



Contribution à la modélisation de la corrosion microstructurale des alliages d'aluminium : définition d'une méthodologie d'étude des phénomènes de corrosion bimétallique.

Nicolas Murer

► To cite this version:

Nicolas Murer. Contribution à la modélisation de la corrosion microstructurale des alliages d'aluminium : définition d'une méthodologie d'étude des phénomènes de corrosion bimétallique.. Matériaux. Université de Bourgogne, 2008. Français. ⟨NNT: ⟩. ⟨tel-03926309⟩

HAL Id: tel-03926309

<https://hal.science/tel-03926309v1>

Submitted on 6 Jan 2023

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.



HAL Authorization



Université de Bourgogne
U.F.R. Sciences et Techniques

Thèse de Doctorat

Mention Sciences
Spécialité Chimie Physique
présentée par
Nicolas Murer

Contribution à la modélisation de la corrosion microstructurale des alliages d'aluminium : définition d'une méthodologie d'étude des phénomènes de corrosion bimétallique

Soutenue le 29 Février 2008 devant le jury composé de :

Herman Terry Professeur, Vrije Universiteit Brussels

Jean-Pierre Petit Professeur, INP Grenoble

Olivier Néel Ingénieur, CRV Alcan

Gilles Bertrand Professeur, Université de Bourgogne

Roland Oltra Directeur de Recherche, CNRS

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Président du Jury

Directeur de Thèse



Remerciements

Ce travail a été réalisé dans l'équipe *Corrosion-Protection* du département *Interface et Réactivité dans les Matériaux* de l'*Institut Carnot de Bourgogne* (UMR 5209). M. G. Bertrand, directeur de cet institut et professeur à l'Université de Bourgogne, trouvera ici l'expression de mes remerciements pour m'avoir accueilli.

Je tiens tout d'abord à exprimer toute ma gratitude à M. Hermann Terryn, professeur à la Vrije Universiteit de Bruxelles et à M. Jean-Pierre Petit, professeur à l'ENSEE de Grenoble, pour l'honneur qu'ils m'ont fait d'accepter d'être les rapporteurs du présent travail de thèse et de venir siéger à mon jury.

Je veux sincèrement remercier M. Olivier Néel du CRV Alcan, pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail et sa compétence scientifique ainsi que les autres membres du personnel du CRV Alcan, pour leur accueil chaleureux au cours de mes différentes visites, et en particulier M. Benmalek et P. Litalien qui m'ont encadré au début de la thèse.

Je tiens à exprimer ma plus sincère reconnaissance à R. Oltra, mon directeur de thèse, pour son soutien, sa compétence, ses conseils et sa disponibilité, qui ont permis que ce travail se déroule dans les meilleures conditions.

Je remercie également B. Vuillemin et V. Vignal pour l'aide scientifique et technique qu'ils m'ont apportée concernant la simulation numérique et la technique de la microcellule.

Je remercie Alexandre Zimmer, pour l'aide apportée au stade final de la rédaction.

Toute ma gratitude va à Florian Thébault, pour les conseils prodigués sur la technique de la SVET et la simulation numérique ainsi que pour sa constante sympathie.

Les prochains remerciements vont aux personnes qui ont participé de quelque manière que ce soit à cette thèse : Amélie, Anne, Anne, Andrea, Baptiste, Charles, Claudie Josse, Camille, Céline, Cyldric, Didier, Fabien, Guillaume, Jean, Jedrek, Jérémie, Jérôme, Jérôme, Julie, Laurent, Laurent, Lan-Tam, Maïa, Manu, Mélanie, Michel Brion, Mioara, Nicolas, Olivier, Ornella, Piotr, Régis, Romaric, Romuald, Shelley, Stéphane, Stéphane, Vincent, Vincent, Vincent, Thibault, Thomas.

Et bien sûr à ma famille étendue.

Table des Matières

Préambule	1
Introduction Générale.....	3
1 Origine de la corrosion microstructurale dans les alliages d'aluminium.....	3
2 Méthodologie proposée pour quantifier la vitesse de la corrosion microstructurale	4
3 Organisation de la thèse	5
CHAPITRE 1.....	7
Phénoménologie de la corrosion microstructurale	9
1 Les différentes formes de corrosion microstructurale.....	9
1.1 Corrosion par piqûres	9
1.2 Corrosion intergranulaire (IGC).....	12
1.3 Corrosion par exfoliation (ou lamellaire ou feuilletante)	12
1.4 Corrosion filiforme (FFC)	12
2 Etude de matériaux industriels	13
2.1 Résistance à la FFC des alliages revêtus.....	13
2.1.1 8006.....	13
2.1.2 3XXX	14
2.1.3 5754.....	16
2.2 Phénomènes de piqûration et d'IGC dans les matériaux structuraux.....	18
2.2.1 2XXX	18
2.2.2 7XXX	19
2.2.2.1 Etude <i>ex situ</i>	19
2.2.2.2 Etude <i>in situ</i>	21
2.2.3 6XXX	22
3 Etude d'alliages modèles.....	24
3.1 3XXX	24
3.1.1 Résistance à la FFC.....	24
3.1.2 Le rôle des particules d'Al ₃ Fe	26
3.2 2XXX	26
3.2.1 2024 : le rôle d'Al ₂ CuMg	26
3.2.2 Alliages 2090 (Al-Li-Cu) : le rôle de la phase T ₁	29
3.3 7XXX.....	30
3.3.1 Rôle des précipités Mg (Zn, Cu, Al) ₂	30
3.3.2 Rôle des phases constitutives du AA7150	31
3.4 AlMgSiCu : Rôle de la phase Q	32
4 Références.....	34

CHAPITRE 2.....	37
Corrosion bimétallique et couplage galvanique : description et simulation	39
1 Le phénomène de corrosion bimétallique	39
1.1 Description élémentaire d'un processus galvanique (Diagramme d'Evans)	39
1.2 Description de la corrosion bimétallique [1]	39
1.3 Nombre de Wagner [2]	40
1.4 Caractéristiques importantes des phénomènes de corrosion bimétallique	41
2 Simulation du couplage galvanique.....	42
2.1 Elements théoriques	42
2.1.1 Equations et conditions limites	42
2.1.2 Comparaison des différentes méthodes	44
2.2 Application des méthodes numériques à la modélisation du couplage galvanique dans les alliages d'aluminium.	46
3 Apport des techniques locales pour les données d'entrée des modèles et de validation des résultats obtenus.....	53
3.1 Techniques électrochimiques.....	54
3.1.1 Les cellules à capillaire	54
3.1.1.1 La microcellule électrochimique à capillaire	54
3.1.1.2 Microélectrodes de pH	57
3.1.1.3 SRET (Scanning Reference Electrode Technique)	58
3.1.2 Le SECM (Scanning Electrochemical Microscope)	59
3.1.3 La SVET (Scanning Vibrating Electrode technique)	61
3.2 Techniques optiques.....	63
3.2.1 La microscopie laser confocale (Confocal Laser Scanning Microscopy) en mode fluorescence.....	63
3.2.2 Les fibres optiques fonctionnalisées (optodes).....	65
3.2.3 La CLSM en mode topographique	66
3.2.4 NSOM (Near-field Scanning Optical Microscopy).....	67
3.2.5 Synthèse de l'apport des méthodes optiques pour l'analyse des phénomènes d'attaque localisée au voisinage des particules IM.	68
3.3 Technique électrostatique : SKPFM (Scanning Kelvin Probe Force Microscopy)	69
4 Bilan	71
5 Références.....	72
CHAPITRE 3.....	75
Techniques expérimentales et matériaux.....	77
1 Techniques Expérimentales	77
1.1 La microcellule électrochimique	77

1.2	SVET	80
1.3	CFDE (Channel Flow Double Electrode).....	82
2	Matériaux	84
2.1	Alliages modèles	84
2.1.1	2024 avec placage 1070.....	84
2.1.2	Electrode bimétallique Al4%Cu/Al.....	85
2.1.3	Phases Al-(Fe,Mn)-Si.....	86
2.1.3.1	ATIPIC	86
2.1.3.2	FdG	86
2.2	Alliages Réels.....	87
2.2.1	Morphologie 6016 et DC6.....	87
2.2.2	Composition	87
2.2.2.1	Matrices	87
2.2.2.2	Précipités IM	88
3	Bilan	91
4	Références bibliographiques	91
CHAPITRE 4.....	93	
Résultats.....	95	
1	Description des phénomènes de corrosion localisée et influence de la microstructure.....	95
1.1	Alliages réels	95
1.1.1	Protocole expérimental	95
1.1.2	Solutions solides 6016 et DC6	95
1.1.3	Surfaces contenant des IM.....	98
1.1.3.1	6016.....	98
1.1.3.2	DC6.....	100
1.2	Alliages modèles	103
1.2.1	ATIPIC	103
1.2.2	FdG.....	106
1.2.2.1	Matériau β : Matrice + Si	106
1.2.2.2	Effet de Mn : comparaison ATIPIC et FdG β -Al ₅ FeSi et α -Al ₇ Fe ₂ Si.....	107
1.3	Bilan	108
2	Obtention de données cinétiques pour la simulation du couplage galvanique.....	109
2.1	Systèmes modèles.....	109
2.1.1	2024 plaqué 1070.....	111
2.1.2	Système Al/solution solide α -Al4%Cu.....	111
2.1.3	Système FdG : alpha	114
2.2	Systèmes Réels	115

2.3	Discussion sur la mesure de la cinétique de réduction de O_2	115
2.3.1	Cinétique de réduction de O_2 : influence de la taille de l'électrode	116
2.3.1.1	6016 et DC6	116
2.3.1.2	Système Al/Al4%Cu	117
2.3.2	Cinétique de réduction de O_2 : influence du contrôle du transport de matière.....	118
2.3.3	Cinétique de réduction de O_2 : influence de la nature de la surface	122
2.4	Bilan	123
3	Description d'essais réalisés par S.V.E.T. qui seront utilisés comme validation des distributions de courant obtenues par la modélisation (partie 4)	125
3.1	Essais SVET sans activation par HF	125
3.2	Essais S.V.E.T. avec activation HF	126
3.2.1	Choix du système d'étude	126
3.2.2	Etude du régime transitoire de l'activation par HF	127
3.2.3	Etude du régime stationnaire.....	129
3.3	Bilan	130
4	Simulation du microcouplage galvanique : définition, validation et application du modèle	131
4.1	Définition du modèle	131
4.1.1	Géométrie du système	131
4.1.2	Modèle électrostatique (Equation de Laplace).....	132
4.1.3	Modèle basé sur la résolution de l'équation de Nernst-Planck	135
4.1.3.1	Equations	136
4.1.3.2	Conditions limites.....	136
4.1.3.3	Prise en compte du phénomène de corrosion associée à la localisation de la réaction cathodique	137
4.1.3.4	Expressions des conditions limites aux frontières actives.....	138
4.1.3.5	Conditions dans le sous - domaine	140
4.2	Résultats	141
4.2.1	Modélisation Electrostatique.....	141
4.2.1.1	Etape préliminaire : vérification de la simulation par rapport à la littérature.....	141
4.2.1.2	Système 1070/2024.....	142
4.2.1.3	Système Al4%Cu/Al	144
4.2.2	Modélisation Nernst Planck	145
4.2.2.1	Contrôle cinétique ou mixte	145
4.2.2.2	Contrôle par transport de matière	149
4.2.3	Comparaison des différentes conditions et approches.....	150
5	Application à l'alliage réel 6016.....	152
5.1	Contrôle par transport de matière	152
5.1.1	Géométrie et rappel des conditions limites	152

5.1.2	Profils de pH et de dissolution	153
6	Bilan des résultats expérimentaux et de simulation.....	154
7	Références.....	155
	Conclusions Générales et Perspectives.....	157
	Glossaire	161
	Liste des Figures	165
	ANNEXES	171
1	Réactions importantes dans l'étude de la corrosion.....	173
2	Rappel des relations de cinétique électrochimique.....	176
2.1	Relations cinétiques dans le cas d'une électrode simple.....	176
2.2	Relations cinétiques dans le cas d'un métal simple en situation de corrosion.....	177
3	Phénoménologie et données de la dissolution de l'aluminium en fonction du pH	179
4	Résultats microcellule à capillaire	181
5	Polarisations Macroscopiques.....	189
6	Mesures CFDE.....	194

Préambule

Cette thèse a bénéficié d'un cofinancement du Conseil Régional de Bourgogne et du CRV (Centre de Recherches de Voreppe) ALCAN. L'intérêt d'ALCAN dans ce travail est justifié par l'enjeu que représente le développement d'un outil de modélisation, qui couple les techniques microélectrochimiques et les outils numériques, pour la prévision du comportement à la corrosion microstructurale d'alliages de nouvelle génération. Le domaine d'application de ces travaux fut dans un premier temps le domaine automobile, ce qui justifie l'étude d'alliages de type 6XXX, utilisés comme « peau » des portières de voitures. Mais les mécanismes de propagation de la corrosion microstructurale repose sur les mêmes fondements, quelle que soit la famille d'alliage concernée, ce qui fait que les modèles développés ici trouvent leur utilité dans les autres domaines d'application des alliages structuraux, et en particulier l'aéronautique.

Dans cette thèse de nombreux termes importants propres au domaine de la corrosion ou de l'aluminium, seront utilisés. Ces termes, signalés par un astérisque puis symbolisés par leur abréviation, sont définis dans le glossaire.

Par ailleurs, pour la comparaison des caractéristiques électrochimiques des différentes phases, on utilisera les adjectifs anodiques et cathodiques qui ont, suivant le terme auquel ils se rapportent, deux significations différentes :

- S'ils qualifient les valeurs des potentiels ou les courants, cathodique signifie négatif et anodique positif.
- S'ils qualifient une électrode ou le comportement d'une électrode par rapport à une autre, cathodique signifie que la première électrode se comportera comme une cathode par rapport à la seconde, en d'autres termes que le potentiel de corrosion de la première est plus positif que celui de la seconde.

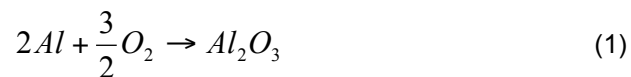
Anodique signifie que la première électrode se comportera comme une anode par rapport à la seconde, en d'autres termes que le potentiel de corrosion de la première est plus négatif que celui de la seconde.

Cathodiques et anodiques ont donc des sens opposés s'ils qualifient les potentiels de corrosion ou le comportement de l'électrode.

Introduction Générale

1 Origine de la corrosion microstructurale dans les alliages d'aluminium

L'aluminium est un des matériaux les plus stables vis-à-vis de la corrosion aqueuse. En effet, son potentiel de dissolution généralement mesuré en milieu aqueux est de l'ordre de -500 mV/ENH tandis que son potentiel standard vaut -1660 mV/ENH et le place en deuxième position parmi les métaux de structure les plus actifs* à savoir le magnésium, le zinc, le béryllium. Cette stabilité est due au fait que la réaction d'oxydation de l'aluminium n'est pas sa dissolution mais la formation d'un film d'oxyde naturel continu, uniforme, un film d'alumine, selon la réaction :



L'énergie libre de cette réaction est de -1675 kJ/mol, ce qui fait de l'aluminium l'un des matériaux les plus réactifs vis-à-vis de l'oxygène. Par ailleurs, la couche d'alumine, une fois endommagée, se reforme pratiquement instantanément (temps de reformation de l'ordre de la milliseconde) quel que soit le milieu et la pression partielle en oxygène¹.

L'aluminium pur possède de bonnes propriétés de conduction (thermique, électrique) mais des propriétés mécaniques insuffisantes ($R_{p0.2}$ (valeur de la contrainte pour une déformation de 0.2%) = 80 MPa ; R_m (valeur de la contrainte à la rupture) = 115 MPa) pour des applications structurales dans des domaines tels que l'aéronautique, l'architecture, le transport et l'emballage qui nécessitent la mise en forme d'alliages regroupés dans des familles selon leur composition chimique. Au cours de la fabrication de ces alliages, d'autres éléments sont incorporés dans l'alliage et constituent des impuretés. La coexistence de ces impuretés dans une matrice métallique homogène (solution solide) représente une première cause de la corrosion microstructurale.

En effet deux matériaux différents mais en contact électrique, sont soumis, en milieu aqueux, au phénomène de corrosion bimétallique (explicitée dans le chapitre 2) qui est contrôlé par le mécanisme de couplage galvanique. Dans ce cas, la dissolution de la phase considérée comme anodique est plus grande que lorsqu'elle n'est pas couplée à la phase considérée comme cathodique. C'est le même phénomène qui va être mis en jeu pour la corrosion microstructurale telle que la corrosion intergranulaire qui entraîne la perte des propriétés mécaniques des matériaux.

L'autre cause de la corrosion microstructurale est associée aux traitements thermiques spécifiques appliqués aux alliages en vue de leur conférer des propriétés mécaniques (durcissement structural) ou aux traitements thermiques provoqués localement lors d'opération de transformation ou d'assemblage. Ces traitements thermiques provoquent la formation de phases intermétalliques qui vont également se comporter comme des hétérogénéités de composition chimique, à des échelles microniques et

¹ Gulbransen E.A., W. W.S., J. Phys. Coll. Chem. 51 (1947) 1087-1103

submicroniques, et être à l'origine de phénomènes de couplage galvanique très localisés, par exemple aux joints de grain.

Dans ce travail, le paramètre microstructure a été pris en compte de manière très schématique en essayant de travailler sur des systèmes biphasés modèles censés représenter la cellule élémentaire mise en jeu dans le couplage galvanique à l'échelle de la microstructure entre les phases précipitées (phases intermétalliques) et la matrice environnante.

2 Méthodologie proposée pour quantifier la vitesse de la corrosion microstructurale

Afin de pouvoir optimiser la durée de vie des alliages d'aluminium, il apparaît nécessaire d'être en mesure de connaître et de prévoir leur comportement vis-à-vis de la corrosion microstructurale. Une méthodologie doit être mise en place pour développer un modèle qui simule de façon complète et fiable le phénomène de corrosion bimétallique à l'échelle micrométrique et les modifications physico-chimiques de l'électrolyte qui se produisent au cours de celle-ci. La méthodologie proposée comporte trois étapes:

a. Les mécanismes de couplage se produisent à l'échelle micrométrique, au niveau de l'interface entre les phases précipitées ou les particules intermétalliques secondaires et la matrice. Pour pouvoir simuler ces mécanismes, nous avons besoin des cinétiques des réactions de réduction et d'oxydation qui peuvent se produire sur ces phases. Ces cinétiques expérimentales sont utilisées comme conditions d'entrée dans le modèle. Elles sont accessibles grâce aux techniques microélectrochimiques et notamment la microcellule à capillaire.

b. Le phénomène de couplage est ensuite modélisé grâce la simulation numérique aux éléments finis (dans cette étude le logiciel utilisé est le logiciel COMSOL). Dans un premier temps, le phénomène de couplage n'est considéré que d'un point de vue électrique. La distribution des courants est calculée par la résolution de l'équation de Laplace. Dans un deuxième temps, l'évolution de la concentration des espèces en solution et en particulier du pH sera prise en compte dans le calcul de la distribution du courant grâce à la résolution de l'équation de Nernst-Planck, qui décrit le transport d'une espèce ionique en termes de diffusion, de migration et de convection. Plusieurs approches sont envisagées pour mettre en évidence l'influence du pH sur la corrosion.

c. Les courants de couplage issus de la modélisation doivent faire l'objet d'une validation expérimentale. On propose la méthode S.V.E.T. (présentée dans le chapitre 3) qui permet de mesurer les courants de couplage *in situ* à l'aplomb d'un échantillon en conditions de corrosion libre. Cette validation devrait permettre de faire un choix entre les différentes approches pour la modélisation de l'influence du pH dans l'étape b).

Du fait de la volonté de simplifier l'aspect microstructural et des limitations de résolution de la S.V.E.T. (Cf. Chapitre 4 Partie 3), les trois étapes de la méthodologie présentée ci-dessus sont conduites sur un système modèle biphasé millimétrique de type Al/Al4%Cu.

A la suite de cette analyse méthodologique, le modèle et les conditions optimales sont appliqués à la cellule élémentaire d'une microstructure réelle.

3 Organisation de la thèse

Le premier chapitre de la thèse a comme objectif de définir et de décrire les différents types de corrosion microstructurale, tout d'abord de façon générale (Chapitre 1 Partie 1), puis en prenant comme exemple des alliages industriels spécifiques et des alliages modèles (Chapitre 1 Partie 2). On présentera les principaux résultats qui concernent le rôle joué par la microstructure de l'alliage dans le comportement à la corrosion localisée du matériau et qui ont été obtenus par des techniques de caractérisation électrochimiques usuelles qu'on comparera aux techniques locales.

Le second chapitre permettra de décrire le phénomène de corrosion bimétallique (Chapitre 2 Partie 1) et d'introduire les différents travaux déjà effectués par d'autres auteurs sur la simulation numérique de ce type de corrosion (Chapitre 2 Partie 2). Enfin, dans la troisième partie du chapitre 2 seront présentées les différentes techniques locales (électrochimiques, optique,...) qui permettent d'obtenir des données d'entrée locales *in-situ* relatives au comportement en corrosion des différentes hétérogénéités microstructurales contenues dans les alliages d'aluminium.

Le troisième chapitre décrira les techniques utilisées au cours du travail de thèse ainsi que la microstructure des différents matériaux (Chapitre 3).

Enfin le dernier chapitre (Chapitre 4) abordera les résultats obtenus par les techniques microélectrochimiques pour l'étude des mécanismes de corrosion localisée dans les alliages type 6XXX (Chapitre 4 Partie 1) et la démarche suivie pour définir les données électrochimiques pouvant être utilisées comme données d'entrée dans le modèle de couplage galvanique (Chapitre 4 Partie 2).

La partie 3 de ce chapitre est consacrée aux différentes approches envisagées pour décrire le phénomène de corrosion bimétallique.

Dans la partie 4, les profils de courant pour un système modèle en situation de couplage obtenus par COMSOL seront comparés à ceux obtenus par SVET pour différentes conditions, qui portent à la fois sur les données d'entrée et sur le modèle lui-même.

En effet, le système modèle biphasé est composé de phases de taille millimétrique, il est donc possible d'obtenir les courbes de polarisation qui leur sont propres soit par voltampérométrie classique, soit par la méthode locale de la microcellule à capillaire. Concernant le modèle, le calcul de la distribution des courants est possible soit par la résolution de l'équation de Laplace soit par celle de Nernst-Planck. La résolution de l'équation de Nernst-Planck nous permet de considérer soit un contrôle du couplage cinétique, soit un contrôle par transport de matière.

Les comparaisons des différents résultats aux profils expérimentaux SVET nous permettront de choisir les conditions optimales qui seront appliquées dans la partie 5 du chapitre 4 à une cellule élémentaire d'une microstructure réelle.

CHAPITRE 1

Phénoménologie de la corrosion microstructurale

La corrosion est définie comme la dégradation d'un matériau due à l'interaction avec son environnement, ce qui dans le cas d'un métal met en jeu l'oxydation anodique du métal lui-même et la réduction cathodique des espèces oxydantes, la plupart du temps l'eau ou l'oxygène. C'est un processus spontané qui se produit avec une libération d'énergie libre.

On parle de corrosion localisée lorsque les zones d'activité cathodique et anodique sont physiquement séparées et forment une cellule électrochimique à l'échelle mésoscopique voire microscopique.

Ce qui cause cette séparation est soit des différences microstructurales propres au matériau, soit des différences liées à l'environnement par exemple la concentration en dioxygène. Les modifications chimiques subies par l'une ou l'autre phase sont confinées et évoluent avec le temps. Ceci fait que les phénomènes de corrosion localisée sont fortement du temps et mettent en jeu des mécanismes physico-chimiques spécifiques et complexes à étudier de par leur confinement.

Nous présentons tout d'abord dans ce chapitre les différents types de corrosion microstructurale à savoir la corrosion par piqûre, la corrosion intergranulaire, la corrosion exfoliante et la corrosion filiforme. Puis sont abordés les principaux résultats obtenus dans l'étude phénoménologique de ces types de corrosion dans les alliages d'aluminium. C'est la confrontation des résultats des essais électrochimiques macroscopiques et de la caractérisation microstructurale *ex situ* qui permet d'obtenir des informations de type local et de proposer des mécanismes de corrosion. On distingue l'étude des matériaux industriels et celle des alliages modèles. L'étude des alliages industriels permet d'apporter des réponses à des problématiques ponctuelles, liées à des alliages spécifiques, qui sont des systèmes à la microstructure complexe. Les particules intermétalliques, en particulier, primaires ou secondaires, de par leur taille et leur composition, ont un comportement en corrosion intrinsèque très délicat à décrire et à prévoir, pour lequel il faut prendre en compte le fait qu'elles interagissent avec la matrice qui les contient. Il est donc nécessaire, si l'on veut passer du descriptif (ce que permet le couplage méthodes macro/caractérisation microstructurale) au prédictif, de diviser les difficultés en proposant d'autres supports d'étude plus simples. Des alliages modèles, dont les compositions sont identiques aux intermétalliques, de reproduire le comportement propre de certaines particules par exemple Al_2CuMg , dont les études sur les alliages réels ont montré le comportement complexe. Cet aspect est abordé dans la troisième et dernière partie de ce chapitre.

1 Les différentes formes de corrosion microstructurale

1.1 Corrosion par piqûres

La corrosion par piqûre, en anglais pitting (piqûration), se traduit, comme son nom l'indique, par la formation de petits « trous » (pits) à la surface du matériau. Le diamètre de ces trous est de l'ordre du μm et ils peuvent se développer dans le matériau jusqu'à des profondeurs de l'ordre du mm.

Dans le cas de l'aluminium (ou d'un autre métal passif), la piqûre est provoquée par la présence d'halogénures, en particulier les chlorures dont on sait qu'ils favorisent la rupture de la couche passive et celle d'un oxydant tel qu' O_2 ou H^+ .

M.C. Reboul et al. [1] ont proposé un mécanisme en dix étapes qui met l'accent sur le caractère discontinu de la piqûre et prend en compte l'aspect à la fois capacitif et galvanique du phénomène :

1. Adsorption des ions Cl^- , au niveau des microdéfauts du film d'oxyde, entretenue par le champ électrique élevé (10^6 - 10^7 V/cm) qui résulte de la pile de corrosion formée par le dioxygène dissous et Al puis migration de ces ions à travers le film d'oxyde.

2. Réduction lente du dioxygène sur la partie cathodique, qui charge la capacité de la double couche.

3. Rupture du film au niveau des micro-défauts.

4. Oxydation rapide de l'aluminium mis à nu et production de complexes chlorurés (comme $AlCl_4^-$) ou hydroxychlorurés $(Al(OH)_2Cl)[2]$.

5. Dissolution des complexes et repassivation des piqûres.

Ces cinq étapes produisent un grand nombre (environ $10^6/cm^2$) de micro-piqûres de taille située entre (0.1 – 1 μm). C'est la réaction cathodique qui va limiter la propagation de la piqûre à quelques sites parmi ceux initiés.

6. La charge de la double couche conduit à l'enrichissement du fond de la piqûre en Cl^- et la formation d'une couche stable de chlorure/oxychlorure. Pour éviter la repassivation, cette couche doit être renouvelée plus vite qu'elle ne se dissout.

7. Hydrolyse des espèces solubles chlorure/oxychlorure, qui conduit à l'acidification (jusqu'à pH 3) de la solution à l'intérieur des piqûres qui se propagent.

8. Diffusion des ions Al^{3+} de la solution acide du fond de piqûre vers la bouche et précipitation d' $Al(OH)_3$ dans la solution neutre du bulk*. Ceci donne lieu à la formation de produits de corrosion sous forme de cônes obstrués, ce qui limite les échanges entre la solution dans la piqûre et la solution du bulk.

9. L'auto-corrosion de l'aluminium dans la solution acide et agressive ($AlCl_3$ 3 M, pH = 3) à l'intérieur de la piqûre produit du dihydrogène, qui limite l'accumulation de Cl^- (car la réaction cathodique est réduite) et l'acidification à l'intérieur des piqûres en propagation. Les bulles d' H_2 repoussent les produits de corrosion vers l'ouverture de la piqûre.

10. Enfin la repassivation et la mort de la piqûre surviennent lorsque les conditions de stabilité de la couche de chlorure ($|I_{pit}/r_{pit}| > 10^{-2}$ A/cm) ne sont plus remplies. On revient à l'étape 5, la couche est dissoute et remplacée par un film d'oxyde. La solution à l'intérieur de la piqûre est diluée et revient à la composition de bulk.

E. McCafferty [3] a tenté de décrire les phénomènes de piqûration sous forme de deux séquences d'étapes, l'une dédiée à l'amorçage et l'autre à la propagation.

Il met en avant l'influence du pH sur la charge de la double couche à l'interface oxyde/solution et donc sur l'adsorption des ions Cl^- . Dans les solutions neutres la charge globale de la surface est positive puisque le point isoélectrique (ou pH de charge zéro pH_{zc}) de l'oxyde d'aluminium est égal à 9.5. En dessous de

celui-ci, les groupes hydroxyles sont protonés et donc l'adsorption de Cl^- est favorisée (par exemple dans le cas d'un contact avec des solutions neutres) et au-dessus du point isoélectrique, ils sont déprotonés.

Pour la migration de l'ion Cl^- à travers la couche d'oxyde, plusieurs mécanismes sont proposés :

I. Transport à travers les lacunes d'oxygène étant donné que l'ion Cl^- a un rayon à peine plus grand que celui d'un ion oxyde (1.81 contre 1.4 \AA) [4].

II. Transport à travers des « water channels » c'est-à-dire des fibres d'eau polymérisée dans le film d'oxyde qui servirait de conduits (channels) grâce auxquels les ions chlorure peuvent être transportés à l'interface métal/oxyde. Toutefois, il semble que les preuves de l'existence de telles fibres soient contestables [5].

III. Dissolution ou diminution de l'épaisseur du film au niveau local par la production d'espèces solubles transitoires de type $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$, $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$ ou le chlorure d'aluminium AlCl_3 [6].

Dans ce dernier cas, puisque la dissolution du film est incomplète, la migration des ions Cl^- jusqu'à l'interface métal/oxyde se fera par les deux premiers phénomènes décrits.

La pénétration des Cl^- à travers les fissures ou les défauts du film est de la même manière remise en cause puisqu'à l'interface métal/oxyde, ces défauts n'existent plus. En effet, le substrat réagit immédiatement avec les molécules d'eau et se réoxyde de façon extrêmement rapide ($3 \cdot 10^{-9} \text{ s}$ pour une surface exposée à de la vapeur d'eau à sa pression de vapeur saturante). Par conséquent, les ions Cl^- pour atteindre le substrat devront migrer selon les phénomènes I) et II).

Pour que les piqûres s'initient, c'est-à-dire que l'aluminium se dissolve (étape IV de la séquence ci-dessus) l'électrolyte doit également atteindre l'interface oxyde/métal et être présent dans l'oxyde. Les molécules d'eau peuvent être incorporées dans le film d'oxyde soit par les défauts du film, soit par les pores.

McCafferty [3] associe à chaque étape une réaction avec transfert d'un électron ce qui lui permet de décrire de façon cinétique l'initiation de la piqûre en prenant en compte tous les phénomènes. L'expression qu'il déduit permet d'expliquer la dépendance expérimentale du potentiel de piqûre au pH et à $[\text{Cl}^-]$, chacune étant constante lorsque l'autre varie.

Le schéma simplifié (Cf. Figure 1) suivant [7] résume la propagation de la piqûre dans l'aluminium :

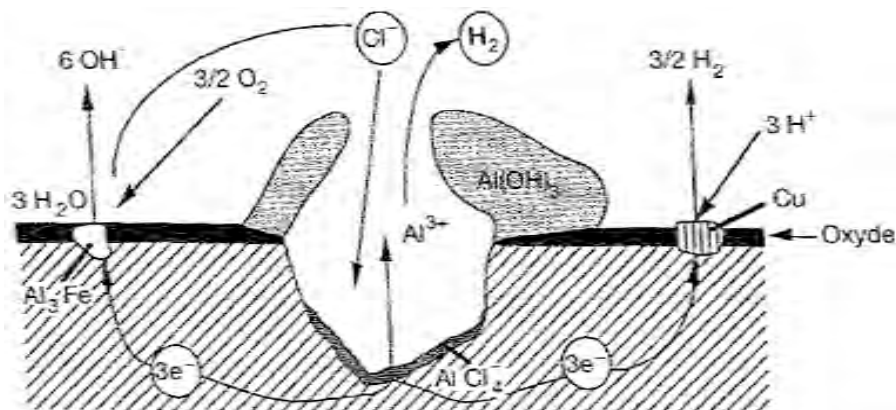


Figure 1: Propagation de la piqûre dans l'aluminium [7].

1.2 Corrosion intergranulaire (IGC)

La corrosion intergranulaire, est, comme son nom l'indique, une forme de corrosion qui se développe le long des joints de grain. Généralement, elle ne produit peu ou pas de corrosion des grains, qui, dans la pire des situations, se déchaussent. Ce type de corrosion est de loin le plus sérieux puisqu'il entraîne, dans la totalité des cas, la perte des propriétés structurales du matériau.

Son origine provient d'une différence de potentiel entre la phase à l'intérieur des grains et les phases situées au niveau des joints de grain (précipités, SDZ* (solute depleted zone)) qui forment une pile électrochimique.

On considère que l'initiation de l'IGC est de même nature que la piqûre ou que n'importe quel autre mécanisme de corrosion localisée, c'est-à-dire la rupture du film passif, dont on a parlé ci-dessus. Dans le cas de l'IGC, cette rupture peut se produire sous la forme d'une piqûre au niveau d'un point triple où sont concentrés les défauts microstructuraux. Cette piqûre se propagera sous forme d'IGC, alimentée par le couplage galvanique et la formation d'un milieu acide afin d'éviter une repassivation due au transport limité d'O₂ dans les interstices.

1.3 Corrosion par exfoliation (ou lamellaire ou feuilletante)

Il s'agit d'une corrosion sélective qui se propage suivant une multitude de plans parallèles à la direction du laminage ou du filage. Les feuilles de métal sont écartées suite à la formation des produits de corrosion entre elles.

On considère qu'il s'agit d'un cas particulier d'IGC, qui apparaît dans les produits minces caractérisés par de nombreuses étapes de transformation (notamment de laminage) et une microstructure directionnelle, généralement « étirée » dans la direction longitudinale. Par ailleurs, l'exfoliation peut être due à de l'IGC le long d'intermétalliques actifs alignés au cours d'une opération thermo-mécanique.

Le temps nécessaire pour ce type de corrosion dépend de l'épaisseur de la couche recristallisée issue des étapes de laminage et recuit. Cette couche est susceptible à l'IGC mais pas à l'exfoliation, étant donné qu'elle comporte une structure de grain équiaxiale [8].

Il est également noté que *Liddiard et al.* [9] ont mis en évidence trois portions dans la courbe taux de corrosion en fonction du temps pour des alliages aluminium-cuivre : la première correspond à la pénétration intergranulaire de la couche recristallisée, c'est une étape lente ; la seconde à l'attaque rapide de cette couche et la troisième à l'attaque exfoliante du bulk dont la vitesse se situe entre celles de l'étape 1 et de l'étape 2.

1.4 Corrosion filiforme (FFC)

La corrosion filiforme apparaît à l'interface revêtement-Al et se développe sous forme de filaments, d'où son nom. A la différence de l'IGC, ce type de corrosion n'entraîne pas la perte des propriétés mécaniques du matériau mais la perte de ses propriétés esthétiques.

L'amorçage est due à un défaut du revêtement qui met à nu le substrat et cause la rupture de son film passif. Des produits de corrosion se forment entre le revêtement et le substrat à travers lesquels doivent diffuser les deux réactifs qui permettent l'alimentation de la dissolution : l'eau (H₃O⁺) et O₂. L'obstruction,

par les produits de corrosion, de l'ouverture à la tête du filament, provoque la formation d'une pile d'aération différentielle entre la tête du filament où se produit l'oxydation d'Al et la queue, où l'oxygène est le plus présent, et où se déroule l'ORR (oxygen reduction reaction).

En tête de filament, la dissolution provoque une acidification du milieu (par hydrolyse des ions Al^{3+}) et une accumulation de chlorure, ce qui entretient la non-repassivation de l'aluminium et donc la propagation de la corrosion filiforme. Celle-ci peut se trouver limitée par le piégeage de chlorure dans les produits de corrosion et une diminution du gradient de concentration de l'oxygène.

2 Etude de matériaux industriels

Les résultats évoqués dans cette partie ont été divisés en deux sous-parties : la première concerne la FFC (qui est une corrosion cosmétique) dans les alliages revêtus et la seconde les phénomènes de corrosion structurale (IGC et piqûration).

2.1 Résistance à la FFC des alliages revêtus.

L'étude de la couche d'oxyde a été largement ignorée jusqu'à ce que des travaux soient effectués sur les causes de la présence de corrosion filiforme dans certains alliages AA3000, AA8000 laminés à froid et recuits à différentes températures puis peints [10, 11]. Un des alliages étudiés fut également le 5754 [12]. Des mesures de longueur de filaments après des essais de corrosion libre sur des échantillons qui ont subi différents traitements (laminage, recuit, décapage) ont permis de mettre en évidence le fait que l'opération de recuit est responsable de la sensibilité des alliages 8006 et 3005 à la FFC.

Ces alliages, qui comprennent une quantité non-négligeable de Mn, Mg et Fe (respectivement 1.12, 0.35 et 0.59 %wt pour le 3005 et 0.4, 0.02 et 1.46 pour le 8006) voient leur résistance à la corrosion s'améliorer après une opération de décapage qui précède l'application de la peinture.

Cette opération permet d'enlever une couche d'épaisseur au moins égale à $1\mu\text{m}$, qui n'est pas une couche d'oxyde et qui comporte une microstructure particulière, plus active que le substrat et responsable de la FFC. Cette couche, située en dessous de l'oxyde, est nommée « subsurface layer » (SSL). Le fait que les alliages de la série 1000 sont plus résistants à la FFC et que cette résistance diminue avec la quantité de Fe qu'ils comportent souligne l'importance des éléments d'alliage dans la formation de cette couche.

Ambat [13] a étudié les modifications de la surface du substrat liées à une opération de recuit dans les alliages Al-Li-Zr. Il a expliqué le déplacement de l'OCP* (Open Circuit Potential) vers les valeurs plus négatives en fonction de la profondeur de la zone analysée par l'augmentation de la concentration en Li, élément actif, à mesure que l'on pénètre dans le métal.

2.1.1 8006

Une étude plus détaillée [14], effectuée par les mêmes auteurs que [10, 11], met en évidence la présence d'une GRSL (Grain Refined Surface Layer) (Cf. Figure 2) d'environ $1\mu\text{m}$ d'épaisseur dans le cas d'un alliage 8006, qui a subi un laminage et un recuit O*.

Cette couche est constituée de cristaux très fins sous forme de sous-grains, dont la taille diminue progressivement de 400 nm à 200 nm vers l'interface métal-oxyde. Cette GRSL résulte d'une transformation de la SSL.

Une analyse par EDX montre que l'oxyde situé au-dessus de la GRSL est plus enrichi en Mg que le bulk et que les GRSL sont uniquement constituées d'aluminium et comportent la même structure cristalline que le bulk. La présence d'une GRSL nécessite un apport d'énergie par voie thermique (pendant ou après le laminage) qui va permettre au système de diminuer son enthalpie libre par une recristallisation, mais la présence de cette GRSL n'est pas liée à une réactivité accrue de l'alliage à la FFC puisqu'on l'observe également sur certains matériaux qui ont seulement subi un recuit et pas de laminage, c'est à dire pour lesquels il n'y a pas formation de GRSL.

Par ailleurs, il est montré dans [15] que l'enrichissement en Mg de l'oxyde se fait sous sa forme oxydée et donc ne peut contribuer à l'activation de la surface malgré le mécanisme proposé dans [16] : durant le chauffage à 150 °C d'un alliage Al0.5wt%Mg, l'épaississement de la couche amorphe d'Al₂O₃ s'accompagne de la diffusion rapide des ions Mg²⁺ dans l'oxyde, qui forment, au dessus de la couche d'Al₂O₃, une fine couche de MgO cubique. Les deux couches interagissent pour donner lieu à une couche peu protectrice de cristaux nanométriques de MgAl₂O₄.

C'est la migration de Pb, élément actif, présent à l'interface métal-oxyde dans sa forme métallique qui

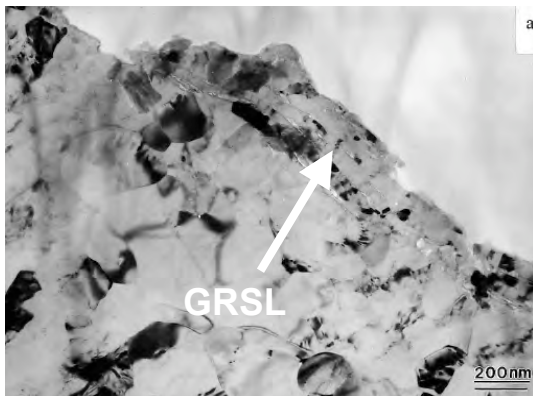


Figure 2 : Image TEM de la surface d'un alliage AA8006 conditions as-received* [14]

serait responsable de l'activité électrochimique de la SSL.

Ce phénomène a aussi été mis en évidence dans l'alliage 3102 [17]. Il est avancé que Pb se trouverait sous forme supersaturée* dans l'aluminium qui compose la SSL, ce qui expliquerait le fait qu'il soit visible par EDX malgré son très faible pourcentage dans l'alliage.

Le traitement à chaud provoquerait une diffusion de Pb sur toute la surface alors qu'il est déjà présent au niveau des joints de grains, ce qui réduirait le risque de corrosion localisée.

2.1.2 3XXX

Une série de travaux [12, 17-20] a été effectuée sur les alliages 3005 et 5754 afin de comprendre les relations entre les opérations thermo-mécaniques, les modifications de la surface de l'alliage et sa susceptibilité à la corrosion filiforme.

Cette investigation, comme pour l'alliage 8006, combine une étude microstructurale par TEM, SEM et EDX, ainsi qu'une quantification de la susceptibilité à la corrosion filiforme par des mesures de longueur de filaments de corrosion après des essais de corrosion. Il a été montré que le traitement à haute température (> 350 °C) des tôles laminées provoquait une perte sérieuse de la résistance à la FFC.

Les tôles 3005 dans l'état as-received, comportent, à l'instar des alliages 8XXX, une couche hautement déformée de 1 µm située entre le substrat et l'oxyde (SSL) avec des grains de 100 à 400 nm d'épaisseur

(Cf Figure 3). Par ailleurs dans la partie la plus extérieure elle comporte des grains encore plus petits (<50 nm) mélangés à des particules d'oxydes.

Le recuit cause la recristallisation du substrat ainsi que de la SSL mais pas de la couche extérieure qui comporte les particules d'oxydes. Celles-ci stabilisent la SSL par un effet d'ancrage Zener [21] et proviennent des opérations de laminage successives, qui cassent la couche d'oxyde présente initialement et la font s'enchâsser dans la couche supérieure du substrat plus ductile et recristallisée à plusieurs reprises [21]. Ce phénomène ne se produit que pour un laminage à chaud. De plus, la SSL contient une distribution en intermétalliques différente du bulk : la densité en intermétalliques de taille élevée est plus faible et la densité en précipités durcissants* (HP : Hardening Precipitates) est plus grande. Les étapes de laminage expliquent là encore ces différences : dans un premier temps, les particules intermétalliques sont recouvertes par la matrice plus ductile et riche en aluminium résultant de la déformation de la SSL, deuxièmement, les particules intermétalliques les plus grossières sont cassées et divisées en particules plus fines et troisièmement l'accumulation de déformation plastiques favorise la précipitation de fines particules secondaires provoquée durant un laminage à chaud ou un recuit [19].

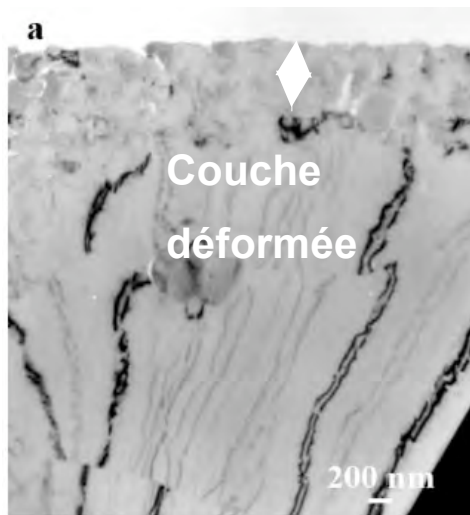


Figure 3 : Micrographie TEM d'une section parallèle à la direction de laminage d'un alliage 3005 laminé à chaud [19]

La recristallisation s'accompagne d'une augmentation de la taille des grains dans le cas du substrat et de la SSL, ainsi que, pour la partie la plus extérieure, de la précipitation de phases secondaires* de type $\alpha\text{-(Fe, Mn)}_3\text{SiAl}_{12}$ très finement dispersées et d'un enrichissement en magnésium de l'oxyde qui voit son épaisseur croître. L'accumulation de déformation favorise cette précipitation qui entraîne un appauvrissement de la matrice de la SSL en Mn en comparaison de la matrice du bulk.

Ces modifications sont à l'origine d'une sensibilité accrue vis-à-vis de la FFC : la densité d'intermétalliques plus élevée entraîne une plus grande surface cathodique disponible ainsi qu'un nombre plus élevé de points d'initiation de la corrosion notamment au niveau de la matrice appauvrie en Mn et donc plus active que le matériau initial.

Le traitement thermique a donc pour effet d'augmenter la force motrice et la densité des micro-couplages galvaniques. Enfin, la haute densité en particules entraîne une susceptibilité accrue à la piqûre.

On passe d'une attaque très localisée dans le cas du matériau as-received* (Etat F) ou H19* à une attaque superficielle plus généralisée à la surface du matériau recuit.

Le schéma suivant résume (Cf. Figure 4) l'effet du laminage et du recuit sur l'alliage 3005.

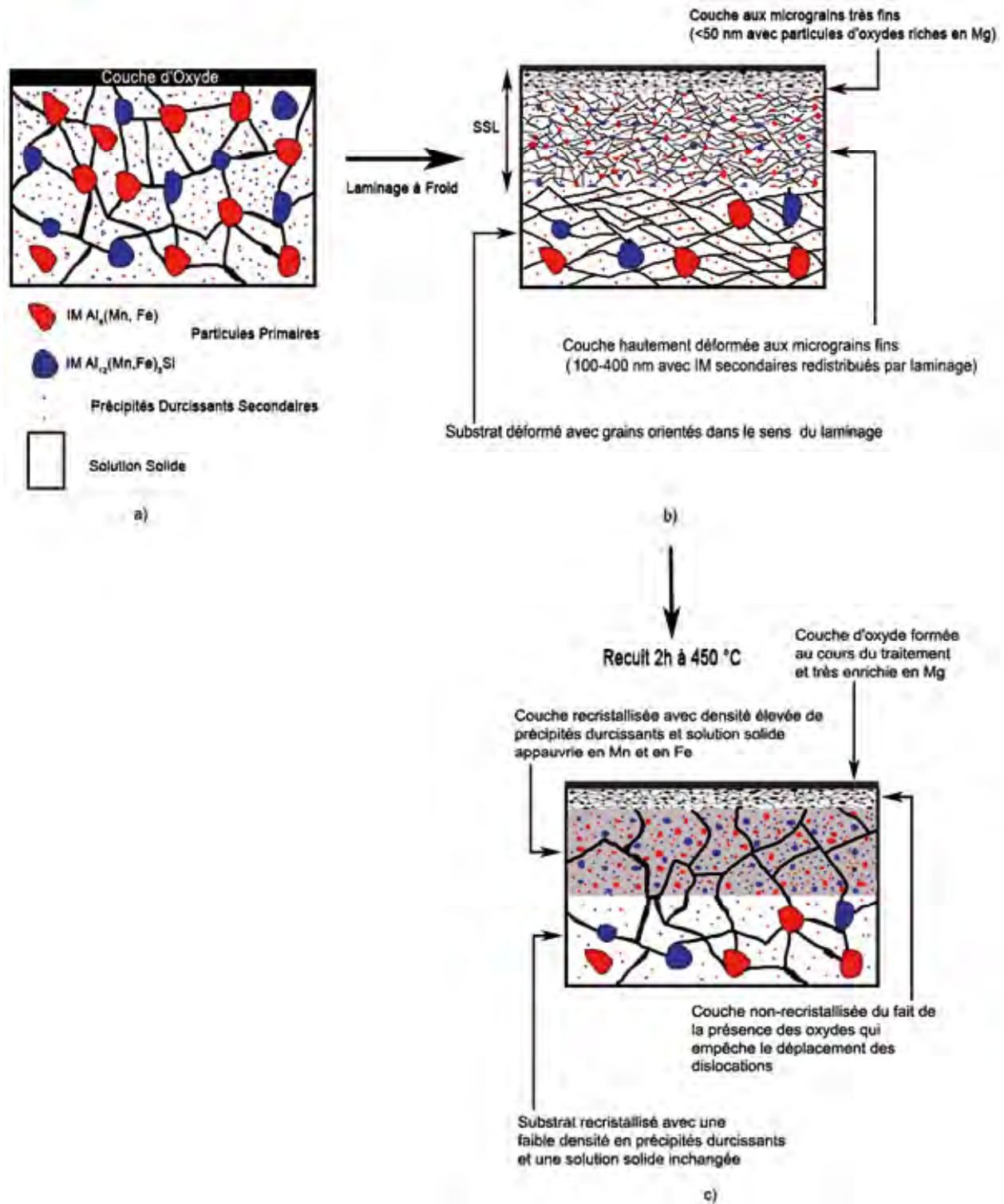


Figure 4 : Schéma descriptif de l'effet du laminage et du recuit sur la microstructure d'un alliage 3005 a) : alliage non traité ; b) : après laminage ; c) : après recuit [19]

2.1.3 5754

Dans le cas de l'alliage 5754 [12], sa teneur plus élevée en Mg entraîne la formation d'une couche d'oxyde plus épaisse et donc une densité accrue des particules d'oxydes dans la SSL après laminage, ce qui inhibe sa recristallisation pendant le traitement à chaud. Sa susceptibilité à la FFC semble être associée à la faible résistance de sa couche d'oxyde de magnésium, par conséquent la (faible mais

présente) diminution de sa résistance à la FFC, après traitement thermique, est attribuée moins aux changements microstructuraux de la SSL qu'aux propriétés de sa couche d'oxyde [20]. Par ailleurs, sa teneur plus faible que 3005 en Fe et en Mn limite la précipitation secondaire au cours du traitement thermique et donc la formation de micro-piles galvaniques ce qui peut expliquer le peu d'influence qu'a le traitement thermique sur sa susceptibilité à la FFC.

Du point de vue de la lutte contre la corrosion, on voit que dans le cas de l'alliage 5754, il suffit, pour supprimer l'effet du recuit, de dissoudre la couche d'oxyde (etching) tandis que pour le 3005, il faut dissoudre une épaisseur de matériau plus élevée ($> 1\mu\text{m}$) étant donnée l'importance de la SSL.

D'un point de vue méthodologique, l'analyse TEM nécessite la préparation d'une lame découpée par ultramicrotomie, technique qui introduit de nombreuses déformations mécaniques comme des fissures ou des dislocations. Celles-ci peuvent rendre difficile l'analyse des morphologies des surfaces [22]. Pour cette raison, d'autres techniques ont été envisagées pour la préparation de lames transparentes aux électrons dont notamment celle du bombardement ionique sous plasma d'argon.

Elle comporte comme inconvénient principal la durée de préparation (environ deux à trois heures par échantillon). L'utilisation de la technique FIB (Focused Ion Beam), généralement avec des ions Gallium, permet un gain de temps par rapport au bombardement ionique [23]. Toutefois, l'ultramicrotomie reste un outil puissant dans la préparation de surfaces et l'étude des modifications surfaciques dans les alliages d'aluminium et les dommages qu'elle entraîne au niveau de la surface sont souvent négligeables par rapport à l'avantage que représente la rapidité de préparation [24].

Nous avons donc vu pour différents matériaux que les opérations thermo-mécaniques telles que le laminage et les traitements thermiques faisaient évoluer l'état mécanique et microstructural des couches superficielles des matériaux et que ces couches modifiées pouvaient diminuer ou non la résistance à la FFC. La FFC de par sa nature est conditionnée par l'état de surface du matériau.

Il a été montré que les modifications de cette couche superficielle dues aux opérations mécaniques et notamment au polissage pouvaient avoir de l'influence sur la résistance à un type de corrosion tel que la piquûration, ce qui semble assez logique puisque le phénomène de piquûration n'est rien d'autre que la déstabilisation localisée de la couche d'oxyde. La FFC peut être amorcée par de la piquûration. Da Silva et al. [25] ont montré que le polissage de l'aluminium pur provoquait la formation d'une couche superficielle dans laquelle étaient enchâssées des particules d'alumine présentes avant le polissage. Il est supposé que cette couche hétérogène puisse augmenter la susceptibilité du matériau à la piquûre.

On peut donc considérer que la corrosion structurale comporte un aspect amorçage liée à l'état de surface de l'alliage et un aspect propagation liée à la microstructure du bulk. Ces deux aspects semblent méthodologiquement difficiles à discriminer car ils nécessitent une étude in situ de l'évolution de la microstructure et de la corrosion. Dans la plupart des cas et pour des raisons pratiques, les phénomènes de corrosion sont étudiés de façon accélérée grâce à la caractéristique $I = f(E)$ des différents matériaux et observation ex situ des morphologies comme c'est le cas pour les résultats présentés dans la partie suivante.

2.2 Phénomènes de piquûration et d'IGC dans les matériaux structuraux.

La majorité des matériaux étudiés correspond aux alliages 2XXX ou 7XXX, recuits ou non, largement utilisés dans l'industrie aéronautique (ailes ou peau de fuselage). Peu de travaux concernent les alliages utilisés dans l'industrie automobile, aussi les résultats fournis portent-ils surtout sur les alliages précités ou ceux testés en vue d'une éventuelle substitution tel que le 6056 [26-30] ou le 2090 [31-34].

2.2.1 2XXX

Il a été montré sur un alliage 2024 T351* [28] que sa courbe de polarisation en milieu 1M NaCl comportait deux potentiels de rupture qui correspondent à des phénomènes de dissolution.

Une analyse par interférométrie a permis d'identifier à quelle phase pouvait être attribué le premier de ces potentiels de rupture situé à -720 mV/SCE : il s'agit de la phase Al_2CuMg (S-phase). Par ailleurs, à des potentiels plus faibles la matrice autour de cette particule est dissoute. C'est aussi le cas pour la matrice autour d' $AlCuFeMn$ mais de façon moindre. Cette zone périphérique semble appauvrie en Cu, et être plus active que la particule d' Al_2CuMg et que la matrice de l'alliage. Elle est donc fortement susceptible d'être la phase anodique d'un couplage galvanique entre d'une part la particule et d'autre part la matrice.

Ce couplage a priori plus sévère pour la particule d' Al_2CuMg est expliqué par une activation de la réaction cathodique causée par la dissolution de l'élément Mg comme suggéré dans [35]. Il a été montré par EDX et SEM qu'entre les deux potentiels de rupture, Mg est dissous préférentiellement, laissant une particule enrichie en Cu, à la forme spongieuse recouverte d'une couche compacte de Cu, qui provient vraisemblablement d'une redéposition. Le second potentiel de rupture situé vers -620 mV/SCE correspond à la propagation de la piquûration et de l'IGC.

Entre les deux potentiels de rupture, on peut penser que les précipités aux joints de grain, dont on suppose qu'ils ont la même composition que les phases S, se dissolvent sans toutefois donner lieu à une attaque intergranulaire puisque celle-ci est visible seulement après le second potentiel de rupture. A partir de celui-ci les piquûres se développent au niveau de la matrice qui est plus anodique que les précipités aux joints de grain enrichis en Cu.

Zhang et Frankel dans [36] trouvent également dans les mêmes conditions, pour des alliages 2024-T3* et T3+(état T3 + revenu à 190°C pendant 2.5 h)* deux potentiels de rupture, l'un entre -670 et -700 mV/SCE (E_1) et l'autre entre -590 et -610 mV (E_2). Ils notent la présence d'un autre potentiel situé entre -630 et -650 mV (E_c) pour lequel le courant atteint un maximum puis diminue.

Leur interprétation est légèrement différente puisqu'ils considèrent que l'IGC peut se produire à des potentiels inférieurs au second potentiel de rupture mais qu'elle est masquée par les courants anodiques associés à la dissolution des particules de phase S.

Lorsque l'échantillon 2024-T3 est maintenu entre E_c et E_2 , l'IGC peut se développer mais nécessite un temps d'induction assez long alors que des piquûres apparaissent dès E_1 . Au dessus de E_2 , l'IGC se propage pour des temps plus courts. E_1 est donc associé à l'attaque des particules Al-Cu-Mg et des phénomènes de piquûre qui ne sont pas dus à la rupture de la matrice mais à des phénomènes transitoires

comme la dissolution des phases Al-Cu-Mg. E_2 est associé à l'IGC. Elle serait due à une attaque de la SDZ proche des joints de grain, par couplage galvanique avec la matrice ou les précipités aux joints de grain.

Le revenu entraîne la diminution des potentiels de rupture. Il se traduit par la précipitation de particules durcissantes Al_2Cu aux joints de grains, ce qui cause l'appauvrissement de la matrice en Cu et la rend moins cathodique tandis que les joints de grains le sont plus. L'IGC est diminuée et la dissolution sélective de la matrice favorisée.

Les phénomènes de corrosion localisée liée à la microstructure furent également étudiés pour les alliages à base Al-Li-Cu [31-33]. Deux types de corrosion sont observés : le premier type est associé aux particules de constitution* et aux joints des sous-grains. A la périphérie des particules de constitution, on note la formation de piqûres et de fissures autour desquelles se développe la dissolution continue des joints de sous-grains.

Le second type, qui apparaît dans le cas de matériaux peak-aged* (PA) est une piqûration discrète des joints des sous-grains non associée aux particules de constitution. Pour examiner de manière plus précise le mode de corrosion, des matériaux analogues aux différentes particules secondaires et à la solution solide α furent synthétisés et étudiés. Nous en reparlerons dans la partie consacrée à l'étude des alliages modèles (Partie 3 de ce chapitre).

2.2.2 7XXX

2.2.2.1 Etude *ex situ*

Pao et al. [37] ont étudié la formation des piqûres dans les alliages 7050 et 7075. La corrosion par piqûres au cours d'une immersion de 3h dans 0.6 M NaCl est provoquée par la dissolution sélective du Mg contenu dans les particules d' Al_2CuMg dans le 7075. La particule devient cathodique et provoque la dissolution de la matrice.

L'autre type de particules $Al_{23}CuFe_4$ est cathodique par rapport à la matrice et provoque également la dissolution périphérique de cette dernière, ce qui forme une microtranchée autour des particules, visible au bout d'une immersion de 72h.

Après 336h des piqûres se forment dans la matrice. Ces piqûres sont de forme rectangulaire, de largeur inférieure à 10 μm et d'une profondeur qui varie de quelques μm à plus de 50 μm dans la direction de laminage. Comme les particules s'organisent le long de droites parallèles à la direction de laminage, les piqûres coalescent également dans cette direction. Le comportement du 7050 est identique à celui du 7075 excepté le fait qu'il ne comporte pas de particules Al_2CuMg .

Meng et Frankel [38] ont étudié l'influence du Cu sur les phénomènes de corrosion localisée de 7XXX en se basant sur l'étude des alliages 7004, 7039, 7029, 7075, 7050 tous dans les conditions T6*. Les teneurs en Cu sont respectivement (wt%) : 0, 0.1, 0.75, 1.4, et 2.

Les courbes de polarisation effectuées dans 0.5 M NaCl à pH 3.6 montrent l'existence de deux potentiels de rupture E_1 et E_2 sauf pour le 7004 (sans Cu) qui ne comporte que E_2 . Ces deux potentiels de rupture existent également pour deux types d'alliages 7150-T6 : conservés à température ambiante pendant 3

ans ou retraits à chaud en laboratoire (490°C pendant 3h et à 120°C pendant 24h). Ils valent respectivement -767, -711 mV/SCE et -751, -706 mV/SCE. Le 7150-T7 ne comporte lui qu'un seul potentiel de rupture [39].

Comme pour les alliages 2024 [36], le courant forme entre E_1 et E_2 (lorsque ces potentiels existent), une sorte de bosse à un potentiel E_c , ce qui prouve que le processus de dissolution est transitoire. Au delà de E_2 , le courant augmente de façon continue, ce qui est le signe d'un phénomène de dissolution stable.

E_1 et E_2 augmentent de façon logarithmique avec le contenu en Cu et l'écart entre les deux est quasiment constant, ce qui tend à faire dire que les phénomènes associés à chacun d'eux sont liés.

Des polarisations cycliques montrent que le premier potentiel de rupture n'apparaît pas au deuxième cycle ce qui, comme pour le 2024, tend à faire dire que E_1 est associé à un phénomène transitoire lié à la dissolution de particules intermétalliques et que E_2 correspond à un phénomène stable comme de l'IGC ou de la piqûration dans la matrice, confirmé par le fait que le 7004 comporte, après polarisation au delà de E_2 , de nombreuses piqûres.

Des analyses XPS montrent qu'entre E_1 et E_2 se produit une dissolution préférentielle des éléments Mg, Al et Zn contenus dans la matrice. Des clichés TEM et FIB après coupe longitudinale montrent qu'après 24h à un potentiel entre E_1 et E_2 , on observe sur le 7075 une IGC et une attaque de grains sélective, nommée par les auteurs piqûration microstructurale.

E_1 est donc associé à la démixtion* par dissolution des particules durcissantes $Mg(ZnCuAl)_2$ contenues dans la matrice. $Mg(ZnCuAl)_2$ est une phase η $MgZn_2$ dans laquelle se trouvent Al et Cu en substitution. La dissolution de cette phase cohérente ou semi cohérente entraîne celle de la solution solide.

E_2 correspond à la piqûration de la matrice homogène et à une IGC stable, bien que l'IGC soit présente avant E_2 mais cinétiquement limitée et donc fortement dépendante du temps comme il a déjà été remarqué dans [39]. On explique l'augmentation de E_1 et de E_2 avec la teneur en Cu de l'alliage par l'augmentation de la teneur en Cu des HP dans la matrice.

Toutefois, des mesures OCP couplées avec des mesures d'impédance basse fréquence montre que la résistance de polarisation des alliages à forte teneur en Cu est plus faible que celles des alliages à faible teneur en Cu. La raison invoquée est que le Cu active la réaction cathodique (ORR) et augmente le taux de corrosion.

Pour les alliages 7150-T6, E_1 est attribué à la piqûration et E_2 à l'IGC et à la piqûration [39] ce qui contredit les résultats de Maitra et English [40] qui associent à E_1 la piqûration aux joints de grain et à E_2 la piqûration de la matrice. Entre les deux potentiels se développe de l'IGC qui est causée par la piqûration aux joints de grain.

Des mesures potentiostatiques entre E_1 et E_2 (tous les 10 mV de -750 à -690 mV) furent effectuées sur le 7150-T6 re-traité pendant 24h afin de pouvoir construire une courbe de polarisation non-transitoire [30].

La courbe comporte toujours deux potentiels de rupture autour de -750 mV/SCE et de -730 mV/SCE.

L'IGC et la piqûre sont par contre observés à tous les potentiels, ce qui appuie l'idée d'un temps d'incubation pour l'amorçage de l'IGC et remet en cause la signification de E_1 et E_2 .

Par ailleurs, l'IGC et la piqûration furent observés sur le 7150-T7 après chaque essai potentiostatique pendant 24 h entre E_1 et E_2 . *Maitra et English* [40] ont uniquement observé de la piqûration sur un échantillon 7075-W maintenu pendant 24h à -700 mV dans une solution à 3.5% NaCl désaérée.

Dans les travaux présentés précédemment, les deux aspects de la corrosion structurale (amorçage et propagation) sont mis en évidence au cours de la polarisation par la présence de E_1 et E_2 . Ce sont les caractérisations microstructurales *ex situ* qui permettent d'associer ces potentiels à des types de corrosion, ce qui se révèle être difficile.

Dans les travaux suivants, un système d'observation optique de l'aspect de la surface *in situ* couplé à des polarisations simultanées permet un affinement de la détermination des processus de corrosion associés à l'évolution de la courbe $I = f(E)$ pour l'alliage 7075-T6 PA poli à $1\mu\text{m}$ [41, 42].

2.2.2.2 Etude *in situ*

Le premier pic de rupture semble être associé à la dissolution d'une couche superficielle produite durant le polissage. Cette couche mesure 100 nm environ et possède une structure très différente du bulk. Des régions semblent hautement perturbées et d'autres sont totalement ou presque totalement dépourvues de précipités.

Cette couche est composée de grains de l'échelle du nm dont certains ne comportent aucune dislocation, alors que la densité de ces dislocations est *a contrario* élevée à l'interface couche-substrat. Les grains comportent par ailleurs des bandes qui apparaissent brillantes en imagerie en champ sombre. Les zones à proximité de ces bandes et aux joints de grain semblent enrichies en Mg et Zn. Il faut tenir compte de la taille du faisceau qui est de l'ordre de 10 nm. Les bandes semblent également enrichies en Cu. Le polissage entraînerait donc une redistribution des éléments Mg, Zn et Cu.

Il est suggéré que l'amorçage de la dissolution de cette couche se produit au niveau des joints de grain, riches en éléments actifs. Cette IGC serait stoppée au niveau du bulk, dont l'attaque se produit sous forme de piqûres et correspond au deuxième potentiel de rupture. Il se peut également que la couche soit physiquement décollée suite à la dissolution des bandes riches en Zn.

L'idée de ce décollement non-faradique est soutenue par le fait que la charge effective expérimentale associée à l'attaque de la couche semble s'élever à 55% de celle, calculée par la loi de Faraday, requise pour dissoudre la couche. Si le processus était faradique, la charge expérimentale calculée devrait être beaucoup plus proche de la charge théorique nécessaire.

L'origine de la formation de cette couche est à la fois mécanique (polissage) et physico-chimique (migration des éléments aux joints de grain).

Concernant l'effet de la température sur le comportement au cours des balayages potentiodynamiques [42], il fut observé que les alliages 7075-PA et underaged* (UA) se comportaient de la même manière. Par ailleurs, aucune attaque de la couche ne fut observée pour les traitements W^* (mise en solution pendant 2h à 480°C et trempé à l'eau) et pour T7 (considéré équivalent à 31h à 120 °C) seulement l'attaque du substrat.

Le temps de revenu augmente le potentiel de rupture de la matrice (Cf. Figure 5) : de -800 à -700 mV/SCE pour un temps de revenu de 0 à 24h à 120°C) et également celui de la rupture de la couche mais de façon moindre -760 à -745 mV/SCE pour un temps de revenu 2 à 24h à la même température.

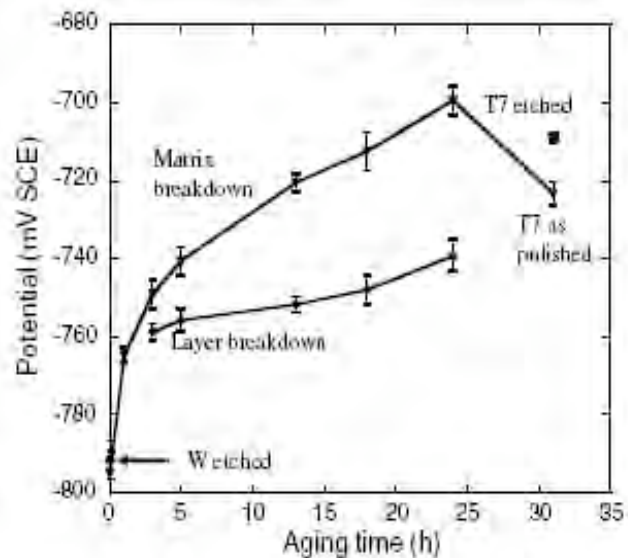
Le potentiel de rupture de couche n'apparaît qu'à partir de deux heures de revenu.

Pour le T7, le potentiel de rupture de la matrice bulk est de -720 mV ce qui se situe entre les deux potentiels de rupture des alliages T6 et à -710 mV pour le T7 décapé (« etched » dans la figure 5). Pour le T6, l'augmentation du potentiel de rupture de la matrice bulk est due à une augmentation des précipités riches en Zn, ce qui appauvrit la matrice en cet élément et la rend plus cathodique vis à vis des précipités. Le polissage de l'alliage 7075-W produit une couche qui est aussi réactive que la matrice (différence de 4 mV entre l'échantillon tel quel et décapé). Pour le T7, la rupture de la surface ne conduit pas à l'attaque de la couche mais plutôt à celle de la matrice. Le potentiel de rupture est une sorte de potentiel mixte.

L'imagerie vidéo *in situ* a aussi été utilisée dans [43] pour l'étude de la piqûration des alliages 7075 et 7150 dans une solution désaérée à 0.6 M NaCl. Les auteurs déduisent de leurs résultats une série d'événements à l'origine d'une piqûration

stable :

- réaction de la couche d'oxyde semi-hydratée avec les espèces en solution
- dissolution de l'aluminium et production d'hydrogène et d'hydroxyde à l'interface métal/oxyde
- augmentation de la pression à cette même interface
- déformation voire rupture du film
- libération du gaz contenu dans les blisters et propagation stable de la piqûre



Le même type d'outil *in situ* fut utilisé par Liao et al. [44] et couplé à une étude métallographique pour la corrosion par [42]

Figure 5 : Dépendance du potentiel de rupture en fonction du temps de vieillissement. T7 est assimilé à un traitement de 31h

piqûres d'alliages 2024. Il fut montré que les particules étaient la cause à la fois de l'amorçage de la piqûre via un couplage galvanique et de sa propagation stable autour de celles situées dans la SSL.

2.2.3 6XXX

Dans [26, 27], les auteurs se sont intéressés à la susceptibilité à la piqûre de l'alliage 6056 en observant la morphologie par SEM avant et après polarisation. L'influence de la concentration en Cl⁻ a aussi été abordée.

Concernant les phénomènes de corrosion localisée [29], la courbe de polarisation du 6056 dans 1M NaCl ne comporte qu'un seul potentiel de rupture situé vers -720 mV/SCE. Une fois le potentiel de corrosion atteint, l'IGC et la piqûration se développent. Ces deux phénomènes sont interdépendants : la corrosion intergranulaire semble se propager à partir des piqûres. En effet, la piqûration se traduit par la formation, autour de l'orifice, de produits de corrosion sous forme de « cheminées » dans lesquelles le milieu s'acidifie [45]. Cette acidification, accompagnée par une teneur élevée en chlorure conduit à la propagation des piqûres via des « tunnels cristallographiques ». Si ces tunnels croisent les joints de grains, la piqûre peut se propager sous forme d'IGC, alimentée par un couplage galvanique entre les

zones appauvries en Si et en Cu le long des joints de grains [45] et les précipités riches en Si-Mg-Cu ou le centre des grains relativement cathodiques. Après 5 min au potentiel libre dans 1 M NaCl, les particules d'Al-Fe-Si-Mn n'ont subi aucune modification, à l'inverse des particules d'Al-Si-Mg qui se dissolvent [29].

Deux hypothèses sont proposées pour expliquer les lieux de propagation des piqûres, au voisinage ou loin d'une particule : soit la particule se dissout entièrement et devient un site de propagation de la piqûre ; soit elle se dissout partiellement, devient creuse et le lieu d'une acidification. Si la particule se trouve à proximité d'un joint de grain, l'IGC peut se propager à partir d'une PFZ* (Precipitate Free Zone). Si celle-ci rejoint la surface l'IGC peut déboucher sous forme d'une piqûre [29].

Un survenu* (overaging) de cet alliage conduit à une meilleure résistance à l'IGC expliquée par la croissance des précipités durcissants de Mg_2Si à l'intérieur de la matrice, ce qui réduit les différences de potentiels entre elle et la PFZ [30].

Par ailleurs il a été montré dans [46], par analyse EDX et profilométrie des particules avant et après polarisation anodique, que le survenu entraîne un enrichissement des particules d'Al-Mg-Si en Mn, ce qui a pour effet de les rendre plus cathodiques vis-à-vis de la matrice, nonobstant la similitude des potentiels de corrosion entre l'aluminium et les composés que Mn forme avec l'aluminium, le fer et le manganèse ($Al_6(Mn,Fe)$, $Al_{15}Si_2(Fe,Mn)_3$) [47].

Svenningsen et al. [48] ont étudié l'IGC d'un alliage 6005 extrudé, par observation TEM après essai de corrosion accéléré. Les échantillons extrudés furent soit refroidis à l'air, soit trempés, puis chaque moitié d'échantillon fut vieilli à la condition T6, les deux autres moitiés à la condition T4 (à l'air et à température ambiante). Le refroidissement à l'air provoque la précipitation de phase-Q ($Al_5Cu_2Mg_8Si_6$) aux joints de grain ce qui produit un appauvrissement de la zone adjacente en Mg, Si et Cu, formant ainsi une SDZ. L'IGC qui se produit sur cet alliage est due à la dissolution de cette SDZ tandis que la matrice et les précipités aux joints de grain jouent le rôle de cathodes. Il semble d'ailleurs que les précipités de Mg-Si ou Si aux joints de grain, plutôt que d'avoir un rôle anodique, contribuent à l'appauvrissement et donc au renforcement du caractère anodique de la zone adjacente. Moins d'IGC est visible sur les échantillons trempés.

