



Mécanismes de corrosion localisée de l'alliage d'aluminium 2024

Loïc Lacroix

► To cite this version:

Loïc Lacroix. Mécanismes de corrosion localisée de l'alliage d'aluminium 2024. Matériaux. Institut National Polytechnique (Toulouse), 2008. Français. ⟨NNT : 2008INPT008G⟩. ⟨tel-04492841⟩

HAL Id: tel-04492841

<https://hal.science/tel-04492841v1>

Submitted on 6 Mar 2024

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 Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *l'Institut National Polytechnique de Toulouse*
Discipline ou spécialité : *Sciences et Génie des Matériaux*

Présentée et soutenue par *Loïc LACROIX*
Le 3 octobre 2008

Titre : *MÉCANISMES DE CORROSION LOCALISÉE DE L'ALLIAGE D'ALUMINIUM 2024*
APPORT DE LA MICROSCOPIE À FORCE ATOMIQUE (AFM)
COUPLÉE AU MODE KELVIN (KFM) ET DES ALLIAGES MODÈLES

JURY

<i>M. B. PIERAGGI</i>	<i>Professeur à l'INP - Toulouse</i>	<i>(Président)</i>
<i>M. R. OLTRA</i>	<i>Directeur de recherche au CNRS – Dijon</i>	<i>(Rapporteur)</i>
<i>M. P. SCHMUTZ</i>	<i>Maître de Conférences à l'EMPA - Dübendorf, Suisse</i>	<i>(Rapporteur)</i>
<i>M. G. THOMPSON</i>	<i>Professeur à l'UMIST - Manchester, UK</i>	<i>(Examineur)</i>
<i>M. V. VIVIER</i>	<i>Chargé de Recherche au CNRS – Paris</i>	<i>(Examineur)</i>
<i>Mme C. BLANC</i>	<i>Professeur à l'INP - Toulouse</i>	<i>(Directrice de thèse)</i>
<i>Mme L. RESSIER</i>	<i>Maître de Conférences à l'INSA – Toulouse</i>	<i>(Directrice de thèse)</i>
<i>Mlle N. PÉBÈRE</i>	<i>Directrice de recherche au CNRS – Toulouse</i>	<i>(Invitée)</i>
<i>M. B. TRIBOLLET</i>	<i>Directeur de recherche au CNRS – Paris</i>	<i>(Invité)</i>

Ecole doctorale : *Sciences de la matière*
Unités de recherche : *CIRIMAT et LPCNO*
Directeur(s) de Thèse : *Christine Blanc et Laurence Ressier*

À Ximena et toute ma famille,

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT, UMR 5085, INPT-UPS-CNRS) ainsi qu'au sein du Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets (LPCNO, UMR 5215, INSA-UPS-CNRS).

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur Bernard Pieraggi, Professeur à l'Institut National Polytechnique de Toulouse, pour avoir assuré la présidence de mon jury de thèse et avoir su le rendre convivial. Mes plus sincères remerciements vont également à Messieurs Roland Oltra, directeur de recherche au CNRS à Dijon et Patrick Schmutz, responsable du groupe « Microscopic Corrosion Research » à l'EMPA de Zurich, qui m'ont fait l'honneur de juger ce travail en acceptant d'en être les rapporteurs.

Je remercie également Monsieur George Thompson, Professeur à l'Université de Manchester et directeur du « Corrosion and Protection Centre » ainsi que Monsieur Vincent Vivier, chargé de recherche au CNRS à Paris d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse et pour avoir examiné avec le plus grand soin ce travail.

Je suis également très reconnaissant envers Nadine Pébère et Bernard Tribollet pour le suivi scientifique qu'ils ont réalisé, notamment en ce qui concerne la spectroscopie d'impédance électrochimique locale.

La partie expérimentale de ce travail doit beaucoup aux compétences techniques d'un certain nombre de personnes. Pour les manip réalisées à l'Université de Manchester, je tiens à remercier Mirnali Saez pour sa sympathie et son aide lors de la synthèse des alliages modèles en couche mince (je n'ai pas pu assister à sa soutenance, que ladilla !), Peter Skeldon ainsi que George Thompson pour m'avoir accueilli au sein du « Corrosion and Protection Centre ». Merci à Stéphanie Reyjal et à Jean-Luc Gauffier pour la possibilité qu'ils m'ont donnée d'utiliser les bâtis PVD de l'INSA et pour avoir suivi la réalisation des dépôts. Merci aussi à Jérémie Grisolia et Carine Dumas du LPCNO pour les stencils qui m'ont ainsi permis de réaliser de magnifiques microplots de cuivre. Je tiens aussi à remercier

Marie-Christine Lafont (MET), et Claude Armand (SIMS) pour leur sympathie et leurs compétences techniques en matière de caractérisation des matériaux.

Je tiens à adresser mes plus sincères remerciements à l'ensemble des membres des deux laboratoires, permanents et non permanents, pour la bonne ambiance de travail qu'il y règne. Je pense aux anciens thésards : Simon, Nadia, Rocío (nos veremos en Saltillo), Emilie, Séverin, Jonathan, Mayerling, J-B, Nakarin, Julien ainsi qu'à la plus ou moins nouvelle génération de stagiaire, thésards ou post-docs : Aliou, Arfan, Aurélie, Benoit, Catherine, Fabienne, Mathieu, Paul, Raluca, Vincent. Bon courage à vous pour la suite.

Une pensée spéciale à mes « compagnons de thèse » Greg et Chrystel, auxquels j'associe Nico et Jaime, pour tous ces bons moments partagés. Un grand merci à mes « colocataires » de bureau, Mayerling (la panita), Muriel, Alex et Yann. Merci donc à tous ceux qui, plus que des collègues de travail, sont devenus de vrais amis.

Je remercie également la fameuse équipe des grimpeurs toulousains qui m'ont permis de me sortir de ma bulle scientifique, Martin (M. météo) et Mandou (allô, on va grimper en Ariège ce week end...), François, Sarah et Max (les « profs » du SIUAPS) ainsi qu'à Marc, l'expatrié grenoblois. Ceci me conduit à saluer les amis, EEGiens ou non, venus m'accompagner dans la dernière étape de ce travail de thèse.

Je tiens à adresser ma plus profonde reconnaissance à mes deux directrices de thèse. Merci à toutes les deux pour leur disponibilité et leur dynamisme. Merci à Christine Blanc pour m'avoir fait progresser tant scientifiquement qu'humainement. Merci à Laurence Ressler pour m'avoir initié à la microscopie en champ proche, je me souviendrai de ces moments passés devant l'AFM à chercher « la particule corrodée ». Je tiens à associer à ces remerciements Georges Mankowski pour son aide, ses conseils et son regard éclairé sur les courbes de polarisation.

Enfin, je tiens à adresser un grand merci à mes parents, qui ont su m'accompagner et me pousser à relever encore plus de défis ainsi qu'à ma « petite » sœur, bon courage à elle pour ses futurs concours.

Je ne saurais terminer ces remerciements sans témoigner ici toute mon affection à « mi chiqui ». Gracias por tu apoyo inconsiderable... Me llenas de felicidad y eso cada vez más.

Si nous retirons un avantage immédiat de l'objet fabriqué [...], si même cet avantage est tout ce que l'inventeur cherchait, il est peu de choses en comparaison des idées nouvelles, des sentiments nouveaux que l'invention peut faire surgir de tous côtés, comme si elle avait pour essentiel de nous hausser au-dessus de nous même et, par là, d'élargir notre horizon.

Henri Bergson

Table des matières

Table des matières.....	i
Liste des figures	vii
Liste des tableaux.....	xv
Introduction.....	1
I. CHAPITRE 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	5
I.1 LES ALLIAGES D’ALUMINIUM DE LA SERIE 2000.....	7
I.1.1 Généralités	7
I.1.2 Microstructure et durcissement structural	9
I.1.3 Corrosion de l’aluminium et de ses alliages	11
I.1.3.1 Principes généraux	11
I.1.3.2 Films d’oxyde d’aluminium.....	12
I.1.3.3 Différentes formes de corrosion localisée.....	13
I.2 L’ALLIAGE D’ALUMINIUM 2024	16
I.2.1 Microstructure et propriétés mécaniques de l’alliage 2024.....	17
I.2.2 Aspects généraux des mécanismes de corrosion localisée de l’alliage 2024, réactivité des particules intermétalliques	19
I.3 METHODES LOCALES D’ETUDE DE LA CORROSION DES ALLIAGES D’ALUMINIUM.....	22
I.3.1 Introduction	22
I.3.2 Caractérisation électrochimique locale	22
I.3.2.1 Microcellule électrochimique à capillaire.....	23
I.3.2.2 Microélectrode à pH	24
I.3.2.3 Microscope électrochimique (SECM)	24
I.3.2.4 Technique de l’électrode vibrante (SVET)	25
I.3.2.5 Spectroscopie d’impédance électrochimique locale (SIEL)	25
I.3.3 Caractérisation morphologique locale.....	26

I.3.3.1	Microscopie laser confocale (CLSM)	26
I.3.3.2	Microscopie optique en champ proche (SNOM)	27
I.3.3.3	Microscopie à force atomique (AFM)	27
I.3.4	<i>Analyse chimique de surface</i>	28
I.3.5	<i>Techniques permettant le couplage des méthodes</i>	28
I.3.5.1	Couplage AFM-SECM	28
I.3.5.2	AFM en mode Kelvin, (SKPFM ou KFM)	29
I.4	SIMULATION DES PHENOMENES DE CORROSION LOCALISEE : LES SYSTEMES MODELES..	32
I.4.1	<i>Systèmes permettant la simulation de phases individuelles</i>	33
I.4.1.1	Alliages modèles massifs	33
I.4.1.2	Alliages modèles en couche mince	34
I.4.1.2.1	Alliages binaires Al-Cu	34
I.4.1.2.2	Alliages ternaires Al-Cu-Mg	36
I.4.2	<i>Systèmes permettant la simulation du couplage galvanique</i>	36
I.4.2.1	Couplage galvanique classique	36
I.4.2.2	Couplage galvanique avec contact physique	37
I.5	SYNTHESE DU CHAPITRE 1 ET OBJECTIFS DE L'ETUDE	38
II.	CHAPITRE 2 : TECHNIQUES ET CONDITIONS EXPERIMENTALES	41
II.1	TECHNIQUES DE MICROSCOPIE	43
II.1.1	<i>Microscopie optique</i>	43
II.1.2	<i>Microscopie électronique et analyses associées</i>	43
II.1.2.1	Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	44
II.1.2.1.1	Morphologie et contraste chimique	44
II.1.2.1.2	Spectrométrie à sélection d'énergie (EDS)	45
II.1.2.2	Microscopie Electronique en Transmission (MET)	46
II.1.3	<i>Microscopie en champ proche</i>	47
II.1.3.1	Microscopie à force atomique (AFM)	47
II.1.3.1.1	Introduction	47
II.1.3.1.2	Principe général de l'AFM	48
II.1.3.1.3	Le mode « Tapping »	50
II.1.3.2	Microscopie à force atomique en mode Kelvin (KFM)	52
II.1.3.2.1	Principe de la sonde de Kelvin classique	53

II.1.3.2.2	Principe du microscope à force atomique en mode Kelvin (KFM)	56
II.1.3.2.3	Résolutions et limitations de la technique.....	59
II.1.3.2.4	Détails expérimentaux.....	60
II.2	SPECTROMETRIE DE MASSE DES IONS SECONDAIRES (SIMS)	63
II.3	DIFFRACTION DES RAYONS X	64
II.4	TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUES	64
II.4.1	Chronopotentiométrie.....	64
II.4.2	Voltampérométrie	65
II.4.3	Spectroscopie d'impédance électrochimique	66
II.4.3.1	Spectroscopie d'impédance électrochimique conventionnelle (SIE).....	66
II.4.3.2	Spectroscopie d'impédance électrochimique locale (SIEL)	67
II.5	ELECTROLYTES EMPLOYES	69
III.	CHAPITRE 3 : APPORTS DE L'AFM-KFM DANS LA COMPREHENSION DES MECANISMES DE DISSOLUTION DES PARTICULES DE PHASE S-AL ₂ CuMG DE L'ALLIAGE 2024	71
III.1	CARACTERISATION DE L'ETAT METALLURGIQUE DE L'ALLIAGE 2024-T351	73
III.1.1	L'alliage 2024-T351.....	73
III.1.1.1	Composition nominale et caractéristiques mécaniques	73
III.1.1.2	Analyse macrostructurale.....	74
III.1.1.3	Analyse microstructurale	75
III.1.1.3.1	Précipitation intragranulaire	75
III.1.1.3.2	Précipitation intergranulaire	78
III.1.2	Les particules intermétalliques grossières de phase S.....	78
III.1.2.1	Composition chimique des particules	79
III.1.2.2	Taille des particules	81
III.1.2.3	Fraction surfacique des particules.....	82
III.2	REACTIVITE DES PARTICULES DE PHASE S DE L'ALLIAGE 2024.....	84
III.2.1	Essais électrochimiques préliminaires.....	84
III.2.1.1	Comportement électrochimique de l'alliage	84
III.2.1.2	Définition du milieu d'étude.....	86
III.2.1.3	Définition de la préparation de surface	89
III.2.1.4	Conclusion	92
III.2.2	Mécanismes de dissolution des particules de phases S et phénomènes associés	92

III.2.2.1	Etude de la dissolution des particules de phase S en couplant AFM, MEB et MO	92
III.2.2.2	Approche locale : corrélation entre la profondeur de dissolution, le potentiel de surface et la composition chimique des particules	97
III.2.2.2.1	Corrélation entre profondeur de dissolution et potentiel de surface	97
III.2.2.2.2	Mise en évidence de l'oxyde	100
III.2.2.3	Analyse statistique des résultats.....	104
III.2.2.3.1	Influence de la profondeur de dissolution sur le potentiel de surface.....	104
III.2.2.3.2	Influence de la teneur en cuivre sur le potentiel de surface.....	107
III.2.2.3.3	Observation d'un redépôt de cuivre par KFM et SIMS	109
III.2.2.4	Mécanisme de dissolution.....	113
III.2.2.4.1	Exemple sur une particule	113
III.2.2.4.2	Phénomènes de couplage galvanique	115
III.2.2.5	Synthèse et proposition d'un mécanisme.....	116
III.2.2.6	Intérêt du KFM dans l'étude de la réactivité des particules intermétalliques : aspect prédictif	117
III.3	SYNTHESE DU CHAPITRE 3	119
IV.	CHAPITRE 4 : APPORTS DES SYSTEMES MODELES ET DES ALLIAGES MODELES DANS LA COMPREHENSION DES PHENOMENES DE CORROSION LOCALISEE DE L'ALLIAGE 2024	121
IV.1	SYSTEME MODELE ALUMINIUM PUR / MAGNESIUM PUR (AL/MG)	123
IV.1.1	<i>Préparation et caractérisation du système.....</i>	123
IV.1.2	<i>Caractérisation des faciès de corrosion.....</i>	125
IV.1.2.1	Suivi optique <i>in situ</i>	125
IV.1.2.2	Observations au MEB.....	128
IV.1.3	<i>Modélisation du champ de potentiel et de courant par éléments finis.....</i>	129
IV.1.3.1	Modèle mathématique : données d'entrée et hypothèses du modèle.....	130
IV.1.3.2	Résultats du modèle et discussion	132
IV.1.4	<i>Mesures d'impédance électrochimique locale</i>	139
IV.1.4.1	Cartographie d'impédance locale à fréquence fixe	139
IV.1.4.2	Spectres d'impédance locale (SIEL)	140
IV.1.5	<i>Conclusion.....</i>	144
IV.2	ALLIAGES MODELES EN COUCHE MINCE : AL-CU, AL-CU-MG ET COUPLAGE.....	145

Table des matières

IV.2.1	<i>Synthèse et caractérisation</i>	145
IV.2.1.1	Synthèse des alliages modèles.....	145
IV.2.1.1.1	Préparation du substrat	145
IV.2.1.1.2	Conditions de dépôt.....	146
IV.2.1.2	Caractérisation microstructurale des alliages modèles	147
IV.2.1.2.1	Diffraction des rayons X (DRX)	147
IV.2.1.2.2	Microscopie électronique en transmission (MET)	149
IV.2.2	<i>Comportement en corrosion</i>	153
IV.2.2.1	Comportement en corrosion des alliages modèles individuels.....	153
IV.2.2.2	Comportement en corrosion du couple d'alliages modèles	158
IV.2.2.2.1	Méthodes stationnaires	158
IV.2.2.2.2	Spectroscopie d'impédance électrochimique locale.....	159
IV.2.2.2.3	Observations optiques et analyses chimiques.....	164
IV.2.3	<i>Conclusion</i>	167
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES		169
BIBLIOGRAPHIE.....		177

Liste des figures

Figure I-1 : Diagramme de Pourbaix du système Al-H ₂ O à 25°C dans les cas d'une passivation par l'hydrargilite (Al ₂ O ₃ , H ₂ O) [Deltombe56]	11
Figure I-2 : Couches et adsorption sur le film d'oxyde d'aluminium [Dunlop96].	13
Figure I-3 : Propagation autocatalytique d'une piqûre [Reboul05].	14
Figure I-4 : Illustration du mécanisme de redistribution du cuivre par dissolution des particules de phase S (a) et micrographies MEB d'une particule de phase S partiellement dissoute (b) [Buchheit00].	20
Figure I-5 : Courbe de polarisation de l'alliage 2024 en milieu NaCl 1M [Guillaumin99]. ...	21
Figure I-6 : Microcellule électrochimique de Suter et al. [Suter01b], vue générale (a), extrémité du microcapillaire de 100 µm recouverte d'un joint en silicone (b-c).	23
Figure I-7 : Cartographie SECM, mécanisme par « feed back » positif ou bloquant (a), micrographie MEB (b) et SECM (c) d'un échantillon d'alliage 2024, 200 µm × 200 µm [Seegmiller03].	25
Figure I-8 : Schéma de la sonde intégrant EC-AFM et SECM et micrographie de la pointe de la sonde [Davoodi05].	29
Figure I-9 : Corrélation entre le potentiel Volta mesuré à l'air par SKPFM et le potentiel de corrosion mesuré pour différents métaux dans l'eau désionisée (a) et dans la solution de NaCl 0,5 M (b) [Schmutz98a]	30
Figure I-10 : Image MEB en électrons rétrodiffusés d'un alliage massif Al-Cu-Mg révélant de larges phases cristallines de phase S [Buchheit99].	33
Figure I-11 : Micrographies MET d'alliages Al - x%at. Cu [Idrac07a]	35
Figure I-12 : Schéma du couplage entre une électrode de cuivre et une électrode d'aluminium et cartographie de fluorescence de l'électrode d'aluminium [Szunerits02]	37

Figure II-1 : Préparation des lames minces en section transverse pour observations MET...	46
Figure II-2 : Représentation schématique des forces rencontrées par la pointe AFM à l'approche de la surface d'un échantillon (axe vertical gradué en mètre).....	48
Figure II-3 : Schéma de principe simplifié du mode Tapping de l'AFM.....	50
Figure II-4 : Amplitude et phase associées à l'oscillation de la pointe AFM, caractéristique d'un oscillateur harmonique.	51
Figure II-5 : Schéma de principe général de la sonde de Kelvin.....	53
Figure II-6 : Schéma simplifié de la sonde de Kelvin.	54
Figure II-7 : Schéma de principe simplifié du KFM, le mode « lift ».	56
Figure II-8 : Schéma représentant l'existence de capacités parallèles parasites.	60
Figure II-9 : Cartographies de la topographie AFM (a) et du potentiel de surface KFM (b) du couple aluminium pur / cuivre pur et profils associés.	62
Figure II-10 : Représentation schématique de l'impédance électrochimique.	66
Figure II-11 : Vue générale (a) et observation in situ du système de mesure d'impédance électrochimique locale.	68
Figure III-1 : Représentation de la structure granulaire de l'alliage 2024 étudié. Observation en microscopie optique en lumière polarisée des différentes faces de l'alliage 2024 ayant subi une attaque électrolytique à l'acide tétrafluoroborique.....	74
Figure III-2 : Observation en microscopie optique de l'alliage 2024 poli à la pâte diamantée ($\frac{1}{4}$ μm). Observation de deux types de particules intermétalliques grossières Al_2CuMg et Al-Cu-Mn-Fe	76
Figure III-3 : Micrographies MEB de l'alliage 2024 poli. Observation de deux types d'intermétalliques. (a) Vue générale des particules de type Al-Cu-Mn-Fe (groupe noté 1) et Al_2CuMg (groupe noté 2), (b) agrandissement sur une particule de type Al-Cu-Mn-Fe et (c) agrandissement sur plusieurs particules de phase $\text{S-Al}_2\text{CuMg}$	77
Figure III-4 : Micrographie MET de l'alliage 2024, observation de particules riches en cuivre et manganèse (dispersoïdes).	77
Figure III-5 : Micrographie MET d'un joint de grain de l'alliage 2024.	78

Figure III-6 : Simulation de type Monte Carlo du libre parcours moyen des électrons primaires dans la phase S-Al ₂ CuMg (en rouge) et dans l'aluminium (en bleu) pour une tension d'accélération de 15 keV.	79
Figure III-7 : Spectre EDS d'une des particules de phase S analysées.	80
Figure III-8 : Micrographie optique (a) et MEB (b) de l'alliage 2024, distinction entre particules de phase θ -Al ₂ Cu (1) et de phase S-Al ₂ CuMg (2).	80
Figure III-9 : Distribution de la taille des particules, réalisée sur 300 particules de phase S.	82
Figure III-10 : Image MEB de l'alliage 2024 poli (a) et image correspondante après traitement d'analyse d'images (b).	83
Figure III-11 : Courbes de polarisation de l'alliage 2024-T351 en milieu NaCl 10 ⁻¹ M (●) et Na ₂ SO ₄ 10 ⁻¹ M (■), vitesse de balayage v _b =1 V/h.	85
Figure III-12 : Micrographies optiques de l'alliage 2024 après les courbes de polarisation présentées sur la Figure III-11 en milieu NaCl 10 ⁻¹ M (a et b) et en milieu Na ₂ SO ₄ 10 ⁻¹ M (c).	86
Figure III-13 : Micrographies optiques de l'alliage 2024 avant et après 15 min. d'immersion dans le milieu NaCl x M. x=1 (a), x=10 ⁻¹ (b), x=10 ⁻³ (c), x=10 ⁻⁴ (d).	87
Figure III-14 : Courbes de polarisation de l'alliage 2024 en milieu NaCl 10 ⁻¹ M (●), Na ₂ SO ₄ 10 ⁻² M + NaCl 10 ⁻³ M (■) et Na ₂ SO ₄ 10 ⁻¹ M + NaCl 10 ⁻³ M (▲).	88
Figure III-15 : Topographie AFM de l'alliage 2024 poli à la pâte diamantée ¼ µm avec l'eau (a), l'éthanol (b) ou l'éther de pétrole, LPS4 ESCIL [®] (c) comme lubrifiant. ..	89
Figure III-16 : Micrographies optiques de l'alliage 2024 poli à la pâte diamantée (¼ µm) avec de l'eau désionisée (a), puis rincé pendant 30 s à l'eau désionisée (b). ...	90
Figure III-17 : Courbes de polarisation de l'alliage 2024 en milieu Na ₂ SO ₄ 10 ⁻¹ M et NaCl 10 ⁻³ M, avec comme lubrifiant de l'eau (●), de l'éthanol (■) et de l'éther de pétrole « LPS4, ESCIL » (▲).	91
Figure III-18 : Observation au microscope optique (a), huit particules de phase S sont désignées de 1 à 8. Image AFM en topographie des particules 1 à 3 et profil (b) et image AFM en topographie des particules 4 à 8 et profil (c) de l'alliage 2024 poli.	93

Figure III-19 : Zone observée en Figure III-18 de l'alliage 2024 après 1 h d'immersion dans une solution de Na_2SO_4 10^{-1} M et NaCl 10^{-3} M. Image MEB (a), image AFM en topographie des particules 1 à 3 et profil (b) et des particules 4 à 8 et profil (c).....	94
Figure III-20 : Profondeur moyenne de dissolution de particules de phase S de trois échantillons d'alliage 2024 après 2 h d'immersion dans une solution de Na_2SO_4 10^{-1} M et NaCl 10^{-3} M au potentiel de corrosion. Les trois échantillons similaires d'alliage 2024 sont notés A, B et C.	96
Figure III-21 : Observation AFM-KFM de l'alliage 2024 poli. Image en topographie (a) et cartographie de potentiel et profils (b). Quatre particules de phase S sont désignées de 1 à 4.	98
Figure III-22 : Zone observée en Figure III-21 de l'alliage 2024 après 1 h d'immersion dans une solution de Na_2SO_4 10^{-1} M et NaCl 10^{-3} M. Image MEB (a), AFM en topographie (b) et cartographie de potentiel ainsi que les profils des particules 1 à 2 et 3 à 4 (c).	99
Figure III-23 : Observation AFM-KFM de l'alliage 2024 poli. Topographie (a) et cartographie de potentiel (b). Cinq particules de phase S sont notées de 1 à 5 et trois particules autres que de phase S sont désignées par les lettres « a », « b » et « c ».....	101
Figure III-24 : Zone observée en Figure III-23 de l'alliage 2024 après 90 min. d'immersion dans une solution de Na_2SO_4 10^{-1} M et NaCl 10^{-3} M. Topographie (a), cartographie de potentiel (b) et cartographies SIMS de composition chimique (c).....	102
Figure III-25 : Zone observée en Figure III-23 de l'alliage 2024 après abrasion SIMS d'environ 300 nm de matière. Topographie (a), cartographie de potentiel (b) et cartographies SIMS de composition chimique (c).	103
Figure III-26 : Distribution du potentiel de surface (par rapport à la matrice) de particules de phase S issues de différents échantillons d'alliage 2024 polis (a) et après 1 h d'immersion dans une solution de Na_2SO_4 10^{-1} M et de NaCl 10^{-3} M (b).	104
Figure III-27 : Image MEB (a), AFM en topographie (b) et cartographie de potentiel de surface KFM (c) de particules de phase S- Al_2CuMg et θ - Al_2Cu	105

Figure III-28 : Variation du potentiel de surface de particules de phase S avec l'immersion.	107
Figure III-29 : Composition chimique locale des particules de phase S exprimée en teneur en Cu (a), Al (b) et Mg (c) en fonction de la profondeur de dissolution locale après 1 h d'immersion dans une solution de Na_2SO_4 10^{-1} M et de NaCl 10^{-3} M (pour trois échantillons A, B et C). Le point noir sur les trois graphes représente la teneur en cuivre, aluminium ou magnésium d'une particule de phase S non corrodée.	108
Figure III-30 : Observation AFM-KFM de l'alliage 2024 poli (a et b) et après 90 min. d'immersion dans la solution de Na_2SO_4 10^{-1} M et NaCl 10^{-3} M (c et d) et cartographie SIMS de composition chimique de l'alliage 2024 après 90 min. d'immersion dans la solution de Na_2SO_4 10^{-1} M et NaCl 10^{-3} M (e). Cinq particules de phase S sont désignées de 1 à 5.	110
Figure III-31 : Zone observée en Figure III-30 de l'alliage 2024 après une abrasion SIMS équivalente à 30 nm de matière retirée. Image en topographie (a) et cartographie de potentiel (b) et cartographie SIMS de composition chimique (c).	111
Figure III-32 : Profils de potentiel de surface de la particule 2, indiqués par des traits en pointillés sur les Figure III-30(b) et (d) et sur la Figure III-31(b) .	112
Figure III-33 : Images MEB de l'alliage 2024 avant immersion (a) et après 30 min. d'immersion dans une solution de Na_2SO_4 10^{-1} M et NaCl 10^{-3} M (b).	113
Figure III-34 : Spectres EDS repérés en Figure III-33 et réalisés dans deux parties (a) α et (b) β , d'une même particule de phase S, avant (α_0 et β_0) et après (α_t et β_t) immersion.	114
Figure III-35 : Images MEB avec une inclinaison de 70° (a) et sans inclinaison (b), d'une particule de phase S de l'alliage 2024 après 90 min. d'immersion dans la solution de Na_2SO_4 10^{-1} M et NaCl 10^{-3} M. (Particule 4 sur la Figure III-25).	115
Figure III-36 : Schéma en coupe du mécanisme et des processus associés à la dissolution des particules de phase S de l'alliage 2024-T351 au potentiel de corrosion en milieu sulfate et chlorure.	116

Figure III-37 : Déviation ε du potentiel de surface mesuré pour chacune des 150 particules avant immersion par rapport à la moyenne des potentiels de surface.	118
Figure IV-1 : Schéma l'électrode Al/Mg, $R_1=3.15$ mm et $R_2=10$ mm.	124
Figure IV-2 : Micrographie MEB de l'interface Al/Mg du couple modèle avant essai de corrosion, à faible grossissement (a) et à plus fort grossissement avec inclinaison de l'échantillon à 70° (b).....	124
Figure IV-3 : Micrographies optiques in situ du couple Al/Mg immergé dans une solution de Na_2SO_4 10^{-3} M obtenue en fonction du temps d'immersion.	126
Figure IV-4 : Micrographies optiques après 24 h d'immersion réalisées in situ (a) et ex situ après avoir enlevé les produits de corrosion (b).	127
Figure IV-5 : Micrographies optiques in situ du couple Al/Mg après 1 h (a) et 2 h (b) d'immersion dans la solution Na_2SO_4 10^{-3} M.	127
Figure IV-6 : Micrographies MEB du couple Al/Mg après 24 h d'immersion dans la solution de Na_2SO_4 10^{-3} M.	128
Figure IV-7 : Courbes de polarisation cathodique expérimentale et simulée pour l'aluminium pur en milieu Na_2SO_4 10^{-3} M, vitesse de balayage $v_b=250\text{mV/h}$	131
Figure IV-8 : Suivi de potentiels libres (a) et courbes de polarisation anodique et cathodique du magnésium pur dans le milieu Na_2SO_4 10^{-3} M, vitesse de balayage $v_b=250\text{mV/h}$ (b).	132
Figure IV-9 : Cartographie du champ de potentiel (V_{ENH}), calculée pour le couple Al/Mg dans un électrolyte de conductivité égale à $5 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$	133
Figure IV-10 : Répartition du potentiel pour le couple Al/Mg, calculée pour différentes valeurs de conductivité, à la surface du couple (a) et à $500 \mu\text{m}$ de la surface (b).	134
Figure IV-11 : Distribution du courant normal (a) et radial (b) à la surface de l'électrode Al/Mg pour différentes valeurs de conductivité.	135
Figure IV-12 : Photographies du couple Al/Mg après quelques minutes d'immersion (a) et après 1h30 d'immersion en milieu Na_2SO_4 10^{-3} M en présence de bleu de bromothymol (b).	136

Figure IV-13 : Distribution des courants normaux (a) et radiaux (b) à une distance de 500 μm de la surface de l'électrode Al/Mg pour différentes valeurs de conductivité.	138
Figure IV-14 : Cartographies de l'admittance du couple Al/Mg réalisées à $E_{\text{corr}} = -1,85 \text{ V}_{\text{ESS}}$, à la fréquence de 1 Hz, en milieu $\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ } 10^{-3} \text{ M}$.	139
Figure IV-15 : Positionnement de la sonde à la surface du couple Al/Mg pour les mesures d'impédance locale. Immersion dans une solution de $\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ } 10^{-3} \text{ M}$.	140
Figure IV-16 : Spectres d'impédance locale réalisés sur la partie magnésium après 1 h (a) et 8 h (b) d'immersion dans la solution de $\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ } 10^{-3} \text{ M}$.	141
Figure IV-17 : Spectres d'impédance locale sur la partie aluminium après 1 h (a) et 8 h (b) d'immersion dans la solution de $\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ } 10^{-3} \text{ M}$.	142
Figure IV-18 : Agrandissement des graphes de la Figure IV-17(a) .	143
Figure IV-19 : Schéma du dépôt du couple d'alliage modèle Al-Cu/Al-Cu-Mg.	146
Figure IV-20 : Diffractogrammes des alliages modèles Al-2,8 %at.Cu (a) et Al-25 %at.Cu-25 %at.Mg (b).	148
Figure IV-21 : Micrographie MET du dépôt Al-Cu (a) et cliché de diffraction électronique expérimental selon l'axe de zone [1,0,1] (b).	149
Figure IV-22 : Diagramme de phase de l'alliage binaire Al-Cu à l'équilibre [Idrac05].	150
Figure IV-23 : Micrographie MET du dépôt Al-Cu-Mg (a), agrandissement sur la zone analysée (b) et cliché de diffraction électronique (c).	152
Figure IV-24 : Courbes de polarisation de l'aluminium pur en milieu $\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,1 \text{ M}$ (---) et de l'alliage modèle Al-Cu en milieu $\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,1 \text{ M} + \text{NaCl } x \text{ M}$ avec $x = 0$ (●), 10^{-3} (■), 10^{-2} (▲), $5 \cdot 10^{-2}$ (Δ). Vitesse de balayage $v_b = 1 \text{ V/h}$, température 25°C .	154
Figure IV-25 : Courbes de polarisation de l'aluminium pur en milieu $\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,1 \text{ M}$ (---) et de l'alliage modèle Al-Cu-Mg en milieu $\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,1 \text{ M} + \text{NaCl } x \text{ M}$ avec $x = 0$ (●), 10^{-3} (■), 10^{-2} (▲), $5 \cdot 10^{-2}$ (Δ). Vitesse de balayage $v_b = 1 \text{ V/h}$, température 25°C .	155
Figure IV-26 : Courbes de polarisation de l'alliage 2024 (---), des alliages modèles Al-Cu (●) et Al-Cu-Mg (■) en milieu $\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,1 \text{ M}$ (a) et des alliages modèles Al-Cu	

(●) et Al-Cu-Mg (■) en milieu Na_2SO_4 0,1 M + NaCl x M avec x = 10^{-3} (b), 10^{-2} (c), $5 \cdot 10^{-2}$ (d). Vitesse de balayage $v_b = 1 \text{ V/h}$, température 25°C	157
Figure IV-27 : Suivi du potentiel libre des alliages modèles Al-Cu (●), Al-Cu-Mg (■) et du couple des deux alliages modèles Al-Cu et Al-Cu-Mg en milieu Na_2SO_4 10^{-3} M, température 25°C	159
Figure IV-28 : Positionnement de la sonde à la surface du couple Al-Cu-Mg/Al-Cu pour les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique locale. Immersion dans la solution Na_2SO_4 10^{-3} M.	160
Figure IV-29 : Spectres d'impédance locale en représentation de Nyquist réalisés sur la partie Al-Cu-Mg (a et b) et Al-Cu (c et d) du couple Al-Cu-Mg/Al-Cu après 1 h 30 d'immersion dans la solution Na_2SO_4 10^{-3} M, pour différentes positions de la sonde. Les spectres réalisés sur les alliages individuels après 2 h 30 d'immersion dans la même solution ont été superposés pour comparaison. Gamme de fréquence : 3 kHz – 100 mHz. Agrandissement sur la partie haute fréquence (b et d).	161
Figure IV-30 : Spectres d'impédance locale en représentation de Bode réalisés sur chaque partie du couple Al-Cu-Mg/Al-Cu après 1 h 30 et 8 h d'immersion dans la solution Na_2SO_4 10^{-3} M.	163
Figure IV-31 : Micrographies optiques du couple d'alliage modèle Al-Cu-Mg/Al-Cu après 10 h d'immersion dans la solution Na_2SO_4 10^{-3} M.	165
Figure IV-32 : Agrandissement de la zone encadrée sur la Figure IV-31 . Micrographie optique (a), MEB (b) et analyses EDS (c) réalisées sur la partie Al-Cu-Mg comme repéré sur la figure (b).	166

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Désignation des alliages de corroyage [Vargel99].	8
Tableau I-2 : Quelques propriétés mécaniques de l'alliage 2017 et 2024 non recristallisés [Develay92]	17
Tableau I-3 : Composition chimique nominale de l'alliage 2024 (norme EN)	17
Tableau I-4 : Distribution des particules intermétalliques de l'alliage 2024 d'après leur nature chimique [Buchheit97]	19
Tableau III-1 : Composition nominale de l'alliage 2024-T351 étudié.	73
Tableau III-2 : Taille des grains de l'alliage 2024-T351, suivant les trois directions caractéristiques de la tôle laminée.	75
Tableau III-3 : Composition moyenne calculée sur vingt particules de phase S de l'alliage 2024 à l'état poli et composition stœchiométrique.	80
Tableau III-4 : Composition moyenne calculée sur deux particules de phase θ -Al ₂ Cu de l'alliage 2024 à l'état poli et composition théorique de la phase θ -Al ₂ Cu.	81
Tableau III-5 : Valeurs calculées par analyse de dix images MEB représentant une surface totale de 10 mm ² environ. La densité, la surface moyenne, l'écart type et la fraction surfacique de particules sont présentés.	83
Tableau III-6 : Mesures AFM de rugosité, réalisées sur dix surfaces de 100 μ m ² chacune, pour chaque type de préparation (l'eau, l'éthanol et l'éther de pétrole comme lubrifiant de polissage mécanique).	90
Tableau III-7 : Valeurs des profondeurs moyennes de dissolution.	96
Tableau III-8 : Différences de potentiel de surface et stades de corrosion après immersion.	100
Tableau III-9 : Résultats statistiques sur les valeurs de potentiels.	105

Tableau IV-1 : Paramètres de dépôts par pulvérisation cathodique.	147
Tableau IV-2 : Teneurs en aluminium et cuivre du dépôt Al-Cu au niveau de l'interface dépôt / substrat (points 1 à 5, repérés sur la Figure IV-21).	149
Tableau IV-3 : Teneurs en aluminium et cuivre du dépôt Al-Cu au niveau des points de 6 à 13 repérés sur la Figure IV-21	149
Tableau IV-4 : Distances réticulaires expérimentales (Figure IV-21) et théoriques (d'après le logiciel « Carine »).	151
Tableau IV-5 : Teneurs en aluminium, cuivre et magnésium du dépôt Al-Cu-Mg au niveau de points repérés sur la Figure IV-23	152
Tableau IV-6 : Valeurs de courant et de potentiel lues sur les courbes de polarisation de l'alliage Al-Cu présentées sur la Figure IV-24	154
Tableau IV-7 : Valeurs de courant et de potentiel mesurées sur les courbes de polarisation de l'alliage Al-Cu-Mg présentées en Figure IV-25	156
Tableau IV-8 : Valeurs de courant et de potentiel mesurées par Blanc et al. pour les alliages Al-Cu-Mg Al-4 %mass.Cu et Al- 50 %mass.Cu- 10 %mass.Mg [Blanc06]..	158

Introduction

La corrosion est un phénomène de dégradation des matériaux (métalliques en général) par l'environnement. Il s'agit donc d'un phénomène qui concerne la plupart des secteurs industriels notamment l'industrie aéronautique, le secteur nucléaire, l'automobile et les industries chimique et pétrochimique. Les enjeux économiques sont donc considérables. La NACE rapporte qu'aux états unis, les coûts directs et indirects de la corrosion ont été estimés à 300 milliards de dollars environ. Dans le contexte de l'allègement des structures pour les secteurs du transport, aérien notamment, les alliages d'aluminium restent une valeur sûre malgré le fait que, ces dernières années, le nombre de travaux de recherche autour des matériaux composites ait fortement progressé. A la différence du dernier Boeing (B787) composé à 50 % de matériaux composites et ne contenant quasiment plus d'alliages d'aluminium, l'Airbus A380 est encore composé à 60 % de ces alliages.

Pour l'industrie aéronautique, les contraintes en termes de résistance mécanique sont prépondérantes. Les alliages d'aluminium utilisés pour ces applications sont majoritairement des alliages de la série 2000 (avec le cuivre comme élément d'alliage principal). L'alliage d'aluminium 2024 est traditionnellement utilisé pour le fuselage des avions civils entre autres applications. Cependant, la microstructure de cet alliage le rend particulièrement sensible à certains phénomènes de corrosion localisée comme la corrosion par piqûres ou la corrosion intergranulaire. Pour ces raisons, cet alliage n'est jamais employé nu mais traité (anodisé, colmaté puis revêtu). Les principales raisons de cette sensibilité à la corrosion localisée de l'alliage 2024 sont liées à la présence de particules intermétalliques de composition et donc de propriétés électrochimiques très différentes de celles de la matrice d'aluminium. Ces différentes phases induisent des phénomènes de microcouplage, bien souvent à l'origine de la corrosion localisée. Les particules intermétalliques de phase $S-Al_2CuMg$ sont reconnues comme jouant un rôle particulier dans la sensibilité à la corrosion de l'alliage 2024. Compréhension et maîtrise de la réactivité de ces particules intermétalliques constitueraient un réel atout en permettant d'anticiper sur les mécanismes d'endommagement et donc de

déterminer plus précisément la durabilité des structures. Cependant, l'échelle nanométrique à laquelle se produisent ces phénomènes limite l'apport des techniques électrochimiques globales quand elles sont utilisées sur les alliages commerciaux.

Ce travail de thèse propose ainsi deux démarches différentes pour étudier la dissolution des particules Al_2CuMg et les phénomènes de couplage galvanique entre ces phases et la matrice d'aluminium adjacente. La première est basée sur une étude multianalytique et locale de la dissolution des particules de phase S dans l'alliage 2024 commercial : dans ce cadre-là, la microscopie à force atomique (AFM) couplée au mode Kelvin (KFM) a été mise en œuvre et les résultats obtenus ont été complétés par des observations en microscopie électronique à balayage (MEB) et des analyses par spectroscopie à sélection énergie (EDS) et par spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS). La deuxième démarche propose d'étudier le comportement électrochimique de systèmes modèles permettant de simuler les phénomènes de couplage galvanique existant au sein de l'alliage 2024. Ici, des méthodes électrochimiques, stationnaires ou non, locales et globales ont été utilisées.

Ce manuscrit de thèse s'articule autour de quatre chapitres. Le premier consiste en une présentation des alliages d'aluminium de la série 2000 et en particulier de l'alliage 2024. Les aspects généraux des mécanismes de corrosion localisée de l'alliage seront présentés ainsi que les principaux mécanismes de dissolution des particules intermétalliques de phase S. Une revue des connaissances concernant d'une part, les méthodes locales utilisées pour l'étude de la corrosion localisée des alliages d'aluminium et d'autre part, les méthodes de simulation des phénomènes de corrosion localisée via des systèmes modèles sera proposée.

Le second chapitre introduit les principales techniques mises en œuvre dans cette étude ainsi que les conditions expérimentales adoptées. Concernant les techniques, un accent particulier sera mis sur deux d'entre elles, la microscopie à force atomique (AFM) couplée au mode Kelvin (KFM) ainsi que la spectroscopie d'impédance électrochimique locale (SIEL).

Le troisième volet de cette étude traitera de l'apport du couplage AFM-KFM pour la compréhension des mécanismes de dissolution des particules intermétalliques de phase S de l'alliage 2024. La réactivité des particules sera étudiée de manière statistique, permettant ainsi d'évaluer le caractère prédictif de la mesure KFM.

Dans un quatrième chapitre, différents systèmes permettant de simuler le comportement des phases métallurgiques présentes dans l'alliage 2024 (matrice d'aluminium

et particules Al_2CuMg) ainsi que le couplage galvanique de ces deux phases métallurgiques seront présentés. Des alliages modèles ainsi qu'un système couplant aluminium pur et magnésium pur seront étudiés par des techniques électrochimiques stationnaires et transitoires comme la SIEL.

Enfin, une synthèse des résultats obtenus ayant été dressée, quelques perspectives de recherches futures seront proposées.

I. Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

I.1	LES ALLIAGES D'ALUMINIUM DE LA SERIE 2000	7
I.1.1	<i>Généralités</i>	7
I.1.2	<i>Microstructure et durcissement structural</i>	9
I.1.3	<i>Corrosion de l'aluminium et de ses alliages</i>	11
I.1.3.1	Principes généraux	11
I.1.3.2	Films d'oxyde d'aluminium.....	12
I.1.3.3	Différentes formes de corrosion localisée.....	13
I.2	L'ALLIAGE D'ALUMINIUM 2024	16
I.2.1	<i>Microstructure et propriétés mécaniques de l'alliage 2024</i>	17
I.2.2	<i>Aspects généraux des mécanismes de corrosion localisée de l'alliage 2024, réactivité des particules intermétalliques</i>	19
I.3	METHODES LOCALES D'ETUDE DE LA CORROSION DES ALLIAGES D'ALUMINIUM.....	22
I.3.1	<i>Introduction</i>	22
I.3.2	<i>Caractérisation électrochimique locale</i>	22
I.3.2.1	Microcellule électrochimique à capillaire.....	23
I.3.2.2	Microélectrode à pH	24
I.3.2.3	Microscope électrochimique (SECM)	24
I.3.2.4	Technique de l'électrode vibrante (SVET)	25
I.3.2.5	Spectroscopie d'impédance électrochimique locale (SIEL)	25
I.3.3	<i>Caractérisation morphologique locale</i>	26
I.3.3.1	Microscopie laser confocale (CLSM)	26
I.3.3.2	Microscopie optique en champ proche (SNOM)	27
I.3.3.3	Microscopie à force atomique (AFM)	27
I.3.4	<i>Analyse chimique de surface</i>	28
I.3.5	<i>Techniques permettant le couplage des méthodes</i>	28
I.3.5.1	Couplage AFM-SECM	28
I.3.5.2	AFM en mode Kelvin, (SKPFM ou KFM)	29
I.4	SIMULATION DES PHENOMENES DE CORROSION LOCALISEE : LES SYSTEMES MODELES..	
	32

<i>I.4.1</i>	<i>Systèmes permettant la simulation de phases individuelles.....</i>	<i>33</i>
I.4.1.1	Alliages modèles massifs.....	33
I.4.1.2	Alliages modèles en couche mince	34
I.4.1.2.1	Alliages binaires Al-Cu	34
I.4.1.2.2	Alliages ternaires Al-Cu-Mg	36
<i>I.4.2</i>	<i>Systèmes permettant la simulation du couplage galvanique</i>	<i>36</i>
I.4.2.1	Couplage galvanique classique	36
I.4.2.2	Couplage galvanique avec contact physique	37
I.5	SYNTHESE DU CHAPITRE 1 ET OBJECTIFS DE L'ETUDE.....	38

Même si, à l'heure actuelle, l'industrie aéronautique lance de nombreux travaux de recherche autour des matériaux composites, les alliages métalliques et notamment les alliages d'aluminium, restent incontournables. Dans l'objectif de réaliser de nouveaux alliages répondant à des critères de durabilité toujours plus drastiques, une compréhension approfondie des mécanismes d'endommagement est indispensable. Les alliages d'aluminium de la série 2000 sont largement utilisés pour des applications mécaniques, l'alliage 2024 étant un des précurseurs pour les applications aéronautiques. La microstructure de cet alliage sera détaillée, ainsi que les aspects généraux concernant sa sensibilité à la corrosion localisée. Les techniques électrochimiques classiques permettent d'avoir accès au comportement global du matériau. Elles restent cependant relativement limitées quant à la dissociation des phénomènes locaux associés à la corrosion. Les études concernant ces phénomènes semblent à la fois s'orienter vers des techniques de caractérisation électrochimique et morphologique avec une résolution de plus en plus haute, mais aussi vers l'étude de matériaux modèles permettant d'isoler et de simuler un ou plusieurs phénomènes associés à la corrosion localisée tels que les phénomènes de microcouplage galvanique.

Ce chapitre présente donc les alliages d'aluminium et l'alliage 2024 en particulier, avant de détailler les principales techniques d'étude de la corrosion localisée ainsi que les moyens mis en œuvre de manière à simuler les phénomènes de microcouplage galvanique au sein de l'alliage 2024.

I.1 Les alliages d'aluminium de la série 2000

I.1.1 Généralités

L'aluminium est présent en grande quantité dans la croûte terrestre, avec une masse de minerai représentant 8% de la masse de cette dernière. Cependant, il a fallu attendre la généralisation de l'électricité pour voir la production d'aluminium se développer réellement. En effet, les procédés d'électrolyse de l'alumine, issue de la bauxite, sont relativement coûteux en énergie. A l'heure actuelle, l'aluminium est utilisé dans de nombreux secteurs comme les transports, l'emballage, la construction ou encore les biens de consommation. Sa généralisation vient des propriétés remarquables du métal mais aussi de la variété de ses alliages. Sans être exhaustif, quelques unes de ses propriétés peuvent tout de même être rappelées. Sa masse volumique est de 2700 kg/m^3 , il est donc environ 3 fois plus léger que

l'acier. Il possède une bonne conductivité électrique (environ deux tiers de celle du cuivre), et peut donc être utilisé comme câblage électrique aérien. L'aluminium et ses alliages, suivant leur composition, ont une bonne conductivité thermique (60% de celle du cuivre). Cette propriété est mise à profit par les équipementiers de l'automobile pour les échangeurs thermiques. Enfin, une autre propriété remarquable, qui lui vaut certainement son renom avec sa légèreté, est sa tenue à la corrosion dans son état pur ou faiblement allié. Cette propriété lui vient des caractéristiques de l'oxyde d'aluminium, l'alumine. Cet oxyde est l'un des plus stables (son enthalpie de formation est très négative contrairement à celle de l'oxyde de fer), il se forme donc quasi instantanément. De plus l'alumine forme une couche compacte et peu conductrice, jouant le rôle de véritable protecteur du métal contre la corrosion. La résistance à la corrosion est cependant très dépendante du type d'alliage (voir paragraphe I.1.3).

Il existe huit systèmes d'alliages dits de corroyage par opposition aux alliages de moulage en raison des produits ou demi-produits (tôle, barre...) obtenus par déformation. Ils sont désignés de 1000 à 8000, le premier chiffre étant associé à un élément d'alliage, comme on peut le voir dans le Tableau I-1.

Tableau I-1 : Désignation des alliages de corroyage [Vargel99].

	Durcissement par écrouissage				Durcissement structural			
Famille	1000	3000	5000	8000	2000	4000	6000	7000
Eléments d'alliage	Aucun	Mn	Mg	autres (Si+Fe)	Cu	Si	Mg+Si	Zn+Mg
Etendue de la teneur (%mass.)	∅	0,5-1,5	0,5-5	Si : 0,3-1 Fe : 0,6-2	2-6	0,8-1,7	Mg : 0,5-1,5 Si : 0,5-1,5	Zn : 5-7 Mg : 1-2
Eléments d'addition	Cu	Mg, Cu	Mn, Cu	divers	Si, Mg		Cu, Cr	Cu
Résistance mécanique R_m (MPa)	50-160	100-240	100-340	130-190	300-480	150-400	200-320	310-600

Les éléments d'alliage (de teneurs pondérales de 1 à 7%) donnent les propriétés générales de l'alliage communes au sein de chaque famille d'alliage. Des éléments supplémentaires « d'addition » sont utilisés, dans des teneurs moindres, de manière à donner de nouvelles propriétés ou à en renforcer certaines.

Les alliages aluminium-cuivre (de la série 2000) sont des alliages à durcissement structural par opposition aux alliages à durcissement par écrouissage. Le cuivre donne, de

manière générale, une bonne résistance mécanique, caractéristique de cette série d'alliage. Ces propriétés mécaniques viennent d'une microstructure particulière, obtenue par traitements thermomécaniques. Ce sont ces traitements thermomécaniques qui définissent donc d'une certaine manière les propriétés notamment mécaniques, des alliages de la série 2000.

I.1.2 Microstructure et durcissement structural

Le principe du durcissement structural est basé sur la précipitation, c'est-à-dire la diminution de la solubilité d'éléments d'alliage avec la température. L'élément d'alliage cuivre est ajouté en teneur de l'ordre de 2 à 6% massique. Il permet, lors des processus thermomécaniques, la précipitation de phases appelées phases durcissantes, à l'origine des bonnes propriétés mécaniques des alliages de cette série. Le phénomène de « durcissement structural », découvert en 1906 par Wilm [Wilm11] dans le cas des alliages légers, a abouti au premier alliage industriel, le *Duralumin* en 1916 (l'alliage 2017 A). Il existe de nombreux protocoles de traitement thermique, désigné par la lettre T dans la nomenclature des alliages (T1 à T8). Ce n'est donc pas un protocole particulier qui sera décrit ici mais certaines grandes étapes pouvant être suivies lors d'un traitement thermique :

➤ **La mise en solution** consiste à porter l'alliage à une température supérieure à la température de solvus de manière à ce que tous les atomes de soluté (éléments d'alliages et d'addition) se retrouvent en solution. La température de mise en solution est généralement comprise entre 400 et 550°C.

➤ **La trempe** est un refroidissement suffisamment rapide après mise en solution, de manière à empêcher la décomposition de la solution solide en précipités d'équilibre grossiers. Une solution solide sursaturée dite de « substitution » est ainsi obtenue, dans laquelle les atomes de soluté sont positionnés aux nœuds du réseau CFC de l'aluminium.

➤ **La maturation** ou vieillissement naturel est le maintien, après la trempe, à température ambiante ou inférieure. Cette étape permet une décomposition lente de la solution solide sursaturée et la formation de petits amas d'atomes de soluté, les zones de « Guinier-Preston » ou GP. L'étape de maturation peut s'accompagner d'un écrouissage (ou traction contrôlée) de 1 à 2% de déformation du matériau de manière à relaxer les contraintes et à augmenter la densité de lacunes par déformation plastique et donc à augmenter la densité des sites de germination des précipités durcissants.