Le revenu des échantillons refroidis à l'air entraîne la précipitation des HP dans la matrice, ce qui réduit la teneur de la matrice en éléments d'alliage et diminue son potentiel de corrosion. Ceci réduit la « force motrice » du couplage galvanique entre la matrice et la SDZ et donc l'IGC. Un autre effet du revenu est la précipitation autour des particules de phase-Q de Si ou Mg-Si ce qui aurait tendance à diminuer leur caractère cathodique. Le revenu provoque sur les échantillons trempés la précipitation aux joints de grain de particules de Si ou Mg-Si, ce qui crée ainsi une zone appauvrie en Si et favorise un microcouplage galvanique entre la matrice et cette zone appauvrie.

La partie précédente montre que même si les différents alliages abordés ont des microstructures différentes, les phénomènes de corrosion comportent certaines similitudes.

Tout d'abord, si on s'intéresse aux phénomènes transitoires associés à la courbe $I=f(E)$, on note, pour les alliages 2024 et la plupart des alliages 7XXX, la présence de deux potentiels de rupture E_1 et E_2 dans le domaine anodique.

E_1 correspond à la dissolution de particules actives : soit des IM situés aux joints de grain ou des HP contenus dans la matrice. Cette dissolution peut être accompagnée de la piqûration, qui prend place au niveau des joints de grains, ou alors directement de l'IGC. Les deux phénomènes se développent de façon instable entre E_1 et E_2 .

E_2 correspond à un phénomène de corrosion stable : soit de l'IGC stable ou la piqûration de la matrice. L'IGC se produit vraisemblablement à cause de la SDZ aux joints de grain, plus anodique que la matrice, et la piqûration de la matrice à cause de la dissolution des HP ou de la nature anodique de la matrice vis-à-vis des précipités IM (par exemple, la particule Al_2CuMg devenue cathodique grâce à la dissolution de Mg entre E_1 et E_2).

Ces derniers résultats sont issus d'observations ex situ.

L'étude in situ [41, 42] réduit le rôle de la microstructure dans E_1 en introduisant le fait qu' E_1 serait associé à la dissolution d'une couche superficielle formée durant le polissage. Cette dissolution s'effectuerait aux joints de grains. E_2 serait lui associé à l'attaque de la matrice, attaque éventuellement causée par un décollement non-faradique de la couche déformée. L'étude non-transitoire [39] remet en cause la signification de E_1 et E_2 puisque le même faciès d'attaque est observé quelque soit le potentiel maintenu pendant une durée élevée (24h).

Concernant les alliages 6XXX, on ne voit qu'un potentiel de rupture pour lequel on note de l'IGC et de la piqûration. Les deux phénomènes sont intimement liés puisque l'IGC est souvent la conséquence de la propagation de la piqûre qui se développe à partir de la dissolution des particules actives aux joints de grain ou sous forme HP dans la matrice. L'IGC se développe par la dissolution de la PFZ ou de la SDZ anodique par rapport aux précipités des joints de grain ou de la matrice.

Le revenu ou le traitement thermique ont pour effet de réduire la sensibilité des alliages à l'IGC en diminuant les écarts de potentiels de corrosion entre les phases cathodiques et anodiques.

La complexité de comportement de certains alliages nécessitent l'étude de phases modèles simples, ce qui permet d'identifier les phénomènes de corrosion et les phases mises en jeu de façon plus approfondie.

3 Etude d'alliages modèles

3.1 3XXX

3.1.1 Résistance à la FFC

Afseth et al. [49] ont étudié le comportement à la FFC de plusieurs alliages binaires laminés à base Al-3%Mg, Al-0.05%Mg, Al-0.04%Fe, Al-1%Mn, Al-0.2%Cu et Al-1%Cu (wt%). Les résultats confirment l'importance du microcouplage galvanique dans l'initiation des phénomènes de corrosion localisée, dans

ce cas la FFC. Le traitement à chaud (2h à 250°C) entraîne une recristallisation et la précipitation d'intermétalliques secondaires aux joints de grain à partir de la solution solide dans le cas d'Al-Fe et Al-Mn.

Dans le cas d'Al-Mg, l'effet du traitement à chaud est la recristallisation de la SSL et l'enrichissement en Mg ainsi que l'épaississement de la couche d'oxyde. La couche de substrat déformée ne semble pas subir de modification dans le cas d'Al-Cu. Les précipités d' Al_3Fe sont cathodiques par rapport à la matrice et sont la cause de la diminution de la résistance à la FFC et à la piqûration. Al_6Mn semble avoir lui moins d'influence sur la résistance à la FFC et à la piqûration du fait de ses propriétés électrochimiques similaires à l'aluminium. Toutefois, l'appauvrissement de la solution solide en Mn semble faire diminuer le potentiel de corrosion de l'alliage dans une solution de 5%wt NaCl à pH 3. Le développement de la FFC nécessite la présence de sites cathodiques : en effet pour les alliages à base Al-Mg, l'enrichissement de la couche d'oxyde en Mg actif n'entraîne pas d'augmentation particulière de la susceptibilité à la FFC. Dans le cas d'Al-Cu, la faible résistance à la FFC est expliquée par l'enrichissement en Cu de la surface via la dissolution préférentielle en Al et la formation de particules de Cu ou riches en Cu qui jouent le rôle de cathodes.

La présence de couches déformées ne semble pas affecter le comportement en FFC des alliages binaires alors qu'elle conditionne le comportement en FFC des alliages réels.

Une étude [50] a également été effectuée sur des alliages modèles laminés à chaud qui contiennent les éléments propres à l'alliage 3005 : Fe, Si, Cu, Mn, Mg.

Les éléments dont la teneur varient sont Fe, Si et Cu. Les alliages modèles contiennent les particules α -(Fe, Mn) $_3\text{SiAl}_{12}$ et (Mn,Fe) Al_6 . La solution solide fut analysée par mesure de conductivité électrique. Il a été supposé que les seuls éléments contenus dans la solution solide étaient Cu et Mg.

Le Si tend à favoriser la précipitation des particules grossières α -(Fe, Mn) $_3\text{SiAl}_{12}$ caractéristiques des alliages à haute teneur en Si. Les particules de type $\text{Al}_6(\text{Mn, Fe})$ sont elles caractéristiques des alliages à faible teneur en Si. L'augmentation de la teneur en Fe entraîne une densité de particules plus grande tandis que Cu n'a pas d'effet. Par ailleurs, le Si favorise la précipitation des dispersoïdes secondaires dont la taille varie de 200 à 600 nm et dont la présence explique la susceptibilité forte des alliages à haute teneur en Si vis-à-vis de l'IGC.

Par ailleurs, l'appauvrissement de la matrice en Mn la rend plus active [49]. L'augmentation de la densité des dispersoïdes entraîne une surface disponible plus grande pour la réaction cathodique, ainsi deux conditions sont réunies pour favoriser le microcouplage galvanique. Compte tenu de la fraction surfacique des sites de corrosion, celle-ci s'identifie plus à une corrosion superficielle généralisée qu'à une corrosion localisée. Il semble que pour les alliages modèles, l'influence de la couche de substrat déformée sur la FFC soit moins importante que dans le 3005.

En outre, l'enrichissement de l'oxyde en Mg semble lui aussi avoir perdu son influence. Le Cu a un effet négatif sur la résistance à la FFC comme vu précédemment [49]. Le rôle de Pb déjà évoqué dans [17] a pu être précisé par l'étude d'alliages binaires à différentes teneurs en Pb (0.002 wt%, 0.003 Wt%, 0.006 wt%). Le traitement thermique (60 min à 600°C) provoque la ségrégation de Pb à la surface, ce qui la rend plus active, même pour de faibles teneurs en Pb. Le Pb se trouve présent à la fois au niveau des

joints de grain et loin d'eux à l'interface métal-oxyde non pas sous la forme d'inclusions mais dans la solution solide supersaturée. Sa présence déstabilise la surface d'oxyde ce qui cause l'activation de l'aluminium en milieu chloruré.

3.1.2 Le rôle des particules d' Al_3Fe

Seri [51] a étudié le comportement des composés eutectiques Al_3Fe contenus dans un alliage Al-1.4% Fe. Il a montré par des mesures électrochimiques classiques et des observations métallographiques, que le comportement de ces particules diffère suivant la concentration de la solution en NaCl (Cf. Figure 6) :

dans le cas de solutions faiblement concentrées ($<0.1 \text{ M NaCl}$), le Fe contenu dans les intermétalliques se dissout préférentiellement puis se redépote dans les cavités issues de la piqûration sous forme de Fe métallique, qui devient un site de réduction de l'oxygène dissous.

Dans le cas de solutions plus concentrées ($>3 \text{ M NaCl}$), le potentiel de corrosion correspond au potentiel de piqûre, on ne voit donc pas de dissolution préférentielle et les particules d' Al_3Fe servent également de sites cathodiques pour la réduction de l'oxygène dissous.

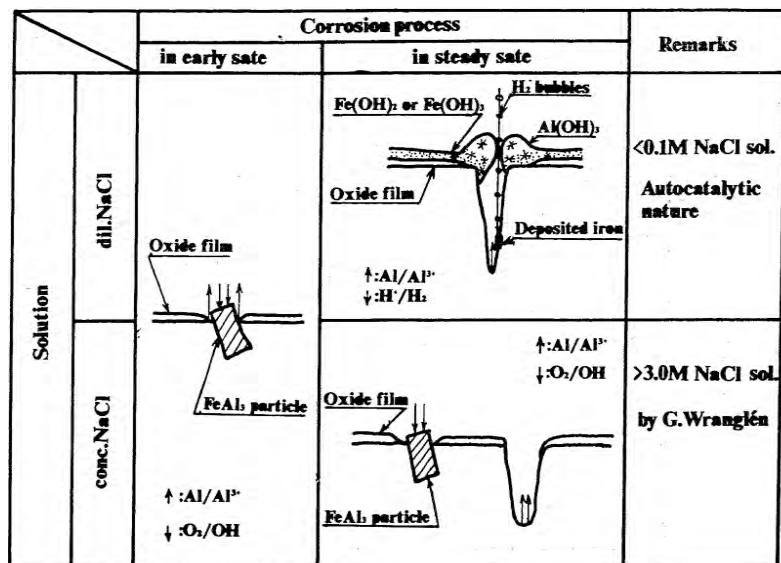


Figure 6 : Corrosion de l'aluminium contenant des particules d' Al_3Fe : état initial et stationnaire [51]

3.2 2XXX

3.2.1 2024 : le rôle d' Al_2CuMg

De nombreux travaux [52-56] ont porté sur l'étude de la particule Al_2CuMg car c'est la particule intermétallique de constitution la plus répandue dans l'alliage 2024. Par exemple, pour l'échantillon étudié dans [52], elle représente en effet 60% en nombre de la totalité des particules et un pourcentage surfacique de 2.7%. Le potentiel de corrosion de cette particule est inférieur de 200 à 300 mV à celui de la matrice [57], ce qui est contradictoire avec le fait qu'on observe, après essai de corrosion, des piqûres dans la matrice périphérique. Par ailleurs, certaines particules sont totalement dissoutes et laissent place à leur endroit, de la piqûration. Enfin, on observe des produits de corrosion riches en Cu à quelques dizaines de μm de la particule au niveau de piqûres qui croissent à des potentiels inférieurs à celui de réduction du Cu, ce qui pose la question de savoir comment le Cu a pu être extrait et transporté. Il a été montré dans [52] que la particule d' Al_2CuMg se « dé-allie » par dissolution d'Al et de Mg, ce qui produit une particule de Cu de structure spongieuse et noble.

La seconde étape est la décomposition non-faradique, c'est-à-dire chimique, de la particule en clusters de Cu de 10 à 100 nm de diamètre qui sont emprisonnés dans les produits de corrosion ou transportés par convection de la solution [52]. Les clusters de Cu se trouvant détachés de la particule reliée électriquement à la matrice, ils ne sont plus protégés par elle, leur potentiel passe de l'OCP de l'alliage (-500 à -700 mV/SCE) à l'OCP du Cu (-50 à 0 mV/SCE dans les solutions chlorées) qui est positif par rapport à son potentiel d'oxydo/réduction. Les clusters se dissolvent puis forment des hydroxydes.

Les ions Cu^{x+} peuvent être réduits et redéposés au niveau des sites cathodiques tels que les particules Al-Fe-Mn-Cu. Un phénomène similaire se produit au cours de la corrosion de l'intermétallique Al_2CuLi dans les alliages Al-Cu-Li comme nous le verrons plus bas. Cette redéposition diminue la résistance à la corrosion de l'alliage par la création de nombreux sites de micropiqûres dites secondaires.

Ce mécanisme n'explique pas le fait que la particule peut avoir un comportement cathodique avant le processus de déalliage. *Campestrini* [58] propose un modèle multi-étape qui résume les différents comportements de la particule trouvés dans la littérature (Cf. Figure 7) : dans l'étape I la particule a un potentiel de surface plus noble que celui de la matrice du fait d'une couche surfacique enrichie en Cu, considérée comme une couche pseudo-passive, qui inhibe le matériau sous-jacent. Les causes de la présence de cette couche sont diverses. La dissolution de la matrice peut se produire par corrosion galvanique et produire l'alcalinisation de la solution. La déstabilisation et la rupture de la couche surfacique peuvent se produire et donner lieu au déalliage (étapes III et IV). Les étapes V et VI décrivent elles l'activité cathodique de la particule de Cu restante et spongieuse, qui coalesce.

Suivant les particules et la stabilité de la couche surfacique reliée à l'électrolyte (pH, température, concentrations en Cl^-), les étapes I et II ou III et IV sont plus ou moins longues, ce qui explique la diversité du comportement de cette particule.

Il faut préciser en terme de méthodes que *Buchheit et al.* [53] et *Vukmirovic et al.* [56] utilisent la technique des mesures RRDE* (Rotating Ring Disk Electrode) sur une phase Al_2CuMg synthétisée en volume, pour mettre en évidence la libération des ions Cu lors de la dissolution d' Al_2CuMg . Il est également montré que ce processus est favorisé par la présence d'oxygène dissous dans l'électrolyte et inhibé par son absence. En présence d' O_2 , la production d' OH^- via l'ORR favorise le passage en solution du Cu contenu dans la particule.

N.Dimitrov et al. [55] ont étudié le comportement de cette phase en milieu alcalin sur des échantillons synthétiques. Ils observent également un déalliage ainsi que la formation de piqûres et mettent en évidence par le caractère oscillatoire de mesures chronoampérométriques, l'interaction complexe entre la dissolution de l'aluminium, la solubilité de l'ion et le transport par diffusion dans l'électrolyte décrite dans [59].

Par ailleurs ils observent après immersion de 20h dans 0.1 M NaOH et 10^{-3} M AlO_2^- de la phase Al_2CuMg , une structure poreuse bicontinue, typique des microstructures déalliées.

Il est également montré que la solution solide de l'alliage 2024 contribue à la redistribution du Cu [56, 60]. *Vukmirovic et al.* [56] l'ont observé en effectuant des mesures disque-anneau sur :

- un alliage 2024 synthétique formé par des particules de Cu disposées en réseau dans une matrice Al-1%Cu
- la matrice (Al-1%Cu) de l'alliage synthétique
- un alliage réel 2024-T3.

Les auteurs polarisent l'électrode d'Ag qui entoure le disque du matériau étudié à un potentiel de -0.8 V/SCE, ce qui permet aux ions Cu^{2+} libérés au cours de la corrosion libre des matériaux étudiés d'être réduits.

Puis l'électrode d'Ag recouverte est utilisée en tant qu'électrode de travail dans un montage à trois électrodes et subit une polarisation anodique durant laquelle une vague de courant apparaît vers 0.03-0.06 V, associée à la dissolution du Cu (technique du stripping). La surface située sous la vague permet de quantifier la quantité de Cu

redéposée sur l'électrode d'Ag au cours de la corrosion libre de l'alliage 2024 synthétique, réel et de la matrice Al1%-Cu. L'essai de corrosion est un maintien pendant 90 min dans 0.5 M NaCl.

Il est observé que la quantité de Cu dissous est identique pour la matrice Al1%Cu et le 2024 synthétique et plus faible que la quantité de Cu dissous pour le 2024-T3. Ceci montre d'une part que la principale source des ions Cu^{2+} redéposés dans 2024-T3

est les particules Al_2CuMg et qu'il existe une contribution non-nulle de la solution solide.

Le Cu en solution solide a tendance à diminuer la susceptibilité à la piqûre. Ce phénomène a été étudié [61] en comparant le comportement de plusieurs alliages binaires Al-2%wtCu et Al-0.2%wtCu à celui de l'aluminium pur.

L'augmentation du taux de Cu augmente le potentiel de piqûre et diminue l'intensité maximale du courant de piqûre, qui caractérise sa croissance. Cette diminution du taux de croissance serait due à une augmentation du potentiel de piqûre ou à un blocage de la piqûre du fait des produits de corrosion. Le Cu semble aussi influencer la repassivation de la piqûre métastable mais pas la formation de piqûres stables.

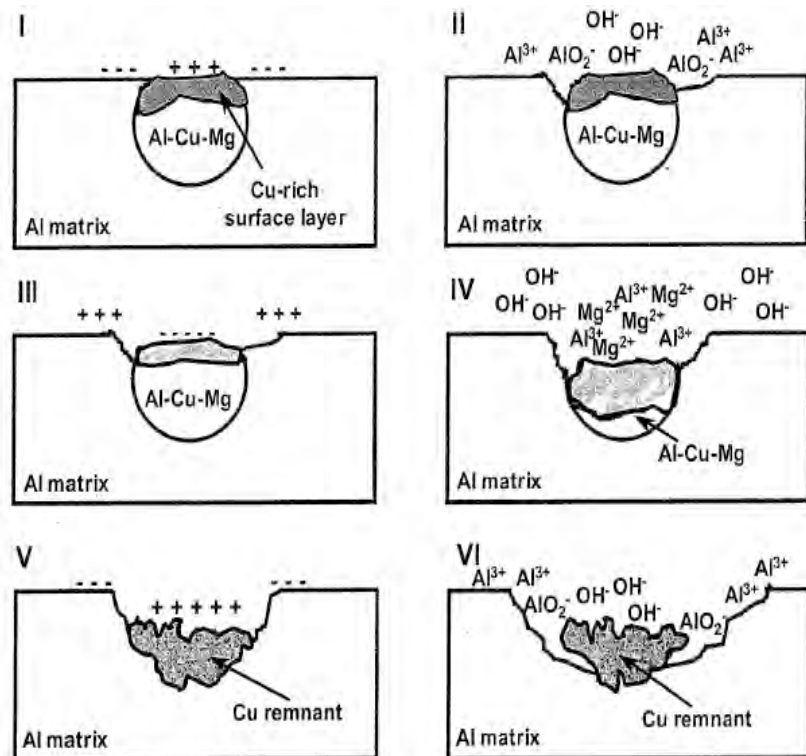


Figure 7 : Représentation schématique du mécanisme de corrosion associé à la particule intermétallique Al-Cu-Mg [58]

Des alliages Al-Cu et Al-Cu-Mg furent préparés par pulvérisation magnétron sur un substrat de 2017 [62]. La couche atteinte est de 150-250 nm. Leur comportement à la corrosion est comparé à celui d'un alliage 2024. La phase Al-Cu est une solution solide α -Al4%wtCu amorphe et nanocristalline et la phase ternaire est homogène et a comme composition Al-55%wtCu-10%wtMg, qui, selon les auteurs, est représentative de la composition de l'ensemble des intermétalliques contenus dans 2024. La phase binaire représente la matrice des alliages 2024. L'électrolyte utilisé est une solution à 0.1M de sulfate de sodium. La comparaison des courbes de polarisation du 2024 et d'AlCuMg montre que cette dernière phase est responsable, malgré sa faible fraction surfacique, de l'activité cathodique du 2024. Par ailleurs les potentiels de corrosion sont sensiblement égaux (-50 mV/SCE). Le potentiel de corrosion d'Al-4%Cu est lui plus négatif et vaut -200 mV/SCE. Le comportement anodique de 2024 est similaire à celui de la matrice Al-4%Cu avec un plateau en courant à 10^{-6} A.cm⁻². Pour AlCuMg, le courant atteint une valeur maximale à 800 mV/SCE d'environ $2 \cdot 10^{-5}$ A.cm⁻².

Dans le même électrolyte avec 0.004 M NaCl, les potentiels de corrosion sont tous similaires (proches de -500 mV/SCE). Par ailleurs les activités anodiques sont plus élevées que précédemment et sensiblement identiques pour les trois matériaux (autour de 1 à 10 A.cm⁻² à 0 mV/SCE). Au niveau cathodique, l'activité du 2024 est la même que celle d'AlCuMg et celle d'Al4%Cu est plus faible (10^{-4} A.cm⁻² par rapport à 10^{-1} A.cm⁻²). De plus, le potentiel de piqûre du 2024 est similaire à celui d'AlCuMg, ce qui signifie que c'est cette dernière phase qui est responsable du comportement à la piqûre du 2024.

3.2.2 Alliages 2090 (Al-Li-Cu) : le rôle de la phase T_1

Pour l'étude des alliages Al-Li-Cu, des phases analogues à la phase T_1 (Al₂CuLi), un des principaux précipités durcissants, ainsi qu'aux nombreuses particules de constitution furent synthétisées [32]. Trois compositions furent sélectionnées comme représentatives de la diversité des types de particules présentes : AlCu₂₄Fe₅, AlCu₁₈Fe₅ et AlCu₁₄. Des mesures de courant de couplage galvanique entre les matériaux synthétisés et l'alliage 2090, traité à différentes températures, furent effectuées. Toutes les particules de constitution sont cathodiques vis-à-vis de la matrice et la phase T_1 est active. Cette activité diminue au cours du temps et est expliquée par une dissolution sélective et un enrichissement de la phase T_1 en Cu, à l'instar d'Al₂CuMg ou de Mg(Zn,Cu)₂.

Concernant la piqûration discrète aux joints de sous-grain décrite plus haut, (Cf. dernier paragraphe de la partie 2.2.1 de ce chapitre) elle serait due à la dissolution de la phase T_1 , précipitée à la fois aux joints et à l'intérieur des sous-grains. Le fait que les particules de T_1 soient, à l'intérieur des sous-grains, beaucoup plus espacées que dans les joints de sous-grains explique le fait que la dissolution des joints de sous-grain peut se produire sans la dissolution de l'intérieur des sous-grains. Concernant la dissolution continue aux joints des sous-grains, elle est amorcée par le couplage galvanique entre les particules de constitution cathodiques et la phase périphérique anodique qui devient le siège de piqûres, dans lesquelles se développe un milieu acide agressif. Cette acidité entraîne tout d'abord la dissolution de la phase T_1 aux joints des sous-grains dans lesquels un environnement acide peut se développer. La phase constitutive de la matrice située de part et d'autre des joints de sous-grains se trouve alors exposée à l'environnement acide lié aux piqûres situées autour des particules de constitution et probablement à la

dissolution des joints de sous-grains. Cette phase, qui est mise à nu après la dissolution des précipités de T_1 aux joints de sous-grains et qui est vraisemblablement une SDZ, se dissout également.

Il se peut que la dissolution des joints de sous-grains soit directement due à la dissolution de la phase T_1 ou, selon *Kumai* [63], de la SDZ adjacente aux précipités T_1 appauvrie en Cu et ce sans que les particules de constitution ne jouent un rôle comme dans le mécanisme décrit ci-dessus.

Des matériaux analogues furent utilisés [31] pour répondre à cette problématique. La zone appauvrie en Cu (ZA-Cu) est assimilée à de l'aluminium pur et un échantillon de 2090, recuit à 545°C pendant 45 min puis trempé à l'eau est utilisé pour simuler la solution solide α . Des mesures de courants de couplage galvanique des différents matériaux en solution ASTM (58.5 g/L NaCl 3 mL/L 30% H_2O_2) ainsi que des polarisations anodiques dans 0.6 M NaCl à des pH entre 6 et 11 sont effectués sur les différentes phases synthétisées et sur 2090 PA et UA. Une série galvanique est établie par noblesse décroissante : α -Al > ZA-Cu > T_1 . Par ailleurs, l'intensité de la dissolution anodique de la phase T_1 au potentiel de corrosion du 2090 est 100 fois plus importante que celle de la ZA-Cu, ce qui montre que l'attaque aux joints de sous-grain se produit par la dissolution sélective de T_1 . Il est montré dans [33] que cette dissolution aux joints de sous-grains joue un rôle prépondérant dans la SCC (Stress Corrosion Cracking).

3.3 7XXX

3.3.1 Rôle des précipités Mg (Zn, Cu, Al)₂

Le comportement électrochimique de films analogues de Mg(Zn, Cu)₂ avec une concentration variable en Cu (0, 4, 8, 18 et 27 atom%) et de Mg(Zn, Al)₂ avec Al = 0, 4 et 10 atom%, préparés par évaporation flash sur un substrat de Si oxydé, est étudié. Il est montré que le comportement de tels films est très similaire à celui de matériaux bulk [64].

Les courbes de polarisation aller et retour montrent que le potentiel à courant nul de MgZn₂ dans une solution à 0.5 M NaCl désaérée se situe autour de -1400 mV/SCE et que son potentiel de dissolution se situe lui autour de -1140 mV.

La dissolution de MgZn₂ se produit via la dissolution sélective de Zn. Au cours des polarisations retours, il est possible de détecter le potentiel de réduction des ions Zn²⁺ produits à l'aller par l'apparition d'un pic de courant de la même manière que pour Cu²⁺ dans Al₂CuMg [53].

Le potentiel de dissolution de Zn dans MgZn₂ et le potentiel à courant nul augmentent d'environ 150 et 200 mV respectivement à partir d'un ajout de 17 à 27 at% Cu, ce qui est une indication de l'enrichissement de la surface de l'électrode en Cu.

Concernant Mg(Zn,Al)₂, l'ajout d'Al ne semble pas modifier le potentiel de dissolution de Zn et l'on retrouve les phénomènes cathodiques associés à la réduction des ions Zn.

Des essais ampérométriques furent effectués sur les différents films et le potentiel imposé est directement le potentiel de corrosion libre de l'alliage AA7150-T6 en milieu 0.5 M NaCl désaéré. Deux types de comportement sont observés suivant la teneur en Cu du film de Mg(Zn, Cu)₂ : en-dessous de 17% le film se dissout complètement au bout de quelques minutes et à partir de 17% on note un comportement cathodique puis le film se dissout mais pas entièrement tout en provoquant un

enrichissement de la surface en Cu. Cet enrichissement peut, dans le cas où cette phase est présente dans l'alliage, avoir des conséquences sur le comportement des alliages 7XXX.

Pour $\text{Mg}(\text{Zn}, \text{Al})_2$, l'augmentation d'Al n'a pas d'influence particulière et le film se dissout entièrement au bout de quelques minutes également.

A pH 10, les potentiels de dissolution sont légèrement plus bas (autour de -1000 mV), ce qui est dû à l'augmentation de la stabilité de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Il s'agit d'un phénomène de corrosion localisée sous forme de piqûres, non visible à pH neutre. La dissolution est associée à un déalliage local de Mg et Zn, qui se traduit par une augmentation de la teneur en Cu.

3.3.2 Rôle des phases constitutives du AA7150

Les mêmes auteurs se sont intéressés à la corrosion de phases analogues à la matrice, la SDZ et les précipités aux joints de grain d'un alliage AA7150 [39].

Les précipités ont comme composition $\text{Mg}_{33}\text{Zn}_{51}\text{Cu}_{10}\text{Al}_6$ pour l'alliage traité T6 et $\text{Mg}_{34}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{36}$ (pour se rapprocher de $\text{Mg}(\text{AlCu})_2$ composition extrême de $\text{Mg}(\text{Zn}, \text{Cu}, \text{Al})_2$) pour l'alliage T7. Il est montré que les potentiels de rupture correspondent à la dissolution de Zn pour les mêmes raisons que précédemment. Leurs valeurs sont également inférieures au potentiel de rupture des deux alliages.

Au cours d'un essai à potentiel « calqué » sur l'OCP de l'alliage en milieu 0.5 M NaCl aéré, les deux intermétalliques subissent une dissolution sélective et rapide des éléments les moins nobles (Al, Mg, Zn) et peuvent se comporter de la même manière qu' Al_2CuMg (formation d'une couche poreuse riche en Cu, libération non-faradique du Cu).

Les potentiels de dissolution de la matrice et de la SDZ sont identiques et correspondent au premier potentiel de rupture de l'alliage AA7150-T6 et à celui, unique, d'AA7150-T7.

Le mécanisme d'IGC proposé pour T6 se rapproche de celui de l'IGC dans les alliages Al-Li-Cu [32] (Cf. 3.2.2.) : les précipités aux joints de grain sont dissous et provoquent une acidification du milieu, dans lequel la SDZ se dissout.

Dans le cas de T7, les précipités aux joints de grains sont plus riches en Cu que ceux de T6, donc le milieu agressif et occlusif dû à la dissolution des particules aux joints de grain est plus riche en Cu^{2+} . Or, dans de tels milieux, la SDZ et la matrice ont des potentiels de repassivation plus noble que le potentiel de rupture de l'alliage AA7150, ce qui explique la baisse de susceptibilité de l'alliage T7 à l'IGC [39].

Il est montré dans [65] qu'un mécanisme autre que le déalliage peut expliquer l'enrichissement en Cu de la surface des alliages d'aluminium au Cu. En effet, dans [65] des alliages Al-Cu à composition variable sont déposés par pulvérisation magnétron sur des substrats d'aluminium électropolés et anodisés. Les différents échantillons sont attaqués par une solution de soude à 0.1 M pendant 75 s puis immergés 30 s dans de l'acide nitrique à 293 K. Au cours de l'attaque, la zone située juste en dessous de la couche d'alumine restante se trouve enrichie en Cu. Cet enrichissement est estimé par analyse des électrons RBS (Rutherford Backscattered) et il est montré qu'il augmente en fonction du pourcentage de Cu contenu dans l'alliage déposé. Par ailleurs, le potentiel de corrosion des solutions solides d'Al-Cu après attaque augmente d'une part en fonction du pourcentage de Cu contenu dans l'alliage et d'autre part, pour Al-0.95%Cu, en fonction du temps d'attaque. Le temps d'attaque détermine également le taux

d'enrichissement en Cu. La zone enrichie mesure environ 2 nm. Les auteurs indiquent que les phénomènes d'enrichissement sont les mêmes qu'au cours des opérations d'anodisation, d'électropolissage, ou de polissage chimique.

Enfin, des essais de polarisation sont effectués sur des alliages Al-Zn, Al-Cu, Al-Mg avec des teneurs variables en ces éléments sur une électrode en configuration « crevasse » [66]. Il est montré que le Cu augmente le potentiel de repassivation tandis que Zn le diminue. Mg n'a pas d'effet. Ces éléments ont le même effet sur les potentiels de début de dissolution (potentiels de rupture).

3.4 AlMgSiCu : Rôle de la phase Q

Une série d'articles [67-69] concerne l'influence du traitement thermique et thermo-mécanique sur la corrosion intergranulaire des alliages AlMgSiCu. L'alliage modèle testé (Mg/Si wt% = 0.87) avec une teneur en Cu de 0.12% montre une susceptibilité à l'IGC plus grande que l'alliage à faible teneur en Cu. Cette susceptibilité, dans le cas du matériau à fort taux de Cu, montre une dépendance forte à l'historique thermique du matériau : le refroidissement lent après extrusion introduit une susceptibilité élevée, réduite par un revenu. La trempe à l'eau produit un matériau résistant, mais cette résistance est diminuée par un revenu ultérieur.

Dans le cas du matériau refroidi lentement, pour lequel le revenu a un effet positif, l'IGC est liée à la présence de précipités de phase Q ($\text{Al}_4\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_7$) aux joints de grains, qui sont cathodiques vis à vis de la SDZ et surtout à la présence d'un film continu, épais et nanométrique, riche en Cu (probablement une phase Al_2Cu) également situé aux joints de grains et précurseur de la phase Q. Ce film peut également contenir Mg et Si.

Il est suggéré que l'IGC se produit par un couplage galvanique entre, d'une part la SDZ anodique et d'autre part le film riche en Cu et les particules de phase Q tous deux cathodiques. Dans un milieu acide, le Cu contenu dans les deux phases cathodiques peut se dissoudre et se redéposer sur les faces des grains de la matrice pour devenir des sites cathodiques dans un mécanisme similaire à celui qui se produit avec les IM* de type Al_2CuMg .

Il est également proposé que le revenu PA entraîne une coalescence du film de Cu qui prend la forme de plaquettes et devient discontinu. Cette discontinuité empêcherait l'IGC de se propager. Par ailleurs le revenu entraîne la précipitation des phases durcissantes ce qui augmente la taille de la SDZ. L'alliage PA n'est pas susceptible à l'IGC (Cf. Figure 8) [68].

Le survenu entraîne par contre la susceptibilité de l'alliage à la piqûration et dans certains cas réintroduit l'IGC.

Le refroidissement lent à l'air est responsable de la formation du film épais riche en Cu, ce qui explique la meilleure résistance de l'alliage lorsqu'il est trempé à l'eau. Dans ce cas, le revenu entraîne la formation des précipités de phase Q et du film épais ce qui réduit la résistance à l'IGC.

L'alliage pauvre en Cu vieilli naturellement est plutôt résistant à la corrosion et la présence de phase β - Mg_2Si aux joints de grains ne semble jouer aucun rôle.

Les auteurs mettent également l'accent sur le fait que le test de corrosion accélérée BS 11846 est un test fiable pour l'évaluation de la résistance à l'IGC, malgré ses conditions très éloignées des conditions de service.

L'étude d'alliages binaires a permis de mettre en évidence le rôle de certaines particules et éléments

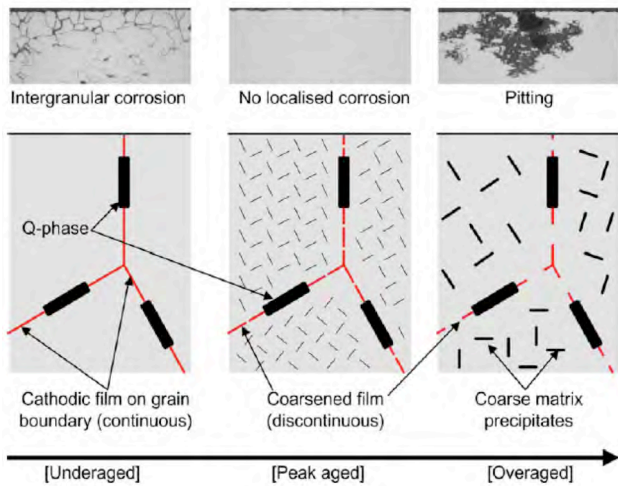
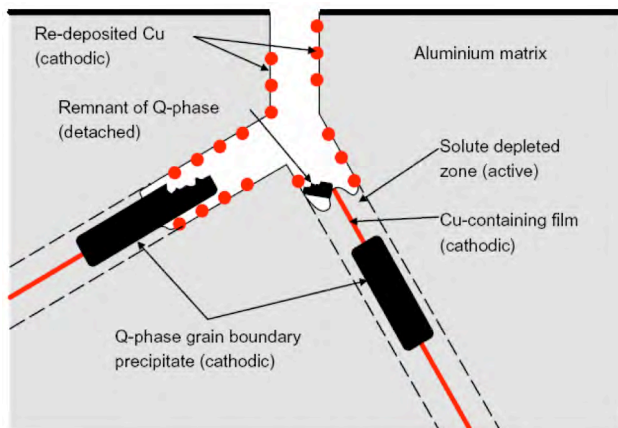


Figure 8 : Schéma illustratif de l'effet du revenu sur la microstructure et le mode de corrosion dans l'alliage 2090 [68]

Dans 7XXX, le rôle actif de Zn dans $Mg(Zn, Al, Cu)_2$ est mis en évidence et se rapproche de celui de Mg dans Al_2CuMg . A partir de 17%, le Cu dans $Mg(Zn, Cu)_2$ décale le potentiel de dissolution de Zn et le potentiel de corrosion de la particule vers des valeurs environ 200 mV plus cathodiques. Al n'a pas d'influence sur $MgZn_2$. Le comportement des intermétalliques secondaires de l'alliage 7150 semble lui

dans la susceptibilité à la FFC des alliages 3XXX. La susceptibilité à la FFC est conditionnée par la présence de zones cathodiques. Aussi le rôle de Mg proposé dans [16] est-il minimisé. Al_3Fe cathodique par rapport à la matrice favorise la FFC ainsi que les précipités à base de Cu. La présence de Si favorise l'apparition de particules $Al_{12}Si(Fe, Mn)_3$ et de dispersoïdes secondaires qui sont également des sites cathodiques. Mn a tendance à former des précipités Al_6Mn , légèrement cathodiques et c'est surtout l'appauvrissement de la matrice en cet élément qui la rend plus anodique. Le rôle de Pb qui migre à la surface et déstabilise la couche d'oxyde a pu être confirmé.

Le comportement complexe de la phase Al_2CuMg et la redéposition du Cu qui lui est associée a pu lui être clairement identifié. Il semble que chaque matériau possède un type de particules qui se comporte d'une manière similaire.

Dans 2090, la phase T_1 Al_2CuLi , anodique par rapport à la SDZ et à la matrice, semble être responsable de l'IGC. On suppose qu'elle devient cathodique après la dissolution de Li.

aussi identique à celui de la particule Al_2CuMg . Enfin, on explique l'IGC dans les alliages $AlMgSiCu$ par la redéposition du Cu contenu dans les particules Q et libéré par un milieu acide.

Cette revue bibliographique met en évidence le fait qu'il existe un ensemble de données descriptives très détaillées et précises sur les phénomènes de corrosion localisée dans les alliages d'aluminium industriels. Malgré la complexité de ces phénomènes liés à la complexité des microstructures, on se rend compte que la propagation de la corrosion microstructurale est la plupart du temps conditionnée par le couplage galvanique entre les différentes phases du matériau et par l'établissement d'une corrosion bimétallique.

En vue de la prédiction de la corrosion microstructurale, il apparaît donc justifié de vouloir modéliser la corrosion bimétallique. Le chapitre suivant présente les principes théoriques de ce type de corrosion ainsi que, dans une seconde partie, les résultats déjà obtenus concernant sa modélisation. Enfin dans une troisième partie sont présentées les différentes techniques locales qui permettent d'obtenir des données expérimentales, utilisées comme données d'entrée et de validation du modèle.

4 Références

- [1]M. C. Reboul, T. J. Warner, H. Mayet, B. Baroux, Corrosion Reviews 15 (1997) 471-496
- [2]T. Hagyard, J. Williams, Trans. Faraday Soc. 57 (1961) 2295-2298.
- [3]E. M. Cafferty, Corrosion Science 45 (2003) 1421-1438.
- [4]D. D. MacDonald, J. Electrochem. Soc. 139 (1992) 3434-3450.
- [5]J. O. M. Bockris, Y. Kang, J. Solid State Electrochem. 1 (1997) 17-35.
- [6]T. H. Nguyen, R. T. Foley, J. Electrochem. Soc. 127 (1980) 2563-2566.
- [7]C. Vargel, Corrosion De L'aluminium, Dunod, Paris, 1999.
- [8]S. J. Ketcham, I. S. Shaffer, Exfoliation Corrosion of Aluminum Alloys, in: ASTM (Ed.) Localized Corrosion - Cause of Metal Failure, 1972, pp. 3-16.
- [9]E. A. G. Liddiard, J. A. Whitaker, H. K. Farmery, JIMEA 89 (1961) 377-384.
- [10]H. Leth-Olsen, K. Nisancioglu, Corros. Sci. 40 (1998) 1179-1194.
- [11]H. Leth-Olsen, K. Nisancioglu, Corros. Sci. 40 (1998) 1195-1214.
- [12]A. Afseth, J. H. Nordlien, G. M. Scamans, K. Nisancioglu, Corros. Sci. 43 (2001) 2359-2377.
- [13]R. Ambat, R. K. Prasad, E. S. Dwarakadasa, Corros. Sci. 37 (1995) 1253-1265.
- [14]H. Leth-Olsen, J. H. Nordlien, K. Nisancioglu, Corros. Sci. 40 (1998) 2051-2063.
- [15]Y. W. Keung, J. H. Nordlien, K. Nisancioglu, J. Electrochem. Soc. 148 (2001) B497-B503.
- [16]K. Shimizu, G. M. Brown, K. Kobayashi, P. Skeldon, G. E. Thompson, G. C. Wood, Corros. Sci. 40 (1998) 557-575.
- [17]J. T. B. Gundersen, A. Aytaç, S. Ono, J. H. Nordlien, K. Nisancioglu, Corros. Sci. 46 (2004) 265-283.
- [18]A. Afseth, J. H. Nordlien, G. M. Scamans, K. Nisancioglu, Corros. Sci. 43 (2001) 2093-2109.
- [19]A. Afseth, J. H. Nordlien, G. M. Scamans, K. Nisancioglu, Corros. Sci. 44 (2002) 2491-2506.
- [20]A. Afseth, J. H. Nordlien, G. M. Scamans, K. Nisancioglu, Corros. Sci. 44 (2002) 145-162.
- [21]M. Fishkis, J. C. Lin, Wear 206 (1997) 156-170.
- [22]I. Lindseth, G. Pettersen, J. H. Nordlien, S. J. Andersen, J. C. Walmsley, A. Bardal, Preparation of Tem Specimens from Aluminium Surfaces : Methods and Applications, in: H. Terryn (Ed.) Aluminium Surface Science And Technology, Manchester, 2000.
- [23]G. Buytaert, B. Kernig, B. Grzempa, H. J. Engelmann, E. Zschech, H. Terryn, The Fib/Tem Method for the Characterisation of Rolled Al Surfaces, in: H. Terryn (Ed.) Aluminium Surface Science And Technology, Bruxelles, 2003.
- [24]K. Shimizu, G. M. Brown, K. Kobayashi, P. Skeldon, G. E. Thompson, G. C. Wood, Corros. Sci. 40 (1998) 1049 - 1072.
- [25]M. F. D. Silva, K. Shimizu, K. Kobayashi, P. Skeldon, G. E. Thompson, G. C. Wood, Corros. Sci. 37 (1995) 1511-1514.

- [26]C. Blanc, G. Mankowski, Corros. Sci. 39 (1997) 949-959.
- [27]C. Blanc, G. Mankowski, Corros. Sci. 40 (1998) 411-429.
- [28]V. Guillaumin, G. Mankowski, Corros. Sci. 41 (1999) 421-438.
- [29]V. Guillaumin, G. Mankowski, Corros. Sci. 42 (2000) 105-125.
- [30]V. Guillaumin, G. Mankowski, Corrosion 56 (2000) 12-23.
- [31]R. G. Buchheit, J. P. Moran, G. E. Stoner, Corrosion 50 (1994) 120 -130.
- [32]R. G. Buchheit, J. P. Moran, G. E. Stoner, Corrosion 46 (1990) 610 - 617.
- [33]R. G. Buchheit, F. D. Wall, G. E. Stoner, J. P. Moran, Corrosion 51 (1995) 417 - 428.
- [34]B. J. Connolly, J. R. Scully, Corrosion 61 (2005) 1145 - 1166.
- [35]M. Elboujdaini, E. Ghali, R. G. Barradas, M. Girgis, Corros. Sci. 30 (1990) 855-867.
- [36]W. Zhang, G. S. Frankel, Electrochimica Acta 48 (2003) 1193-1210.
- [37]P. S. Pao, C. R. Feng, S. J. Gill, Corrosion 56 (2000) 1022-1031.
- [38]Q. Meng, G. S. Frankel, J. Electrochem. Soc. 151 (2004) B271-B283.
- [39]T. Ramgopal, P. I. Gouma, G. S. Frankel, Corrosion 58 (2002) 687-697.
- [40]S. Maitra, G. C. English, Met. Trans 12A (1981) 535-541.
- [41]Z. Zhao, G. S. Frankel, Corros. Sci. 46 (2007) 3064-3088.
- [42]Z. Zhao, G. S. Frankel, Corros. Sci. 49 (2007) 3089-3111.
- [43]C. J. Newton, N. J. H. Holroyd, Time-Lapse Video Techniques in the Corrosion Techniques of Aluminum Alloys, in: V. S. Agarwala, G. M. Ugiansky (Eds.), New Methods for Corrosion Testing of Aluminum Alloys, ASTM, Philadelphia, 1992, pp. 153-179.
- [44]C. M. Liao, J. M. Olive, M. Gao, R. P. Wei, Corrosion 54 (1998) 451-458.
- [45]T. D. Burleigh, E. Ludwiczak, R. A. Petri, Corrosion 51 (1995) 50-55.
- [46]C. Blanc, Y. Roques, G. Mankowski, Corros. Sci. 40 (1998) 1019-1035.
- [47]P. M. Aziz, H. P. Godard, J. Ind. Eng. Chem. 44 (1952) 1791-1795
- [48]G. Svenningsen, J. E. Lein, A. Bjorgum, Y. YU, J. Walmsley, J. H. Nordlien, K. Nisancioglu, Intergranular Corrosion and Grain Boundary Microstructure of Extruded Aa6005 Aluminium, in: H. Terryn (Ed.) Aluminium Surface Science And Technology, Bruxelles, 2003.
- [49]A. Afseth, J. H. Nordlien, G. M. Scamans, K. Nisancioglu, Corros. Sci. 44 (2002) 2529-2542.
- [50]A. Afseth, J. H. Nordlien, G. M. Scamans, K. Nisancioglu, Corros. Sci. 44 (2002) 2543-2559.
- [51]O. Seri, Corros. Sci. 36 (1994) 1789-1903.
- [52]R. G. Buchheit, R. P. Grant, P. F. Hlava, B. McKenzie, G. L. Zender, J. Electrochem. Soc. 144 (1997) 2621.
- [53]R. G. Buchheit, M. A. Martinez, L. P. Montes, J. Electrochem. Soc. 147 (2000) 119-124.
- [54]R. G. Buchheit, L. P. Montes, M. A. Martinez, J. Michael, P. F. Hlava, J. Electrochem. Soc. 146 (1999) 4424-4428.
- [55]N. Dimitrov, J. A. Mann, M. Vukmirovic, K. Sieradzki, J. Electrochem. Soc. 147 (2000) 3283-3285.
- [56]M. B. Vukmirovic, N. Dimitrov, K. Sieradzki, J. Electrochem. Soc. 149 (2002) B428-B429.
- [57]R. G. Buchheit, J. Electrochem. Soc. 142 (1995) 3994-3996.
- [58]P. Campestrini, 2002, Technische Universiteit Delft
- [59]S. G. Corcoran, K. Sieradzki, J. Electrochem. Soc. 139 (1992) 1568-1573.
- [60]R. G. Buchheit, R. K. Boger, Cu-Redistribution and Surface Enrichment Due to Dissolution of Al-Cu Alloys, in: G. S. Frankel, J. R. Scully (Eds.), Localized Corrosion, NACE International, Houston, 2001.
- [61]Y. Kim, R. G. Buchheit, Electrochimica Acta 52 (2007) 2437-2446.
- [62]C. Blanc, A. Freulon, M. C. Lafont, Y. Kihn, G. Mankowski, Corros. Sci. 48 (2006) 3838-3851.
- [63]C. Kumai, J. Kusinski, G. Thomas, T. M. Devine, Corrosion 45 (1989) 294-302.
- [64]T. Ramgopal, P. Schmutz, G. S. Frankel, J. Electrochem. Soc. 148 (2001) B348-B356.
- [65]S. Garcia-Vergara, F. Colin, P. Skeldon, G. E. Thompson, P. Bailey, T. C. Q. Noakes, H. Habazaki, K. Shimizu, J. Electrochem. Soc. 151 (2004) B16-B21.
- [66]T. Ramgopal, G. S. Frankel, Corrosion 57 (2001) 702-711.
- [67]G. Svenningsen, M. H. Larsen, J. C. Walmsley, J. H. Nordlien, K. Nisancioglu, Corros. Sci. 48 (2006) 226-242.
- [68]G. Svenningsen, M. H. Larsen, J. C. Walmsley, J. H. Nordlien, K. Nisancioglu, Corros. Sci. 48 (2006) 1528-1543.
- [69]G. Svenningsen, M. H. Larsen, J. C. Walmsley, J. H. Nordlien, K. Nisancioglu, Corros. Sci. 48 (2006) 3969-3987.

CHAPITRE 2

Corrosion bimétallique et couplage galvanique : description et simulation

1 Le phénomène de corrosion bimétallique

1.1 Description élémentaire d'un processus galvanique (Diagramme d'Evans)

La relation qui domine la corrosion galvanique est la loi suivante :

$$I_a = I_c \quad (2)$$

$$\text{Soit} \quad j_a \cdot S_a = j_c \cdot S_c \quad (3)$$

I , j et S respectivement le courant, la densité de courant et la surface.

Un ingénieur cherchera à minimiser j_a , et donc à minimiser le rapport S_c/S_a , c'est-à-dire à avoir un système pour lequel l'anode est grande et la cathode petite. En effet, dans cette configuration, la détérioration du matériau anodique par corrosion galvanique sera minimisée et donc la structure aura une durée de vie plus élevée et des coûts de maintenance et d'entretien moindres.

Le chercheur qui veut étudier la corrosion galvanique se dotera d'un système pour lequel l'anode est petite et la cathode grande. En effet, les courants galvaniques étant maximisés, ils seront plus faciles à détecter, les données seront plus faciles à reproduire et les conclusions phénoménologiques plus sûres.

De plus, dans le cadre de l'étude de la corrosion microstructurale, nous montrerons dans la suite que la théorie de la corrosion galvanique et notamment les notions de potentiels mixtes doivent prendre en compte la répartition surfacique des éléments du couple bimétallique concernés.

1.2 Description de la corrosion bimétallique [1]

Soit une électrode composée de deux matériaux différents (par exemple du Zn qui comprend des impuretés de Cu), qui occupent respectivement les fractions surfaciques q_1 et q_2 .

Dans la figure suivante (Cf Figure 10), les densités de courant $i.q_1$ à la surface de Zn et $i.q_2$ à la surface de Cu sont tracées en fonction du potentiel. i est la densité de courant globale.

Le courant $i.q_2$ est le courant à la surface du Zn et $i.q_1$ celui à la surface du Cu pour une électrode de 1 cm^2 (i est en A/cm^2). $i_1(\epsilon)$ est la somme de deux courants partiels dus aux réactions cathodique (réduction du proton) et anodique (oxydation du métal) qui se produisent à la surface de Zn. Le potentiel pris à la surface de Zn est le potentiel mixte $\epsilon_{M,1}$ puisque les deux réactions peuvent se produire. A la surface de

Cu, seule la réaction de réduction de H^+ peut se produire, le potentiel pris par Cu est ϵ_{0,H_2} .

Or, puisque Cu et Zn sont en contact, ils doivent être au même potentiel ce qui n'est possible que par la circulation d'un courant anodique pour Zn et cathodique pour Cu, le courant local i_L .

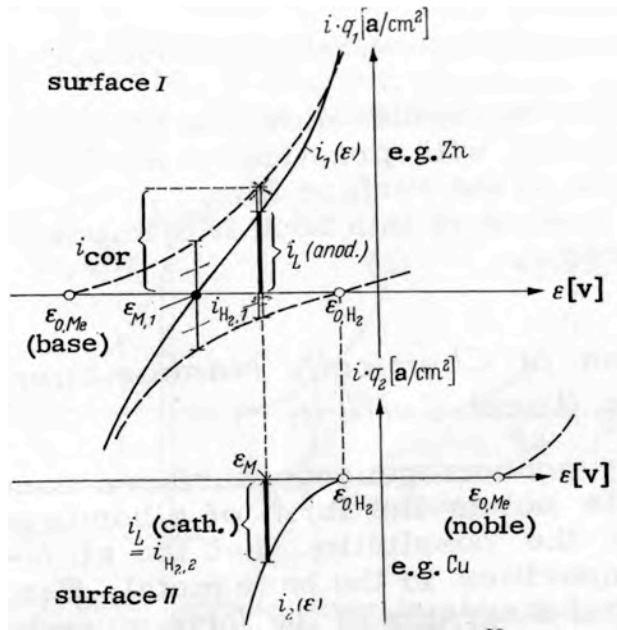


Figure 10 : Corrosion d'une surface bimétallique [1]

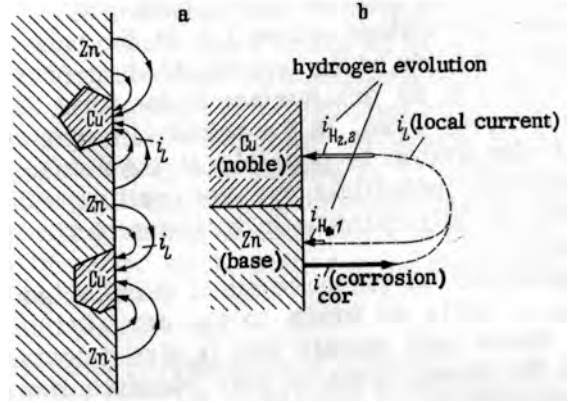


Figure 9 : Illustration du courant local [1]

Le potentiel pris par l'électrode est un potentiel mixte ε_M pour lequel circule au niveau de Cu un courant purement cathodique de réduction du proton $i_2 = i_L$ et au niveau de Zn un courant global qui est la somme des courants partiels de réduction du proton et d'oxydation de Zn.

$$i_2(\varepsilon_M) = -i_1(\varepsilon_M) = i_{cor} + i_{H_2,1} = |i_L| \quad (4)$$

On remarque que le couplage entre Zn et Cu fait augmenter le courant d'oxydation de Zn puisque de la valeur qu'il a au potentiel $\varepsilon_{M,1}$ il passe pour le potentiel ε_M à une valeur i_{cor} (Cf Figure 10). Le couplage galvanique a donc pour effet de déplacer le potentiel du métal le plus actif vers des potentiels plus positifs, ce qui augmente la cinétique des réactions anodiques et diminue les cinétiques des réactions cathodiques.

Le potentiel du métal le plus noble est déplacé vers les potentiels plus négatifs, ce qui diminue la cinétique des réactions anodiques et augmente les cinétiques cathodiques.

Il n'est donc pas systématique qu'à la surface du métal le moins noble, il n'y ait pas de courant de réduction et qu'à la surface du métal le plus noble il n'y ait pas de courant d'oxydation.

Cela dépend de la caractéristique électrochimique de corrosion du métal seul dans le milieu approprié.

Dans l'exemple précédent, le courant que l'on mesurerait avec un ZRA par exemple (Cf. Figure 9 : i_L) serait inférieur au courant de dissolution réel de l'anode (Cf. Figure 9 : i_{cor}) car on ne prendrait pas en compte le courant local de réduction au niveau de l'anode : $i_{H_2,1}$

1.3 Nombre de Wagner [2]

Ce paramètre est le rapport entre la résistance interfaciale ou de polarisation, nommée dans [3] résistance cinétique, et la résistance à la conduction de l'électrolyte située entre l'anode et la cathode, nommée résistance ohmique.

$$W = \frac{R_{\text{cinétique}}}{R_{\text{ohmique}}} \quad (5)$$

Ce paramètre peut être appliqué à une distribution de courants primaire, secondaire ou tertiaire.

Dans le premier cas on considère uniquement la conductivité de la solution K et une longueur L caractéristique du système.

$$W = \frac{K}{L} \quad (6)$$

Pour des distributions de courant secondaire (linéaire, Tafel) ou tertiaire (diffusion), les conditions de polarisation sont envisagées grâce à la relation suivante :

$$W = \frac{K}{L} \left(\frac{dE}{di} \right)_{i_{avg}} \quad (7)$$

avec dE/di la pente de la courbe de polarisation à l'état stationnaire, c'est-à-dire en fait, la résistance de polarisation R_p . i_{avg} représente le courant moyen pour lequel la résistance de polarisation est calculée.

Lors des changements d'échelle, ce nombre, pour décrire le même système, doit être constant. On définit aussi le paramètre de Wagner, qui est le nombre de Wagner multiplié par la longueur caractéristique du système.

Le tableau suivant [3] résume les valeurs du nombre de Wagner en fonction des régimes de distributions de courant, c'est-à-dire de la relation surtension-courant aux électrodes.

Current Distribution	Overpotential-Current Relationship	Polarization Resistance Term	Wagner Number
Primary	K/L
Secondary	$E = Bi$ (linear)	B	KB/L
Secondary	$E = B' \ln(i/i_0)$ (Tafel)	B'/i	KB'/iL
Tertiary	$E = -RT/nF \ln(1 - i/i_1)$ (diffusion)	$RT/nF l/(i_1 - i)$	$KRT/nF(i_1 - i)L$

Tableau 1 : Détermination du nombre de Wagner [3]

Une faible valeur de ce nombre caractérise ce que *Waber* [4] appelle un comportement galvanique « macroscopique » dans lequel les densités de courant varient beaucoup au-dessus de la surface de l'électrode. A l'inverse les valeurs élevées du paramètre de Wagner définissent un comportement « microscopique » pour lequel les densités de courants sont plutôt uniformes au-dessus de l'électrode.

D'après la relation décrite ci-dessus, on voit que dans le cas d'un courant limité par la diffusion, on a un nombre de Wagner élevé.

1.4 Caractéristiques importantes des phénomènes de corrosion bimétallique

4 facteurs importants sont à prendre en compte dans la corrosion bimétallique [5] :

- La force électromotrice c'est-à-dire la différence des potentiels de corrosion des métaux A et B.

Les couples les plus susceptibles d'être mis en jeu dans l'établissement de la corrosion bimétallique sont les couples pour lesquels la différence de potentiel est la plus grande.

- La nature et les cinétiques des réactions de réduction et d'oxydation qui se produisent au niveau respectivement du métal le plus négatif et le plus positif, et qui conditionnent les vitesses de corrosion réelles tandis que la force électromotrice conditionne, elle, les réactions mises en jeu.
- Les surfaces relatives de l'anode et de la cathode qui vont également conditionner les vitesses de corrosion.
- La nature et la conductivité de l'électrolyte.

2 Simulation du couplage galvanique

Nous avons présenté dans la partie précédente le phénomène de corrosion bimétallique ainsi que le mécanisme du couplage galvanique. La partie suivante introduit les différentes façons de modéliser numériquement ce phénomène et compare les avantages et les inconvénients de chaque méthode de discrétisation. Par ailleurs une revue des principaux systèmes étudiés (principalement des systèmes aciers galvanisés/zinc et intermétallique noble dans un environnement actif pour les alliages d'aluminium) et des différentes méthodes expérimentales utilisées pour valider les résultats de la simulation est proposée. Ces techniques seront exposées de façon plus complète dans la partie 3 de ce chapitre.

2.1 Elements théoriques

2.1.1 Equations et conditions limites

Ces deux aspects sont les points clés de tout problème de simulation.

Pour calculer la distribution des courants et des potentiels dans un système discrétisé, une première approche consiste à résoudre l'équation de Laplace et à considérer que l'électrolyte est simplement un milieu résistif homogène et dans lequel il n'y a ni accumulation, ni création, ni disparition d'espèces. L'équation est la suivante :

$$\Delta\varphi = \nabla^2\varphi = 0 \quad (8)$$

La situation décrite ne prend pas en compte tous les phénomènes chimiques qui peuvent se produire et qui conditionnent l'intensité du couplage et notamment la limitation du courant par la diffusion du dioxygène, la formation des produits de corrosion liée à l'évolution du pH.

Les solutions de l'équation dépendent des conditions aux limites imposées au système et de sa géométrie. La résolution analytique est restreinte à des géométries simples et des conditions aux limites linéaires, alors que la plupart des systèmes électrochimiques est caractérisée par des conditions aux limites non-linéaires et des géométries complexes. Ce type de système nécessite donc l'utilisation de techniques numériques.

Les conditions aux limites, en électrochimie, sont classées en quatre catégories [6] :

- Les conditions de première espèce linéaires de type « Dirichlet » pour lesquelles un potentiel électrique constant est appliqué.
- Les conditions de seconde espèce linéaires de type « Neumann » pour lesquelles un flux constant, dans notre cas un courant, traverse une portion de la frontière. Il s'agit d'un courant appliqué (cas d'une protection cathodique) ou d'un courant issu de processus de diffusion.

- La combinaison des deux conditions précédentes donne lieu à ce qu'on appelle une condition mixte. Il s'agit du cas dans lequel le potentiel et le courant sont reliés par une loi linéaire.
- Enfin, les conditions de quatrième espèce pour lesquelles le courant et le potentiel sont reliés par une loi non-linéaire, typiquement une relation de Butler-Volmer.

Les techniques numériques utilisées pour résoudre l'équation de Laplace sont au nombre de trois : les différences finies, les éléments finis et les éléments frontières.

Elles reposent sur la discrétisation du système (Cf. Figure 11) [7] en nœuds ou en éléments et sur la résolution d'une version modifiée de l'équation de Laplace.

Dans le cas des différences finies, le domaine et ses limites sont discrétisés en nœuds, pour lesquels une version discrétisée de l'équation de Laplace est résolue.

Dans le cas de la méthode des éléments finis, le domaine et ses frontières sont discrétisés en éléments sur lesquels une version de l'équation transformée en produit interne est satisfaite en moyenne.

Enfin, dans le cas des éléments frontières, seule la surface externe du domaine est discrétisée.

Voyons maintenant l'utilité des techniques numériques.

Soit l'ensemble d'équations suivant défini sur un domaine Ω borné par une frontière Γ :

$$\mathfrak{S}(u_0) = b \text{ dans } \Omega \quad (9)$$

Où $\mathfrak{S}(\)$ est un opérateur quelconque (ex : $\nabla^2(\)$, $\frac{\partial}{\partial x}(\)$, ...)

Avec comme conditions aux limites (Cf. Fig. 11) :

$$S(u_0) = s \text{ sur } \Gamma_1 \quad (10)$$

$$G(u_0) = g \text{ sur } \Gamma_2 \quad (11)$$

u_0 est la solution exacte du problème, qui est impossible à trouver de façon analytique. La fonction u_0 peut être alors approximée par une fonction u constituée d'un ensemble de fonctions $\lambda_k(x)$ telle que :

$$u = \sum_{k=1}^n \alpha_k \lambda_k + \alpha_0 \quad (12)$$

α_0 est introduit pour satisfaire la partie non-homogène des conditions aux limites. α_k sont des coefficients indéterminés et les fonctions λ_k des fonctions de la coordonnée spatiale dans le domaine Ω linéairement indépendantes.

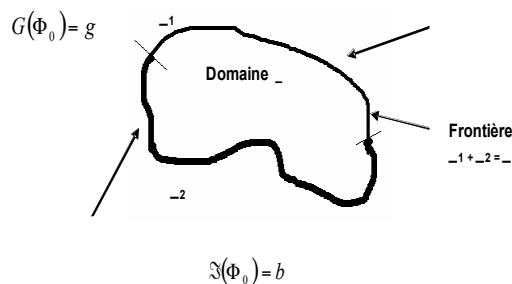


Figure 11 : Représentation générale d'un système [7]

On définit dans Ω la fonction résiduelle ou erreur R en substituant u à u_0 dans (9).

$$R = \mathfrak{S}(u_0) - b \neq 0 \quad (13)$$

Cette fonction est un vecteur.

De la même manière, on définit R_1 et R_2 les fonctions résiduelles sur les conditions aux limites dans le cas où u ne les satisfait pas toutes.

$$R_1 = S(u) - s \neq 0 \text{ sur } \Gamma_1 \quad (14)$$

$$R_2 = G(u) - g \neq 0 \text{ sur } \Gamma_2 \quad (15)$$

Le principal objectif des techniques numériques est de minimiser ces fonctions résiduelles. La façon dont ces résidus sont distribués dans le domaine et les frontières dépend des méthodes d'approximation utilisées.

Nous avons considéré une seconde approche basée sur la résolution de l'équation de Nernst-Planck qui décrit le flux d'une espèce par les termes de transport par convection, diffusion et migration. Ainsi la distribution secondaire de courant est calculée en fonction de l'évolution de la concentration des différentes espèces prises en compte. Cette seconde approche sera expliquée de façon plus complète dans le chapitre 4.

2.1.2 Comparaison des différentes méthodes

La première méthode utilisée pour résoudre l'équation de Laplace qui permet d'obtenir les distributions des potentiels et des courants est la méthode des différences finies. Une des premières applications historiques est le calcul de la distribution de potentiels due à des défauts de dorures sur un substrat métallique [8]. Ces défauts entraînent un couplage galvanique entre le dépôt et le substrat. Il a été montré que la mesure du potentiel de corrosion du couple permet théoriquement d'extraire le rapport de surface des deux métaux. De plus, la méthode des différences finies a été utilisée pour calculer la distribution de potentiel et de courant dans le cas d'un couplage galvanique zinc-cuivre [9]. Les calculs ont été validés expérimentalement par des mesures par micro-électrode. Enfin, elle fut utilisée par *G. Denuault* [10] pour simuler les champs diffusionnels d'espèces électroactives à travers les pores de certains matériaux.

La méthode des éléments finis a été utilisée la première fois par *Alkire* [11], et, du fait des avantages qu'elle présente par rapport à la méthode des différences finies et qui seront présentés par la suite, elle est rapidement devenue la méthode la plus utilisée. Un cas historique est l'étude du polissage par voie électrochimique d'anode en cuivre à profil triangulaire sous courant primaire [12] puis secondaire et tertiaire [13]. L'influence de paramètres tels que la géométrie de la cellule et de l'électrode (angle et hauteur du triangle) a été étudiée. La bonne corrélation entre calcul et expérience a permis de déterminer les conditions optimales d'électropolissage.

J.W. Fu [14] a été le premier à appliquer cette méthode à des problèmes de corrosion galvanique. Le système étudié était un disque de graphite entouré d'anneaux de cuivre. Par ailleurs, elle fut utilisée pour déterminer l'emplacement d'anodes sacrificielles en zinc dans des réservoirs de bateau contenant de l'eau de mer pour les protéger de la corrosion [6, 15, 16].

Morris [17, 18] a utilisé un maillage tridimensionnel pour calculer de façon plus réaliste la distribution de potentiel à la surface d'électrodes hétérogènes.

Par ailleurs, il présente dans [19] un résultat important : la dépendance entre le périmètre de contact anode-cathode et le courant de couplage. On voit dans la Figure 12 que le courant de couplage, pour une hauteur d'électrolyte et des surfaces anode/cathode identiques, augmente avec le périmètre.

J_A et J_C sont des paramètres adimensionnels qui sont égaux

respectivement à : $\frac{i_0^A Fl}{\alpha RT}$ et $\frac{i_0^C Fl}{\alpha RT}$.

i_0^A et i_0^C sont respectivement les courants d'échange propres à l'anode et à la cathode, l la longueur caractéristique du système, à savoir le rayon des îlots anodiques utilisés dans la configuration et α un coefficient égal à e^n , n étant le nombre d'électrons mis en jeu. F , R , et T ont leur signification habituelle.

Les auteurs utilisent comme conditions frontières une version linéarisée de l'équation de Butler-Volmer, qui, en faisant l'hypothèse que la somme des coefficients de transferts anodiques et cathodiques sont pour chaque électrode égaux à 1, permet d'être réduite sous la forme :

$$-\frac{\partial \Phi}{\partial Z} = J_A(\Phi - V_A) \text{ pour l'anode et } -\frac{\partial \Phi}{\partial Z} = J_C(\Phi - V_C) \text{ pour la cathode.}$$

$-\frac{\partial \Phi}{\partial Z}$ est le gradient de potentiel selon Z (hauteur d'électrolyte) et V_A et V_C sont égaux respectivement à

$$\frac{n_a F}{RT} v_A \text{ et } \frac{n_c F}{RT} v_C.$$

v_A et v_C sont les potentiels de corrosion anodiques et cathodiques, n_a et n_c les électrons mis en jeu dans les réactions anodiques et cathodiques. L'auteur indique que les paramètres de polarisation linéaires sont identiques.

Enfin, un exemple de modèle 3-D a été proposé pour la simulation de la corrosion du fer par aération différentielle, influencée par l'activité de microorganismes aérobies [20]. La condition à la frontière anodique est une relation i - E complexe qui prend en compte la transition active-passive de la courbe de polarisation du Fe ainsi que la présence du potentiel de piqure, qui dépend du pH. Thébault [21] a modélisé l'évolution des différentes espèces au cours de la corrosion sur la tranche d'un acier avec un plaquage de Zn. Il a pu retrouver les résultats expérimentaux obtenus par SVET (Cf. Partie 3.1.3. de ce chapitre) et prévoir la formation du film qui inhibe la réduction cathodique et donc le couplage.

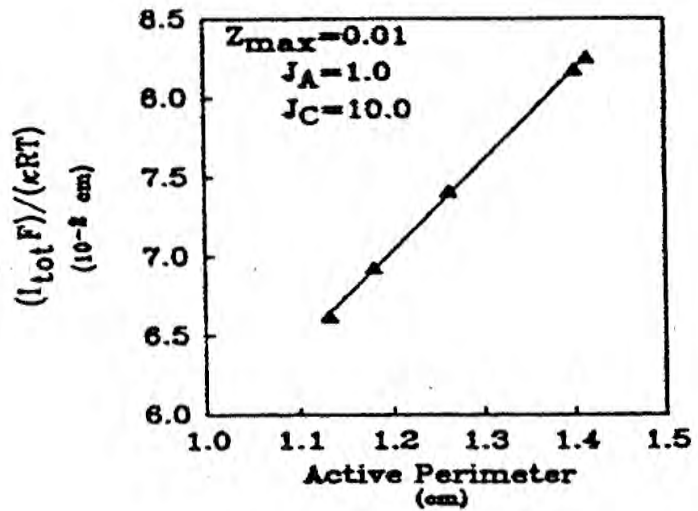


Figure 12 : Effet du périmètre actif sur le courant de corrosion moyen [19]

La troisième méthode, celle des éléments frontières a été utilisée pour étudier des phénomènes d'électrodéposition en distribution de courant tertiaire [22], de polissage électrochimique [23], de corrosion galvanique de façon bi [24] et tri dimensionnelle [25] et enfin de microgravure électrochimique [26]. La principale différence de cette méthode par rapport à celle des éléments finis est qu'elle peut être mise en oeuvre lorsque le domaine est infini [27], ce qui fait d'elle la méthode *ad hoc* pour les problèmes de protection cathodique dans les cas de structures offshore, coques de bateau ou pipeline [28-30]. Enfin d'autres méthodes existent dans la littérature qui sont soit dérivées des méthodes précédentes [31] ou soit totalement distinctes (méthodes des points sources, collocation orthogonale [32]).

Toutefois, les plus utilisées sont celles qui ont été présentées ici et dont nous allons exposer maintenant les différents avantages et inconvénients. On peut noter qu'il existe dans la littérature deux articles récapitulatifs [33, 34] qui résument des exemples concrets d'application ainsi qu'un historique de l'utilisation de ces méthodes dans le domaine de la corrosion. Une discussion est également proposée.

La méthode des différences finies est la plus élémentaire et la plus facile à mettre en oeuvre. Elle occupe moins d'espace mémoire dans l'ordinateur mais l'obtention de la solution prend plus de temps. On ne peut l'utiliser pour décrire des frontières courbes, irrégulières ou obliques et on ne peut imposer un pas de maillage variable.

La méthode des éléments finis, elle, permet :

- D'utiliser un maillage de taille variable, fin dans les zones à forte activité et grossier dans les zones à faible activité
- D'utiliser des fonctions d'interpolation qui permettent de décrire des variations courant-potentiel non-linéaires sur les éléments
- On peut décrire des frontières courbes, irrégulières avec une grande précision.
- Le domaine peut être inhomogène ou isotrope.

Par ailleurs, *Vankeerberghen* a montré dans [35], que la méthode par éléments finis permet de prendre en compte les termes de transport dans la résolution.

En ce qui concerne la méthode des éléments frontières (B.E.M.) elle conserve les mêmes avantages que la méthode des éléments finis et permet en plus de résoudre des problèmes en milieu infini. Le fait que ce soit la frontière du domaine et non pas le domaine entier qui nécessite d'être discrétisée rend le calcul moins lourd. Toutefois, cela suppose que l'électrolyte est isotrope et homogène, ce qui limite les domaines d'application de la méthode. On peut surmonter cette limitation en divisant le domaine en plusieurs sous-domaines mais dans ce cas, pour des raisons de simplicité, il vaut mieux revenir à la méthode par éléments finis.

2.2 Application des méthodes numériques à la modélisation du couplage galvanique dans les alliages d'aluminium.

Peu de travaux concernent l'application des méthodes numériques à la simulation du couplage galvanique dans les alliages d'aluminium, du fait vraisemblablement de la lenteur des cinétiques de corrosion en situation de couplage.

Par ailleurs peu de travaux se sont attachés à vérifier expérimentalement les résultats donnés par les calculs.

Bucaille [7, 36] utilise une méthode à éléments frontières (BEM) pour simuler le couplage entre une solution solide Al-4%Cu et de l'aluminium pur.

La vérification est effectuée par une mesure de profondeur de corrosion par profilométrie laser sur un échantillon bimétallique aux phases macroscopiques ($L_{\text{anode}} = L_{\text{cathode}} = 5\text{mm}$) laissé pendant des temps variables en corrosion libre dans une cellule à écoulement pour laquelle la vitesse de l'électrolyte qui circule est contrôlée. Ceci permet son renouvellement ainsi que l'enlèvement des produits de corrosion. Les conditions aux frontières sont, pour chacun des deux matériaux, une loi de Tafel modifiée, tirée des travaux de *Yeum et Devereux* [37], qui permet de reproduire la courbe expérimentale :

$$i = e^{\left(\frac{V-V_a}{b_a}\right)} e^{\left(\frac{-iAR_a}{b_a}\right)} - \left(1 - \frac{i}{i_c^d}\right) e^{\left(\frac{-(V-V_c)}{b_c}\right)} e^{\left(\frac{-iAR_c}{b_c}\right)} \quad (16)$$

Avec :

b_a, b_c coefficients de Tafel anodique et cathodique en mV

R_a et R_c chutes ohmiques anodique et cathodique en $\text{m}\Omega/\text{cm}^2$

V_a et V_c coefficients de Yeum-Devereux anodique et cathodique

A : surface de l'électrode en cm^2

V : potentiel en mV

i : courant net en A/cm^2

Yeum et Devereux [37] proposent plusieurs équations modèles suivant le type de comportement du système lors de la polarisation : contrôle par transfert électronique, par transfert de masse, présence d'une chute ohmique.

Dans le cas de la solution solide, le tracé voltampérométrique en milieu NaCl N/5 et 0.3% H_2O_2 montre que le courant cathodique est limité par la diffusion du dioxygène (malgré l'ajout de peroxyde d'oxygène) tandis que le comportement de la phase anodique est du type Tafel aux faibles surtensions. Aux fortes surtensions, la non-linéarité (dans une échelle logarithmique) est modifiée par la chute ohmique (Cf Figure 13).

Le terme $\left(1 - \frac{i}{i_c^d}\right)$ sert à représenter la limitation par la diffusion en dioxygène.

Un programme itératif est nécessaire pour la détermination des différents paramètres.

Dans le cas de la phase active, c'est-à-dire l'aluminium pur, la courbe grâce à laquelle l'obtention des paramètres est possible n'est pas la courbe tracée expérimentalement mais une courbe semi-empirique obtenue grâce à la relation suivante que *Bucaille* dit avoir extraite des travaux de *Mansfeld* [38] et selon laquelle le courant total dans le cas d'une électrode bimétallique polarisée est la somme de la contribution de chaque phase. En d'autres termes, pour le système Al4%Cu/Al :

$$i_{Al4\%Cu/Al} = i_{Al} * B + i_{Al-4\%Cu} * (1-B) \quad (17)$$

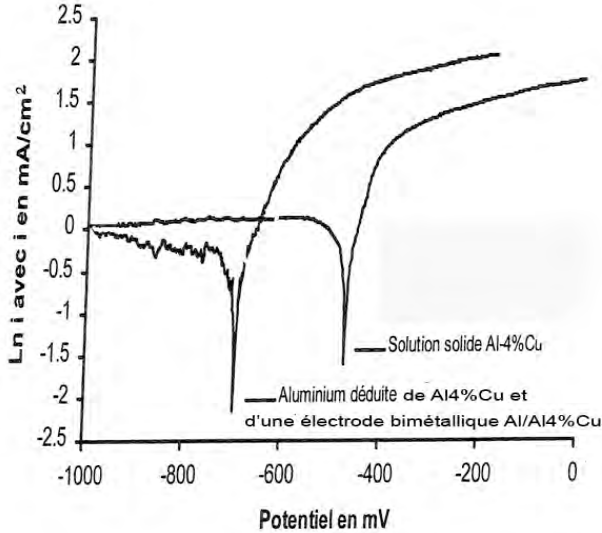


Figure 13: Courbes de polarisation système Al-Al4%Cu dans NaCl N/5 et 0.3% H2O2 [7]

avec B le pourcentage surfacique de la phase Al.

i_{Al} : la contribution de l'aluminium au courant total
 $i_{Al-4\%Cu}$: la contribution de la solution solide au courant total.

Cette relation sera utilisée de la même façon dans notre cas pour accéder aux données cinétiques propres aux intermétalliques. Nous verrons les limites de l'utilisation de cette relation.

A noter que *Bucaille* utilise comme courbe relative à l'électrode Al/Al-4%Cu, une courbe tracée sur le matériau après 14h de corrosion libre, temps pour lequel il considère que l'électrode de l'aluminium a un comportement en corrosion réaliste, c'est à dire stationnaire.

La branche cathodique de la courbe propre à l'aluminium montre également un courant limité par le transport de masse et un comportement anodique de type Tafel.

La Figure 14 montre les résultats obtenus pour un essai à 63h. On voit une bonne adéquation entre les profils simulés et expérimentaux, nonobstant les irrégularités de corrosion mises en évidence par profilométries et qui ne sont pas prévues par le modèle.

Une autre mesure de profilométrie sur un échantillon laissé pendant 48 h dans l'électrolyte (Cf. Figure 15) montre que la cathode est le siège d'un courant anodique.

La distribution du potentiel à la surface du système prévue par la simulation montre qu'il est globalement proche du potentiel réversible de l'aluminium pur, ce qui prouve que le contrôle du couplage est cathodique.

Par ailleurs les résultats de la Figure 14 et de la Figure 15 montrent que le courant anodique est maximal à l'interface anode/cathode, ce qui correspond aux résultats vieux de 30 ans de *McCafferty*

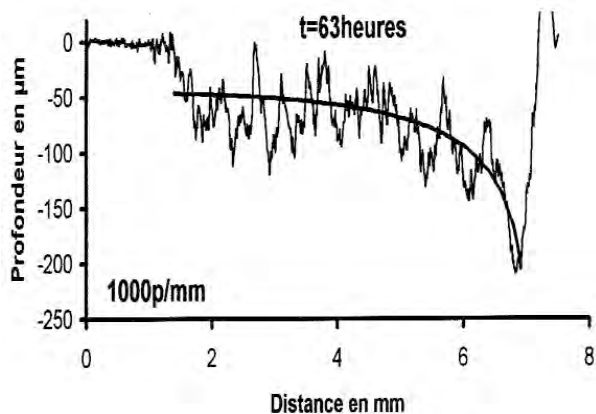


Figure 14 : Comparaison entre profils de corrosion simulés par BEM et expérimentaux dans NaCl N/5 et 0.3% H2O2 sur Al dans Al/Al4%Cu [7]

obtenus par calcul analytique [39] et à ceux de *Bardal* obtenus par la méthode des éléments frontières [24].

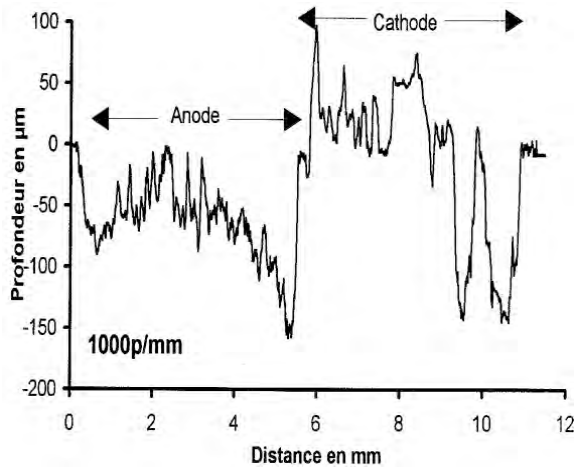


Figure 15 : Profil de corrosion après un temps de séjour de 4h dans NaCl N/5+0.3% H₂O₂. (Anode : Al ; Cathode : Al4%Cu) obtenu par profilométrie laser [7]

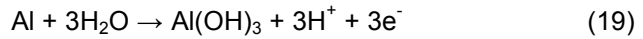
Les travaux de *Bucaille* constituent donc une vérification de la méthode proposée par *Yeum et Devereux* [37] pour la simulation du couplage dans le cas de comportement électrochimique complexe comme c'est le cas des alliages d'aluminium. La seule difficulté de cette méthode est le développement d'un programme itératif pour le calcul des paramètres. Toutefois dans le cas d'un essai de corrosion réelle, l'électrolyte est au repos et les produits de corrosion qui s'accumulent changent les cinétiques de corrosion en fonction du temps. D'où l'intérêt de pouvoir décrire l'évolution de la chimie et notamment du pH au cours du couplage.

Smyrl et Alodan [40, 41] ont simulé l'augmentation du pH au-dessus d'une particule intermétallique cathodique vis-à-vis de son environnement, comme c'est le cas pour les particules de type Al-Cu-Fe-Mn et Al-Cu contenues dans les alliages 2024. Le courant de couplage galvanique est limité par le transport par diffusion de O₂ qui est la seule espèce réduite à la cathode en milieu neutre, dans un électrolyte support suffisamment chargé pour rendre les effets de champ électrique négligeables.

Les réactions chimiques prises en compte sont la réduction du dioxygène au niveau de la cathode :



Et la production d'Al(OH)₃ au niveau de la matrice d'aluminium anodique :



Les conditions de concentration au niveau de la cathode sont les suivantes :

$$C_{O_2} = C_{O_2}^{bulk} \quad (20)$$

$$z, r \rightarrow \infty$$

$$C_{O_2} = 0 \quad (21)$$

$$z = 0$$

La direction z étant la direction normale à la particule et r la direction radiale.

Par ailleurs l'hypothèse des conditions stationnaires implique que :

$$\nabla^2 C_{O_2} = 0 \quad (22)$$

Ce qui permet de calculer le flux d'oxygène réduit à la cathode i_{O_2} et donc le courant cathodique.

Le gradient de concentration en OH⁻ au-dessus de la cathode s'écrit :

$$\frac{\partial c_{OH^-}}{\partial z} = \frac{i_{O_2}}{FD_{OH^-}} \quad (23)$$

De la même façon, le gradient de concentration en H⁺ au-dessus de l'anode s'écrit :

$$\frac{\partial c_{H^+}}{\partial z} = \frac{i_{O_2}}{FD_{H^+}} \quad (24)$$

Enfin, l'électroneutralité et la conservation de la masse sont respectées grâce à l'introduction de l'autoprotolyse de l'eau.

Les résultats sont décrits pour un pH de départ de 4 et de 7 (Cf. Figure 16 et Figure 17). La cathode a un rayon de 10 μm .

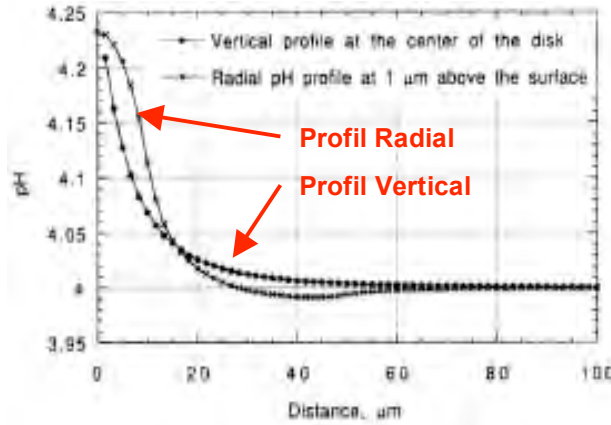


Figure 16 : Profil pH obtenu par simulation au-dessus d'une particule et de la matrice pour un pH initial de 4 (Cathode : 0 à 10 μm ; Anode : 10 à 50 μm) [41]

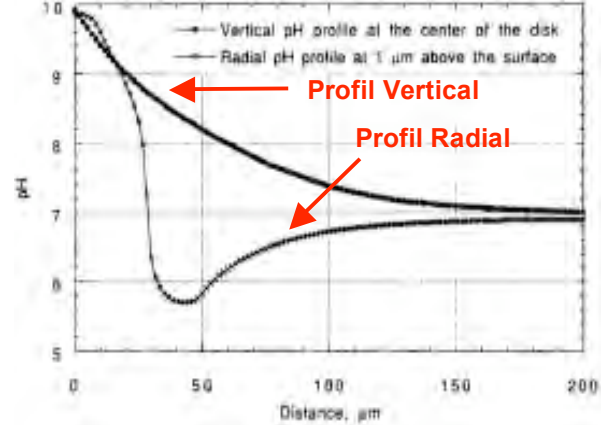


Figure 17 : Profil pH au-dessus d'une particule et de la matrice pour un pH initial de 7 (Cathode : 0 à 10 μm ; Anode : 10 à 50 μm) [41]

On voit que l'alcalinisation est plus forte dans le cas d'une solution neutre (Cf Figure 17) et que celle-ci se développe au niveau de la matrice ce qui explique son attaque et le dépôt de produit de corrosion autour de la particule. On voit également sur la Figure 17 une acidification du milieu pour une distance de 30 μm qui est due à la production d' H^+ via la réaction (18). Les résultats à pH 4 (Cf. Figure 16) confirment les observations faites grâce au CLSM (Cf.3.2.1 p 63) puisque l'alcalinisation, très faible, est confinée au-dessus de la particule et favoriserait la dissolution de Mg.

Schneider et al. [42] ont aussi modélisé l'évolution du pH au-dessus d'une particule intermétallique cathodique par rapport à la matrice. Les réactions considérées sont identiques à celles précédemment utilisées mais leurs cinétiques ne sont pas comme dans [40, 41] liées à la diffusion d' O_2 dans une couche de diffusion. La simulation de *Schneider* est basée sur la résolution de la deuxième loi de Fick (Cf. Equation 25), tandis qu'*Alodan et Smyrl* considèrent qu'ils sont dans des conditions stationnaires.

Cette deuxième loi de Fick s'écrit dans les conditions du calcul :

$$\frac{\partial c}{\partial T} = \frac{\partial^2 c}{\partial R^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial Z^2} \quad (25)$$

Avec : $T = Dt/a^2$ (t le temps, D le coefficient de diffusion de l'espèce considérée et a le rayon de la particule)

$R=r/a$ (r la longueur parallèle à la surface de la particule)

$Z=z/a$ (z la hauteur d'électrolyte)

L'évolution de la concentration des ions OH^- en fonction du temps est liée à i_{cath} qui semble être une densité de courant de passivation cathodique mesurée. L'article ne dit pas s'il s'agit de la densité de

courant liée à 2024 ou à Al_2Cu mais avance qu'elle est basée sur la répartition des intermétalliques dans 2024 donnée dans [43].

L'évolution de la concentration en H^+ est liée à i_{corr} qui est égal à $50i_{\text{cath}}$. L'influence du pH sur le couplage est prise en compte non seulement par le fait que le pH de départ du bulk est modifié mais aussi par le fait que les cinétiques des différentes réactions sont différentes. Les phénomènes d'hydrolyse

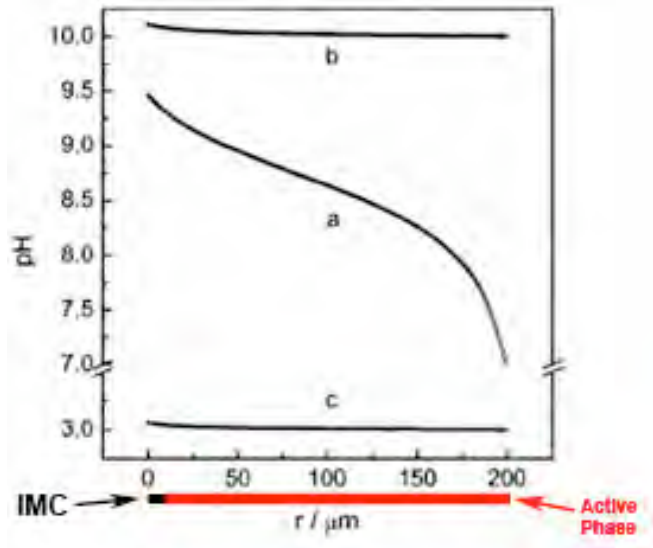


Figure 18 : Profils de pH obtenus par simulation à proximité d'un IM contenu dans un alliage 2024 à différents pH pour $t = 5\text{s}$; $a = 10\text{ }\mu\text{m}$; $z = 0$

- a) : pH 7 $i_{\text{cath}} = 90\text{ }\mu\text{A.cm}^{-2}$; $i_{\text{corr}} = 1.8\text{ }\mu\text{A.cm}^{-2}$
- b) : pH 10 $i_{\text{cath}} = 90\text{ }\mu\text{A.cm}^{-2}$; $i_{\text{corr}} = 1.8\text{ }\mu\text{A.cm}^{-2}$
- c) : pH 3 $i_{\text{cath}} = 720\text{ }\mu\text{A.cm}^{-2}$; $i_{\text{corr}} = 14.4\text{ }\mu\text{A.cm}^{-2}$

ne sont pas considérés.

Les résultats obtenus sont décrits dans la Figure 18. Aux pH acides ou basiques, il n'y a pas vraiment d'évolution du pH, ils sont légèrement plus basiques au niveau de la particule.

Par contre à pH 7, le pH maximal atteint au niveau de la particule vaut 9.5. Il vaut 9.3 à l'interface IMC/matrice puis diminue de 0.06 unités pH par dizaines de μm .

Comme les résultats obtenus par *Alodan et Smyrl*, l'alcalinisation est surtout visible pour un pH de départ neutre. Toutefois, contrairement à eux, l'acidification qui se produirait à l'aplomb de la phase anodique n'est pas visible dans la simulation de *Schneider*.

Wang et al. [44] ont utilisé un modèle (CREVICER), originellement développé pour l'étude de la corrosion par crevasse, afin de montrer l'influence de différents paramètres sur le pouvoir protecteur d'un revêtement hydrotalcite/vanadate (HT/V) sur un alliage AA2024-T3. Les paramètres dont l'influence est étudiée sont : la taille de la rayure dans le revêtement, le taux de libération des espèces inhibitrices à partir du revêtement, les cinétiques cathodiques sur AA2024-T3 et l'épaisseur d'électrolyte.

En effet, le couplage galvanique entre l'alliage dénudé au niveau de la rayure et l'alliage situé sous le revêtement a une importance primordiale dans l'efficacité de l'inhibition.

La corrosion à l'aplomb de la rayure est censée être stoppée lorsqu'une certaine concentration d'ions inhibiteurs (Vanadate $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ et zinc Zn^{2+}) est atteinte. Le système comporte une fine couche d'électrolyte (de $50\text{ }\mu\text{m}$ à 5mm) afin de simuler le comportement en corrosion atmosphérique. Les auteurs se sont intéressés au transport des espèces inhibitrices dans cette couche.

Aux frontières, deux réactions sont considérées : l'ORR et la dissolution anodique de l'aluminium.



Les cinétiques de ces réactions sont obtenues à partir des courbes de polarisation expérimentales. Pour la frontière alliage revêtu, la courbe fut tracée sur AA2024-T3 exposé pendant 100h à HT/V dans une « simulated scratch cell ». Pour la frontière « alliage exposé », on a distingué :

- l'OCP de l'alliage exposé est plus bas que celui de l'alliage revêtu. La rayure est anodique.
- l'OCP de l'alliage exposé est proche et inférieur potentiel de piqûre de l'alliage revêtu. La rayure est cathodique et est l'objet de piqûration.
- l'OCP de l'alliage exposé est supérieur au potentiel de piqûre de l'alliage revêtu. La rayure est cathodique et subit de la piqûre à un taux plus élevé.

Des réactions d'équilibres d'adsorption/désorption concernant les espèces inhibitrices furent également appliquées. L'hydrolyse de l'ion Al^{3+} est considérée en volume selon les quatre réactions :



Trois équations sont appliquées à chaque espèce : la vitesse d'accumulation de la charge dans la fine couche d'électrolyte, la vitesse d'accumulation des espèces chimiques sans terme de convection et l'électroneutralité.

Les calculs ont été validés expérimentalement par des essais de corrosion longue durée en extérieur et des observations métallographiques [45]. Le même type d'étude que pour HT/V fut effectuée pour un revêtement Al-Co-Ce, qui agit à la fois comme anode sacrificielle et générateur d'ions inhibiteurs [46, 47].

Parmi les méthodes de modélisation présentées (différences finies, éléments finis, éléments frontières) la plus avantageuse et par conséquent la plus utilisée est la méthode par éléments finis. Les travaux effectués dans la modélisation du couplage galvanique ont permis de mettre en évidence certains aspects importants dans l'intensité du couplage notamment le rôle de la longueur de l'interface anode/cathode, qui apparaît aussi important que le rapport des surfaces.

Les résultats obtenus sur la modélisation du couplage galvanique dans les alliages d'aluminium mettent l'accent sur l'importance des conditions limites et posent la question de savoir lesquelles sont les mieux adaptées pour les problèmes de microcouplage galvanique. Le problème ne semble pas se poser pour la modélisation du couplage à l'échelle macroscopique, pour lequel la réaction cathodique est contrôlée par le transport de matière. Il faut néanmoins disposer d'un système de validation de la simulation pour lequel l'hydrodynamique est contrôlée.

Dans le cadre de l'étude du microcouplage galvanique, les résultats présentés montrent que suivant le type de conditions limites choisies, la distribution du pH à l'aplomb d'une particule cathodique dans une matrice anodique est différente. Les conditions choisies par Smyrl et Alodan [41] semblent plus correctes car l'hydrolyse d' Al^{3+} et la création du milieu acide est prise en compte, cette hydrolyse étant visible expérimentalement par la formation des produits de corrosion. Ce dernier aspect met en évidence la nécessité du développement de techniques locales, utiles non seulement pour obtenir des données d'entrée cinétiques à utiliser comme conditions limites dans le modèle mais aussi pour valider expérimentalement les résultats du modèle.

3 Apport des techniques locales pour les données d'entrée des modèles et de validation des résultats obtenus.

On divise les techniques locales utiles dans la modélisation du couplage galvanique en trois catégories : électrochimiques, optiques et physiques. Les techniques électrochimiques basées sur la réduction de la zone d'analyse par l'utilisation d'un capillaire permettent d'obtenir des données électrochimiques caractéristiques des intermétalliques notamment les courbes voltampérométriques qui peuvent être utilisées comme données d'entrées. Les autres techniques à capillaire permettent d'obtenir l'évolution du pH ou du potentiel à l'aplomb des différentes phases et de décrire le comportement local.

On peut envisager de les utiliser pour valider la simulation de la même façon que les techniques électrochimiques qui utilisent non pas un capillaire mais une sonde.

On présentera la SVET, qui permet de décrire l'évolution du courant à l'aplomb d'un système et le SECM, qui permet d'évaluer les réactivités de différentes phases vis-à-vis de la réduction d'une espèce. Enfin la méthode SKPFM, basé sur les mêmes principes que le SKP mais adapté à un AFM, donne accès aux différences de potentiels de Volta. Le tableau suivant présente l'ensemble de ces techniques et leur résolution.

Technique	Signal détecté	Information	Résolution
Microcellule électrochimique à capillaire	Courant	Comportement électrochimique (potentiel de piqure, de passivation, cinétiques des réactions)	Spatiale : 20 μm Courant : fA
Microsonde de pH	Différence de potentiel liée à la différence de pH	Distribution du pH local	Spatiale : 2 μm pH : 1/100 unités pH
S.R.E.T. (Scanning Reference Electrode Technique)	Différence de potentiel	Distribution de potentiel et donc de courant	Spatiale : 25 à 50 μm Courant : quelques $\mu\text{A.cm}^{-2}$
S.E.C.M.(Scanning ElectroChemical Microscopy)	Courant stationnaire provenant de l'électrolyse d'espèces en solution	Réactivité d'hétérogénéités locales vis à vis d'une réaction choisie	De l'ordre du micron voire en-dessous suivant la taille de la sonde.
S.V.E.T. (Scanning Vibrating Electrode Technique)	Courant	Distribution du courant à l'aplomb de surfaces en corrosion libre	Spatiale : 10 μm Courant : quelques $\mu\text{A.cm}^{-2}$
Microscope à fluorescence	Quantité de photons émis par la forme anionique de la fluorescéine	Evolution du pH locale	Spatiale : plusieurs μm suivant la taille de la fibre sensible pH : 1/10 unités pH
SKPFM Scanning Kelvin Probe Force Microscopy	Potentiel de contact entre la pointe et la surface de l'échantillon	Variations des fonctions de travail de différentes phases contenues dans un échantillon.	Spatiale : nm ; Potentiel : environ 5 mV

Tableau 2 : Résumé des techniques in situ utilisées dans l'investigation locale de la corrosion

3.1 Techniques électrochimiques

3.1.1 Les cellules à capillaire

Lohrengel et al. [48] ont dressé un historique et une classification des utilisations des capillaires en électrochimie. La première utilisation remonte à plus de 100 ans avec *Haber et Luggin* qui mesurèrent des différences de potentiel entre les fluides intra et extra cellulaires de cellules vivantes, en faisant pénétrer les capillaires dans les membranes.

Davydov et al. [49] sont les premiers à avoir mesuré le potentiel pris par une électrode d'aluminium en déposant une goutte d'électrolyte à la surface de l'électrode. L'idée de mettre en place un montage à trois électrodes dans un électrolyte localisé par le capillaire pour des applications potentiostatiques fut développée dans les années 1990.

Lohrengel [48] divise ces applications en 4 catégories :

- Les capillaires sans électrodes dont le rôle est simplement de diriger, à la surface d'une électrode comprise dans une cellule macroscopique, un liquide ou des particules censés activer sa réactivité.
- Les capillaires à électrode simple dont le capillaire de *Luggin* fait partie et qui sont simplement reliés à une électrode de référence et servent de sondes potentiométriques. Ils peuvent être dotés d'une membrane sensible à un ion pour la mesure de pH (Cf. 3.1.1.2 de ce chapitre)
- Les capillaires multifonctionnels pour lesquels la contre-électrode et la référence sont connectées à l'électrode de travail (la surface à analyser) par le capillaire. C'est le cas de la microcellule électrochimique. Toutes les mesures électrochimiques classiques sont possibles pour une surface d'une centaine de μm^2 .
- Les capillaires qui comportent plusieurs canaux (deux dans le cas des capillaires Θ ou plus) et peuvent être utilisés dans une configuration trois électrodes. Ils permettent d'imposer un flux d'électrolyte au sein même d'un capillaire de type Θ ou de contrôler le pH dans un électrolyte déposé sous forme de goutte grâce à un capillaire à quatre canaux.

3.1.1.1 La microcellule électrochimique à capillaire

Deux types de systèmes existent : celui dans lequel une goutte est déposée à la surface de l'électrode de travail et celui pour lequel le capillaire est garni d'un joint de silicone. La taille de la surface analysée n'est donc plus dépendante de la tension de surface du matériau. C'est cette seconde méthode qui semble désormais privilégiée.

Les premiers systèmes testés furent les aciers inoxydables afin de connaître notamment le rôle des particules de MnS dans les processus de corrosion localisée [50-52].

Suter et Alkire [53] ont étudié le rôle des intermétalliques contenus dans le 2024-T3, à savoir Al-Cu-Fe-Mn et Al-Cu-Mg, dans les phénomènes de piqûration. Les potentiels de piqûre des zones qui contiennent ces intermétalliques sont plus cathodiques que celui des zones qui ne les contiennent pas. Leurs valeurs sont très dispersées : de -150 à -700 mV/SCE pour Al-Cu-Mg et de -200 à -900 mV/SCE pour Al-Cu-Fe-Mn. Pour l'aluminium pur, il se situe vers 1000 mV/SCE.

Al-Cu-Fe-Mn semble être plus noble qu'Al-Cu-Mg puisque le potentiel de corrosion de la zone qui contient Al-Cu-Mg est plus anodique.

Des caractérisations par EDX ont été effectuées avant et après les polarisations. Les résultats obtenus ont permis de décrire des phénomènes de piqûres associés aux particules Al-Cu-Fe-Mn et Al-Cu-Mg.

Dans le cas d'Al-Cu-Mg, Mg et Al sont dissous préférentiellement aux extrémités de la particule, ce qui conduit à une microcrevasse à l'interface matrice/inclusion. Les réactions cathodiques sont à la fois l'ORR et la réduction du proton. Pour des valeurs peu élevées de potentiel, la piqûre se produit dans la matrice. La particule déalliée et originellement anodique présente un comportement cathodique. A des potentiels plus élevés, les inclusions se dissolvent et la piqûre se produit sous la particule résiduelle riche en Cu (Cf Figure 19) [53]. La production d'hydrogène peut conduire à la formation de microfissures dans le volume, qui peuvent constituer des sites de piqûre préférentiels.

Dans le cas de la particule composée d'Al-Cu-Fe-Mn, pour de faibles potentiels de piqûre, Al, Fe et Mn se dissolvent également aux extrémités de la particule. Les réactions cathodiques sont les mêmes. De la même manière, la production d'hydrogène peut favoriser l'apparition de piqûres. A des potentiels plus élevés, les piqûres s'amorcent directement à l'interface matrice/particule et non pas sur des sites préférentiels comme les microfissures. La dissolution du Fe et du Mn est d'autant plus forte (Cf. Figure 20) [53].

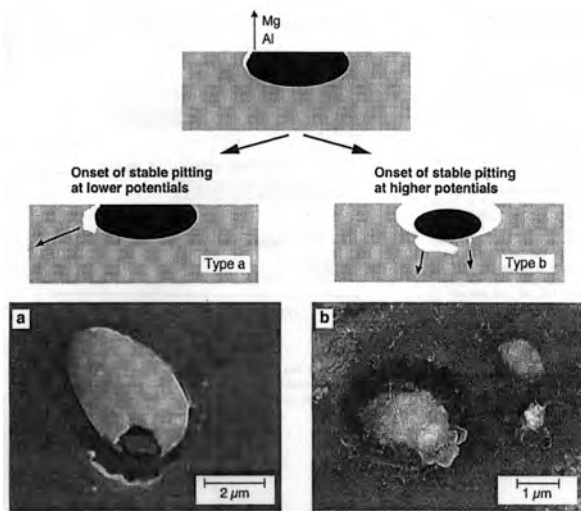


Figure 19: Mécanisme de piqûre dans le cas d'un IM à base Al-Cu-Mg [53]

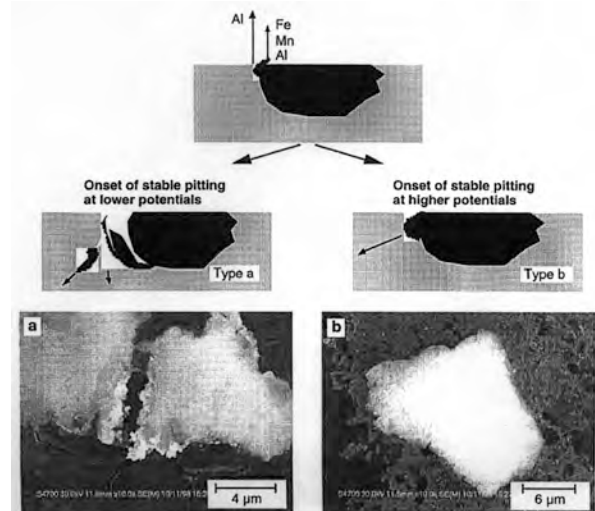


Figure 20 : Mécanisme de piqûre dans le cas d'un IM à base Al-Cu-Fe-Mn [53]

L'utilisation de la microcellule permet également d'étudier l'influence de la taille de la zone d'analyse. En effet, que ce soit pour le 2024-T3 ou l'aluminium pur, les potentiels de corrosion sont plus dispersés dans le cas où la taille de la cellule est réduite à 100 µm que dans le cas où la surface exposée est de l'ordre du cm². Les potentiels peuvent se trouver dispersés dans une fourchette de 300 mV. L'explication donnée est la suivante : une grande surface contient forcément les points les plus faibles (joints de grains et dislocations dans le cas de l'aluminium pur) à partir desquels peut s'amorcer la piqûre. La probabilité que ces points faibles soient présents dans une surface d'une centaine de µm² est plus faible que dans une zone de quelques cm². Avec une cellule classique, la rupture du film passif est plus susceptible de se produire toujours au niveau du même type de défaut qu'en microcellule. Par conséquent, le potentiel de rupture de l'aluminium avec une cellule classique est plus reproductible qu'en microcellule.

F. Andreatta [54] a étudié les alliages 7XXX en particulier AA7075 traité à chaud (1h à 470°C puis trempé à l'eau) et AA7075-T6 en couplant microcellule électrochimique, SKPFM et SEM. Il a pu analyser des zones de 76 à 82 μm , plus grandes que la taille des précipités mais assez réduites pour pouvoir étudier un seul type de précipités. Il a mesuré le potentiel de rupture de chaque zone et relié ces résultats à ceux obtenus par SKPFM. Les essais microélectrochimiques ont permis de montrer que le potentiel de rupture ou de piqûre de la zone qui comprend $(\text{Al,Cu})_6(\text{Fe,Cu})$ est plus anodique que la zone qui comprend des intermétalliques de type $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ (-280 mV pour $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ et -320 mV pour $(\text{Al,Cu})_6(\text{Fe,Cu})$). Ces résultats ont tendance à montrer que $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ est plus cathodique que $(\text{Al,Cu})_6(\text{Fe,Cu})$, ce qui est attribué au fait que le rapport Cu/Fe est plus élevé pour $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ que pour $(\text{Al,Cu})_6(\text{Fe,Cu})$ dans laquelle Cu est un élément de substitution d'Al et de Fe. Le traitement à chaud redissout les particules durcissantes MgZn_2 ce qui rend la matrice plus anodique et favorise la piqûration.

N. Birbilis *et al.* [55] ont également fourni une importante base de données concernant le comportement électrochimique des intermétalliques massifs contenus dans les alliages de type 7XXX, caractérisés par microcellule.

Une classification des différents intermétalliques peut être extraite :

- Les intermétalliques nobles (par rapport à la matrice) avec une haute activité électrochimique par exemple Al_2Cu , $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$, Al_3Fe , Al_3Ti , qui favorisent l'apparition de la piqûration à l'interface matrice/intermétalliques et sont capables de développer une couche passive. Par ailleurs du fait de leur réactivité accrue vis-à-vis de la réduction du dioxygène (ORR), ils sont responsables d'une alcalinisation locale qui peut provoquer l'attaque de la matrice périphérique. L'importance des cinétiques des réactions sur les différentes particules dans les phénomènes de couplage local est mise en évidence. Par exemple,

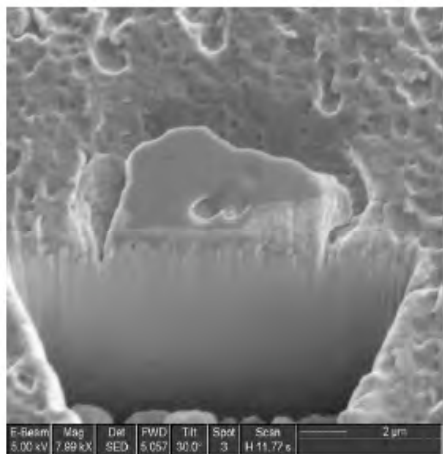


Figure 21 : Image MEB d'une particule $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ après section par FIB (Focused Ion Beam), montrant la dissolution périphérique [56]

Al_2Cu a un potentiel de corrosion moins noble qu' Al_3Fe mais la cinétique de l'ORR, au potentiel de corrosion de la matrice, est 10 fois plus grande à sa surface que dans le cas d' Al_3Fe . On peut penser que le couplage IM/Matrice périphérique résultant sera plus sévère dans le cas d' Al_2Cu que dans le cas d' Al_3Fe .

Une étude plus poussée a été effectuée sur la particule $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ [56]. Il fut montré qu'elle était capable de supporter des cinétiques d'ORR assez élevées (entre 0.02 et 2 mA/cm^2) suivant la concentration en Cl^- et le pH dans les solutions de NaCl. Il est observé que quand le pH augmente, sa réactivité vis-à-vis de l'ORR augmente également. Celle-ci est 3 fois plus grande qu' Al_2Cu et deux fois plus grande qu' $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$. L'attaque se produit par piqûration de la matrice périphérique (Cf Figure 21).

- Les particules nobles avec une faible activité électrochimique par exemple Al_3Zr , peu susceptibles de causer des piqûres.
- Les particules actives à taux de dissolution élevé par exemple MgZn_2 , Mg_2Si et $\text{Al}_{32}\text{Zn}_{49}$ qui ne possèdent pas de potentiel de rupture (c'est à dire sur lesquels ne développe pas de couche passive) et se dissolvent librement au-delà de leur potentiel de corrosion. Mg_2Si a un potentiel de corrosion plus bas

que $MgZn_2$ mais, au potentiel de corrosion de la matrice, les cinétiques de dissolution de $MgZn_2$ sont 100 fois plus grandes que pour Mg_2Si , ce qui peut expliquer la non réactivité de Mg_2Si dans les alliages type $AlMgSiCu$ dans lequel ces deux particules sont présentes.

- Les particules actives contenant un élément noble par exemple Al_2CuMg dont la dissolution sélective du Mg peut la rendre cathodique par rapport à la matrice.

La microcellule électrochimique à capillaire peut également être utilisée pour l'étude de phases localement modifiées telles que la SSL produite au cours du laminage [57] ainsi que les phases produites au cours de l'assemblage par FSW* (Friction Stir Welding) [58].

3.1.1.2 Microélectrodes de pH

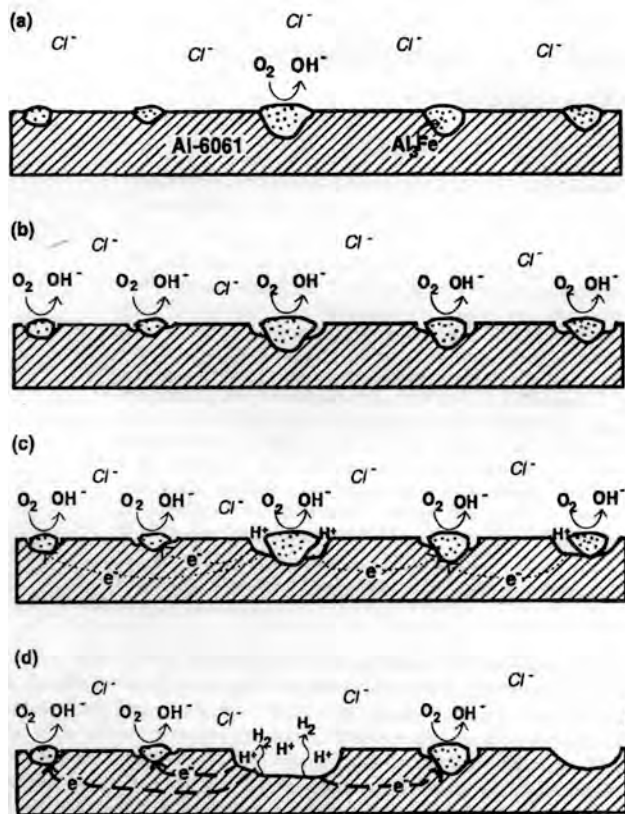


Figure 22 : Phénomènes de corrosion des alliages d'Al comportant des IM d' Al_3Fe [60]

Le dispositif de *Park et al.* [59, 60] est un microcapillaire Θ dont le canal, qui sert à la mesure du pH, est rempli d'un composé liquide ionophore et d'une solution 0.6 M NaCl. Son extrémité est silanisée et forme une membrane sélective d'ions. La différence de potentiel à travers la membrane est liée à l'activité, dans l'électrolyte, de l'ion qu'elle transporte. Dans le cas de l'électrode de pH, l'ion concerné est H^+ . Le potentiel est mesuré par rapport à une référence qui est constituée par le second canal rempli d'une solution de 0.6 M NaCl et dans lequel est introduit un fil d'Ag/AgCl. Ce fil est également présent dans le premier canal. Ce système permet d'avoir une résolution horizontale de 2 μm et verticale de 1 μm . L'évolution du pH au dessus d'une cellule galvanique composée d'une électrode d' Al_3Fe et d'un échantillon d'Al 6061 a été mesurée suivie dans [60]. Une augmentation du pH a pu être observée au-dessus de l'électrode d' Al_3Fe .

Elle s'expliquerait par le rôle cathodique d' Al_3Fe et le fait que la réaction de réduction de l'oxygène produit des espèces OH^- autour de l'inclusion dans le cas d'une solution aérée. Les phénomènes de corrosion de l'alliage Al 6061 par la dissolution de la matrice périphérique des intermétalliques d' Al_3Fe dans un milieu chloruré sont décrits de manière schématique dans la figure 19 [60]. La réduction de l'oxygène sur les particules d' Al_3Fe et production d'ions OH^- (Cf Figure 22,a) entraînent la dissolution de la matrice autour des précipités (Cf Figure 22,b).

Les ions Al^{3+} s'accumulent autour des inclusions dans les crevasses formées, puis sont hydrolysés par les ions OH^- au niveau de certaines inclusions seulement pour lesquelles la vitesse de production des ions OH^- est au mieux aussi grande que celle de production des Al^{3+} . Cette hydrolyse produit des hydroxydes d'aluminium $Al(OH)_3$.

Un environnement plus acide ou moins alcalin est créé autour des inclusions, ce qui amplifie la dissolution de la matrice. Pour que celle-ci soit maintenue, les autres inclusions continuent d'agir en tant que cathodes et la dissolution anodique à leur périphérie est stoppée (Cf Figure 22,c). Elles se comportent alors comme des esclaves de celles autour desquelles la dissolution anodique se poursuit. Enfin, les inclusions peuvent se déchausser et donner lieu soit à une repassivation de la matrice (Cf Figure 22, d, extrême droite), soit au maintien de l'acidité et de la dissolution de la matrice, soit à la réduction du proton (Cf Figure 22, d milieu).

3.1.1.3 SRET (Scanning Reference Electrode Technique)

Comme évoquée précédemment (Cf. Tableau 2), la SRET est une sonde potentiométrique développée pour étudier les variations des potentiels électrochimiques à l'origine des phénomènes de corrosion localisée. Les premiers à avoir utilisé avec succès cette technique sont *Isaacs et al.* [61]. *Isaacs* indique dans [61] qu'il a appliqué, dès 1972, la SRET à l'étude de la piqûre dans des aciers inoxydables de type 304 dans une solution de chlorure de fer. Les différences de potentiels entre la sonde et la référence sont visualisées et enregistrées par un oscilloscope. Elles ne sont pas proportionnelles, comme dans la sonde de pH, à l'activité d'un ion dans l'électrolyte.

Depuis, les progrès effectués en informatique et en microélectronique ont permis une acquisition de données plus facile. Cette technique a également été utilisée dans l'étude de la corrosion préférentielle de HAZ* (heat-affected zones) [62] présentes dans les aciers de types EH36 et EH44 riches en manganèse, suite à la soudure par un matériau plus noble riche en Cu. La mesure de potentiel se fait entre deux références, qui consistent en l'extrémité d'un capillaire en verre de diamètre intérieur égal à 75 μm , obstruée par du gel agar-agar et reliée, par l'intermédiaire d'un pont salin, à une référence de type Ag/AgCl. Une des deux références est mobile et joue le rôle de sonde. La différence de potentiel est reliée au courant par la loi d'Ohm. L'échantillon à analyser est l'électrode de travail d'un montage à trois électrodes. Les balayages permettent de détecter une différence d'activité électrochimique entre l'HAZ et le métal soudé. Les résultats correspondent aux essais de tests de corrosion réels, ce qui fait de la SRET une méthode rapide pour prévoir les différences de susceptibilité à la corrosion des différentes phases créées au cours du soudage.

Trethewey et al. [63] l'ont utilisée pour mettre en évidence la piqûration d'un échantillon d'acier inox 304, grâce une sonde composée de deux fil d'or et balayée à 20 μm au-dessus de la surface. Le comportement des sites de piqûres au cours d'un essai potentiodynamique sur l'échantillon, relié à un montage à trois électrodes, est aussi examiné. Le dispositif fut également appliqué à d'autres systèmes par exemple à un acier inox 306 protégé par du TiN. Il permet de mettre en évidence, par cartographie 2-D, la présence de zones cathodiques et anodiques au cours de la piqûration du matériau protégé [64].

Plusieurs travaux montrent également l'utilité de la SRET dans le domaine de l'inhibition de la corrosion de l'acier avec notamment l'étude de la repassivation de films inhibiteurs de polyaniline [65, 66], de la délamination de revêtements de PMMA, de polyuréthane, d'époxy et d'alkyde mélamine sur acier [67] ou encore de l'effet et de l'influence d'inhibiteurs de corrosion anodique ou cathodique sur la susceptibilité à la piqûre [68].

La SRET fut couplée à une WBE (wire beam electrode) [69,70], électrode composée d'un réseau de fils métalliques pour lesquels on peut mesurer de façon choisie le courant qui circule entre elles. On obtient une carte de la distribution des courants "électroniques", dans le sens où ce sont les courants qui circulent dans les fils métalliques. La SRET est balayée au-dessus de cette WBE et détecte les courants ioniques. Ces deux techniques sont utilisées pour étudier la dissolution anodique de l'aluminium dans 0.5 M NaCl en présence ou non de l'agent inhibiteur $K_2Cr_2O_7$ [69]. Dans ce cas d'étude, la WBE est un faisceau de câbles d'aluminium pur de 1.17 mm^2 de section. Il est montré qu'en présence d'inhibiteurs, une plus grande polarisation est requise pour voir l'initiation de piqûres. Il est aussi noté que la SRET peut difficilement détecter les sites de courant anodique à l'aplomb des câbles d'aluminium en condition de corrosion libre alors que la WBE détecte ces courants.

Akid et al. ont utilisé la SRET pour étudier la tribocorrosion d'aciers inox nus ou revêtus par PVD [71] et la corrosion galvanique d'un système « Kelocouple » qui est un joint constitué d'un sandwich trimétallique d'alliage d'aluminium, d'aluminium pur et d'acier inox [72]. Les trois couches ont une épaisseur de $100 \mu\text{m}$. *Akid* compare les mesures de courant de corrosion obtenues par SRET au courant de couplage macroscopique obtenu par ZRA* ainsi qu'aux courbes de polarisations des matériaux isolés. Les essais effectués dans une eau de mer synthétique standard montrent un comportement anodique de la part de l'alliage d'aluminium par rapport aux autres phases, et pour une solution diluée cent fois, un comportement anodique de la part de l'aluminium pur. Les valeurs des courants mesurés par SRET correspondent à la quantité d'aluminium en solution dosée par ICP-AES (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy) et qu'on suppose produite uniquement par dissolution anodique. Les courants de couplage entre un acier et un alliage d'aluminium mesurés par ZRA sont 10 fois plus petits que ceux mesurés par SRET. Les courbes de polarisation prévoient elles aussi un courant plus faible : $50 \mu\text{A.cm}^{-2}$ pour le couple acier/aluminium et $100 \mu\text{A.cm}^{-2}$ pour le couple aluminium/acier comparé à un courant moyen de l'ordre du mA.cm^{-2} dans le cas de la SRET.

3.1.2 Le SECM (Scanning Electrochemical Microscope)

Cette technique, développée par *Bard et al.* [73] est basée sur le courant continu généré par l'électrolyse d'une espèce électroactive en solution. Elle est utilisée selon deux modes.

Dans le premier appelé « feedback », elle requiert l'utilisation d'un médiateur chimique, qui est une espèce électroactive ajoutée dans la solution. Cette espèce est oxydée via une sonde ultramicroélectrochimique à laquelle on applique un potentiel supérieur à son potentiel redox. Un courant d'oxydation I_a circule dans la pointe. Un bipotentiostat permet d'imposer deux potentiels différents à la sonde et à l'échantillon analysé. On impose à celui-ci un potentiel inférieur au potentiel redox du médiateur. Quand la sonde s'approche d'une surface conductrice, le courant dans la pointe augmente du fait de la régénération de l'espèce électroactive (positive feedback) par la réduction de sa forme oxydée. Si le substrat est isolant, le courant dans la sonde diminue à cause du blocage de la diffusion de l'espèce électroactive (negative feedback) [74]. On récolte donc des informations sur la conductivité locale de la surface du substrat.

Dans le mode 'génération/collection', l'espèce électroactive n'est pas ajoutée à la solution mais résulte des réactions chimiques ou électrochimiques qui se produisent au niveau du substrat. Les variations du courant collecté au niveau de la sonde dépendent de la nature chimique des espèces produites et de la vitesse à laquelle elles sont produites.

Ce mode permet, par exemple, d'obtenir des informations sur la cinétique des réactions d'oxydo-réduction (dissolution du métal, réduction du proton, hydrolyses) lors de la phase de croissance des piqûres et d'identifier les produits de corrosion.

Still et al. [75] se sont servis du SECM pour étudier les conditions de rupture de la couche passive c'est-à-dire l'initiation de la piqûre à la surface d'un échantillon de Fe. L'espèce électroactive est le trichloroacétate qui est réduit au niveau de la sonde en dichloroacétate selon la réaction suivante : $\text{CCl}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CCl}_2\text{COO}^- + \text{Cl}^- + \text{OH}^-$. La production de chlorure génère localement un milieu agressif qui favorise l'apparition de la piqûre. Le potentiel de la pointe est à -1,6 V/SCE, elle peut donc réduire certaines espèces produites au cours de la piqûration : Fe(II), Fe(III) ou H_3O^+ , ce qui se vérifie par le fait que le courant de réduction observé à la pointe est plus grand que celui nécessaire pour réduire CCl_3COO^- . Il semblerait que ce soit la réduction de Fe(II) en Fe(0) qui soit à l'origine de cette variation.

Smyrl et al. [76] ont utilisé le SECM en mode « feedback » couplé avec le NSOM (voir 3.2.4) pour déterminer l'activité cathodique de l'AA2024. En associant l'imagerie topographique et le SECM, ils ont pu montrer au cours de polarisations cathodiques du substrat que les sites de réduction étaient situés au niveau des particules secondaires en particulier celles constituées de phase-S (Al_2CuMg).

Seegmiller et Buttry [77] ont également tenté de caractériser l'activité redox à la surface d'un alliage 2024, de façon *in situ* en couplant SECM (mode « feedback ») et SEM. L'espèce électroactive utilisée est un dérivatif du ferricénium DMAFc^{2+} , qui peut être réduit sur les sites « cathodiques » à la surface de 2024, polarisé cathodiquement par rapport au potentiel redox du couple $\text{DMAFc}^+/\text{DMAFc}^{2+}$. Ils ont aussi mis en évidence des sites préférentiels de réduction et ont vérifié que ceux-ci correspondaient à des intermétalliques de nature variable (Al-Cu-Mg et Al-Cu-Fe-Mn) (Cf. Figure 23) [77]. La taille des particules empêche de corréler les valeurs des courants et l'activité redox à un type de particules, plus précisément au film d'oxyde qui se forme au-dessus des particules.

L. Diaz-Ballote et al. [74] ont mis en évidence le fait que les particules de SiC dans un MMC (Metal Matrix Composite) à base Al, électrochimiquement active, que la conductivité électronique au niveau des particules de SiC est plus grande qu'au niveau de l'alumine qui recouvre la surface de l'alliage. L'espèce électroactive, le ferrocéneméthanol, oxydée à la pointe du SECM, dont le potentiel est fixé à 600 mV, est réduite plus rapidement au niveau des particules de SiC qu'à la surface de l'aluminium. Par ailleurs, si le médiateur utilisé est de l' O_2 il est observé que sa réduction s'effectue préférentiellement au niveau des particules.

Webb et al. [78] ont, grâce à un fil d'Ag inséré dans un capillaire en verre, mis en évidence la production d'hydrosulfides due à la dissolution d'inclusions MnS dans les aciers inoxydables 304.

Enfin G. Denuault [79] a utilisé le SECM pour détecter des flux d'espèces électroactives ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$) qui diffusent à travers des matériaux poreux comme une membrane de polycarbonate ou de la dentine humaine dans le cadre plus large de l'étude des phénomènes d'hypersensibilité dentaire.

Le SECM a montré dans ce dernier cas réel ses limites puisque les champs de diffusion de ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$) ont été difficilement résolus. Toutefois, dans le cas du matériau modèle, le SECM a montré une bonne capacité à imager les pores d'un diamètre de 10 μm , c'est à dire à détecter l'espèce électroactive qui diffuse dans des canaux de 10 μm de diamètre. Cela nécessite toutefois que les gradients de concentration soient élevés.

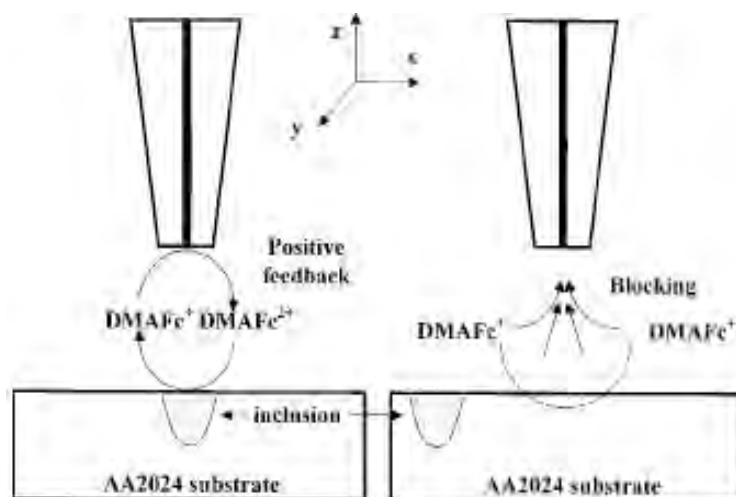


Figure 23 : Mécanismes d'imagerie SECM pour un substrat avec des sites de réactivités différentes : à gauche positive feedback à l'aplomb d'une zone conductrice et à droite mode négative feedback sur une région isolante [77].

3.1.3 La SVET (Scanning Vibrating Electrode technique)

Le principe sera décrit de façon plus détaillée dans la partie expérimentale (Chapitre 3, 2).

La technique de l'électrode vibrante a été utilisée à l'origine pour étudier les phénomènes de transports ioniques dans les organismes vivants [80]. Cette technique, après plusieurs modifications, est devenu un système de mesure tridimensionnel des distributions de courant à la surface d'un matériau immergé dans une solution corrosive.

C'est Isaacs en 1988 [81], qui est le premier à avoir utilisé cette technique pour cartographier des densités de courant à la surface de métaux, par exemple dans le cas du couplage galvanique entre du cuivre et une soudure Sb-Sn ou Pb-Sn.

Aldykiewicz *et al.* [82] ont utilisé la SVET pour l'étude de la dissolution des aciers duplex dans des environnements acides. L'acier est maintenu à des potentiels anodiques et les auteurs sont capables d'associer les variations des densités de courant au-dessus de l'échantillon aux changements de phases, qui se dissolvent à des taux différents, ce qui est vérifié par des observations optiques.

Plus récemment, Ogle *et al.* [83] ont étudié la corrosion sur la tranche d'aciers recouverts d'une couche sacrificielle de Zn par SVET et par microélectrode de pH similaire à [59, 60]. Ils ont mis en évidence le couplage galvanique entre le Zn et l'acier, dont la réaction cathodique (ORR) est inhibée par les produits

de corrosion ("self-healing"), formés par l'alcalinisation locale au niveau de l'acier, décrite par les mesures de pH. Des études ultérieures des mêmes auteurs [84] et avec les mêmes dispositifs ont montré que le couplage est contrôlé cathodiquement.

Simoes et al. [85] associèrent la SVET au SECM (mode collection vis-à-vis des espèces Zn^{2+} et O_2) pour étudier le couplage Fe-Zn et mettre en évidence les mêmes phénomènes qu'*Ogle et al.* [83].

La SVET a également été utilisée pour l'étude des distributions de courant à l'aplomb des défauts existants dans les revêtements sur aciers [86, 87] et sur 2024-T3 [86-88], dans un cas de corrosion bactérienne sur des coupons d'acier [89]. Elle a été couplée avec la microcellule pour mettre en évidence le couplage galvanique entre la matrice et les inclusions de MnS dans des aciers inox [51], et pour étudier les piqûres initiées au niveau de ces mêmes inclusions [90].

La SVET a également été appliquée à l'étude de la corrosion structurale des alliages d'aluminium et notamment celle de l'alliage 2024 en utilisant une WBE composée de fils d'Al et Cu. Cette WBE comporte 9 faisceaux de 511 μm de diamètre disposés en carré et celui du centre est de l'aluminium. Elle a été développée pour mettre en évidence le rôle des particules riches en Cu. Le rôle cathodique du Cu est visible pour une pointe vibrante située à 200 μm au-dessus de la surface. Le milieu utilisé est une DHS (Dilute Harrison Solution : 0.05wt% NaCl et 0.35wt% NH_4SO_4) [91].

La même équipe a mis en évidence l'efficacité d'un dépôt riche en Mg pour la protection cathodique d'alliages d'aluminium [92]. Le placage constitue une bonne alternative aux revêtements chromatisés. Il est montré qu'à l'aplomb d'une rayure dans le revêtement riche en Mg, les courants à l'aplomb de l'aluminium mis à nu sont cathodiques et ceux à l'aplomb de Mg sont anodiques, et ce juste après l'injection de la DHS. 30 minutes après, les deux zones sont cathodiques. Des mesures SECM ont montré que l'appauvrissement en O_2 était intense au voisinage de l'aluminium, une fois que celui-ci était protégé par le revêtement riche en Mg [93]. Par ailleurs il est montré que malgré l'activité anodique du revêtement, la réduction d' O_2 est toujours présente.

Enfin, dans [94] la SVET est couplée à une microélectrode de pH, technique qui appartient aux SIET (Scanning Ion Selective Techniques) pour étudier le comportement à la corrosion locale de composites à base 6092 renforcés par des particules de B_4C , SiC et Al_2O_3 de diamètres moyens respectifs de 9.3, 3, et 6.5 μm .

Dans ce matériau, le phénomène de couplage est moins évident du fait de la faible conductivité des particules céramiques. La sonde SVET est balayée à une hauteur de 80 μm . Il est montré que les particules B_4C ($\rho = 1 \Omega.cm$) ont un comportement anodique et sont le siège de microcrevasses, responsables de l'acidification du milieu au niveau de la zone anodique, pour laquelle un pH proche de 5 est atteint après environ 40h d'immersion en milieu Na_2SO_4 . La matrice a une activité cathodique et est le siège d'une légère alcalinisation (jusqu'à pH 8), qui peut être à l'origine de sa dissolution. Toutefois, le courant mesuré par SVET est un courant net ($i_{anodique} - i_{cathodique}$), par conséquent un courant négatif ne signifie pas l'absence d'une activité anodique qui peut également expliquer la dissolution de la matrice. Les polarisations relatives des phases s'inversent entre 68h et 140h et le courant net devient positif autour de la particule et négatif à son aplomb tandis que la matrice continue de se corroder. Un pH plus

uniforme et supérieur à 9 est noté au-dessus des deux régions. Il est avancé que le pH atteint est tel que l'activité anodique de la matrice qui se dissout est plus grande que l'activité de la région initialement anodique, c'est à dire la zone à l'aplomb de la particule. Pour entretenir la dissolution de la matrice, une activité cathodique de réduction de H^+ , qui s'ajoute à la réduction initiale d' O_2 est maintenue au dessus et autour de la particule.

Les mêmes phénomènes se produisent avec la particule SiC mais de façon moins marquée du fait de sa résistivité plus élevée (entre 10^5 et $10^{13} \Omega.cm$).

Pour Al_2O_3 ($\rho = 10^{14} \Omega.cm$), les phénomènes de corrosion n'apparaissent qu'au bout de 140h et la répartition des régions anodiques et cathodiques sont également différentes : on ne note pas d'activité anodique intense à l'aplomb de la particule et quelques zones regroupées sous forme de cluster présentent une activité cathodique et semblent correspondre à des intermétalliques.

Le fait que les zones anodiques et cathodiques évoluent au cours du temps montrent que le processus de corrosion dans le cas de B_4C et SiC est basé sur un couplage galvanique.

3.2 Techniques optiques

Le principal avantage des méthodes optiques est qu'elles n'interagissent pas avec les matériaux et donc n'influencent pas les processus de corrosion localisée, contrairement à l'AFM ou le SKPFM (Cf. 4). Elles permettent d'obtenir des images optiques, issues de la réflexion du faisceau lumineux envoyé sur l'échantillon, des images topographiques et des images en fluorescence, obtenues grâce à un composé dissous dans la solution, et qui, dans un environnement alcalin ou en présence de certains hydroxydes ($Al(OH)_3$), émet, s'il est excité, un rayonnement fluorescent. L'excitation nécessite de choisir pour le faisceau incident une longueur d'onde située dans la gamme d'absorption du composé fluorescent et de doter le dispositif d'un diffracteur d'onde, qui permet de séparer la lumière émise par la fluorescence de celle émise par réflexion.

Il est donc possible de localiser, de façon *in situ* c'est-à-dire au cours de la polarisation ou de façon *ex situ*, c'est-à-dire après polarisation ou essai de corrosion libre, les zones pour lesquelles il y a ou eut une alcalinisation ou la présence d'hydroxydes.

3.2.1 La microscopie laser confocale (Confocal Laser Scanning Microscopy) en mode fluorescence

La CLSM peut être utilisé en mode fluorescence ou en mode réfléchissant pour indiquer des changements de topographie. Elle est largement utilisée chez les biologistes pour sa capacité à détecter des informations propres à un seul plan focal puisque la lumière réémise par réflexion ou fluorescence passe par un *pinhole** (ouverture extrêmement petite) ; de cette façon tous les photons qui ne proviennent pas du plan focal d'où ils ont été émis sont éliminés. La résolution latérale du CLSM peut atteindre $0.5 \mu m$ et sa résolution verticale 0.1 à $0.2 \mu m$. La résolution dépend entre autres de la longueur d'onde du faisceau, de la taille du spot. En mode fluorescence, la résolution dépend aussi de la probabilité des zones fluorescentes d'émettre des photons détectables. Si le composé fluorescent émet assez de photons, la résolution peut être augmentée.

Smyrl et Alodan [41] ont étudié par CLSM *in situ* l'évolution de la surface des échantillons d'alliages 2024 et 6061 au cours de la corrosion.

Dans le cas du 6061, au bout de 5 min d'exposition dans une solution 0.1 M KCl et 0.1mM fluorescéine saturée en air, à pH 4, une activité de fluorescence est produite de façon uniforme au dessus des inclusions actives composées d'Al-Mg-Si. C'est l'élément Mg qui semble se dissoudre préférentiellement dans les conditions d'exposition. Les autres particules secondaires que comporte 6016 et qui sont de type Al-Si-Fe-Cr restent intactes.

Dans le cas du 2024, après 10 min d'exposition, les particules Al-Cu-Fe-Mn et Al-Cu donnent lieu à un signal fluorescent en forme d'anneau périphérique (Cf. Figure 24, b). Leur composition reste identique après l'essai.

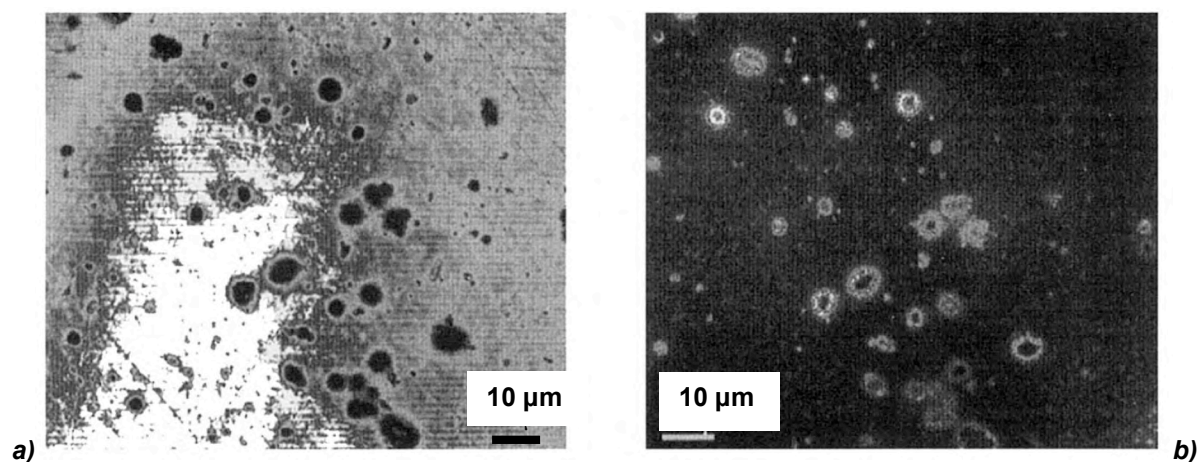


Figure 24 : Image CLSM mode réflectance a) et mode fluorescence b), pour un alliage 2024-T3 après 10 min d'exposition à la solution 0.1 M KCl [41]

Toujours après 10 min d'exposition, les particules Al-Cu-Mg donnent lieu à une fluorescence identique à celle des inclusions riches en Mg, qui sont contenues dans le 6061, c'est à dire un signal uniforme à l'aplomb de la particule. Les analyses EDX montrent qu'elles subissent une dissolution sélective de Mg. Les clichés par fluorescence et réflectance *ex situ* d'un échantillon 6061 extrait de la solution, rincé à l'eau et séché montre exactement les mêmes caractéristiques que les clichés fluorescence et réflectance *in situ*, c'est-à-dire un signal élevé et uniforme en fluorescence à l'aplomb des zones sombres en réflectance, qui correspondent aux particules riches en Mg. Le maintien de la fluorescence après rinçage et séchage prouve que la fluorescéine est piégée dans une sorte de film formé par les produits de corrosion.

D'autres travaux, dans lesquels est utilisé un microscope optique classique équipé pour la fluorescence [95], montrent que les intermétalliques contenus dans 6061 peuvent également, après corrosion libre dans un milieu 0.1M KCl, présenter des anneaux de fluorescence. Ils mettent en évidence la production d'oxy-hydroxyde d'aluminium via une dissolution anodique de l'interface matrice/intermétalliques due à l'alcalinisation du milieu, consécutive à l'ORR qui se produit sur les particules. Les ions Al^{3+} produits sont hydrolysés, ce qui crée un environnement acide dans lequel les espèces Al(III) sont solubles. Ces

espèces diffusent jusqu'à rencontrer un milieu plus alcalin au voisinage de la particule dans lequel elles précipitent.

Les informations concernant le comportement des inclusions nobles ont été confirmées par *N. Missert et al.* [96] qui ont utilisé, eux, un alliage modèle constitué d'îlots de Cu dans une matrice d'Al ; la distance entre les îlots est de 250 μm ; le signal fluorescent obtenu *ex situ* a encore la forme d'un anneau et correspond aux produits de corrosion dans lesquels la fluorescéine est emprisonnée. La formation de ce produit de corrosion composé d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ et d'oxy-hydroxyde proviendrait de la diffusion hors des piqûres formées à l'interface îlot-matrice, des ions Al^{3+} .

L'utilisation d'un matériau modèle permet de faire varier les espacements des îlots. Ainsi il a été noté que si les îlots sont séparés de moins de 50 μm , les zones de pH élevé générées au niveau de chaque îlot se recouvrent et forment un domaine continu.

La technique a également été testée sur des alliages 2024-T3 par la même équipe [97,98]. Suivant le contraste des images obtenues par fluorescence, ils peuvent définir des zones alcalines et acides et suivre l'évolution de la taille de ces zones au cours du temps. 3 types d'évolution sont décrits :

- Une activité acide locale transitoire qui disparaît.
- Une activité acide locale persistante voire croissante au détriment de la zone alcaline.
- Une activité alcaline persistante et homogène coexistant avec une zone acide pour laquelle le contraste est hétérogène.

L'interprétation de ces phénomènes par comparaison avec des informations microstructurales n'a pas été effectuée. Les auteurs font donc des interprétations hypothétiques :

- L'activité locale acide transitoire serait due au déalliage d'une phase S ou à de la piqûre métastable
- L'activité acide persistante est associée à de la piqûration stable.
- L'activité alcaline homogène serait due une activité cathodique des IM qui serait homogène par un effet « microélectrode ».

Cet effet décrit le fait que quand une alcalinisation hémisphérique se développe sur des particules cathodiques, micrométriques et adjacentes, les zones alcalines se chevauchent et donnent lieu à une alcalinisation continue qui peut provoquer la dissolution de la matrice.

3.2.2 Les fibres optiques fonctionnalisées (optodes)

Szunerits et Walt [99] ont utilisé plutôt qu'une seule fibre un faisceau de fibres. Dans ce cas la technique est moins locale (zone analysée de 350 μm). En utilisant un autre composé fluorescent, la morine, diluée dans la solution ou greffée à la fibre, ils ont pu imager de façon *in situ* la concentration des ions Al^{3+} . Pour cartographier le pH, le composé fluorescent SNAFL (5,6-carboxySemiNAphthoFLuoresceine) a été choisi. Cette méthode a pu être testée sur une bi-électrode concentrique (disque d'Al inséré dans un anneau de Cu).

Ce capteur (optode) sensible au pH est capable de distinguer la cathode (le cuivre) où le milieu s'alcalinise de l'anode (l'aluminium) où le milieu s'acidifie à cause de la production d'hydroxyde d'aluminium. Elle permet de voir également l'évolution du pH en fonction du temps. Dans le cas d'une

fibre sensible aux ions Al^{3+} on peut suivre l'évolution dans le temps de la concentration en ions Al^{3+} dans la solution pendant la corrosion de l'aluminium. Ainsi des différences dans les cinétiques de production des ions Al^{3+} ont pu être mises en évidence, expliquées par la rugosité du matériau ou des différences dans les tailles des sites actifs.

3.2.3 La CLSM en mode topographique

Il a été évoqué précédemment que le CLSM peut être utilisé en mode topographique et qu'il permet d'obtenir des images issues d'un seul plan focal. Ceci signifie qu'en « empilant » des images issues de plusieurs focaux on peut reconstituer en 3D la morphologie d'une particule après attaque.

Des images topographiques *in situ* ont permis de montrer que les particules d' Al_2CuMg dans les alliages 2024-T3 se dissolvent [100]. Des caractérisations par EDX ont mis en évidence la nature hétérogène des IM, dans le sens où une particule peut être constituée de deux phases dans le cas du 2024 d' Al_2CuMg et d' Al-Cu-Fe-Mn . Les particules Al-Cu-Fe-Mn sont plutôt cathodiques vis-à-vis des particules de phase S (Al_2CuMg) et de la matrice. La phase S se dissout d'ailleurs plus rapidement si elle se trouve à proximité d'une particule d' Al-Cu-Fe-Mn , qui ne favorise la réaction cathodique de réduction de l'oxygène (ORR) que lorsqu'elle est isolée dans la matrice. Toutefois, après leur dissolution, les particules Al_2CuMg peuvent provoquer la dissolution de la matrice vraisemblablement du fait du caractère agressif et acide de la solution se trouvant dans la piqûre formée à l'issue de leur dissolution [101].

Des travaux plus approfondis [42, 101] sur l'étude des attaques préférentielles à l'interface particule-matrice (« trenching »), autour des particules d' Al_2CuMg et d' Al-Cu-Fe-Mn ont pu être menés grâce à la CLSM. Leurs résultats minimisent le rôle de l'alcalinisation cathodique dans la dissolution de la matrice et l'attaque sélective à l'interface matrice/particule. La déstabilisation de la matrice par la présence d'un milieu alcalin ne permet pas d'expliquer le trenching observé à faible pH et l'effet des ions chlorure sur la profondeur des tranchées.

Dans ce processus, l'augmentation du pH serait due à une ORR localisée sur les IM riches en Cu. La réaction anodique serait soit associée à une dissolution de la matrice, soit à celle du Mg dans les IM à base d' Al_2CuMg . Dans les deux cas c'est la production d' OH^- qui serait responsable de la rupture de la couche passive.

Le mécanisme "anodique" est lui basé sur un couplage galvanique qui entraînerait la rupture du film passif, à l'interface particule-matrice dans laquelle une PFZ peut exister, comme par exemple autour des particules d' Al-Cu-Fe-Mn , d' Al-Cu ou d' Al_2CuMg qui comportent une étroite bande appauvrie en Cu. Dans ce cas, la piqûre se développerait préférentiellement à cet endroit, favorisée par le couplage galvanique entre cette zone et la matrice ou l'IM. Cette approche permet d'expliquer le fait que les alliages contenant des particules d' Al-Cu-Fe-Mn , moins riches en Cu et dont la PFZ est moins appauvrie en Cu, sont moins susceptibles à la corrosion par piqûres que ceux qui contiennent des IM de type Al-Cu [103].

3.2.4 NSOM (Near-field Scanning Optical Microscopy)

La technique NSOM consiste à faire passer un rayonnement laser dans une très petite ouverture, plus petite que la longueur d'onde du rayonnement, pour collecter ou illuminer la lumière venant de ou sur la surface d'un échantillon situé à une distance de la pointe inférieure à la longueur d'onde [95]. La différence par rapport à la CLSM est que la pointe est montée sur un piézoélectrique, relié à un système d'asservissement qui maintient constante la distance pointe-échantillon. On peut donc obtenir des images optiques et topographiques. Comme la CLSM, la lumière émise de l'échantillon peut provenir d'espèces fluorescentes excitées ou de la réflexion du matériau. La résolution peut descendre jusqu'à la dizaine de nm [102]. Cette technique est utilisée de façon *ex situ*.

Büchler et al. [76] ont couplé cette technique à un AFM en mode non-contact et un SECM. Le même appareillage est utilisé et adapté suivant la configuration SECM ou NFSOM. Le matériau analysé est un 2024-T3.

De la même manière que dans [95], ils ont pu observer sur 2024-T3 après exposition pendant 20 min à 0.1 M KCl (+ 0.03 mM fluorescéine) un signal de fluorescence à la forme d'un anneau qui peut être associé aux produits de corrosion autour des intermétalliques. Ils observent ces anneaux autour de particules rondes qu'ils supposent être des particules de type S, malgré le fait que *Alodan et Smyrl* [41] estiment que les particules de phase S se dissolvent (via Mg) et laissent place à un disque de fluorescence et non pas à un anneau périphérique. Dans [75], ce disque de fluorescence est aussi observé à l'aplomb d'une particule de phase S, ce qui signifie que ces particules ont deux types de comportement, ce qui s'explique par l'évolution de sa composition au cours de l'essai. Il semble qu'entre 10 et 20 min Al_2CuMg passe d'un comportement anodique à cathodique.

La confrontation des images topographiques, optiques et par fluorescence confirme l'incorporation du composé fluorescent dans le film de surface déjà évoqué dans [95].