➤ **Le revenu** est un chauffage ultérieur à des températures inférieures aux températures de mise en solution, typiquement de l'ordre de 100 à 200°C. Cette étape permet d'accélérer les phénomènes de décomposition de la solution solide sursaturée et donc la précipitation, responsable du durcissement de l'alliage.

Le traitement thermique qui sera appliqué à l'alliage commercial étudié correspond à l'état T351, défini par une mise en solution, une trempe à l'eau de température inférieure à 40°C et d'une maturation à l'ambiante accompagnée d'une déformation par traction contrôlée de 1,5 à 3%. Les traitements thermomécaniques aboutissent à une microstructure complexe composée de nombreux intermétalliques. Il est possible de les classer en trois catégories [Dubost91] :

➤ **Les précipités durcissants** ont une taille allant du nanomètre jusqu'à plusieurs centaines de nanomètres. Ils sont formés lors de la trempe ou de manière contrôlée lors de la maturation ou du revenu. Il s'agit des amas d'atomes décrits précédemment ou de phases métastables issues de leur précipitation. Les mécanismes de durcissement structural sont complexes mais il est possible de retenir que ces précipités jouent le rôle de frein dans le mouvement des dislocations, en partie responsables de la déformation plastique. Ces phases doivent donc être cohérentes ou semi-cohérentes avec la matrice.

➤ **Les dispersoïdes** sont de taille variant de vingt à quelques centaines de nanomètres, et se forment par précipitation à l'état solide. Ils ne peuvent pas être complètement dissous après leur formation. Ils ne sont pas cohérents avec la matrice et ne participent donc pas directement au durcissement structural.

➤ **Les particules intermétalliques sont dites « grossières »** lorsque leur taille dépasse des dimensions de l'ordre du micromètre. Elles peuvent atteindre des tailles de l'ordre de la vingtaine de micromètres et ne participent donc pas au durcissement de l'alliage. Elles jouent en revanche un rôle important dans la sensibilité à la corrosion localisée. Il s'agit soit de phases ordonnées (composés définis, Al_2Cu , Al_2CuMg , Al_2CuLi pour les alliages de la série 2000 ou MgZn_2 pour ceux de la série 7000) soit de particules issues d'une décomposition eutectoïde ($\text{Al}(\text{Cu},\text{Mn},\text{Fe})$ ou bien d'autres) et donc de composition en générale non homogène.

I.1.3 Corrosion de l'aluminium et de ses alliages

I.1.3.1 PRINCIPES GENERAUX

La corrosion est un processus interfacial, de manière générale entre un métal et son environnement. La corrosion aqueuse met en jeu des réactions hétérogènes entre le métal et l'électrolyte en contact avec celui-ci. Il s'agit dans la plupart des cas de processus électrochimiques. Le potentiel standard de l'aluminium est très électronégatif. Il vaut -1.66 V/ENH (Volt par rapport à l'électrode normale à hydrogène). Il s'agit donc d'un des métaux les plus faciles à oxyder. En contact avec un environnement oxydant tel que l'air ou l'eau, l'oxyde d'aluminium se forme de manière quasi instantanée. Cet oxyde étant très stable (compact et peu conducteur), il fait de l'aluminium un métal très peu sensible à la corrosion généralisée. Le diagramme de Pourbaix ou diagramme d'équilibre potentiel-pH (**Figure I-1**), donne une information sur l'état d'équilibre de l'aluminium dans l'eau chimiquement pure à 25°C en fonction du pH et de son potentiel.

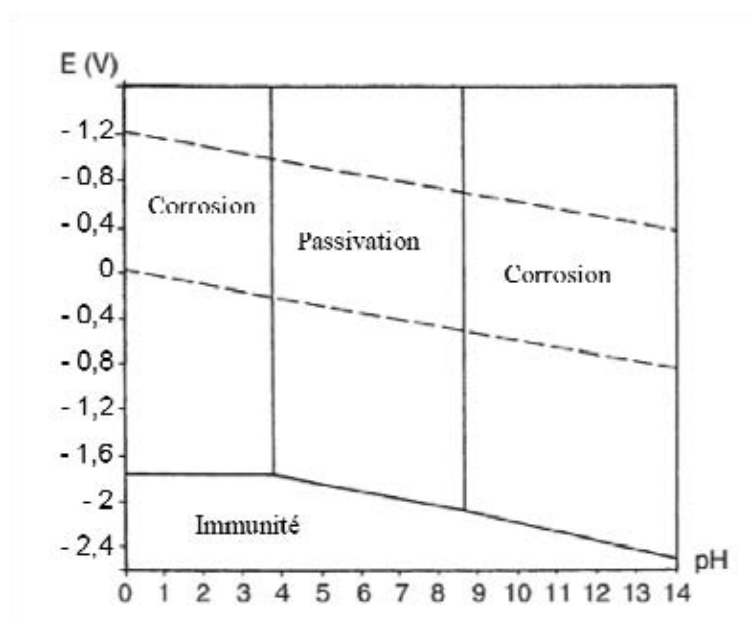
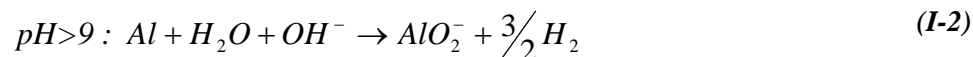
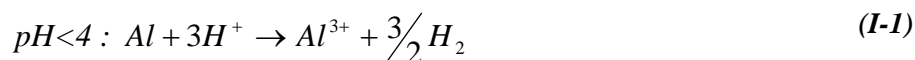


Figure I-1 : Diagramme de Pourbaix du système $\text{Al-H}_2\text{O}$ à 25°C dans les cas d'une passivation par l'hydrargilite ($\text{Al}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$) [Deltombe56]
L'échelle de potentiel est graduée en Volt par rapport à l'électrode normale à hydrogène.

Il apparaît quatre domaines définissant trois états possibles de l'aluminium dans l'eau à 25°C :

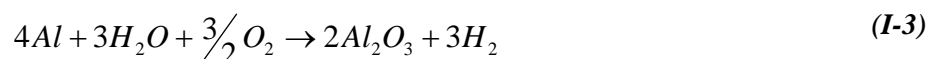
➤ La corrosion ou dissolution de l'aluminium, correspondant à un degré d'oxydation +III. Ce domaine est défini pour des valeurs de pH inférieures à 4 et supérieures

à 9. L'importante concentration en H^+ ou en OH^- permet respectivement les réactions électrochimiques **(I-1)** et **(I-2)** :



La concentration en espèces dissoutes est par définition supérieure à 10^{-6} M.

➤ Le domaine de passivation est compris entre les pH 4 et 9, et est déterminé par la stabilité de l'oxyde ou hydroxyde d'aluminium au degré d'oxydation +III. Les faibles concentrations en H^+ et OH^- ne permettant pas les réactions **(I-1)** et **(I-2)**, la formation du film d'oxyde est la réaction prédominante :



La concentration en espèces dissoutes est par définition inférieure à 10^{-6} M.

➤ L'immunité est le domaine de stabilité de l'aluminium au degré d'oxydation zéro. Il correspond à des potentiels très négatifs, qu'il n'est pas possible d'atteindre en solution aqueuse. La concentration en espèces dissoutes est par définition inférieure à 10^{-6} M.

Les diagrammes de Pourbaix ne tiennent compte que des équilibres thermodynamiques et en aucun cas des aspects cinétiques. Ils ne rendent donc pas compte des vitesses de corrosion.

I.1.3.2 FILMS D'OXYDE D'ALUMINIUM

L'aluminium est un métal actif qui se recouvre en quelques millisecondes de son oxyde [Vargel99]. Cette première couche correspond, comme il est représenté en **Figure I-2**, à la couche dite barrière pour ses propriétés peu conductrices (semi-conducteur de gap 3 eV). Il s'agit de la forme native, alumine corindon de formule chimique Al_2O_3 , formée à l'air et non hydratée. D'après la réaction II.3, c'est la réduction de l'oxygène dissout qui favorise la croissance de ce film d'oxyde. Une deuxième couche peut donc se former « au dessus » de la précédente ; elle correspond à une couche d'oxyde hydratée. L'hydratation par une molécule d'eau correspond à la boehmite ($Al_2O_3 \cdot H_2O$). La bayerite et hydrargillite (ou gibbsite), sont elles trihydratées ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$) et correspondent aux formes les plus stables en solution aqueuse [Pourbaix63].

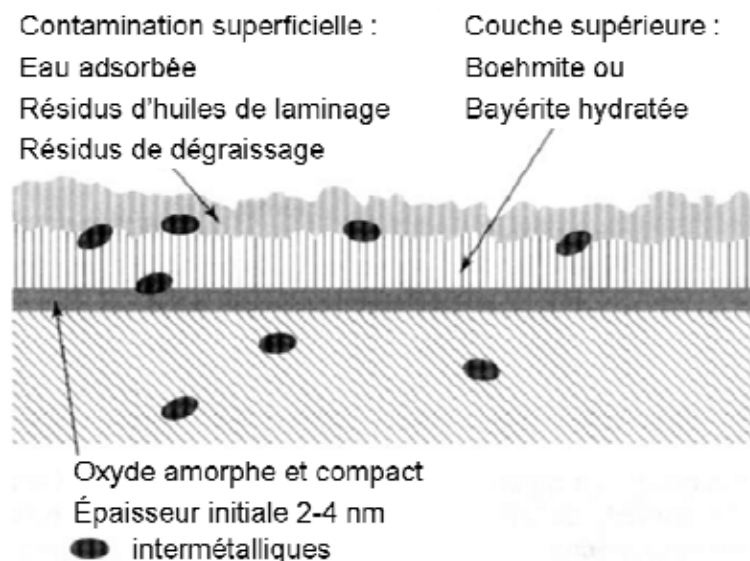


Figure I-2 : Couches et adsorption sur le film d'oxyde d'aluminium [Dunlop96].

Le comportement électrochimique de l'aluminium est donc lié à celui de son oxyde et notamment à sa stabilité. Il en va de même pour les alliages d'aluminium, dont le film d'oxyde peut présenter certaines hétérogénéités induites ou non par les éléments d'alliages. Dans les domaines de pH inférieurs à 4 et supérieurs à 9, on parle de corrosion généralisée ou uniforme, qui se caractérise par une perte uniforme d'épaisseur sur toute la surface. En revanche, dans le domaine de pH compris entre 4 et 9, dit de passivation, l'expérience montre que l'aluminium et notamment ses alliages peuvent subir une autre forme de corrosion dite « localisée ».

I.1.3.3 DIFFERENTES FORMES DE CORROSION LOCALISEE

La corrosion est dite localisée lorsque les zones cathodiques et anodiques sont physiquement séparées, ce qui n'est pas le cas pour la corrosion généralisée. Elle peut être induite par des hétérogénéités de microstructure du matériau, par certaines espèces agressives présentes dans le milieu électrolytique ou encore par des phénomènes de dépôts ou de confinement de l'électrolyte à la surface du matériau. Sont exposées ici les principales formes de corrosion localisée, à l'origine de la majorité des cas.

➤ **La corrosion galvanique** est une forme de corrosion localisée dans la zone de contact entre deux matériaux de potentiels électrochimiques différents. Ce phénomène, pour survenir, nécessite outre un contact électrique entre les deux matériaux (courant électronique), un contact électrolytique (courant ionique). Ceci peut être observé par mise en contact de

l'aluminium avec un métal plus noble comme l'acier par exemple, au sein d'un électrolyte ou atmosphère humide. C'est aussi le cas en général des alliages, contenant des phases intermétalliques de potentiel électrochimique différent de celui de la matrice. On parle alors de phénomènes de microcouplage galvanique. La corrosion galvanique provoque la dissolution accélérée de l'élément le moins noble du couple, par polarisation anodique de ce dernier.

➤ **La corrosion par piqûres** des métaux passivables est déclenchée par la présence d'ions halogénures associés à des espèces oxydantes telles que les protons ou l'oxygène dissous de la solution. Elle a été décrite comme un mécanisme en dix étapes [Reboul96]. La **Figure I-3** est une représentation schématisée de la corrosion par piqûres influencée par une particule intermétallique, siège de la réduction de l'oxygène.

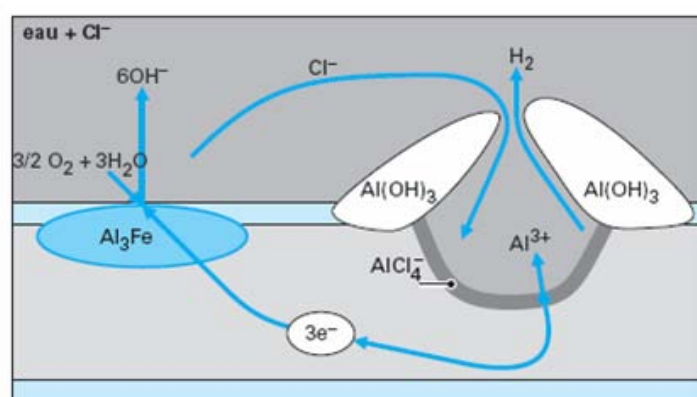


Figure I-3 : Propagation autocatalytique d'une piqûre [Reboul05].

Etape 1 : Adsorption des ions chlorures au niveau des défauts du film d'oxyde puis migration dans le film.

Etape 2 : Réduction du dioxygène dissous et charge de la capacité de double couche.

Etape 3 : Rupture du film aux niveaux de défauts.

Etape 4 : Oxydation de l'aluminium et formation de complexes chlorurés (AlCl_4^-) et hydroxychlorurés ($\text{Al(OH)}_2\text{Cl}$).

Etape 5 : Dissolution des complexes chlorurés et repassivation de la piqûre.

Etape 6 : Enrichissement en chlorure en fond de piqûre et formation d'une couche stable de chlorures, oxychlorures.

Etape 7 : Hydrolyse des chlorures d'aluminium et acidification du fond de la piqure jusqu'à des valeurs de pH inférieures à 3. La réaction peut être simplifiée ainsi :



Etape 8 : Diffusion des ions Al^{3+} depuis le fond de la piqure vers l'ouverture et précipitation en $Al(OH)_3$ au contact du milieu plus alcalin (sur les parois latérales sièges de la réaction cathodique et donc d'une certaine alcalinisation).

Etape 9 : Entretien de la piqure par dissolution de l'aluminium dans la solution acide de chlorure d'aluminium et production d'hydrogène limitant l'accumulation des chlorures et repoussant les produits de corrosion vers l'ouverture de la piqure.

Etape 10 : Repassivation de la piqure par obstruction ou perte de stabilité de la couche de chlorure (retour à l'étape 5).

➤ **La corrosion filiforme** peut être observée pour les matériaux revêtus (protection par peinture) ou recouvert d'un film épais et peu adhérent, comme c'est le cas pour le magnésium par exemple. Elle s'initie au niveau d'un défaut du revêtement et progresse sous forme de filaments. La propagation est due à une hétérogénéité du milieu entre la tête active et la queue inerte d'un filament. Elle est expliquée soit par des processus de dissolution anodique soit de délaminage cathodique.

➤ **La corrosion caverneuse** est due à la formation d'une pile à aération différentielle entre un milieu confiné (appelé « crevasse » ou « caverne ») et la solution extérieure. L'aluminium et en général les alliages d'aluminium sans cuivre sont peu sensibles à la corrosion caverneuse.

➤ **La corrosion intergranulaire** est, au même titre que la corrosion exfoliante et sous contrainte, une forme de corrosion structurale. Ce sont les hétérogénéités de microstructure qui en sont le moteur. En ce qui concerne les alliages de la série 2000, la sensibilité à la corrosion intergranulaire peut être induite par la précipitation aux joints de grains de particules riches en cuivre. Cette précipitation, se faisant à partir des atomes de cuivre de la solution solide, va induire une diminution de la concentration en cuivre de la zone adjacente aux joints de grains. Cette zone est dépourvue en cuivre et a donc un potentiel plus cathodique que les particules riches en cuivre des joints de grains mais aussi plus cathodique que la matrice d'aluminium elle-même. Un couplage galvanique peut donc avoir lieu, et aura donc comme conséquence la dissolution préférentielle et accélérée de cette zone adjacente

aux joints de grains. Cette zone est par ailleurs appelée PFZ (Precipitate Free Zone) ou « dilute free zone ». En effet lors des étapes de précipitation structurale suivant la trempe, cette zone est dépourvue en soluté cuivre et ne sera donc pas le siège de la précipitation durcissante caractéristique de ces alliages.

➤ **La corrosion exfoliante** ou feuilletante peut, dans le cas des alliages d'aluminium de la série 2000, venir dans la continuité de la corrosion intergranulaire. En effet, pour les produits transformés (laminés ou filés) la structure granulaire forme des plans parallèles à la direction de transformation. Ces plans peuvent être écartés par l'expansion volumique dû aux produits de corrosion, comme des feuillets se délaminant.

➤ **La corrosion sous contrainte** est un mode d'endommagement de matériaux exposés à un environnement corrosif et soumis à une contrainte mécanique. Ce mode de corrosion est caractérisé par la propagation de fissures perpendiculairement à la contrainte mécanique et en général le long des joints de grains dans le cas des alliages d'aluminium. La propagation de ces fissures de corrosion sous contrainte peut être décrite selon deux mécanismes [Reboul05] : la propagation électrochimique et la fragilisation par l'hydrogène. Le premier mécanisme est relativement intuitif, la contrainte jouant le rôle d'accélérateur de la corrosion intergranulaire détaillée précédemment. La dissolution anodique des joints de grains où zones adjacentes est accentuée par la contrainte mécanique qui empêcherait notamment une repassivation en pointe de fissure par concentration des contraintes [Bayoumi96] et déformation plastique. Un second mécanisme mettrait en jeu la fragilisation par l'hydrogène [Scamans76, Charitidou99]. Les réactions de dissolution de l'aluminium (**I-1**) et (**I-2**) et de tout métal dans l'eau, produisent de l'hydrogène (produit de la réaction cathodique de réduction de l'eau). En pointe de fissure, l'hydrogène peut s'insérer dans le métal sous forme atomique, diffuser et s'accumuler dans les zones de déformation plastique où il est plus soluble. L'hydrogène va ensuite accentuer la décohésion intergranulaire et favoriser la propagation des fissures de corrosion sous contrainte.

I.2 L'alliage d'aluminium 2024

L'alliage 2024 est un alliage d'aluminium, de cuivre et de magnésium. On peut noter la présence quasi inéluctable d'impuretés telles que le fer. Il fait partie des alliages de la série 2000 à haute teneur en cuivre, de l'ordre de 4% en masse, utilisés pour leurs bonnes

propriétés mécaniques. Il a remplacé le 2017 ou « Duralumin » pour les applications aéronautiques, pour lesquelles il a été l'un des premiers matériaux de structure.

I.2.1 Microstructure et propriétés mécaniques de l'alliage 2024

Le **Tableau I-2** présente quelques propriétés mécaniques des alliages 2017 et 2024. De teneur en magnésium plus élevée, l'alliage 2024 possède de meilleures caractéristiques mécaniques que le 2017 (Tableau I-2). Il est intéressant de noter qu'il est le premier alliage du groupe des 2x24, avec x=1-5 représentant des teneurs en impuretés Fe et Si décroissantes.

Tableau I-2 : Quelques propriétés mécaniques de l'alliage 2017 et 2024 non recristallisés [Develay92]

	$R_{p0.2}$ (MPa)	R_m (MPa)	A (%)
2017-T4	360	530	16
2024-T4	410	570	15

La composition nominale de l'alliage 2024 est présentée dans le Tableau I-3.

Tableau I-3 : Composition chimique nominale de l'alliage 2024 (norme EN)

Elément	Al	Cu	Mg	Mn	Fe	Si
% en masse	base	3,8-4,9	1,2-1,8	0,3-0,9	≤ 0,5	≤ 0,5

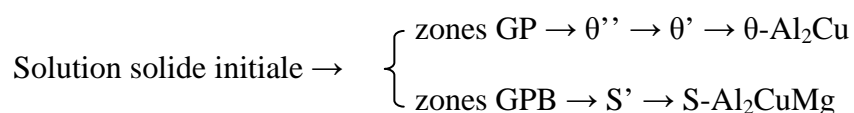
Compte tenu de la teneur importante en magnésium, l'alliage 2024 fait partie de la sous famille des Al-Cu-Mg de la série 2000. Le cuivre et le magnésium ont pour principal objectif d'augmenter les propriétés mécaniques de l'alliage par précipitation de phases durcissantes. Une séquence de précipitation en 4 étapes a été proposée [Bagaryatsky52] :

Solution solide sursaturée → zone GPB → S''/GPB2 → S' → S-Al₂CuMg

Depuis les années 1950, des travaux cherchant à décrire les phénomènes complexes de précipitation durcissante dans les alliages Al-Cu-Mg sont toujours en cours [Ringer00, Wang05] et montrent que la précipitation est très dépendante de la composition des alliages et des traitements thermomécaniques qu'ils subissent.

Les zones de Guinier-Preston-Bagaryatsky (GPB) [Silcock61], sont considérées comme un ordre à courte distance des atomes de solutés de Cu et de Mg. Concernant la phase S-Al₂CuMg, le modèle le plus accepté est le modèle de Perlitz et Westgren [Perlitz43]. Il décrit la phase S comme non cohérente avec la matrice d'aluminium, de structure orthorhombique Cmc₂m de paramètres de maille a_S = 0,400 nm, b_S = 0,923 nm, c_S = 0,714 nm. Contrairement aux phases θ'' et θ' des alliages Al-Cu qui sont des plaquettes, les phases S' et S-Al₂CuMg sont des aiguilles parallèles à [001]_{Al}.

Il est intéressant de noter que, d'après Dubost *et al.* [Dubost91], les alliages Al-Cu-Mg ayant un rapport des teneurs en cuivre et magnésium (%Cu / %Mg) égal à 2,2 appartiennent au système quasi binaire Al-Al₂CuMg alors que ceux présentant un excès de cuivre par rapport à la valeur précédente, présentent une séquence de coprécipitation mixte :



Hormis les précipités durcissants, l'alliage contient un certain nombre de particules intermétalliques grossières. Parmi ces particules, un certain nombre sont des phases ordonnées (composés définis). Ces particules, d'une taille bien supérieure aux précipités durcissants, n'interviennent donc pas dans le processus de durcissement de l'alliage. En revanche, elles sont impliquées dans les mécanismes de corrosion localisée.

Buchheit *et al.* ont étudié les phénomènes associés à la dissolution locale des particules de phases S de l'aluminium 2024-T3 [Buchheit97]. Les auteurs ont en particulier caractérisé les différents types de particules présents dans l'alliage selon leur taille et leur composition chimique. Une partie des résultats est présentée dans le Tableau I-4. Ils ont notamment montré que 60% des particules étudiées sont des particules de phase S. Ils affirment que les phases S-Al₂CuMg sont les phases stables attendues (contrairement aux phases Al₆Mg₄Cu et Al₅Mg₂Cu), pour les conditions de composition de l'alliage 2024 [Mondolfo76a], c'est-à-dire pour un rapport de teneurs Cu/Mg supérieur à 2 et Mg/Si supérieur à 1,7. De plus, leur étude n'a pas révélé la présence de phases θ-Al₂Cu. La littérature prévoit un rapport θ-Al₂Cu/S-Al₂CuMg très faible [Mondolfo76b].

Tableau I-4 : Distribution des particules intermétalliques de l'alliage 2024 d'après leur nature chimique [Buchheit97]

Particules	Proportion en nombre	Fraction surfacique
Al₂CuMg	61,1	2,69
Al₆(Cu,Fe,Mn)	12,3	0,85
Al₇Cu₂Fe	5,2	0,17
(Al,Cu)₆Mn	4,3	0,11
Indéterminé	16,9	0,37

Il est à noter que l'attribution des particules à la catégorie des phases S n'a pas toujours été faite d'après la composition chimique. Les auteurs reconnaissent avoir pris en compte les particules de diamètre supérieur à 500 nm. Etant donnée la limitation des analyses chimiques EDS due au volume d'interaction avec le faisceau électronique de l'ordre du micromètre cube, ils reconnaissent avoir fait appel à des considérations thermodynamiques de manière à pouvoir attribuer les particules de taille de l'ordre de 500 à 700 nm à des particules de phase S. Les auteurs se sont aussi intéressés à la question de la présence ou non d'une zone appauvrie en cuivre autour des particules de phase S. Ils affirment ne pas avoir observé de telles zones. Ils donnent comme raison que ces particules sont majoritairement formées lors de l'étape de solidification (et ne sont pas redissoutes lors de la mise en solution), et que s'agissant de phases stables, elles ne consomment pas le cuivre en solution solide dans la matrice. Ils reconnaissent cependant que certaines de ces particules pourraient tout de même germer et croître lors des processus thermomécaniques. Certaines études ont notamment mis en évidence une zone appauvrie en cuivre autour des particules de phase S [Warner95].

I.2.2 Aspects généraux des mécanismes de corrosion localisée de l'alliage 2024, réactivité des particules intermétalliques

Dans une étude consacrée aux phénomènes de dissolution des particules de phase S [Buchheit97], Buchheit *et al.* se sont attachés à répondre à deux questions. La première concerne le comportement anodique ou cathodique par rapport à la matrice d'aluminium des particules de phase S. La seconde question se réfère à la redistribution du cuivre. Comment des produits de corrosion riches en cuivre se retrouvent-ils autour des particules ayant subi une dissolution alors que le potentiel de corrosion de l'alliage est inférieur au potentiel de corrosion du cuivre [Pourbaix63]. Ces deux questions sont restées longtemps le cœur d'une recherche intense. Les auteurs ont montré que les particules de phase S subissaient une

dissolution anodique sous forme de « déalliation » (du terme anglais « dealloying »), c'est-à-dire que les éléments Mg et en moindre mesure Al se dissolvaient préférentiellement. Ce phénomène a notamment pour conséquence de donner aux particules dissoutes une structure poreuse. Buchheit *et al.* émettent l'hypothèse sans pouvoir la démontrer, que la particule « déalliée » et donc très enrichie en cuivre peut se comporter en cathode et mener à la dissolution de la matrice d'aluminium adjacente. De plus les auteurs admettent la possibilité pour des clusters de cuivre de 10 à 100 nm de se détacher de la particule et, une fois au potentiel de corrosion du cuivre, de s'oxyder et enfin de se réduire et de se déposer aux abords de la particule, comme cela est schématisé sur la **Figure I-4**. La **Figure I-4(b)** met en évidence la présence de petites dendrites attribuées à des clusters de cuivre.