Après polarisation cathodique (-0.8 V dans 0.1 M KCl et 0.1 M Na_2SO_4 à pH 4 et 6 pendant 20 min) les particules de phase S présentent un anneau de fluorescence d'intensité plus faible qu'après les essais OCP ainsi qu'une surface qui apparaît rouge au microscope optique et qui grandit avec le temps de la polarisation. Cette couleur rouge est due à la dissolution d'Al et Mg et l'enrichissement en Cu. Ce phénomène apparaît également après essai OCP. Le fait que la fluorescence des anneaux de produits de corrosion soit beaucoup moins intense montre qu'ils ne sont pas causés par les réactions cathodiques. On note également la formation de crevasses à l'interface matrice/particule comme dans le cas de l'essai à potentiel libre.

Après polarisation anodique (-0.1 V/SCE dans 0.1 M KCl désaérée pendant 15' avec Ar), les anneaux de fluorescence sont visibles autour des particules de phase S et les analyses topographiques montrent qu'il s'agit de produits de corrosion, identiques à ceux formés après un essai à potentiel libre. Ces anneaux correspondent à des régions de dissolution anodique. Ceci est confirmé par le fait qu'on note une zone fluorescente autour des particules Al-Cu-Fe-Mn qui était inexistante après l'essai à potentiel libre. A -0.1

V le potentiel de piqûre de la particule Al-Cu-Fe-Mn est atteint et la dissolution crée les produits de corrosion fluorescents. Ceux-ci seraient donc la marque d'un début de dissolution anodique et d'attaque de la matrice (de 2024 dans ce cas). Ils seraient composés d'oxy-hydroxydes d'aluminium.

Des travaux plus approfondis [103] dans lesquels le NSOM est utilisé *in situ* et couplé à un spectromètre UV/visible montrent que ces produits ont une structure et une composition uniformes indépendantes de leur localisation.

3.2.5 Synthèse de l'apport des méthodes optiques pour l'analyse des phénomènes d'attaque localisée au voisinage des particules IM.

Dans la configuration « particule uniquement cathodique (par exemple AlCuFeMn et Al_3Fe) + matrice », les résultats mentionnés précédemment nous amènent à considérer deux étapes dans l'établissement de la dissolution de la matrice : une étape d'amorçage et une étape de propagation dont le résultat est la formation de tranchées autour de la particule au-delà de la PFZ.

L'amorçage de cette dissolution est causé par un couplage galvanique entre la particule cathodique et une zone très anodique (PFZ ou SDZ, si elle est effectivement présente) périphérique, qui se traduit par la production d' OH^- au niveau de la cathode et d' Al^{3+} au niveau de l'anode. En présence de Cl^- , il se peut que la dissolution de cette PFZ se produise sous forme de piqûres.

Deux successions de phénomènes sont envisagées pour la propagation de la dissolution de la matrice située au-delà de la PFZ : soit la matrice est dissoute du fait de la présence des OH^- produits sur la cathode, soit l'environnement acide généré par la piqûration amorcée à la PFZ entraîne la dissolution de la matrice, dissolution alimentée par le couplage.

Les résultats de *Büchler et al.* [76] vont dans le sens du second mécanisme. Ils précisent que la formation des produits de corrosion en forme d'anneaux correspondrait au début de la dissolution de la matrice, pour nous l'amorçage.

L'influence de l'évolution de la composition chimique d' Al_2CuMg , qui passe d'un comportement anodique à cathodique est aussi mis en évidence, notamment par les essais de fluorescence. Un élément remarquable est que le comportement anodique de la particule et notamment la formation de piqûre, peut provoquer un environnement agressif, à l'origine de la dissolution de la matrice. Même lorsque cette particule est anodique elle peut être dommageable pour la matrice, ce qui peut être également le cas des autres particules actives comme AlMgSi dans 6XXX.

On peut proposer, à la suite de cette partie, une séquence d'étapes qui permettent de décrire le mécanisme de corrosion cathodique dans un alliage qui comporte des particules cathodiques.

1. Lors de l'immersion de l'alliage dans une solution neutre, la présence des IM dans la matrice provoque un couplage qui déplace le potentiel de la matrice vers un potentiel supérieur à celui qu'elle prendrait si elle était seule en solution. La matrice est protégée par son film d'oxyde mais on peut supposer qu'une activité anodique (dissolution des Al^{3+} qui diffusent dans l'oxyde) d'intensité faible se produit, en même temps qu'une activité cathodique de réduction du au niveau des IM. La grande surface

anodique par rapport à la surface cathodique fait même si les courants anodiques sont faibles, les densités de courant cathodiques sont élevées, on suppose qu'on a une forte alcalinisation locale.

2. Cette alcalinisation entraîne la déstabilisation locale de la couche d'oxyde qui protège la matrice (qu'on suppose, pour simplifier, être $\text{Al}(\text{OH})_3$). Cette déstabilisation s'effectue au voisinage de la particule. La couche se dissout sous forme $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ou AlO_2^- . Ceci provoque la mise à nu du substrat d'Al, ou du moins la diminution de l'épaisseur de l'oxyde, ce qui facilite le transport des ions Al^{3+} et augmente la cinétique de dissolution. Celle-ci est supportée par l'activité de réduction du dioxygène dissous au niveau de la particule concernée ou des particules plus lointaines dont la matrice périphérique se trouve alors protégée, puisque les électrons produits par la réduction servent à la dissolution de la matrice périphérique d'une autre particule.

3. La formation conjointe de Al^{3+} et d' OH^- provoque la précipitation, dans les conditions propices, de $\text{Al}(\text{OH})_3$. Ce produit peut se déposer à la surface de la matrice et inhiber la dissolution. La désalcalinisation peut, de façon moins évidente toutefois, entraîner localement un milieu acide et favoriser l'apparition de piqûres dans la matrice.

3.3 Technique électrostatique : SKPFM (Scanning Kelvin Probe Force Microscopy)

On parle de SKPFM quand est ajoutée à un outil AFM existant, la possibilité de mesurer le potentiel de surface d'une électrode. Pour mesurer le potentiel de surface on utilise le lift mode, c'est à dire que la pointe de l'AFM est maintenue à une hauteur constante au-dessus de la surface. On applique un potentiel continu (DC) et alternatif (AC) entre la pointe et l'échantillon. Le signal sinusoïdal entraîne un chargement alternatif entre la pointe AFM et l'échantillon ce qui entraîne une modulation alternative de la force sur la pointe. Le module de cette force à la fréquence ω (fréquence de la tension alternative) est utilisée pour déterminer le potentiel de surface.

Soient :

F_ω , le module de la force appliquée à la pointe

V_{dc} , la tension DC entre la pointe et l'échantillon

V_{ac} , la tension AC entre la pointe et l'échantillon

C , la capacité entre la pointe et l'échantillon

z , la distance entre la pointe et l'échantillon

$V_{dc,appliquée}$, la tension de contrôle appliquée entre la pointe et l'échantillon

$\Delta\Psi$, la différence de potentiel de Volta entre la pointe et l'échantillon.

A la fréquence ω , il existe une valeur de V_{dc} nulle pour laquelle $F_\omega = V_{dc}V_{ac}(dC/dz) = 0$

Or $V_{dc} = \Delta\Psi - V_{dc,appliquée}$, donc la tension appliquée pour laquelle F_ω s'annule est égale en valeur absolue à la différence entre les potentiels de Volta de la pointe et de l'échantillon.

P. Schmutz et G.S. Frankel [104] ont pu montrer que le potentiel de Volta dans l'air mesuré par SKPFM peut être directement relié au potentiel de corrosion en milieu aqueux et que les particules de phase S contenues dans le 2024 ont un potentiel de Volta plus élevé par rapport à la matrice. Ces mesures mettent en évidence l'influence des films de surface, c'est à dire des oxydes formés en milieu aqueux, sur le potentiel de Volta. Ces films pourraient expliquer le caractère noble de la phase S. Les mêmes auteurs

montrent également qu'après un certain temps d'induction dans une solution comportant des chlorures, ce film disparaît et les particules sont activement dissoutes. De plus, l'abrasion associée au contact de la pointe AFM entraîne une déstabilisation de cette couche altérée et la dissolution immédiate de ces particules [105, 106]. Le phénomène de trenching est également mis en évidence autour de particules d'Al-Cu-Fe-Mn.

P. Leblanc et G.S. Frankel [106] montrent l'influence de la répartition surfacique des précipités sur les phénomènes de piqûre. Ils montrent que, lorsque la fraction surfacique des IM Al-Cu-Fe-Mn est peu élevée, les IM Al_2CuMg sont préférentiellement attaqués et l'on a une faible dissolution de la matrice. La Figure 25 illustre cette tendance : plus la fraction surfacique des IM Al-Cu-Fe-Mn est grande et plus la matrice est dissoute.

Tanem et al. [107, 108] ont couplé le TEM et le SKPFM pour analyser des échantillons de 6005 préparés par ultramicrotomie. Les phases analysées sont : $\alpha\text{-Al(Fe,Mn,Cu)Si}$, Mg_2Si précipités aux joints de grain et une autre phase située aux joints de grain, connue pour remplacer Mg_2Si lorsque les quantités de Si et de Cu sont suffisantes dans l'alliage : la phase Q $\text{Al}_5\text{Mg}_8\text{Si}_6\text{Cu}_2$.

La particule $\alpha\text{-Al(Fe,Mn,Cu)Si}$ montre un contraste de potentiel de Volta qui tend à confirmer qu'elle est noble par rapport à la matrice. La phase Mg_2Si est quant à elle active puisqu'elle montre un contraste de potentiel Volta opposé à celui de la matrice. La phase Q est noble par rapport à la matrice. Une grande dispersion des valeurs de potentiel Volta sont toutefois notées (+75 à -50 mV).

La phase Q serait responsable de l'amorçage de l'IGC, en milieu acide, liée à la dissolution des phases actives riches en Mg. Les piqûres ainsi créées se développeraient et conduiraient à une propagation de l'IGC le long des zones appauvries.

Deux modes de corrosion intergranulaire ont pu ainsi être décrits :

- Dans un premier cas, les précipités de phase Q ne sont pas détectés aux joints de grain et l'IGC serait le résultat d'un couplage entre une zone appauvrie en Si, donc plus active que l'intérieur des grains ou que les particules de phase Q plus éloignées.

Cette zone appauvrie a pu être caractérisée comme active vis-à-vis de la matrice par SKPFM [80].

- Dans un second cas, si l'IGC se développe aux joints de grain en présence de particules de phase Q, la largeur de la zone corrodée est plus large. L'IGC est alors due à un couplage entre la zone appauvrie et la phase Q.

Tanem met l'accent sur le fait que les contrastes de potentiel de Volta sont influencés par la composition des phases mais aussi par la structure de l'oxyde de surface et des éventuelles espèces adsorbées.

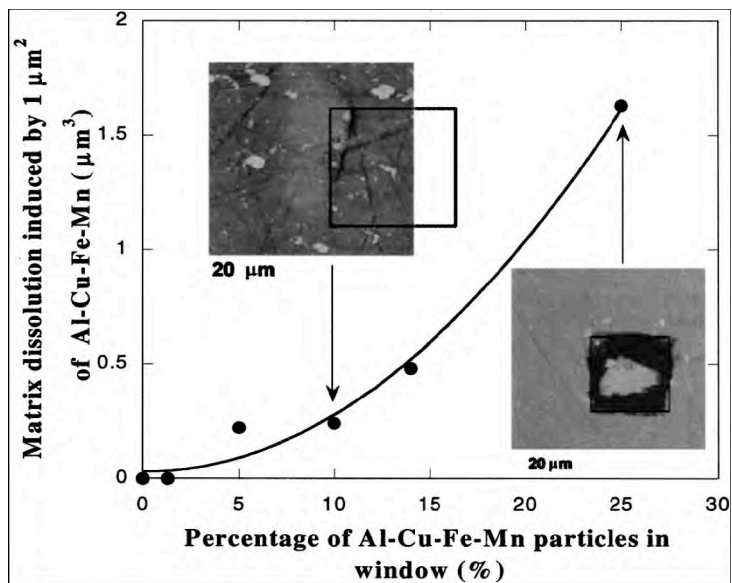


Figure 25 : Effet du pourcentage de particules Al-Cu-Fe-Mn sur la dissolution de la matrice après 60 min dans 1M NaCl [105]

La technique SKPFM a été utilisée dans l'air humide pour étudier les étapes initiales de la corrosion atmosphérique et l'influence du CO_2 dans le cas d'un alliage Al-Mg. Il a été montré que la présence de CO_2 entraîne une corrosion plus générale et moins localisée. Elle a aussi été utilisée dans le même but par *Axelsen et al.* [109], qui l'ont couplée à de la spectroscopie infrarouge utilisée *in situ* sur un alliage 6016 afin déterminer la composition des produits de corrosion. Il est montré que le potentiel de la surface chute à -700 mV lors de l'introduction de l'échantillon dans l'air humide à cause de l'activation de la surface. Puis, au cours des 15 heures d'exposition, il augmente de 200 mV du fait de la formation d'un film de surface riche en hydroxyde d'aluminium.

Enfin, *Andreatta et al.* [54] ont utilisé la technique SKPFM pour étudier l'effet des traitements thermiques sur la résistance à la corrosion des intermétalliques contenus dans les alliages 7075. La différence entre le potentiel de Volta de la matrice et ceux des intermétalliques est augmentée par le traitement thermique (470°C pendant 60 min et trempe). Au cours de celui-ci la matrice s'enrichit en Mg et Zn, à cause de la disparition des particules durcissantes MgZn_2 . Cet enrichissement provoque une amplification du couplage galvanique entre les IM et la matrice.

Nous avons décrit dans la partie 3 les différentes techniques locales d'investigation des phénomènes de corrosion utilisées dans les alliages d'aluminium. Le couplage de ces différentes techniques (à microcapillaires, microélectrodes, d'imagerie optique à haute résolution et de mesure locale du potentiel de Volta) permet d'obtenir des données locales qui mettent en évidence les phénomènes de corrosion localisée et le comportement des différentes particules intermétalliques.

L'intérêt de ces méthodes est de pouvoir mettre en évidence ces comportements in situ, c'est-à-dire en conditions réelles, là où la plupart des techniques macroscopiques appliquées aux alliages réels ne donnent que des informations obtenues ex situ c'est-à-dire après l'essai de corrosion. Le traitement subi par l'échantillon entre l'essai électrochimique et la caractérisation EDX ou SEM, par exemple, peut influencer la morphologie de la surface et fausser les conclusions.

Nous avons vu que la microcellule électrochimique permettait d'avoir une idée du comportement de certains IM par l'obtention de leurs caractéristiques $I = f(E)$ et de prévoir qualitativement les différents couplages qui peuvent prendre place quand ils sont présents dans les alliages. Les méthodes optiques d'étude in situ permettent de décrire l'évolution de la chimie locale qui évolue au voisinage des particules au cours du couplage et son influence sur la corrosion localisée au voisinage des particules IM.

4 Bilan

Le chapitre précédent est, comme le chapitre 1, un chapitre bibliographique mais il s'inscrit plus dans la méthodologie proposée pour la prédiction de la corrosion bimétallique à l'échelle locale. En effet, dans la première partie a été décrit de manière théorique et phénoménologique le processus de corrosion bimétallique, basé sur le couplage galvanique. Le concept de courant local qui s'établit entre deux phases métalliques différentes a été illustré. Les différents paramètres qui contrôlent la corrosion bimétallique ont également été présentés.

Puis, dans la partie 2, ont été rappelés les principes fondamentaux utilisés dans la simulation du processus de couplage galvanique puis les premiers résultats obtenus dans la littérature pour des systèmes aciers/zinc et ceux plus récents obtenus pour des systèmes aluminium/intermétallique ou phase noble (Al4%Cu).

Notre méthodologie fait intervenir les outils de simulation ainsi que les méthodes expérimentales locales qui permettent d'obtenir des données expérimentales relatives aux alliages d'aluminium qui peuvent être utilisées en amont du modèle comme données entrées dans le modèle et en aval du modèle comme données de validation des résultats obtenus par la simulation. La troisième partie présente les différentes techniques locales qui peuvent être utilisées pour ces deux fins ainsi que pour l'obtention d'informations phénoménologiques sur la corrosion localisée au voisinage d'une particule IM.

5 Références

- [1]K. J. Vetter, *Electrochemical Kinetics*, Academic Press, New York, 1967.
- [2]C. Wagner, *J. Electrochem. Soc.* 98 (1951) 116 - 128.
- [3]J. R. Scully, H. P. Hack, *Prediction of Tube-Tubesheet Galvanic Corrosion Using Finite Element and Wagner Number Analyses*, ASTM STP 978 "Galvanic Corrosion", H. P. Hack (Ed.), 1986 p.136-157.
- [4]J. T. Waber, *Analysis of size effect in corrosion processes*, "Localized Corrosion", NACE-3, R.W. Staehle, B.F. Brown, J.Kruger, A.Agrawal (Eds.), 1974, p221-237.
- [5]M. J. Pryor, D. J. Astley, *Bimetallic Corrosion*, "Corrosion" Vol.1, L. L. Shreir, R. A. Jarman, G. T. Burstein (Eds.), Butterworth Heinemann, Oxford, 1994, p.227-243.
- [6]R. S. Munn, Thèse, 1986, University of Connecticut
- [7]P. Bucaille, Thèse, 1997, Université de Bourgogne
- [8]W. H. Smyrl, J. Newman, *J. Electrochem. Soc.* 123 (1976) 1423-1433.
- [9]P. Doig, E. J. Flewitt, *J. Electrochem. Soc.* 126 (1979) 2057-2063.
- [10]S. Nugues, G. Denuault, *J. Electroan. Chem* 408 (1996) 125-140.
- [11]R. Alkire, T. Bergh, R. L. Sani, *J. Electrochem. Soc.* 125 (1978) 1981-1988.
- [12]R. Sautebin, H. Froidevaux, D. Landolt, *J. Electrochem. Soc.* (1980) 1096-1100.
- [13]R. Sautebin, D. Landolt, *J. Electrochem. Soc.* 129 (1982) 946-953.
- [14]J. W. Fu, *Corrosion* 38 (1982) 295-296.
- [15]R. S. Munn, O. Devereux, *Corrosion* 47 (1991) 612-618.
- [16]R. S. Munn, O. Devereux, *Corrosion* 47 (1991) 618-634.
- [17]R. Morris, W. Smyrl, *J. Electrochem. Soc.* 136 (1989) 3237-3248.
- [18]R. B. Morris, PhD, 1988, University of Minnesota
- [19]R. Morris, W. Smyrl, *AIChE Journal* 34 (1988) 723-732.
- [20]C. Picioareanu, M. C. M. v. Loosdrecht, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) B211-B223.
- [21]F. Thébault, B. Vuillemin, R. Oltra, C. Allely, L. Dosdat, K. Ogle, *Electrochimica Acta*, Soumis
- [22]E. C. Hume, W. M. Deen, R. A. Brown, *J. Electrochem. Soc.* 131 (1984) 1251-1258.
- [23]J. Deconinck, G. Magetto, J. Vereecken, *J. Electrochem. Soc.* 131 (1985) 1251-1258.
- [24]E. Bardal, R. Johnsen, P. O. Gartland, *Corrosion* 40 (1984) 628-633.
- [25]S. Aoki, K. Kishimoto, M. Miyasaka, *Corrosion* 44 (1988) 926-932.
- [26]A. C. West, C. Madore, M. Matlosz, D. Landolt, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 499-506.
- [27]N. G. Zamani, J. M. Chuang, J. F. Porter, *Int. J. Numer. Methods Eng.* 21 (1987) 605-620.
- [28]J. F. Yan, S. N. R. Pakalapati, T. V. Nguyen, R. E. White, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 1932-1936.
- [29]V. G. D. Giorgi, E. D. T. II, A. I. Kaznoff, *Numerical Simulation of Impressed Current Cathodic Protection (Icpp) Systems Using Boundary Element Methods*, in: R. S. Munn (Ed.) *Computer modelling in corrosion*, 1992, pp. 265-276.
- [30]R. D. Strommen, *Computer Modelling of Offshore Cathodic Protection Systems : Method and Experience*, in: R. S. Munn (Ed.) *Computer modelling in corrosion* 1992, pp. 229-247.
- [31]B. D. Cahan, D. Scherson, M. A. Reid, *J. Electrochem. Soc.* 135 (1988) 285-293.
- [32]H. P. E. Helle, G. H. M. Beek, J. H. Ligtelijn, *Corrosion* 37 (1981) 522-530.

- [33]R. S. Munn, A Review of the Development of Computational Corrosion Analysis for Spatial Corrosion Modelling through Its Maturity in the Mid-1980's, in: R. S. Munn (Ed.) Computer modelling in corrosion science, 1992, pp. 215-228.
- [34]N. G. Zamani, J. F. Porter, A. A. Mufti, *Int. J. Numer. Methods Eng.* 23 (1986) 1295-1311.
- [35]M. Vankeerberghen, S. Gavrilov, G. Nelissen, *Corros. Sci.* 43 (2001) 37-51.
- [36]P. Bucaille, R. Oltra, T. Warner, *Materials Science Forum* 242 (1997) 207-212.
- [37]K. S. Yeum, O. F. Devereux, *Corrosion* 45 (1989) 478-487.
- [38]F. Mansfeld, *Corrosion* 27 (1971) 436-442.
- [39]E. McCafferty, *J. Electrochem. Soc.* 124 (1977) 1869-1878.
- [40]M. Alodan, W. H. Smyrl, Modeling of Reaction Distributions over Inclusions on Aluminum Alloy Surfaces, in: ECS (Ed.) ECS, vol 97-26, Paris, 1997, pp. 544-551.
- [41]M. A. Alodan, W. H. Smyrl, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 1571-1577
- [42]O. Schneider, G. O. Ilevbare, J. R. Scully, R. G. Kelly, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) B465-B472.
- [43]R. G. Buchheit, R. P. Grant, P. F. Hlava, B. McKenzie, G. L. Zender, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 2621.
- [44]H. Wang, F. Presuel, R. G. Kelly, *Electrochimica Acta* 49 (2004) 239-255.
- [45]F. Cui, F. J. P. Moreno, R. G. Kelly, *Corrosion* 62 (2006) 251-263.
- [46]F. J. P. Moreno, M. E. Goldman, R. G. Kelly, J. R. Scully, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) B302-B310.
- [47]F. J. P. Moreno, H. Wang, M. A. Jakab, R. G. Kelly, J. R. Scully, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) B486-B498.
- [48]M. M. Lohrengel, *Corrosion engineering, science and technology* 39 (2004) 53-58.
- [49]A. D. Davydov, R.A. Mirzoev, A.N. Kamkin and T.A. Roshchina *Elektrokhimiya* 14 (1978) 901-903.
- [50]H. Böhni, T. Suter, A. Schreyer, *Electrochimica Acta* 40 (1995) 1361-1368.
- [51]H. Krawiec, V.Vignal, R.Oltra, *Electrochemistry Communications* (2004) 655-660.
- [52]T. Suter, H. Böhni, *Electrochimica Acta* 42 (1997) 3275-3280.
- [53]T. Suter, R. C. Alkire, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) B36-B42.
- [54]F. Andreatta, M. M. Lohrengel, H. Terryn, J. H. W. de Wit, *Electrochimica Acta* 48 (2003) 3239-3247.
- [55]N. Birbilis, R. G. Buchheit, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) B140-B151.
- [56]N. Birbilis, M.K. Cavanaugh, R.G. Buchheit, *Corros. Sci.* 48 (2006) 4202-4215.
- [57]G. Buytaert, Premendra, J.H.W. De Wit, L. Katgerman, B. Kernig, H.J. Brinkman, H. Terryn., in: H. Terryn (Ed.) ASST 2006, Beaune, 2006, p 607.
- [58]A. J. Davenport, R. Ambat, M. Jaryaboon, B.J. Connolly, A. Wescott, P.C. Morgan, S.W. Williams, D.A. Price, Abs. 495, in: 204th ECS Meeting, Orlando, 2003
- [59]J. O. Park, C.H. Paik, R.C. Alkire, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) L174-L176.
- [60]J.O. Park, C.H. Paik, Y.H. Huang, R.C. Alkire *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 517-523.
- [61]H. S. Isaacs, B. Vyas, Report, Brookhaven National Laboratory, (1979).
- [62]V. S. Voruganti, H.B. Luft, D. DeGeer, S.A. Bradford, *Corrosion* 47 (1991) 343-351.
- [63]K. R. Trethewey, D.A. Sargeant, D.J. Marsh, A.A. Tamimi, *Corros. Sci.* 35 (1993) 127-134.
- [64]G. Bellanger, J. J. Rameau, *Electrochimica Acta* 40 (1995) 2519-2532.
- [65]R. Gasparac, C. R. Martin, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) B138-B145.
- [66]P. J. Kinlen, V. Menon, Y. Ding, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 3690-3695.
- [67]F. J. Maile, T. Schauer, C.D. Eisenbach, *Progress in Organic Coating* 38 (2000) 117-120.
- [68]S. M. Powell, H.N. McMurray, D.A. Worsley, *Corrosion* 55 (1999) 1040-1051.
- [69]T. Liu, Y-J Tan, B.Z.M. Lin, N.N. Aung, *Corros. Sci.* 48 (2006) 67-78.
- [70]Y. J. Tan, T. Liu, N.N. Aung, *Corros. Sci.* 48 (2006) 53-66.
- [71]Y. N. Kok, R. Akid, P.Eh. Hovsepian, *WEAR* 259 (2005) 1472-1781.
- [72]R. Akid, D. J. Mills, *Corros. Sci.* 43 (2001) 1203-1216.
- [73]O.E. Hüsser, D. H. Craston, A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.* 136 (1989) 3222-3229.
- [74]L. Diaz-Ballote, L. Veleza, M.I. Pech-Canul, D. O. Wipf, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) B299-B303.
- [75]J. W. Still, D. O. Wipf, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 2657-2665.
- [76]J. K. M. Büchler, F. Guillaume, W.H. Smyrl, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 3691-3691.
- [77]J. C. Seegmiller, D. A. Buttry, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) B413-B418.
- [78]E. G. Webb, C.H. Paik, R.C. Alkire, *J. Electrochem. Soc.* 4 (2001) B15-B18.
- [79]S. Nugues, G. Denuault, *J. Electroan. Chem* 408 (1996) 125-140.
- [80]L.F. Jaffe, R. Nuccitelli, *Journal Of Cell Biology* 63 (1974) 614-628.
- [81]H. S. Isaacs, *Corros. Sci.* 28 (1988) 547-558.
- [82]A. J. Aldykiewicz, H. S. Isaacs, *Corros. Sci.* 40 (1998) 1627-1646.
- [83]K. Ogle, V. Baudu, L. Garrigues, X. Philippe, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 3654-3660.
- [84]K. Ogle, S. Morel, D.Jacquet, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) B1-B5.

- [85]A. M. Simoes, A.C. Bastos, M.G. Ferreira, Y. Gonzalez-Garcia, S. Gonzalez, R.M. Souto, *Corros. Sci.* 49 (2007) 726-729.
- [86]J. He, V.J. Gelling, D.E. Tallmann, G.P. Bierwagen, G.G. Wallace, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 3667-3672.
- [87]J. He, V.J. Gelling, D.E. Tallmann, G.P. Bierwagen, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 3661-3666.
- [88]J. He, D.E. Tallmann, G.P. Bierwagen, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) B644-B651.
- [89]M. J. Franklin, D.C. White, H.S. Isaacs, *Corros. Sci.* 32 (1991) 945-952.
- [90]B. Vuillemin, X. Philippe, R. Oltra, V. Vignal, L. Coudreuse, L.C. Dufour, E. Finot, *Corros. Sci.* 45 (2003) 1143-1159.
- [91]D. Battocchi, J. He, D.E. Tallmann, G.P. Bierwagen, *Corros. Sci.* 47 (2005) 1165-1176.
- [92]G. Bierwagen, D. Battocchi, A. Simoes, A. Stamness, D. Tallman, *Progress in organic coatings* 59 (2007) 172-178.
- [93]A. Simoes, D. Battocchi, J. He, D.E. Tallmann, G.P. Bierwagen, *Corros. Sci.* (2007) 3838-3849.
- [94]H. Ding, L. H. Hihara, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) B161-B167.
- [95]M. Büchler, T. Watari, W.H. Smyrl, *Corros. Sci.* 42 (2000) 1661-1668.
- [96]N. Missert, J.C. Barbour, R.G. Copeland, J.E. Mikkalson, *JOM* 53 (2001) 34-36.
- [97]R. G. Copeland, N. Missert, K. Barrett, *Proceedings The Electrochemical Society*, 2004-14, p.216-222
- [98]N. Missert, R.G. Copeland, R.G. Bucheit, Y. Kim, *Proceedings The Electrochemical Society*, 2003-23, p.55-61
- [99]S. Szunerits, D. R. Walt, *Anal. Chem.* 74 (2002) 886-894.
- [100]G. O. Llevbare, O. Schneider, R.G. Kelly, J.R. Scully, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) B453-464.
- [101]O. Schneider, G.O. Llevbare, J.R. Scully, R.G. Kelly, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) C397-C410.
- [102]T. L. Knutson, F. Guillaume, W-J. Lee, M. Alhoshan, W.H. Smyrl, *Electrochimica Acta* 48 (2003) 3229-3237.
- [103]W. J. Lee, F. Guillaume, T. Knutson, W.H. Smyrl, *J. Electrochem. Soc.* 125 (2005) B111-115
- [104]P. Schmutz, G. S. Frankel, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 2285-2295.
- [105]P. Schmutz, G. S. Frankel, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 2295-2306.
- [106]P. Leblanc, G. S. Frankel, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) B239-247.
- [107]B. S. Tanem, J.H. Nordlien, J. Mardalen, B. Holme, *Proceedings ASST 2003*, Ed. H. Terryn, *ATB Metallurgie*, 43 (2003) p.346-351.
- [108]B.S. Tanem, G. Svenningsen, J.E. Lein, J. Mardalen, J.H. Nordlien, *Proceedings ASST 2003*, Ed. H. Terryn, *ATB Metallurgie*, 43 (2003) p 228-232.
- [109]S. Axelsen, D. Persson, D. Thierry, *Proceedings ASST 2000*, Ed. H. Terryn, *ATB Metallurgie*, 43 (2000) p. 198-202.

CHAPITRE 3

Techniques expérimentales et matériaux

1 Techniques Expérimentales

1.1 La microcellule électrochimique

La microcellule électrochimique capillaire permet de réduire la taille d'une cellule électrochimique conventionnelle à trois électrodes. L'extrémité de cette cellule est constituée d'un capillaire de verre étiré jusqu'à des diamètres inférieurs ou égaux à quelques dizaines de microns. Les courants mesurés peuvent descendre jusqu'à quelques pA. Il est donc nécessaire d'avoir un potentiostat adapté à la mesure de ces courants faibles.

Il est également nécessaire de limiter le bruit au cours de la mesure en évitant de piloter le système électrochimique (plus exactement la différence de potentiel entre l'électrode de travail et la référence) non pas par un ordinateur (qui sert à l'acquisition des données) mais par un calibrateur indépendant de l'ordinateur. Par ailleurs, le montage entier est contenu dans une cage de Faraday, ce qui limite les perturbations dues à des phénomènes électromagnétiques.

En sortie du système électrochimique le courant est filtré, amplifié et envoyé à un multimètre haute précision, relié à l'ordinateur.

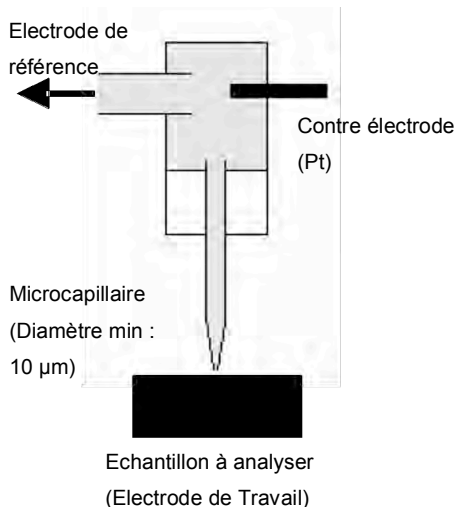


Figure 26 : Schéma détaillé de la microcellule

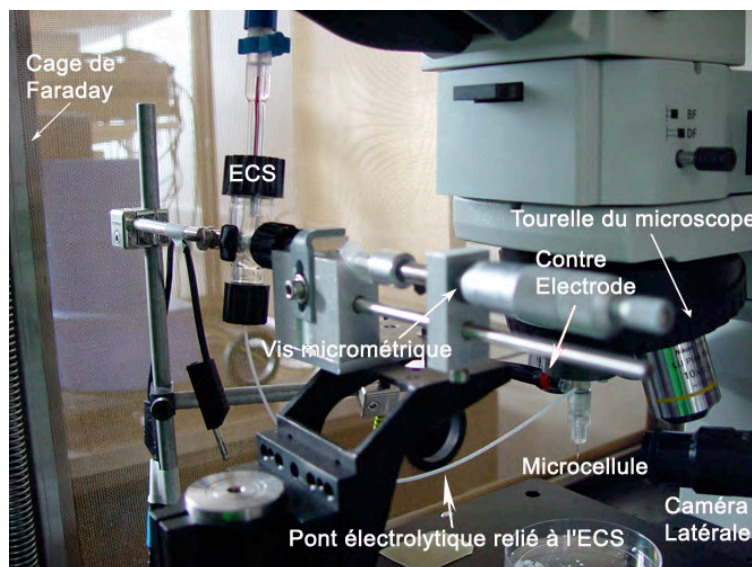


Figure 27 : Montage à trois électrodes sur la microcellule (la vis micrométrique sert à contrôler la pression de l'électrolyte dans la microcellule)

De façon à repérer préalablement les zones de la surface métallique à analyser, la microcellule capillaire est montée sur la tourelle d'un microscope métallographique (Nikon Eclipse) (Cf. Figure 27).

Afin d'assurer l'étanchéité de la zone de contact électrolyte/métal, l'extrémité du capillaire est enrobé de silicone pour éviter les fuites et faciliter son application sur l'échantillon à analyser (Cf. Figure 28).

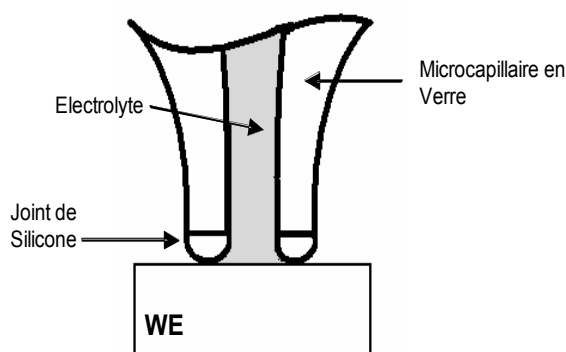


Figure 28 : Schéma de l'extrémité du capillaire

Un dépôt épais est également conseillé pour un matériau rugueux (par exemple une zone issue d'une opération de FSW) ou, à l'inverse, dont la tension de surface est élevée.

La caméra latérale (Cf Figure 27) permet un contrôle visuel et précis de l'approche du capillaire, ce qui limite les risques de sa rupture et permet de détecter «en direct» les phénomènes de fuite d'électrolyte à la surface de l'échantillon. La Figure 28 présente un cas de dépôt idéal, mais sur l'image d'un dépôt réel (Cf. Figure 29), on voit qu'une grande épaisseur longitudinale est, dans notre cas, accompagnée d'une grande épaisseur radiale.

Les figures suivantes montrent des courbes obtenues sur de l'aluminium pur en milieu 1 M NaCl non désaéré, avec un dépôt irrégulier de 10 μm et un dépôt homogène de 30 μm (Cf. Figure 30).

La reproductibilité est bien meilleure dans le cas du dépôt de 30 μm puisque les écarts entre les potentiels de corrosion sont d'environ 20 mV contre environ 100 mV dans le cas du dépôt de 10 μm .

On voit aussi que les valeurs des potentiels de corrosion

entre les deux séries sont très différentes : de -1210 à -1310 mV et de -1145 à -1165 mV, ce qui montre que l'épaisseur du dépôt et son état général influencent la mesure et que seul un dépôt homogène et d'épaisseur suffisante peut assurer la reproductibilité et la validité des mesures.

Birbilis et al. [1] donnent pour E_{corr} Al à 0.6 M NaCl non désaéré : -849 mV/SCE qui est plus proche des valeurs obtenues avec le dépôt de 30 μm que celles obtenues avec le dépôt à 10 μm .

Par ailleurs, le dépôt radial peut également avoir une influence sur la mesure puisque des réactions peuvent se produire à l'interface silicone/métal. En effet, il se peut que l'électrolyte s'introduise entre le silicone et la surface du matériau, ce qui crée une géométrie de type crevasse et peut provoquer une corrosion supplémentaire. Il faut donc déposer une quantité de silicone intermédiaire, c'est-à-dire assez

L'épaisseur de silicone nécessaire pour assurer l'étanchéité dépend de plusieurs facteurs relatifs soit au matériau (ductilité, rugosité, tension de surface), soit à la qualité du dépôt de silicone, soit au montage lui-même et aux moyens que l'on a de contrôler l'approche du capillaire à la surface du matériau. L'aluminium pur est assez ductile, aussi est-il nécessaire de déposer une épaisseur assez élevée de silicone (de 30 à 40 μm en moyenne Cf. Figure 29) ce qui permet d'éviter d'indenter le matériau.

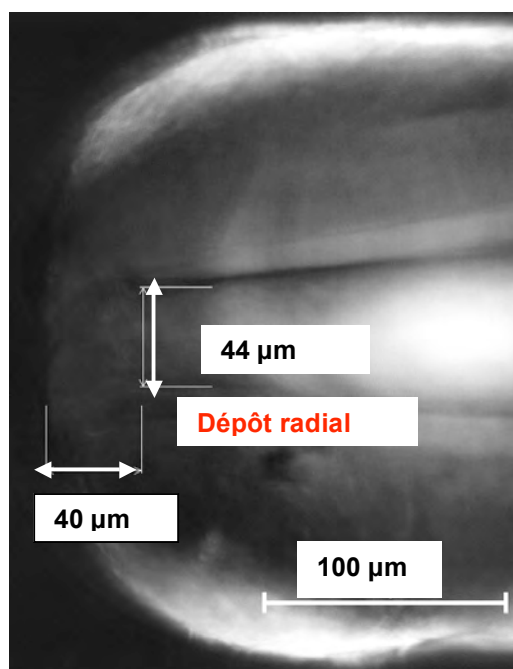


Figure 29 : Extrémité d'un capillaire en coupe longitudinale (MOx10)

grande pour que les résultats soient reproductibles mais assez petite pour que les phénomènes qui peuvent se produire sous le silicone déposé radialement soient limités.

La méthode de la microcellule électrochimique capillaire permet donc selon la taille du capillaire de sélectionner sur une microstructure, soit une phase identifiée (matrice, IM, joint de grain), soit une zone multi-phasée comme l'illustre la Figure 31. Les caractéristiques électrochimiques de chaque phase dans le cas d'une zone biphasée peuvent être théoriquement obtenues grâce à la relation 17 (Cf. Chapitre 2, 2.2).

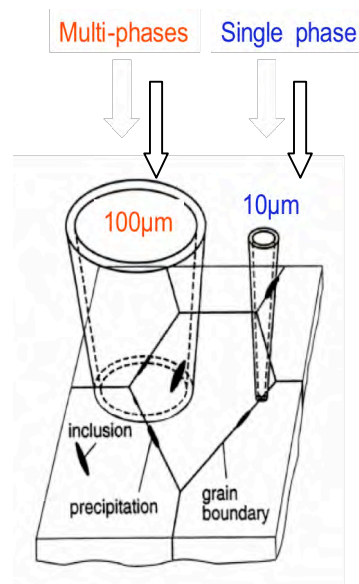
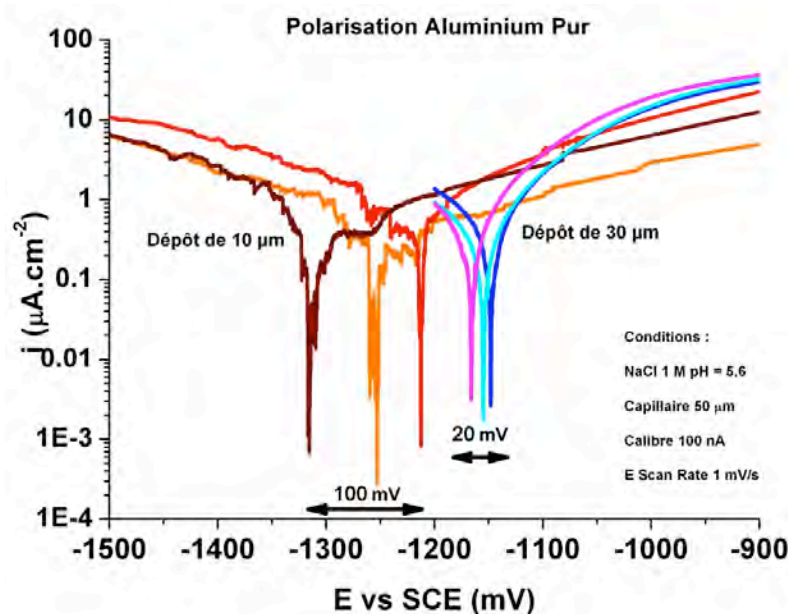


Figure 30 : Courbes voltampérométriques obtenues par microcellule sur de l'aluminium pur avec un capillaire comportant un dépôt de silicone de 10 et de 30 μm (NaCl 1 M non désaéré pH 5.6)

Figure 31 : Modes d'utilisation de la microcellule

Le caractère confiné de la microcellule entraîne également certaines limitations.

N. Birbilis et al. [2] en ont étudié certaines :

- Dans 0.01 M NaCl et sur de l'acier inoxydable 316, il a été vérifié que la résistance ohmique entre la contre-électrode et l'électrode de travail est inversement proportionnelle à la taille du capillaire, ce qui est un résultat auquel on peut s'attendre si on considère la relation $R = \rho \cdot l / S$ (R , résistance en Ω ; ρ , résistivité en $\Omega\cdot\text{m}^{-1}$; l et S longueur et section du corps résistif respectivement en m et m^2).
- L'interface métal-électrolyte est considérée comme une résistance ohmique en série avec une capacité et la résistance de polarisation en parallèle. Gabrielli donne une expression de la réponse en courant en fonction de la vitesse de balayage et des paramètres du schéma électrique équivalent [3]. La vitesse de balayage doit être suffisamment lente pour laisser le temps à la capacité de se charger. En outre, sur l'aluminium pur et dans 0.1 M NaCl [2], on remarque une dépendance forte du potentiel de piqure à la vitesse de balayage : à 0.1, 10 et 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, E_{pit} vaut respectivement -600, -560 et -460 mV/SCE (diamètre du capillaire : $50\ \mu\text{m}$).

L'effet de la réduction de la taille de la cellule sur les réponses voltamétriques et ampérométriques fut étudié en chimie analytique dans 0.1 M KCl et 3.3 mM trichlorure de ruthénium hexamine [4]. L'électrode

de travail est une fibre de carbone sur laquelle est déposée une goutte d'électrolyte dans laquelle sont plongées la référence et la contre-électrode.

Des cycles voltampérométriques sont effectués pour des volumes de 75 pL, 4 nL et 10 mL.

Pour des volumes de 10 mL et 4 nL, l'hystérésis de la courbe voltampérométriques se réduit et disparaît quand on diminue la vitesse de balayage. Pour un volume de 75 pL, l'hystérésis réapparaît et augmente.

Par ailleurs pour ce volume, au cours de balayages voltampérométriques à des vitesses faibles de l'ordre de 0.1 V/s, les courants de réduction diminuent tandis que les courants d'oxydation augmentent de la même quantité.

Deux causes sont invoquées pour expliquer ces deux phénomènes :

- la première, indirecte, est la restriction spatiale des chemins de diffusion que peuvent prendre les espèces oxydantes pour atteindre l'électrode.
- la seconde, directe, vient de la faible quantité de matière électroactive disponible pour les réactions d'électrode, en particulier la réaction de réduction. Cette cause est à relier avec l'aspect capacitif de l'interface électrolyte/métal. La première cause est liée au confinement spatial et met en évidence le fait que des balayages en potentiel à vitesse élevée (autour de 1 mV/s) ne sont possibles qu'avec des solutions concentrées.

1.2 SVET

Le principe de la SVET est le même que celui d'une SRET à savoir la mesure locale de la différence de potentiel entre une sonde et une électrode de référence. Dans le cas de la SVET, la sonde vibre selon deux directions l'une normale à la surface de l'échantillon (y) et l'autre tangentielle (x) (Cf. Figure 32). Selon la direction y, la différence de potentiel entre l'électrode vibrante et la référence est un signal sinusoïdal, dépendant du temps, de la forme [5] :

$$\Delta V(t) = E_{loc} + j_{loc} \rho [h_0 + A \sin(\Omega t)] + (V_{ET} - V_{ER}) \quad (31)$$

Avec :

V la différence de potentiel entre l'électrode vibrante (Cf. Figure 32, 4) et l'électrode de référence (Cf. Figure 32, 3) (V)

E_{loc} le potentiel local entre l'électrode de travail et l'électrode vibrante (V)

j_{loc} la densité de courant local correspondant, c'est la grandeur qu'on veut obtenir ($A.m^{-2}$)

$h_0 + A \sin(\Omega t)$, l'expression de $h(t)$, hauteur de la sonde lorsqu'elle vibre à une fréquence Ω (m)

ρ la résistivité du milieu ($\Omega.m$)

$(V_{ET} - V_{ER})$, la différence de potentiel entre l'électrode de travail (l'échantillon) (Cf. Figure 32, 2) et l'électrode de référence (V)

Le signal généralement faible passe ensuite dans un préampli et un ampli, ce dernier comporte également un filtre passe-haut. (31) devient :

$$G \rho A j_{loc} \sin(\Omega t) \quad (32)$$

avec G le gain total en dB.

Ensuite, un traitement électronique par détection synchrone est appliqué. Il comporte deux étapes, la première consiste à multiplier le signal par $\sin(\Omega t)$ ce qui permet d'avoir l'expression (32) sous la forme

d'une somme d'une composante continue qui comporte le terme j_{loc} et d'une composante sinusoïdale à la fréquence 2Ω .

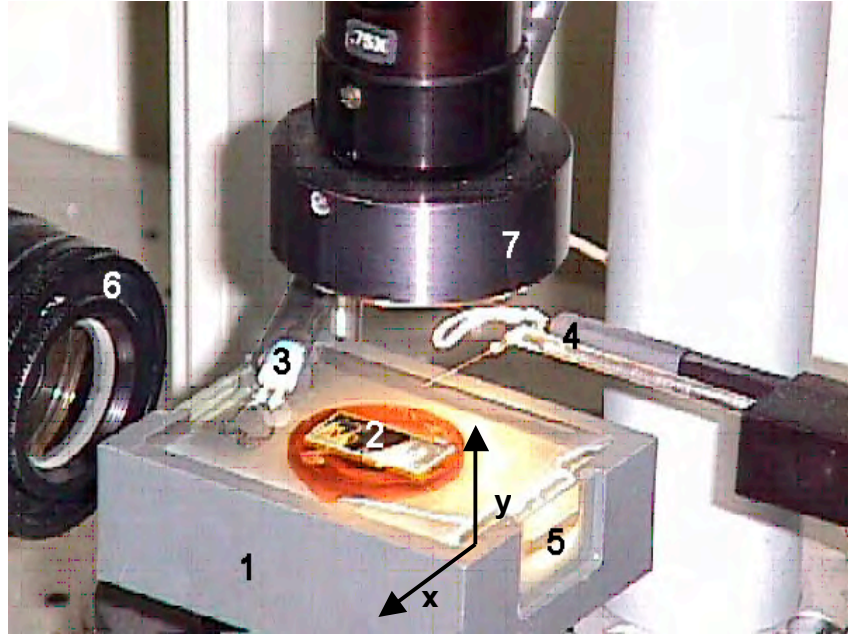


Figure 32 : Le montage S.V.E.T

1 : Cellule ; 2 : Echantillon ; 3 : Contre Electrode et Electrode de référence ; 4 : Sonde SVET ; 5 : Fenêtre optique ; 6 : Caméra latérale
7 : Caméra aérienne

La deuxième étape consiste à appliquer un filtre passe-bas à une fréquence de coupure très inférieure à la fréquence Ω . Ainsi l'expression (32) se trouve sous la forme

$$0.5 G.\rho.A.j_{loc} \quad (33)$$

pour laquelle les valeurs A (m), ρ ($\Omega.m$) et G sont accessibles.

Enfin, une dernière opération est appliquée afin d'éliminer l'éventuel déphasage entre l'actionneur piézoélectrique à l'origine de la vibration de la sonde et son mouvement effectif.

On considère que l'amplitude des vibrations est assez petite, dans chaque direction, pour que le champ de potentiel détecté soit supposé linéaire sur la zone explorée. La relation entre le gradient de potentiel, le courant local et l'amplitude de vibration de la sonde est, pour les directions x et y :

$$j_x = \Delta V_x / \rho d_x \quad (34) ; j_y = \Delta V_y / \rho d_y \quad (35)$$

avec d l'amplitude de la vibration de la pointe.

La distance entre l'échantillon et la pointe est contrôlée par deux caméras (Cf. Figure 32, 6 et 7). La fenêtre optique 5 permet à l'échantillon d'être visible à la caméra 6.

Les limitations de la technique sont les suivantes :

- les vibrations entraînent une agitation de la solution à proximité de la surface, ce qui modifie les conditions de convection de la solution [6]
- la résolution spatiale est d'une dizaine de microns seulement. Elle peut être améliorée, ainsi que la résolution en courant, en augmentant l'amplitude de la vibration mais si celle-ci est trop importante, ΔV

peut devenir trop important et la valeur de courant mesurée sera une valeur non plus locale mais moyenne.

- à mesure que l'on s'approche de la surface de l'échantillon, ΔV est de plus en plus grand du fait de la diminution de la chute ohmique et donc l'erreur sur la mesure sera elle aussi de plus en plus grande.

Dans le cas d'une source de courant ponctuelle, le potentiel Φ est relié à la distance de la sonde à la source de la façon suivante [7] :

$$\phi = \frac{I}{2\pi\kappa\sqrt{(x^2 + y^2 + z^2)}} \quad (36)$$

Avec :

κ la conductivité de la solution (S.m)

I le courant issu de la pointe source (A)

x, y et z les coordonnées de la sonde par rapport à la pointe source (m)

En coordonnées radiales (r et z équivalent à x et y), le champ électrique à $r=0$ s'écrit :

$$F(r = 0, z) = \frac{\partial\phi}{\partial z_{r=0}} = -\frac{I}{2\pi\kappa z^2} \quad (37)$$

Dans le cas d'une source de courant plane et circulaire de rayon r , il est possible de déterminer la taille de l'électrode seulement lorsque la hauteur de la sonde est inférieure à $zr/2$. Par ailleurs, pour des hauteurs supérieures à $2r$, la distribution de courant mesurée est identique à celle issue d'une source ponctuelle de courant.

D'autres limitations peuvent provenir des systèmes étudiés :

- les produits des réactions électrochimiques peuvent entraîner une variation de la résistivité du milieu et donc fausser les mesures basées sur la valeur initiale de la résistivité.
- les mesures sont limitées aux systèmes électrochimiquement actifs : un courant continu doit circuler en solution. Les deux derniers points sont caractéristiques d'un système actif comme un couple Acier-Zn. Dans le cas où l'étude porte sur un couple dans lequel une des phases est un alliage d'aluminium, la couche d'oxyde natif limite grandement la cinétique des réactions et les courants à mesurer sont en-dessous de la limite de détection de la SVET, comme il sera montré dans le chapitre résultats (Chapitre 4, Partie 3).

1.3 CFDE (Channel Flow Double Electrode)

Cette méthode a été développée par *Gerischer et al.* [8] dans les années 60. Son principe est basé sur la technique de l'électrode disque-anneau, à la différence que le transport de masse n'est pas contrôlé par la vitesse de rotation de l'électrode mais par la vitesse d'écoulement de l'électrolyte.

La CFDE fut utilisée notamment dans l'étude des réactions de réduction du dioxygène sur du Pt catalytique pour des applications dans les piles à combustible [9-11], ainsi que pour l'étude des cinétiques de dissolution anodique du Fe dans des solutions chlorées [12], ou durant sa repassivation après dépassivation laser [13].

Elle a également été utilisée dans l'étude de la dissolution anodique du Cu dans des solutions de bromure [14] et la détection des ions Cr^{2+} produits au cours de la dissolution d'une électrode de Fe-Cr [15].

Son principe de fonctionnement consiste à analyser *in-situ* sur une électrode collectrice les produits de réaction issus d'une électrode émettrice. Les deux électrodes sont coplanaires et placées devant un flux d'électrolyte rectiligne.

L'électrode de travail (électrode émettrice) consomme des réactifs ou émet des produits de réaction. Ceux-ci peuvent être analysés en imposant une polarisation à l'électrode collectrice telle qu'il y ait réduction ou oxydation des produits consommés ou émis à l'électrode de travail. En choisissant des conditions électrochimiques adéquates à l'électrode collectrice, il est possible de suivre la quantité de réactifs consommés ou de produits émis à l'électrode émettrice.

Le dispositif utilisé est le même que dans [13, 15]. La circulation de l'électrolyte est assurée par une pompe centrifuge. Le débit et donc la vitesse d'écoulement du fluide sont contrôlés par un débitmètre.

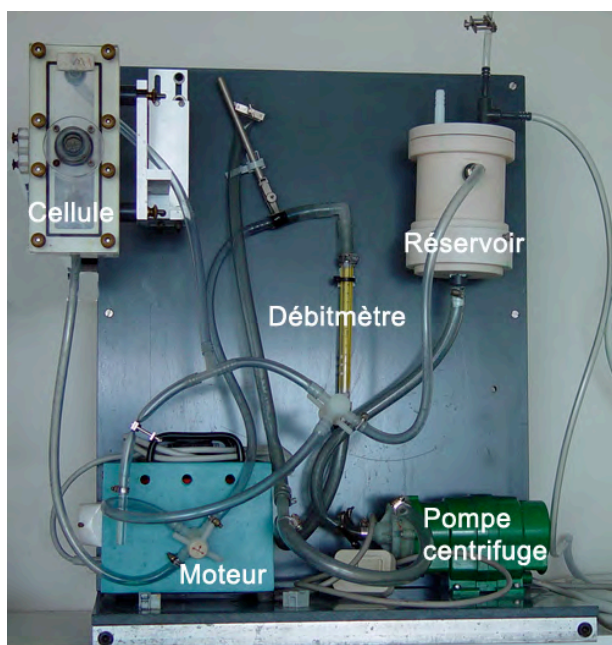


Figure 33 : Le dispositif CFDE

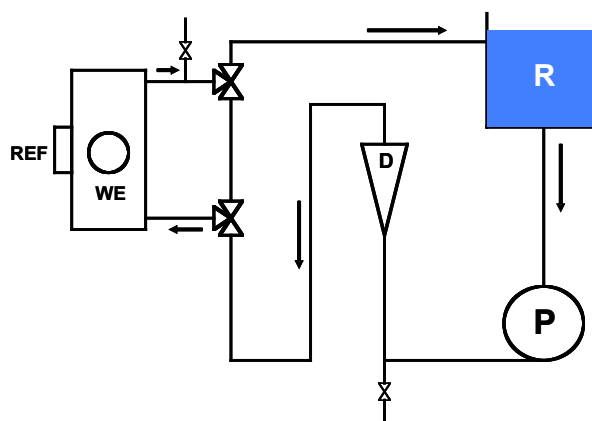


Figure 34 : Schéma hydraulique du dispositif CFDE

Le schéma suivant (Figure 35) présente une vue en coupe de la cellule à proprement parler pour lequel la référence pointe vers le haut perpendiculairement au plan de coupe.

Dans notre cas, la cellule à écoulement n'est pas utilisée dans sa configuration habituelle, c'est à dire avec le contrôle indépendant de l'électrode émettrice et de l'électrode collectrice, puisque le but recherché est de montrer que le couplage galvanique est contrôlé par l'ORR dont la cinétique est elle-même limitée par le transport de masse du dioxygène. L'utilité de la CFDE est d'avoir un système dans lequel des conditions hydrodynamiques laminares sont établies et contrôlées.

L'électrode de référence qui est une ECS, la contre-électrode en Pt et l'électrode de travail sont reliées au potentiostat.

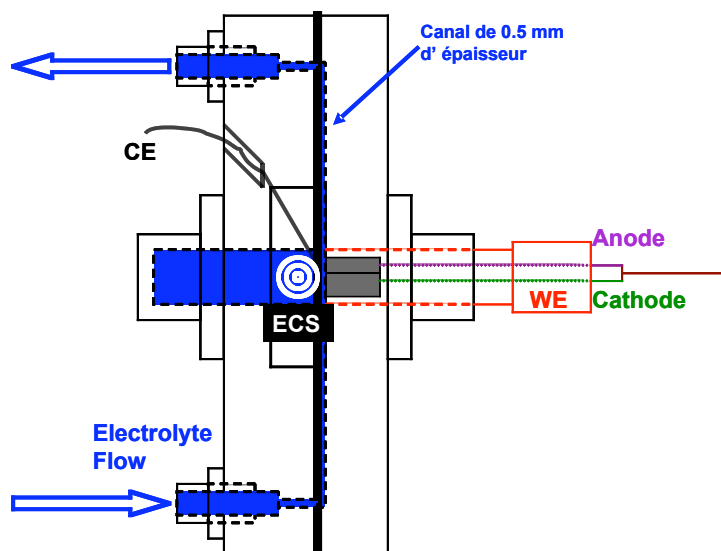


Figure 35 : Vue en coupe longitudinale de la cellule à écoulement

La CFDE, par rapport à la RRDE (Rotating Ring-Disk Electrode) présente plusieurs avantages [12] :

- Le flux d'électrolyte est contrôlé par une pompe indépendante des mesures électrochimiques, qui ne sont du coup affectées par aucun bruit.
- On peut considérer que l'électrolyte garde la même composition tout au long de la mesure.
- La préparation des électrodes est relativement aisée en comparaison de celle requise dans la méthode RRDE.

2 Matériaux

2.1 Alliages modèles

2.1.1 2024 avec placage 1070

Un des matériaux choisis comme système modèle sur lequel la validation de la simulation doit être effectuée est une tôle de 2024 (4.3%wt Cu, 1.2%wt Mg). Selon *Polmear* [16], le 2024 selon la norme AA comporte au maximum 0.5%wt Si, 0.5%wt Fe, 0.3-0.9%wt Mn, 1.2-1.8%wt Mg, 0.25%wt Cr, 0.15%wt Ti. Cette tôle est plaquée par un aluminium 1070 (99.7%wt Al) assimilé à de l'aluminium pur. L'épaisseur de la tranche de la tôle de 2024 est de 1.84 mm et celle du placage de 78 μm . Ce matériau a été fourni par Alcan CRV. L'alliage 2024 a été caractérisé par EDX.

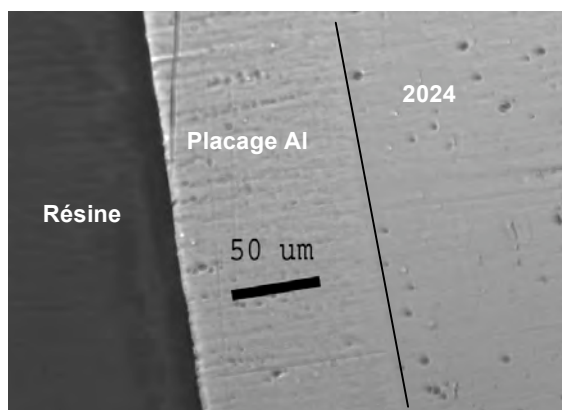


Figure 37 : Micrographie du placage d'Al (MOx10)

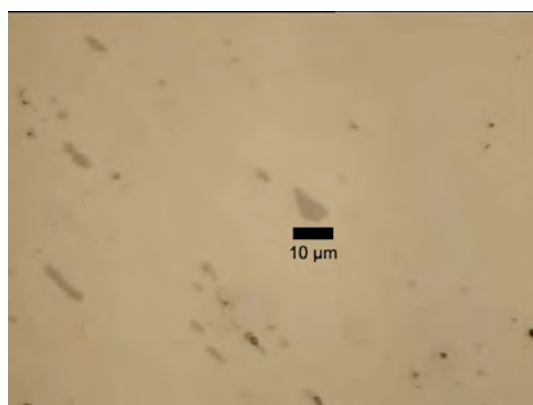


Figure 36 : Micrographie 2024 (MOx20)

Les mesures EDX mettent en évidence la présence des éléments Mg et Cu alors que ceux-ci ne sont pas visibles sous forme de précipités sur les micrographies optiques (Cf. Figure 37 et Figure 36). On suppose donc que Mg et Cu se trouvent sous forme supersaturée dans la matrice.

	%at ou rapport at moyen	Max - Min	Ecart Type
Al	69.8	28.9	6.7
Mg	13.5	14.3	3.2
Cu	16.7	14.7	3.7
Al/Mg	5.7	9.4	2.1
Al/Cu	4.5	7.1	1.7
Mg/Cu	0.82	0.32	0.083

Tableau 3 : Composition Matrice Al-Cu-Mg (Nombre de points : 16 ; Energie faisceau : 15 keV ; G = x600 ; Surface Analysée : 13.5 cm²)

Le rapport Mg/Cu moyen est proche de 1, et les rapports Al/Mg et Al/Cu sont plutôt proches (Cf. Tableau 3), ce qui nous fait supposer que des précipités durcissants de composition Al₂CuMg se sont formés au cours du vieillissement naturel de l'alliage. Ces précipités proviennent de la décomposition de la solution solide supersaturée, qui donne lieu à des zones de Guinier-Preston puis des phases de type S' ou S [16]. La limite de solubilité du Cu à 548°C est 5.65 %wt et celle de Mg à 450°C est 17.4%wt. La taille de ces précipités (au mieux quelques centaines de nm) est bien inférieure à la taille de la zone d'interaction du faisceau d'électrons, qui interagit par conséquent avec la partie de la matrice qui ne contient pas les précipités.

Les particules intermétalliques sont de deux types (Cf. Tableau 4) : Al-Cu-Mg , assimilées à des particules Al₂CuMg [17] de forme ronde et Al-Cu-Mn-Fe-Si de forme plus anguleuse. Ce sont des particules primaires qui apparaissent au cours de la solidification comme mentionné dans [16].

Nbre Particules	% (Nombre)	Al	Mg	Mn	Si	Fe	Cu
38	53	x	x				x
26	47	x		x	x	x	x

Tableau 4 : Composition des particules dans 2024 (Energie faisceau = 15keV ; G = x600 ; Surface Analysée : 13.5 cm²)

2.1.2 Electrode bimétallique Al4%Cu/Al

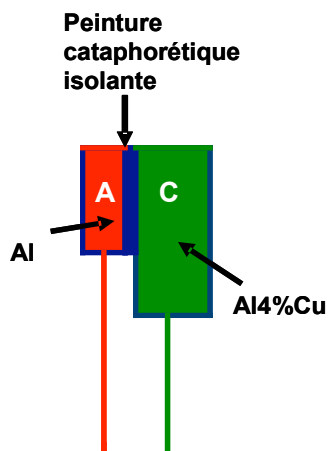


Figure 38 : Schéma du système modèle Al/Al4%Cu

Le système modèle a été fabriqué à partir d'un 1199 et d'une solution solide d'Al4%wt Cu fournie par Alcan CRV. Les deux parties de l'électrode sont « collées » et isolées par la présence de la peinture cataphorétique et le couplage ou le découplage est réalisé en externe, par deux fils connectés aux deux électrodes (Cf. Figure 38). La solution solide a été analysée par EDX. La composition suivante a été trouvée : Al 94.6% wt et Cu 5.4%wt.

2.1.3 Phases Al-(Fe,Mn)-Si

Des phases grossières à stoechiométrie contrôlée ont été fabriquées pour étudier l'effet de Si et de Fe sur les comportements électrochimiques.

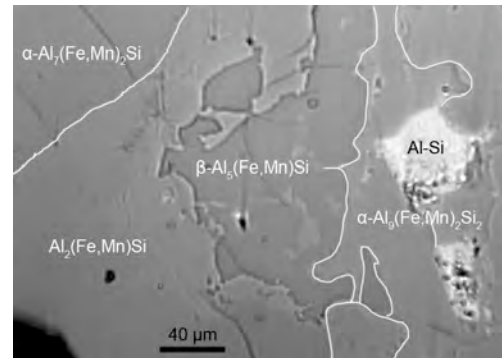
2.1.3.1 ATIPIC

Cette phase atypique (comme son nom l'indique) a été élaborée dans le but d'obtenir des phases grossières de composition variable de taille supérieure au diamètre moyen du capillaire, c'est-à-dire environ 40 μm . La stoechiométrie visée est une phase $\alpha\text{-Al}_{15}\text{Fe}_2\text{MnSi}_2$ (soit en poids : 31 % Fe; 11 % Si et 2.2 % Mn, le reste Al). Un refroidissement trop rapide a donné lieu à la formation de cinq phases :

Tableau 5 : Compositions par EDX des phases contenues dans ATIPIC (Energie faisceau = 15keV ; G = x1000)

Figure 39 : Morphologies des phases contenues dans ATIPIC (MOx20)

	Al/Si	Al/(Fe+Mn)	(Fe+Mn)/Si	Stoechiométrie Déduite
Phase 1	5.8-6.6	2.6-3.4	1.9-2.5	- $\text{Al}_7(\text{Fe,Mn})_2\text{Si}$
Phase 2	4.7-5.4	3.39-3.55	1.4-1.5	- $\text{Al}_5(\text{Fe,Mn})\text{Si}$
Phase 3	3.4-3.7	2.95-3.12	1.1-1.2	$\text{Al}_2(\text{Fe,Mn})\text{Si}$
Phase 4	3.6-3.8	4.2-4.4	0.8-0.9	- $\text{Al}_9(\text{Fe,Mn})_2\text{Si}_2$



2.1.3.2 FdG

Une phase alpha et une phase beta ont été coulées à partir, respectivement, de compositions massiques (3.2%Fe – 8% Si) et (2.5% Fe- 8% Si). Le but est d'avoir une base de données sur plusieurs stoechiométries de phases $\text{Al}(\text{Fe,Mn})_x\text{Si}_y$. Les fonds des godets (FdG) dans lesquels les alliages ont été coulés ont été choisis car, du fait du refroidissement rapide au contact avec le creuset froid, les phases sont plus grosses et analysables par microcellule.

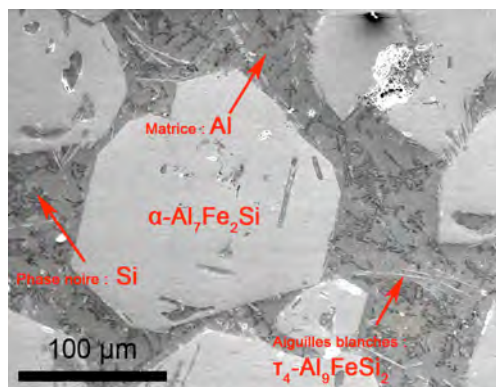


Figure 41 : Phases contenues dans FdG alpha

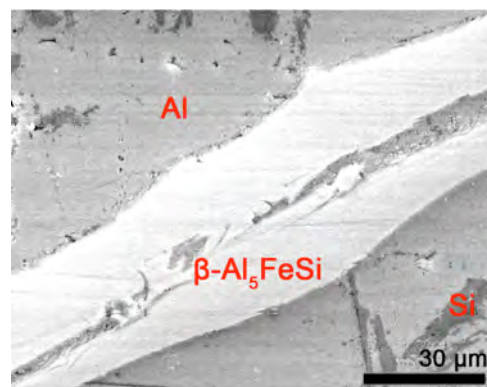


Figure 40 : Phases contenues dans FdG beta

2.2 Alliages Réels

2.2.1 Morphologie 6016 et DC6

On distingue trois phases : matrice (c'est-à-dire une zone ne contenant ni d'IM grossiers, ni d'IM fins), IM fins et IM grossiers. Dans DC6, les IM fins sont moins nombreux, et les IM grossiers plus gros, les zones sans précipités sont plus grandes que dans 6016.

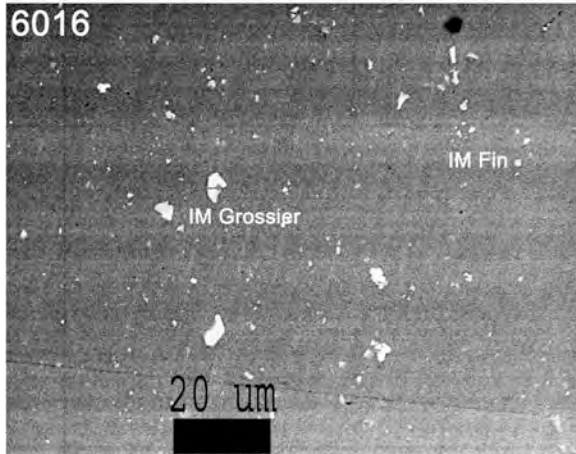


Figure 42 : Image MEB 6016 (Sens L-TL ; x1000)

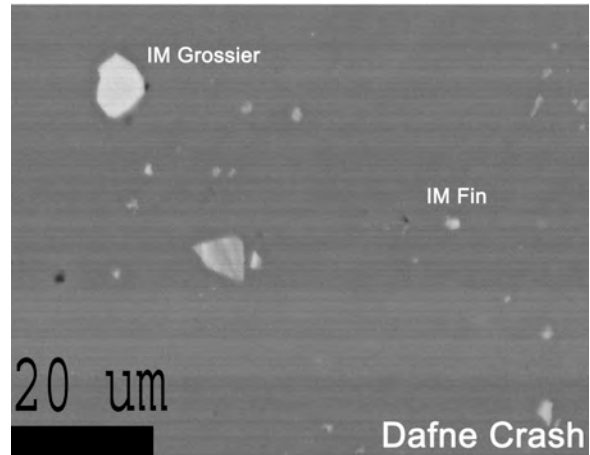


Figure 43 : Image MEB Dafne Crash (Sens L-TL ; x1500)

2.2.2 Composition

2.2.2.1 Matrices

Dans le cas du 6016, seul l'aluminium est détecté. Dans le cas de DC6, les pointés EDX effectués le 18/03/05 donnent cette composition : Al%at 99.4 - 98.98 ; Mg%at : 0.6 - 1.02.

	Al	Fe	Si	Mg	Cu	Mn	Cr	Traitements
6016	97.885	0.275	1.025	0.445	0.16	0.17	0.04	Trempée à l'eau le 16/06/04 puis stockage à 0°C. Maturation naturelle à l'air ambiant depuis le 06/01/05.
Dafne Crash	98.156	0.29	0.5	0.67	0.28	0.1	0.004	Trempée à l'eau le 16/05/03 puis maturation naturelle à l'air ambiant.

Tableau 6 : Composition et traitements des tôles laminées 6016 et DC6 (%at)

La présence de Mg est expliquée par la formation de phases de Mg pur (cluster ou précipités) issues là encore vraisemblablement de la décomposition de la solution solide supersaturée formée au cours de la trempe. La durée de maturation à l'air ambiant est beaucoup plus grande pour DC6 que pour le 6016, ce qui a laissé le temps aux clusters ou aux précipités β'' , β' , B' ou β -Mg₂Si [16] de se former. La non-détection de Si est difficilement explicable.

Dans le 6016, les éléments Mg et Si doivent se trouver, au moment de l'analyse, en solution solide sous forme supersaturée, leur concentration est trop faible pour qu'ils soient détectés, malgré une importante teneur en Si (Cf. Tableau 6).

2.2.2.2 Précipités IM

2.2.2.2.1 6016

Les précipités contiennent tous les mêmes éléments à savoir en pourcentage atomique :

Al (77.5-93.4%), Fe (2.8-10%), Si (3-8.3%), Mn (0.7-3.4%), Cr (0.04-0.9%) pour les IM fins (diamètre < 3 μm).

Al (71-89%), Fe (3.8-12.7%), Si (3.2-16.4%), Mn (0.3-4.6%), Cr (0.3-0.94%) pour les IM grossiers (diamètre > 3 μm).

Nous avons utilisé le rapport Si/Fe+Mn qui permet dans une certaine mesure [18] de savoir de quelles phases sont constituées les IM, entre une phase β -Al₅FeSi pour lequel ce rapport se situe autour de 1, qui est un cristal généralement monoclinique présenté sous forme de feuillets [19] et une phase α , pour lequel ce rapport est autour de 0.5, qui est un cristal généralement cubique [19], de composition Al₁₂(Fe, Mn)₃Si [19], ou Al₁₃₋₁₄₋₁₅(Fe,Mn)₃Si₁₋₂ [20] avec Fe et Mn interchangeables.

Dans le cas des IM fins, on note sur l'histogramme (Cf. Figure 44) une certaine abondance de particules dont le rapport Si/Fe+Mn se situe autour de 1, ce qui a tendance à montrer que les IM fins sont composés préférentiellement de phase α . Dans le cas des particules grossières le rapport Si/Fe+Mn est plutôt réparti autour de 0.6, les IM grossiers seraient préférentiellement composées de phase β . Il se peut également que Cr se substitue à Mn [20]. Les particules β sont des particules primaires qui apparaissent

à la coulée.

Les particules de phase α sont généralement considérées comme des particules secondaires, qui germent à partir des particules β , en les tapissant, au cours de l'homogénéisation de l'alliage. Le rapport Si/Fe+Mn sert à trier les deux types de particules et à avoir une idée du taux de transformation $\beta \rightarrow \alpha$.

Toutefois, l'utilisation de ce rapport semble être remise en cause dans le cas du 6016 par le fait que des particules de phase α compactes et isolées des particules β semblent être formées pendant la coulée. La précipitation de cristaux de Si sur les

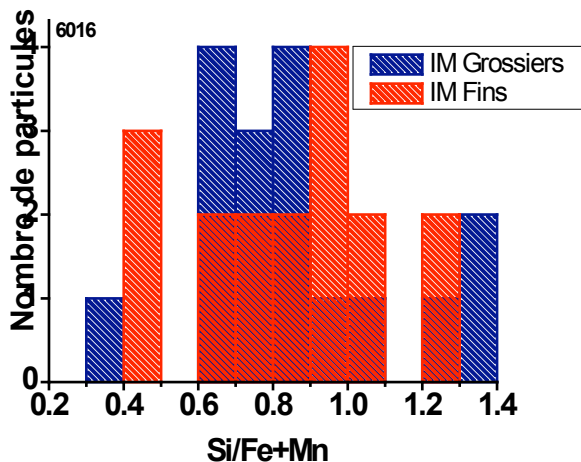


Figure 44 : Distribution du rapport Si/(Fe+Mn) dans les particules 6016 à partir des données obtenues par EDX (15 keV ; Gx1500)

plaquettes β et à l'interface β/α est un autre élément qui vient fausser la validité du critère Si/Fe+Mn [18].

2.2.2.2.2 DC6

Les IM montrent des compositions très différentes, comme on peut le voir sur le Tableau 7. On distingue sur ce tableau trois types de particules majoritaires, qui représentent environ 80% en nombre de la totalité des particules analysées :

- Al-Si-Fe-Mn-Cu représente 25.3% de la population analysée, qui comprend indifféremment les IM considérés comme fins et ceux considérés comme grossiers.

- Al-Si-Fe-Mn représente 39%
- Al-Si-Fe représente 15.8%

IM	% (Nombre)	%at					
		Al	Si	Fe	Mn	Cu	Mg
Grossiers	0.58	86	4.6	7.21	0.93	0.84	0.72
Fins	2.3	80 - 94	1.5 - 6.9	2.8 - 11	0.38 - 1.1		0.64 - 1.1
Grossiers	4.1	89 - 91	1.7 - 4.9	4.9 - 5.8	0.6 - 1		0.69 - 0.88
Fins	5.3	77 - 91	3 - 6.1	4.7 - 13	0.68 - 1.4	0.33 - 0.85	
Grossiers	20	69 - 91	2.3 - 8.7	4.3 - 16	0.76 - 1.4	0.55 - 1.43	
Fins	17	77 - 95	1.7 - 7	2.5 - 14	0.49 - 1.3		
Grossiers	22	74 - 94	2.6 - 9.1	3.3 - 15	0.48 - 1.4		
Fins	8.2	90 - 97	1.1 - 4.5	2.1 - 5.5			
Grossiers	7.6	89 - 95	1.8 - 6.6	2.2 - 11			
Fins	4.1	94 - 96	1.5 - 3.3	1.5 - 3.7		0.71 - 0.85	
Grossiers	1.2	91 - 94	2.4 - 3.6	3.3 - 4.4		0.77 - 0.95	
Fins	0.58	98		0.79			0.75
	1.8	100					
		0.58	89	5.5	5.3		0.41

Tableau 7 : Composition des particules IM contenues dans DC6 caractérisées par EDX(15 keV ; Gx1500)

Les IM fins comportent peu de particule Al-Si-Fe-Mn-Cu (5.3% par rapport à 20%). Pour les autres particules les proportions sont équivalentes ce qui nous pousse, dans l'étude qui suit, à considérer la population entière des particules indépendamment de leur taille.

Ceci permet, en augmentant la population étudiée, d'accentuer les tendances.

• Particule Al-Si-Fe-Mn-Cu

On considère que Mn et Fe sont interchangeable, la particule s'écrit donc : Al-Si-(Fe,Mn)-Cu.

Le maximum de la distribution du rapport de pourcentage atomique Si/Fe+Mn se trouve proche de 0.5, celui d' Al/Si proche de 12, celui d'Al/Fe+Mn proche de 4 et celui de Fe+Mn/Si proche de 3 (Cf. Figure 45 a, b, c, d). On peut en déduire que les intermétalliques semblent être composés de la phase α_c -Al₁₂(Fe,Mn)₃Si déjà observées dans [21]. Concernant le Cu, on suppose qu'il se trouve sous forme de précipités Al₂Cu comme proposé dans [22] pour expliquer la présence de Cu dans les IM de composition Al₁₅(Fe, Mn)₃Si₂ d'un alliage commercial 6111.

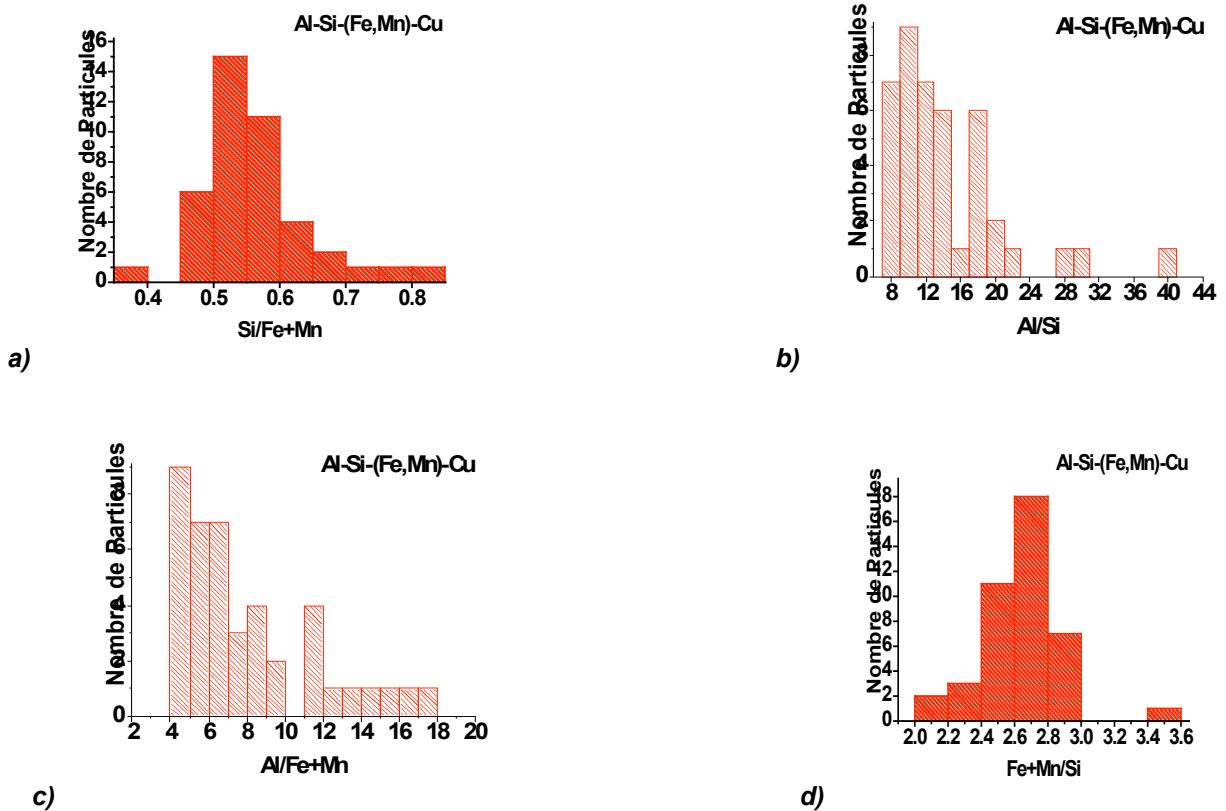


Figure 45 : Distribution du rapport a) $Si/(Fe+Mn)$ et b) Al/Si c) $Al/(Fe+Mn)$ d) $(Fe+Mn)/Si$ dans les particules de type Al-Si-(Fe,Mn)-Cu à partir des données EDX (15 keV ; Gx1500)

• **Particules Al-Si-(Fe,Mn)**

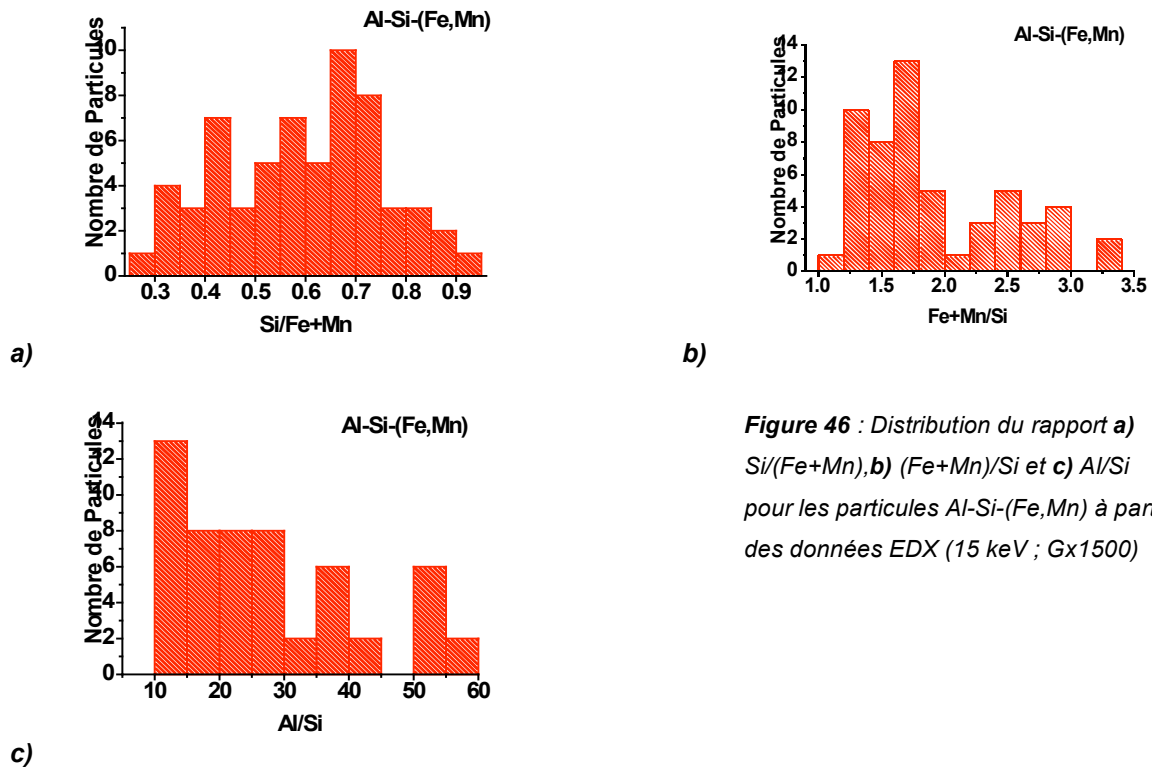


Figure 46 : Distribution du rapport a) $Si/(Fe+Mn)$, b) $(Fe+Mn)/Si$ et c) Al/Si pour les particules Al-Si-(Fe,Mn) à partir des données EDX (15 keV ; Gx1500)

La majorité des particules Al-Si-(Fe,Mn) ont un rapport Si/Fe+Mn situé entre 0.5 et 0.7 (Cf. Figure 46). On peut donc considérer qu'elles sont du type α . Le maximum de la distribution du rapport Fe+Mn/Si est situé entre 1.5 et 2 et celui du rapport Al/Si entre 10 et 15. En considérant que le rapport Al/Si est surestimé du fait que les photons émis peuvent provenir de la matrice autour de la particule, on peut conclure que les particules Al-Si-(Fe,Mn) sont du type α -Al₇Fe₂Si [23] ou α' -Al₈Fe₂Si [24].

• Particules Al-Si-Fe

La distribution du rapport Fe/Si se situe autour de 1 (Cf. Figure 47) tandis que le rapport Al/Fe se situe entre 20 et 25. En invoquant encore le fait que le rapport Al/Fe est surestimé on peut supposer que les particules sont du type β -Al₅FeSi.

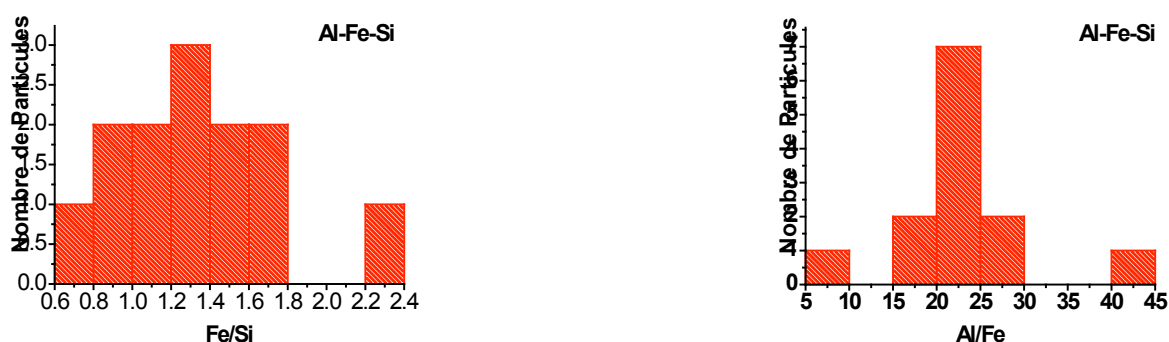


Figure 47 : Distribution du rapport a) Fe/Si et b) Al/Fe pour les particules Al-Si-Fe à partir des données EDX (15 keV ; Gx1500)

3 Bilan

Dans ce chapitre, les différentes techniques micro et macroélectrochimiques utilisées au cours de la thèse ont été présentées ainsi que quelques difficultés ou limitations expérimentales qui leur sont liées. Cette partie contient également la caractérisation microstructurale des différents matériaux utilisés. La composition des IM apparaît très dispersée et difficile à atteindre. Un début d'étude statistique a été effectué sur les alliages 6XXX mais un plus grand nombre d'essais seraient nécessaires pour une caractérisation plus robuste. Toutefois l'hétérogénéité et la complexité de la composition de ces particules est ici clairement mise en évidence et apporte un autre élément justificatif de l'utilisation de systèmes modèles, en plus des limitations spatiales de la SVET.

4 Références bibliographiques

- [1]N. Birbilis, R. G. Buchheit, J. Electrochem. Soc. 152 (2005) B140-B151.
- [2]N. Birbilis, B. N. Padgett, R. G. Buchheit, Electrochimica Acta 50 (2005) 3536-3544.
- [3]C. Gabrielli, M. Keddam, H. Takenouti, V. Q. Kinh, F. Bourelier, Electrochimica Acta 24 (1979) 61-65.
- [4]R. Kashyap, M. Gratzl, Anal. Chem. 70 (1998) 1468-1476.
- [5]E. Bayet, Thèse, 1997, Paris VI
- [6]H. S. Isaacs, Corrosion 46 (1990) 677-679.
- [7]H. S. Isaacs, J. Electrochem. Soc. 138 (1991) 722-728.
- [8]H. Gerischer, I. Mattes, R. Braun, J. Electroanal. Chem. 10 (1965) 553-567.

- [9]N. Wakabayashi, M. Takeichi, M. Itagaka, H. Uchida, M. Watanabe, J. Electroanal. Chem. 574 (2005) 339-346.
- [10]N. Wakabayashi, M. Takeichi, H. Uchida, M. Watanabe, J. Phys. Chem 109 (2005) 5836-5841.
- [11]H. Yano, E. Higuchi, H. Uchida, M. Watanabe, J. Phys. Chem 110 (2006) 16544-16549.
- [12]T. Tsuru, T. Nishimura, S. Haruyama, Electrochemical Methods in Corrosion research 8 (1986) 429-438.
- [13]M. Itagaki, R. Oltra, B. Vuillemin, M. Keddam, H. Takenouti, J. Electrochem. Soc. 144 (1997) 64-72.
- [14]M. Itagaki, Y. Hirata, M. Watanabe, Corros. Sci. 45 (2003) 1023-1036.
- [15]B. Vuillemin, R. Oltra, Corros. Sci. 41 (1999) 1419-1430.
- [16]I. J. Polmear, Light Alloys : Metallurgy of the Light Metals, Butterworth Heinemann, Oxford, 1995.
- [17]R. G. Buchheit, R. P. Grant, P. F. Hlava, B. McKenzie, G. L. Zender, J. Electrochem. Soc. 144 (1997) 2621-2628.
- [18]E. Janot, Effet affinant sur eutectiques au Fe dans 6016, in: Alcan CRV Auto, Voreppe, 2004.
- [19]N. C. W. Kuipers, W. H. Kool, P. T. G. Koenis, K. E. Nilsen, I. Todd, S. V. D. Zwaag, Mat. Charact 49 (2003) 409.
- [20]A. L. Dons, Z. Metallkde 76 (1985) 151-.
- [21]N. C. W. Kuipers, J. Tirel, D. N. Hanlon, S. V. D. Zwaag, J. Mat. Sci 22 (2003) 1385-1382.
- [22]F. H. Samuel, A. M. Samuel, H. W. Doty, S. Valtierra, Metall. Mat. Trans. A 32A (2001) 2061-2075.
- [23]N. R. Corby, P. J. Black, Acta. Cryst. B33 (1977) 3468-3475.
- [24]S. Andersson, S. Lidin, M. Jacob, O. Terasaki, Angew. Chem. 103 (1991) 771-775.

CHAPITRE 4

Résultats

1 Description des phénomènes de corrosion localisée et influence de la microstructure

La microcellule, nous l'avons vu, permet de diminuer la zone d'investigation électrochimique à des surfaces de quelques centaines de μm^2 , ce qui en fait un outil privilégié pour l'étude des phénomènes de corrosion localisée en ce sens que le comportement électrochimique particulier de chaque hétérogénéité microstructurale peut être étudié, c'est-à-dire les cinétiques propres de ses réactions de réduction et d'oxydation.

1.1 Alliages réels

1.1.1 Protocole expérimental

Pour toutes les mesures concernant les alliages réels, le milieu utilisé est une solution de 1M NaCl à pH 5.6 non désaérée. Les polarisations sont effectuées des potentiels négatifs vers les potentiels positifs. Les potentiels de départ sont variables suivant les phases étudiées. Le lubrifiant utilisé pour le polissage au papier SiC est de l'eau distillée. Le polissage est effectué jusqu'au grain 4000. La finition comporte une étape à la pâte diamantée $3\mu\text{m}$ puis à l'alumine $0.05\mu\text{m}$. Le lubrifiant est également de l'eau distillée. Une fois l'échantillon mis en place sur le montage, de deux à quatre courbes sont tracées sur les différentes phases, puis un rafraîchissement est effectué au stade $0.05\mu\text{m}$ afin de redonner l'état de surface initial et de faire en sorte que les mesures soient reproductibles, et aussi, le cas échéant, pour nettoyer légèrement la surface et faire apparaître les morphologies intéressantes. Les observations microscopiques ci-dessous ne donnent donc pas d'informations *in situ*.

Pour chaque alliage 6016 et DC6, deux types de zones d'investigation ont été choisies : une zone appelée « matrice » pour laquelle la quantité d'IM contenues dans la zone présentée à l'électrolyte a été minimisée et une zone appelée « IM » qui contient généralement un IM grossier occupant une fraction significative (de l'ordre de 3 à 4 %) de la zone étudiée. Le diamètre des capillaires utilisés est $50\mu\text{m}$.

1.1.2 Solutions solides 6016 et DC6

La courbe de polarisation obtenue sur la matrice de l'alliage 6016 (Cf Figure 48) montre un potentiel de corrosion égal à environ -650 mV et un potentiel de piqure proche de -200 mV/SCE . On remarque que, comparées à celles relatives à Al, les valeurs des courants cathodiques et anodiques sont semblables.

La matrice de 6016 contient du Mg et du Si en solution dans la matrice supersaturée ou sous forme de précipités. On s'attend alors à ce que son potentiel de corrosion soit décalé vers les valeurs plus négatives, or c'est l'inverse qui se produit, le potentiel de corrosion de la matrice du 6016 est 500 mV plus haut que celui d'Al pur.

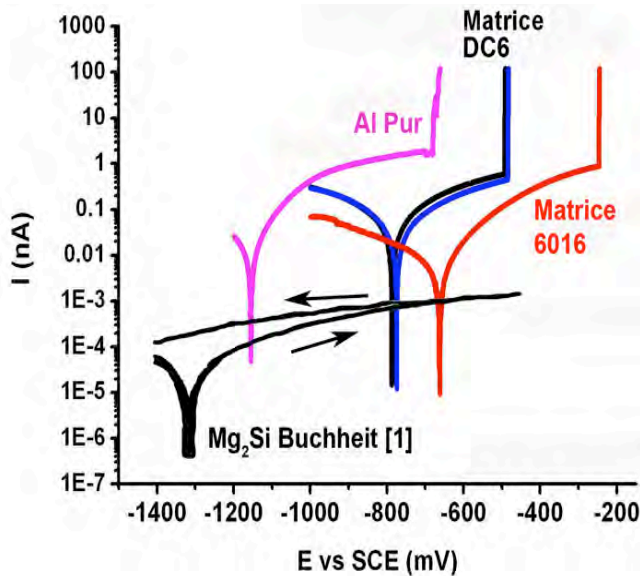


Figure 48 : Comparaison entre les courbes de polarisation obtenues par la microcellule sur Al pur et la matrice de DC6 et celle de 6016 (1M NaCl ; pH 5.6 non désaéré)

La matrice du 6016 comporte des intermétalliques fins au fer (qu'il a été difficile de ne pas inclure dans la zone analysée) qui ont un comportement plutôt cathodique vis-à-vis de la matrice. Les potentiels de piqure sont également décalés vers les potentiels plus élevés. Cette tendance est contraire à celle attendue car elle signifie que l'aluminium pur est plus susceptible à la piqure qu'une phase comprenant des précipités durcissants composés d'une phase à base Mg+Si a priori active vis-à-vis de l'aluminium pur (Cf. Figure 48) [1].

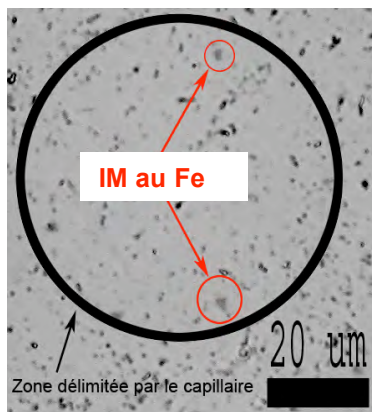


Figure 50 : Surface du 6016 avant polarisation *courbe rouge* (MOx50)

Il est plus facile, dans les cas du DC6 de sélectionner avec le capillaire une zone sans IM (Cf. Figure 49). Les potentiels de corrosion obtenus sur la matrice de DC6 sont négatifs par rapport à ceux du 6016. Ils ont une valeur proche de -780 mV ce qui est supérieur à celui d'Al.

Or la matrice du DC6, comme celle du 6016, contient Mg et Si (et peut être d'autres éléments, par exemple Cr) sous forme supersaturée.



Figure 49 : Surface du DC6 avant polarisation *courbe bleue* (MOx50)

On suppose donc que, malgré le caractère fortement anodique de Mg_2Si (caractérisé dans [1] sous forme d'intermétallique synthétique en masse), la couche d'oxyde formée au cours de la polarisation par l'oxydation d'Al et des phases issues du vieillissement de la solution solide est plus passive que l'alumine seule.

Il est proposé dans [2] qu'une couche de silane (SiH_4) voire de SiO_2 peut se former simultanément à l'oxydation de Mg contenu dans Mg_2Si sous forme $\text{Mg}(\text{OH})_2$. La présence de ces deux couches semble inhiber les processus de corrosion de la particule Mg_2Si .

Nous ignorons sous quelle forme se trouvent les éléments Mg et Si dans la matrice du 6016, nous savons qu'ils sont très dispersés, nous supposons donc que la couche protectrice se forme immédiatement au contact de l'électrolyte. Nous ne pouvons dire s'il y a coexistence des couches d'oxyhydroxydes de Mg et de Si, ou seulement la présence de SiH_4 ou SiO_2 formée après la dissolution de Mg. DC6 montre un caractère anodique vis-à-vis du 6016, deux explications sont proposées :

- d'une part la zone représentative de la matrice de DC6 définie par le capillaire ne comporte pas ou peu d'IM fins au Fe, dont on sait qu'ils sont cathodiques vis-à-vis de la matrice.
 - d'autre part, la matrice de DC6 est moins riche que celle du 6016 en Si (0.5% par rapport à 1.025%), on suppose donc qu'elle est moins susceptible de former une couche protectrice de SiH_4 ou SiO_2 .
- D'autres essais ont permis d'associer des événements produits au cours des polarisations avec des transformations morphologiques du matériau.

Sur la Figure 51 l'augmentation brutale du courant vers 100 mV/SCE est associée à un phénomène de

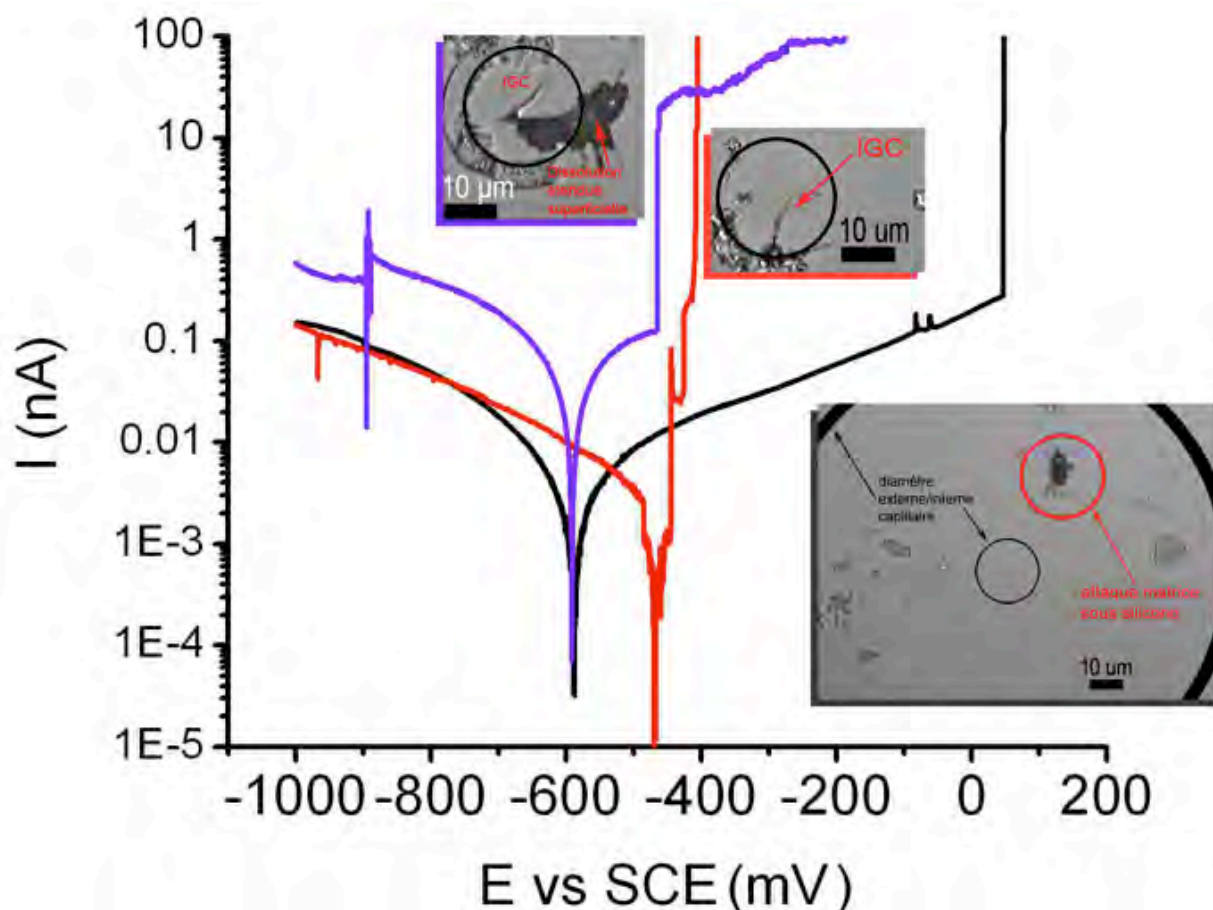


Figure 51 : Courbes de polarisations et morphologies associées sur la matrice de (DC6 1 M NaCl ; pH 5.6 non désaérée)

dissolution de la matrice qui se produit à cause du confinement créé par l'enrobage de silicone.

On associe ce phénomène collatéral à une crevasse. La variation brutale de courant qui apparaît à des potentiels autour de -500 mV vs SCE comme dans les courbes précédentes (Cf. Figure 48), semblent correspondre à un phénomène de corrosion intergranulaire, ou du moins à une dissolution initiée au joint de grain. Cette dissolution très localisée peut donner lieu à une dissolution superficielle plus étendue qui se traduit par un plateau de courant vers 20 à 30 nA (Cf. Figure 51). Par contre, les potentiels de corrosion sont eux très différents de ceux présentés précédemment situés plutôt autour de -800 mV vs SCE. On explique ce décalage vers les potentiels plus positifs par la présence d'IM dans la zone située sous le dépôt de silicone (Cf. Figure 51) du capillaire qui semblent, comme pour le 6016, influencer la mesure.

1.1.3 Surfaces contenant des IM

1.1.3.1 6016

La Figure 52 b et c montre la morphologie d'une zone Matrice + IM après polarisation. On voit que la matrice est dissoute autour de la particule Al-Fe-Si-Mn-Cr ce qui aurait tendance à mettre en évidence son caractère cathodique vis-à-vis de la matrice comme pour les particules de type Al-Cu-Fe-Mn dans le 2024 [2-6] et Al-Fe-Mn-Si dans le 6056. Cependant, on ne peut pas dire si cette dissolution est la dissolution de la matrice ou d'une PFZ appauvrie en Cu comme notée dans [7].

La courbe relative à la zone #2 (Cf. Figure 53) montre un profil particulier dans le domaine anodique : on voit une augmentation rapide du courant de 0.1 à 3 nA pour un potentiel de -200 mV, typique d'une piqûre puis un plateau. Les micrographies correspondantes (Cf. Figure 52 b et c) montrent une distribution importante de points noirs répartis uniformément sur l'ensemble de la zone délimitée par le capillaire attribués à des précipités durcissants (SP ou HP) dissous. Le plateau d'activité correspond à cette dissolution. On voit qu'il ne traduit pas les mêmes phénomènes de corrosion que dans le cas du DC6. Par ailleurs, ce plateau se produit à des courants plus faibles (3 nA).

Il faut ajouter que ces phénomènes de plateau de courant n'ont été observés qu'une seule fois dans chaque matériau et qu'on ne peut leur associer qu'une valeur qualitative. La reproductibilité de la corrélation entre ces plateaux de courants et la morphologie de la dissolution n'a pas été prouvée.

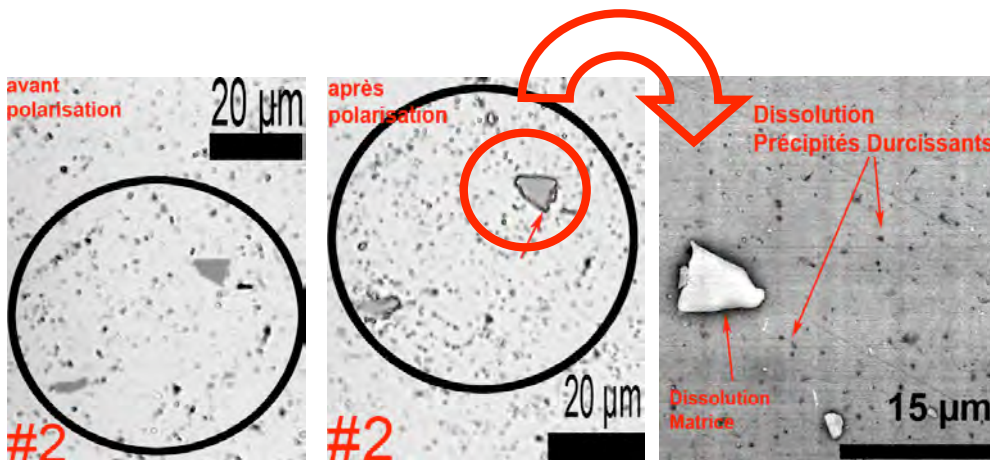


Figure 52 a) et b) : Micrographies optiques (MOx50) de surfaces de 6016 pour une fraction surfacique d'IM à base Al-Fe-Si-Mn-Cr avant et après polarisation (NaCl 1M ; pH 5.6 ; non désaérée). **c) :** Image MEB de l'IM contenu dans la zone 2 (20 keV ; x2000). Les flèches rouges indiquent les zones de dissolution de la matrice ainsi que celles de dissolution des précipités durcissants (SP) correspondant au plateau de courant Fig. 53.

Les autres courbes de polarisation correspondent à des zones pour lesquelles les fractions des IM au Fe sont différentes. On constate que leurs potentiels de corrosion sont plus élevés que dans les zones Matrice : -660

mV/SCE comparé à -550 mV/SCE pour les zones incluant des précipités. Ceci confirme le fait que les intermétalliques au Fe sont cathodiques par rapport à la matrice.

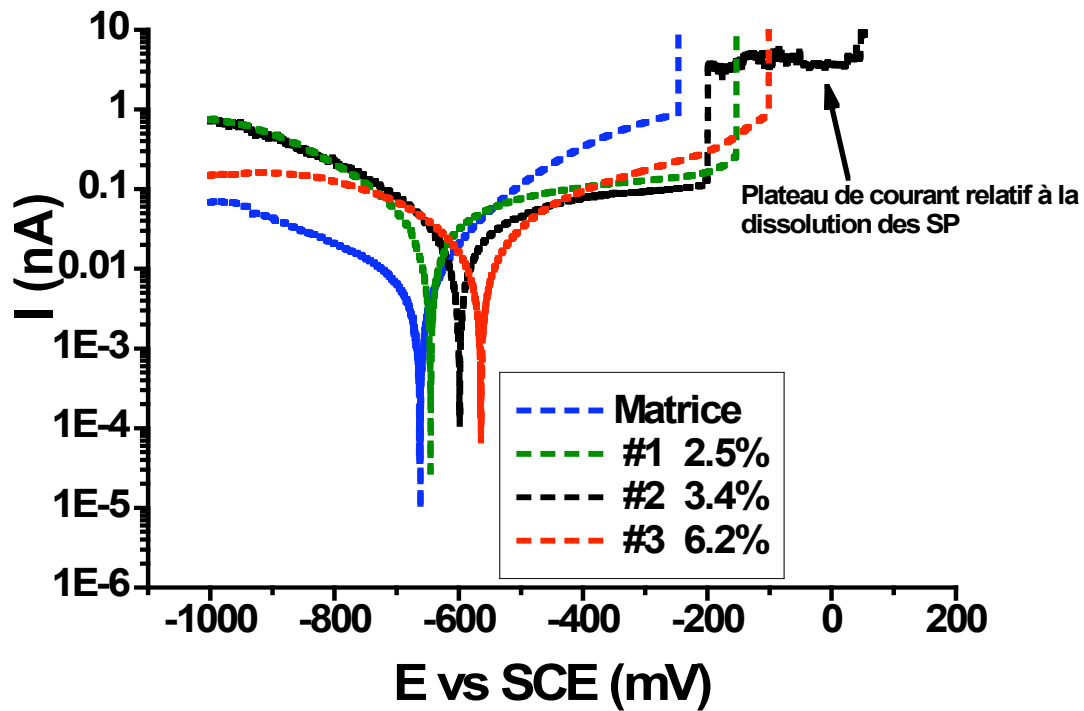


Figure 53 : Courbes de polarisation, matrice et zones avec IM (6016) avec trois fractions d'occupation des IM différents (1 M NaCl ; pH 5.6 non désaérée) (Diamètre Capillaire 50 μ m)

Par ailleurs, si on compare entre elles les différentes courbes de polarisation obtenues sur les zones comprenant les précipités, on voit que le potentiel de corrosion varie en fonction de la densité surfacique correspondante.

Le Tableau 8 précise les fractions surfaciques estimées par analyse d'image (logiciel utilisé ImageJ) et les potentiels de corrosion mesurés. Plus la fraction surfacique est grande, plus le potentiel de corrosion est cathodique et se rapproche du potentiel de corrosion de la matrice. Ceci est qualitativement en accord avec la loi additive utilisée pour obtenir l'évolution du courant d'une électrode bimétallique (Cf. Chapitre 2,

Zone Etudiée	#1	#2	#3
Fraction Surfacique Occupé par les IM	2,5%	3,4%	6,2%
Rapport Périmètre Des IM/ Surface (Pixels)	462	470	430
E_{corr} (mV)	-647	-602	-564

Tableau 8 : Influence du périmètre et de la fraction surfacique des IM sur le potentiel de corrosion de 6016

2.2).

En effet, si on applique cette formule sur deux courbes de polarisation différentes, pour différentes fractions surfaciques (Cf. Figure 54), on remarque que le potentiel de corrosion évolue en fonction de la fraction surfacique.

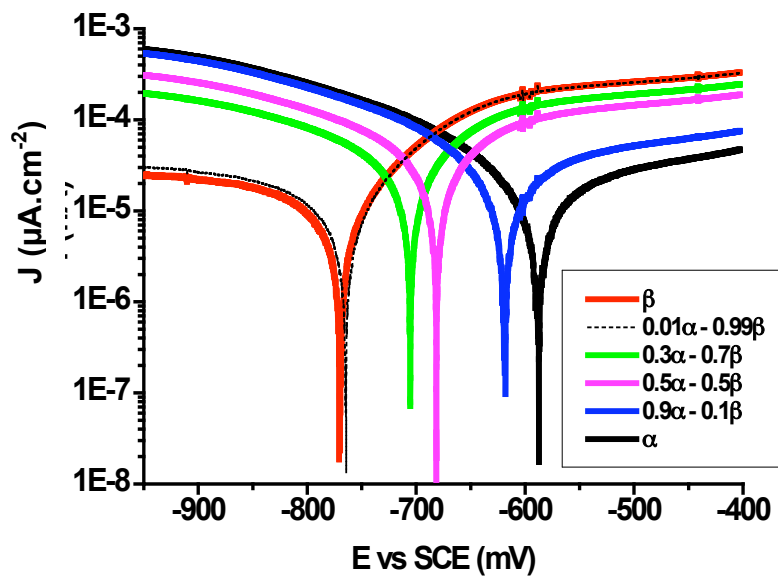


Figure 54 : Exemple d'application de la loi additive sur deux phases et pour plusieurs fractions surfaciques. Le potentiel de corrosion se déplace de la phase la moins abondante vers la phase la plus abondante. La surface des électrodes est de 1 cm.

Le rapport Périmètre/Surface peut être considéré comme égal dans les trois zones, indiquant que la distribution des particules en fonction de leur taille est équivalente. De cette manière, l'influence de la fraction surfacique seule est mise en évidence. Si on compare, sur la Figure 53, les courants (ce qui est valide puisque le capillaire utilisé est le même pour chaque courbe), on voit que l'activité dans le domaine cathodique (réduction de l'oxygène dissous) est plus grande dans le cas des zones contenant les IM ($I = 1 \text{ nA}$) que dans le

cas de la matrice seule ($I = 0.1 \text{ nA}$). Cette augmentation de l'activité cathodique est due à la présence des IM, à la surface desquels les réactions de réduction sont favorisées. On peut aussi noter par ailleurs une activité anodique plus faible dans le cas des zones comprenant les IM. Les valeurs des potentiels de piqure, qui varient entre -225 et -100 mV/SCE sont moins dispersées que celles obtenues par Suter et Alkire dans [6], ce qui signifie que, dans notre cas, le mécanisme de piqure est toujours le même. Cette loi additive et sa validité seront abordées plus loin dans le chapitre (Cf. 2.1.3 et 2.2).

1.1.3.2 DC6

Les morphologies de l'alliage DC6 après polarisation sont plus complexes à interpréter que le 6016 du fait de la diversité de composition des particules IM dans le DC6.

On voit autour des particules de type Al-Si-(Fe,Mn) et Al-Si-(Fe,Mn)-Mg (Cf Figure 55 b et c) une zone noire que l'on attribue à la dissolution de la matrice (zones désignées par les flèches rouges). Il est également important de noter qu'une particule peut contenir deux phases différentes comme ceci est montré dans la Figure 55 b. Ces deux types de particules ont donc un comportement cathodique par rapport à la matrice.

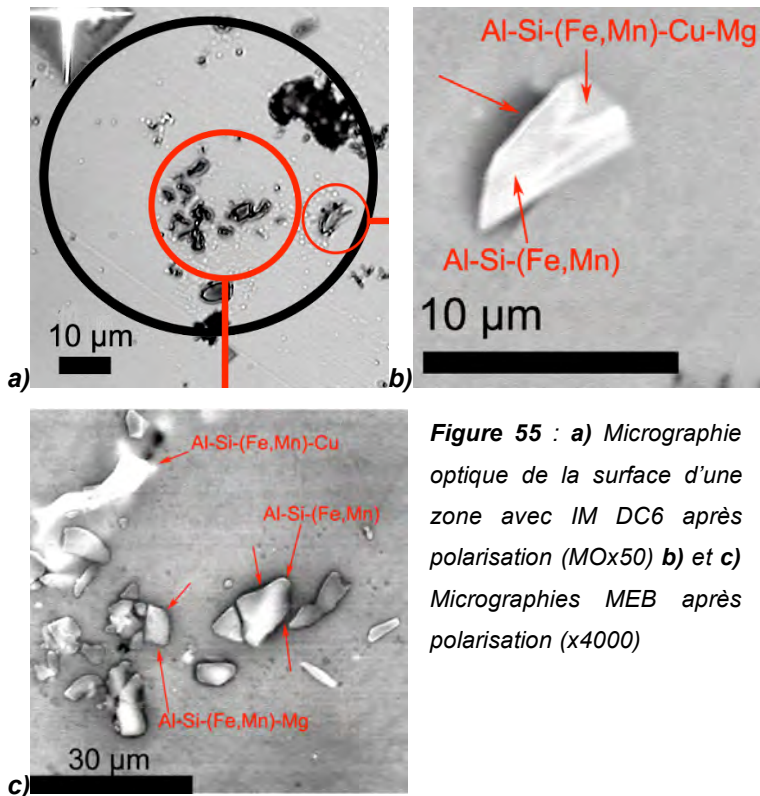


Figure 55 : a) Micrographie optique de la surface d'une zone avec IM DC6 après polarisation (MOx50) b) et c) Micrographies MEB après polarisation (x4000)

On voit sur les Figure 56 a et b que la matrice de DC6 est le siège d'une dissolution non seulement à la périphérie des IM mais aussi à des distances plus élevées de ceux-ci de l'ordre de 30 à 40 µm. C'est le même phénomène que celui décrit pour le 6016. Pour 6016 ce phénomène semble s'étendre sur toute la surface exposée à l'électrolyte tandis que dans le cas de DC6 cette dissolution est localisée autour des IM uniquement.

Par ailleurs, il semble, dans le cas de DC6, que cette dissolution se produit autour de certaines particules seulement (Al-Fe-Si et Al-Si-(Fe,Mn)) alors que dans 6016 toutes les

particules ont une composition identique.

Enfin, pour DC6 la dissolution de la matrice ne se traduit pas par un plateau en courant. On suppose que ce sont les précipités riches en Mg issus du vieillissement qui sont dissous. L'analyse de la composition des intermétalliques avant et après la polarisation montre qu'ils ne subissent aucune transformation chimique notable. Les Figure 56 c et d montrent la coexistence de la dissolution périphérique et de type piqûre de la matrice.

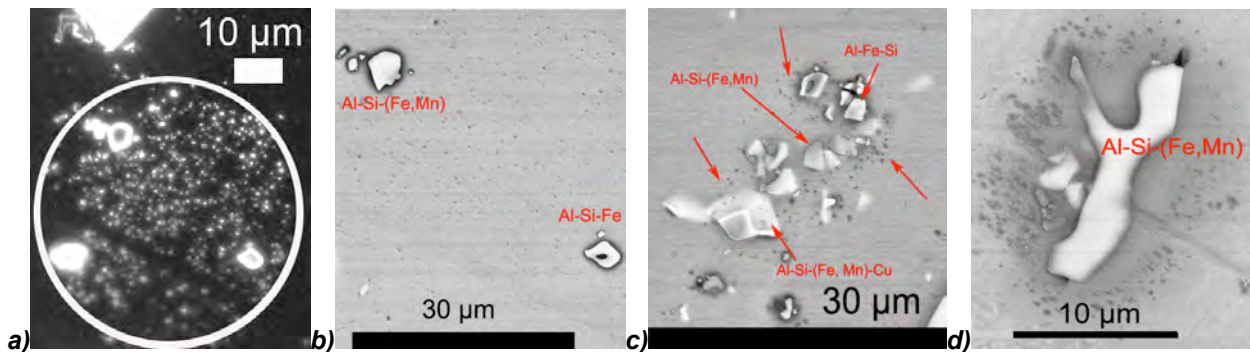


Figure 56 : a): Micrographie optique de la surface d'une zone avec IM DC6 après polarisation, (MOx50, champ sombre) b), c) et d): Micrographies MEB après polarisation (b) : x2000 ; c) : x3000 ; d) : x4000)

La Figure 57 a) montre, pour trois zones différentes, l'évolution du potentiel de corrosion en fonction de la densité surfacique des IM, Le nombre de points limité fait qu'il ne faut accorder à ces résultats qu'une valeur qualitative.

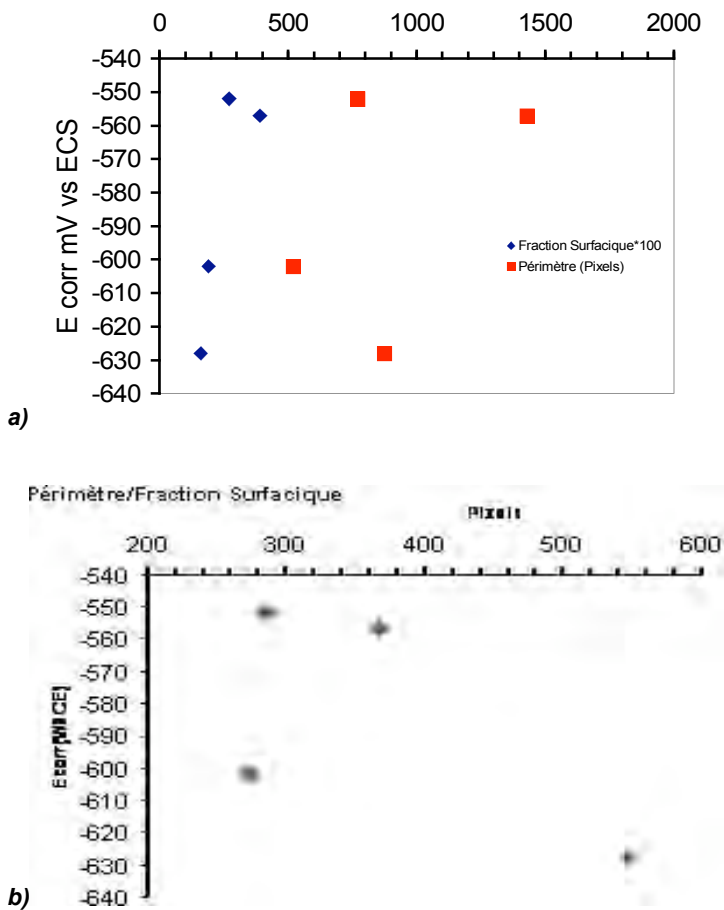


Figure 57 : Influence du a) périmètre et de la fraction surfactive $\times 100$; b) rapport périmètre/fraction surfactive des IM dans DC6 sur le potentiel de corrosion

Nous voyons que, pour les trois premiers points, le potentiel de corrosion augmente en fonction de la fraction surfactive d'IM, ce qui est un résultat déjà obtenu pour 6016 et qui correspond à la loi additive.

On voit également que pour une fraction surfactive proche de 4% le potentiel de corrosion diminue (Cf. Figure 57 a). On explique ce résultat contradictoire par l'influence du périmètre. En effet le périmètre total des particules semble influencer de manière complexe, le potentiel de corrosion de la phase bimétallique (Cf. Figure 57 a). Le rapport périmètre des particules/fraction surfactive semble lui aussi avoir un effet complexe sur le potentiel de corrosion (Cf. Figure 57 b). Il faut garder à l'esprit que le nombre de points des graphes est réduit à 4 et n'est pas suffisant pour pouvoir affirmer des tendances valables. Par exemple, le fait

qu'on passe d'un potentiel de corrosion de -550 mV à -630 mV pour un périmètre de 780 à 890 pixels n'est représentatif que d'une seule mesure et peut ne rien signifier. On peut enfin invoquer, pour expliquer la complexité de l'influence du périmètre et de la surface, le caractère fortement hétérogène de la composition des particules et de leur comportement au cours de la polarisation.

Les potentiels de corrosion des zones IM sont plus positifs que celui de la matrice du DC6 seule (Cf. Figure 58) ce qui confirme, s'il en était besoin, le caractère fortement cathodique des IM au Fe, qui sont responsables de l'activité cathodique dix fois plus grande dans le cas du DC6 que dans le cas de la matrice du DC6 seule.

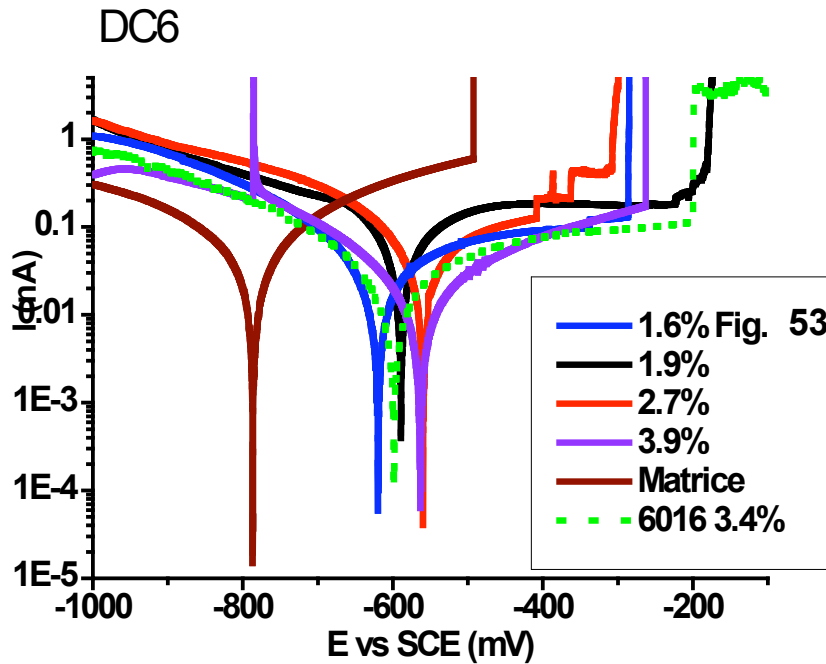


Figure 58 : Courbes de polarisation relatives à différentes zones de DC6 avec IM, matrice seule et 6016 avec IM. (NaCl 1M ; pH 5.6 ; non désaérée)

Si on compare au 6016, on voit que les valeurs des courants sont différentes : l'activité cathodique dans le cas de DC6 est légèrement plus importante (1.5 à 2 nA et 0.9 nA pour le 6016) pour des fractions surfaciques à peu près identiques (3.4% pour 6016 et 1.9 à 2.7% pour DC6). Toutefois ces différences sont tellement faibles qu'il faut rester prudent quant à leur signification. Elles peuvent être causées par la mesure uniquement.

Les potentiels de

corrosion des zones DC6+IM et 6016+IM sont sensiblement égaux ce qui a tendance à nous faire penser que les propriétés électrochimiques des deux matériaux sont similaires. Les seules différences semblent se trouver au niveau de la composition des IM qui semble avoir une influence sur les phénomènes de corrosion localisée.

1.2 Alliages modèles

1.2.1 ATIPIC

Dans le cas de la phase $\alpha\text{-Al}_7(\text{Fe,Mn})_2\text{Si}$, deux tailles de capillaire sont utilisées : 25 et 60 μm . On peut noter que le diamètre du capillaire n'influence pas le potentiel de corrosion, proche de 400 mV, mais plutôt la cinétique des réactions mises en jeu. Les densités de courant sont divisées par 1000 alors que le diamètre du capillaire est multiplié par 2.5 (Cf. Figure 59).

Ce résultat confirme de façon qualitative ceux obtenus par *Birbilis* [8] : dans un milieu 0.01 M NaCl, pour un acier 316 L, les densités de courant limite de réduction d' O_2 sont divisées par 100 alors que le diamètre du capillaire est multiplié environ par 35 (de 20 à 737 μm pour des courants limites qui passent de 1000 à 10 A.cm^{-2}).

Les écarts de proportionnalité peuvent trouver une justification dans l'utilisation, dans notre cas, d'une solution NaCl à 1M. En effet, la solubilité du dioxygène est une fonction de la molalité du sel en solution dans l'électrolyte considéré selon la loi de Setchenow [9] :

$$k_{\text{SCC}} = (1/C_s) \log(C_g^\circ/C_g) \quad (38)$$

Avec C_g la solubilité du gaz dans l'eau en mol.m^{-3} , C_g la solubilité du gaz dans l'électrolyte en mol.m^{-3} , C_s la concentration du soluté dans l'électrolyte en mol.m^{-3} et k_{scs} le coefficient de Setchenow en $\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$.

$$C_g = 10^{(\log(C_g) - C_s.k_{\text{scs}})} \quad (39)$$

k_{scs} pour O_2 dans NaCl à 298 K vaut $0.141.10^{-3} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$ [9]. La solubilité d' O_2 à 25°C dans l'eau pure est 0.26 mol.m^{-3} [10].

Donc la solubilité en O_2 dans 0.01 M NaCl est identique à l'eau pure et dans 1 M NaCl elle vaut 0.19 mol.m^{-3} .

On peut donc supposer, sans aucune preuve expérimentale supplémentaire, que l'effet de la réduction du diamètre du capillaire est plus accentué lorsque la solubilité du dioxygène est moindre. Le fait de passer d'une solubilité de 0.19 mol.m^{-3} à 0.26 mol.m^{-3} ferait passer le rapport diamètre/densités de courants de 4.10^{-4} à $2.9.10^{-4}$ (unités S.I. = $\text{m}^3.\text{A}^{-1}$). Il serait intéressant d'effectuer des mesures supplémentaires avec des solutions de concentrations très différentes et des diamètres de capillaire très différents pour avoir des données supplémentaires.

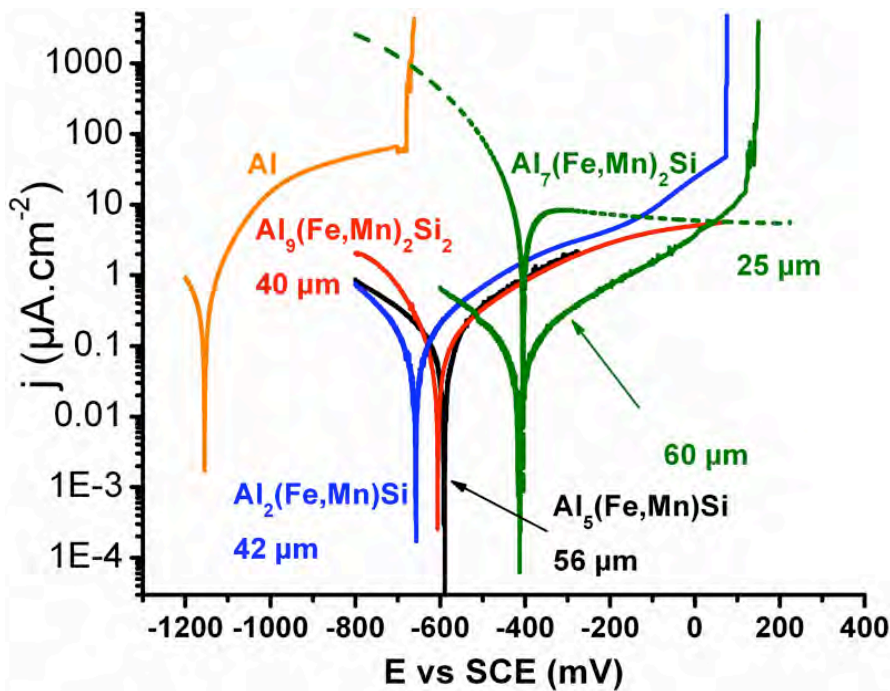


Figure 59 : Courbes de polarisation phases $\text{Al}_7\text{Fe}_2\text{Si}$, $\text{Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$, Al_2FeSi , Al_5FeSi et Al (1 M NaCl ; pH 5.6 non désaérée)

Dans le cas du capillaire à 25 μm on note la présence d'un courant anodique limite situé autour de $10 \mu\text{A.cm}^{-2}$, probablement lié au confinement du milieu tandis qu'à 60 μm on note la piqure du matériau. Enfin, E_{corr} ne semble pas dépendre du potentiel de départ du balayage. Les autres phases, qui ont été analysées avec des capillaires de taille proche de 60 μm montrent des caractéristiques cinétiques similaires, à la

fois du côté anodique et cathodique. Seuls les potentiels de corrosion diffèrent plus ou moins remarquablement. Toutes ces phases sont plus nobles que l'aluminium pur.

Les potentiels de corrosion d' $\text{Al}_5(\text{Fe,Mn})\text{Si}$ et $\text{Al}_9(\text{Fe,Mn})_2\text{Si}_2$ sont situés dans les mêmes gammes de valeur que les zones avec IM de 6016 et DC6, c'est-à-dire autour de -600 mV/SCE. Le Tableau 9 récapitule les proportions élémentaires théoriques de Si et (Fe, Mn) par rapport à Al et les potentiels de corrosion obtenus.

On remarque que plus le rapport Si/Al est important (du haut vers le bas du tableau) et plus le potentiel de corrosion des phases se déplace vers les valeurs négatives, or la valeur du potentiel de corrosion de Si vaut 170 mV/SCE.

On peut toutefois noter que pour les deux phases de stoechiométries équivalentes (Al_5FeSi et $\text{Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$) les potentiels de corrosion sont très proches (-600 mV). Nous avons vu plus haut que l'effet de Si sur la surface est la formation d'une couche protectrice. Il semble que suivant la nature cristallographique et chimique du substrat, cette couche se forme plus ou moins facilement. On peut donc dire que le raisonnement additif selon lequel plus une phase est riche en un élément noble et plus elle sera noble ne s'applique pas pour l'élément Si.

	Si/Al	(Fe,Mn)/Al	E _{corr} /ECS (mV)
$\text{Al}_7(\text{Fe,Mn})_2\text{Si}$	0.14	0.29	-410
$\text{Al}_5(\text{Fe,Mn})\text{Si}$	0.20	0.20	-590
$\text{Al}_9(\text{Fe,Mn})_2\text{Si}_2$	0.22	0.22	-605
$\text{Al}_2(\text{Fe,Mn})\text{Si}$	0.50	0.50	-660
Al	0	0	-1160

Tableau 9 : Rapports élémentaires dans les différentes phases d'ATIPIC

Concernant l'effet de Fe+Mn, on voit que pour trois phases $\text{Al}_5(\text{Fe,Mn})\text{Si}$, $\text{Al}_9(\text{Fe,Mn})_2\text{Si}_2$ et $\text{Al}_2(\text{Fe,Mn})\text{Si}$ l'augmentation du rapport (Fe,Mn)/Al

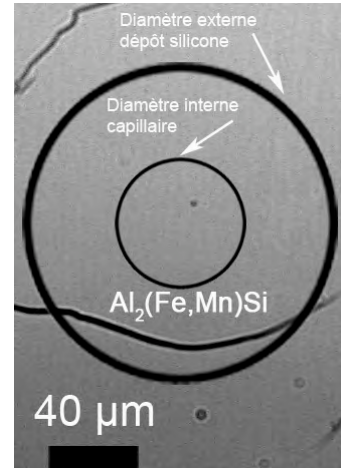


Figure 60 : Surface d' $\text{Al}_2(\text{Fe,Mn})\text{Si}$ après polarisation (MOx20)

correspond à une diminution du potentiel de corrosion. Ce résultat correspond à celui de Szklarska-Smialowska [11] pour qui l'augmentation du quotient Al/Fe déplace E_{corr} vers les valeurs anodiques. On considère que l'effet de l'augmentation de la teneur en Fe+Mn est principalement due à Fe puisque Mn se trouve en petites quantités par rapport à Fe (wt 31% par rapport à wt 2.2% pour Mn) (Cf. Chapitre 3, 2.1.3.1). Il est important de rappeler que le potentiel de corrosion est le potentiel pour lequel $I_{\text{anodique}} = I_{\text{cathodique}}$. Il ne correspond pas forcément à un potentiel de rupture du film passif.

La réaction cathodique est la réduction du dioxygène, pour laquelle on ne voit pas de palier de diffusion,

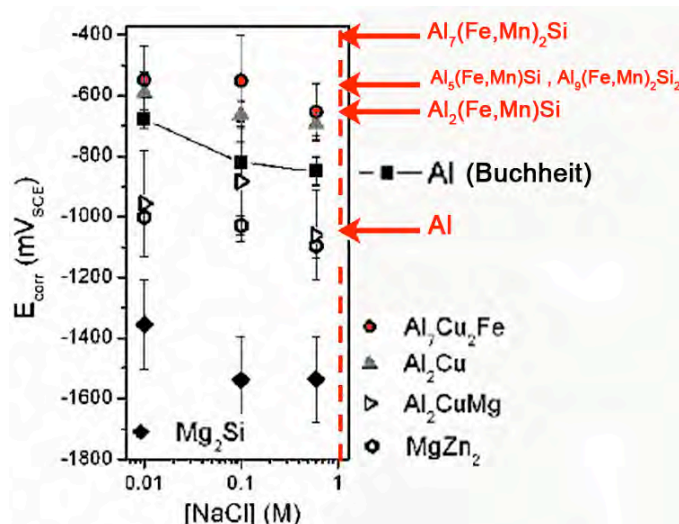


Figure 61 : Comparaison des résultats obtenus sur les phases ATIPIC et par Buchheit [1]

malgré le milieu confiné qui devrait créer un gradient plus élevé d' O_2 . Il n'y a apparemment pas d'alcalinisation du milieu susceptible de donner lieu à des produits de corrosion (Cf. Figure 60) à cause d'une vitesse de balayage trop grande et d'un potentiel de départ pas assez cathodique. L'origine des courants anodiques est plus difficile à préciser, on peut supposer qu'il s'agit d'une dissolution lente de l'aluminium à travers le film passif formé naturellement ou d'une passivation anodique de la surface.

Si on compare nos résultats avec ceux obtenus dans [1] (Cf. Figure 61), on voit que les potentiels de corrosion des phases que

nous avons caractérisées dans 1 M NaCl sont proches des phases $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ et Al_2Cu qui sont elles

spécifiques aux alliages de type 7XXX. Les phases MgZn_2 et Al_2CuMg sont plus actives (E_{corr} autour de -1050 mV) ce qui est vraisemblablement dû à la présence de Mg qui se dissout préférentiellement. Le potentiel de corrosion d'Al est plus noble que dans notre cas (-850 mV vs -1100 mV) ce qui peut provenir d'une différence de préparation de surface dans les étapes du polissage, qui entraîne une nature de couche d'oxyde différente.

1.2.2 FdG

1.2.2.1 Matériau β : Matrice + Si

Il comporte trois phases : une matrice Al avec des traces de Si, des précipités de Si pur et l'IM $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$, sans Mn.

D'après la Figure 62, le potentiel de rupture autour de -400 mV correspond à la dissolution de la matrice, composée d'Al et de quelques % de Si. Le potentiel de rupture situé à 200 mV correspond à une dissolution au niveau de l'interface Si/Matrice. La présence de Si plus noble semble inhiber la réaction de dissolution de la matrice, en formant un oxyde très protecteur. Le potentiel de rupture de la matrice correspond à la valeur obtenue sur l'aluminium pur (Cf. Figure 48), le potentiel de corrosion est lui plus noble et vaut -750 mV, ce qui a été expliqué plus haut par la formation d'une couche protectrice liée à la présence de Si.

On voit également que la zone sur laquelle l'attaque est la plus répandue correspond à la courbe sur laquelle l'activité cathodique est la plus forte. On peut penser que c'est cette activité plus forte et vraisemblablement l'alcalinisation résultante qui est responsable de l'attaque plus sévère et, également du décalage des potentiels de piqûre et de corrosion. En effet, le courant anodique nécessaire pour faire en sorte que $I_c = I_a$ est plus élevé, le potentiel auquel cette égalité est atteinte est donc plus anodique.

Ce raisonnement est toutefois contredit par la valeur du potentiel de corrosion de la zone matrice+Si (environ -720 mV) qui est plus négative que celui propre à la matrice pour laquelle l'activité cathodique est plus faible (courbe verte). On suppose alors que l'activité anodique dans le cas de la zone Matrice+Si est plus importante. Ce potentiel de rupture correspond à la dissolution de Si dont le potentiel de corrosion est voisin de 170 mV/SCE. La courbe verte relative à la matrice montre qu'il est difficile de conclure sur l'origine de la variation des potentiels de corrosion.

Par contre, elle met bien en évidence que l'étendue de l'attaque de la matrice semble liée à l'activité cathodique, c'est-à-dire à la vitesse de l'ORR et la quantité d' OH^- produite.

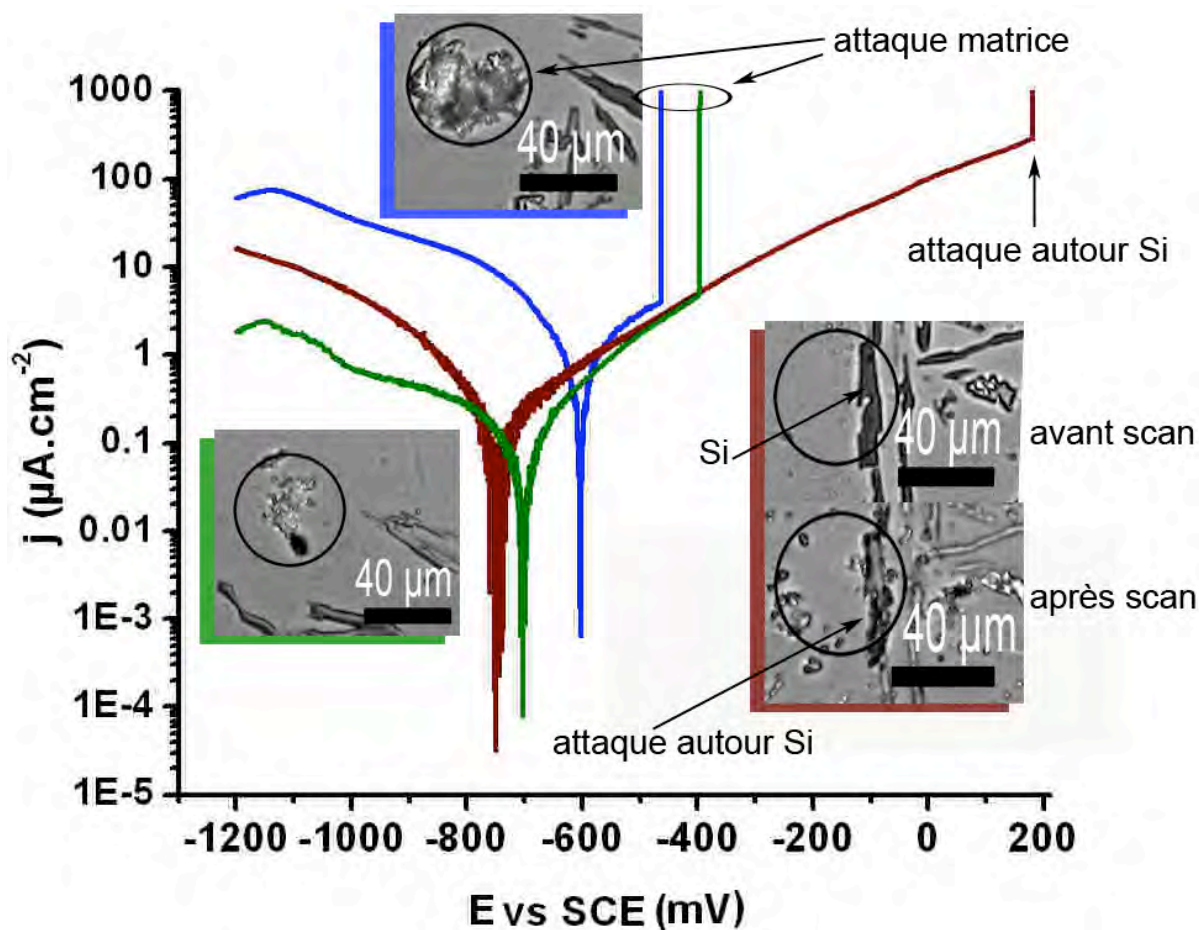


Figure 62 : Courbes obtenues et morphologie sur matrice et matrice+Si de la phase β de FdG (1 M NaCl, 1mV/s, pH : 5.6, non désaérée) (MOX20)

Chaque courbe et sa morphologie associée n'ont été observées qu'une seule fois. Il serait nécessaire de tester la reproductibilité des mesures électrochimiques et des morphologies qui leur sont associées afin que les conclusions soient tirées avec plus de certitude.

1.2.2.2 Effet de Mn : comparaison ATIPIC et FdG β -Al₅FeSi et α -Al₇Fe₂Si

Atipic et FdG comportent tous les deux des phases β -Al₅FeSi et α -Al₇Fe₂Si à la différence que Mn peut se substituer à Fe dans le cas d'ATIPIC puisqu'il fait partie de sa composition. On peut donc étudier de façon quantitative l'effet de Mn sur les caractéristiques électrochimiques des deux phases (Cf. Figure 63).

Pour la phase β , Mn semble déplacer les potentiels de corrosion vers les valeurs plus négatives de -440 à -600 mV/SCE. Concernant la phase α , l'effet est moindre et inverse (de -460 à -420 mV/SCE). L'ajout de l'élément Mn a donc un effet opposé suivant la phase considérée. Pour la phase β , le fort décalage en potentiel peut provenir de la multiplication par mille de l'activité cathodique ce qui, comme suggéré auparavant, décale le potentiel de corrosion vers les valeurs anodiques. La taille du capillaire pour les deux échantillons est proche de 50 μm .

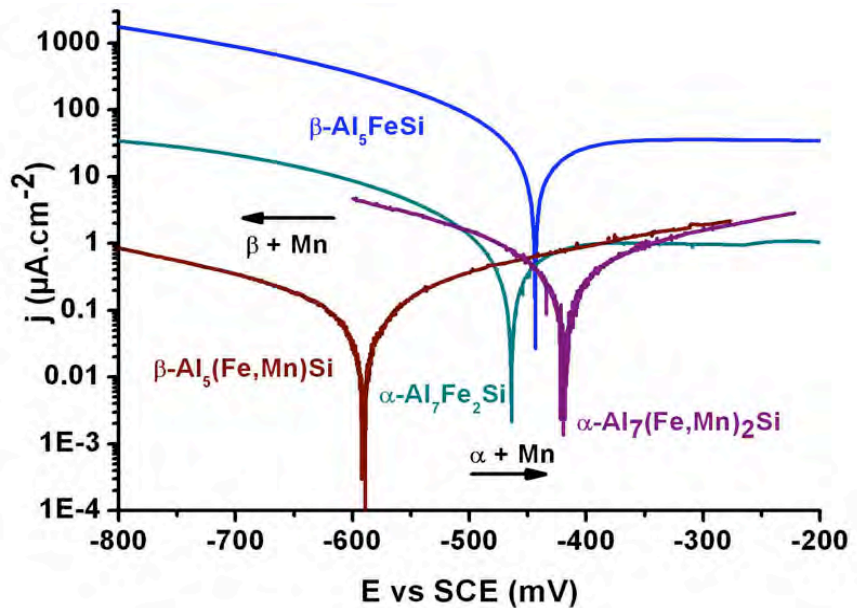


Figure 63 : Courbes de polarisations des phases α et β dans ATIPIC et FdG afin de voir l'influence de Mn (1 M NaCl pH 5.6, 1 mV/s, non désaérée)

1.3 Bilan

Cette première partie du chapitre 4 regroupe les principaux résultats relatifs à l'utilisation de la microcellule comme outil d'investigation à la fois des phénomènes de corrosion localisée dans des alliages 6XXX et de l'influence des différents éléments sur les caractéristiques électrochimiques des phases type $\text{Al}_x\text{Fe}_y\text{Si}_z$.

Nous avons pu, dans un premier temps, caractériser les différentes phases constitutives des alliages 6016 et DC6, à savoir la matrice et les intermétalliques ou tout du moins des zones Matrice+IM, qui nous ont permis indirectement d'obtenir des informations sur les intermétalliques.

La matrice des deux alliages étudiés est cathodique vis à vis de l'aluminium pur malgré la présence de particules à base Mg+Si a priori actives. La couche d'oxyde formée par la matrice (Al+Mg-Si) semble être plus passivante que la couche formée par Al seul. On suppose que c'est l'oxydation de Si qui entraîne la présence de cette couche d'oxyde qui, soit inhibe le caractère actif de Mg, soit se forme après sa dissolution. En effet, DC6, qui est moins riche en Si que 6016, a une matrice moins noble que 6016.

Les particules IM montrent pour les deux alliages, un comportement cathodique vis à vis de la matrice, de manière reproductible et indirecte puisque les zones analysées sont des zones IM+Matrice. L'influence de la fraction surfacique des IM sur le potentiel de corrosion est également étudiée sur les deux alliages. Les résultats obtenus vérifient la loi additive puisque plus la fraction surfacique des IM est importante et plus le potentiel de corrosion est anodique. Cette influence est plus nette pour 6016. Pour DC6, il semble que le périmètre de l'interface particules-matrice joue un rôle comme il est prévu par les résultats de Morris [12].