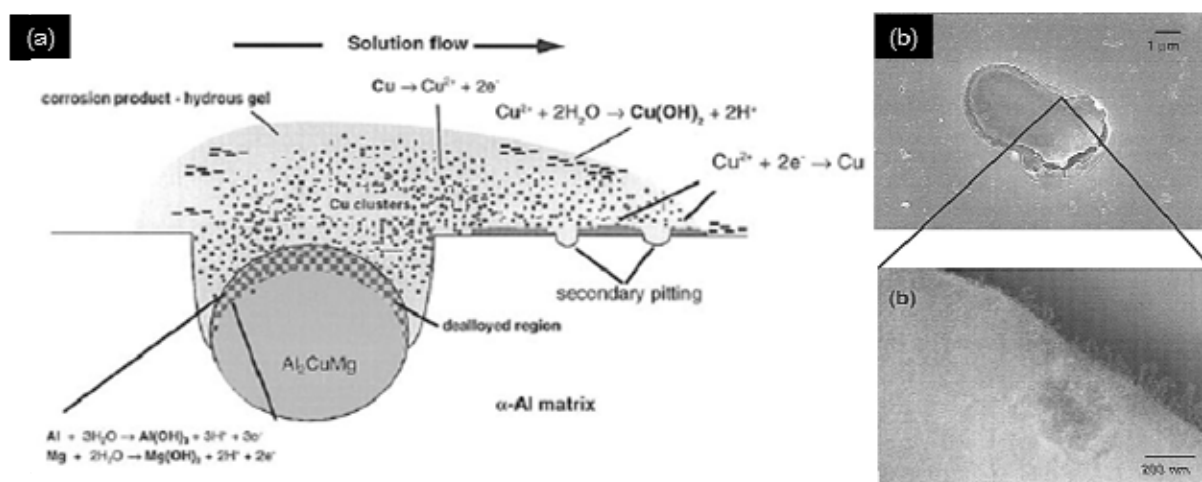


Figure I-4 : Illustration du mécanisme de redistribution du cuivre par dissolution des particules de phase S (a) et micrographies MEB d'une particule de phase S partiellement dissoute (b) [Buchheit00].

Guillaumin *et al.* ont étudié le comportement en corrosion de l'alliage 2024 en milieu NaCl 1 M [Guillaumin99]. Ils ont notamment cherché à interpréter les courbes de polarisation et les différents potentiels de rupture observés sur les courbes par des phénomènes de dissolution. Comme on peut le voir sur la **Figure I-5**, deux potentiels de rupture apparaissent, Eb₁ et Eb₂. D'après les auteurs, Eb₁ correspond à la dissolution de particules grossières de phase S, alors que Eb₂ serait le potentiel de rupture de la matrice.

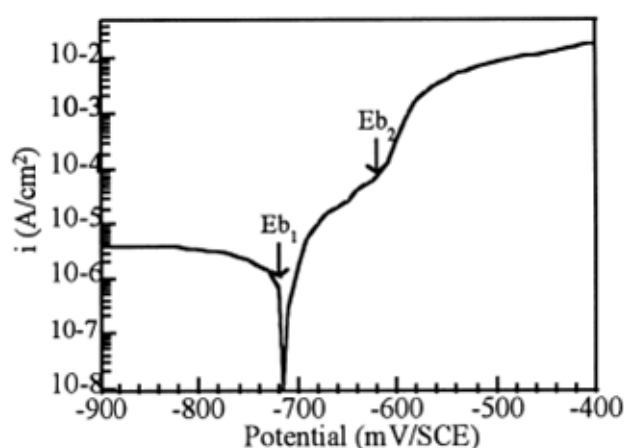


Figure I-5 : Courbe de polarisation de l'alliage 2024 en milieu NaCl 1M [Guillaumin99].

Il est intéressant de noter que les auteurs observent la dissolution de la matrice adjacente aux particules de phase S pour des potentiels inférieurs à E_{b1} . Ils attribuent ce phénomène à un couplage galvanique à la fois entre les particules de phase S et la matrice adjacente à ces particules mais aussi entre cette dernière et la matrice d'aluminium. Les auteurs font appel à la notion de PFZ, explicitée précédemment, pour expliquer le potentiel plus cathodique de cette zone de matrice adjacente aux particules intermétalliques. La PFZ a une teneur en Cu inférieure aux particules mais aussi inférieure à la matrice (solution solide de cuivre dans l'aluminium).

Concernant ce dernier potentiel de rupture, E_{b2} , il semblerait que sa signification ne soit pas unanime. En effet, certains auteurs ont montré qu'il ne s'agirait pas du potentiel de rupture de la matrice mais du potentiel d'initiation de la corrosion intergranulaire [Zhang03].

Il vient d'être vu que concernant le cas précis du comportement en corrosion de l'alliage 2024, les méthodes électrochimiques classiques s'avèrent limitées quant à la description des phénomènes locaux. Des arguments en faveur de telle ou telle hypothèse expliquant les mécanismes peuvent être avancés sans pouvoir aisément dissocier les différents phénomènes.

Les deux dernières parties qui suivent concernent les techniques locales et les méthodes de simulation du couplage galvanique. Leur objectif est double. Le premier est de réaliser une revue des connaissances sur les phénomènes de corrosion localisée de l'alliage 2024. Le second est de présenter un éventail des méthodes et techniques permettant d'aborder

les questions de la corrosion localisée. Ainsi, la présentation de certains travaux de recherche sera axée sur les techniques ou méthodes employées et non sur les résultats obtenus.

I.3 Méthodes locales d'étude de la corrosion des alliages d'aluminium

I.3.1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est multiple. Il s'agira de présenter l'état de l'art des résultats concernant la réactivité des particules intermétalliques de l'alliage 2024, en particulier les particules de phase S, mais aussi de manière indirecte d'exposer les différentes méthodologies et techniques d'études de manière à envisager les techniques les plus judicieuses. Deux grands axes seront présentés :

- les méthodes locales de caractérisation morphologique et électrochimique,
- Les matériaux modèles de simulation des phénomènes locaux.

La littérature est très riche de travaux concernant la corrosion localisée de l'alliage 2024, et les phénomènes sont étudiés par de nombreuses techniques apportant des points de vue différents. Les techniques locales présentées seront divisées en trois groupes : celles apportant une caractérisation électrochimique, celles permettant l'acquisition de la morphologie de surface à haute résolution et enfin celles associant les deux caractérisations.

La problématique de la corrosion localisée par microcouplages galvaniques au niveau des particules intermétalliques est commune non seulement aux alliages d'aluminium mais aussi à d'autres alliages tels que certains aciers. Pour cette raison, certains résultats concernant des alliages autres que l'alliage 2024 lui-même, mais présentant un intérêt d'ordre méthodologique, pourront être présentés ici.

I.3.2 Caractérisation électrochimique locale

La caractérisation de l'électrochimie locale est un réel enjeu scientifique, technologique et économique dans de nombreux domaines tels que l'énergie (les matériaux d'électrodes), la santé (puces à ADN) mais aussi dans le domaine de la durabilité des matériaux. La compréhension des mécanismes d'endommagement permettrait de mieux les parer. Une telle caractérisation des phénomènes de corrosion localisée peut être abordée de

manières différentes. Une des voies entreprises consiste à localiser l'électrolyte à la surface de l'échantillon de manière à n'exposer que la zone désirée et à pouvoir mettre en place la majorité des techniques électrochimiques classiques. Les barrières technologiques repoussées grâce aux avancées en microscopie en champ proche ont permis d'envisager de nouvelles solutions de miniaturisation de sondes locales permettant de caractériser des objets de plus en plus petits.

I.3.2.1 MICROCELLULE ELECTROCHIMIQUE A CAPILLAIRE

L'objectif de la microcellule électrochimique à capillaire est de localiser l'électrolyte aux endroits désirés. Après avoir été utilisées par les biologistes pour des mesures de potentiels intra et extra cellulaires, les techniques utilisant un microcapillaire ont été introduites dans les années 90 pour des applications à la corrosion. Il s'agissait au départ de placer une goutte d'électrolyte à la surface d'un échantillon et d'y placer les électrodes de mesures. Les évolutions ont abouti à la localisation de l'électrolyte à la surface de l'échantillon par l'intermédiaire d'un microcapillaire muni d'un joint en silicone, comme on peut le voir sur la *Figure I-6*.

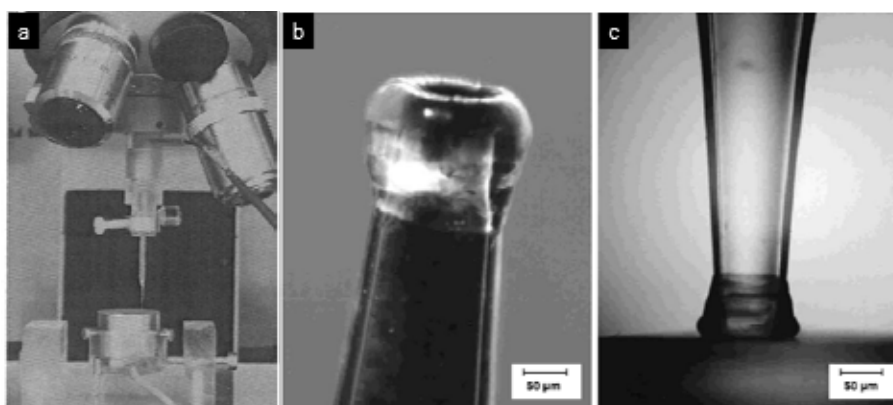


Figure I-6 : Microcellule électrochimique de Suter et al. [Suter01b], vue générale (a), extrémité du microcapillaire de 100 µm recouverte d'un joint en silicone (b-c).

Les auteurs ont étudié le rôle des particules intermétalliques de l'alliage 2024-T3 et notamment les mécanismes d'initiation de la corrosion par piqûres [Suter01a]. Ils ont montré, que ce soit pour l'aluminium pur ou pour l'alliage 2024, que le potentiel de piqûre d'une surface de l'ordre d'un cm² était 300 mV plus négatif que celui d'une surface de 100 µm². Ils attribuent ce résultat pour l'aluminium pur, à la probabilité de présence de défauts dans le film

d'oxyde (origine de la corrosion par piqûres) plus faible pour une petite surface que pour une plus grande.

Cette technique permet donc d'étudier la réactivité de particules intermétalliques, et l'influence de la taille de la zone étudiée. Une plus grande dispersion des potentiels de piqûre est observée pour des surfaces exposées plus petites. Ceci peut s'expliquer par la représentativité des surfaces en termes de défauts à l'origine du phénomène d'initiation de la piqûre. Ceci pose donc un problème de reproductibilité de la mesure des potentiels de rupture.

I.3.2.2 MICROELECTRODE A pH

La caractérisation d'un alliage d'aluminium 6061 a été réalisée par la méthode de la microélectrode à pH [Park99]. Les auteurs ont montré que le pH augmentait fortement à l'aplomb d'une inclusion de Al_3Fe . Ils ont attribué cette augmentation de pH à la réduction de l'oxygène, générant des ions OH^- .

I.3.2.3 MICROSCOPE ELECTROCHIMIQUE (SECM)

Le microscope électrochimique (SECM) a été développé par Bard *et al.* en 1989 [Bard89] (trois ans après l'arrivée du microscope à force atomique). Il est depuis, une des techniques incontournables de l'électrochimie locale. Son application à la corrosion n'est cependant pas triviale. En effet dans son mode « feedback », l'utilisation d'un médiateur redox est nécessaire, de manière à amplifier le signal en courant. Cette technique a tout de même été utilisée pour caractériser le comportement en corrosion de l'alliage 2024 [Seegmiller03] (**Figure I-7**). Les auteurs ont pu observer une activité hautement cathodique de la surface de l'alliage 2024. La comparaison des cartographies SECM avec des observations MEB leur a permis d'attribuer ces sites cathodiques aux particules intermétalliques. Ils envisagent donc la possibilité de mesurer le courant cathodique local associé à une seule particule. Les auteurs ont attiré l'attention sur la complémentarité de leurs travaux avec les travaux du groupe de Smyrl, couplant SECM et SNOM [Büchler00].

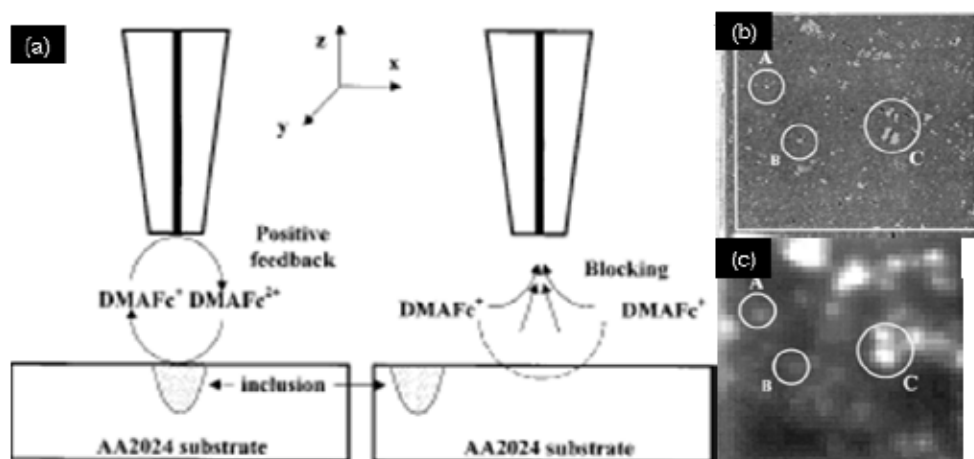


Figure I-7 : Cartographie SECM, mécanisme par « feed back » positif ou bloquant (a), micrographie MEB (b) et SECM (c) d'un échantillon d'alliage 2024, $200\ \mu\text{m} \times 200\ \mu\text{m}$ [Seegmiller03].

La limitation de cette technique tient entre autre à l'impossibilité de connaître le stade de corrosion des particules ainsi qu'à une résolution limitée par la mesure de courants très faibles. De plus cette technique est relativement intrusive ; il est en effet difficile de connaître l'influence du médiateur redox sur les inclusions ainsi que l'influence du confinement de l'électrolyte entre l'échantillon et la microélectrode.

I.3.2.4 TECHNIQUE DE L'ELECTRODE VIBRANTE (SVET)

Cette technique permet la mesure de densités de courant locales en trois dimensions à la surface d'un système immergé dans une solution électrolytique. Elle a été utilisée par le groupe de Bierwagen pour caractériser les défauts de revêtement polymère conducteur en polypyrrole sur l'alliage 2024-T3 [He00a, He00b, He04]. Cette technique a permis à ce même groupe de caractériser le comportement en corrosion de l'alliage 2024 [Battocchi05]. La SVET a aussi permis d'étudier le couplage galvanique entre particules intermétalliques et matrice, et ce notamment pour les particules MnS de l'acier inox [Krawiec04].

I.3.2.5 SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE LOCALE (SIEL)

Il existe différentes manières de pouvoir réaliser des mesures locales d'impédance électrochimique. La première consiste en l'adaptation de la SVET à la polarisation AC [Bayet97]. La seconde utilise une sonde biélectrode [Lillard92, Jorcin06]. La résolution de l'ordre du cm^2 tient à la difficulté de mesurer de très faibles courants et à la nécessité d'utiliser des électrolytes de faible conductivité. Pour des raisons de résolution, il est donc exclu de pouvoir observer des particules individuelles d'alliages commerciaux. Cependant la

technique a pu être utilisée pour caractériser des phénomènes de corrosion localisée sur du magnésium pur et des alliages de magnésium [Galicia06, Baril07]. La SIEL a aussi permis de caractériser le comportement électrochimique de zones soudées sur un acier [deLima-Neto08]. Cette technique est aussi tout à fait adaptée à l'étude de matériaux modèles simulant le couplage galvanique. Seront présentés au paragraphe I.4.2.2, au sujet de la simulation des phénomènes de couplage au sein de l'alliage 2024, les résultats [Jorcin08] concernant l'étude du couplage entre Al pur et Cu pur simulant le couplage galvanique entre les particules intermétalliques riches en cuivre et la matrice d'aluminium des alliages de la série 2000.

Il est à noter que, dernièrement, des spectres d'impédance ont pu être réalisés de manière localisée par l'intermédiaire d'un microcapillaire [Lohrengel06]. Les auteurs parlent alors de microimpédance. Cependant, la résolution est limitée par la taille du microcapillaire.

I.3.3 Caractérisation morphologique locale

Sont décrits ici les résultats obtenus par des techniques permettant de réaliser l'acquisition de la topographie locale *in situ* ou *ex situ*, à l'échelle des particules intermétalliques.

I.3.3.1 MICROSCOPIE LASER CONFOCALE (CLSM)

La microscopie laser confocale est basée sur l'envoi d'une onde laser sur la surface d'un échantillon. Cette technique peut être utilisée en mode fluorescent, réfléchissant ou topographique. Dans ce dernier mode, Ilevbare *et al.* [Ilevbare04] ont montré que les particules de phase S de l'alliage 2024 se dissolvaient. Les mêmes auteurs ont étudié le phénomène de dissolution de la matrice adjacente aux particules [Schneider07]. Ils ont montré que ce phénomène avait lieu autour des particules de phase S mais aussi, dans une moindre mesure, autour des particules Al-Cu-Mn-Fe. La présence des ions chlorures ayant une influence sur la profondeur de la tranchée, les auteurs remettent en doute la seule explication de ce phénomène par réduction de l'oxygène induisant une alcalinisation. Ils attribuent le mécanisme au couplage galvanique induisant la rupture du film passif.

I.3.3.2 MICROSCOPIE OPTIQUE EN CHAMP PROCHE (SNOM)

Le microscope optique en champ proche (SNOM pour « Scanning Near-field Optical Microscope ») fait partie de la famille des microscopes en champ proche [Pohl84, Paesler96]. Il est basé sur le balayage d'un échantillon par une fibre optique placée dans le champ proche de ce dernier et montée sur un piézoélectrique. La fibre optique permet de focaliser le rayonnement laser (monochromatique) en le faisant passer par l'ouverture d'une fibre optique étirée, de diamètre inférieur à la longueur d'onde du rayonnement laser (de l'ordre de la centaine de nanomètres), de manière à s'affranchir des phénomènes de diffraction qui limitent la résolution de la microscopie optique. Cette technique permet non seulement d'obtenir des images optiques simples ou par fluorescence, mais aussi de faire l'acquisition de la topographie de l'échantillon avec une résolution de l'ordre de la centaine de nanomètres. La fluorescence est directement liée aux profils topographiques associés aux produits de corrosion ayant précipité ; elle est donc associée aux zones de dissolution anodique. Malgré son possible usage *in situ* [Lee05], et pour des raisons de complexité de mise en œuvre, cette technique est souvent utilisée *ex situ* [Alodan98, Büchler00, Knutson03].

Alodan *et al.* [Alodan98] ont étudié les phénomènes de corrosion localisée des alliages 6061 et 2024. Ils ont utilisé le SNOM de manière *ex situ*, couplé à la microscopie laser confocale (CSLM) en mode fluorescence et réflexion de manière à avoir des images de la surface en solution. Le SNOM leur a permis de mettre en évidence un anneau de produits de corrosion autour des inclusions riches en magnésium de l'alliage 2024. Les auteurs précisent qu'une inversion de comportement depuis un comportement anodique vers un comportement cathodique des particules de phase S est en général avancée mais qu'ils n'ont pas pu mettre en évidence ce phénomène.

I.3.3.3 MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE (AFM)

La microscopie à force atomique permet l'acquisition de la topographie d'un échantillon à l'air mais aussi en milieu liquide avec une résolution latérale décananométrique. Cette technique a donc trouvé de nombreuses applications dans l'étude de la corrosion localisée d'alliages métalliques [Kowal96, Schmutz98b, Krawiec05]. Krawiec *et al.* se sont notamment intéressés à l'influence des inclusions de MnS sur le comportement en corrosion de l'acier 304L [Krawiec05]. Les auteurs ont pu suivre la dissolution de ces particules au cours du temps en milieu NaCl 1M (pH=3). La résolution de l'AFM (et notamment la résolution verticale inférieure à l'ångström) a permis à F. Martin d'étudier *in situ* les

phénomènes de corrosion localisée d'un acier 304L [Martin05]. Dans ces travaux, l'initiation de piqûres ainsi que de fissures de corrosion sous contrainte a pu être observée. Les auteurs rapportent cependant la difficulté d'étudier des phénomènes stochastiques tels que la corrosion par piqûres par des techniques de microscopie à sonde locale.

I.3.4 Analyse chimique de surface

La microscopie à force atomique dans son mode « fondamental », c'est-à-dire permettant l'acquisition de la topographie souffre d'une lacune au niveau de la caractérisation de la chimie locale. Blanc *et al.*, dans le cadre de l'étude des mécanismes de corrosion localisée de l'alliage 2024 en milieu nitrate [Blanc03], ont couplé les observations AFM à des analyses chimiques de surface par SIMS (Spectrométrie de masse en ions secondaires). Les auteurs ont ainsi pu montrer qu'un redépôt de cuivre avait lieu pour des potentiels cathodiques, autour des particules riches en cuivre de l'alliage 2024. Il n'a en effet été observé aucun redépôt de cuivre pour des potentiels plus anodiques, les ions nitrates protégeant l'alliage.

I.3.5 Techniques permettant le couplage des méthodes

Est présenté ici un certain nombre de techniques permettant à la fois d'obtenir une information sur la topographie de l'échantillon étudié ainsi que de caractériser la chimie de surface.

I.3.5.1 COUPLAGE AFM-SECM

De manière à apporter une caractérisation chimique ou électrochimique au mode topographique *in situ* de l'AFM, certains travaux ont cherché à coupler ce dernier à un microscope électrochimique (SECM) [Davoodi05, Davoodi08].

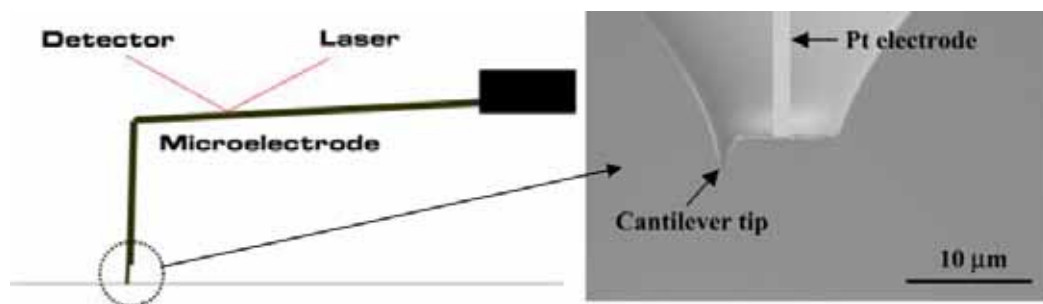


Figure I-8 : Schéma de la sonde intégrant EC-AFM et SECM et micrographie de la pointe de la sonde [Davoodi05].

Le groupe de Pan et Leygraf a particulièrement étudié la corrosion localisée d'acier duplex [Femenia03] et de l'alliage d'aluminium 3003 [Davoodi05, Davoodi08] par des techniques couplant microscopie en champ proche (STM ou AFM) et SECM. Cependant, la modification de la sonde AFM de manière à pouvoir l'utiliser comme microélectrode pour le SECM diminue fortement la résolution de la mesure de topographie.

I.3.5.2 AFM EN MODE KELVIN, (SKPFM OU KFM)

Très rapidement après l'arrivée du microscope à force atomique [Binnig86], dédié dans un premier temps à la mesure de la topographie, Martin *et al.* [Martin88] ont utilisé cet outil pour des mesures de potentiel de surface. C'est en mode non-contact que l'information sur la topographie ainsi que sur la répartition du potentiel de contact est alors obtenue. Cependant Nonnenmacher *et al.* [Nonnenmacher91, Nonnenmacher92] introduisent de nouveaux concepts de base de la mesure de potentiel de contact, il parle de « scanning contact potentiel microscope » ou de « Kelvin probe force microscope ». Cette technique permet la mesure simultanée (au cours d'un même balayage) de la topographie et de la différence de potentiel de contact. En 1997, Jacobs *et al.* [Jacobs97] ont utilisé le mode « lift » (« LiftModeTM ») de Digital Instruments[®] et réalisent de cette manière la mesure de la topographie et du potentiel de manière non plus simultanée mais séquentielle, c'est-à-dire lors de deux balayages différents de la même ligne. C'est à peine un an après, que P. Schmutz et G. Frankel utilisèrent cette même technique, non pas pour des applications à la microélectronique mais à la corrosion localisée des alliages d'aluminium et notamment de l'alliage 2024 [Schmutz98a].

Cette technique sera largement détaillée, dans son mode de fonctionnement, au chapitre 2. Elle permet la mesure de la différence de travaux de sortie entre la pointe et

l'échantillon, à l'air. Les auteurs réalisent une calibration de la mesure à l'aide de métaux stables et de travail de sortie connu tel que le nickel. Les valeurs de potentiel sont ensuite données par rapport à cette référence, en considérant le travail de sortie de la pointe invariant sur une série de mesures. Ainsi les auteurs démontrent la corrélation entre le potentiel de Volta mesuré à l'air par SKPFM et le potentiel de corrosion pour différents métaux, dans l'eau désionisée ou dans une solution de NaCl 0,5 M (**Figure I-9**). Ils démontrent notamment l'existence d'une relation linéaire entre ces deux grandeurs, avec une pente de 0,9 et 0,94 dans les cas de l'eau désionisée et de la solution de NaCl 0,5 M respectivement. Le potentiel de Volta est donné en référence au nickel et est mesuré sur les métaux purs après leur immersion pendant 30 minutes dans l'eau désionisée ou dans la solution de NaCl 0,5 M, au cours de laquelle la mesure de potentiel de corrosion est réalisée.

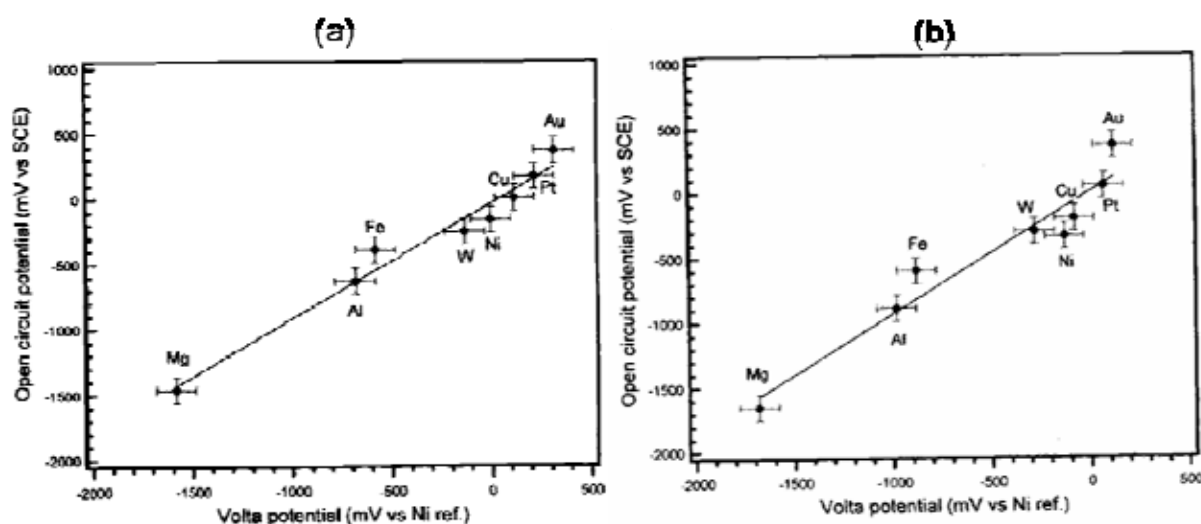


Figure I-9 : Corrélation entre le potentiel Volta mesuré à l'air par SKPFM et le potentiel de corrosion mesuré pour différents métaux dans l'eau désionisée (a) et dans la solution de NaCl 0,5 M (b) [Schmutz98a]

Les auteurs reconnaissent l'aspect intéressant de la relation sachant que les mesures de potentiel sont réalisées dans différents environnements. Ils se basent entre autres sur les travaux théoriques de Trasatti concernant la signification du potentiel absolu d'électrode [Trasatti74, Trasatti90, Trasatti95], ainsi que sur les travaux de Stratmann qui en pratique ont démontré la corrélation entre le potentiel Volta mesuré par sonde de Kelvin classique, et le potentiel de corrosion du même échantillon [Stratmann90a]. Dans ces travaux, le potentiel Volta est mesuré au dessus d'un fin film d'électrolyte. Il est à noter que Schmutz *et al.* inversent le signal brut mesuré par l'AFM de manière à faire correspondre le sens de variation

de l'échelle des potentiels mesurés avec l'échelle des potentiels de corrosion attendus pour les particules intermétallique de l'alliage 2024. Ainsi une phase plus noble et donc de potentiel électrochimique supérieur à la matrice, apparaît en contraste positif. De cette manière, les particules de phases Al-Cu-Mn-Fe apparaissent avec un contraste positif sur les cartographies en potentiel, comme ce qui est suggéré par le potentiel de corrosion de cette phase [Birbilis05]. Les travaux traitant de corrosion se placent souvent dans ce cadre, sans parfois rappeler cette modification du signal brut. Dans leurs travaux concernant la caractérisation de l'alliage 2024 par SKPFM, Schmutz *et al.* mettent en évidence l'influence du film d'extrême surface sur la mesure de potentiel [Schmutz98a]. En effet, ils montrent que les particules de phase S d'un échantillon poli mécaniquement se révèlent avec un contraste positif de $+ 280 \pm 50$ mV par rapport à la matrice, correspondant à un potentiel plus noble contrairement à ce qui est attendu. Le potentiel des particules Al-Cu-Mn-Fe est de $+ 300 \pm 50$ mV par rapport à la matrice. Les particules de phase S sont pourtant considérées moins nobles, avec un potentiel 100 mV plus actif que la matrice d'aluminium [Buchheit95]. Schmutz *et al.* ont attribué ce phénomène à des modifications de surface survenant lors du polissage mécanique [Schmutz98a]. Leblanc *et al.* [Leblanc02] ont développé cette idée et ont réalisé l'abrasion de la surface au moyen d'un spectroscope Auger (AES), tel que l'avait fait Guillaumin *et al.* [Guillaumin01]. Les auteurs ne donnent pas de valeurs de la différence de potentiel entre particule et matrice. Ils ont cependant montré qu'il existait une épaisseur critique d'abrasion pour laquelle il y avait inversion du contraste des particules de phase S, ce contraste n'évoluant pas après une exposition à l'air d'une semaine. Ils ont montré que cette épaisseur pouvait être de l'ordre de 3 à 6 nm mais que les mesures réalisées sur différents échantillons n'étaient pas reproductibles. Ils confirment cependant l'hypothèse d'une couche relativement épaisse ayant été modifiée par le polissage mécanique et ne correspondant pas simplement à une couche d'oxyde. Les mêmes auteurs observent qu'après un temps d'amorçage dans une solution chlorurée, les particules de phase S se dissolvent [Leblanc02]. Ils attribuent ce phénomène à la dissolution du film d'oxyde recouvrant les particules de phase S. Dans ces mêmes travaux, l'importance de la répartition surfacique des particules de phase S par rapport à celles de type Al-Cu-Mn-Fe a été étudiée. Pour ce faire, les auteurs ont utilisé une encre protectrice, qu'ils peuvent « retirer » aux endroits voulus par « scratching », c'est-à-dire en imposant une force relativement importante à la pointe AFM en mode contact sur l'échantillon. Ils montrent que si la fraction de particules AlCuMnFe est faible, les particules Al_2CuMg se dissolvent préférentiellement à la matrice. En revanche, si la fraction de

AlCuMnFe est élevée, alors le phénomène de dissolution de la matrice adjacente est important. D'autres auteurs ont étudié le comportement en corrosion de l'alliage 2024 traité par des silanes [Cabral05]. Ils ont caractérisé l'alliage 2024 par SKPFM avant traitement. Ils observent une différence de potentiel entre une particule de phase S et la matrice de -378 mV. Les auteurs ne font référence à aucune inversion du potentiel. Les résultats sont donc en accord avec ceux de Schmutz *et al.* [Schmutz98a].

Certains auteurs ont étudié les « applications et limitations du SKPFM pour l'analyse de surface des alliages d'aluminium » [Muster06]. Ils ont rappelé certains aspects techniques et pratiques, notamment concernant la nécessité d'une acquisition « optimale » de la topographie de manière à ne pas obtenir d'artéfacts sur la mesure de potentiel. Les auteurs ajoutent qu'une topographie trop « rugueuse » est source d'erreurs. D'autres auteurs se sont intéressés à la comparaison entre la sonde de Kelvin classique (SKP) et le SKPFM en termes de mesure de potentiel [Rohwerder07]. Ils ont montré que cette dernière technique était plus encline aux artefacts de mesure que le SKP. Ils ont notamment montré en prenant l'exemple d'un couplage entre le fer et le niobium, que la relation entre les potentiels mesurés par SKPFM et le potentiel de corrosion, n'était pas valable de manière générale mais devait être vérifiée. En ce qui concerne les potentiels après immersion, Femenia *et al.* ont étudié la corrosion localisée d'aciers duplex par SKPFM [Femenia03], ils concluent leurs travaux en affirmant que l'interprétation des potentiels Volta d'échantillons après immersion est complexe et nécessite une étude approfondie.

1.4 Simulation des phénomènes de corrosion localisée : les systèmes modèles

Les phénomènes de corrosion localisée sont complexes. La taille des éléments mis en jeu impose souvent comme cela vient d'être vu, l'utilisation de techniques locales. Ces techniques sont souvent elles-mêmes complexes à mettre en œuvre et limitées aux premiers stades de corrosion pour les techniques *in situ*, l'interprétation des résultats n'étant pas toujours triviale. Un axe de recherche différent consiste à simuler ces phénomènes en réalisant des matériaux dits « modèles », devant être représentatifs d'une des phases de l'alliage commercial ou du couplage entre plusieurs de ces phases. Il est alors envisageable par des techniques électrochimiques globales, d'étudier le comportement en corrosion de ces matériaux modèles. Il existe différentes « voies » de synthèse de ces matériaux. Il peut s'agir d'alliages massifs, issus de la fusion des métaux constitutifs de la phase à simuler ou bien

d'alliages en couche mince réalisés par pulvérisation cathodique. Enfin, de manière à s'approcher au plus près des phénomènes survenant au sein d'un alliage, le couplage d'alliages modèles ou même de matériaux purs peut être employé.

I.4.1 Systèmes permettant la simulation de phases individuelles

L'enjeu de la simulation des phases individuelles d'un alliage commercial est l'obtention d'un matériau de composition et structure cristallographique les plus proches de la phase simulée, en vue d'une représentativité maximale du matériau modèle en terme de comportement électrochimique.

I.4.1.1 ALLIAGES MODELES MASSIFS

Une des voies de synthèse d'alliages modèles simulant une phase individuelle est la fusion. Cette technique permet l'obtention de composés intermétalliques massifs. Buchheit *et al.* ont développé cette voie de synthèse. Ils précisent que l'obtention d'un composé intermétallique ternaire pur est très difficile. Ils remarquent cependant que le système Al-24,5Cu-10,1Mg présente un eutectique quasi-binaire à 791 K [Brooks82], entre la phase S-Al₂CuMg et l'aluminium. Ils ont pu synthétiser un alliage modèle massif par fusion de 21,25 g d'Al (99.999%), 20,00 g de Cu (99.99%), et 8,75 g de Mg (99.9%) [Buchheit99]. La **Figure I-10** représente la microstructure biphasée de cet alliage, révélant de larges plaquettes de phase S (100 à 200 µm dans la plus petite dimension) insérées dans une solution solide d'aluminium.

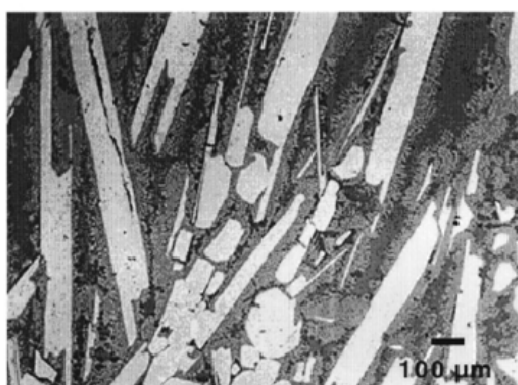


Figure I-10 : Image MEB en électrons rétrodiffusés d'un alliage massif Al-Cu-Mg révélant de larges phases cristallines de phase S [Buchheit99]

Les auteurs ont vérifié la structure cristalline de cette phase par diffraction des rayons X sur une poudre obtenue à partir de la pulvérisation de l'alliage modèle. Les auteurs observent le caractère anodique des phases S par rapport à la matrice environnante ainsi que des cinétiques de réactions anodiques et cathodiques extrêmement rapides sur ces phases. Il faut tout de même préciser que la synthèse d'un alliage massif homogène est une réelle barrière technique. Les composés intermétalliques ne se développent en général pas dans des conditions à l'équilibre. Les alliages massifs obtenus sont en général un équilibre entre la phase recherchée et une solution solide, comme c'est le cas dans les travaux qui viennent d'être présentés. La représentativité de l'alliage modèle massif vis-à-vis de la seule phase intermétallique peut donc être remise en cause. Pour contourner le problème, les mêmes auteurs ont utilisé la technique du microcapillaire, présentée au paragraphe I.3.2.1, de manière à travailler sur une phase S individuelle [Birbilis05]. Le microcapillaire permet d'exposer à l'électrolyte une surface réduite, de l'ordre de 20 à 60 micromètres de diamètre dans les travaux en question. L'enjeu est donc, plus simplement, de pouvoir obtenir un alliage contenant une population de phases S de taille supérieure au diamètre du microcapillaire pour être étudiée de manière individuelle.

Ce mode de synthèse conduit donc à des alliages multiphasés et impose aussi l'utilisation de techniques locales de manière à étudier le comportement en corrosion d'une phase individuelle.

I.4.1.2 ALLIAGES MODELES EN COUCHE MINCE

Il ne s'agit alors plus d'alliages massifs mais de dépôts en couche mince (d'épaisseur généralement inférieure au micromètre). Le dépôt par pulvérisation cathodique a été largement utilisé par le groupe de P. Skeldon et G. Thompson dans le cadre de la réalisation d'alliages modèles en couche mince [Garcia-Vergara03, Liu03].

I.4.1.2.1 Alliages binaires Al-Cu

Au sein de l'alliage 2024 et de manière générale au sein des alliages de la série 2000, le cuivre joue un rôle très important quant au comportement en corrosion. Les propriétés électrochimiques du cuivre font des particules riches en cuivre telles les phases θ -Al₂Cu des sites cathodiques pour la réaction de réduction de l'oxygène de l'électrolyte. Ceci impose un comportement anodique à la matrice adjacente à ces phases. Au sein du laboratoire, Blanc

et al. ont effectué de nombreux travaux sur le comportement d'alliages binaires Al-Cu de concentration en cuivre différente [Idrac05, Blanc06, Idrac07a] (**Figure I-11**).

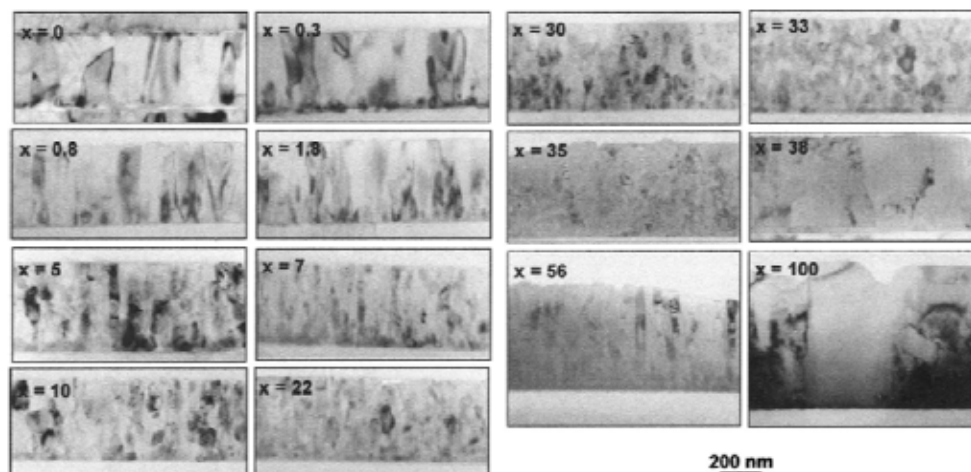


Figure I-11 : Micrographies MET d'alliages Al - $x\%$ at. Cu [Idrac07a]

Des matériaux multiphasés ont pu être synthétisés (teneur globale en cuivre de l'alliage entre 5 et 15 %at.). La synthèse d'alliages monophasés α -Al et θ -Al₂Cu a également pu être réalisée et le comportement en corrosion de ces alliages caractérisé. Ces travaux ont montré que le comportement en corrosion de ces alliages modèles était représentatif de celui des alliages commerciaux de la série 2000. Ces études ont notamment permis de corrélérer la microstructure de ces alliages avec leur comportement en corrosion. La phase θ -Al₂Cu a révélé une influence particulière sur le potentiel libre des alliages ainsi que sur les phénomènes de couplage galvanique [Idrac07b].

Les alliages industriels de la série 2000 sont, dans la plupart des cas, utilisés sous forme anodisée. L'anodisation a pour objectif de faire croître une couche d'oxyde épaisse protégeant l'alliage de la corrosion. Dans ce cadre, de nombreux travaux ont été réalisés sur l'anodisation d'alliages modèles Al-Cu en couche mince [Shimizu97, Garcia-Vergara03]. Les auteurs ont notamment montré que l'anodisation s'accompagnait de la formation d'une couche enrichie en cuivre à l'interface entre l'alliage modèle et sa couche d'anodisation, et que cet enrichissement jouait un rôle important dans la sensibilité à la corrosion par piqûres des alliages.

L'influence des particules de phases S sur le comportement en corrosion des alliages Al-Cu-Mg n'est plus à démontrer. Il a été vu que les alliages modèles massifs ternaires

Al-Cu-Mg étaient difficiles à synthétiser et qu'on obtenait en général des microstructures biphasées. Qu'en est-il des alliages Al-Cu-Mg en couche mince ?

I.4.1.2.2 Alliages ternaires Al-Cu-Mg

Contrairement aux alliages Al-Cu, il existe assez peu de travaux concernant des alliages modèles ternaires Al-Cu-Mg en couche mince. La synthèse de tels alliages de manière homogène semble, au même titre que les alliages modèles massifs [Buchheit99], une barrière technique. Cependant certains auteurs ont pu synthétiser de tels alliages et en étudier le comportement en corrosion. Blanc *et al.* ont synthétisé des alliages modèles Al-50%mass.Cu-10%mass.Mg, considérés comme représentatifs de la phase S ainsi que des alliages modèles Al-4%mass.Cu considérés comme représentatifs de la matrice d'aluminium [Blanc06]. Par l'étude de ces alliages, les auteurs ont pu montrer qu'en milieu sulfate, le comportement en corrosion de l'alliage 2024 était largement influencé par les particules intermétalliques grossières de type S dans le domaine cathodique et par la matrice dans le domaine anodique. En revanche, en présence de chlorures les auteurs ont montré que la sensibilité à la piqure de l'alliage était reliée aux particules de phase S. Les auteurs précisent que l'alliage ternaire synthétisé est amorphe. Il en va de même pour Liu *et al.* qui ont étudié le comportement anodique d'un alliage ternaire de composition Al-20%at.Cu-20%at.Mg de composition très proche de celle de la phase S-Al₂CuMg, [Liu06].

I.4.2 Systèmes permettant la simulation du couplage galvanique

I.4.2.1 COUPLAGE GALVANIQUE CLASSIQUE

Szunerits *et al.* [Szunerits02] ont étudié, par imagerie de fluorescence, les mécanismes de corrosion sur un couple constitué d'une électrode d'aluminium (1,5 mm de diamètre) et d'une électrode de cuivre (500 µm de diamètre) enrobé dans une résine. Les auteurs justifient le choix d'un tel système de manière à séparer les sites anodiques des sites cathodiques. Le système est réalisé pour simuler le couplage galvanique entre les particules intermétalliques riches en cuivre et la matrice d'alliages d'aluminium. Ils ont utilisé un réseau de fibres optiques fonctionnalisées par un composé fluorescent, la morine ou la molécule SNAFL, de résolution de l'ordre de 350 µm de manière à caractériser la chimie de surface en étant notamment sensible au pH (greffage SNAFL) et aux ions métalliques Al³⁺ (greffage morine)

en solution. Le développement de la fluorescence à la surface de l'aluminium définit les zones associées aux phénomènes de dissolution anodique.

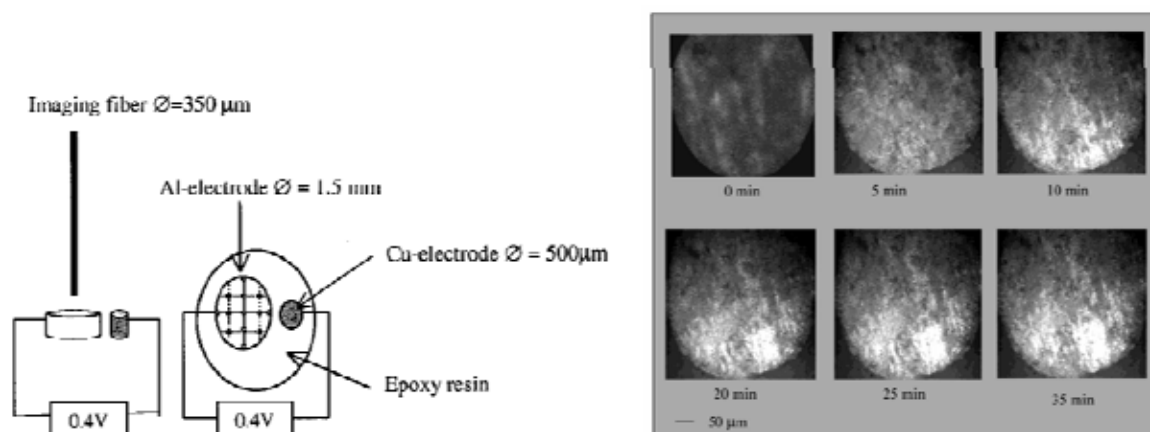


Figure I-12 : Schéma du couplage entre une électrode de cuivre et une électrode d'aluminium et cartographie de fluorescence de l'électrode d'aluminium [Szunerits02]

Un potentiel de +0,4 V par rapport à l'électrode de cuivre a été appliqué à l'électrode d'aluminium de manière, d'après les auteurs, à « minimiser la convection due au dégagement d'hydrogène » [Engstrom92]. Cette méthode leur a permis de suivre *in situ* les sites de corrosion de l'aluminium. Ils reconnaissent cependant que la technique n'est pas sans modifier la chimie de surface en formant un complexe fluorescent. Ils envisagent la possibilité de passer d'une résolution de l'ordre de 4 µm à une résolution de l'ordre du nm en diminuant la taille de la fibre.

I.4.2.2 COUPLAGE GALVANIQUE AVEC CONTACT PHYSIQUE

Le couplage galvanique classique comme présenté précédemment n'est pas tout à fait représentatif du système particule / matrice présent dans un alliage. Les particules intermétalliques sont en contact physique avec la matrice. C'est dans ce cadre que Jorcin *et al.* ont réalisé un couple aluminium / cuivre, simulant le couplage bimétallique entre les particules riches en cuivre et la matrice d'aluminium des alliages de la série 2000 [Jorcin07]. Cette simulation n'est pas anodine. Il est en effet connu qu'au bout d'un certain temps d'immersion, les particules de phase S-Al₂CuMg voient leur composition s'enrichir fortement en cuivre, suggérant que le couplage Al-Cu est le moteur de leur comportement en corrosion après un temps donné. Les auteurs ont couplé des observations en microscopie de l'interface

et des mesures d'impédance locale à la modélisation par éléments finis de la répartition du champ de potentiel et de courant à la surface du couple. Ils ont ainsi montré que le comportement d'un tel couple était différent de celui d'un couple classique et ont pu proposer un mécanisme de corrosion du système. Ils mettent notamment en évidence la forte augmentation de pH à l'interface entre les deux métaux en raison de la réduction de l'oxygène, suivie d'une dissolution de l'aluminium sur une partie adjacente à l'interface. Ces deux étapes seraient suivies de la corrosion caverneuse du cuivre au niveau de cette même interface. Les auteurs suggèrent qu'il s'agit d'une possible explication d'un redépôt de cuivre annulaire et concentrique observé en microscopie optique, et relativement comparable aux phénomènes observés autour des particules de phase S de l'alliage 2024.

1.5 Synthèse du chapitre 1 et objectifs de l'étude

Les phénomènes de corrosion localisée sont très complexes. Une des raisons tient à la multiplicité des paramètres intervenant dans les mécanismes ainsi qu'à la multiplicité des phénomènes eux-mêmes. De nombreuses raisons peuvent être à l'origine de l'endommagement d'un alliage d'aluminium, la microstructure étant en général un des points de départ. Ainsi la grande population de précipités intermétalliques rend multiples et interdépendants les phénomènes de microcouplage galvanique. Ainsi différentes phases sont en général mises en jeu. Différentes espèces ioniques peuvent être à l'origine de la rupture de la passivité. Les phénomènes de corrosion localisée interviennent à différentes échelles. La taille caractéristique de piqûres peut être de l'ordre du millimètre alors que la taille des particules intermétalliques, couramment citées comme responsables de la corrosion par piqûres, est de l'ordre du micromètre. Enfin, les phénomènes de rupture de film passif ainsi que de « dealloying » ou dissolution de phases intermétalliques se placent à l'échelle nanométrique.

Les techniques électrochimiques globales ne permettent pas d'avoir accès directement à ces informations. Depuis l'arrivée de la microscopie en champ proche et la miniaturisation des techniques, les possibilités se sont considérablement ouvertes. Le suivi *in situ* de la dissolution d'une particule de taille micrométrique et même inférieure n'est plus réellement un obstacle. Cependant, une approche multianalytique semble indispensable à la compréhension de l'ensemble des phénomènes et étapes intervenant au cours de la seule dissolution d'une particule intermétallique, ce que la simple caractérisation de la morphologie

locale ne permettrait pas. Ainsi dans un travail centré sur la réactivité des particules de phase S-Al₂CuMg de l'alliage 2024, le couplage de techniques permettant la caractérisation à la fois de la morphologie mais aussi de la nature électrochimique des phases intermétalliques est un réel atout.

Le couplage entre un AFM et un SECM sur une seule et même sonde (la pointe AFM) permettant la double caractérisation morphologique et électrochimique, est très innovant dans les applications à la corrosion [Davoodi08]. Cependant les contraintes concernant la mesure SECM induisent un réel appauvrissement de la résolution. La technique du SKPFM ou (KFM), sonde de Kelvin montée sur un AFM, est dans ce contexte très intéressante. Le nombre de travaux concernant le SKPFM appliqué à la corrosion localisée, depuis les premiers travaux de P. Schmutz et G. Frankel [Schmutz98a], montre les potentialités de cette technique. Cependant la signification de la mesure est depuis peu source de controverses [Rohwerder07]. Cette thèse s'attachera à répondre à un certain nombre de questions telles que l'aspect prédictif de la mesure de potentiel par KFM sur des échantillons polis. De la même manière, l'information obtenue par cette technique sur des échantillons corrodés sera évaluée. Dans ce cadre, l'apport de la technique dans la compréhension des phénomènes de corrosion localisée de l'alliage 2024 et notamment de dissolution des particules de phase S, sera démontré. En effet, bien que la problématique de la dissolution des particules de phase S fasse l'objet d'une littérature très riche, le détail du mécanisme fait encore débat [Buchheit00, Vukmirovic02]. Par ailleurs, une méthode particulièrement prometteuse est d'envisager la simulation des phénomènes par des matériaux dits modèles. Ainsi l'emploi de techniques électrochimiques plus globales et donc plus versatiles peut être envisagé. Dans ce cadre, différents systèmes seront étudiés. Les systèmes d'alliages modèles en couche mince se sont avérés particulièrement représentatifs des phases α -Al et S-Al₂CuMg de l'alliage 2024 ainsi que de leur couplage galvanique. Ce couplage particule/matrice sera aussi simulé par un couple massif bimétallique aluminium pur / magnésium pur. L'apport de ces différentes techniques sera discuté.