Une certaine prudence doit aussi être adoptée à l'égard des phénomènes de corrosion localisée dans les alliages 6016 et DC6 et de leur « signature » électrochimique. On a pu montrer que le plateau en courant anodique pouvait être associé à deux phénomènes différents suivant le matériau considéré : soit la dissolution généralisée de la matrice de DC6 dans laquelle la présence d'IM n'a pas d'importance, soit une dissolution de la matrice du 6016 sous la forme de nombreuses piqûres et dans laquelle la présence des IM semble jouer un rôle. Cette tendance n'a été observée que dans le cadre d'une seule série d'expériences, tout comme les observations faites sur FdG.

Concernant l'influence des éléments Fe, Mn et Si sur le potentiel de corrosion des phases, il n'existe pas de rapport direct entre la teneur en éléments et l'évolution du potentiel de corrosion. Le Si, très noble par rapport à Al, rend apparemment les phases $Al_xFe_ySi_z$ plus actives. Fe et Mn, plus actifs qu'Al, n'ont pas d'influence claire. Enfin, Mn, selon qu'il est présent dans la phase α ou β , déplace les potentiels de corrosion vers les valeurs plus anodiques ou plus cathodiques. Ces derniers résultats sont basés sur un assez grand nombre d'essais (Cf. Annexe 4) et, de par la dispersion des potentiels de corrosion, on voit l'utilité qu'il y aurait à effectuer pour chaque zone analysée une étude statistique, identique à celle utilisée pour la caractérisation EDX.

2 Obtention de données cinétiques pour la simulation du couplage galvanique

Comme nous l'avons vu, la microcellule peut être utilisée pour étudier l'influence de la microstructure sur les phénomènes de corrosion localisée, mais son intérêt principal réside dans l'obtention de données cinétiques de phases non analysables - électrochimiquement parlant - par les méthodes conventionnelles. Nous présenterons tout d'abord les résultats relatifs aux alliages modèles puis ceux obtenus sur les alliages réels pour lesquels nous avons fait appel à une loi additive pour remonter au comportement des deux phases seules. Nous présentons également des résultats sur des phases modèles dont le but est de tester la validité de cette phase.

Dans une dernière partie les courbes $i = f(E)$ obtenues par la microcellule sont discutées et comparées aux courbes obtenues sur les mêmes matériaux dans des milieux similaires mais grâce à des techniques macroscopiques : polarisation classique et CFDE. L'intérêt de cette comparaison est de soulever des questions sur la pertinence des mesures par microcellule : quel effet a sur la courbe de polarisation du système étudié le confinement de la cellule ? Est-ce que la microcellule permet d'obtenir des données cinétiques qui sont représentatives de la vitesse à laquelle se déroulent les réactions de réduction et d'oxydation dans des conditions réelles ?

2.1 Systèmes modèles

Les systèmes modèles testés sont au nombre de deux : une section droite d'un système constitué d'une feuille mince de 1070 plaquée sur un alliage 2024 et une électrode bimétallique composée de deux électrodes de 1199 et d'une solution solide $\alpha\text{-Al4\%Cu}$.

Nous l'avons vu l'alliage 2024 est un système complexe qui comporte de nombreuses particules intermétalliques, cependant, grâce à la taille de la microcellule, nous pouvons choisir une zone dans laquelle se trouve seulement la matrice du 2024 qui semble toutefois comporter des précipités durcissants d' Al_2CuMg .

Le placage, qui a comme épaisseur environ 80 μm , est facilement analysable par la microcellule. Il est assimilé à Al pur. Il est donc considéré que les deux systèmes comportent des phases équivalentes et qu'en fait seule la taille de ces phases change.

Le milieu utilisé pour la caractérisation de ces phases est un milieu tampon phosphate ou borate non désaéré, suivant le pH considéré. En effet, ces courbes servent de données expérimentales cinétiques pour la modélisation, elles doivent donc décrire le comportement des phases dans le milieu dans lequel sera effectuée la validation par SVET. Les mesures SVET ont nécessité une activation de la surface par injection d' HF , du fait de la passivité des matériaux et du faible courant de couplage résultant (Cf. 3.1 de ce chapitre). Afin de limiter l'influence d' HF sur le pH de la solution et de s'assurer qu' HF n'a d'effet que sur la couche d'oxyde, une solution tampon phosphate non désaérée, au pH proche de celui de l'eau distillée (pH 5.6), est utilisée.

Par ailleurs, il est nécessaire que l'effet du fluorure sur les caractéristiques électrochimiques soit établi, c'est pourquoi les mesures sont effectuées sur une surface en présence et absence d' HF : une goutte d'acide est déposée à la surface du matériau pendant un temps donné puis absorbée. Le capillaire est ensuite approché de la surface et la mesure est effectuée.

Dans les premiers instants de l'injection d' HF , le courant anodique est très élevé du fait des réactions d'oxydation du substrat conséquentes à la dissolution de la couche passive. Il est difficile de détecter un courant cathodique et de tracer une courbe en allant vers les potentiels positifs.

Nous avons effectué des explorations anodiques et cathodiques à partir du potentiel de repos. Au cours de l'exploration anodique, la présence d' HF empêche l'établissement d'une activité anodique stable.

Au cours de l'exploration cathodique, il s'est avéré que le potentiel de départ, censé être le potentiel de repos, était très éloigné du potentiel de corrosion. Mais seul ce balayage vers les potentiels négatifs nous a permis d'imposer au système un comportement anodique et cathodique.

Chaque essai est effectué en moyenne dix fois et les courbes présentées ci-dessous correspondent aux résultats les plus représentatifs. Pour mémoire et information sur la dispersion des mesures, toutes les données figurent en annexe 4. Les solutions tampon utilisées sont à pH 6 et 8 : tampon phosphate ($\text{pK}_a = 7.2$) à base de Na_2HPO_4 et KH_2PO_4 et comme condition pour atteindre un pH 6, en utilisant $\text{pH} = \text{pK}_a + \log([A^-]/[AH])$: $[\text{HPO}_4^{2-}]/[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 6.31 \cdot 10^{-2}$; pH 8 : $[\text{HPO}_4^{2-}]/[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 6.31$. $[\text{HPO}_4^{2-}]$ est fixée à 0.2 M. Pour pH 10 un tampon borate ($\text{pK}_a = 9.14$) à base de borax décahydraté $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ et d'acide borique H_3BO_3 a été choisi. La condition pour un tampon à pH 10 est : $[\text{B}(\text{OH})_4^-]/[\text{B}(\text{OH})_3] = 7.24$. On fixe $[\text{B}(\text{OH})_4^-]$ à 0.05 M. Les solutions tampon ne sont ni désaérées, ni aérées.

2.1.1 2024 plaqué 1070

Nous voyons (Cf. Figure 64) que l'effet principal d'HF est de décaler les courbes de polarisation vers des potentiels plus négatifs de 100 à 150 mV ce qui est un résultat qui correspond aux attentes puisque l'effet d'HF est de dissoudre la couche d'oxyde protectrice à la surface des matériaux. HF est un acide largement utilisé pour décaper les surfaces d'aluminium avant traitement de conversion. Il a été montré que les fluorures s'adsorbent à la surface de l'aluminium et forment un complexe en

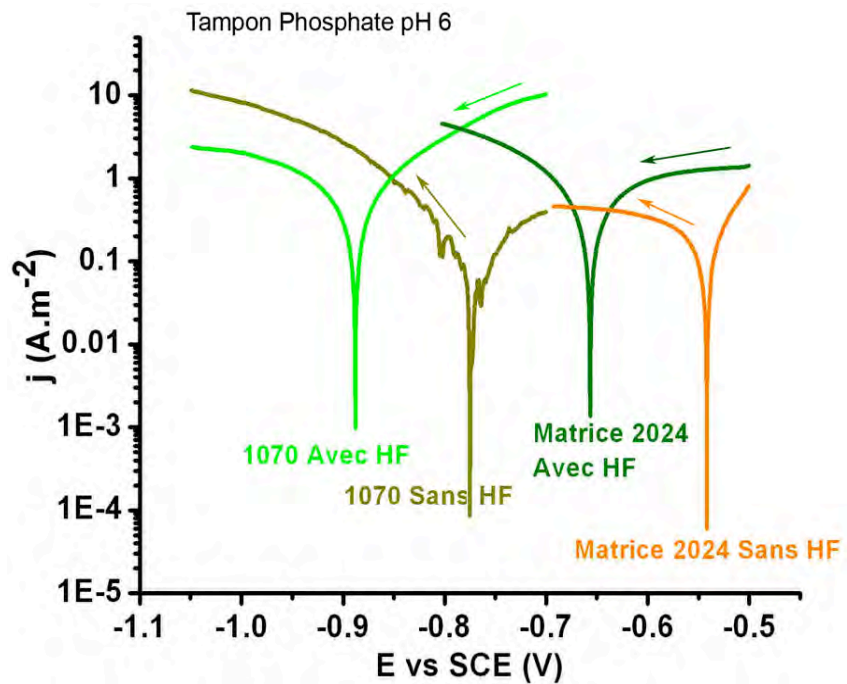
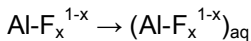
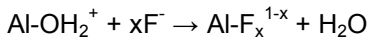
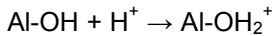


Figure 64 : Courbes de polarisation relatives au système 1070/2024 en milieu tampon phosphate pH6 non desaéré et en présence ou non d'HF

surface qui se dissout en solution [13]. Cette dissolution suit les réactions suivantes :



Cette dernière étape est la réaction limitante. Si la concentration en fluorures est supérieure à 10^{-6} M, le phénomène est contrôlé par la diffusion convective de fluorures de la solution à la surface du métal. Les vitesses de dissolution dépendent également de la nature des couches d'oxyde. Il a été montré [14] que F^- se substitue aux ions O^{2-} dans l'oxyde du fait de la proximité de leur rayon atomique. En surface, du fait de la charge différente de F^- et de O^{2-} , la charge de la couche est globalement positive, ce qui augmente ses propriétés de conduction ioniques et électroniques et donc les vitesses des réactions.

On n'observe qu'un seul potentiel de corrosion malgré la présence d' Al_2CuMg dans la matrice.

2.1.2 Système Al/solution solide $\alpha\text{-Al4\%Cu}$

La Figure 65 présente les courbes les plus représentatives des essais de polarisation effectués sur le système Al/Al4%Cu à pH 8 et 10 avec ajout d'HF ou non. Les résultats relatifs au système 1070/Matrice 2024 effectués à pH 6 sont également rappelés. Les mesures en présence d'HF correspondent à des mesures faites sur le substrat dénué de sa couche d'oxyde passive.

Dans le cas d'Al, l'effet du pH et de HF est facile à observer et à interpréter : l'augmentation du pH entraîne un décalage des courbes de polarisation vers les valeurs plus négatives de potentiel (Cf Fig. 65 a et b). Le Tableau 10 regroupe les valeurs des potentiels de corrosion qui se décalent, pour tous les pH,

de -100 mV environ. La présence d'HF augmente les cinétiques des réactions anodiques et cathodiques comme évoqué précédemment : pour tous les pH et sans HF les courants anodiques et cathodiques atteignent des valeurs maximales situées entre 0.4 et 4 A.m⁻². Avec HF, ces mêmes courants atteignent des valeurs maximales entre 3 et 90 A.m⁻².

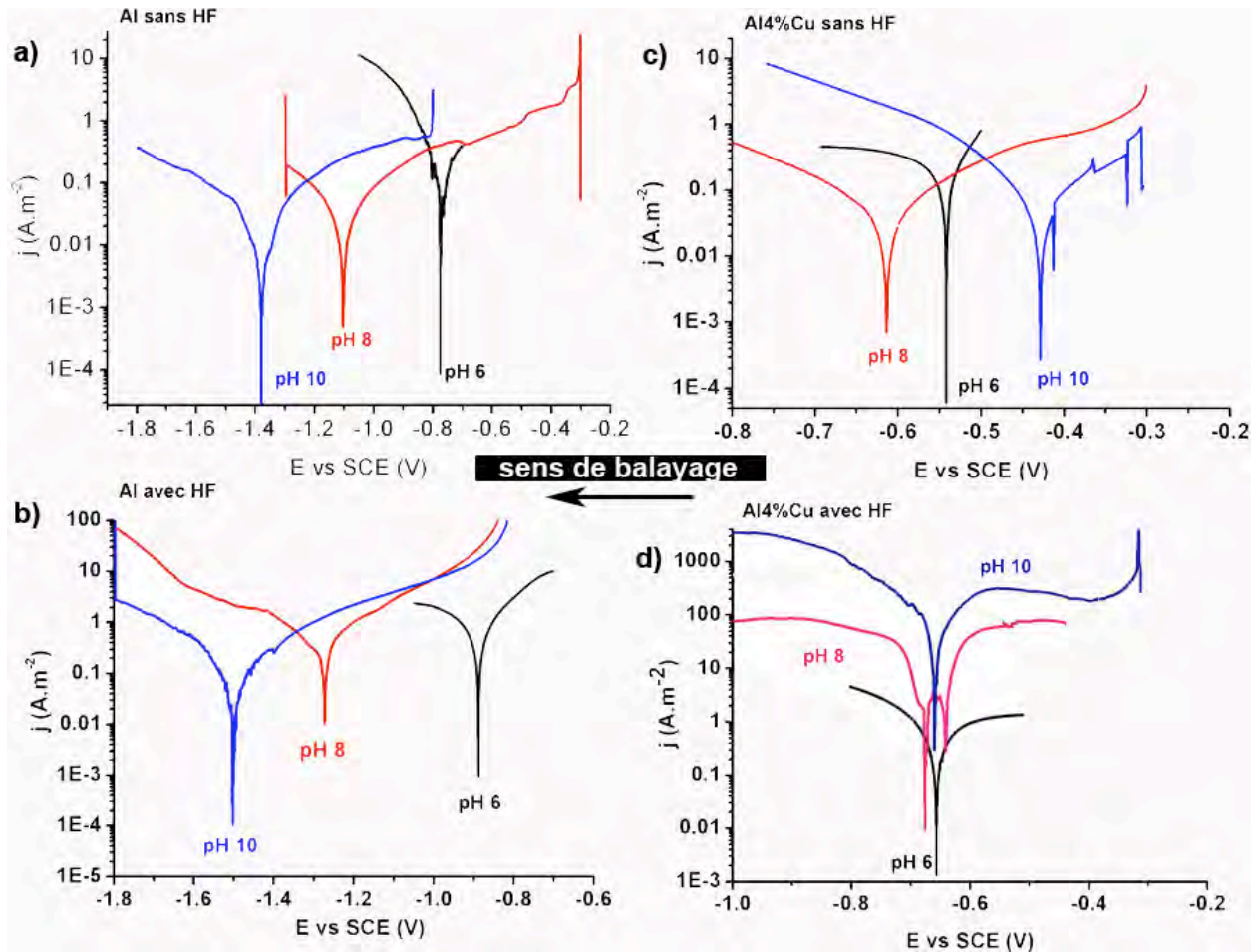


Figure 65 : Courbes de polarisations propres aux phases constitutives du système Al/Al4%Cu, solution HF 1M, diamètre capillaire 50 μ m ; pH 6 : Tampon Phosphate 0.2 M, 1070/Matrice 2024 ; pH 8 : Tampon Phosphate 0.2 M, 1199/Solution Solide Al4%Cu ; pH 10 : Tampon Borate 0.05 M, solutions non desaérées 1199/ Solution Solide Al4%Cu

A pH 6, la phase assimilée à la solution solide alpha est la matrice de l'alliage 2024 qui comporte vraisemblablement des précipités durcissants Al₂CuMg ; à pH 8 et 10 il s'agit d'une phase Al4%Cu. L'effet du pH se traduit de pH 6 à pH 8 (Cf. Figure 65 c), tout comme Al, par un

décalage du potentiel vers les valeurs plus négatives de -540 mV à -615 mV/SCE. Contrairement à Al, à pH 10, E_{corr} passe à -430 mV/SCE. En présence d'HF (Cf Fig. 65 d), les trois potentiels de corrosion sont

	en présence HF					
	pH 6*	pH 8	pH 10	pH 6*	pH 8	pH 10
Al4%Cu	-540	-615	-430	-660	-675	-660
Al	-770	-1100	-1400	-890	-1270	-1500

Tableau 10 : Potentiels de corrosion des phases constitutives du système modèle Al/Al4%Cu obtenues par microcellule pour différents pH(*signifie qu'il s'agit de la matrice de 2024)

proches de -660 mV. D'après [15], le potentiel de piqûre d'une solution solide Al-wt3%Cu dans 30 g/L NaCl (0.51 M NaCl) à pH 7 dans des conditions macroscopiques est de -0.61 V/SCE et est égal au potentiel de corrosion. Dans le même milieu, E_{corr} Cu est égal à -350 mV/SCE. On considère donc qu'à pH 10 sans HF on dissout sélectivement une partie du Cu et que la présence d'HF entraîne la dissolution non sélective de la solution solide.

Birbilis et al. [16] ont montré, par des polarisations effectuées par microcellule, que l'augmentation du pH (de 2.5 à 12.5) provoque une augmentation de la cinétique de la réduction d' O_2 dans des solutions à 0.1 M NaCl sur une phase $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$. *Schneider et al.* [5], par des essais dans une cellule classique en milieu sulfate chloruré montrent un effet identique du pH sur la réaction cathodique pour une phase $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2(\text{Mn},\text{Fe})_3$ et un effet opposé pour une phase Al_2Cu .

D'autres essais de polarisation [4] montrent que la phase Al_2CuMg à pH 10 uniquement a un comportement passif et une cinétique anodique plus faible qu'à pH 3. Ce dernier résultat correspond à ce qu'on observe sur la figure 65,c : à pH 6, les cinétiques anodiques sur Al4%Cu sont plus rapides qu'à pH 10. Par contre le domaine de passivité n'est visible que pour des mesures faites en présence de HF et à tous les pH (Cf. Fig. 65 d).

Il faut remarquer que dans [4, 5] les balayages sont dans le sens positif (domaine cathodique vers domaine anodique), aussi la comparaison est-elle délicate. En effet, partir du domaine cathodique peut entraîner une modification de la chimie de la solution au voisinage de la surface du matériau qui peut complètement transformer la courbe de polarisation. Par exemple, la réduction cathodique du dioxygène dissous peut alcaliniser la surface et provoquer la dissolution sélective d'espèces actives (par exemple Mg dans Al_2CuMg). Par conséquent le potentiel de corrosion sera celui de la phase restante (par exemple une phase riche en Cu comme dans Al_2CuMg). Dans le cas de la solution solide Al4%Cu, l'alcalinisation peut provoquer un enrichissement de la surface en Cu comme au cours du décapage des solutions solides déposées par bombardement magnétron [17].

2.1.3 Système FdG : alpha

Des courbes de polarisation sur des zones bimétalliques ont été réalisées pour différentes fractions surfaciques afin de vérifier la loi additive qui régit les densités de courant d'une électrode bimétallique. La Figure 66 a et b montre les deux zones bimétalliques choisies pour valider la loi d'additivité. Concernant les courbes voltampérométriques, nous pouvons voir sur la Figure 67 qu'il existe une bonne correspondance entre la courbe expérimentale obtenue sur la surface 55/45 et la courbe théorique obtenue en appliquant aux courbes relatives aux phases pures la relation d'additivité.

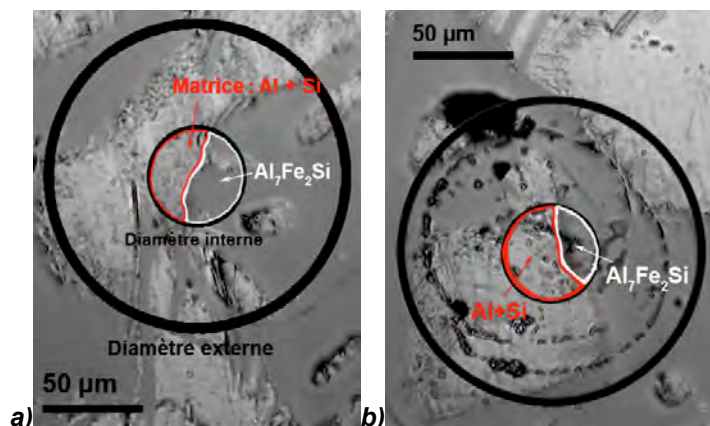


Figure 66 : Micrographies (MOx20) de la zone bimétallique (a) : 45% Al et 55% Al₇Fe₂Si et b) : 65% Al et 35% Al₇Fe₂Si) analysée par microcellule)

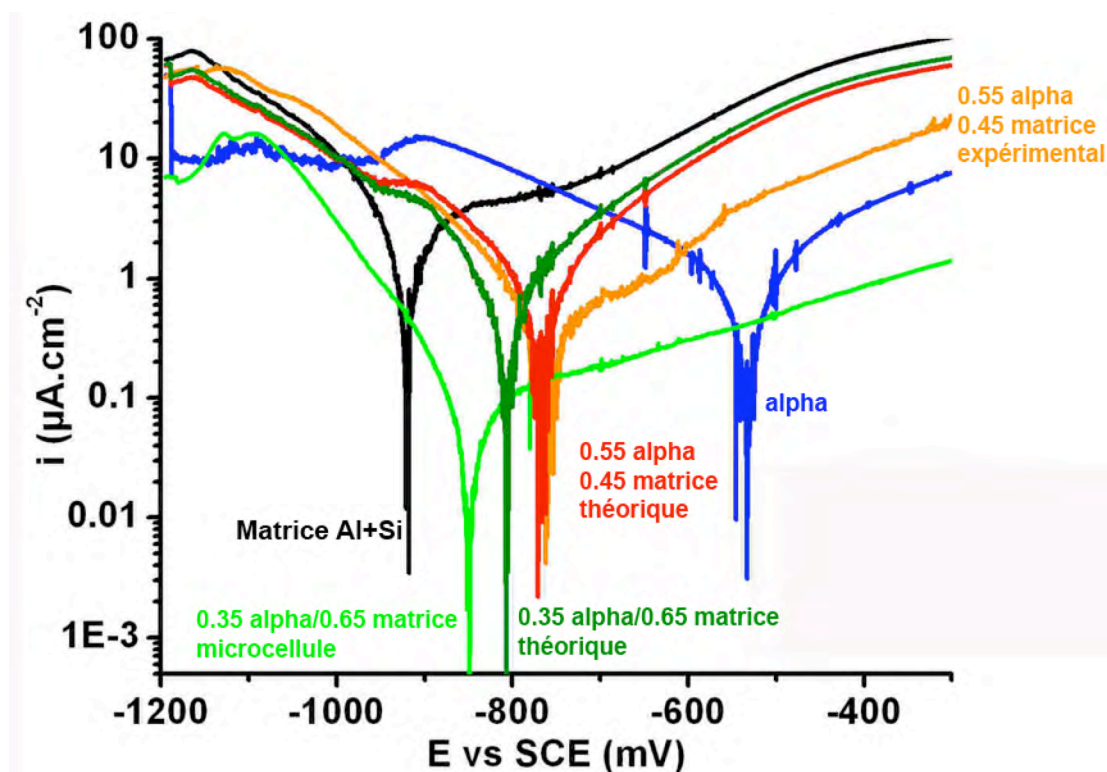


Figure 67 : Courbes voltampérométriques obtenues sur différents pourcentages surfaciques des phases Al+Si et Al₇Fe₂Si (1 M NaCl ; 1mV/s ; pH 5.6, non désaérée)

En effet, les potentiels mixtes obtenus sont sensiblement proches, de l'ordre de -760 mV/SCE. Les cinétiques cathodiques sont également similaires mais on note des courants anodiques environ dix fois plus grands dans le cas de la courbe théorique.

Si on compare les courbes théoriques et expérimentales dans le cas du rapport 35/65, on voit que les potentiels mixtes sont assez éloignés : -800 mV pour la courbe théorique et -850 mV/SCE pour la courbe expérimentale. Les cinétiques anodiques sont de 10 jusqu'à 100 fois plus grandes pour les plus hauts potentiels dans la courbe théorique par rapport à la courbe expérimentale. La validité de cette loi d'additivité semble être remise en cause quand on s'éloigne d'un couple de fraction surfacique 0.5/0.5.

2.2 Systèmes Réels

La Figure 68 rappelle les courbes obtenues par microcellule sur la matrice du 6016 et sur une zone Matrice + IM, dans laquelle l'IM occupe 3.4% de la surface. La troisième courbe représente la courbe propre à l'IM seul obtenue par utilisation inverse de la loi d'additivité :

$$j_{IM} = \frac{j_{matrice+IM} - j_{matrice} \times (1 - S)}{S} \quad (40) \text{ avec } S \text{ la fraction de la surface occupé par l'IM et } j \text{ la densité de}$$

courant.

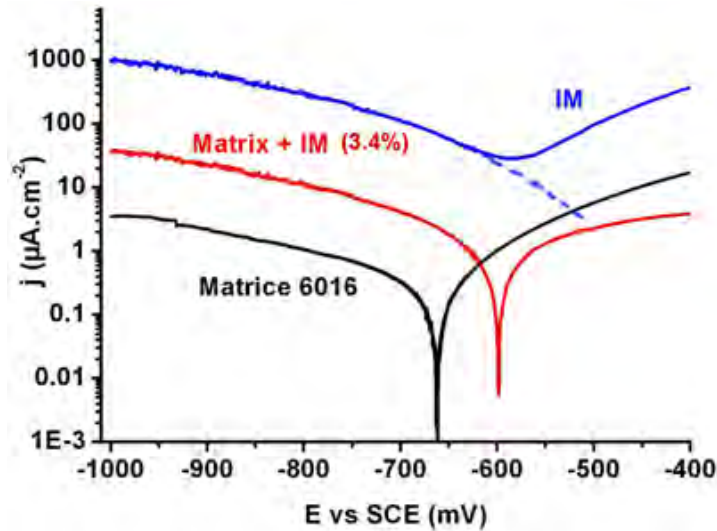


Figure 68 : Courbes voltampérométriques obtenues par microcellule (Matrice et Matrice+IM) et utilisation inverse de la loi d'additivité (IM) (1 M NaCl ; pH 5.6 ; 1 mV/s ; non désaérée)

On voit sur la Figure 68 que la courbe relative à l'IM ne permet pas de définir de potentiel de corrosion mais seulement une sorte d'inflexion qui est assez proche du potentiel de corrosion de la zone IM+Matrice, alors que celui-ci, étant donnée la faible fraction surfacique de l'IM, devrait se trouver plus proche du potentiel de corrosion relatif à la matrice seule. Par conséquent, nous choisirons de ne considérer dans la courbe relative à l'IM que la partie cathodique.

Elle montre que la particule est responsable de l'activité cathodique puisqu'on constate sur elle des courants

cathodiques 500 fois plus élevés que sur la matrice. Ceci explique également le fort décalage vers les valeurs cathodiques du potentiel de corrosion de la zone Matrice + IM par rapport à la matrice seule pour une si petite proportion surfacique de la particule. La situation de couplage entre la particule IM et la matrice, pour une répartition surfacique des deux phases égale, est représentée par l'intersection de la partie cathodique de la courbe relative à l'intermétallique (dont la partie extrapolée est en pointillés) et de la partie anodique de la courbe relative à la matrice.

2.3 Discussion sur la mesure de la cinétique de réduction de O₂

Des essais voltampérométriques sur des électrodes macroscopiques ont été effectués sur les matériaux caractérisés par la microcellule (Al pur, solution solide Al4%Cu, systèmes Al4%Cu/Al ou 1070/2024) avec des méthodes classiques macroscopiques ou sur des électrodes à taille réduite (microélectrode de Pt)

afin de discuter des modifications de la cinétique de réduction de O_2 observées lors de l'utilisation de la microcellule à capillaire.

2.3.1 Cinétique de réduction de O_2 : influence de la taille de l'électrode

2.3.1.1 6016 et DC6

Les matériaux caractérisés sont 6016 et DC6. Le milieu est identique à l'essai par microcellule 1 M NaCl non désaéré et la vitesse de balayage 1 mV/s. La surface analysée mesure 1 cm².

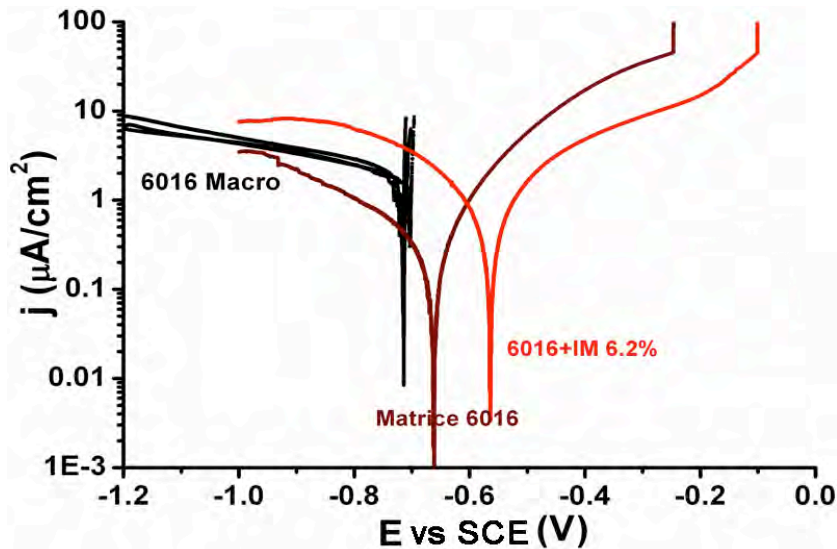


Figure 69 : Courbes voltampérométriques macroscopiques et obtenues par microcellule sur 6016 (1 M NaCl non désaéré, pH 5.6)

Les courbes macroscopiques (Cf. Figure 69 et Figure 70) montrent que les potentiels de piqûre des matériaux 6016 et DC6 sont reproductibles, proches les uns des autres (-710 mV pour 6016 et -750 mV pour DC6) et à peine plus anodiques que les potentiels de corrosion alors que pour les matrices de 6016 et DC6, analysés en microcellule, les potentiels de piqûre sont environ 300 à 500 mV plus anodiques que les potentiels

de corrosion.

Les potentiels de piqûre assez bas ainsi que leur meilleure reproductibilité dans le cas des essais macro peuvent s'expliquer par les mêmes arguments que ceux avancés dans [6] c'est-à-dire des arguments statistiques : dans le cas de l'essai macroscopique, la probabilité pour que les défauts les plus susceptibles à la piqûre soient présents est plus grande que dans l'essai microscopique pour lequel la surface exposée est d'une centaine de μm^2 .

Par ailleurs, les coefficients de

Tafel cathodiques sont plus élevés dans le cas des mesures macroscopiques (environ -1.1 V/décade) que dans le cas des mesures par microcellule, en particulier DC6 (environ 700 mV/décade), ce qui aurait

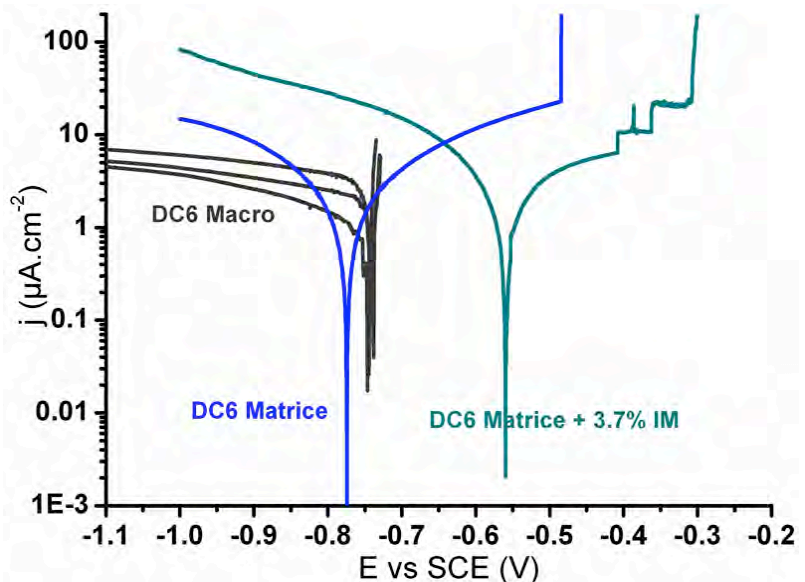


Figure 70 : Courbes voltampérométriques macroscopiques et obtenues par microcellule sur DC6 (1 M NaCl non désaéré, pH 5.6)

tendance à montrer que l'apport en dioxygène, qui est l'unique espèce oxydante considérée puisque l'électrolyte est à un pH neutre, est favorisé dans le cas des mesures par microcellule.

2.3.1.2 Système Al/Al4%Cu

La Figure 71 présente les résultats obtenus sur microcellule ainsi que les essais macroscopiques effectués sur les matériaux 1070 et 2024 en milieu tampon non desaéré avec ou sans la présence d'HF.

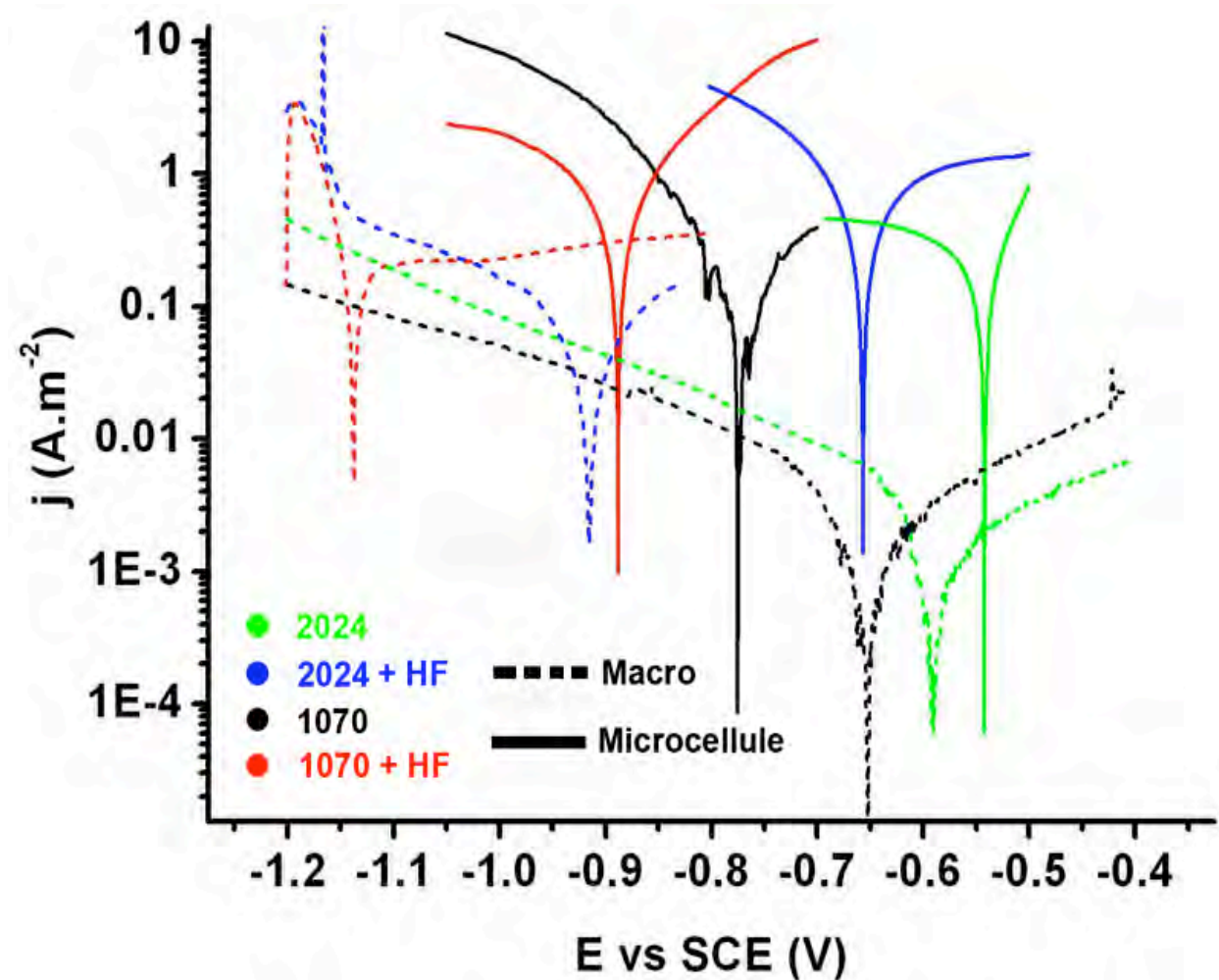


Figure 71 : Courbes voltamétriques obtenues dans une solution tampon non desaérée phosphate à pH 6 avec et sans HF en microcellule et pour des électrodes macroscopiques (dans le cas de la microcellule 2024 représente la matrice de 2024).

La différence de potentiel de corrosion entre les deux matériaux (environ 50 mV) est plus faible en macrocellule que dans les mesures faites par microcellule. Cette différence est trop faible pour être à l'origine d'un couplage dans le cas où les électrodes sont de taille égale. Par ailleurs, l'effet d'HF est beaucoup plus visible sur les mesures macroscopiques que sur les mesures par microcellule puisque sa présence décale les potentiels de corrosion de -300 mV dans le cas de l'alliage 2024 et de -500 mV dans le cas de 1070. En microcellule à pH 6, HF décale les potentiels de corrosion de -100 mV pour 1070 et -80 mV pour la matrice de 2024 (Cf. Figure 71). De plus, dans les mesures macro, la différence de

potentiel entre les deux phases en présence d'HF est de 250 mV ce qui rend le couplage plus concevable. Ce dernier résultat est très important car il signifie que dans ce système, le couplage ne s'effectuera qu'en présence d'HF. On peut noter également que le potentiel de couplage des phases activées est beaucoup plus élevé dans le cas des mesures macroscopiques que dans les mesures par microcellule (-1025 mV/SCE par rapport à -750 mV) mais que les courants de couplage sont eux plus élevés dans les mesures effectuées par microcellule (1 A.m^{-2} comparé à 0.2 A.m^{-2}).

On voit sur la Figure 72 qui présente les polarisations effectuées par *Armstrong et al.* [18] sur Al pur dans

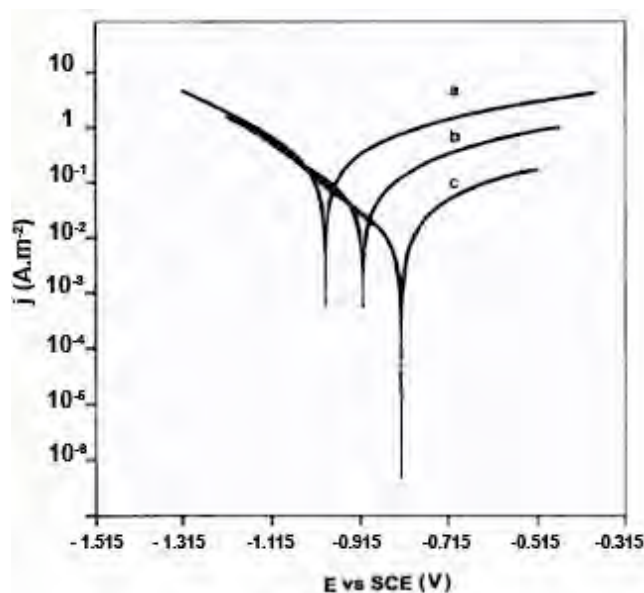


Figure 72 : Polarisations macroscopiques obtenues sur Al pur $0.217 \text{ M Na}_2\text{CO}_3 + 0.821 \text{ M NaHCO}_3$ (ajusté par NaOH aux pH voulus ; balayage : 10 mV/min) a : pH 11 ; b : pH 10 ; c : pH 9 Solutions désaérées) [18]

un milieu tampon carbonate que le pH influence la réaction anodique seule et le potentiel de corrosion d'Al. De pH 9 à pH 10, le courant maximal anodique est environ multiplié par 8 et de pH 9 à pH 10 il est environ multiplié par 6. Le potentiel de corrosion est à pH 9, 10 et 11 respectivement égal à -0.815, -0.915 et environ -1000 mV/SCE. L'électrolyte est désaéré, donc seule peut se produire, dans le domaine cathodique, la réaction de réduction du proton. Dans le cas de la microcellule (Cf. Figure 65 a), le pH semble influencer à la fois les cinétiques des réactions anodiques et cathodiques. Mais dans ce cas, il est difficile de connaître quelle est la nature des réactions cathodiques, étant donné le fait que les balayages en potentiel sont dans le sens négatif. On peut donc

penser que les espèces produites par les réactions anodiques modifient la nature de l'électrolyte et participent aux réactions cathodiques. Il nous a paru aussi intéressant d'effectuer une étude par cellule à écoulement avec contrôle cinétique afin de déterminer le régime du contrôle des cinétiques au cours de la polarisation des phases du système 1070/Al4%Cu.

2.3.2 Cinétique de réduction de O_2 : influence du contrôle du transport de matière

La Figure 73 décrit les résultats obtenus par la cellule à écoulement. Tous les balayages sont effectués de -1200 mV à -200 mV/SCE à 1 mV/s dans des milieux tampon Phosphate pH 6 et 8 et Borate à pH 10 non désaérés. La concentration des différents tampons est décrite dans la partie 2.1 de ce chapitre.

Pour chaque matériau (Al et Al4%Cu) un balayage est effectué à la vitesse de 1 mV/s pour plusieurs vitesses d'écoulement de l'électrolyte : 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1 m.s^{-1} . Il faut noter qu'entre chaque vitesse d'écoulement l'échantillon n'est pas repoli et la solution n'est pas changée. La série de 6 balayages est

effectuée sur le même échantillon. Son état de surface n'est donc pas identique au début de chaque balayage.

On considère, compte tenu de la rapidité du balayage, que la concentration de la solution non-désaérée en l'espèce réduite O_2 n'évolue pas au cours d'une série d'essais.

On note la présence, pour les deux matériaux, d'un plateau en courant à la fois dans le domaine cathodique et anodique, qui n'est visible ni en microcellule, ni dans les mesures macro.

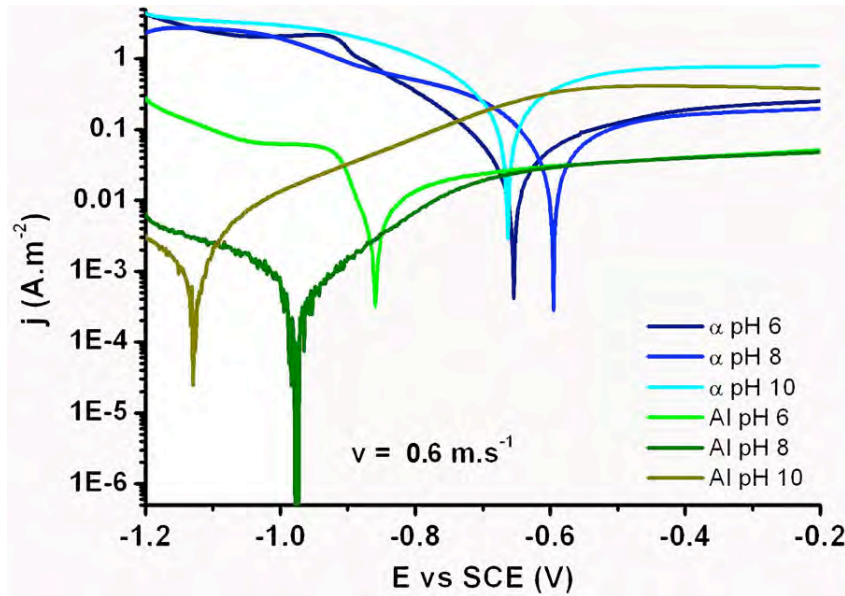
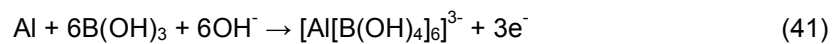


Figure 73 : Courbes voltampérométriques obtenues en CFDE sur les matériaux Al pur et solution solide Al4%Cu pour une vitesse laminaire d'écoulement du fluide de 0.6 m.s^{-1} à pH 6, 8 (Tampon Phosphate non désaéré) et 10 (Tampon Borate non désaéré) ; 1 mV/s de -1200 vers -200 mV .

Si on s'intéresse aux potentiels de corrosion, on voit que dans le cas d'Al, le pH les décale vers les valeurs cathodiques, comme dans le cas de la microcellule (Cf. Figure 65 a) et b)). Mais les valeurs mesurées par CFDE sont plus anodiques de 50 mV environ que dans le cas de la microcellule. L'effet du pH semble également plus complexe voire inexistant pour la phase α puisque $E_{\text{corr}} \propto \text{pH}$ à pH 6 = $E_{\text{corr}} \propto \text{pH}$ 10. Les valeurs des potentiels de corrosion d'Al à pH 10 sont cohérentes avec celles obtenues par Ambat [19] dans un milieu $3.5\% \text{ Na et Cl}$ à

pH 10 en présence de NaOH : il obtient -1175 mV/SCE et -1185 mV/SCE respectivement à pH 8 et 10. Ce résultat est raisonnable puisque l'on sait que le film d'oxyde voit sa stabilité diminuer en fonction du pH. Les densités de courant cathodique sont plus influencées par le pH dans le cas d'Al que dans le cas de la phase α . Enfin, pour les deux matériaux, l'activité anodique à pH 10 est environ 10 fois plus grande qu'à pH 6. Cette activation peut être liée à des phénomènes chimiques et notamment la formation d'un complexe aluminium-borate [20] selon la réaction :



Par ailleurs, $\text{Al}(\text{OH})_3$ ou AlOOH présents à la surface d'Al, sont thermodynamiquement susceptibles de former, en présence d'acide borique $\text{B}(\text{OH})_3$, les complexes $\text{Al}(\text{OH})_3\text{OB}(\text{OH})_2^-$ ou $\text{Al}(\text{OH})_2\text{O}_2\text{B}(\text{OH})_2^-$ [21]. Cette complexation peut également favoriser la dissolution chimique d'Al.

Par ailleurs, la Figure 74 montre l'évolution de la valeur du courant cathodique sur α -Al4%Cu au potentiel -1.15 V/SCE pour différentes vitesses d'écoulement du fluide et pour différents pH. On voit que la vitesse d'écoulement a un effet sur la réaction cathodique : plus elle est élevée et plus les cinétiques des réactions cathodiques sont élevées. Cet effet de la vitesse d'écoulement est surtout visible à pH 6 et 10. De 0 à 1 m.s^{-1} , le courant cathodique est multiplié par 10 à pH 6, par 3 à pH 8 et par 5 à pH 10. Si l'on considère que la réaction cathodique qui se produit est la réduction du dioxygène, les résultats de la Figure 74 montrent que, dans les conditions de l'expérience, cette réaction est contrôlée par le transport de matière diffusif-convectif. En effet, dans ce régime, le courant limite de diffusion à la surface d'une électrode plane s'écrit :

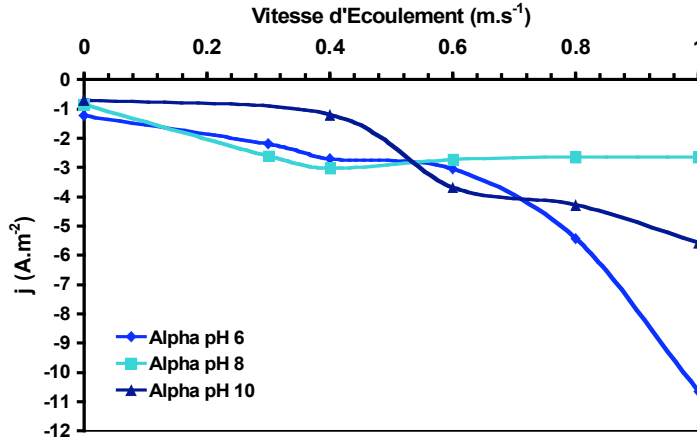


Figure 74 : Valeur du courant cathodique à $E = -1.15$ V/SCE pour une solution solide Al4%Cu dans les différents milieux tampons non désaérés (pH 6 et 8 : Phosphate ; pH 10 : Borate)

$$i_l = \frac{nFAD_oC_o(b,t)}{\delta} \quad (42)$$

Avec A la surface de l'électrode, D_o le coefficient de diffusion de l'espèce réduite, $C_o(b,t)$ sa concentration en volume au temps t et δ l'épaisseur de la couche de diffusion dans laquelle la concentration de l'espèce oxydante passe de $C_o(b,t)$ à $C(0, t) = 0$.

L'épaisseur de la couche de diffusion est une fonction inverse de la vitesse d'écoulement :

$$\delta = \frac{B}{U^\alpha} \quad (43)$$

Avec B et α des constantes propres au système et U le débit de la solution.

Tokuda et Matsuda [22] proposent une expression de la relation courant-potential dans le cas d'une réaction simple se produisant dans une cellule à écoulement. Ils utilisent pour cela une expression qui relie le courant limite de réduction aux différents paramètres géométriques et dynamiques de la cellule.

Cette expression est la suivante :

$$I_G^{cl} = 1.165nFc_o^0 D_{O_2}^{\frac{2}{3}} U_m^{\frac{1}{3}} b^{-\frac{1}{3}} wx^{\frac{2}{3}} \quad (44)$$

Dans laquelle :

I_G^{cl} est le courant limite cathodique total

n le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction

F la constante de Faraday ($C.mol^{-1}$)

$c_{O_2}^0$ la concentration de la solution en dioxygène

D_{O_2} le coefficient de diffusion d' O_2 en m^2/s

U_m la vitesse moyenne d'écoulement de l'électrolyte en m/s

b la demi épaisseur d'électrolyte en m

w la longueur d'électrode perpendiculaire au flux d'électrolyte en m

x la longueur d'électrode parallèle au flux d'électrolyte en m

La réaction considérée est la suivante : $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$

Les hypothèses sont les suivantes :

a. l'électrolyte support est de concentration telle que le terme de migration dans le transport des espèces chargées est négligé ce qui n'intervient pas dans notre cas puisque O_2 est une espèce neutre.

b. L'oxydant seul est présent dans l'électrolyte ce qui n'est pas non plus notre cas puisque l'électrolyte a une certaine concentration en OH^- .

c. Le potentiel d'électrode est suffisamment négatif pour que le courant limite cathodique soit atteint. Il faut rappeler qu'habituellement la cellule à écoulement comporte deux électrodes l'une servant à produire l'espèce (oxydante ou réductrice) dont on veut étudier la réduction ou l'oxydation sur la seconde électrode. Dans notre cas il n'y a qu'une seule électrode sur laquelle on étudie la réduction d' O_2 dans des solutions pour lesquelles l'espèce réductrice (OH^-) se trouve à différentes concentrations.

Afin de vérifier la validité de cette loi nous avons calculé pour chaque matériau et chaque pH D_{O_2} en considérant la solubilité de O_2 égale à 0.2 mol.m^{-3} . Les résultats sont les suivants :

$D_{O_2} (m^2/s)$	Tampon Phosphate pH 6	Tampon Phosphate pH 8	Tampon Borate pH 10
Al	1.15E-11	1.01E-12	Courant limite pas atteint
Alpha	4.06E-10	2.18E-10	3.30E-10

Tableau 11 : Valeurs du coefficient de diffusion de O_2 pour Al et Al4%Cu et à pH 6, 8, 10 selon la relation proposée par Takuda et Matsuda [10].

Les valeurs sont les moyennes des valeurs obtenues pour chaque vitesse d'écoulement.

diffusion calculé est différent. Ceci prouve que la densité de courant limite dépend d'un autre facteur que ceux qui figurent dans la relation ci-dessus, vraisemblablement un terme d'adsorption de l'espèce considérée puisqu'on suppose que d'un matériau à l'autre, seule la modification de ses propriétés de surface affecte les cinétiques des réactions.

Ces valeurs sont jusqu'à 20 fois plus petites dans le cas de l'électrode alpha et jusqu'à 500 fois plus petites dans le cas de l'électrode d'Al pur que la valeur admise pour D_{O_2} dans l'eau : 2.10^{-9} .

Pour le même milieu et deux matériaux différents, le coefficient de

D'après la Figure 75 les cinétiques de réduction du dioxygène sont beaucoup plus rapides dans le cas d'Al4%Cu que dans le cas d'Al, ce qui confirme les résultats déjà obtenus dans la littérature [4, 23].

Pryor et Keir [23] expliquent l'activation des cinétiques cathodiques sur du cuivre pur, en avançant le fait que la couche d'oxyde est moins résistive que l'oxyde d'aluminium. Le travail

nécessaire pour la migration des électrons jusqu'à l'interface oxyde/électrolyte est plus faible.

Par ailleurs la Figure 74 tend à montrer que l'influence de la vitesse d'écoulement sur la cinétique cathodique de la phase Al4%Cu est surtout visible à pH 6. Or, à pH 6 $[\text{HPO}_4^{2-}]/[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 6.31 \cdot 10^{-2}$ et à pH 8 : $[\text{HPO}_4^{2-}]/[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 6.31$ ce qui signifie qu'à pH 6 l'électrolyte est plus chargé qu'à pH 8. Si on suppose que l'effet de HPO_4^{2-} et H_2PO_4^- sur la solubilité en O_2 est le même que NaCl (diminution de la solubilité en fonction de l'augmentation de la concentration) alors à pH 6 la solution est moins concentrée en O_2 qu'à pH 8. Comme O_2 est moins disponible en volume pour la réduction, on peut supposer que l'influence de la convection sera plus marquée. Pour le tampon borate, la solubilité en oxygène est supposée différente et par conséquent l'influence de la convection l'est aussi.

La Figure 75 montre les différentes courbes obtenues sur Al4%Cu pour un milieu phosphate à pH 6 et différentes vitesses d'écoulement. On voit que plus la vitesse d'écoulement est élevée, plus le courant limite cathodique est atteint rapidement. Par ailleurs, pour une vitesse nulle, le courant limite ne semble pas atteint.

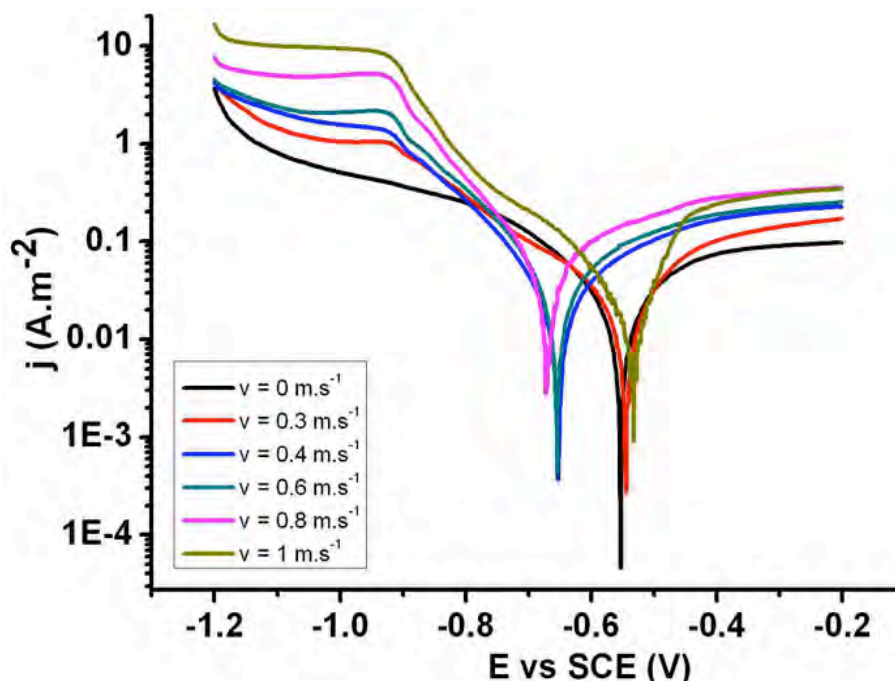


Figure 75 : Courbes de polarisation CFDE sur Al4%Cu dans Tampon Phosphate pH 6 non desaéré pour différentes vitesses d'écoulement de l'électrolyte.

2.3.3 Cinétique de réduction de O_2 : influence de la nature de la surface

Afin de mieux cerner les résultats précédemment obtenus sur une surface soit d'aluminium pur ou d'un alliage une série d'essais a été effectuée en milieu tampon phosphate à pH 6 non désaéré sur du Pt dans les conditions suivantes (Figure 76) :

- une électrode de Pt de 1 cm^2 ,

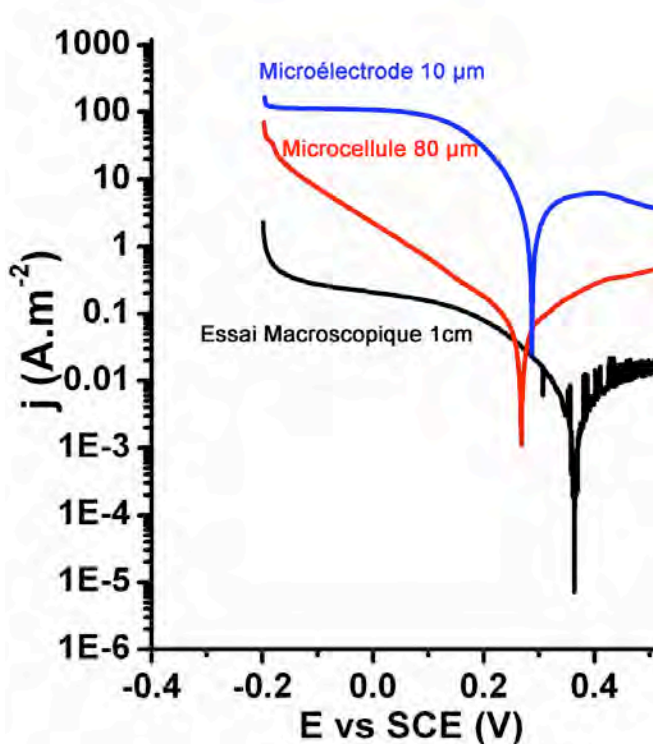


Figure 76 : Polarisations effectuées sur Pt dans diverses configurations : microcellule, microélectrode, essai classique. Tampon Phosphate pH 5.6 non désaéré, vitesse de balayage : 1 mV.s^{-1} .

et 100 A.m^{-2} pour la microélectrode de 10 µm).

Le fait que le courant limite de diffusion soit 500 fois plus grand dans le cas de la microélectrode est à relier à la nature même de la microélectrode et au fait que la diffusion des espèces se fait de façon radiale au niveau des bords de l'électrode. Cette diffusion radiale augmente le transport de matière des espèces et donc le courant limite de diffusion.

Cette expérience indique que la microcellule peut décrire un comportement de Tafel de certains matériaux là où d'autres méthodes mettent en évidence un contrôle par transport de matière.

Ce plateau de diffusion est inexistant dans le cas de la mesure par microcellule à 80 µm dont la branche cathodique suit une loi de Tafel. Cet effet vraisemblablement associé à la géométrie de la cellule reste à expliquer [8].

Nous verrons dans la partie 4 de ce chapitre les conséquences que peuvent avoir ces effets sur les résultats de simulation.

2.4 Bilan

Le principal objectif de ce travail est de modéliser le couplage galvanique entre les phases micrométriques et la matrice dans un alliage d'aluminium. Comme nous le verrons dans la partie 3 la validation expérimentale de la simulation numérique des distributions de courant et de potentiel en situation de couplage galvanique par des mesures SVET n'est néanmoins possible que sur un système modèle de taille millimétrique. Afin de valider notre méthodologie qui fait intervenir les techniques

- une microélectrode de Pt 10 µm de diamètre,
- une configuration microcellule « classique » pour laquelle un capillaire de 80 µm est plaqué sur une électrode de Pt.

La vitesse de balayage est de 1 mV.s^{-1} .

Si on compare l'essai en microcellule à l'essai macroscopique, on voit que ce qui avait été observé sur les alliages 6016 et DC6 se retrouve ici : l'activité cathodique dans le cas de la microcellule est plus élevée que dans un essai macro.

Comme nous sommes sur du Pt, à pH neutre, on considère que seule la réduction du dioxygène dissous peut se produire dans le domaine cathodique et que le phosphate n'intervient pas. On voit dans le cas de la microélectrode et de l'essai macro un plateau de diffusion, situé à des densités de courant différentes (environ 0.2 A.m^{-2} pour l'essai macro

microélectrochimiques locales, la microcellule électrochimique a été utilisée pour caractériser ces phases millimétriques.

Trois points principaux sont à retenir de cette seconde partie du chapitre 4 consacrée à la définition des conditions d'acquisition des données cinétiques nécessaires à la définition du modèle de couplage sur un alliage d'aluminium:

- a) le mode d'activation de la surface des phases qui constituent l'électrode bimétallique modèle,
- b) l'exploitation des données de polarisation obtenues par microélectrochimie,
- c) les questions relatives au contrôle de la réaction de réduction de l'oxygène.

a) Les courbes de polarisation relatives au système Al/Al4%Cu ont été tracées à pH 6, 8 et 10 avec et sans HF grâce à la microcellule et sur des électrodes de taille macroscopique. A pH 6, les mesures par microcellule ont été effectuées sur 1070 et sur la matrice de 2024 considérée comme équivalente à Al4%Cu. A pH 8 et 10 les matériaux utilisés sont l'alliage 1199 et une solution solide alpha Al4%Cu. Les mesures macroscopiques ont été effectuées sur le système 1070/2024.

Il apparaît qu'HF provoque, quelque soit le pH, le matériau, et la méthode utilisée, un déplacement des potentiels vers les valeurs plus négatives, du fait de l'activation des réactions anodiques et cathodiques. Ce déplacement des potentiels et notamment du potentiel de corrosion est plus important pour les mesures macro que micro.

L'augmentation du pH a le même effet qu'HF sur les potentiels de corrosion d'Al. Son effet sur la solution solide semble plus complexe. Pour les deux matériaux en microcellule, les cinétiques anodiques et cathodiques augmentent en fonction du pH. Le pH basique diminue la stabilité de la couche d'oxyde. Ces données seront utiles pour pouvoir modéliser le couplage galvanique à différents pH.

b) En ce qui concerne les mesures microélectrochimiques, compte tenu de la taille des intermétalliques à caractériser nous avons dû vérifier que la loi d'additivité sur un système pour lequel la fraction surfacique des différentes phases est variable (le système FdG) était applicable. Les essais ont été effectués sur des systèmes dont la répartition surfacique est proche de l'égalité et pour lesquels la loi fonctionne bien, c'est-à-dire que son application directe sur des courbes relatives à des phases uniques permet de retrouver le comportement d'une surface bimétallique. Lorsqu'on applique cette loi d'additivité de façon inverse, pour déduire, à partir de la courbe de polarisation d'une surface bimétallique, la courbe de polarisation d'une phase seule, dans notre cas un IM dont la fraction surfacique est faible, cette courbe n'est apparemment exploitable que dans le domaine cathodique.

c) Si l'on compare essais microscopiques et macroscopiques, le contrôle de la réaction de réduction de l'oxygène, ne semble pas affecté par la présence du film d'alumine. On retrouve par exemple un contrôle classique du transport de matière sur l'électrode à écoulement (CFDE). Par contre, il semble bien que la réaction de réduction de l'oxygène soit contrôlée par des paramètres spécifiques dans le cas de la microcellule comme le montre l'analyse faite sur électrode de platine. Le courant limite cathodique est visible sur l'essai en microélectrode ce qui prouve que le comportement de Tafel de la réaction de

réduction décrit par la mesure en microcellule n'est pas dû à la réduction de la surface d'analyse à une taille micrométrique. C'est un point qui reste à discuter [8].

La microcellule électrochimique permet d'obtenir des données propres à des phases micrométriques de type particule IM noble par rapport à la matrice. De façon à valider, en particulier, l'analyse de la cinétique de réduction de l'oxygène dans des conditions de mesure par microcellule capillaire, nous avons comparé les profils de courant de couplage obtenus par simulation grâce aux données d'entrée obtenues en microélectrochimie aux profils de courant expérimentaux obtenus par SVET sur un système modèle.

La partie suivante présente ces mesures SVET effectuées sur les différents systèmes modèles et la discussion sera poursuivie au paragraphe 4.2.3.

3 Description d'essais réalisés par S.V.E.T. qui seront utilisés comme validation des distributions de courant obtenues par la modélisation (partie 4)

Cette partie présente les différents essais SVET effectués sur les systèmes modèles Al4%Cu/Al et 1070/2024. Les premiers essais, effectués sans activation par HF ne mettent pas en évidence de situation de couplage. Les essais effectués avec activation permettent de mettre en évidence une situation de couplage qui atteint un régime stationnaire après une étape transitoire pendant laquelle les courants sont dépendants du temps.

3.1 Essais SVET sans activation par HF

Les premiers essais sans activation par HF sur l'alliage 2024/1070 ont été effectués dans 0.02 M NaCl (concentration faible en Cl^- afin d'éviter la piqûration) à pH 3, qui a semblé un pH assez acide pour provoquer l'activation de la surface.

Bien que l'effet de la hauteur soit visible, il est difficile de voir apparaître un couplage net et en particulier sur la composante du courant normale à l'échantillon (i_y), qui est positive c'est-à-dire anodique sur l'ensemble de l'échantillon (Cf. Figure 77).

La composante tangentielle (i_x) décrit, elle, une situation de couplage pour laquelle le placage se comporte de façon anodique et l'âme de façon cathodique, comme attendu par les résultats avec la

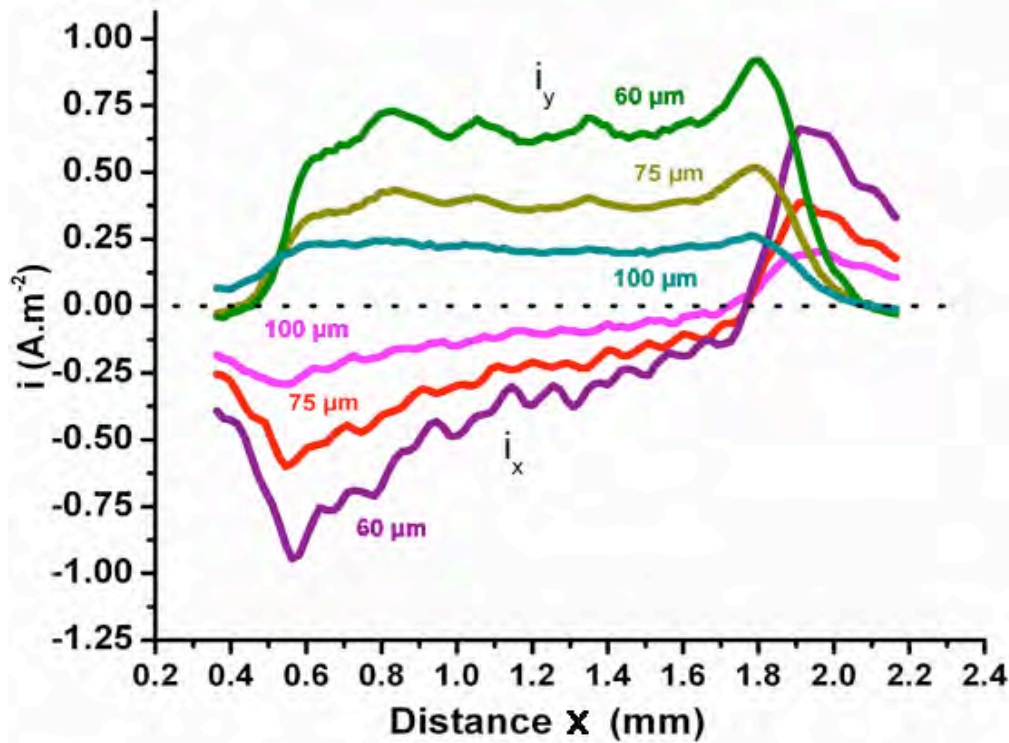


Figure 77 : Profils des composantes tangentielle i_x et normale i_y des courants mesurés par S.V.E.T. à l'aplomb de 2024/1070 pour des hauteurs de sonde variables dans 0.02 M NaCl à pH 3 non désaérée.

microcellule. Les intégrales des parties anodiques et cathodiques de i_x semblent très inégales.

Même si l'évolution de la composante tangentielle du courant montre une distribution nette de courants anodiques et cathodiques, le fait que la composante normale soit uniquement anodique ne nous permet de conclure qu'un réel couplage a lieu. On suppose que celui est inhibé par la présence des oxydes natifs à la surface d'Al et de 2024, qui peuvent être dissous par HF. Cet essai met donc en évidence la nécessité d'une activation par HF. Cette activation n'est pas nécessaire dans le cas par exemple d'un système Acier/Zn, qui ne comporte pas d'oxyde susceptible d'inhiber la réaction d'oxydation du métal le moins noble.

3.2 Essais S.V.E.T. avec activation HF

3.2.1 Choix du système d'étude

Le milieu choisi pour limiter les effets de l'acidité est un milieu tampon phosphate 0.2 M à pH égal à 5.6 non désaéré. On suppose que tout le courant anodique est dû à l'établissement du couplage et non pas à une dissolution « chimique » de l'aluminium. Les profils sont effectués sur l'électrode bimétallique Al4%Cu/Al et sur l'alliage plaqué 2024/1070. La Figure 78 montre la distribution de la composante normale du courant le long des deux échantillons. La longueur x est normalisée afin de pouvoir comparer, de façon commode, le système Al/Al4%Cu et 1070/2024. Le courant i_y est donc anodique à l'aplomb des

phases supposées anodiques Al et 1070 et cathodique à l'aplomb des phases supposées cathodiques Al4%Cu et 2024. On en déduit que l'activation par HF permet de détecter une situation de couplage galvanique.

Si on compare les profils des deux systèmes, on voit que le courant cathodique de la phase Al4%Cu est beaucoup plus faible, toutes conditions égales par ailleurs, que le courant cathodique de la phase 2024. Par ailleurs, en situation de couplage, le courant anodique total est égal au courant cathodique total. Or on voit que dans le cas du système 1070/2024, l'intégrale du courant cathodique est beaucoup plus

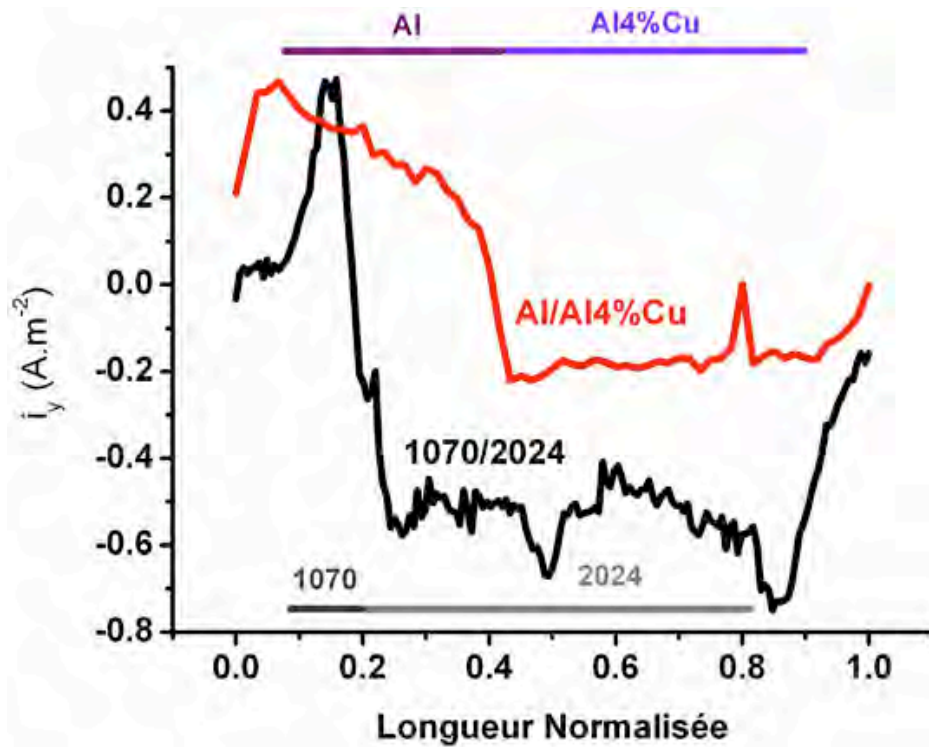


Figure 78 : Composantes normales des courants mesurés sur 1070/2024 et Al/Al4%Cu 3' après injection de HF pour une hauteur de 50 μm . Longueur normalisée : position de la sonde en $x/\text{longueur totale du balayage}$.

élevée que l'intégrale du courant anodique. Ce déséquilibre est plus faible dans le cas du système Al/Al4%Cu. On attribue l'origine de cette « sur-activité » cathodique pour 2024 à la présence des intermétalliques Al_2CuMg (Cf. Chapitre 3, 2.1.1). Nous reviendrons sur cet aspect dans la partie 4.2.1.2 de ce chapitre. Du fait de la complexité microstructurale et donc électrochimique de la phase 2024, les essais SVET effectués et présentés dans les paragraphes suivants ne concernent que le système Al/Al4%Cu.