II. Chapitre 2 : Techniques et conditions expérimentales

II.1	TECHNIQUES DE MICROSCOPIE	43
II.1.1	<i>Microscopie optique</i>	43
II.1.2	<i>Microscopie électronique et analyses associées</i>	43
II.1.2.1	Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	44
II.1.2.1.1	Morphologie et contraste chimique.....	44
II.1.2.1.2	Spectrométrie à sélection d'énergie (EDS)	45
II.1.2.2	Microscopie Electronique en Transmission (MET).....	46
II.1.3	<i>Microscopie en champ proche</i>	47
II.1.3.1	Microscopie à force atomique (AFM)	47
II.1.3.1.1	Introduction.....	47
II.1.3.1.2	Principe général de l'AFM.....	48
II.1.3.1.3	Le mode « Tapping »	50
II.1.3.2	Microscopie à force atomique en mode Kelvin (KFM)	52
II.1.3.2.1	Principe de la sonde de Kelvin classique	53
II.1.3.2.2	Principe du microscope à force atomique en mode Kelvin (KFM)	56
II.1.3.2.3	Résolutions et limitations de la technique.....	59
II.1.3.2.4	Détails expérimentaux.....	60
II.2	SPECTROMETRIE DE MASSE DES IONS SECONDAIRES (SIMS)	63
II.3	DIFFRACTION DES RAYONS X	64
II.4	TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUES	64
II.4.1	<i>Chronopotentiométrie</i>	64
II.4.2	<i>Voltampérométrie</i>	65
II.4.3	<i>Spectroscopie d'impédance électrochimique</i>	66
II.4.3.1	Spectroscopie d'impédance électrochimique conventionnelle (SIE).....	66
II.4.3.2	Spectroscopie d'impédance électrochimique locale (SIEL)	67
II.5	ELECTROLYTES EMPLOYES	69

Sont présentées dans ce chapitre, les techniques et conditions expérimentales qui ont permis de mener à bien cette étude. Un accent particulier est mis sur la microscopie à force atomique et notamment sur le mode Kelvin, technique relativement nouvelle, dans son application au domaine de la corrosion ainsi que sur la spectroscopie d'impédance électrochimique locale.

II.1 Techniques de microscopie

II.1.1 Microscopie optique

La microscopie optique a été une technique de routine, permettant de réaliser une première observation de l'état de surface de tous les échantillons avant et après essai de corrosion, que ce soit dans le cadre de l'étude de l'alliage commercial (chapitre 3) ou des alliages et systèmes modèles (chapitre 4).

Deux microscopes optiques ont été utilisés. Le premier est un microscope métallographique, Olympus PMG3, muni d'une caméra Allied, Marlin F-146C ; il est associé au logiciel d'acquisition et de traitement d'image Aphelion. Ce microscope a permis en particulier de définir puis de suivre la minutieuse préparation de surface des échantillons d'alliage 2024, nécessaire pour toute observation en microscopie à force atomique (AFM). Ces observations optiques ont aussi permis de réaliser des repérages, c'est-à-dire de définir les zones d'intérêt pour l'étude par AFM. Un deuxième microscope a été utilisé en complément du premier, le microscope binoculaire, modèle Stemi 2000 C de la marque Zeiss. Autorisant de plus faibles grossissements que le microscope Olympus, il a rendu possible l'observation de zones plus grandes. Il a notamment permis de réaliser des suivis optiques *in situ* de la corrosion de systèmes modèles, chose impossible à réaliser avec le microscope métallographique, s'agissant d'un microscope inversé.

II.1.2 Microscopie électronique et analyses associées

Deux types de microscopies électroniques ont été utilisés :

➤ La microscopie électronique à balayage (MEB) permettant l'observation d'échantillons massifs.

➤ La microscopie électronique en transmission (MET), qui a permis la caractérisation des alliages modèles PVD.

II.1.2.1 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) LEO 435VP a été utilisé à plusieurs fins. Il a été employé pour caractériser la microstructure de l'alliage d'aluminium commercial 2024 et pour observer les phénomènes de corrosion sur ce même alliage. Il a également servi à caractériser les phénomènes de corrosion sur les différents systèmes modèles (alliages PVD ou couple Al/Mg massif). Le MEB utilisé est équipé d'un système de microanalyse chimique élémentaire avec un détecteur à sélection d'énergie (EDS pour Energy Dispersion Spectroscopy) au germanium de résolution 113 eV (marque PGT). Cette technique sera brièvement explicitée ensuite. Des analyses chimiques qualitatives et quantitatives ont donc pu être réalisées, permettant d'évaluer la composition à la fois des particules de phases S mais aussi des couches d'alliages modèles, avant et après essais de corrosion.

II.1.2.1.1 Morphologie et contraste chimique

Le principe du MEB est basé sur le balayage d'un échantillon par un faisceau focalisé d'électrons de haute énergie (de l'ordre de la dizaine de keV). Ce faisceau d'électrons interagit avec l'échantillon, qui va émettre entre autres des électrons secondaires et rétrodiffusés. Dans notre cas, ces différents électrons sont recueillis sélectivement suivant leur énergie, par deux détecteurs différents. Une image peut donc être obtenue en « électrons secondaires » ou en « électrons rétrodiffusés », suivant le détecteur sélectionné.

Les électrons secondaires sont des électrons éjectés des couches externes des atomes de l'échantillon. Ils sont de faible énergie (< 50 eV par convention). Ils ont donc un faible libre parcours moyen, et donc une faible profondeur d'échappement, de 0,5 à quelques nanomètres. L'imagerie en électrons secondaires sera donc d'une meilleure définition avec une plus grande finesse du détail topographique.

Les électrons rétrodiffusés sont au contraire des électrons primaires (du faisceau incident), ils sont donc beaucoup plus énergétiques que les électrons secondaires (de l'ordre de la dizaine de keV suivant la tension d'accélération choisie). Leur libre parcours moyen est grand, avec une profondeur d'échappement de l'ordre de 100 nm. Ils interagissent avec les atomes de l'échantillon et le taux de rétrodiffusion augmente avec le numéro atomique. Les

images en électrons rétrodiffusés donnent donc une information sur le contraste chimique au sein de l'échantillon avec peu de détails topographiques et une plus faible résolution latérale.

Dans l'alliage 2024, les phases intermétalliques grossières sont riches en cuivre, élément de numéro atomique supérieur à l'aluminium ; elles apparaissent donc plus claires. La résolution théorique du MEB en électrons secondaires est de l'ordre du libre parcours moyen des électrons donc de l'ordre du nanomètre à la dizaine de nanomètres mais n'a pas été un facteur limitant dans notre étude. La tension d'accélération utilisée en imagerie a été de 15 keV.

II.1.2.1.2 Spectrométrie à sélection d'énergie (EDS)

Sont détaillées ici, les conditions expérimentales dans lesquelles ont été réalisées les analyses EDS. Pour réaliser ces analyses de manière quantitative, certaines conditions préalables doivent être remplies. L'échantillon doit (à l'échelle de la poire d'interaction de l'ordre du micromètre cube environ) être plan et les zones analysées homogènes. Ces analyses ont donc été réalisées sur des échantillons polis (voir préparation de surface pour observation AFM), et après de faibles temps d'immersion dans le cas de l'analyse de particules intermétalliques attaquées. L'analyse quantitative nécessite la réalisation de témoins standards (analyse sur des échantillons de métaux purs) strictement dans les mêmes conditions d'analyse :

- Tension d'accélération de 15 keV (alliage commercial) et 5 keV (alliages modèles en couche mince)
- Distance de travail de 19 mm
- Temps d'analyse de 100 s

L'analyse quantitative est ensuite réalisée à partir des spectres obtenus, utilisant la correction ZAF (prise en compte des effets du numéro atomique, de l'absorption et de la fluorescence de chaque élément présent dans la matrice). Il est à noter que les analyses réalisées sur les alliages modèles ont été faites à 5 keV et non pas à 15 keV comme classiquement. En effet, la taille de la poire d'interaction (évaluée par modélisation Casino dans l'élément de plus faible masse atomique) est ainsi minimisée. L'analyse a donc pu être localisée dans la couche d'alliage modèle PVD. La précision théorique est de $\pm 0,5\%$ de manière générale.

II.1.2.2 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION (MET)

Le MET utilisé est un JEOL-JEM-2010. Il a permis une caractérisation fine des alliages modèles PVD, impossible au MEB pour des raisons de grossissement insuffisant. De plus, le MET est couplé à un détecteur EDS, permettant d'obtenir la composition chimique des couches d'alliages. Ne s'agissant pas de matériaux massifs mais de dépôts en couche mince, la réalisation de lames minces en section transverse a été nécessaire. Comme schématisé sur la **Figure II-1**, il s'agit dans un premier temps, de coller deux morceaux d'échantillon, faces déposées l'une contre l'autre (a). Le collage est ensuite inséré et collé à son tour dans un cylindre en cuivre permettant de donner une tenue mécanique au montage et à la future lame. Pour des raisons de taille, plusieurs substrats supplémentaires sont collés au précédent montage de manière à pouvoir maintenir le tout par « coincement » (b). Ensuite une rondelle d'épaisseur 300 μm environ est découpée à l'aide d'une scie à fil (c). La rondelle est polie mécaniquement de manière à obtenir une épaisseur de l'ordre de 100 μm (d). Une cuvette est ensuite réalisée sur cette rondelle, de manière à l'amincir en son centre jusqu'à une épaisseur calculée de l'ordre de 40 à 50 micromètres (e). Enfin, au moyen d'un bombardement ionique rasant (PIPS de marque Gatan), un trou est réalisé au centre de la cuvette. Les conditions de transparence aux électrons sont en général obtenues aux bords du trou (f).

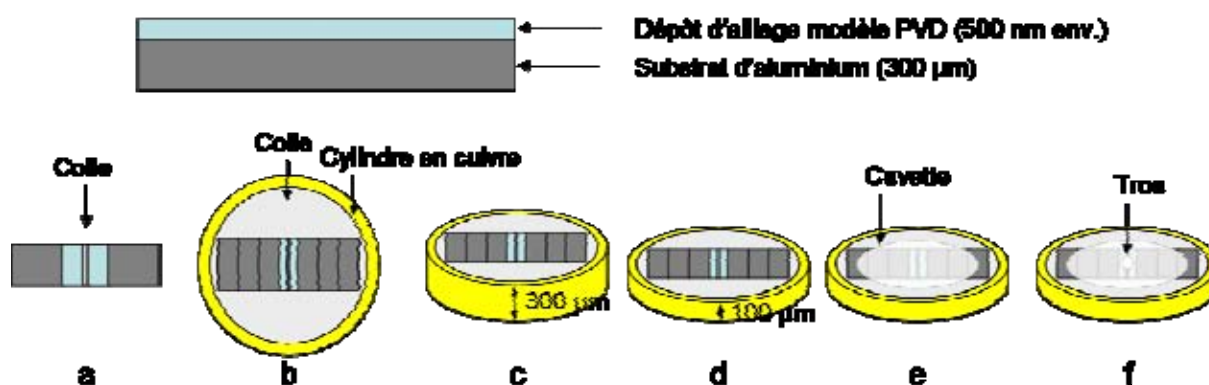


Figure II-1 : Préparation des lames minces en section transverse pour observations MET.

(a) collage de 2 systèmes l'un sur l'autre, (b) collage des substrats supplémentaires et insertion du système dans un cylindre de cuivre, (c) découpe d'une rondelle d'épaisseur de l'ordre de 300 μm , (d) amincissement de la rondelle par polissage mécanique jusqu'à des épaisseurs de l'ordre de 100 μm , (e) amincissement par cuvette, (f) obtention d'un trou par abrasion ionique.

La tension d'accélération du microscope est de 200 kV et le vide de 10^{-7} mbar. La résolution théorique de l'appareil est de 2.3 nm avec des grossissements pouvant aller jusqu'à 1.200.000. Dans le cas de l'analyse EDS, la taille du spot est de l'ordre de la dizaine de nanomètres.

II.1.3 Microscopie en champ proche

II.1.3.1 MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE (AFM)

II.1.3.1.1 Introduction

Le microscope à force atomique (AFM) [Binnig86] fait partie de la grande famille des microscopes à sonde locale (SPM, pour Scanning Probe Microscope). Son principe est basé sur une sonde, constituée d'une pointe au bout d'un bras de levier (le cantilever), qui balaie la surface d'un échantillon à des distances de quelques dizaines de nanomètres maximum. Il s'agit d'un outil de nano-caractérisation très puissant, permettant dans son mode de fonctionnement standard, d'obtenir la topographie 3D d'échantillons avec une résolution latérale de l'ordre de la dizaine de nanomètres et une résolution verticale inférieure à l'angström. Contrairement au microscope à effet tunnel (STM) [Binnig82] qui voit son champ d'application restreint aux échantillons conducteurs ou semi-conducteurs généralement sous ultra-vide, l'AFM permet d'obtenir la topographie de tous types de matériaux (conducteurs, semi-conducteurs, isolants) dans des milieux très divers (air, ultra-vide, liquide). En effet, l'AFM ne nécessite pas le passage d'un courant tunnel comme c'est le cas pour le STM. Il met en jeu des interactions (forces ou gradients de force) entre les atomes d'un échantillon et ceux de la pointe placée dans le champ proche de ce dernier. Hormis la topographie, l'AFM permet, par ses nombreux modes dérivés, d'accéder à de nombreuses autres informations d'ordre mécanique, magnétique, électrique, ou encore chimique à l'échelle nanométrique.

Dans le cadre de ce travail, les cartographies topographiques par AFM ont permis de recueillir plusieurs informations. Dans un premier temps, des mesures de rugosités ont été réalisées. Dans le cadre d'une étude concernant l'influence du mode de polissage de l'alliage 2024 sur son comportement en corrosion, l'état de surface de ce dernier a été caractérisé. La moyenne arithmétique des hauteurs mesurées, R_a a été calculée :

$$R_a = \frac{\sum_{i=1}^N (Z_i - Z_{moyen})}{N} \quad (II-1)$$

Dans un deuxième temps, la comparaison de la topographie de l'alliage avant et après immersion en solution corrosive a permis de suivre la dissolution des particules intermétalliques.

Enfin dans un troisième temps, les propriétés électriques de l'alliage 2024 et notamment les hétérogénéités de ces propriétés, dues aux particules intermétalliques de l'alliage ont été étudiées. Ces informations ont été obtenues en mode Kelvin (KFM), un mode électrique dérivé de l'AFM qui a fait l'objet du paragraphe II.1.3.2.

II.1.3.1.2 Principe général de l'AFM

Dans le cas de l'AFM, la pointe joue le rôle de capteur de forces de natures différentes, dont un certain nombre est présenté sur la **Figure II-2**. Nous pouvons citer les forces de type magnétique, électrostatique, ou de frottement. Le principe de la mesure de topographie est basé sur l'asservissement de la pointe AFM dans le champ de force présent au voisinage (champ proche) de tout échantillon.

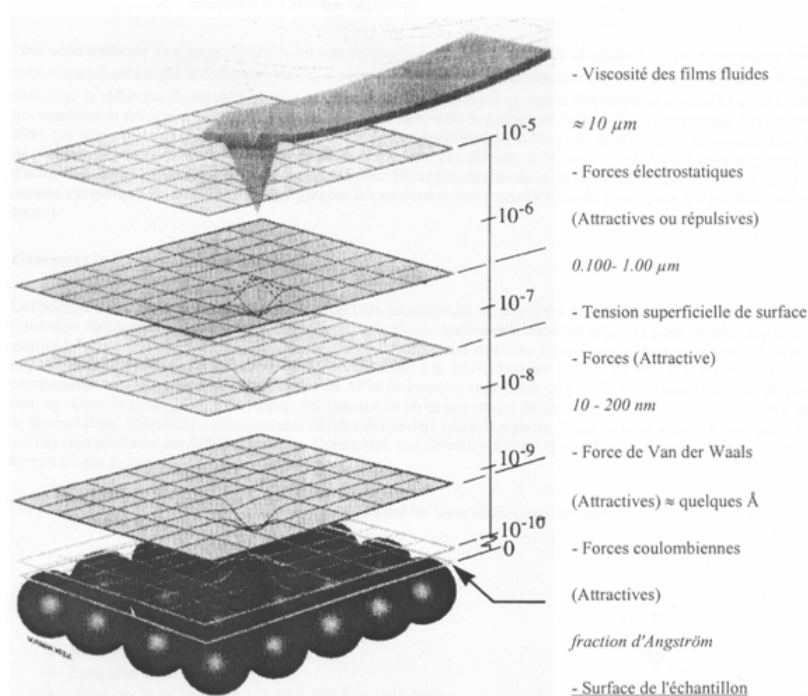


Figure II-2 : Représentation schématique des forces rencontrées par la pointe AFM à l'approche de la surface d'un échantillon (axe vertical gradué en mètre).

Ces forces peuvent être attractives (forces de Van der Waals, de capillarité ou encore électrostatiques) ou répulsives (force de contact ou coulombiennes). Il existe trois modes fondamentaux permettant de faire l'acquisition de la topographie. Nous comparons ici ces trois modes dans le cadre de leur application à l'air. Les considérations suivantes seraient fausses dans le cas d'applications sous ultra-vide ou en milieu liquide.

➤ Le mode contact : la pointe est en « contact » permanent avec l'échantillon. Le levier utilisé est de faible constante de raideur k , inférieure aux forces de rappel interatomiques de la plupart des solides. Une boucle de rétroaction agit sur la distance pointe / échantillon de manière à maintenir constante la déflexion du levier Δz , et donc la force imposée à l'échantillon (loi de Hooke : $F=k.\Delta z$). La pointe étant en contact avec l'échantillon, les forces de frottement et de capillarité ne sont pas négligeables. Ces forces associées à la proximité de la pointe avec l'échantillon peuvent provoquer l'endommagement de l'échantillon ainsi que de la pointe. L'avantage principal du mode contact réside dans la rapidité d'acquisition et dans la facilité de sa mise en œuvre.

➤ Le mode non-contact : c'est un mode vibrant pour lequel la pointe est maintenue au-dessus de la surface de l'échantillon. A l'air, la pointe balaie l'échantillon en restant au-dessus de la couche d'eau adsorbée en surface de ce dernier. La résolution est donc en général fortement réduite en comparaison des autres modes dans ce même environnement.

➤ Le mode contact intermittent ou résonnant (encore appelé « Tapping », TappingModeTM de Digital Instruments®, racheté depuis par Veeco) : la pointe oscille au-dessus de l'échantillon, venant au contact de celui-ci de manière intermittente. L'amplitude d'oscillation est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres, ce qui permet d'extraire la pointe de la couche d'eau adsorbée à la surface de l'échantillon. Le mode Tapping permet en général d'accéder à l'air à de meilleures résolutions latérales que dans le cas des deux autres modes, en limitant le risque d'endommagement de la pointe et/ou de l'échantillon.

Ce mode d'imagerie, retenu dans le cadre de cette thèse pour l'acquisition de la topographie, sera détaillé dans le paragraphe suivant (§II.1.3.1.3).

Au delà de ces trois modes topographiques principaux, il existe un très grand nombre de modes dérivés. Ces variantes permettent d'obtenir des informations d'ordre divers (mécanique, magnétique ou encore électrique).

II.1.3.1.3 Le mode « Tapping »

En mode Tapping, la pointe ou levier vibre au-dessus de l'échantillon venant au contact de celui-ci de manière intermittente. Sur la **Figure II-3** est représenté le principe simplifié du mode « Tapping » de l'AFM.

Avant d'approcher la pointe de l'échantillon, un bimorphe piézoélectrique impose une oscillation mécanique au levier à une pulsation ω proche du mode principal de résonance ω_0 de la pointe. La pointe ne ressent alors aucune influence de la part de l'échantillon. Le levier peut être considéré comme un oscillateur harmonique de masse effective m_e , de constante de raideur k et soumis à une force de frottement de coefficient c . Soit f_0 , l'amplitude de la force sinusoïdale ressentie par la pointe lors de l'excitation, l'équation du mouvement s'écrit alors :

$$m_e \ddot{z} + c \dot{z} + kz = f_0 \cos(\omega t) \quad (II-2)$$

Les solutions de l'équation du mouvement de la pointe AFM en mode Tapping sont de la forme :

$$z(t) = A(\omega) \cos(\omega t - \Phi(\omega)) \quad (II-3)$$

avec $A(\omega) = \frac{f_0}{m_e} \frac{1}{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}}$, ($\gamma = \frac{c}{m_e}$ et $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m_e}}$)

et $\Phi(\omega) = \arctan\left(\frac{\gamma\omega}{\omega_0^2 - \omega^2}\right)$

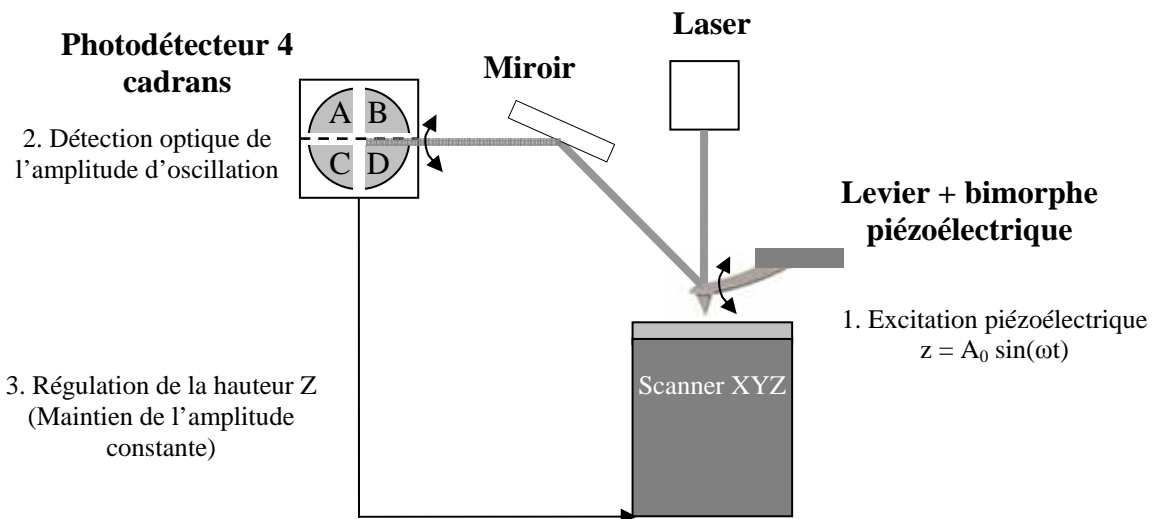


Figure II-3 : Schéma de principe simplifié du mode Tapping de l'AFM.

La pointe vibre alors avec une amplitude A (en général de l'ordre de la dizaine de nanomètres pour les oscillations à l'air) et avec un déphasage Φ par rapport à l'excitation. Les paramètres de contrôle tels que l'amplitude, la fréquence et le déphasage sont enregistrés grâce au photodétecteur associé à une détection synchrone. L'amplitude et le déphasage peuvent être représentés sous forme de spectres en fréquence (**Figure II-4**).

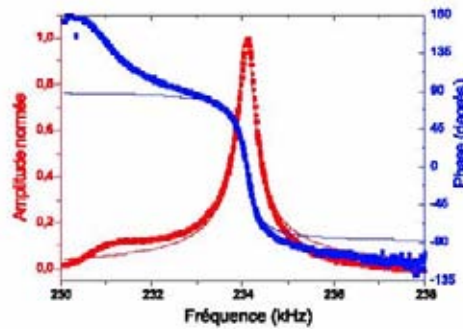


Figure II-4 : Amplitude et phase associées à l'oscillation de la pointe AFM, caractéristique d'un oscillateur harmonique.

Le levier et donc la pointe peuvent être alors être considérés comme un oscillateur harmonique dont la sensibilité est décrite par le facteur de qualité Q ,

$$Q = \frac{\omega_0}{\gamma} \quad (II-4)$$

avec γ la largeur du pic d'amplitude à la valeur $A_{\max}/\sqrt{2}$. On peut noter que le facteur de qualité est de l'ordre de la centaine dans le cas d'application à l'air. Ce facteur est multiplié par 100 pour des applications dans le vide et divisé par 10 en milieu liquide. La pointe est donc sensible de manière décroissante sous vide, à l'air et enfin en milieu liquide.

Lorsque la pointe s'approche de l'échantillon, celle-ci ressent une force additionnelle qui dépend de sa distance avec l'échantillon. La pointe commence à « toucher » de manière intermittente la surface de l'échantillon. Les forces de surfaces, en générales attractives, vont induire une diminution de la fréquence de résonance du système. L'excitation mécanique de la pointe n'étant pas modifiée, le système sort de la résonance, ce qui se traduit par une réduction de l'amplitude des oscillations. Cette réduction est contrôlée : en effet, le taux de variation de l'amplitude pour lequel l'approche est stoppée détermine la force avec laquelle la pointe « atterrit » et « tape » sur l'échantillon. Elle détermine donc aussi la capacité de la

pointe à « coller » à la surface. En général, un taux de réduction de 20% est choisi de manière à obtenir des conditions stables. Ensuite, lors du balayage ligne par ligne de l'échantillon, la hauteur de la pointe est réglée de manière à maintenir cette amplitude d'oscillation. Ces régulations de hauteur sont enregistrées point par point et permettent d'obtenir une cartographie de la topographie de l'échantillon.

Les leviers utilisés en mode « Tapping » doivent avoir une constante de raideur importante (70 à 350 kHz typiquement) de manière à pouvoir contrecarrer les forces d'adhésion dues à la couche d'eau adsorbée à la surface de l'échantillon et à pouvoir s'en extraire. Ceci constitue un avantage par rapport au mode contact pour lequel la pointe reste dans cette couche d'eau adsorbée, les forces de capillarité venant donc perturber la mesure. Le fait que la pointe vienne en contact de manière intermittente ainsi que les oscillations relativement grandes de celle-ci minimisent fortement les forces de frottement et améliorent donc la résolution latérale.

II.1.3.2 MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE EN MODE KELVIN (KFM)

La microscopie à force atomique en mode Kelvin (KFM) est un mode électrique dérivé de la microscopie à force atomique, sensible aux forces longues distances et notamment aux forces électrostatiques. Cette technique, introduite par Nonnenmacher *et al.*, permet d'obtenir des cartographies de topographie et de potentiel de contact d'échantillons avec une résolution latérale inférieure à 50 nm [Nonnenmacher91]. Dans le cadre de cette thèse, une variante de cette approche, basée sur le « LiftModeTM » de Digital Instruments[®] a été utilisée [Jacobs97]. Celle-ci permet de découpler plus efficacement les informations topographiques et électriques en mesurant la topographie et le potentiel de contact de manière non pas simultanée mais séquentielle. Depuis l'introduction de ce mode « lift » implémenté sur de nombreux microscopes commerciaux, les champs d'application de la microscopie à force atomique en mode Kelvin se sont considérablement élargis, allant de la corrosion des alliages métalliques à l'étude des semi-conducteurs. Selon les domaines, divers acronymes sont utilisés pour désigner cette même technique. Dans le domaine de la microélectronique, il est courant d'utiliser le terme de KFM (pour Kelvin Force Microscopy) [Jacobs97] ou KPFM (pour Kelvin Probe Force Microscopy) [Lu99]. En corrosion, les auteurs ont l'habitude d'utiliser l'acronyme SKPFM (pour Scanning Kelvin Probe Force Microscopy). Ces divers acronymes rappellent la technique de la sonde de Kelvin classique [Kelvin98] (apparue à la fin du 19^{ème} siècle) sur laquelle est basée la microscopie à force atomique en mode Kelvin.