3.2.2 Etude du régime transitoire de l'activation par HF

Pour étudier l'effet de l'injection d'HF sur le couplage, une série de balayages à intervalles temporels réguliers ont été effectués sur l'électrode bimétallique Al/Al4%Cu, après l'injection de HF (Cf Tableau 12 et Figure 79). Les courants I_a et I_c sont les courants normaux anodiques et cathodiques intégrés sur la surface de chaque électrode à partir des profils en densités de courants normales. C'est le rapport I_a/I_c qui

nous intéresse car il nous permet de déterminer à partir de quel moment le couplage galvanique peut être considéré dans un régime stationnaire et de suivre son évolution au cours du temps. Si ce rapport est égal à 1, cela signifie qu' $i_a = i_c$ et que nous sommes dans une vraie situation de couplage dans laquelle la dissolution de la phase anodique est supportée par les réactions cathodiques et non pas due à des phénomènes chimiques.

	t (s)	i_a (μA)	i_c (μA)	i_a/i_c
scan 1	0	322	107	3.0
scan 2	300	291	230	1.3
scan 3	600	301	247	1.2
scan 4	900	209	200	1.0
scan 5	1200	262	200	1.3
scan 6	1500	267	208	1.3
scan 7	1800	264	204	1.3
scan 8	2100	208	207	1.0
scan 9	2400	203	211	1.0
scan 10	2700	208	203	1.0
scan 11	3000	211	209	1.0
scan 12	3300	230	189	1.2

Tableau 12 : Courants anodiques et cathodiques en fonction du temps (Injection HF à $t = 0$) dans tampon Phosphate 0.2 M non désaéré et système Al4%Cu/Al

Nous voyons sur le Tableau 12 que le régime stationnaire de couplage s'établit 300 s après l'injection d'HF puisque le rapport i_a/i_c se stabilise autour de 1 (Valeurs situées entre 1.26 et 0.96). La Figure 79 montre que le rapport i_a/i_c à $t=0$ élevé provient d'une activité cathodique faible (courbe noire).

La mesure du courant de couplage de l'anode (la cathode étant reliée à la masse) par ZRA (Cf. Figure 80) dans des conditions identiques, montre qu'avant l'injection d'HF et juste après l'immersion de l'échantillon le courant augmente progressivement et se stabilise, à une valeur autour de 4

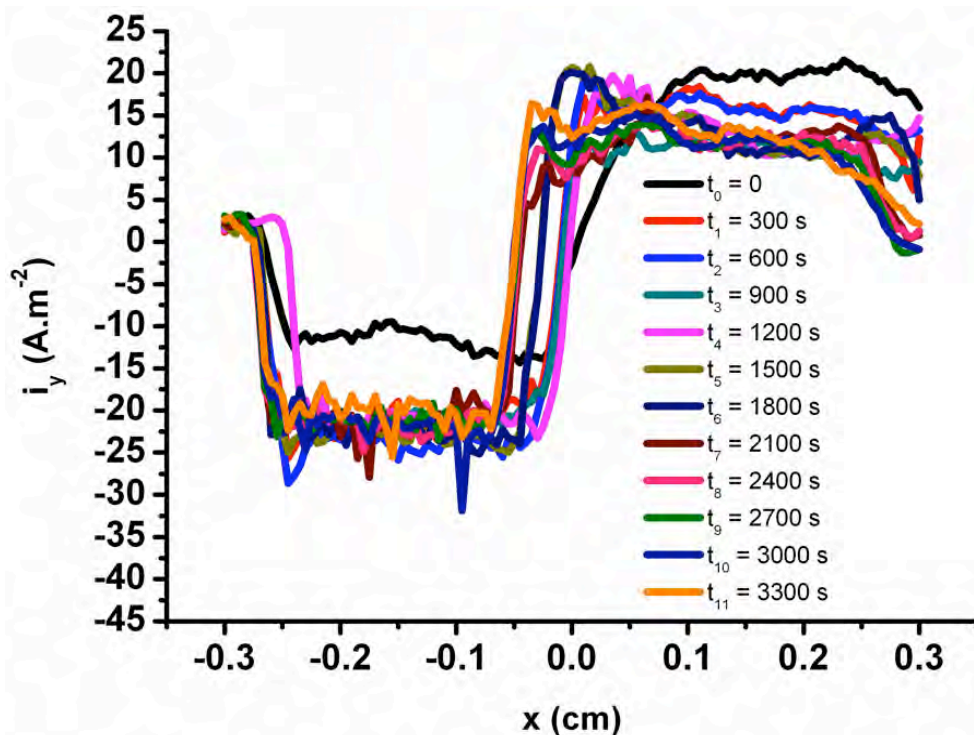


Figure 79 : Profils SVET obtenus sur Al/Al4%Cu dans 0.2 M Tampon Phosphate non désaéré après injection HF ($t = 0s$)

μA . On a donc également un régime de couplage transitoire mais il semble indépendant de l'injection d'acide fluorhydrique.

Les différences entre la sensibilité du courant mesuré par SVET et du courant mesuré par ZRA à l'ajout d'HF peut provenir du fait que la mesure SVET repose sur une mesure de différence de potentiel. Cette

différence de potentiel est dépendante de la concentration des espèces chargées présentes dans la solution, tandis que la mesure ZRA repose sur un flux d'électrons et donc est moins sensible à l'évolution de la chimie de la solution.

La SVET mesure le courant de couplage « effectif » externe dans l'électrolyte qui dépend des propriétés de surface des électrodes et le ZRA le courant de couplage électrique dépendant lui des propriétés « métalliques » des électrodes.

3.2.3 Etude du régime stationnaire

L'influence du temps et la nature transitoire du couplage ont été étudiés précédemment. Nous avons vu que le régime stationnaire s'établissait pour un temps d'environ 300 s après l'injection.

On aborde dans cette partie le couplage

en régime stationnaire et l'effet de la hauteur de la sonde sur la mesure. Notre but est de déterminer les conditions optimales dans lesquelles les mesures de couplage doivent être effectuées dans le cas d'une activation par HF. Le Tableau 13 et la Figure 81 montrent l'évolution du rapport I_a et I_c en fonction du temps et de la hauteur de la sonde. Le tableau 11 montre que le rapport I_a/I_c atteint une valeur de 1 à un temps de 2290 s après l'injection d'HF. Ce temps de stabilisation est différent de celui obtenu dans la partie précédente : 300 s. On explique ces différences par le fait que l'injection d'HF est faite manuellement et peut être variable suivant les différents essais. Dans l'essai décrit dans la partie 3.2.2, la quantité d'acide fluorhydrique injectée fut plus grande. Aussi peut-on supposer que les couches d'oxyde ont été dissoutes plus rapidement, ce qui a diminué la durée du régime transitoire.

	t après injection HF (s)	I_a (μA)	I_c (μA)	h (μm)	I_a/I_c
balayage à t0	850	27.6	13.6	50	2.0
balayage à t1	1620	27.3	9.6	100	2.9
balayage à t2	2290	6.5	6.8	100	1.0
balayage à t3	2950	10.4	8.6	150	1.2
balayage à t4	3650	11.0	3.7	200	3.0

Tableau 13 : Rapport I_a/I_c en fonction du temps et de la hauteur

qu'augmenter la hauteur de la sonde entraîne a priori la diminution de l'intensité des courants détectés, et par conséquent la diminution de la résolution et de la précision de la sonde.

Les courants détectés à 150 μm sont équivalents à ceux détectés à 100 μm ce qui contredit l'affirmation précédente sur l'influence de la hauteur sur la mesure.

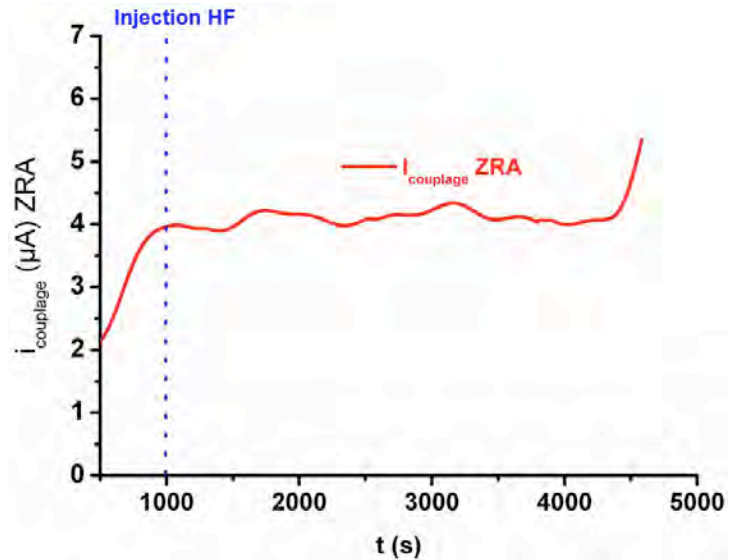


Figure 80 : Courants de couplage en fonction du temps sur Al4%Cu/Al après injection HF dans un tampon Phosphate 0.2 M non désaéré obtenu par ZRA

Si on considère les balayages à t_2 , t_3 , t_4 effectués dans un régime stationnaire (Cf Tableau 13), on voit que le rapport I_a/I_c triple lorsque la hauteur de la sonde passe de 150 à 200 μm .

On explique ce déséquilibre par le fait qu'augmenter la hauteur de la sonde entraîne a priori la diminution de l'intensité des courants détectés, et par conséquent la diminution de la résolution et de la précision de la sonde.

On peut toutefois dire qu'une hauteur de sonde de 100 μm semble être une valeur satisfaisante pour l'étude du couplage en régime stationnaire après activation par HF de la surface d'un système Al4%Cu/Al.

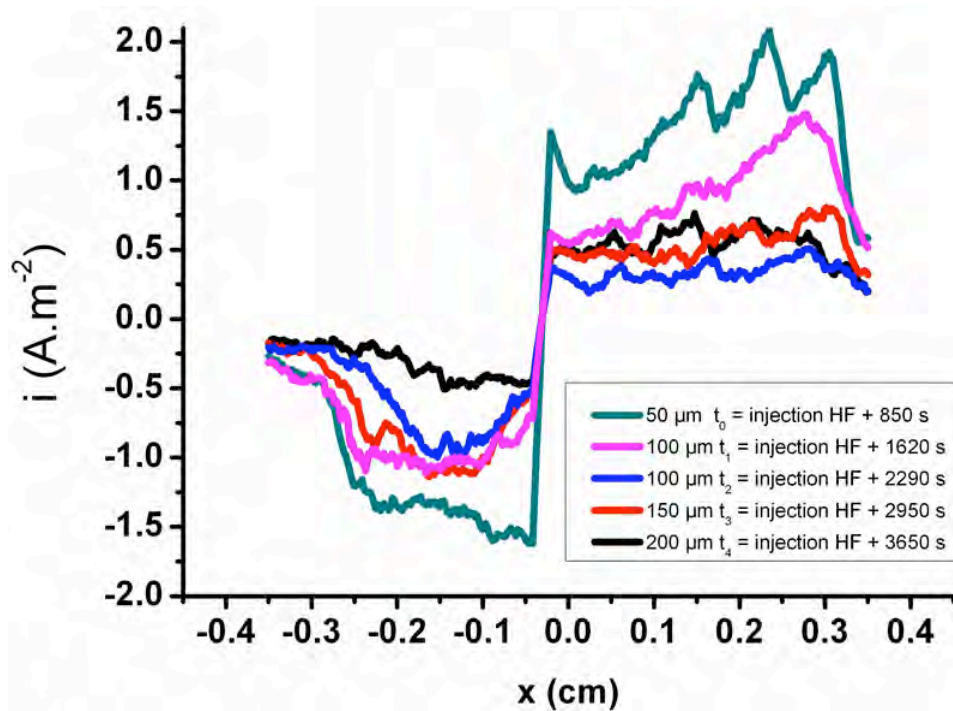


Figure 81 : Profils SVET obtenus à différentes hauteurs d'électrolyte pour un système Al4%Cu/Al dans un tampon phosphate 0.2 M non desaéré après injection de HF

3.3 Bilan

Les différents essais SVET effectués dans cette troisième partie du chapitre 4, ont permis de mettre en évidence le fait qu'une activation par HF était nécessaire pour voir l'apparition d'un couplage galvanique entre les deux électrodes de systèmes Al4%Cu/Al et 1070/2024. Il a été montré que le système le plus adéquat était le système Al/Al%Cu car Al4%Cu semble avoir un comportement en couplage plus simple que 2024, du fait de sa microstructure plus simple.

L'activation par HF entraîne pour les mesures SVET l'apparition d'un régime de couplage transitoire qui est dépendant du temps et donne lieu à un régime de couplage stationnaire. Les mesures de courant de couplage par ZRA ne semblent pas sensibles à l'ajout d'HF. La durée du régime transitoire semble dépendre de l'essai et de la quantité d'HF injectée. Il a enfin été montré qu'en régime stationnaire une hauteur de sonde de 100 μm semblait adaptée à la mesure des courants issus du couplage.

4 Simulation du microcouplage galvanique : définition, validation et application du modèle

Nous avons rappelé dans la partie 2 du chapitre 2 les principes de base qui sous-tendent la modélisation par éléments finis ainsi que les diverses utilisations qui en ont été faites dans le domaine de la prévision de la corrosion galvanique dans les alliages d'aluminium. Dans cette dernière partie, nous comparerons deux façons de modéliser le couplage : le premier modèle est basé uniquement sur la résolution de l'équation de Laplace qui permet la description de la distribution des courants secondaires à la surface des électrodes. Le second modèle est basé sur la résolution de l'équation de Nernst – Planck que nous rappellerons ci-après et qui permet également la description de la distribution des potentiels et des courants mais à partir de l'expression des flux des différentes espèces en fonction des termes de transport par électromigration, convection, diffusion. Ce second modèle permet de prendre en compte l'évolution du pH, qui s'avère prépondérante dans les phénomènes de corrosion galvanique localisée.

Il y a deux points délicats à aborder : la définition des conditions limites et la validation expérimentale des résultats de simulation.

En ce qui concerne les conditions aux limites, il s'agit de savoir comment introduire dans le modèle choisi les différentes réactions chimiques (hydrolyse, précipitation) qui interviennent au cours du couplage et sont à l'origine des phénomènes de corrosion localisée. Plusieurs techniques ont été proposées et testées, il en ressort que les difficultés portent sur l'introduction des cinétiques des réactions considérées. Cet aspect concerne aussi les réactions électrochimiques et notamment la réduction du dioxygène dont la vitesse de réaction dépend de l'approche expérimentale choisie pour la déterminer.

L'une des difficultés de la validation expérimentales des résultats de simulation est que nous avons abordé cette étape en examinant le courant galvanique entre deux phases de taille millimétrique : Al et Al4%Cu. Nous avons vu dans les résultats précédents que cet essai nécessitait l'utilisation d'HF pour mettre à nu les surfaces des deux matériaux, naturellement protégés par leurs oxydes natifs respectifs. L'utilisation d'HF comporte bien entendu des inconvénients quant à la stabilité de la mesure, même si les courants de couplage considérés sont associés à des courants stationnaires.

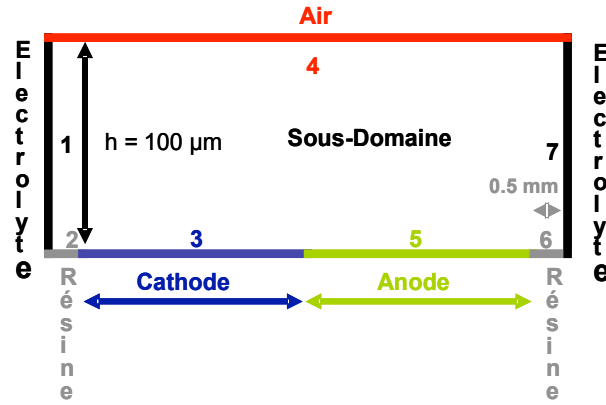
Enfin, les résultats obtenus par simulation seront confrontés à ceux obtenus par la SVET, dans le cas des matériaux modèles, pour toutes les conditions limites testées. Le modèle, avec les conditions les plus pertinentes, est appliqué à un alliage réel, l'alliage 6016.

4.1 Définition du modèle

4.1.1 Géométrie du système

Comme le montre la Figure 82, le système est donc composé de 4 types de frontières :

- les électrodes desquelles sont issus les courants anodiques et cathodiques
- les parois relatives à l'électrolyte
- les parois relatives à la résine qui sont des parois isolantes électriquement et vis-à-vis de toutes les espèces
- l'interface avec l'air.



Electrode Bimétallique Al4%Cu/Al Pur

Cathode : 2.5 mm , Anode : 2.5 mm

+ ajout 20 μm Résine entre les deux électrodes

Tôle Plaquée 2024/1070

Cathode : 1.9 mm , Anode : 0.1 mm

Rapport Surface Anode/Cathode = 5.6%

Figure 82 : Géométrie utilisée pour la modélisation du couplage galvanique des systèmes modèles Al/Al4%Cu et 1070/2024

Pour chaque type de modèle, les conditions spécifiques seront explicitées dans les parties correspondantes. Le même type de géométrie est utilisé pour les deux matériaux, les seules différences sont les tailles des électrodes et la présence ou non de résine entre elles. Sur la Figure 82, une hauteur de 100 μm est indiquée. Des simulations sont aussi effectuées à 2 mm qui est l'épaisseur réelle d'électrolyte au-dessus de l'échantillon dans la cellule SVET. Par ailleurs, le modèle ne reproduit pas *stricto sensu* la configuration SVET pour laquelle l'échantillon est positionné dans une cellule qui définit un plan d'une centaine de cm² (Cf. Figure 32). Deux raisons : d'une part le logiciel COMSOL ne peut faire converger la résolution lorsque le système comporte des parties disproportionnées entre elles comme c'est le cas si on utilise une cellule qui reproduit le système 1070/2024 avec une anode de 100 μm et une paroi résine de quelques centimètres. D'autre part, on vérifie que les conditions du volume relatives aux distributions des différentes espèces et du courant sont atteintes pour des distances équivalentes aux longueurs des électrodes. Ceci montre que la restriction horizontale de la cellule à une échelle millimétrique ne modifie pas les résultats.

4.1.2 Modèle électrostatique (Equation de Laplace)

L'équation à résoudre dans ce modèle, l'équation de Laplace, a déjà été évoquée dans le chapitre 2 et s'écrit :

$$\Delta\varphi = \nabla^2\varphi = 0$$

ou

$$\frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\varphi}{\partial z^2} = 0 \quad (45)$$

Avec Φ le potentiel en V, x, y et z les coordonnées d'un espace euclidien à trois dimensions. Cette équation s'applique dans le sous-domaine qui est considéré comme un milieu conducteur homogène de conductivité C (S.m⁻¹).

On considère que les parois qui ne sont pas les électrodes sont isolantes ce qui se traduit par la condition suivante :

$$\vec{J} \cdot \vec{n} = 0 \quad (46)$$

\vec{J} est la densité de courant (vecteur flux d'électrons) en A.m⁻²

\vec{n} est la direction normale à la surface dirigée vers l'intérieur du système.

- Etape préliminaire

Il s'agit de confronter les résultats par modélisation à ceux obtenus dans la littérature pour le même type de système bimétallique, en particulier par *Doig et Flewitt* [24]. En ce qui concerne les frontières de type électrodes, dans un premier temps le courant qui en est issu est lié à la différence de potentiel $(V_m - V)^2$ par la relation de Butler-Volmer qui implique que les cinétiques des réactions sont contrôlées par le transfert électronique [25]. Lorsqu'un courant est imposé aux frontières, cela se traduit pour COMSOL par la condition suivante :

$$-\vec{n} \cdot \vec{J} = J_n \quad (47)$$

Le signe négatif désigne un flux dirigé vers l'extérieur du système. On fixe alors pour la cathode $J_n = -i_c$ ($i_c < 0$ donc le vecteur $J < 0$) et pour l'anode $J_n = -i_a$ ($i_a > 0$ donc le vecteur $J > 0$) et i_c et i_a sont déterminés par la relation de Butler-Volmer, ce qui en fait des conditions de quatrième espèce :

$$i_c = i_{0(C)} \left[\exp(E_C - (V_m - V) / -\alpha_C) - \exp(E_C - (V_m - V) / \beta_C) \right] \quad (48)$$

$$i_a = i_{0(A)} \left[\exp(E_A - (V_m - V) / -\alpha_A) - \exp(E_A - (V_m - V) / \beta_A) \right] \quad (49)$$

avec

$i_{0(C)}$, $i_{0(A)}$ respectivement les courants d'échange propres à la cathode et à l'anode en A.m⁻².

β_C , α_C sont les coefficients de Tafel cathodiques et anodiques de la cathode en V

β_A , α_A sont les coefficients de Tafel cathodiques et anodiques de l'anode en V

E_A , E_C les potentiels standards de l'anode et de la cathode dans l'électrolyte considéré en V.

Les paramètres choisis sont identiques à ceux choisis par *Doig et al.* [24] à savoir : $i_{0(A)} = i_{0(C)} = 1 \text{ A/m}^2$,

$E_C = 1 \text{ V}$, $E_A = 0 \text{ V}$, $\beta_C = \beta_A = \alpha_C = \alpha_A = 0.1 \text{ V}$, $C = 10 \text{ S.m}^{-1}$

- Conditions de type BVFit

BVFit signifie qu'on utilise une expression de type Butler-Volmer pour reproduire (fitter) les courbes expérimentales.

On remplace donc $i_{0(C)}$ et $i_{0(A)}$ dans (48) et (49) qui sont des courants d'échange, par $i_{c(C)}$ et $i_{c(A)}$, qui sont les courants de corrosion propres à la cathode et à l'anode, c'est-à-dire respectivement Al4%Cu et Al. Les potentiels standards sont remplacés par les potentiels de corrosion. On teste à la fois les données expérimentales issues des mesures par microcellule et celles obtenues par les essais macroscopiques

² V_m est le potentiel du métal qu'on fixe généralement à 0 et V le potentiel solution de l'équation de Laplace au point de coordonnées (x, y, z).

aux différents pH avec ou sans HF. On ajuste les coefficients de Tafel ainsi que les courants de corrosion pour que les courbes théoriques reproduisent les courbes expérimentales.

Chaque courbe de polarisation est la somme des courbes rédox associées aux couples rédox considérés. Pour simplifier, on suppose qu'il s'agit des couples O_2/OH^- et Al/Al^{3+} et que dans le domaine cathodique de la courbe ne se produit que la réduction de l'espèce oxydante du couple le plus noble (O_2/OH^-) et que dans la partie anodique ne se produit que l'oxydation de l'espèce réductrice du couple le moins noble (Al/Al^{3+}). C'est dans cette hypothèse seule que la relation de Butler-Volmer peut comporter des termes de corrosion. La conductivité est fixée à 0.1 S.m^{-1} . Le Tableau 14 suivant représente l'ensemble des paramètres utilisés pour « fitter » les courbes expérimentales. La figure 83 a), b) et c) représente les courbes équivalentes.

Macrocellule	pH	Présence HF	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} ($A.m^{-2}$)	Coef Tafel
1070	pH6	Oui	-1140	5000	10000
1070	pH6	Non	-650	0.01	0.2
2024	pH6	Oui	-916	0.5	0.5
2024	pH6	Non	-590	0.01	0.2

a)

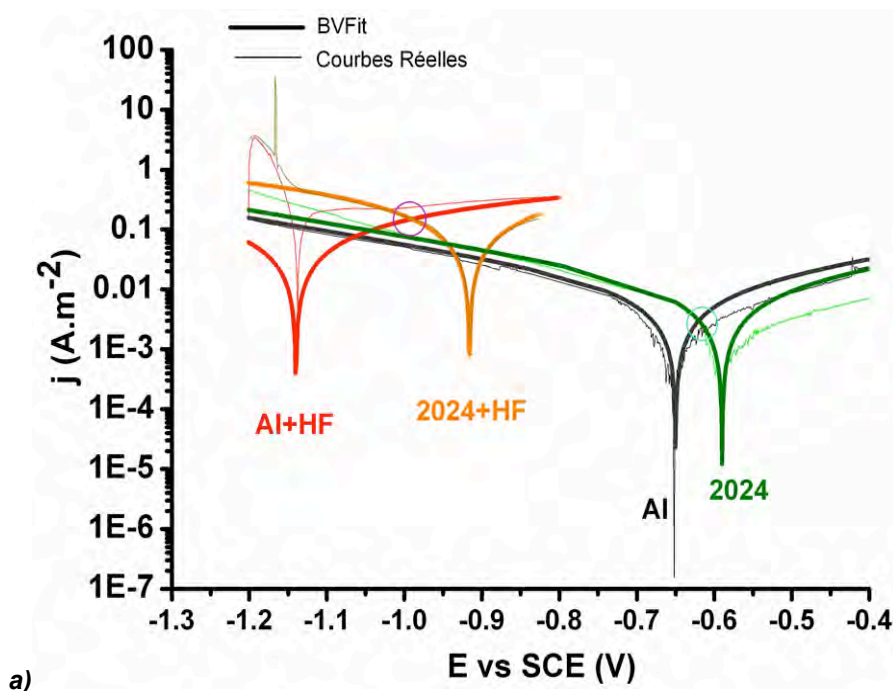
Microcellule	pH	Présence HF	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} ($A.m^{-2}$)	Coef Tafel
1070	pH6	Non	-770	0.2	0.05
Matrice 2024	pH6		-542	25	10
Al	pH8		-1100	0.1	0.2
Al4%Cu	pH8		-614	0.1	0.1
Al	pH10		-1380	0.1	0.3
Al4%Cu	pH10		-430	0.3	0.1

b)

Microcellule	pH	Présence HF	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} ($A.m^{-2}$)	Coef Tafel
Al	pH6	Oui	-890	1	0.08
Matrice 2024	pH6		-657	1	0.1
Al	pH8		-1270	0.5	0.1
Al4%Cu	pH8		-470	500	0.9
Al	pH10		-1500	0.12	0.1
Al4%Cu	pH10		-657	50000	9

c)

Tableau 14 : Paramètres utilisés dans la relation de Butler Volmer pour fitter les courbes expérimentales obtenues dans les différents tampon Phosphate et Borate non desaérés a) en macroélectrochimie classique, b) en microcellule sans HF c) en microcellule avec HF



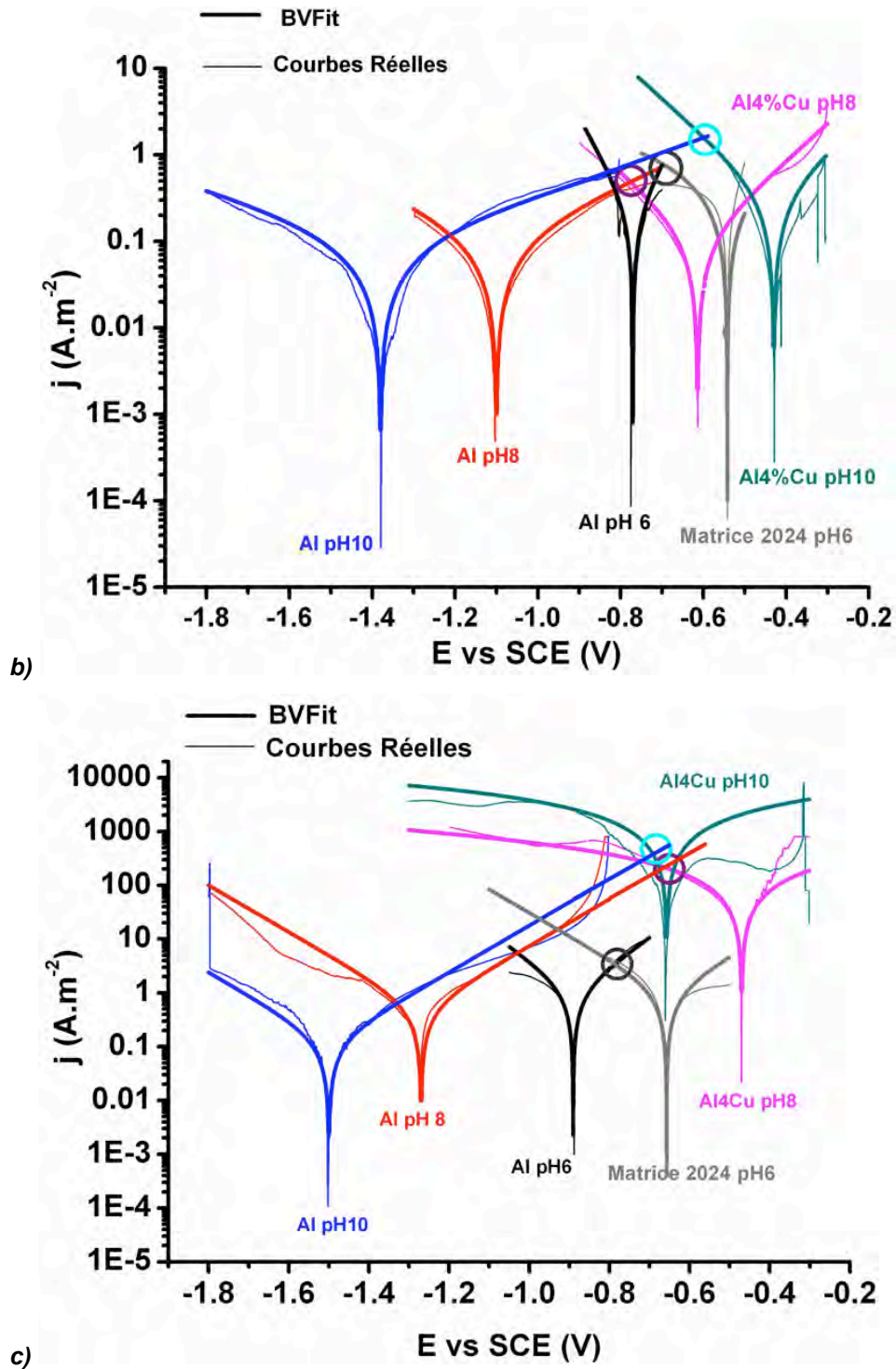


Figure 83 : Représentation des courbes réelles de polarisations des phases Al4%Cu ou assimilé et Al ou assimilé et des courbes BVFit **a)** macroélectrochimie classique ; **b)** microcellule sans HF ; **c)** microcellule avec HF (Les cercles correspondent aux points de couplage pour deux électrodes de taille égale)

4.1.3 Modèle basé sur la résolution de l'équation de Nernst-Planck

4.1.3.1 Equations

La distribution du potentiel et du courant peut être calculée en prenant en compte les différentes espèces chimiques électroactives contenues dans la solution. Les équations à résoudre sont les équations qui gouvernent le transfert de matière de ces espèces dans un système électrolytique supposé à l'état stationnaire. La situation de couplage galvanique « classique » n'est définitivement pas un état stationnaire puisque nous avons vu dans la revue bibliographique que la plupart des phénomènes de corrosion entraînent une modification chimique du milieu électrolytique ou des phases métalliques qui affecte à son tour ces phénomènes. Toutefois, là encore par nécessité de simplification, nous considérons qu'il s'agit d'un état stationnaire.

Les trois équations fondamentales qui gouvernent le transfert de matière dans un milieu continu sont :

L'équilibre de matière dans un volume donné

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\nabla \cdot N_i + R_i \quad (50)$$

L'électroneutralité

$$\sum_i z_i c_i = 0 \quad (51)$$

La densité de courant

$$i = F \sum_i z_i N_i \quad (52)$$

Avec N_i le flux molaire de l'espèce i qui, en accord avec la théorie de la solution diluée, s'exprime, dans le cas où la convection est négligée, par l'expression :

$$N_i = -z_i u_i F c_i \nabla \varphi - D_i \nabla c_i \quad (53)$$

qui est une forme de l'équation de Nernst-Planck.

Le terme qui comporte φ est le terme de migration et l'autre le terme de diffusion. Comme nous supposons un état stationnaire et qu'il n'y a pas de création ni d'accumulation d'espèces nous pouvons écrire que :

$$\nabla \cdot N_i = R_i \quad (54)$$

Et donc l'équation à résoudre pour chaque espèce dans le sous-domaine est :

$$\nabla \cdot (-z_i u_i F c_i \nabla \varphi - D_i \nabla c_i) = R_i \quad (55)$$

Pour n espèces, on a un système de $n+1$ équations grâce à la relation précédente et à la condition d'électroneutralité.

Sa résolution permet donc d'obtenir dans le sous-domaine, la distribution du potentiel et du courant ainsi que celle de la concentration et des flux relatifs à chaque terme de l'équation de Nernst-Planck pour les espèces choisies comme variables.

4.1.3.2 Conditions limites

Comme dans le cas du modèle électrostatique, plusieurs types de conditions limites semi-empiriques ont été choisies qui s'appliquent non seulement au potentiel mais aussi à toutes les autres espèces prises en

compte. Les conditions limites déterminantes sont celles relatives aux deux électrodes. Celles appliquées aux autres frontières n'ont pas été modifiées d'une approche à une autre. Elles sont les suivantes :

- Pour la frontière « Electrolyte » (Cf Figure 87), la condition d'isolation est appliquée pour le courant et pour les espèces considérées, on applique les conditions du volume
- Pour la frontière « Résine », les conditions d'isolation sont appliquées pour toutes les espèces et le courant.
- Pour la frontière « Air », la condition du volume est appliquée pour O_2 et pour toutes les autres espèces et le courant, on impose l'isolation électrique.

En ce qui concerne les conditions limites, plusieurs approches ont été envisagées pour essayer de prévoir le phénomène de corrosion associée aux changements chimiques et notamment l'alcalinisation due à la réaction cathodique qui se produit sur la matrice située à la périphérie d'une particule noble. On nommera ce type de corrosion la corrosion cathodique.

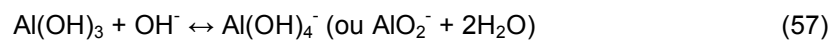
4.1.3.3 Prise en compte du phénomène de corrosion associée à la localisation de la réaction cathodique

Les différentes étapes de la corrosion liée à la localisation de la réaction cathodique sur des particules « cathodiques » incluses dans une matrice anodique ont été décrites dans la partie 3.2.5 du chapitre 2. Bien que cette forme de corrosion soit un phénomène qui évolue dans le temps nous avons utilisé un mode de résolution stationnaire. L'influence du pH sur la corrosion a donc dû elle aussi être simplifiée. A la différence de *Wang et al.* [26], qui considèrent eux, tous les équilibres d'hydrolyse, on ne prend en compte que la formation en milieu basique du film d'oxy/hydroxyde protecteur à la surface de la phase anodique qu'on considère par simplicité être le composé $Al(OH)_3$ (alors qu'il s'agit en fait d'une couche d'alumine dense recouverte de sa forme hydratée) :

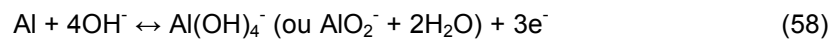


Comme *Seegmiller et al.* [27], on considère que l'alcalinisation produit la rupture du film protecteur par la dissolution d' $Al(OH)_3$ en ions $Al(OH)_4^-$ ou AlO_2^- et donc l'oxydation du substrat métallique pour remplacer $Al(OH)_3$.

La dissolution du film d'hydroxyde s'écrit :



La réaction globale qui décrit l'augmentation de la cinétique de dissolution avec le pH est :



Cette réaction est composée de la réaction d'oxydation d'Al, ainsi que des réactions 56 et 57. La cinétique de cette réaction est fixée par la vitesse de la réaction la plus lente.

Nous avons donc le choix, soit de raisonner à partir des constantes d'équilibre, soit de fixer des valeurs de vitesses arbitraires. Les différentes conditions utilisées dans la simulation numérique sont explicitées dans la partie suivante.

4.1.3.4 Expressions des conditions limites aux frontières actives

4.1.3.4.1 Contrôle Cinétique : Conditions BVFit

Les conditions limites sont identiques à celles utilisées dans 4.1.2 pour le modèle électrostatique, c'est-à-dire qu'on utilise la relation de Butler-Volmer pour « fitter » les courbes expérimentales.

On ne prend pas en compte les réactions chimiques, notamment les réactions d'hydrolyse.

Le flux entrant d' Al^{3+} à l'anode est égal à : $j_A/(3 \cdot F)$, le flux d' OH^- entrant est égal à j_c/F et le flux sortant d' O_2 est égal à $j_c/4F$.

Les conditions Micro No HF, Micro HF, Macro No HF et Macro HF désignent les paramètres consignés dans le Tableau 14 a) à savoir les paramètres de fit Butler-Volmer des courbes obtenues avec, respectivement, la microcellule sans HF, la microcellule avec HF, la cellule classique sans HF et la cellule classique avec HF

4.1.3.4.2 Contrôle Mixte

- Conditions BVFit + OH

Pour pouvoir prendre en compte l'influence du pH sur le courant anodique, on divise le courant anodique en deux contributions j_{A1} et j_{A2} . j_{A1} est considéré comme la contribution galvanique (il s'agit en fait du courant anodique obtenu dans les conditions BVFit) et j_{A2} comme la contribution liée au pH. Pour exprimer j_{A2} , on utilise la relation densité de courant, concentrations interfaciales et surtension [25] appliquée à la réaction 55.

Cette relation est valable selon certaines hypothèses : l'électrode est uniformément accessible, ce qui signifie que la vitesse de transfert électronique est la même en tout point de l'interface électrode/solution. On considère le transport de matière dans la solution électrolytique selon la normale à la surface de l'électrode et l'on néglige les flux de migration électrique des espèces électroactives devant leurs flux de diffusion en présence d'un électrolyte support.

Dans le cas d'une réaction de type $\text{O} + n\text{e}^- \rightarrow \text{R}$, cette relation s'écrit :

$$i = i_0 \left\{ (R_s/R^*) \exp(\alpha_o n f \eta) - (O_s/O^*) \exp(-\alpha_r n f \eta) \right\} \quad (59)$$

Avec : R_s et O_s les concentrations interfaciales de l'espèce oxydée et réduite, R^* et O^* les concentrations en volume, η la surtension $E - E_{\text{équilibre}}$, $f = F/(RT)$, α_r le coefficient de transfert dans le sens de la réduction et α_o dans le sens de l'oxydation, et i_0 le courant d'échange.

On peut écrire la relation (59) en fonction de i_{corr} et η_{corr} .

$$i = i_{\text{corr}} \left\{ (R_s/R^*) \exp(\alpha_o n f \eta_{\text{corr}}) - (O_s/O^*) \exp(-\alpha_r n f \eta_{\text{corr}}) \right\} \quad (60)$$

Si on considère la réaction (58), la relation (60) s'écrit :

$$i = i_{\text{corr}} \left\{ (\text{OH}^-_s/\text{OH}^-)^4 \exp(\alpha_o 3 f \eta_{\text{corr}}) - (\text{Al}(\text{OH})_4^-/\text{Al}(\text{OH})_4^{*-}) \exp(-\alpha_r 3 f \eta_{\text{corr}}) \right\} \quad (61)$$

La puissance 4 s'explique par la façon d'exprimer les vitesses partielles de la réaction (58) en fonction des constantes de réaction.

On ne considère que la branche anodique de cette relation et on suppose qu'en situation de couplage, la contribution cathodique est négligeable.

$$j_{A2} = i_{corr} \{ (OH^-_s / OH^{*-})^4 \exp(\alpha_o 3f \eta_{corr}) \} \quad (62)$$

On choisit pour les paramètres cinétiques (i_{corr} , α_o) et E_{corr} , les paramètres expérimentaux fittés identiques à ceux utilisés pour j_{A1} .

$$\eta_{corr} = (V_m - V - E_{corr})$$

On remplace $\alpha_o 3f(V_m - V - E_{corr})$ par une expression identique à celle utilisée dans les conditions BVFit ce qui revient à exprimer j_{A2} de la façon suivante :

$$j_{A2} = i_{corr} \{ (OH^-_s / OH^{*-})^4 \exp(E_{corrA} - (V_m - V)) / -\alpha_a \} \quad (63)$$

Le schéma suivant récapitule les différents flux d'espèces et les courants aux électrodes.

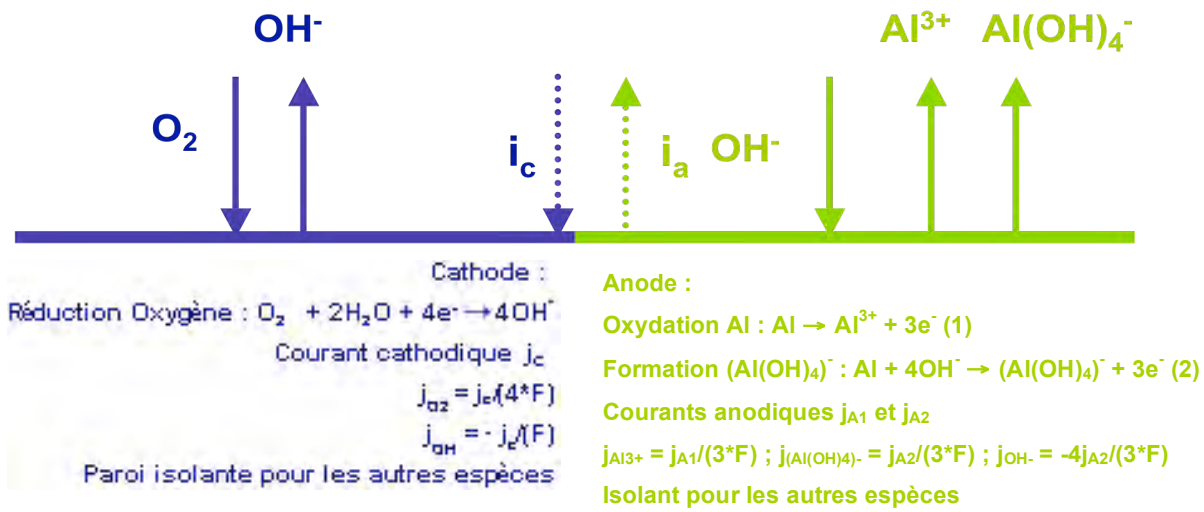


Figure 84 : Flux et courants sur les électrodes dans les conditions BVFit+OH

Ces conditions constituent une première approche pour la prise en compte de l'influence du pH sur le courant anodique. Elle sera nommée BVFitOH. Elle peut faire l'objet de plusieurs critiques :

◇ Tout d'abord, on néglige l'aspect « cinétique chimique » des réactions notamment les réactions 53 et 54 (formation et redissolution de l'oxyhydroxyde)

◇ Le fait d'utiliser une loi de Butler-Volmer partielle revient à considérer l'effet de l'alcalinisation comme un processus d'électrode alors qu'il s'agit plus vraisemblablement d'un phénomène chimique

◇ L'utilisation des paramètres expérimentaux E_{corr} et i_{corr} est susceptible de surestimer l'effet du pH puisqu'ils se rapportent à la réaction d'oxydation de l'aluminium sans formation du composé $Al(OH)_4^-$.

Pour toutes ces raisons une autre approche est envisagée.

- Conditions BVFit + Chimie :

La production de l'espèce $Al(OH)_4^-$ à l'interface électrolyte/oxyde a une cinétique lente vis-à-vis de la formation d' $Al(OH)_3$ [18]. On suppose donc que c'est la cinétique de cette réaction qui détermine la vitesse de dissolution d'Al associée à l'alcalinisation.

Dans cette approche chimique donc, nous séparons les réactions de précipitation et de dissolution du film. On attribue aux équations 56 et 57 deux valeurs de vitesse de réaction $v_{Al(OH)_3}$ et $v_{Al(OH)_4^-}$.

Nous considérons que le courant anodique est composé d'un terme lié au couplage et d'un autre terme lié à la production d' $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, soit $j_{\text{totalA}} = j_A + 3 \cdot F \cdot v_{\text{AlOH}_4^-}$, car la production d'une mole d' $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ équivaut à la production de trois moles d'électrons.

j_A et j_C sont les expressions empiriques choisies précédemment dans les conditions Fit.

On en déduit les flux des différentes espèces aux frontières.

A l'anode : $J_{\text{AlOH}_3} = v_{\text{AlOH}_3}$; $J_{\text{AlOH}_4^-} = v_{\text{AlOH}_4^-}$; $J_{\text{Al}^{3+}} = j_A/3F + v_{\text{AlOH}_4^-}$ (car chaque mole d' $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ produite est remplacée par une mole d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ obtenue par précipitation d'une mole d' Al^{3+}) ; $J_{\text{OH}^-} = -3 \cdot v_{\text{AlOH}_3} - v_{\text{AlOH}_4^-}$ (consommation des ions OH^- par les réactions de dissolution et de précipitation).

A la cathode : $J_{\text{OH}^-} = -(j_C/F)$; $J_{\text{O}_2} = j_C/4 \cdot F$.

4.1.3.4.3 Contrôle diffusionnel

On considère qu'au potentiel de couplage, la réaction de réduction cathodique est contrôlée par le transport de matière. Les courbes obtenues en microcellule sur les phases 1070/Al et Al4%Cu/Matrice de 2024 ne montrent pas de plateau de courant lié à un contrôle diffusionnel, les résultats obtenus sur le Pt (Cf. Fig. 84) montrent que les mesures par microcellule peuvent masquer un contrôle par transport de matière qui se produirait dans une configuration macroscopique, comme celle qu'on utilise pour la modélisation. Dans ce type d'approche on ne considère plus les réactions d'hydrolyse d' Al^{3+} et de redissolution d' $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ pour essayer de quantifier l'effet du pH sur la dissolution mais une courbe perte de masse de l'aluminium pur en fonction du pH obtenue par Pryor et Keir [28] (Cf. Annexe 3 Figure A4) au bout d'une immersion de 96h dans 1 M NaCl. On utilise ces résultats pour convertir en profil de courant de dissolution le profil de pH issu de la modélisation. Pour la frontière anodique, on entre la loi expérimentale obtenue par microcellule (= Conditions BVFit) et au niveau de la cathode, puisqu'on est dans un régime de contrôle par transport de matière, on considère que la réaction de réduction du dioxygène dissous est totale par conséquent on fixe $C_{\text{O}_2} = 0$. Le courant cathodique ainsi que le flux d' OH^- cathodique sont égaux en valeur absolue à 4 fois le flux de diffusion d' O_2 . On ne considère aucune réaction d'hydrolyse sur l'anode puisque l'influence du pH est estimée a posteriori par une relation expérimentale, dans laquelle sont pris en compte les phénomènes d'hydrolyse.

Enfin, il faut ajouter que pour chaque approche les électrodes sont isolantes vis-à-vis de toutes les espèces qui n'interviennent pas dans les réactions.

4.1.3.5 Conditions dans le sous - domaine

	Al^{3+}	OH^-	H^+	O_2	AlOH_4^-	AlOH_3	HPO_4^{2-}	H_2PO_4^-	Na^+	K^+
[initiale] mol.m ⁻³	0	10^{-5} ; 10^{-3} ; 10^{-1}	10^{-3} ; 10^{-5} ; 10^{-7}	0.26	0	0	200	20	400	20
D m ² .s ⁻¹	1.10^{-9}	1.10^{-9}	1.10^{-9}	0	1.10^{-9}	1.10^{-9}	1.10^{-9}	1.10^{-9}	1.10^{-9}	1.10^{-9}

Tableau 15 : Concentrations initiales et coefficients de diffusion dans le sous-domaine

Les concentrations initiales et les coefficients de diffusion choisis sont identiques pour toutes les approches : on fixe trois concentrations différentes pour OH^- et H^+ car l'effet du pH initial sur la distribution des courants a également été étudiée. On ne modifie pas les espèces qui composent le tampon, on

suppose que leurs concentrations sont assez élevées pour que le tampon soit considéré comme un électrolyte support qui n'intervient pas dans les réactions.

L'autoprotolyse de l'eau est traduite par un terme de réaction (le R_i de l'équation de Nernst Planck) associé à H^+ et OH^- et égal à $k_{eau f} - k_{eau b} * C_{OH^-} * C_{H^+}$ avec $k_{eau f}$ la constante cinétique de l'autoprotolyse de l'eau dans le sens dissociation (f : forward) égale à 1.10^{-7} et $k_{eau b}$ celle dans le sens contraire (b : backward) égale à $1.3.10^7$. L'autoprotolyse de l'eau est prise en compte de la même façon dans toutes les approches.

Dans l'approche chimique on ajoute d'autres termes de réactions qui sont identiques à ceux de la frontière anodique puisqu'on considère que les réactions de précipitation et de dissolution peuvent aussi se dérouler dans le volume.

On a donc :

$$R_{OH^-} = k_{eau f} - k_{eau b} * C_{OH^-} * C_{H^+} - 3 * v_{Al(OH)_3} - v_{Al(OH)_4^-}$$

$$R_{Al(OH)_3} = v_{Al(OH)_3}$$

$$R_{Al(OH)_4^-} = v_{Al(OH)_4^-}$$

La conductivité dans le sous-domaine est également fixée à 0.1 S.m^{-1}

4.2 Résultats

4.2.1 Modélisation Electrostatique

4.2.1.1 Etape préliminaire : vérification de la simulation par rapport à la littérature

Dans cette étape, il s'agit de déterminer si, pour les mêmes paramètres d'entrée (Cf. Partie 4.1.2 de ce chapitre), les distributions de potentiels obtenues par le modèle électrostatique (simulé par le logiciel COMSOL) sont identiques à ceux obtenus par résolution analytique par *Doig et Flewitt* [24].

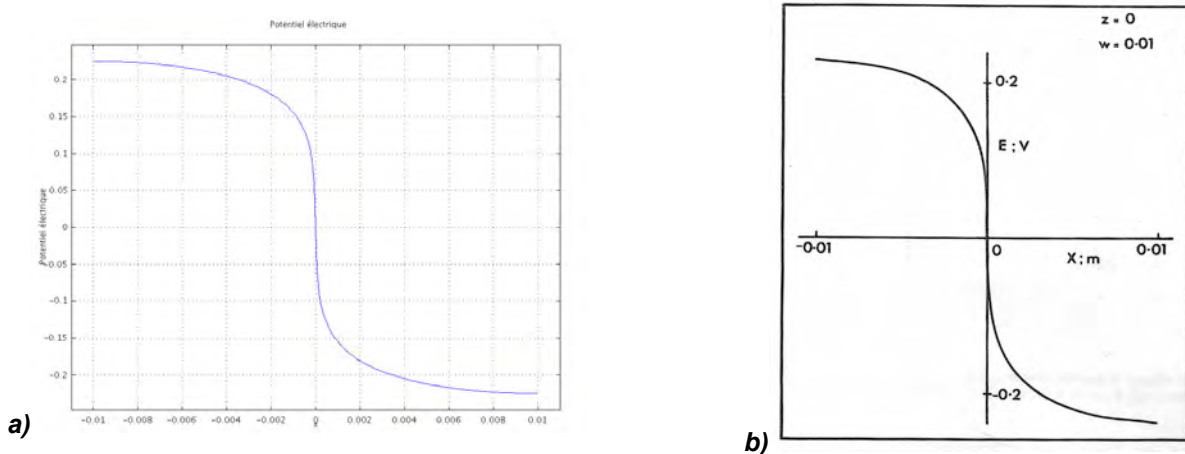


Figure 85 : Profil de potentiel obtenu par **a)** FEMLAB (Eléments Finis) et **b)** Doig et Flewitt (Différences Finies) [24]

Les deux profils de potentiel sont identiques ce qui montre que la méthode par éléments finis donne les mêmes résultats pour ce type de problématique que la solution analytique. L'anode à droite a un potentiel globalement plus faible que la cathode. Le potentiel qui est décrit n'est pas le potentiel du métal (V_m) mais

la différence $V_m - V$, c'est-à-dire la différence entre le potentiel du métal et celui dans le système. Le potentiel des deux électrodes électriquement reliées est fixé à 0.

4.2.1.2 Système 1070/2024

La géométrie du système est celle décrite plus haut (Cf. Figure 84), à cette différence près qu'il n'y a pas de résine du côté de la cathode.

La Figure présente les différents profils de courants normaux obtenus à 50 et 100 μm par COMSOL et par SVET en milieu phosphate tamponné à pH 6 et non desaéré. Les conditions Micro No HF, Micro HF, Macro No HF et Macro HF désignent les paramètres consignés dans le Tableau 14 a) à savoir les paramètres de fit Butler-Volmer des courbes obtenues avec, respectivement, la microcellule sans HF, la microcellule avec HF, la cellule classique sans HF et la cellule classique avec HF

Comparaison SVET/simulation numérique

Nous pouvons voir que pour les deux hauteurs de balayage de la sonde SVET, les profils obtenus avec les paramètres macro en présence ou non d'HF présentent des densités de courant anodiques assez proches de celles obtenues par SVET : les maxima anodiques se situent autour de 0.4 A.m^{-2} à 50 μm et 100 μm pour les mesures SVET et les profils COMSOL (Cf Figure 86 a et b). La présence d'HF ne semble pas modifier l'intensité des courants de couplage quand ce sont les paramètres macro qui sont utilisés.

Les courants cathodiques décrits par simulation numérique sont beaucoup plus positifs que ceux décrits par SVET : ils atteignent des valeurs situées entre -0.4 et -0.6 A.m^{-2} en SVET et sont légèrement inférieurs à 0 pour les profils obtenus par simulation.

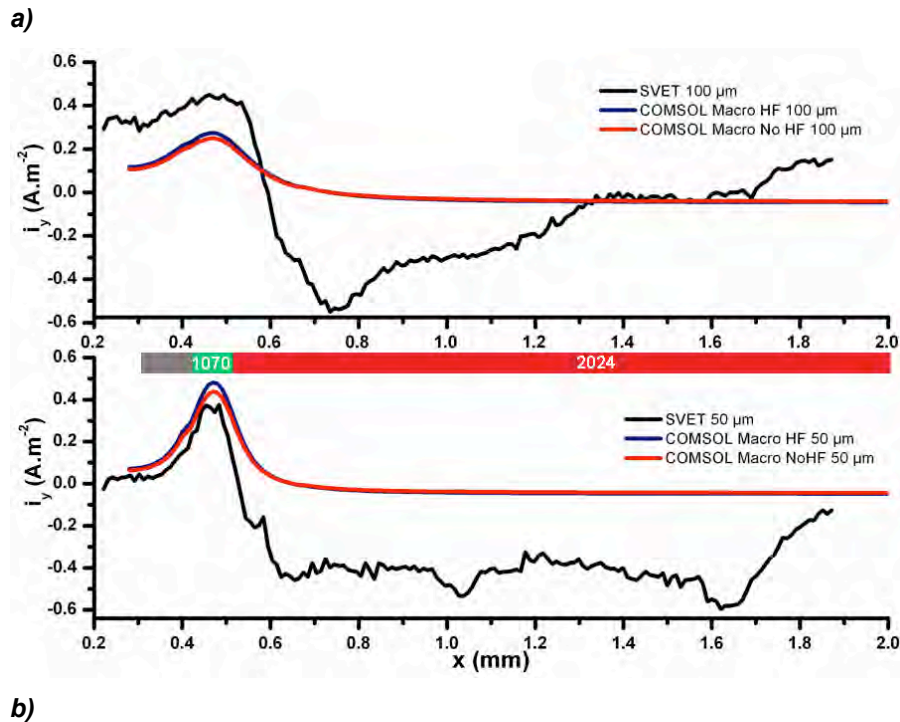
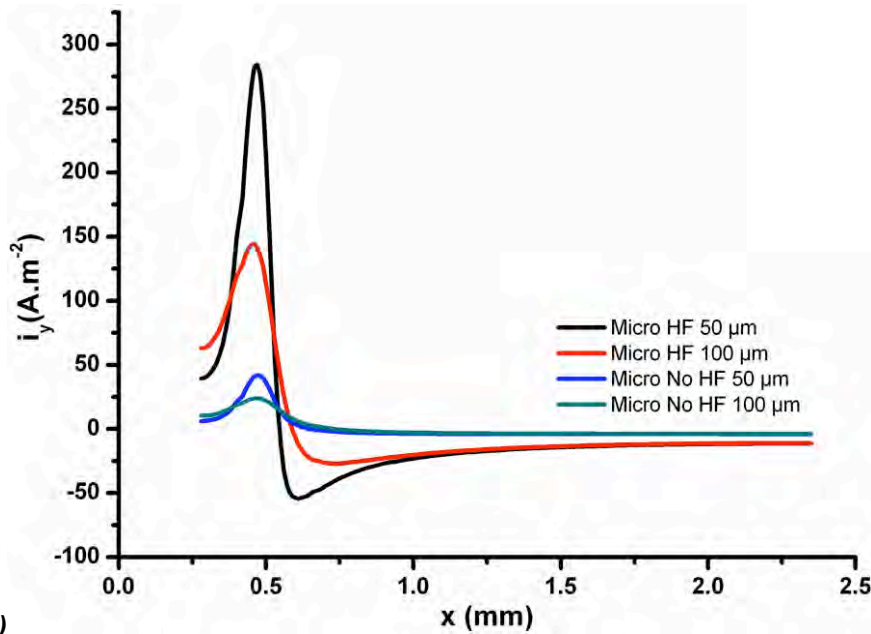


Figure 86 a) et b) : Comparaison des profils obtenus en résolvant l'équation de Laplace dans conditions BVFit pour 1070/2024 hauteurs de sonde de a) 100 μm et b) 50 μm pour les paramètres macro et avec comparaison aux mesures SVET



c)

Figure 86 c) : Comparaison des profils obtenus en résolvant l'équation de Laplace dans conditions BVFit pour 1070/2024 hauteurs de sonde de 50 et 100 μm pour les paramètres micro uniquement

Les profils obtenus avec les paramètres « microcellule » présentent des densités de courants anodiques beaucoup plus élevées (environ 750 fois) que les densités de courants anodiques SVET (Cf. Figure 86 c). Concernant les mesures SVET, il semble que l'effet du changement de la hauteur de la sonde soit assez peu visible puisque les courants anodiques maximaux mesurés à 50 μm et à 100 μm sont sensiblement égaux (autour de 0.4 A.m^{-2}).

L'effet de la hauteur s'illustre seulement par l'allure du courant anodique qui, à 50 μm , a la forme d'un pic et à 100 μm celle d'un plateau (Cf Figure 86 a et b). On peut expliquer l'égalité des densités de courant à 100 et 50 μm par le fait que la mesure à 100 μm ait été effectuée juste après l'injection d'HF, à un instant pour lequel l'évolution des courants en fonction du temps est transitoire. Par ailleurs, la hauteur de la sonde SVET est contrôlée par la caméra latérale (Cf. Chapitre 3, Figure 32). La précision de la détermination de la hauteur est de l'ordre de 5 à 10 μm .

On remarque sur les profils SVET que l'intégrale de la partie anodique de la composante normale du courant sur le profil à 50 μm est égale à $4.10^{-5} \text{ A.m}^{-1}$ tandis que l'intégrale de la partie cathodique vaut $5.10^{-4} \text{ A.m}^{-1}$. Le rapport courant cathodique/anodique est égal à 12. A 100 μm l'intégrale du courant anodique vaut 1.5×10^{-4} et celle du courant cathodique 2.2×10^{-4} (Cf. Figure 86 a et b). Le rapport cathode/anode vaut 1.5. Ce déséquilibre expérimental entre densités de courants anodiques et cathodiques, déjà évoqué dans la partie 3 de ce chapitre, s'explique probablement par la présence des intermétalliques de type Al-Cu-Fe-Mn et Al-Cu-Mg.

On suppose que leurs potentiels est fixé par le potentiel de couplage macroscopique de l'échantillon, qu'on considère cathodique par rapport à leurs potentiels de corrosion étant donné le fait que les deux types de particules contiennent du cuivre. Or l'ajout d'HF est susceptible de créer localement du moins un milieu très acide et ce malgré la présence du tampon. L'activité cathodique des particules serait donc la réduction locale des protons. On sait que les particules Al_2CuMg peuvent avoir un comportement anodique via la dissolution sélective de Mg. On considère que dans les tous premiers instants, l'acidité

locale du milieu entraîne la dissolution de Mg ou d'Al, ce qui rend les particules encore plus cathodiques et aurait tendance à favoriser la réduction du proton. Ces phénomènes ne sont pas pris en compte dans la simulation numérique, pour laquelle le système comporte une phase cathodique homogène ce qui nous empêche de conclure sur les conditions à choisir pour modéliser le couplage par voie électrostatique.

4.2.1.3 Système Al4%Cu/Al

Comparaison SVET/simulation numérique

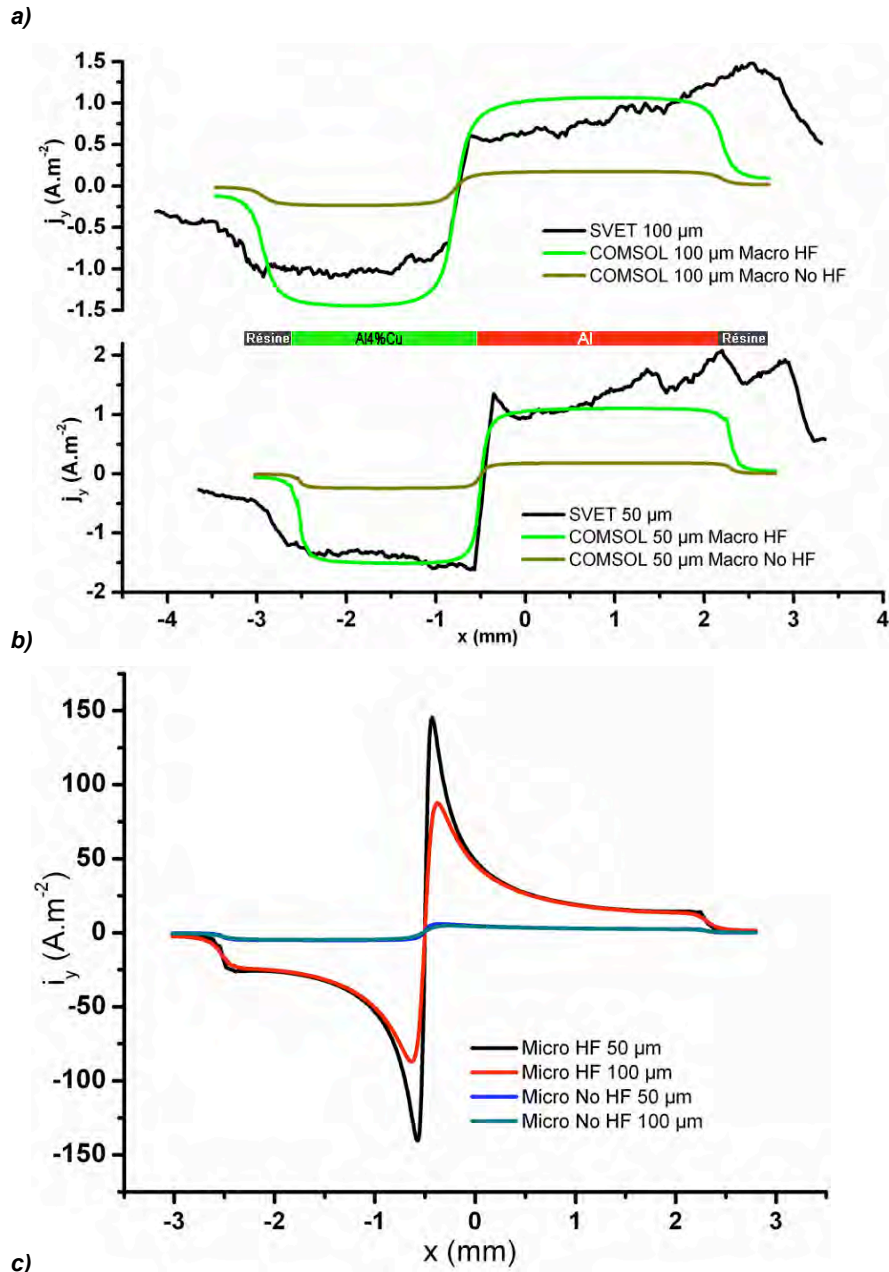


Figure 87: Comparaison des profils SVET et des profils calculés par simulation numérique pour les conditions BVFit pour les paramètres macro à une hauteur de sonde a) de 50 μm et b) de 100 μm et c) pour les paramètres micro aux deux hauteurs pour le matériau Al/Al4%Cu.

Les résultats sont assez similaires à ceux obtenus avec le matériau 1070/2024 en ce sens que les paramètres qui permettent d'obtenir la meilleure adéquation avec les mesures SVET sont les paramètres Macro HF (Cf. Figure 87 a et b).

Comme dans le cas précédent, une meilleure correspondance est obtenue pour les profils effectués à une hauteur de 50 μm (Cf Figure 87 b) à la fois pour les courants cathodiques et anodiques ce qui confirme le fait que dans 2024 les intermétalliques participent à la composante cathodique du courant. Les courants obtenus avec les paramètres micro sont environ 150 fois plus grands que les courants réels (Cf. Figure 87 c) ce qui est une surestimation un peu moindre que pour le système 1070/2024.

Si on intègre les courants cathodiques et les courants anodiques du profil SVET on s'approche plus de l'égalité que pour le système 1070/2024 : le rapport des intégrales du courant cathodique et anodique est égal à 1.22.

On peut également noter que les profils obtenus avec les paramètres Micro HF montrent un courant maximal à l'interface Al/Al4%Cu qui n'est pas visible quand les cinétiques sont plus faibles. Dans la modélisation Nernst-Planck, nous choisirons comme système d'étude uniquement le système Al/Al4%Cu afin d'avoir un système simple facilement modélisable.

4.2.2 Modélisation Nernst Planck

4.2.2.1 Contrôle cinétique ou mixte

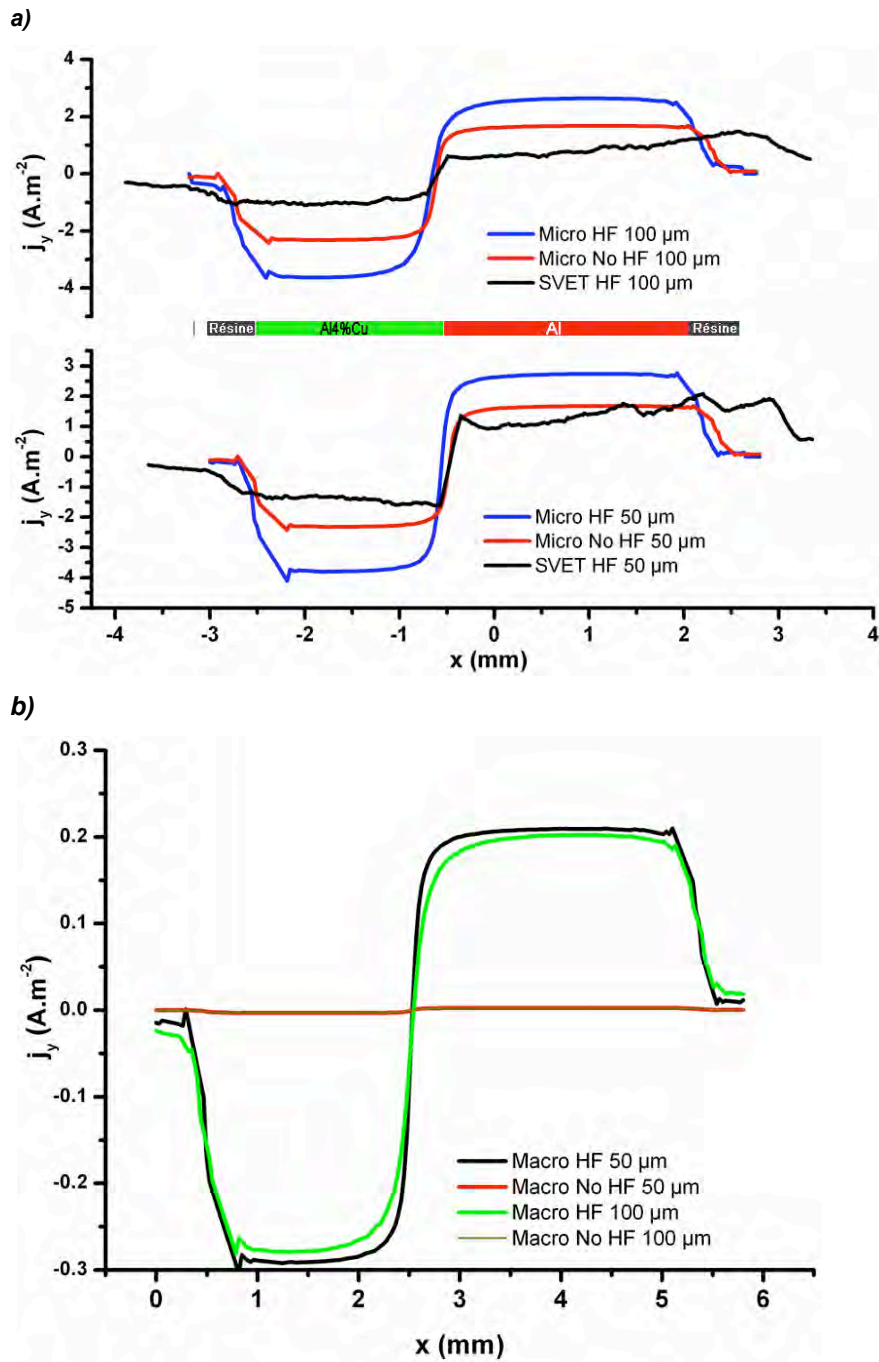
4.2.2.1.1 Conditions BVFit

Comparaison SVET/simulation numérique

Les paramètres qui donnent lieu à la meilleure adéquation entre modélisation et expérience sont pour la simulation du phénomène de couplage pour le système Al/Al4%Cu, les paramètres Micro sans HF (Cf. Figure 88 a) et b)).

Les paramètres Macro sous-estiment les courants de couplage d'un facteur 10 environ (Cf. Figure 88 c). Il est difficile d'expliquer en quoi, pour des conditions d'entrée identiques, les courants de couplage obtenus sont différents en résolvant d'une part l'équation de Laplace et d'autre part celle de Nernst-Planck.

Il est possible que les conditions de stationnarité soient différentes d'un modèle à l'autre et que dans le cas de la simulation Nernst Planck, elles soient atteintes pour des courants beaucoup plus faibles. Cela met en évidence la nécessité de faire une étude non stationnaire. Il se peut également que les courants soient sous-estimés du fait de la non-prise en compte de la dissolution alcaline d'Al. C'est ce que les conditions suivantes permettent de vérifier.



c)

Figure 88 : Comparaison des profils SVET et COMSOL Nernst Planck obtenus dans les conditions BVFit pour les paramètres micro à une hauteur de sonde **a)** de 50 μm et **b)** de 100 μm et **c)** pour les paramètres macro aux deux hauteurs pour le matériau Al/Al4%Cu.

4.2.2.1.2 Conditions BVFit+OH

Les Figures 89 a) et b) montrent les différentes contributions anodiques liées d'une part au couplage et d'autre part à l'augmentation du pH par la réduction d' O_2 . Les paramètres utilisés pour a) sont Micro HF.

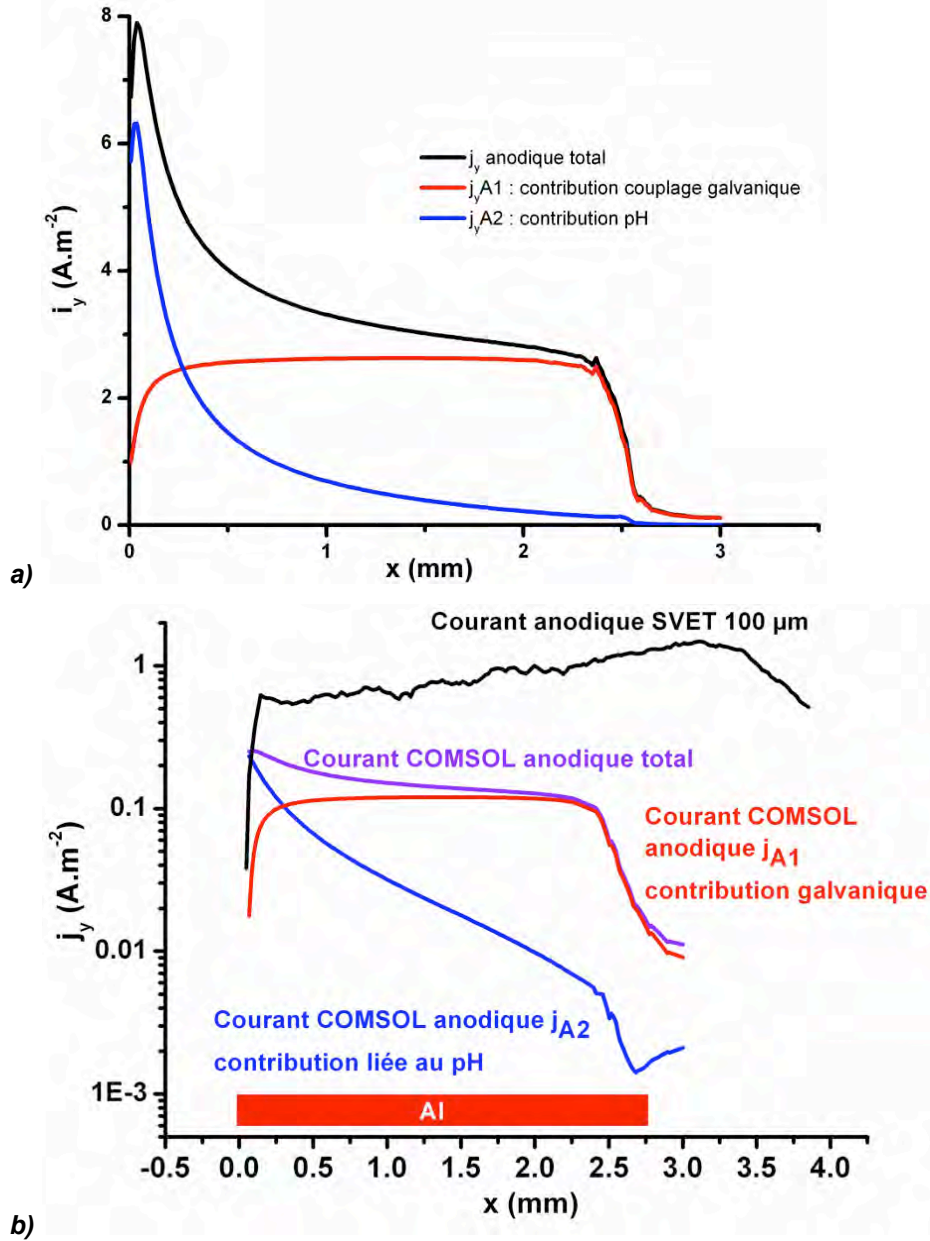


Figure 89: Profils de courant anodique à 50 μm obtenus sur le système Al/Al4%Cu, pour les paramètres a) Micro HF et b) Macro HF avec les différentes contributions liées aux conditions limites.