II.1.3.2.1 Principe de la sonde de Kelvin classique

La méthode de la sonde de Kelvin classique a été utilisée très tôt pour mesurer des travaux de sortie en physique de surface [Zisman32, Mackel93]. Son principe général est présenté sur la **Figure II-5**. Soient deux métaux M_1 et M_2 de niveaux de Fermi $E_F^{M_1}$ et $E_F^{M_2}$ et de travaux Φ^{M_1} et Φ^{M_2} différents (**Figure II-5(a)**). Si l'on relie ces deux métaux électriquement (**Figure II-5(b)**), un flux d'électrons s'établit entre M_1 et M_2 et les niveaux de Fermi s'équilibrent alors, ($E_F^{M_1} = E_F^{M_2}$). Il en résulte une différence de potentiel de contact V_{CPD} (pour « Contact Potential Difference ») non nulle entre les deux métaux, correspondant à la différence de travaux de sortie $\Phi^{M_1} - \Phi^{M_2}$. Il est théoriquement possible, en appliquant une tension modulable U_{dc} entre M_1 et M_2 (**Figure II-5(c)**), d'annuler cette différence de potentiel. La tension nécessaire est alors $U_{dc} = V_{CPD}$. Ainsi, en prenant l'un des deux métaux comme référence (la sonde de Kelvin), de travail de sortie connu, il est possible de mesurer le travail de sortie du métal voulu (l'échantillon).

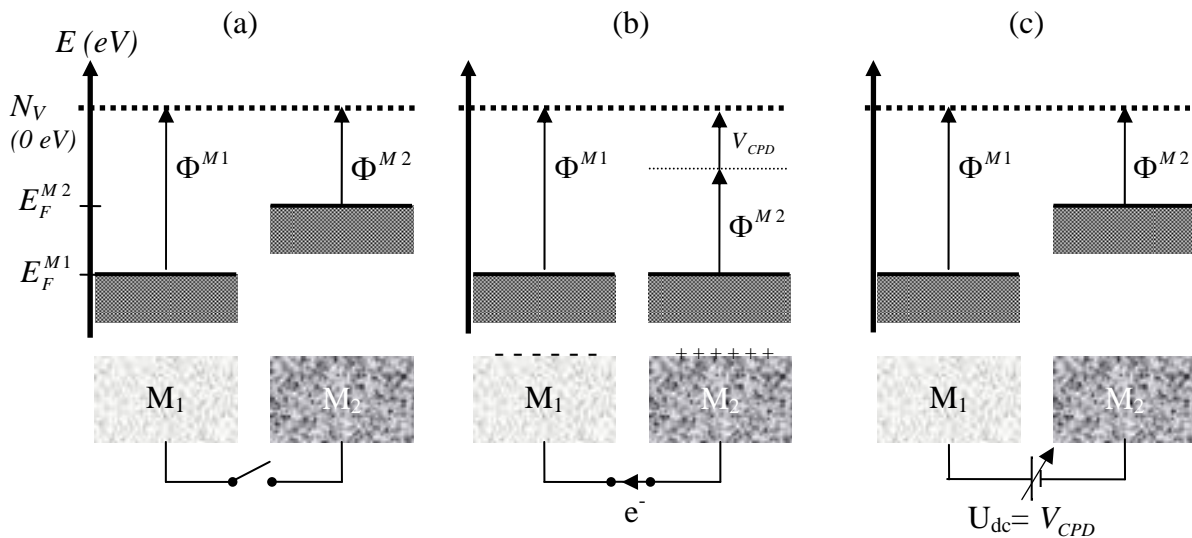


Figure II-5 : Schéma de principe général de la sonde de Kelvin.

(a) M_1 et M_2 sont en circuit ouvert, (b) M_1 et M_2 sont connectés électriquement, existence d'une différence de potentiel de contact V_{CPD} , (c) tension U_{dc} appliquée entre M_1 et M_2 .

Le travail de sortie (ou d'extraction) est une constante physique pour un métal. Il est défini comme l'énergie minimum, mesurée en électrons-volts, nécessaire pour extraire un électron depuis le niveau de Fermi du métal jusqu'au niveau du vide. Il peut être divisé en deux composantes.

➤ un travail purement chimique (travail pour rompre les interactions de courte distance) : $-\mu_e$

➤ un travail électrostatique pour transférer l'électron chargé à travers la couche dipolaire de surface : $e.\chi$

Le travail de sortie, communément noté Φ , est alors défini par :

$$\Phi = -\mu_e + e.\chi \quad (II-5)$$

avec,

➤ μ_e , le potentiel chimique de l'électron et

➤ χ , le potentiel de surface ou χ -potentiel, dû à la présence de distributions de charges dipolaires de toutes sortes à la surface du métal. Cette densité surfacique de dipôles dépend du confinement électronique à la surface du métal.

La différence de potentiel entre la sonde et l'échantillon étudié n'est pas mesurable directement. De manière à pouvoir accéder à sa mesure, il est nécessaire d'avoir un paramètre lié à cette différence de potentiel et pouvant être mesuré et contrôlé par la tension U_{dc} . Dans le cadre de la sonde de Kelvin classique, ce paramètre est un courant. De manière générale, la sonde de Kelvin est basée sur la méthode du condensateur vibrant [Kelvin98] (**Figure II-6**).

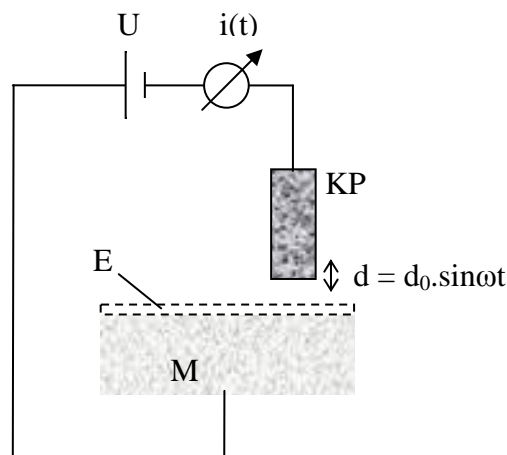


Figure II-6 : Schéma simplifié de la sonde de Kelvin.

La vibration de la sonde de Kelvin va induire une variation de la capacité C du condensateur formé par la sonde et l'échantillon (éventuellement recouvert d'un film d'électrolyte E). Celle-ci va donc induire un courant alternatif, $i(t)$ pouvant être mesuré :

$$i(t) = V_{CPD} \times \frac{dC}{dt} \quad (II-6)$$

Si une tension U_{dc} est appliquée entre l'échantillon et la sonde, on a alors :

$$i(t) = (V_{CPD} - U_{dc}) \times \frac{dC}{dt} \quad (II-7)$$

Comme $\frac{dC}{dt}$ est non nul (oscillation forcée de la sonde), on a :

$$i(t) = 0 \Leftrightarrow U_{dc} = V_{CPD} \quad (II-8)$$

Ainsi, en régulant U_{dc} de manière à annuler le courant, il est possible de mesurer la différence de potentiel de contact entre l'échantillon et la sonde de Kelvin. En déplaçant la sonde, il est alors possible de réaliser une cartographie des potentiels de contact d'un échantillon et donc de mettre en évidence certaines hétérogénéités.

Cette technique a été utilisée pour étudier la corrosion de métaux et alliages en environnement humide. Stratmann *et al* ont démontré de manière théorique et expérimentale, l'existence d'une relation linéaire entre le potentiel mesuré par la sonde de Kelvin et le potentiel de corrosion mesuré grâce à une électrode de référence et un capillaire de Luggin. [Stratmann87, Stratmann90a, Stratmann90b, Stratmann90c].

Cependant, des limites en termes de résolution existent. En effet, pour que le courant soit mesurable, la taille de la sonde ne doit pas être inférieure à une taille critique, de l'ordre de la centaine de micromètres. La valeur de la différence de potentiel obtenue étant une moyenne sur la surface en vis-à-vis de la sonde, la résolution est donc limitée à cette taille critique. La résolution des microscopes commerciaux est de l'ordre de 50 à 100 micromètres [Zou97]. Le développement de la microscopie à force atomique en mode Kelvin, a permis d'accéder à une résolution de la mesure de potentiel de surface bien meilleure que la sonde de Kelvin classique.

II.1.3.2.2 Principe du microscope à force atomique en mode Kelvin (KFM)

La **Figure II-7** présente le principe de la mesure de potentiel de surface par KFM en mode Lift [Jacobs97].

1^{er} balayage : mode « Tapping »

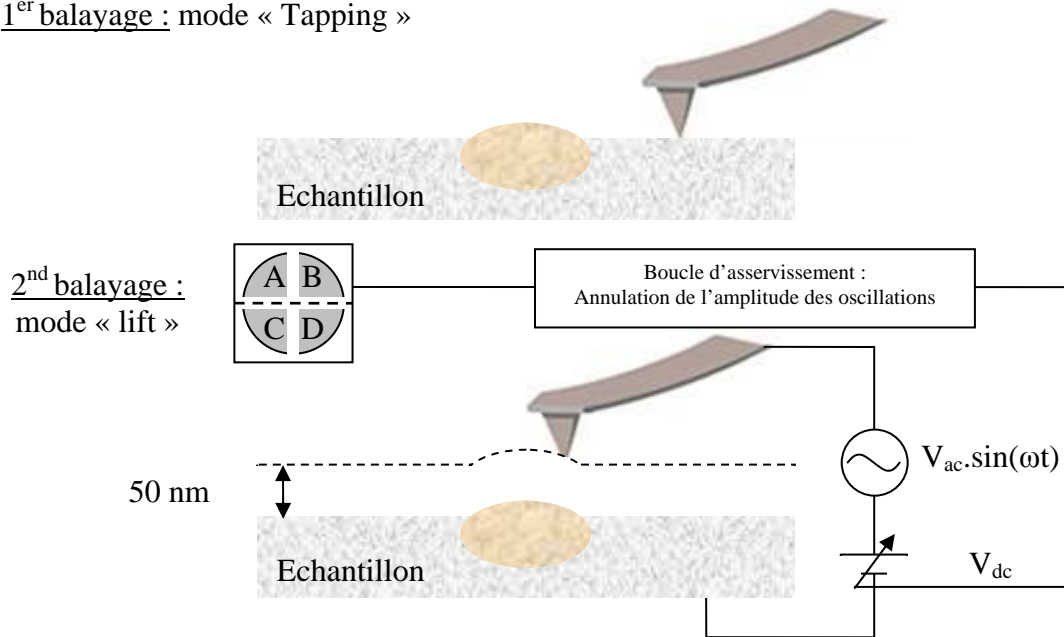


Figure II-7 : Schéma de principe simplifié du KFM, le mode « lift ».

De la même manière que pour la sonde de Kelvin classique, le KFM est basé sur la technique du condensateur vibrant. Cependant, dans le cas du KFM, le paramètre qui est annulé n'est plus le courant induit par une oscillation forcée de la pointe mais l'oscillation de la pointe elle-même, induite par une excitation électrique. La sonde ne servant plus à la mesure d'un courant mais comme capteur de forces électrostatiques, sa taille peut donc être fortement réduite, de quelques dizaines de micromètres pour le SKP classique à quelques dizaines de nanomètres pour le KFM.

Dans un premier temps, la pointe réalise le balayage (aller et retour) de la première ligne ; l'acquisition de la topographie est alors réalisée en mode Tapping. Ensuite, lors d'un deuxième balayage de la même ligne, la pointe AFM reproduit la topographie précédemment acquise à une certaine distance, appelée hauteur de Lift, au-dessus de la surface de l'échantillon. La hauteur de Lift peut valoir de l'ordre de la dizaine de nanomètres jusqu'à

plusieurs centaines de nanomètres. A cette distance, les forces à courte portée étant négligeables, la pointe est alors sensible principalement aux forces à longue portée, que sont notamment les forces électrostatiques. L'excitation piézoélectrique de la pointe, utilisée pour l'acquisition de la topographie en mode Tapping, est interrompue. L'échantillon et la pointe se comportent comme un condensateur. La pointe ressentant une force électrostatique \vec{F} , l'énergie U du système est défini par :

$$dU = \vec{F} \cdot \vec{dr} \quad (II-9)$$

Avec $\vec{dr} = dx.\vec{u}_x + dy.\vec{u}_y + dz.\vec{u}_z$

D'où, le module F de la force (suivant l'axe z) dérivée d'une énergie U provoquant la déflexion de la pointe :

$$F = \frac{\partial U}{\partial z} \quad (II-10)$$

Or, l'énergie stockée dans un condensateur de capacité C est définie par :

$$U = \frac{1}{2} \times C \times \Delta V^2 \quad (II-11)$$

Avec $\Delta V = V_{\text{échantillon}} - V_{\text{pointe}}$ la différence de potentiel entre l'échantillon et la pointe. La force électrostatique entre la pointe AFM et l'échantillon peut alors s'écrire :

$$F = \frac{1}{2} \times \Delta V^2 \times \frac{\partial C}{\partial z} \quad (II-12)$$

Une tension $V_{dc} + V_{ac} \times \sin(\omega t)$ est alors appliquée entre la pointe et l'échantillon (**Figure II-7**). La tension sinusoïdale va provoquer l'oscillation de la pointe à la pulsation ω , proche de la pulsation de résonance. Soit V_{CPD} la différence de potentiel de contact entre la pointe et l'échantillon, on aura alors :

$$\begin{aligned} \Delta V &= V_{\text{échantillon}} - V_{\text{pointe}} = V_{CPD} - [V_{dc} + V_{ac} \times \sin(\omega t)] \\ \Delta V^2 &= [(V_{CPD} - V_{dc}) - V_{ac} \times \sin(\omega t)]^2 \end{aligned} \quad (II-13)$$

Donc d'après les équations (II-12 et II-13), on a :

$$\begin{aligned}
 F &= \frac{1}{2} \times \frac{\partial C}{\partial z} [(V_{CPD} - V_{dc}) - V_{ac} \times \sin(\omega t)]^2 & (II-14) \\
 F &= \frac{1}{2} \times \frac{\partial C}{\partial z} \left[(V_{CPD} - V_{dc})^2 - 2 \times (V_{CPD} - V_{dc}) \times V_{ac} \times \sin(\omega t) + V_{ac}^2 \times \sin^2(\omega t) \right] \\
 F &= \frac{1}{2} \times \frac{\partial C}{\partial z} \left[(V_{CPD} - V_{dc})^2 + \frac{V_{ac}^2}{2} - 2 \times (V_{CPD} - V_{dc}) \times V_{ac} \times \sin(\omega t) - \frac{V_{ac}^2}{2} \times \cos(2\omega t) \right]
 \end{aligned}$$

On peut donc écrire la force F sous la forme $F = F_{dc} + F_{\omega} + F_{2\omega}$ avec :

F_{dc} : composante continue de la force électrostatique, provoquant une déflexion constante de la pointe,

F_{ω} : composante en ω de la force électrostatique, principale responsable de l'oscillation de la pointe

$F_{2\omega}$: composante en 2ω de la force électrostatique,

Les trois composantes de la force électrostatique s'écrivent finalement :

$$\begin{aligned}
 F_{dc} &= \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} \left[(V_{CPD} - V_{ac})^2 + \frac{V_{ac}^2}{2} \right] & (II-15) \\
 F_{\omega} &= -\frac{\partial C}{\partial z} (V_{CPD} - V_{dc}) V_{ac} \times \sin(\omega t) \\
 F_{2\omega} &= -\frac{1}{4} \frac{\partial C}{\partial z} V_{ac}^2 \times \cos(2\omega t)
 \end{aligned}$$

Le signal de l'oscillation est alors enregistré par l'intermédiaire du photodétecteur. Un filtre à détection synchrone à la pulsation ω permet d'isoler F_{ω} . Au moyen d'une boucle d'asservissement, le potentiel V_{dc} va être modulé, de manière à annuler F_{ω} . La valeur de dC/dt étant non nulle (oscillation forcée de la sonde), la pointe et l'échantillon sont alors au même potentiel. On a donc :

$$F_{\omega} = 0 \Leftrightarrow V_{dc} = V_{CPD} \quad (II-16)$$

La tension V_{dc} nécessaire à l'annulation de F_{ω} est alors enregistrée point par point au cours du balayage ; une cartographie de la différence de potentiel de contact entre la pointe et l'échantillon peut ainsi être réalisée.

Comme il a été vu précédemment, la différence de potentiel de contact correspond à la différence des travaux de sortie entre la pointe et l'échantillon balayé. Cette grandeur mesurée en KFM est couramment utilisée dans la littérature, notamment en microélectronique. Les

auteurs en corrosion parlent plutôt de différence de potentiel Volta. Le potentiel Volta (ψ) est défini à partir du potentiel interne de Galvani (φ) et du potentiel de surface (χ) :

$$\varphi = \chi + \psi \quad (II-17)$$

La différence de potentiel Volta entre deux métaux est définie par IUPAC comme la différence de potentiel électrique entre un point dans le vide proche de la surface du premier métal et un point dans le vide proche de la surface du deuxième métal en contact avec le premier, les deux métaux pris séparément n'étant pas chargés.

Les mesures réalisées par KFM dans cette thèse ont été obtenues à l'air ambiant. Le système étudié ne correspond donc pas à une interface métal / vide mais à une interface métal / couche d'eau adsorbée / air. Du fait de la complexité de ce système réel et en l'absence d'une connaissance clairement établie de la nature de la mesure KFM, ni les termes de différence de travaux de sortie ni de potentiel Volta seront utilisés. Dans le cadre de cette thèse, le terme plus générique de « potentiel de surface » sera retenu pour qualifier le potentiel expérimentalement mesuré par KFM à l'air ambiant. A titre de remarque, il s'agit néanmoins de ne pas confondre ce potentiel de surface avec le potentiel χ .

II.1.3.2.3 Résolutions et limitations de la technique

La résolution latérale de la cartographie en potentiel dépend notamment de la hauteur de Lift mais aussi de paramètres atmosphériques. Elle est de l'ordre de la centaine de nanomètres dans nos conditions opératoires. La valeur de la résolution est donnée en général comme proche de cette dernière. La résolution latérale pour la topographie reste celle du mode Tapping, c'est-à-dire de l'ordre de la dizaine de nanomètres mais est limitée dans cette étude par la résolution de l'image numérique acquise. En effet, dans la version de l'appareil utilisé, les acquisitions sont réalisées au maximum avec 512 pixels de côté, ce qui correspond à une résolution de l'ordre de la centaine de nanomètres pour des acquisitions de 50 μm de côté. La résolution latérale n'a pas été un paramètre limitant.

La sensibilité électrique est de l'ordre du millivolt [Jacobs98, Gaillard06].

Cependant, comme on peut le voir sur la **Figure II-8**, la présence de capacités parallèles parasites introduit des contributions autres que celles de la phase « scannée » (contribution de la matrice ou des phases environnantes) lorsque la taille de celle-ci est inférieure à une taille critique. Ainsi, la valeur de potentiel mesurée d'un objet est une moyenne sur toutes les contributions et décroît donc (pour un potentiel d'objet supérieur au

reste) lorsque sa taille devient inférieure à une taille critique. Une dimension d'objet de l'ordre de $2\ \mu\text{m}$ a été observée comme taille critique pour l'obtention d'un potentiel optimum [Dominget07]. Au-dessus de cette taille, la contribution des capacités parallèles hors objet peut être considérée comme négligeable lorsque la pointe est strictement au dessus du centre de l'objet en question.

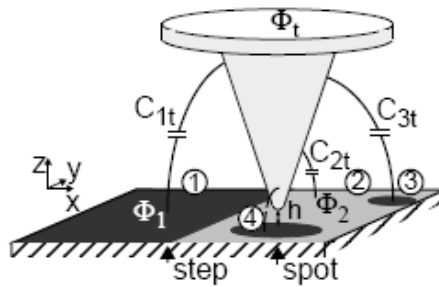


Figure II-8 : Schéma représentant l'existence de capacités parallèles parasites.
[Jacobs98]

II.1.3.2.4 Détails expérimentaux

Le microscope utilisé pour les caractérisations AFM et KFM est le Multimode Nanoscope IIIa commercialisé par Veeco®. Une attention particulière a été portée sur l'optimisation des conditions expérimentales des acquisitions en KFM de manière à éviter les artéfacts de mesure. Ces conditions sont exposées ici. Pour l'ensemble de ces travaux, l'amplitude de la tension d'excitation V_{ac} de la pointe en mode KFM a été fixée à 6V. D'après les équations (II-15), la composante en ω de la force est proportionnelle à V_{ac} , l'amplitude de tension d'excitation. La mesure de potentiel est basée sur l'annulation de la composante en ω de la force exercée sur la pointe. De grandes valeurs de F_ω augmentent donc la précision lors de l'annulation de F_ω . Ainsi la valeur de V_{ac} est choisie suffisamment importante. Cependant V_{ac} ne doit pas être supérieure à une valeur critique pour laquelle la mesure de potentiel est faussée par un phénomène d'amplification paramétrique [Ouisse05, Ouisse06]. Une valeur trop importante de V_{ac} pourrait de plus induire une certaine polarisation de la surface. La valeur de 6V s'est avérée être la valeur optimale.

La hauteur de Lift a été fixée à 50 nanomètres. Nous avons vu que la hauteur de Lift déterminait la résolution, elle doit donc être la plus petite possible. En revanche, pour des valeurs trop faibles, la topographie peut influencer la mesure de potentiel. Ainsi une valeur de 50 nm représente un bon compromis demandant cependant un réglage très fin, notamment des

gains, de manière à ce que la mesure de potentiel soit complètement découplée de la topographie. Ceci est d'autant plus critique dans le cas particulier d'échantillons relativement rugueux comme peuvent l'être des échantillons corrodés.

Une attention particulière a par ailleurs été portée au réglage fin de la boucle de rétroaction en optimisant le « drive phase » selon le protocole décrit par Jacobs *et al.* [Jacobs97]. Ce réglage permet d'optimiser la sensibilité de la mesure de potentiel.

Les pointes utilisées ont une fréquence de résonance d'environ 75 kHz. Elles sont en silicium dopé, leur apex étant recouvert par un dépôt de PtIr₅ de résistivité de l'ordre de 0,01 à 0,025 $\Omega\cdot\text{cm}$ de façon à augmenter leur conductivité. Le rayon de courbure de ces pointes (25 nm environ), supérieur au rayon de courbure des pointes Tapping standards (10 nm) du fait du dépôt métallique sur l'apex, entraîne une légère diminution de la résolution latérale en topographie, non critique dans le cadre de cette étude.

Un dernier point important concerne la présentation des résultats expérimentaux de KFM. Dans la littérature, les auteurs de travaux de recherche en corrosion ont l'habitude de considérer l'opposé du signal brut KFM de manière à faire correspondre l'échelle des potentiels de corrosion avec l'échelle des potentiels mesurés par KFM [Schmutz98a]. Afin de confirmer le sens de variation des deux échelles de potentiels, potentiels mesurés par KFM et potentiels de corrosion, les potentiels de deux métaux purs ont été mesurés. La **Figure II-9** présente une cartographie AFM de la topographie (a) et KFM du potentiel de surface (b) d'un couple massif aluminium pur et cuivre pur réalisé par insertion d'un cylindre de cuivre dans un cylindre creux d'aluminium. L'observation en AFM d'un tel système a demandé l'emploi d'un usinage de précision de manière à obtenir une interface intégralement jointive. Sur la **Figure II-9** le cuivre est situé à gauche du couple. Sur la cartographie de la topographie (a), l'interface entre les deux matériaux du couple est visible au centre de l'image, elle a une profondeur de l'ordre de 20 à 30 nm et une largeur de l'ordre de 500 nm.

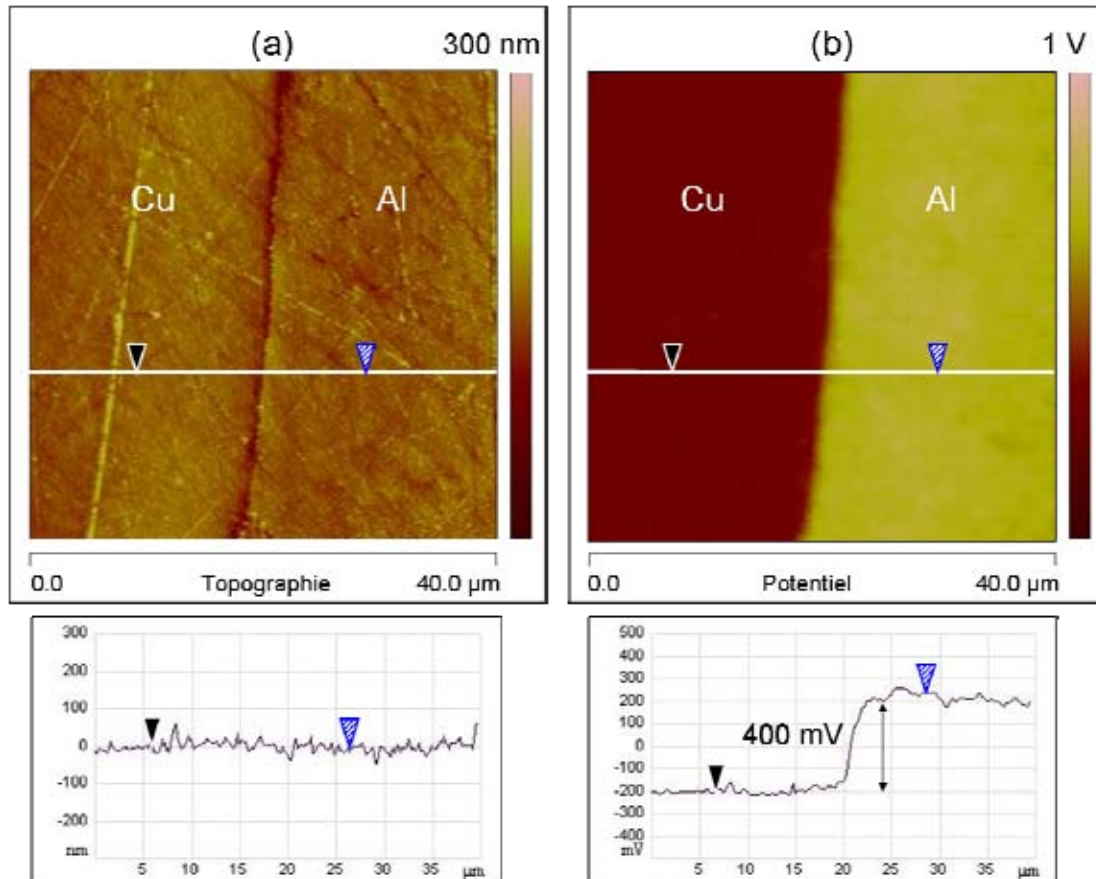


Figure II-9 : Cartographies de la topographie AFM (a) et du potentiel de surface KFM (b) du couple aluminium pur / cuivre pur et profils associés.