On voit que la contribution galvanique j_{A1} est identique à celle obtenue dans les conditions BVFit (Cf Figure 87 b) ce qui est un résultat attendu car la relation $i=f(E)$ introduite dans les conditions limites identique. La production d' OH^- et le courant qui en est déduit est maximal à l'interface anode/cathode ce qui est un résultat cohérent..

La contribution anodique liée au pH est environ trois fois plus grande que la contribution galvanique. La façon dont est localisée la contribution liée au pH indique que la sous-estimation du courant observée

dans les conditions BVFit par rapport au modèle électrostatique ne peut être expliquée par la non-prise en compte du pH.

La Figure 89 b présente les différents profils pour les paramètres Macro HF, qui sont les paramètres pour lesquels la meilleure adéquation est obtenue dans la modélisation électrostatique. La prise en compte de l'effet du pH ne produit pas une augmentation du courant suffisante pour que les profils correspondent aux profils SVET. Nous ne pouvons donc pas expliquer avec certitude pour l'instant pourquoi en passant d'un modèle électrostatique à un modèle Nernst Planck, les conditions d'entrée qui semblent le mieux correspondre aux profils SVET sont différentes.

Nous pouvons seulement formuler l'hypothèse que ces différences sont dues aux conditions d'établissement du régime stationnaire. Dans l'équation de Nernst Planck, la distribution du potentiel et du courant dans l'état stationnaire dépend de la diffusion des différentes espèces ioniques chargées et le sous-domaine n'est pas considéré comme un conducteur homogène comme dans le modèle électrostatique.

4.2.2.1.3 Conditions BVFitChimie

Nous n'avons pas trouvé dans la littérature de données cinétiques pour les réactions de précipitation/dissolution des oxy/hydroxydes. Nous avons donc fixé des valeurs arbitraires en prenant en compte le fait que la réaction de production d' $(\text{Al}(\text{OH})_4)^-$ est beaucoup plus faible que la précipitation.

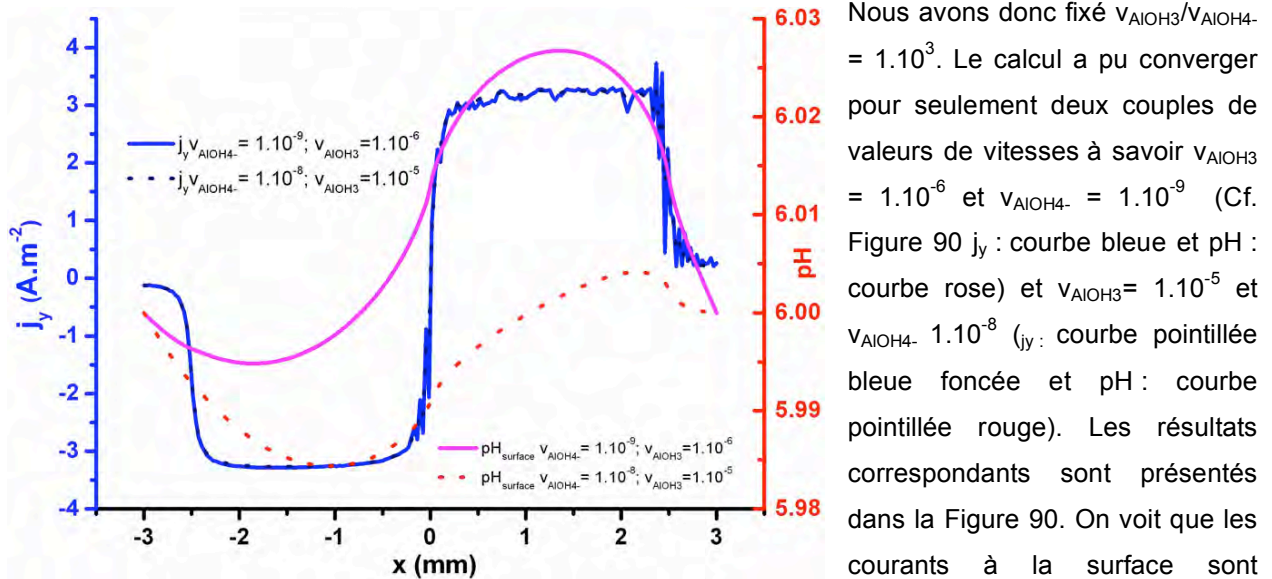


Figure 90 : Profils de courant et de pH surfaciques pour deux couples de vitesse de production d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ et d' $(\text{Al}(\text{OH})_4)^-$ (Paramètres de Tafel anodique et cathodique Micro HF pH6)

les Figures 87 a et b. Par contre les valeurs des cinétiques pour lesquelles le calcul converge sont trop faibles, ce qui se traduit dans la Figure 90 par une variation pratiquement nulle du pH à la surface de l'électrode. Cette méthode n'est donc pas adaptée à notre étude.

4.2.2.2 Contrôle par transport de matière

La Figure 92 permet de comparer les valeurs des densités de courant obtenues par simulation numérique avec les conditions de contrôle par transport de matière, c'est-à-dire dans le cas où la vitesse de réduction d' O_2 est limitée par sa diffusion. On note, sur des résultats non présentés ici, que les profils de courant et de pH sont indépendants des paramètres de Tafel anodiques, ce qui indique que la diffusion d' O_2 contrôle également la vitesse de dissolution de l'anode et de la production des protons issus de

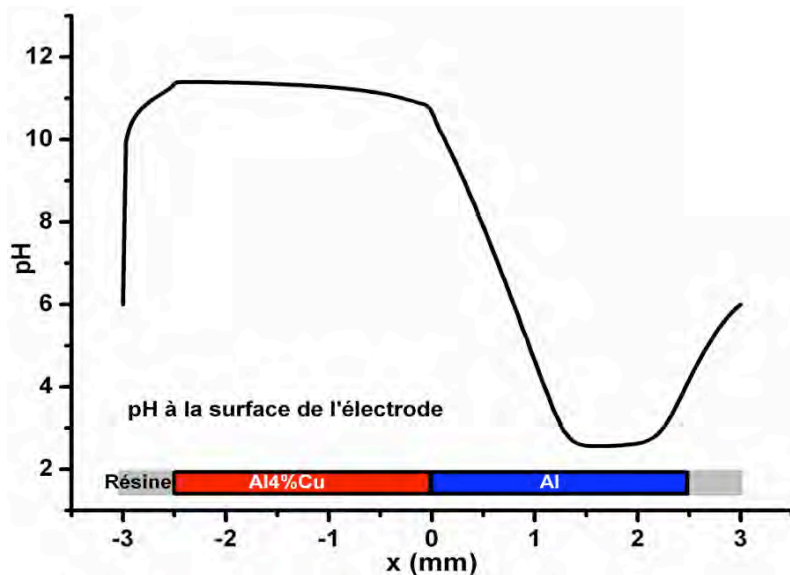


Figure 91: Profil de pH calculé à la surface du système Al/Al4%Cu dans les conditions de contrôle diffusionnel

transport de matière. La Figure 91 montre la distribution du pH à la surface de l'électrode. Cette distribution a été utilisée pour le calcul de la profondeur de dissolution liée au pH (Cf. Figure 93 a)

Les profondeurs de dissolution maximales sont du même ordre de grandeur dans les deux contributions (pH et galvanique). Les valeurs des profondeurs de dissolution sont très faibles (maximum à $0.6 \mu m$). On note que l'effet de l'alcalinisation sur la dissolution de l'anode se limite à une distance de l'interface Al/Al4%Cu égale à $500 \mu m$ et que l'acidité

l'hydrolyse des Al^{3+} du fait de la condition limite $J_{H^+} = j_A/F$.

On voit que les courants sont, par cette méthode, sous-estimés vis à vis des mesures SVET.

On remarque que les profils du courant de couplage calculés de la Figure 92 sont équivalents à ceux obtenus dans les conditions BVFit avec les paramètres Macro (Cf. Figure 87 c) on peut donc en conclure que les régimes cinétiques décrits par les courbes expérimentales macroscopiques correspondent au régime de

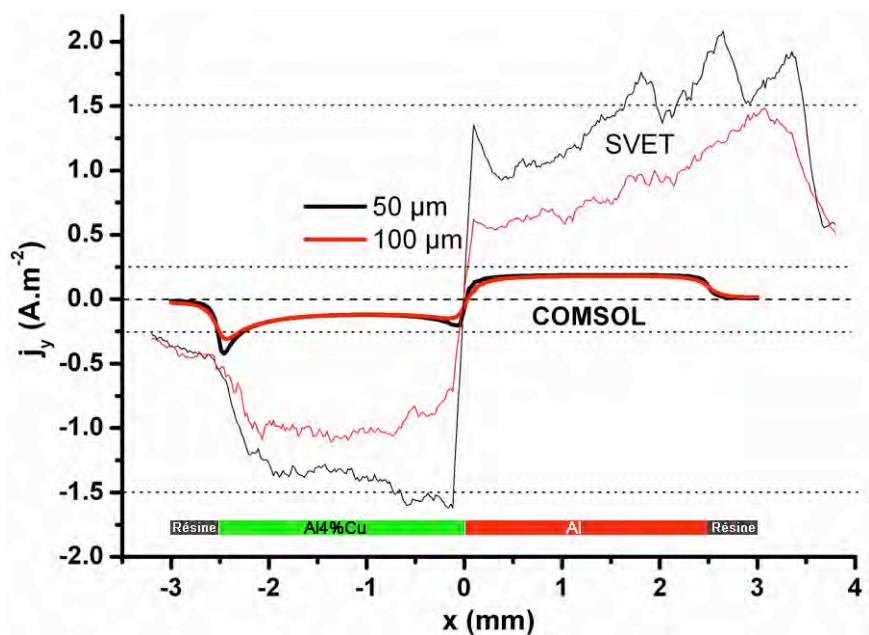


Figure 92 : Comparaison des profils de courants SVET selon la normale à la surface calculés avec le contrôle cathodique par transport de matière

atteinte du fait des réactions d'hydrolyse d' Al^{3+} a une influence sur la dissolution plus importante en terme de quantité de matière que l'alcalinisation.

Dans ce système, la contribution galvanique est dominante. La faible intensité du couplage et des profondeurs de dissolution associées peuvent être expliquées par le fait que l'anode et la cathode sont de surface égale ce qui n'est pas une configuration idéale pour maximiser la densité de courant anodique (Cf. Chapitre 2, 1.1).

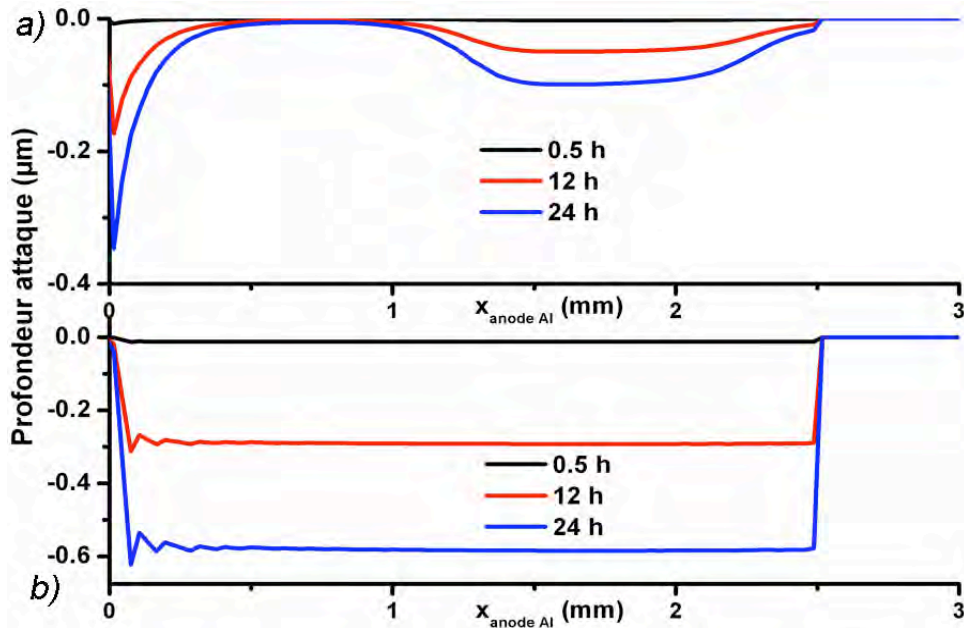


Figure 93 : Profils de dissolution calculés en appliquant la loi de Faraday à deux densités de courants différentes obtenues : **a)** à partir de la variation simulée du profil de pH grâce à la courbe i vs pH de Pryor et Keir [23] **b)** à partir de la valeur simulée de la composante normale du courant à la surface.

4.2.3 Comparaison des différentes conditions et approches

Le but de la partie précédente était de déterminer quelle était la meilleure façon de définir les conditions aux limites et le meilleur modèle à utiliser pour la simulation du couplage galvanique à l'échelle locale. Il apparaît que suivant le type de modèle utilisé les conditions aux limites qui vont permettre de mieux décrire les résultats expérimentaux diffèrent.

Pour le modèle basé uniquement sur la résolution de l'équation de Laplace, les paramètres obtenus grâce à des polarisations macroscopiques donnent lieu à une bonne correspondance entre profils SVET et COMSOL, et en particulier les paramètres obtenus dans les conditions Macro en présence d'acide fluorhydrique.

Les profils COMSOL par résolution de l'équation de Nernst-Planck montrent que ces mêmes paramètres sous-estiment les courants de couplage obtenus par SVET et que les paramètres Micro HF semblent plus adéquats.

Nous avons tenté d'adapter nos conditions limites de telle sorte que le phénomène de corrosion liée à la localisation de l'alcalinisation cathodique soit pris en compte et permette de compenser la sous-estimation des courants obtenus avec les paramètres Macro HF. Malgré la prise en compte de ce phénomène, les profils de courant par simulation numérique sont toujours trop faibles vis-à-vis des profils de courant SVET.

Enfin, au vu des mesures par CFDE et de la mise en évidence d'un plateau de diffusion cathodique, l'hypothèse d'un contrôle cathodique du couplage par le transport de matière, à savoir la diffusion du dioxygène, fut supposée. Les profils de courant, dans cette approche « diffusionnelle », sont indépendants des paramètres anodiques. Par ailleurs, ils correspondent aux profils obtenus dans le cas d'un contrôle cinétique avec les paramètres Macro HF et sous-estiment eux aussi les profils SVET.

Si on considère que les conditions les plus réalistes sont le contrôle par transport de matière alors il faut s'interroger sur la validité des profils SVET. En effet, le fait d'ajouter HF enlève toute possibilité de mettre en évidence le contrôle par diffusion d'O₂, puisque la réaction de réduction privilégiée sera, malgré la présence du tampon, celle du proton. Par ailleurs, l'effet du pH est inhibé par la présence du tampon. Finalement, l'outil SVET et l'utilisation d'HF ne permettent, dans le cas de notre système de couplage Al/Al4%Cu, la validation des résultats par simulation numérique que dans l'hypothèse d'un contrôle cinétique des réactions.

Pour des conditions aux limites identiques les profils de courant obtenus par la résolution de l'équation de Laplace et ceux obtenus par la résolution de l'équation de Nernst Planck sont différents. Ce dernier point met en évidence la nécessité d'une étude non-stationnaire du phénomène de couplage galvanique.

Par ailleurs, les faibles profondeurs de dissolution (Cf. Figure 93) montrent que le système Al/Al4%Cu n'est pas bien adapté pour étudier le couplage galvanique, du fait que les deux électrodes ont des tailles similaires de l'ordre de 3 mm ce qui, on l'a vu dans le Chapitre 2 partie 1.1, n'est pas la configuration idéale pour accroître le courant anodique et donc favoriser la détection des courants de couplage.

Ce système est finalement un système macroscopique, ce qui peut expliquer pourquoi les paramètres les plus adéquats en modélisation électrostatique sont les paramètres Macro HF.

L'adéquation entre simulation numérique et mesures SVET est obtenue dans deux conditions :

- en modélisation électrostatique conditions BVFit avec les paramètres Macro HF.
- en modélisation Nernst-Planck contrôle cinétique conditions BVFit avec les paramètres Micro No HF.

Les paramètres Macro HF ne peuvent pas être obtenus sur la particule IM contenue dans le 6016 donc nous ne pouvons les utiliser.

Les paramètres Micro No HF sont disponibles à la fois pour la matrice (Cf. Figure 48) et pour la partie cathodique de la courbe de polarisation relative particule IM (Cf. Figure 68).

Cependant, nous avons vu (Cf. partie 2.3.2 et 2.3.3 de ce chapitre) que les mesures par microcellule semblent surestimer le courant de réduction cathodique et ne pas rendre compte du contrôle par le transport de matière qui est observé sur des essais réalisés sur des échantillons de plus grande taille. Ces résultats posent donc des questions quant aux profils de courant obtenus par simulation numérique avec les paramètres « Microcellule » et ne permettent pas de valider la comparaison simulation numérique/SVET avec ces paramètres.

Nous avons donc choisi de ne pas utiliser les données cinétiques obtenues par microcellule et de privilégier l'approche « diffusionnelle » dans laquelle la cinétique de la réaction cathodique et indirectement celle de la réaction anodique sont régies par la diffusion d'O₂ du volume de l'électrolyte vers la cathode.

5 Application à l'alliage réel 6016

5.1 Contrôle par transport de matière

5.1.1 Géométrie et rappel des conditions limites

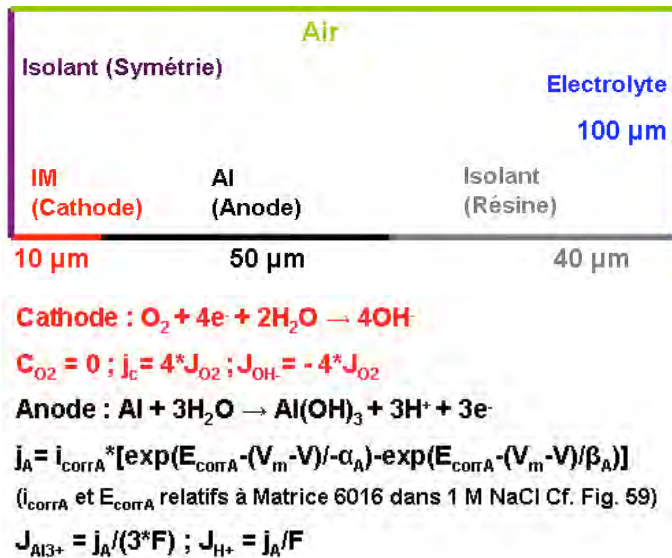


Figure 94 : Géométrie et conditions utilisées pour la simulation du couplage galvanique dans le cas d'un IM contenu dans un alliage 6016

En ce qui concerne la cathode, le courant est défini par le flux d'O₂ (sous contrôle diffusionnel) (Cf. Figure 94) et la concentration en O₂ à la surface de la particule intermétallique est fixée comme nulle, on considère que la réduction du dioxygène est totale. Le courant ne provient donc pas d'une mesure expérimentale.

On fait donc l'hypothèse que pendant le couplage galvanique, la cathode est à un potentiel suffisamment négatif pour que le régime de courant limite de diffusion soit maintenu. La courbe obtenue par microcellule relative à la particule (Cf. Figure 68) n'est donc pas utilisée.

5.1.2 Profils de pH et de dissolution

Le profil de pH obtenu (Cf. Figure 95) est semblable à celui obtenu par *Smyrl et Alodan* [10] (Cf. Chapitre 2 Figure 17) aussi bien pour le pH selon l'axe y que pour le pH selon l'axe x.

On peut utiliser ces résultats pour mesurer des profils de dissolution et avoir une idée de l'influence du pH par rapport à l'influence du courant dû au couplage galvanique.

Pour obtenir la profondeur de dissolution liée au courant, on applique la loi de Faraday sur le courant global de surface (Cf. Figure 96 a). Pour définir l'effet du pH sur la profondeur de dissolution, on utilise la loi $i=f(\text{pH})$ tracée expérimentalement par *Pryor et Keir* [28]. On applique cette loi pour convertir le pH à la surface de l'anode en courant de dissolution, qu'on convertit en profondeur de dissolution grâce à la loi de Faraday (Cf. Figure 96 b). On voit que la profondeur de dissolution liée à la variation de pH est environ 200 fois plus faible que celle exprimée par le calcul du seul courant de couplage galvanique (profondeur

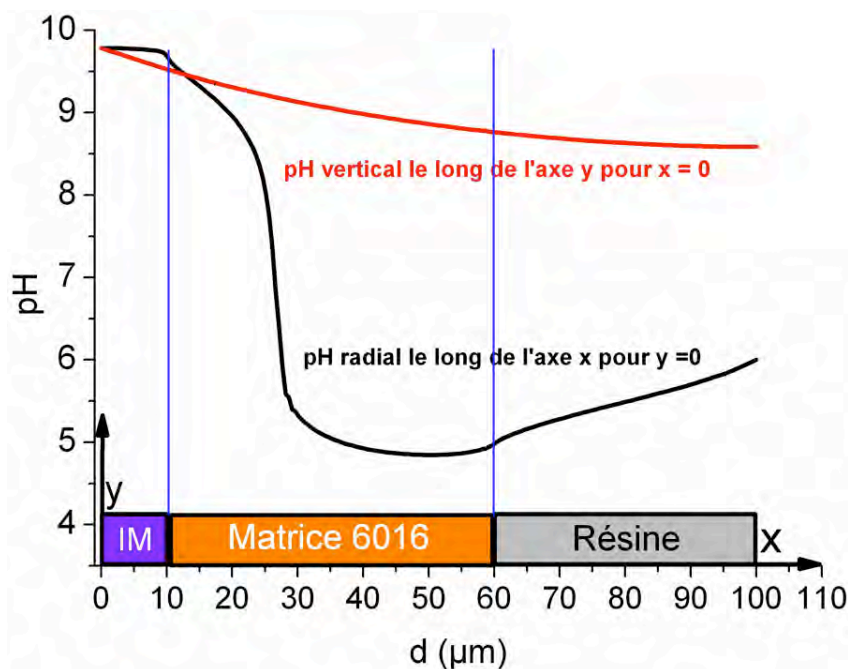


Figure 95 : Profil de pH radial pour $y=0$ et vertical pour $x=0$ sur le système IM+Matrice 6016. Le pH est calculé à partir de la concentration en OH^- . Le pH initial est égal à 7.

maximale égale à $4 \mu\text{m}$ pour l'effet du couplage et à $0.08 \mu\text{m}$ pour l'effet du pH).

Par ailleurs on confirme que la dissolution liée au couplage galvanique est très localisée et atteint une valeur minimale à partir d'une distance à l'interface égale à environ $10 \mu\text{m}$. Dans le cas du profil de dissolution lié au pH, le minimum est atteint pour une distance à l'interface égale à $16 \mu\text{m}$ environ.

Cependant les calculs montrent que le potentiel est uniforme dans tout le sous-domaine et est égal à -0.02 V (V vs SCE). Ce qui signifie que l'hypothèse selon laquelle le potentiel de la cathode est suffisamment négatif pour être dans un régime de contrôle par la réduction cathodique n'est pas correcte à l'état stationnaire.

Ceci justifie la nécessité d'une étude en fonction du temps afin de voir comment évolue le potentiel.

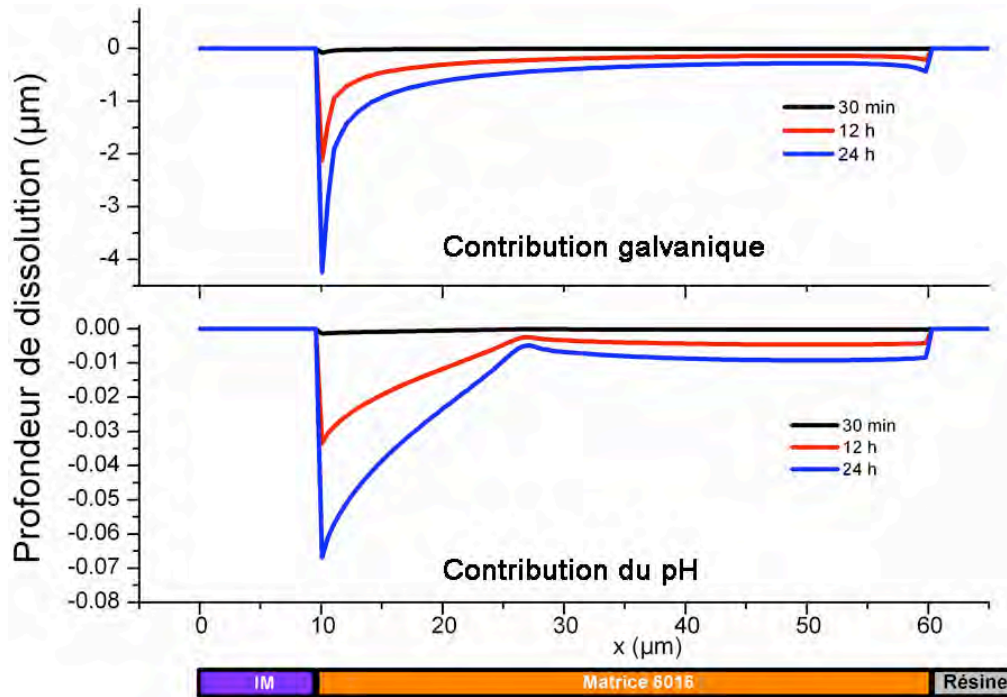


Figure 96 : Profils de dissolution relatifs **a)** au couplage galvanique et **b)** au pH pour des conditions d'entrée type Micro HF pour l'anode et contrôle diffusionnel pour la cathode.

6 Bilan des résultats expérimentaux et de simulation

Dans cette partie 4, nous avons comparé, pour le système Al4%Cu/Al, les profils du courant de couplage obtenus grâce aux différents modèles aux mesures SVET afin d'être en mesure de choisir les conditions de modélisation du couplage les plus pertinents et de les appliquer à un système réel.

Tout d'abord nous avons considéré un contrôle cinétique des réactions. Les conditions à choisir sont alors :

- le type de modèle (basé sur Laplace ou Nernst-Planck), les cinétiques d'entrée (Courbes de polarisation obtenues par microcellule ou macrocellule, en présence ou non d'HF),
- la façon de prendre en compte le changement de pH.

Nous avons ensuite considéré un contrôle par le transport de matière pour la réaction cathodique et donc du couplage, qui au vu des comparaisons SVET aux calculs par simulation numérique et des résultats expérimentaux de la partie 3 de ce chapitre apparaît comme la mieux adaptée.

Ce sont donc ces conditions que nous avons choisies d'appliquer au système réel. Sur la base de résultats de la littérature [10] on s'attendait à ce que la contribution du pH soit importante. En fait nous avons obtenu un résultat opposé. Dans nos conditions de simulation, on trouve que la contribution du changement de pH associé à l'alcalinisation induite par la réduction cathodique de l'oxygène sur la particule intermétallique est environ 200 fois moins importante que la contribution galvanique. On peut penser que le fait d'avoir choisi de résoudre le système d'équation à l'état stationnaire est probablement à l'origine de ce résultat.

7 Références

- [1]N. Birbilis, R. G. Buchheit, J. Electrochem. Soc. 152 (2005) B140-B151
- [2]K. A. Yasakau, M. L. Zheludkevich, S. V. Lamaka, M. G. S. Ferreira, Electrochimica Acta 52 (2007) 7231-7247.
- [3]V. Guillaumin, G. Mankowski, Corros. Sci. 41 (1999) 421-438
- [4]G. O. Llevbare, O. Schneider, R. G. Kelly, J. R. Scully, J. Electrochem. Soc. 151 (2004) B453-B464.
- [5]O. Schneider, G. O. Llevbare, J. R. Scully, R. G. Kelly, J. Electrochem. Soc. 151 (2004) B465-B472.
- [6]T. Suter, R. C. Alkire, J. Electrochem. Soc. 148 (2001) B36-B42
- [7]V. Guillaumin, G. Mankowski, Corros. Sci. 42 (2000) 105-125
- [8]N. Birbilis, B. N. Padgett, R. G. Buchheit, Electrochimica Acta 50 (2005) 3536-3544.
- [9]H. L. Clever, J. Chem. Eng. Data 28 (1983) 340-343.
- [10]M. A. Alodan, W. H. Smyrl, J. Electrochem. Soc. 145 (1998) 1571-1577
- [11]Z. Szklarska-Smialowska, Corros. Sci. 41 (1999) 1743-1767.
- [12]R. Morris, W. Smyrl, AIChE Journal 34 (1988) 723-732.
- [13]V. Zutic, W. Stumm, Geochimica et cosmochimica acta 48 (1984) 1493-1503.
- [14]T. Valand, G. Nilsson, Corros. Sci. 17 (1977) 449-459.
- [15]B. Chapey, Rapport de DEA, 1990, Université de Bourgogne
- [16]N. Birbilis, M. K. Cavanaugh, R. G. Buchheit, Corros. Sci. 48 (2006) 4202-4215.
- [17]S. Garcia-Vergara, F. Colin, P. Skeldon, G. E. Thompson, P. Bailey, T. C. Q. Noakes, H. Habazaki, K. Shimizu, J. Electrochem. Soc. 151 (2004) B16-B21.
- [18]R. D. Armstrong, V. J. Braham, Corros. Sci. 38 (1996) 1463-1471.
- [19]R. Ambat, E. S. Dwarakadasa, Corros. Sci. 33 (1992) 681-690.
- [20]H. Takahashi, K. Fujiwara, M. Seo, Corros. Sci. 36 (1994) 689-705.
- [21]B. Tagirov, J. Schott, J.-C. Harrichoury, J. Escalier, Geochimica et cosmochimica acta 68 (2004) 1333-1345.
- [22]K. Tokuda, H. Matsuda, Electroan. Chem. Int. Electrochem. 52 (1974) 421-431.
- [23]M. J. Pryor, D. S. Keir, J. Electrochem. Soc. 102 (1955) 605 - 607.
- [24]P. Doig, E. J. Flewitt, J. Electrochem. Soc. 126 (1979) 2057-2063.
- [25]J.-P. Diard, B. L. Gorrec, C. Montella, Cinétique Electrochimique, Hermann, Paris, 1996, p. 369.
- [26]H. Wang, F. Presuel, R. G. Kelly, Electrochimica Acta 49 (2004) 239-255.
- [27]J. C. Seegmiller, R. C. Bazito, D. A. Buttry, Electrochem. Solid State Lett. 7 (2004) B1-B4.
- [28]M. J. Pryor, D. S. Keir, Localized Corrosion 105 (1958) 629-635.

Conclusions Générales et Perspectives

Les phénomènes de corrosion microstructurale dans les alliages d'aluminium ne sont qu'une forme de corrosion bimétallique. On pourrait donc penser qu'il soit relativement facile de la modéliser et d'en extraire des informations quantitatives sur la vitesse de corrosion de la phase, qui se comporte comme l'anode. Cependant, plusieurs difficultés que nous avons illustrées dans ce travail affectent la modélisation du phénomène de couplage galvanique à l'échelle de la microstructure et rendent encore incertaine la modélisation dans le cas spécifique des alliages d'aluminium qui sont des matériaux passivables.

L'objectif de ce travail était donc de définir les limites des approches par simulation numérique proposées pour résoudre par exemple la protection cathodique des infrastructures off-shore ou la résistance à la corrosion de matériaux revêtus et de préciser pourquoi ces approches étaient délicates à appliquer directement au cas de la corrosion microstructurale des alliages d'aluminium.

L'étude bibliographique a permis de rappeler certains aspects phénoménologiques de la corrosion microstructurale dans les différents alliages d'aluminium. Au vu de la complexité des phénomènes, il apparaît nécessaire, pour une compréhension approfondie, soit d'étudier des systèmes modèles, soit d'augmenter la résolution des techniques d'analyse pour obtenir de nouvelles données électrochimiques en particulier à l'échelle des phases concernées. Dans cette même analyse bibliographique on a pu constater que peu d'études combinaient la prévision numérique des phénomènes de couplage galvanique et sa confrontation avec les résultats expérimentaux.

La méthodologie testée dans ce travail avait donc comme ambition de combiner aspect numérique et aspect expérimental en s'appuyant sur des techniques expérimentales locales ou non, appliquées pour obtenir des données cinétiques électrochimiques relatives aux phases étudiées et de les utiliser comme données d'entrée, en modélisation, suivant plusieurs approches, pour calculer la distribution spatiale du courant de couplage galvanique.

C'est ce que nous avons tenté de faire en combinant la simulation numérique par la méthode des éléments finis, l'analyse microélectrochimique pour obtenir les données d'entrée (conditions aux limites relatives aux cinétiques des réactions électrochimiques mise en jeu) et la mesure *in situ* de la distribution du courant de couplage par SVET pour la validation des résultats.

La confrontation des profils de courant obtenus par simulation numérique et SVET a permis, dans le cas d'un système modèle, de choisir le type de conditions aux limites le plus pertinent pour la modélisation du couplage galvanique et de pouvoir ensuite l'appliquer à un système réel pour définir son comportement.

Dans cette approche, la microcellule électrochimique à capillaire, intervenait surtout comme une technique permettant de disposer de données cinétiques locales pour la modélisation de la corrosion bimétallique. Dans ce contexte, nous avons des tests sur des systèmes modèles, tests pour lesquels l'aspect résolution spatiale n'était pas important, mais dont l'objectif était de valider la méthodologie avant

application à des systèmes réels. Dans le cas des systèmes réels, nous avons été confrontés à des difficultés d'extraction des données électrochimiques dans le cas où la taille du capillaire reste supérieure à la taille de la particule ou intermétallique. Ceci est par ailleurs un phénomène souvent observé lors de désomation de signaux expérimentaux en électrochimie. Cependant, dans l'exemple traité dans ce travail (chapitre 4 – 2.2), l'intermétallique étudié est le siège de la réaction cathodique, on a pu extraire la cinétique de réduction de l'oxygène qui se produit sur cette phase (dans les conditions d'essai microélectrochimique).

Ceci nous amène à signaler que sur la plupart des alliages d'aluminium en milieu neutre, la microcellule électrochimique à capillaire met en évidence une réactivité accrue de la phase vis-à-vis de la réduction d' O_2 par rapport à une mesure de polarisation macroscopique ou par dispositif CFDE ou encore par microélectrode. La cinétique de réduction d' O_2 présente un comportement de Tafel en microcellule tandis que dans les autres méthodes, elle est contrôlée par la diffusion. C'est un point qu'il faudra approfondir dans la suite des travaux de cette thèse.

Par ailleurs, cette même technique de microcellule électrochimique à capillaire, a permis de décrire la phénoménologie de la corrosion localisée dans les alliages de type 6XXX et de préciser le rôle de certains éléments d'alliage sur le comportement électrochimiques tant des phases intermétalliques que des matrices présentes dans les alliages ou coulées expérimentales.

Les essais SVET ont montré qu'il était nécessaire d'activer la surface avec HF pour voir apparaître un courant de couplage entre les deux phases des systèmes modèles Al/Al4%Cu et 1070/2024. On a pu mettre également en évidence que le système Al/Al4%Cu était mieux adapté à la validation du modèle que le système 1070/2024. L'ajout d'HF donne cependant au couplage un caractère transitoire dépendant du temps. Ceci a constitué un obstacle important à la comparaison des mesures des profils de distribution du courant de couplage par SVET conduits à l'état stationnaire avec ceux obtenus par simulation numérique.

Cependant, de la comparaison des différentes approches pour le système Al4%Cu/Al, on a pu déduire que les conditions de simulation les plus pertinentes à appliquer à un système réel étaient celles pour lesquelles on considérait comme conditions aux limites un contrôle diffusionnel pour la réaction cathodique de réduction de l'oxygène présent en solution, réaction cathodique dont la cinétique contrôle du coup la vitesse de corrosion de la phase au comportement anodique.

Ceci ne conforte pas l'objectif initial de ce travail qui était de définir une méthodologie s'appuyant sur la complémentarité d'analyses microélectrochimiques du comportement de la microstructure de l'alliage et de simulations numériques de la distribution du courant de couplage de façon à prévoir la vitesse de corrosion locale à l'échelle de la cellule élémentaire de la microstructure choisie.

Mais la modélisation du phénomène de couplage galvanique à l'échelle de la microstructure (Chapitre 4 – partie 5) a permis de formuler l'importance des effets de modifications chimiques et de proposer une prise en compte de l'évolution du pH sur la vitesse de corrosion locale.

L'ensemble des résultats obtenus permet de retenir quelques perspectives qui devraient conduire à une meilleure exploitation des données obtenues tant par microélectrochimie que par simulation numérique du couplage galvanique pour les alliages d'aluminium.

Tout d'abord, pour améliorer la définition des liens entre corrosion localisée et microstructure, il serait nécessaire de conduire sur chaque système des mesures microélectrochimiques selon une approche plus statistique compte tenu des dispersions de morphologie et de composition observées en microscopie électronique à balayage et analyse EDX.

Une des difficultés sur les alliages d'aluminium qui a fortement pénalisé l'application de la méthode SVET pour valider le calcul de la distribution du courant de couplage a été la nécessité d'une activation par HF pour voir l'établissement d'un couplage lors de la mesure SVET. En effet, l'activation par HF entraîne une mesure de couplage qui est trop dépendante des conditions de l'essai. Il reste donc à trouver une autre voie d'activation permettant de faire des mesures SVET dans des conditions plus stables.

En absence d'activation « forcée », la validation expérimentale pourrait se faire en évaluant l'endommagement local de la phase anodique. En combinant une profilométrie *in situ* (par microscopie confocale par exemple ou AFM *in situ*) à des mesures de pH locales, nous pourrions avoir des données cinétiques relatives à l'effet du pH sur la dissolution qui pourraient être entrées dans le modèle. Par ailleurs, en ce qui concerne la résolution des équations du modèle, il semble qu'une résolution non-stationnaire plus proche des conditions réelles doive être mise en œuvre pour pouvoir exploiter les données expérimentales et appliquer la simulation proposée à l'étude de la corrosion microstructurale des alliages d'aluminium en milieu neutre.

Glossaire

- **Actif / passif** : une phase active est une phase qui ne forme pas de film passif et est donc susceptible dans un milieu agressif de se dissoudre. C'est aussi la phase qui, dans une situation de couplage galvanique, joue le rôle de la phase anodique (Les particules riches en Mg sont dans les alliages d'aluminium, des phases actives : Mg_2Si , $MgZn_2$).

On oppose actif à passif, c'est un état pour lequel la phase est protégée par la formation spontanée d'un film protecteur. L'aluminium est une phase passive.

- **Bulk** : le bulk désigne le volume, soit de l'électrolyte, soit d'un matériau. On oppose le bulk à la surface ou à l'interface pour lesquelles la physico-chimie du milieu est fortement perturbée et complexe par exemple à une interface métal/électrolyte ou à la surface d'un matériau laminé.
- **Déalliage** : on parle également de *démétallification* ou de *corrosion sélective*. C'est un type de corrosion dans lequel un élément qui compose la phase se dissout préférentiellement. C'est généralement l'élément le plus actif. On parle de cette corrosion dans le cas de solutions solides mais également de particules composés de plusieurs éléments (Al_2CuMg).
- **Démixtion** : la démixtion est un processus thermodynamique qui se produit lorsque plusieurs composés dans un mélange (ou alliage) sont partiellement miscibles et qu'un composé en solution a dépassé sa limite de solubilité. Plusieurs phases de compositions différentes se forment.
- **FSW** pour Friction Stir Welding est une méthode d'assemblage à l'état solide durant laquelle le métal n'est pas fondu.

Comme le montre la figure G1 la FSW est effectuée par l'intermédiaire d'un outil cylindrique affublé d'une tête qui tourne à une vitesse constante et est déplacée le long de la jonction entre les deux matériaux. L'épaisseur de la tête doit être légèrement inférieure à l'épaisseur du matériau et l'épaulement de l'outil doit être en contact avec la surface des échantillons.

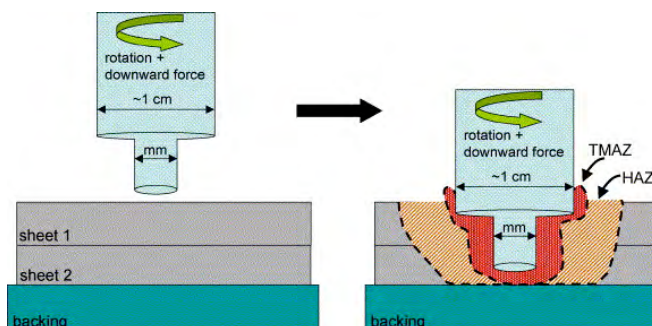


Figure G1 : L'outil FSW [1]

La chaleur générée par la friction entraîne une modification de la microstructure du matériau.

- **IM** pour InterMétallique est, en science des matériaux, une phase constituée de plusieurs métaux qui dans la plupart des cas ont une stoechiométrie fixe. Dans les alliages d'aluminium, les particules IM désignent généralement les particules intermétalliques grossières (0.5 à $10\mu m$) formées au cours de la coulée ou des procédés successifs, qui contiennent généralement les impuretés. Les plus courantes sont : Al_2CuMg , $Al_6(Fe, Mn)$, Al_3Fe .
- **OCP** pour Open Circuit Potential est le potentiel pris par le système lorsque le circuit est ouvert et qu'aucun voltage n'est appliqué. Ce potentiel qui correspond au potentiel libre du système est généralement mesuré par un potentiostat en mode OCP entre la référence et l'électrode de travail pour le cas d'un montage à trois électrodes.

- **Particules de constitution** : les particules de constitution sont des particules qui apparaissent pendant la coulée de l'alliage industriel dans lesquelles on trouve les impuretés. Elles sont aussi appelées particules primaires et sont très difficilement évitables. Elles ne modifient pas les propriétés mécaniques du matériau.

- **SDZ** pour solute depleted zone ou **PFZ** pour precipitate free zone désignent des zones appauvries en soluté ou en précipités. Ces zones sont identiques puisqu'aucune précipitation ne peut se produire dans une zone sans soluté. La largeur de ces zones est de l'ordre de la dizaine de nm ; elles se trouvent généralement adjacentes aux joints de grains, dans lesquels le soluté diffuse. Ces zones se trouvent également appauvries en lacunes nécessaires à la précipitation des précipités durcissants (Cf. Fig. G2).

Il est possible de réduire la taille de ces zones en augmentant la densité en lacunes globale (par l'augmentation des températures de traitement de l'alliage ou de la vitesse de trempe) ou en diminuant la concentration critique de lacunes au-dessous de laquelle aucune précipitation ne peut se produire (par un vieillissement de l'alliage à température basse). On note aussi la présence de SDZ à proximité des intermétalliques de constitution qui peuvent contenir des éléments solubles dans la matrice.

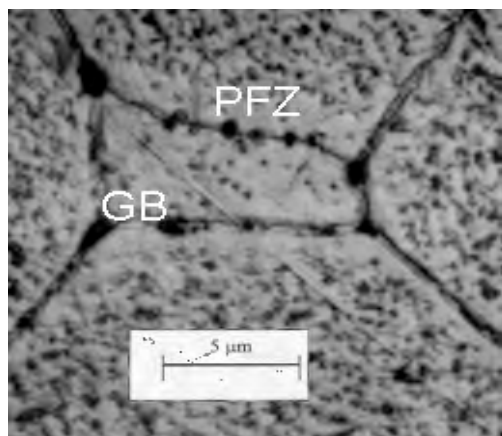


Figure G2 : Precipitate Free Zone dans une solution solide Al4%Cu attaquée par NaOH [2]

- **Pinhole** : ouverture extrêmement petite de l'objectif, qui permet d'obtenir des images de très haute résolution. La taille optimale du pinhole peut être calculée grâce à la formule suivante : $d = 1.9\sqrt{f\lambda}$ avec f la distance focale et λ la longueur d'onde du rayonnement émis.

- **Précipités secondaires** : on différencie les précipités primaires, formés au cours de la coulée et les précipités secondaires, formés au cours des traitements thermo-mécaniques successifs subis par le matériau solidifié. Il s'agit le plus souvent des précipités durcissants qui se forment dans la matrice (Cf. ci-dessous) ou alors de précipités qui se forment à partir des particules primaires comme dans le cas des alliages 6XXX (Cf. Partie 5, 2.2.2.1).

- **Précipités durcissants** : ils sont nommés ainsi car ils participent grandement à l'amélioration des propriétés mécaniques du matériau. La condition pour l'apparition des précipités durcissants au cours du vieillissement naturel ou non du matériau est une matrice dans laquelle la concentration d'un des éléments d'alliage est supérieure à sa limite de solubilité. Pour que cela soit possible, il faut que la solubilité de cet élément dans la matrice (dans l'aluminium) diminue quand la température diminue. Le traitement thermique nécessaire pour la précipitation durcissante se produit généralement :

1. Traitement de mise en solution des éléments d'alliage à haute température
2. Refroidissement rapide ou trempe pour obtenir une solution solide supersaturée (SSSS)

en éléments d'alliage redissous précédemment.

3. Décomposition de la SSSS pour former un précipité finement dispersé, par un vieillissement soit à température ambiante (maturation), soit au-delà (revenu). La décomposition totale de la solution solide est un processus complexe qui comporte plusieurs étapes, dont la première est la formation de zones de Guinier-Preston, qui sont des clusters d'atomes de soluté cohérent avec la matrice. Suivant les éléments d'alliages, différentes phases se forment par la suite au cours du vieillissement, de structure cristalline différente et dont la cohérence avec la matrice diminue, jusqu'à donner lieu aux précipités durcissants eux-mêmes totalement incohérents avec la matrice.

- **RRDE** pour Rotating Ring Disk Electrode, en français, électrode à disque tournant est une technique électrochimique dans laquelle l'électrode de travail est un disque en rotation autour de son axe à une vitesse angulaire Ω constante. Dans ce dispositif, la résolution de l'équation de Navier-Stokes peut être menée en régime stationnaire et conduire à une expression de la composante V_x de la vitesse du fluide. Cette composante fait partie des équations qui permettent d'obtenir l'évolution de la concentration de l'espèce électroactive considérée en fonction de la distance à l'électrode.

- **Solution solide supersaturée** : (Cf. Précipités durcissants)

- **Traitements thermiques** : le schéma suivant regroupe tous les types de traitements thermiques avec la signification de chaque lettre et chiffre ainsi que la signification des chiffres dans la désignation des alliages.

Nous donnons juste quelques précisions sur les termes utilisés :

annealing, recuit : sert à éliminer ou atténuer le durcissement provoqué par l'écrouissage.

stabilizing, adoucissement : recuit pour lequel l'adoucissement est maximal.

cold-work, écrouissage : augmentation de la limite élastique, de la résistance à la traction et de la dureté au cours d'une déformation plastique par un effet de blocage des lignes de dislocation.

solution, mise en solution : traitement thermique qui vise à redissoudre les éléments d'alliage dans la solution solide (Cf. Précipités durcissants)

natural ageing, maturation (Cf. Précipités durcissants)

artificial ageing, revenu : (Cf. Précipités durcissants). En fonction du temps de vieillissement et à une température donnée, le matériau voit sa résistance mécanique augmenter, atteindre un maximum à une température t puis diminuer. L'état **underaged, sous revenu**, caractérise un revenu de durée inférieure à t , l'état **overaged survenu**, un revenu de durée supérieure à t et l'état **peak aged**, un revenu d'une durée t qui est simplement désigné en français par **revenu**.

Les figures G3 [3] et G4 [4] précisent certains états évoqués dans le manuscrit.

Etat	Mise en solution au four	Traction contrôlée	Ecrouissage	Maturation	Revenu
T3+					
T351					
T451					
T651					

Figure G3 : traitements thermiques associés aux nomenclatures suivant la norme EN 515 [3]

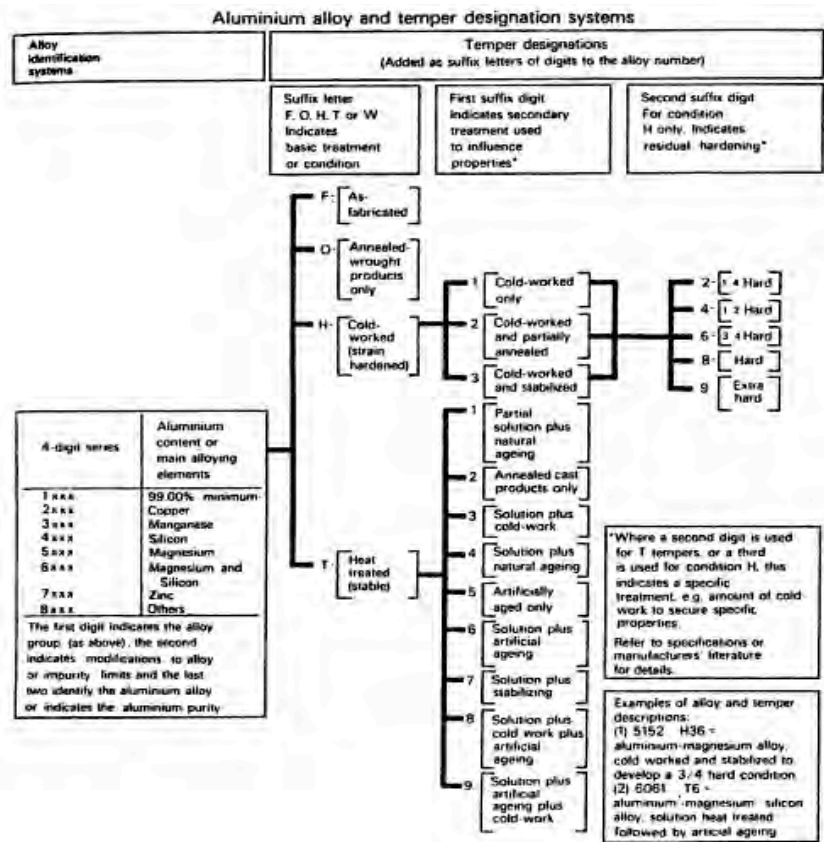


Figure G4 : Désignation des alliages et des traitements thermiques [4]

- **ZRA** pour Zero Resistance Ammeter est, comme son nom l'indique, un instrument qui permet de mesurer un courant sans chute de potentiel à ses bornes, au contraire des ampèremètres usuels qui mesurent la chute d'un potentiel aux bornes d'un résistor. Le ZRA mesure le courant réel qui circule, sans qu'il ne soit affecté par la chute ohmique.

Références

- [1] D. Mitlin, et al., *Mater. Sci. Eng. A* 441 (1999), 79-96
- [2] www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/abstracts/pfz.html Mis à jour le 8/01/2008
- [3] C. Vargel, *Corrosion De L'aluminium*, Dunod, Paris, 1999.
- [4] I. J. Polmear, *Light Alloys : Metallurgy of the Light Metals*, Butterworth Heinemann, Oxford, 1995

Liste des Figures

Figure 1: Propagation de la piqûre dans l'aluminium [7].....	11
Figure 2 : Image TEM de la surface d'un alliage AA8006 conditions as-received* [14].....	14
Figure 3 : Micrographie TEM d'une section parallèle à la direction de laminage d'un alliage 3005 laminé à chaud [19].....	15
Figure 4 : Schéma descriptif de l'effet du laminage et du recuit sur la microstructure d'un alliage 3005 a) : alliage non traité ; b) : après laminage ; c) : après recuit [19].....	16
Figure 5 : Dépendance du potentiel de rupture en fonction du temps de vieillissement. T7 est assimilé à un traitement de 31h [42].....	22
Figure 6 : Corrosion de l'aluminium contenant des particules d'Al ₃ Fe : état initial et stationnaire [51].....	26
Figure 7 : Représentation schématique du mécanisme de corrosion associé à la particule intermétallique Al-Cu-Mg [58]	28
Figure 8 : Schéma illustratif de l'effet du revenu sur la microstructure et le mode de corrosion dans l'alliage 2090 [68]	33
Figure 9 : Illustration du courant local [1].....	40
Figure 10 : Corrosion d'une surface bimétallique [1]	40
Figure 11 : Représentation générale d'un système [7]	43
Figure 12 : Effet du périmètre actif sur le courant de corrosion moyen [19].....	45
Figure 13: Courbes de polarisation système Al-Al ₄ %Cu dans NaCl N/5 et 0.3% H ₂ O ₂ [7]	48
Figure 14 : Comparaison entre profils de corrosion simulés par BEM et expérimentaux dans NaCl N/5 et 0.3% H ₂ O ₂ sur Al dans Al/Al ₄ %Cu [7].....	48
Figure 15 : Profil de corrosion après un temps de séjour de 4h dans NaCl N/5+0.3% H ₂ O ₂ . (Anode : Al ; Cathode : Al ₄ %Cu) obtenu par profilométrie laser [7].....	49
Figure 16 : Profil pH obtenu par simulation au-dessus d'une particule et de la matrice pour un pH initial de 4 (Cathode : 0 à 10 µm ; Anode : 10 à 50 µm) [41]	50
Figure 17 : Profil pH au-dessus d'une particule et de la matrice pour un pH initial de 7 (Cathode : 0 à 10 µm ; Anode : 10 à 50 µm) [41]	50
Figure 18 : Profils de pHobtenus par simulation à proximité d'un IM contenu dans un alliage 2024 à différents pH pour t = 5s ; a = 10 µm ; z = 0	51
Figure 19: Mécanisme de piqûre dans le cas d'un IM à base Al-Cu-Mg [53]	55
Figure 20 : Mécanisme de piqûre dans le cas d'un IM à base Al-Cu-Fe-Mn [53]	55

Figure 21 : Image MEB d'une particule Al_7Cu_2Fe après section par FIB (Focused Ion Beam), montrant la dissolution périphérique [56]	56
Figure 22 : Phénomènes de corrosion des alliages d'Al comportant des IM d' Al_3Fe [60]	57
Figure 23 : Mécanismes d'imagerie SECM pour un substrat avec des sites de réactivités différentes : à gauche positive feedback à l'aplomb d'une zone conductrice et à droite mode négative feedback sur une région isolante [77].....	61
Figure 24 : Image CLSM mode réflectance a) et mode fluorescence b), pour un alliage 2024-T3 après 10 min d'exposition à la solution 0.1 M KCl [41]	64
Figure 25 : Effet du pourcentage de particules Al-Cu-Fe-Mn sur la dissolution de la matrice après 60 min dans 1M NaCl [105]	70
Figure 26 : Schéma détaillé de la microcellule	77
Figure 27 : Montage à trois électrodes sur la microcellule (la vis micrométrique sert à contrôler la pression de l'électrolyte dans la microcellule).....	77
Figure 28 : Schéma de l'extrémité du capillaire.....	78
Figure 29 : Extrémité d'un capillaire en coupe longitudinale (MOx10).....	78
Figure 30 : Courbes voltampérométriques obtenues par microcellule sur de l'aluminium pur avec un capillaire comportant un dépôt de silicone de 10 et de 30 μm (NaCl 1 M non désaéré pH 5.6).....	79
Figure 31 : Modes d'utilisation de la microcellule	79
Figure 32 : Le montage S.V.E.T	81
Figure 33 : Le dispositif CFDE	83
Figure 34 : Schéma hydraulique du dispositif CFDE.....	83
Figure 35 : Vue en coupe longitudinale de la cellule à écoulement	84
Figure 36 : Micrographie 2024 (MOx20)	84
Figure 37 : Micrographie du placage d'Al (MOx10).....	84
Figure 38 : Schéma du système modèle Al/ $Al_4\%Cu$	85
Figure 39 : Morphologies des phases contenues dans ATIPIC (MOx20)	86
Figure 40 : Phases contenues dans FdG beta	86
Figure 41 : Phases contenues dans FdG alpha	86
Figure 42 : Image MEB 6016 (Sens L-TL ; x1000).....	87
Figure 43 : Image MEB Dafne Crash (Sens L-TL ; x1500).....	87

Figure 44 : Distribution du rapport Si/(Fe+Mn) dans les particules 6016 à partir des données obtenues par EDX (15 keV ; Gx1500)	88
Figure 45 : Distribution du rapport a) Si/(Fe+Mn) et b) Al/Si c) Al/(Fe+Mn) d) (Fe+Mn)/Si dans les particules de type Al-Si-(Fe,Mn)-Cu à partir des données EDX (15 keV ; Gx1500)	90
Figure 46 : Distribution du rapport a) Si/(Fe+Mn), b) (Fe+Mn)/Si et c) Al/Si pour les particules Al-Si-(Fe,Mn) à partir des données EDX (15 keV ; Gx1500)	90
Figure 47 : Distribution du rapport a) Fe/Si et b) Al/Fe pour les particules Al-Si-Fe à partir des données EDX (15 keV ; Gx1500)	91
Figure 48 : Comparaison entre les courbes de polarisation obtenues par la microcellule sur Al pur et la matrice de DC6 et celle de 6016 (1M NaCl ; pH 5.6 non désaérée).....	96
Figure 49 : Surface du DC6 avant polarisation <i>courbe bleue</i> (MOx50)	96
Figure 50 : Surface du 6016 avant polarisation <i>courbe rouge</i> (MOx50).....	96
Figure 51 : Courbes de polarisations et morphologies associées sur la matrice de (DC6 1 M NaCl ; pH 5.6 non désaérée)	97
Figure 52 a) et b) : Micrographies optiques (MOx50) de surfaces de 6016 pour une fraction surfacique d'IM à base Al-Fe-Si-Mn-Cr avant et après polarisation (NaCl 1M ; pH 5.6 ; non désaérée). c) : Image MEB de l'IM contenu dans la zone 2 (20 keV ; x2000). Les flèches rouges indiquent les zones de dissolution de la matrice ainsi que celles de dissolution des précipités durcissants (SP) correspondant au plateau de courant Fig. 53.....	98
Figure 53 : Courbes de polarisation, matrice et zones avec IM (6016) avec trois fractions d'occupation des IM différents (1 M NaCl ; pH 5.6 non désaérée) (Diamètre Capillaire 50 µm).....	99
Figure 54 : Exemple d'application de la loi additive sur deux phases et pour plusieurs fractions surfaciques. Le potentiel de corrosion se déplace de la phase la moins abondante vers la phase la plus abondante. La surface des électrodes est de 1 cm.....	100
Figure 55 : a) Micrographie optique de la surface d'une zone avec IM DC6 après polarisation (MOx50) b) et c) Micrographies MEB après polarisation (x4000)	101
Figure 56 : a): Micrographie optique de la surface d'une zone avec IM DC6 après polarisation, (MOx50, champ sombre b), c) et d): Micrographies MEB après polarisation (b) : x2000 ; c) : x3000 ; d) : x4000)	101
Figure 57 : Influence du a) périmètre et de la fraction surfacique x100 ; b) rapport périmètre/fraction surfacique des IM dans DC6 sur le potentiel de corrosion	102
Figure 58 : Courbes de polarisation relatives à différentes zones de DC6 avec IM, matrice seule et 6016 avec IM. (NaCl 1M ; pH 5.6 ; non désaérée)	103
Figure 59 : Courbes de polarisation phases Al ₇ Fe ₂ Si, Al ₉ Fe ₂ Si ₂ , Al ₂ FeSi, Al ₅ FeSi et Al (1 M NaCl ; pH 5.6 non désaérée)	104
Figure 60 : Surface d'Al ₂ (Fe,Mn)Si après polarisation (MOx20)	105
Figure 61 : Comparaison des résultats obtenus sur les phases ATIPIC et par Buchheit [1]	105

Figure 62 : Courbes obtenues et morphologie sur matrice et matrice+Si de la phase β de FdG(1 M NaCl, 1mV/s, pH : 5.6, non désaérée) (MOX20).....	107
Figure 63 : Courbes de polarisations des phases α et β dans ATIPIC et FdG afin de voir l'influence de Mn (1 M NaCl pH 5.6, 1 mV/s, non désaérée).....	108
Figure 64 : Courbes de polarisation relatives au système 1070/2024 en milieu tampon phosphate pH6 non désaéré et en présence ou non d'HF	111
Figure 65 : Courbes de polarisations propres aux phases constitutives du système Al/Al4%Cu, solution HF 1M, diamètre capillaire 50 μ m ; pH 6 : Tampon Phosphate 0.2 M, 1070/Matrice 2024 ; pH 8 : Tampon Phosphate 0.2 M, 1199/Solution Solide Al4%Cu ; pH 10 : Tampon Borate 0.05 M, solutions non désaérées 1199/ Solution Solide Al4%Cu	112
Figure 66 : Micrographies (MOx20) de la zone bimétallique (a) : 45% Al et 55% Al7Fe2Si et b) : 65% Al et 35% Al7Fe2Si) analysée par microcellule)	114
Figure 67 : Courbes voltampérométriques obtenues sur différents pourcentages surfaciques des phases Al+Si et Al7Fe2Si (1 M NaCl ; 1mV/s ; pH 5.6, non désaérée).....	114
Figure 68 : Courbes voltampérométriques obtenues par microcellule (Matrice et Matrice+IM) et utilisation inverse de la loi d'additivité (IM) (1 M NaCl ; pH 5.6 ; 1 mV/s ; non désaérée).....	115
Figure 69 : Courbes voltampérométriques macroscopiques et obtenues par microcellule sur 6016 (1 M NaCl non désaéré, pH 5.6).....	116
Figure 70 : Courbes voltampérométriques macroscopiques et obtenues par microcellule sur DC6 (1 M NaCl non désaéré, pH 5.6).....	116
Figure 71 : Courbes voltamétriques obtenues dans une solution tampon non désaérée phosphate à pH 6 avec et sans HF en microcellule et pour des électrodes macroscopiques (dans le cas de la microcellule 2024 représente la matrice de 2024).....	117
Figure 72 : Polarisation macroscopiques obtenues sur Al pur 0.217 M Na_2CO_3 + 0.821 M NaHCO_3 (ajusté par NaOH aux pH voulus ; balayage : 10 mV/min) a : pH 11 ; b : pH 10 ; c : pH 9 Solutions désaérées [18]	118
Figure 73 : Courbes voltampérométriques obtenues en CFDE sur les matériaux Al pur et solution solide Al4%Cu pour une vitesse laminaire d'écoulement du fluide de 0.6 m.s^{-1} à pH 6, 8 (Tampon Phosphate non désaéré) et 10 (Tampon Borate non désaéré) ; 1 mV/s de -1200 vers -200 mV.	119
Figure 74 : Valeur du courant cathodique à $E = -1.15 \text{ V/SCE}$ pour une solution solide Al4%Cu dans les différents milieux tampons non désaérés (pH 6 et 8 : Phosphate ; pH 10 : Borate).....	120
Figure 75 : Courbes de polarisation CFDE sur Al4%Cu dans Tampon Phosphate pH 6 non désaéré pour différentes vitesses d'écoulement de l'électrolyte.	122
Figure 76 : Polarisation effectuées sur Pt dans diverses configurations : microcellule, microélectrode, essai classique. Tampon Phosphate pH 5.6 non désaéré, vitesse de balayage : 1 mV.s^{-1}	123
Figure 77 : Profils des composantes tangentielle i_x et normale i_y des courants mesurés par S.V.E.T. à l'aplomb de 2024/1070 pour des hauteurs de sonde variables dans 0.02 M NaCl à pH 3 non désaérée.	126

Figure 78 : Composantes normales des courants mesurés sur 1070/2024 et Al/Al4%Cu 3' après injection de HF pour une hauteur de 50 μm . Longueur normalisée : position de la sonde en x/longueur totale du balayage.	127
Figure 79 : Profils SVET obtenus sur Al/Al4%Cu dans 0.2 M Tampon Phosphate non desaéré après injection HF ($t = 0\text{s}$).....	128
Figure 80 : Courants de couplage en fonction du temps sur Al4%Cu/Al après injection HF dans un tampon Phosphate 0.2 M non désaéré obtenu par ZRA	129
Figure 81 : Profils SVET obtenus à différentes hauteurs d'électrolyte pour un système Al4%Cu/Al dans un tampon phosphate 0.2 M non desaéré après injection de HF	130
Figure 82 : Géométrie utilisée pour la modélisation du couplage galvanique des systèmes modèles Al/Al4%Cu et 1070/2024	132
Figure 83 : Représentation des courbes réelles de polarisations des phases Al4%Cu ou assimilé et Al ou assimilé et des courbes BVFit a) macroélectrochimie classique ; b) microcellule sans HF ; c) microcellule avec HF (Les cercles correspondent aux points de couplage pour deux électrodes de taille égale).....	135
Figure 84 : Flux et courants sur les electrodes dans les conditions BVFit+OH	139
Figure 85 : Profil de potentiel obtenu par a) FEMLAB (Eléments Finis) et b) Doig et Flewitt (Différences Finies) [24].....	141
Figure 86 a) et b) : Comparaison des profils obtenus en résolvant l'équation de Laplace dans conditions BVFit pour 1070/2024 hauteurs de sonde de a) 100 μm et b) 50 μm pour les paramètres macro et avec comparaison aux mesures SVET	142
Figure 86 c) : Comparaison des profils obtenus en résolvant l'équation de Laplace dans conditions BVFit pour 1070/2024 hauteurs de sonde de 50 et 100 μm pour les paramètres micro uniquement	143
Figure 87 : Comparaison des profils SVET et des profils calculés par simulation numérique pour les conditions BVFit pour les paramètres macro à une hauteur de sonde a) de 50 μm et b) de 100 μm et c) pour les paramètres micro aux deux hauteurs pour le matériau Al/Al4%Cu.....	144
Figure 88 : Comparaison des profils SVET et COMSOL Nernst Planck obtenus dans les conditions BVFit pour les paramètres micro à une hauteur de sonde a) de 50 μm et b) de 100 μm et c) pour les paramètres macro aux deux hauteurs pour le matériau Al/Al4%Cu.	146
Figure 89 : Profils de courant anodique à 50 μm obtenus sur le système Al/Al4%Cu, pour les paramètres a) Micro HF et b) Macro HF avec les différentes contributions liées aux conditions limites.	147
Figure 90 : Profils de courant et de pH surfaciques pour deux couples de vitesse de production d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ et d' $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (Paramètres de Tafel anodique et cathodique Micro HF pH6)	148
Figure 91 : Profil de pH calculé à la surface du système Al/Al4%Cu dans les conditions de contrôle diffusionnel	149
Figure 92 : Comparaison des profils de courants SVET selon la normale à la surface calculés avec le contrôle cathodique par transport de matière	149
Figure 93 : Profils de dissolution calculés en appliquant la loi de Faraday à deux densités de courants différentes obtenues : a) à partir de la variation simulée du profil de pH grâce à la courbe i vs pH de Pryor et Keir [23] b) à partir de la valeur simulée de la composante normale du courant à la surface.	150

Figure 94 : Géométrie et conditions utilisées pour la simulation du couplage galvanique dans le cas d'un IM contenu dans un alliage 6016	152
Figure 95 : Profil de pH radial pour $y=0$ et vertical pour $x=0$ sur le système IM+Matrice 6016. Le pH est calculé à partir de la concentration en OH^- . Le pH initial est égal à 7	153
Figure 96 : Profils de dissolution relatifs a) au couplage galvanique et b) au pH pour des conditions d'entrée type Micro HF pour l'anode et contrôle diffusionnel pour la cathode.	154

ANNEXES

Les annexes sont divisées en 6 parties. Les trois premières donnent des éléments théoriques complémentaires pour la compréhension des différents résultats présentés dans le manuscrit.

Les parties 4, 5 et 6 sont les résultats bruts obtenus par microcellule, par les mesures macroscopiques et par cellule à écoulement.

Ces mesures ne sont pas nécessaires à la compréhension du manuscrit. Elles sont présentées ici pour mettre l'accent sur la difficulté d'interprétation en particulier des mesures par microcellule et sur la nécessité de reproductibilité.

On peut considérer que la dispersion de certaines mesures met en évidence un aspect arbitraire dans le choix des courbes, qui remet en cause leur interprétation et les conclusions qui en sont tirées.

Le fait de ne pas dissimuler cette dispersion laisse à chacun la possibilité et la liberté de juger de la valeur des résultats, quitte à ce que ceux-ci soient remis en cause.

1 Réactions importantes dans l'étude de la corrosion

Les réactions mises en jeu sont le plus souvent l'oxydation du métal, qui est une réaction généralement contrôlée par le transfert électronique sauf dans le cas de matériaux passivables comme l'aluminium et la réduction du proton ou du dioxygène. Il est toutefois utile d'avoir à l'esprit une classification galvanique des différents métaux ³ :

Range	Metal-Metal Ion Equilibrium (Unit Activity)	Electrode Reduction Potential Versus Normal Hydrogen Electrode at 25°C, V
Noble to	Au-Au ⁺ ³	+1.498
	Pt-Pt ²⁺	+1.2
	Pd-Pd ²⁺	+0.987
	Ag-Ag ⁺	+0.799
	Hg-Hg ₂ ²⁺	+0.788
	Cu-Cu ²⁺	+0.337
	H ₂ -H ⁺	0.000
	Pb-Pb ²⁺	-0.126
	Sn-Sn ²⁺	-0.136
	Ni-Ni ²⁺	-0.250
	Co-Co ²⁺	-0.277
	Cd-Cd ²⁺	-0.403
	Fe-Fe ²⁺	-0.440
	Cr-Cr ³⁺	-0.744
	Zn-Zn ²⁺	-0.763
	Al-Al ³⁺	-1.662
Active	Mg-Mg ²⁺	-2.363
	Na-Na ⁺	-2.714
	K-K ⁺	-2.925

Figure A1 : Potentiels standards de quelques métaux ¹

Range	Metals
Noble to	graphite
	platinum
	Ni-Cr-Mo alloy C
	titanium
	Alloy 20 stainless steels
	Type 316, 317 stainless steels
	nickel-copper alloys 400, k-500
	silver
	nickel
	Ni aluminum bronze
	70-30 copper nickel
	Lead
	Type 430 stainless steel
	90-10 copper-nickel
	Type 410 stainless steel
	manganese bronze
	admiralty brass, aluminum brass
	copper
	naval brass
	aluminum bronze
Active	austenitic nickel cast iron
	low alloy steel
	mild steel
	cadmium
	aluminum alloys
	zinc
	magnesium

Figure A2 : Classement des potentiels de corrosion en eau de mer de quelques matériaux ¹

Chaque métal possède une chimie particulière et donc des réactions anodiques propres mais les réactions cathodiques sont semblables et c'est seulement la vitesse à laquelle elles évoluent qui change.

J. W. Oldfield [20] résume les différentes réactions cathodiques susceptibles d'être mises en jeu :

Réduction du dioxygène dissous.

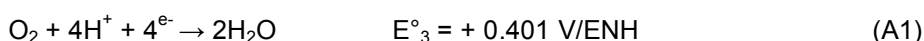
La molécule d'oxygène est relativement stable. La molécule de dioxygène est faiblement réactive vis-à-vis de la majorité des substrats et peut accepter 1, 2 voire 4 électrons pour former respectivement l'ion superoxyde O₂⁻, l'ion peroxyde O₂²⁻ et l'espèce O²⁻. Les liaisons oxygène-oxygène se trouvent alors affaiblies dans ces différentes espèces : 1.21 Å, 1.34 Å, 1.49 Å.

2 types de réduction sont possibles :

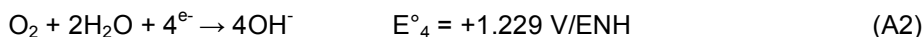
1. Réduction directe à 4 électrons

³ J. W. Oldfield, Electrochemical Theory of Galvanic Corrosion, in: H. P. Hack (Ed.) Galvanic Corrosion, ASTM, 1988, pp. 5-22.

En milieu acide



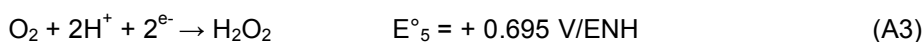
En milieu alcalin



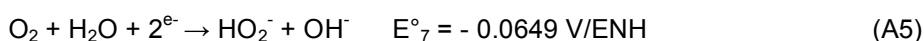
En réalité ce potentiel d'abandon n'est jamais atteint en pratique, il se trouve décalé de -100 à -400 mV du fait de sa sensibilité à l'état de surface de l'électrode, qui conditionne les vitesses des réactions à deux électrons les unes par rapport aux autres.

2. Réduction à 2 électrons

En milieu acide :



En milieu alcalin :



Par ailleurs, les espèces H_2O_2 et HO_2^- sont susceptibles de se dismuter

en milieu acide :



En milieu alcalin :



C'est à cause de ces deux dernières réactions catalytiques que le courant attendu par un processus à 4 électrons est très rarement observé.

Par ailleurs les réactions 2 et 3 peuvent se produire via la dissociation du dioxygène en adatoms :



Puis en milieu acide :



ou en milieu alcalin :



Il est difficile de savoir quel type de réactions se produit, toutefois il semble, pour la majeure partie des matériaux, que la réaction déterminante soit la formation du radical peroxy :



Dans de nombreux cas de corrosion galvanique, la réduction du dioxygène est un processus contrôlé non pas par le transfert électronique mais par le transport de matière, diffusif ou convectif.

Réduction du proton.

Il s'agit de la réaction :



La vitesse de cette réaction dépend bien entendu, entre autres, du pH. Elle est généralement négligeable en milieu alcalin ou neutre.

On la décompose en 3 réactions qui font participer un atome d'hydrogène adsorbé.

La réaction de Volmer :



La réaction de Tafel :



La réaction de Heyrovsky :



Cette réaction a été beaucoup plus étudiée que la réduction du dioxygène, aussi plus de données sont-elles disponibles. La réduction du proton peut donner lieu à de l'incorporation d'atome d'hydrogène dans le matériau d'électrode et provoquer sa fragilisation. Cette incorporation peut jouer un rôle dans la corrosion sous contrainte.