D'après la mesure réalisée, la différence de potentiel de surface entre le cuivre et l'aluminium est de 400 mV environ, le cuivre apparaissant avec un potentiel inférieur. La différence de potentiel de corrosion dans un même milieu entre ces deux métaux est de l'ordre de 1 V, le cuivre ayant un potentiel supérieur. Ainsi, le métal le plus noble (de potentiel de corrosion supérieur), le cuivre, apparaît avec un potentiel de surface inférieur à l'aluminium, moins noble. L'échelle des potentiels de surface semble donc bien varier de façon opposée à l'échelle des potentiels de corrosion. Il est important de garder ce résultat en mémoire car, contrairement à d'autres auteurs, il a été choisi de ne présenter dans ce travail que des cartographies par KFM brutes. Notons pour finir l'impossibilité de comparer la différence de travaux de sortie théoriques du cuivre (4,65 eV) et de l'aluminium (4,28 eV) [Handbook83] à celle observée ici. En effet les valeurs théoriques sont données dans le vide et le travail de sortie de l'aluminium, n'est pas représentatif de son état oxydé à l'air.

II.2 Spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS)

De manière à comprendre les phénomènes de corrosion de l'alliage 2024 et notamment les phénomènes accompagnant la dissolution des particules intermétalliques de phase S, une technique d'analyse chimique d'extrême surface devait être envisagée. Il était nécessaire de pouvoir obtenir une résolution submicronique. De plus, de manière à éventuellement décorrélérer les phénomènes de développement d'oxydes des autres phénomènes, il était nécessaire de pouvoir réaliser ces analyses pour différentes profondeurs de l'échantillon. La spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS) s'est avérée idéale pour ce type d'étude.

L'appareil CAMECA IMS 4F6 a été utilisé. Son principe général est basé sur le bombardement par une source primaire ionique d'énergie de quelques keV d'un échantillon placé sous vide. La source primaire va provoquer, par pulvérisation, une émission ionique secondaire. Ces ions secondaires de l'échantillon vont être transportés, injectés dans un spectromètre de masse puis séparés selon leur rapport masse/charge.

Il existe ensuite plusieurs modes de fonctionnement de l'appareil permettant d'obtenir des informations différentes, telles que :

- Un spectre de masse des premières couches atomiques (mode d'analyse statique, faible densité de courant ionique, de l'ordre du nA.cm^{-2}),
- Un profil de concentration en profondeur (mode d'analyse dynamique, densité de courant ionique élevée, de l'ordre du mA.cm^{-2}),
- Une cartographie de composition en mode balayage ou directe.

Le but étant d'étudier les phénomènes survenant en surface lors de la dissolution des particules de phase S, nous avons travaillé en mode balayage, ce qui nous a permis d'obtenir des cartographies de composition d'extrême surface sur une zone relativement importante autour des particules sélectionnées, et ce pour différentes profondeurs. Plusieurs sources d'ions incidents ayant été testées, les ions O_2^+ se sont avérés les mieux adaptés. Le SIMS est une technique très sensible, sa limite de détection est de l'ordre du ppb. La résolution latérale est de l'ordre de la centaine de nanomètres en mode balayage.

II.3 Diffraction des rayons X

Par diffraction des rayons X, il est possible d'obtenir des informations sur les propriétés cristallines d'un matériau, comme le paramètre de maille, la distance interréticulaire ou encore l'orientation cristalline. D'après la théorie de W.L. Bragg et G.Wulff, le faisceau incident de rayons X de longueur d'onde λ est réfléchi par une famille de plan (hkl) dans le cas où il arrive sous un angle θ particulier, appelé angle de Bragg, tel que :

$$\sin \theta = \frac{n \times \lambda}{2d_{h,k,l}} \quad (II-18)$$

avec

$d_{h,k,l}$, la distance interréticulaire

θ , le demi angle de déviation

n , l'ordre de réflexion

λ , la longueur d'onde des rayons X

La diffraction de rayons X nous a permis de caractériser les couches d'alliages modèles PVD. L'appareil utilisé est de marque Siefert.

II.4 Techniques électrochimiques

Pour étudier le comportement en corrosion des différents matériaux, alliages commerciaux ou alliages modèles, un certain nombre de techniques électrochimiques a été mis en place, certaines classiques et d'autres moins. Nous ne présenterons ici que les principales méthodes utilisées. Un accent sera mis sur la spectroscopie d'impédance électrochimique locale. Différentes chaînes électrochimiques ont été utilisées. La première est constituée d'un potentiostat Autolab PGSTSAT12 et du logiciel d'acquisition GPES. La seconde est constituée d'un potentiostat Solartron 1287 et d'un FRA Solartron 1250 ; elle est associée aux logiciels CorrWare ou Zplot.

II.4.1 Chronopotentiométrie

La chronopotentiométrie, ou plus couramment appelée mesure d'OCP (Open Circuit Potential), ou de potentiels libres, consiste à mesurer le potentiel du matériau dans un électrolyte au cours du temps. Cette technique permet de caractériser les évolutions du

matériau avec le temps. Des phénomènes de passivation ou d'activité peuvent ainsi être observés. Cette technique permet aussi de déterminer l'état stationnaire (moment où le potentiel du matériau n'évolue plus avec le temps) ; cet état est nécessaire à l'application de certaines méthodes électrochimiques comme la spectroscopie d'impédance.

II.4.2 Voltampérométrie

Il s'agit ici d'appliquer une rampe de potentiel au matériau et de mesurer le courant pour chaque potentiel. Cette technique est plus couramment appelée courbe de polarisation. Il est communément admis de tracer le logarithme du courant en fonction du potentiel. Deux protocoles de réalisation de ces courbes de polarisation ont été mis en place.

➤ Le premier protocole consiste en la réalisation, de manière séparée, des courbes de polarisation cathodique et anodique. Il s'agit donc de polariser l'échantillon depuis le potentiel de corrosion vers les potentiels cathodiques ou anodiques. Il peut donc être dans ce cas préférable d'attendre la stabilisation du potentiel de corrosion avant de démarrer la polarisation.

➤ Concernant le deuxième protocole, il s'agit de polariser l'échantillon immédiatement après immersion, depuis les potentiels cathodiques vers les potentiels anodiques.

Le premier protocole est considéré comme plus « correct » dans le sens où le système peut être supposé stationnaire à chaque instant, le potentiel devant être stable avant de démarrer la polarisation. En revanche, dans le cas de matériaux réactifs au potentiel de corrosion, le deuxième protocole sera envisagé. Celui-ci permet de minimiser le temps immergé avant polarisation, ce temps pouvant être réduit à moins d'une seconde. Cependant, dans ce cas là, un « saut » discontinu de potentiel depuis le potentiel de corrosion (immersion du matériau) aux potentiels cathodiques (au démarrage de la polarisation) est imposé. Ainsi, l'état stationnaire n'est pas garanti dans les premiers temps de la polarisation. De plus, la courbe de polarisation anodique est réalisée successivement à la courbe cathodique, le balayage dans le domaine des potentiels cathodiques ayant pu modifier l'état de surface et même la composition du matériau. En effet, des potentiels trop cathodiques peuvent provoquer la réduction des protons et donc une alcalinisation locale du milieu, particulièrement agressive dans le cas des alliages modèles. Ce phénomène peut donc avoir un effet non négligeable sur la partie anodique. De manière générale, le second protocole sera

envisagé dès que le temps passé au potentiel de corrosion peut modifier considérablement le matériau.

Cette technique, très classique en corrosion, permet de déterminer de nombreux paramètres cinétiques et thermodynamiques comme le courant de corrosion, mais aussi les éventuels potentiels de rupture du matériau.

II.4.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique fait partie des techniques électrochimiques transitoires contrairement aux techniques précédemment vues qui sont dites stationnaires. Elle permet l'étude de phénomènes complexes et de mécanismes réactionnels. De plus et contrairement aux courbes de polarisation, la spectroscopie d'impédance n'induit pas nécessairement de modification du matériau étudié. Le principe est explicité ici.

II.4.3.1 SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE CONVENTIONNELLE (SIE)

Comme de nombreuses méthodes électrochimiques, la spectroscopie d'impédance conventionnelle met en jeu le potentiel d'électrode et le courant, mesurés au moyen d'un système à trois électrodes. Par analogie à l'étude des phénomènes électriques, il est possible d'écrire une fonction de transfert, définie comme le rapport entre le potentiel d'entrée imposé et le courant de sortie mesuré. Cette fonction de transfert est appelée impédance électrochimique. Comme on peut le voir sur la **Figure II-10**, il s'agit donc d'imposer une perturbation sinusoïdale en potentiel au système et de mesurer la réponse en courant de ce système. $E(t) = E_0 \times \sin(\omega.t)$ et $I(t) = I_0 \times \sin(\omega.t + \phi)$ sont respectivement la perturbation du système en potentiel (de fréquence $f = \omega / 2\pi$ et d'amplitude E_0) et la réponse en courant d'amplitude I_0 avec un déphasage ϕ .

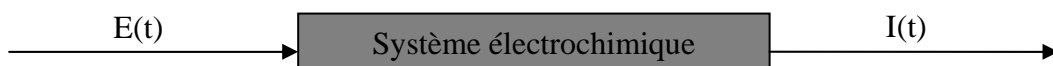


Figure II-10 : Représentation schématique de l'impédance électrochimique.

On note $Z(\omega)$ l'impédance, telle que :

$$E(\omega) = Z(\omega) \times I(\omega) \quad (II-19)$$

Avec $E(\omega)$ et $I(\omega)$ les transformées de Fourier dans le domaine fréquentiel, respectivement du potentiel $E(t)$ et du courant $I(t)$. L'impédance est donc un nombre complexe, pouvant s'écrire sous forme algébrique et géométrique :

$$\begin{aligned} Z(\omega) &= |Z(\omega)| e^{j\phi(\omega)} \\ Z(\omega) &= Z_r(\omega) + j.Z_i(\omega) \end{aligned} \quad (II-20)$$

Avec $|Z(\omega)|$ le module, $Z_r(\omega)$ la partie réelle et $Z_i(\omega)$ la partie imaginaire de l'impédance.

Des précautions doivent cependant être prises. Il faut s'assurer que le système étudié soit stationnaire et que la réponse en courant $I = f(E)$ soit linéaire sur toute la gamme de perturbation. Ceci impose que l'amplitude de perturbation E_0 soit suffisamment faible, typiquement de l'ordre de dix à cinquante millivolts. Le courant mesuré classiquement entre l'électrode de travail et la contre électrode représente une moyenne de tous les phénomènes survenant à la surface de l'électrode. Il n'est donc pas directement possible de distinguer les éventuelles hétérogénéités de comportement d'un même matériau comme par exemple les phénomènes de corrosion localisée. Il a donc été envisagé d'utiliser une technique permettant de localiser la mesure d'impédance.

II.4.3.2 SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE LOCALE (SIEL)

Comme nous l'avons vu dans le chapitre concernant l'état de l'art, il existe différentes manières d'envisager et de mettre en œuvre des mesures localisées d'impédance. Dans le cas de cette étude, nous nous plaçons dans le cadre des mesures d'impédance électrochimique locale par opposition aux mesures d'impédance électrochimique locale interfaciale [Huang07]. Contrairement à l'impédance conventionnelle, l'impédance locale nécessite l'utilisation d'une quatrième électrode. Comme il est possible de le voir sur la **Figure II-11**, il s'agit d'une biélectrode placée à proximité de la surface de l'échantillon à étudier. Les deux électrodes (disque et anneau de platine) de la biélectrode étant reliées à un électromètre, cette dernière permet la mesure du potentiel ΔV_p , et donc du courant local I_{loc} , déduit grâce à la résistivité de l'électrolyte ρ et à la distance d entre les électrodes de la biélectrode :

$$I_{loc} = \frac{1}{\rho \times d} \Delta V_p \quad (II-21)$$

Nous pouvons donc définir trois paramètres mesurables :

- $E_{glob}(\omega)$, le potentiel global imposé classiquement
- $I_{glob}(\omega)$, le courant global mesuré classiquement
- $I_{loc}(\omega)$, le courant local mesuré au moyen de la biélectrode

Deux fonctions de transfert peuvent être définies à partir de ces trois paramètres :

- $Z(\omega) = \frac{E_{glob}(\omega)}{I_{glob}(\omega)}$, l'impédance conventionnelle
- $z(\omega) = \frac{E_{glob}(\omega)}{I_{loc}(\omega)}$, l'impédance locale

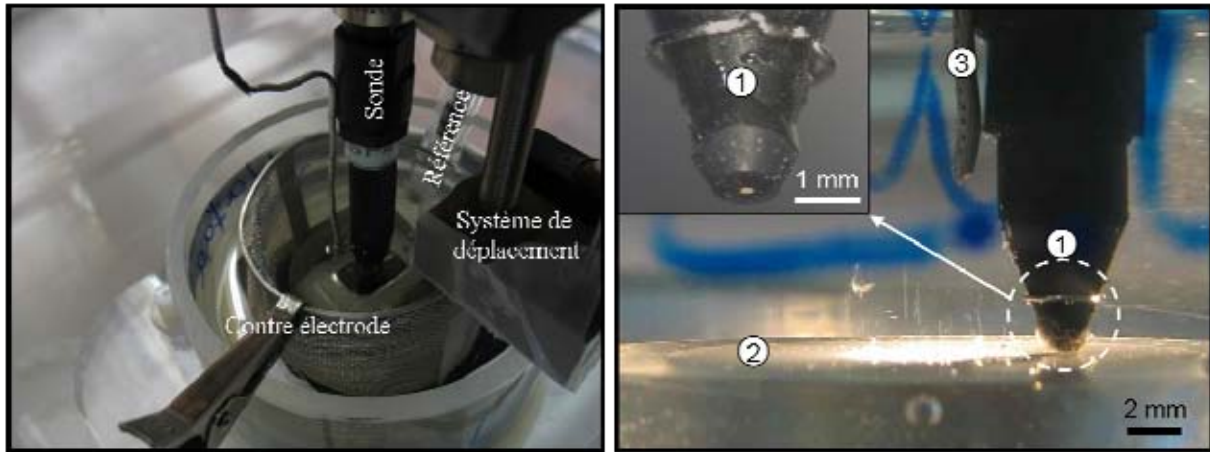


Figure II-11 : Vue générale (a) et observation in situ du système de mesure d'impédance électrochimique locale.

(1) Sonde, (2) échantillon, (3) fil de platine.

Comme on peut le voir sur la **Figure II-11**, un fil de platine (3) est placé à proximité de la sonde (1). Etant relié à l'électrode de référence, ce fil permet une réponse plus rapide de celle-ci, pouvant être limitée à haute fréquence. De manière à éliminer la composante continue du potentiel du platine, une capacité (68 μF) est placée entre ce fil et l'électrode de référence.

La résolution de la technique dépend de nombreux paramètres, notamment de la conductivité de la solution électrolytique et de la taille ou forme de la sonde. Dans les conditions actuelles, la résolution est donnée de l'ordre du millimètre carré [Jorcin07]. La technique est donc tout à fait adaptée à l'étude de systèmes de 2 matériaux purs couplés et

modélisant le couplage galvanique entre particules intermétalliques et matrice d'alliages commerciaux. L'appareil utilisé est un montage commercial LEIS210 de marque Uniscan, dont la sonde a été modifiée [Jorcin07]. La chaîne électrochimique est composée d'un potentiostat Solartron 1287 et d'un FRA Solartron 1250.

II.5 Electrolytes employés

Dans le cadre de cette étude, de nombreuses solutions électrolytiques ont été utilisées. Il s'agit principalement de solutions aqueuses contenant des ions sulfates et chlorures en concentrations variables. Nous pouvons citer deux cas particuliers. Tout d'abord, dans le cadre des mesures d'impédance locale les solutions utilisées ont été dans la plupart des cas de concentration millimolaire en sulfate de sodium (Na_2SO_4 , 10^{-3} M). En effet, la technique elle-même impose l'usage de solutions diluées de manière à avoir une résolution optimale. De plus, l'étude de systèmes relativement réactifs (contenant du magnésium) a joué dans le même sens. Ensuite, concernant l'étude de la dissolution de particules intermétalliques de phases S de l'alliage 2024, une solution de concentration décimolaire en sulfate de sodium et millimolaire en chlorure de sodium (Na_2SO_4 , 10^{-1} M et NaCl , 10^{-3} M) a été utilisée. Une concentration relativement forte en ions sulfates par rapport à la concentration en ions chlorures, a permis d'accentuer la localisation des attaques sur les particules de phase S riches en cuivre et d'empêcher les phénomènes de corrosion par piqûres de la matrice. En effet, les ions sulfates sont plus agressifs que les ions chlorures concernant la corrosion du cuivre.

Les techniques et conditions expérimentales mises en œuvre dans ce travail de thèse ont été détaillées ici. La présentation des matériaux et leur caractérisation ont été développées dans chacun des chapitres correspondants, concernant l'étude de l'alliage commercial (chapitre 3) et des alliages et systèmes modèles (chapitre 4).

III. Chapitre 3 : Apports de l'AFM-KFM dans la compréhension des mécanismes de dissolution des particules de phase S-Al₂CuMg de l'alliage 2024

III.1	CARACTERISATION DE L'ETAT METALLURGIQUE DE L'ALLIAGE 2024-T351	73
III.1.1	<i>L'alliage 2024-T351</i>	73
III.1.1.1	Composition nominale et caractéristiques mécaniques	73
III.1.1.2	Analyse macrostructurale.....	74
III.1.1.3	Analyse microstructurale	75
III.1.1.3.1	Précipitation intragranulaire	75
III.1.1.3.2	Précipitation intergranulaire	78
III.1.2	<i>Les particules intermétalliques grossières de phase S</i>	78
III.1.2.1	Composition chimique des particules	79
III.1.2.2	Taille des particules	81
III.1.2.3	Fraction surfacique des particules.....	82
III.2	REACTIVITE DES PARTICULES DE PHASE S DE L'ALLIAGE 2024.....	84
III.2.1	<i>Essais électrochimiques préliminaires</i>	84
III.2.1.1	Comportement électrochimique de l'alliage	84
III.2.1.2	Définition du milieu d'étude	86
III.2.1.3	Définition de la préparation de surface	89
III.2.1.4	Conclusion	92
III.2.2	<i>Mécanismes de dissolution des particules de phases S et phénomènes associés</i>	92
III.2.2.1	Etude de la dissolution des particules de phase S en couplant AFM, MEB et MO	92
III.2.2.2	Approche locale : corrélation entre la profondeur de dissolution, le potentiel de surface et la composition chimique des particules	97
III.2.2.2.1	Corrélation entre profondeur de dissolution et potentiel de surface	97
III.2.2.2.2	Mise en évidence de l'oxyde	100
III.2.2.3	Analyse statistique des résultats.....	104
III.2.2.3.1	Influence de la profondeur de dissolution sur le potentiel de surface.....	104

III.2.2.3.2	Influence de la teneur en cuivre sur le potentiel de surface	107
III.2.2.3.3	Observation d'un redépôt de cuivre par KFM et SIMS	109
III.2.2.4	Mécanisme de dissolution.....	113
III.2.2.4.1	Exemple sur une particule	113
III.2.2.4.2	Phénomènes de couplage galvanique	115
III.2.2.5	Synthèse et proposition d'un mécanisme.....	116
III.2.2.6	Intérêt du KFM dans l'étude de la réactivité des particules intermétalliques : aspect prédictif	117
III.3	SYNTHESE DU CHAPITRE 3.....	119

III.1 Caractérisation de l'état métallurgique de l'alliage 2024-T351

La sensibilité à la corrosion de l'alliage 2024 est en grande partie due à la réactivité des particules intermétalliques grossières. Celles-ci sont par ailleurs responsables d'hétérogénéités de croissance de couches d'oxyde lors des procédés d'anodisation. Ce chapitre s'attache donc à démontrer les apports du mode Kelvin du microscope AFM, appelé « KFM » (ou « SKPFM »), dans la compréhension et le suivi des mécanismes de dissolution des particules de phase S et des phénomènes associés à leur dissolution.

III.1 Caractérisation de l'état métallurgique de l'alliage 2024-T351

Cette première partie de chapitre est consacrée à la caractérisation du matériau et notamment de son état métallurgique. Cette caractérisation est abordée d'un point de vue macrostructural puis microstructural ; les caractéristiques des particules de phases S présentes dans le matériau étudié ont fait l'objet d'une attention particulière et ont été présentées de façon détaillée.

III.1.1 L'alliage 2024-T351

La tôle d'alliage 2024-T351 a été fournie par la société EADS. Il s'agit d'une tôle épaisse de dimension : 50 x 1020 x 2020 mm.

III.1.1.1 COMPOSITION NOMINALE ET CARACTERISTIQUES MECANIQUES

La composition nominale de la tôle utilisée est présentée dans le **Tableau I-3**. Les valeurs sont données en pourcentage massique. L'alliage 2024 est un alliage d'aluminium de la série 2000 ; l'élément d'alliage principal est donc le cuivre, dont la teneur est de 4,464 % massique. Les autres éléments d'alliage dont la teneur est significative sont le magnésium (1,436 %mass.), le manganèse (0,602 %mass.) et le fer (0,129 %mass.).

Tableau III-1 : Composition nominale de l'alliage 2024-T351 étudié.

Elément	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	B
%mass.	0,057	0,129	4,464	0,602	1,436	0,000	0,021	0,0297	0,0005
Elément	Zr	Pb	Ni	Sn	Be	Na	Li	V	H ₂ (*)
%mass.	0,0009	0,0009	0,0042	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0082	0,07
Elément	Al	Ti	Ti+Zr	Cu/Mg	Fe/Si				
%mass.			0,031	3,109					

(*) teneur en H₂ en ml pour 100 g

III.1.1.2 ANALYSE MACROSTRUCTURALE

De manière à caractériser la structure granulaire de l'alliage, une attaque électrolytique a été réalisée à l'acide tétrafluoroborique, HBF_4 (35 ml de HBF_4 dans 965 ml d'eau). Le matériau ayant été poli au papier SiC puis pâte diamantée (jusqu'à 1 μm) avec de l'eau comme lubrifiant. L'attaque a consisté en une immersion dans le réactif pour une durée de deux fois 40 secondes sous une tension de 20 V. Les observations ont été faites au microscope optique sous lumière polarisée. Les résultats de cette attaque sont résumés sur la **Figure III-1** et montrent des grains allongés dans le sens de laminage (L) et travers long (TL), avec des tailles de grains plus petites dans le sens travers court (TC), ce qui est caractéristique d'une tôle laminée.

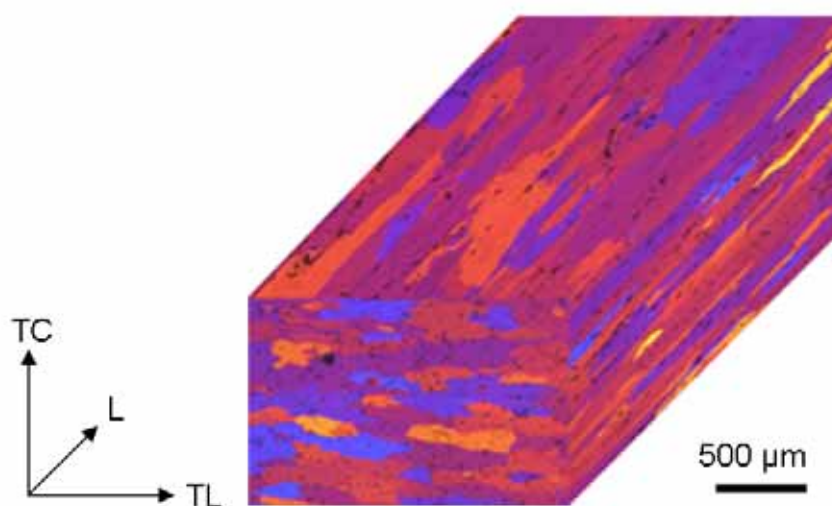


Figure III-1 : Représentation de la structure granulaire de l'alliage 2024 étudié. Observation en microscopie optique en lumière polarisée des différentes faces de l'alliage 2024 ayant subi une attaque électrolytique à l'acide tétrafluoroborique.

La taille moyenne des grains a été déterminée par la méthode des intercepts linéaires. Il s'agit d'une méthode d'analyse d'images qui consiste à tracer n lignes espacées d'un même pas sur une micrographie et à compter le nombre de points d'intersections entre chaque ligne et les joints de grains. On obtient la longueur moyenne des grains en divisant la longueur de l'image par le nombre moyen de points d'intersections. Le **Tableau III-2** rassemble les valeurs moyennes de différentes mesures réalisées. Ces résultats sont en accord avec la littérature [Pauze08].

III.1 Caractérisation de l'état métallurgique de l'alliage 2024-T351

Tableau III-2 : Taille des grains de l'alliage 2024-T351, suivant les trois directions caractéristiques de la tôle laminée.

Direction	L	TL	TC
Taille des grains (μm)	720	340	130

III.1.1.3 ANALYSE MICROSTRUCTURALE

Ce paragraphe vise à présenter les différents types de particules intermétalliques présents dans le matériau sachant que la microstructure joue un rôle fondamental dans la résistance à la corrosion du matériau. Comme mentionné dans la littérature, différents types d'intermétalliques peuvent être observés dans la matrice de l'alliage :

- des particules intermétalliques grossières,
- des dispersoïdes,
- des précipités durcissants.

Ces particules ont des tailles très différentes ce qui impose de réaliser des observations à différentes échelles pour avoir une caractérisation complète de cette précipitation intragranulaire. Des observations au MET ont été également réalisées pour caractériser l'état métallurgique aux joints de grains.

III.1.1.3.1 Précipitation intragranulaire

a. Particules intermétalliques grossières

Pour des observations en microscopie optique, un poli dit « miroir » est nécessaire. La préparation a consisté en divers polissages mécaniques depuis les papiers SiC (Grades 600, 1000, 1200, 2400 et 4000) jusqu'aux polissages à la pâte diamantée (granulométrie 3 μm , 1 μm et $\frac{1}{4}$ μm). Il est à noter que l'alliage 2024 présente un poli miroir après un polissage à la pâte diamantée 3 μm , ce qui serait suffisant dans le cadre d'une simple observation en microscopie optique. Toutefois, dans le cadre de ce travail de thèse, les particules sont ensuite analysées en AFM, ce qui requiert un état de surface optimal, c'est-à-dire présentant une rugosité minimale. Les détails concernant le mode de préparation et notamment le mode polissage sont présentés au paragraphe III.2.1.3. La **Figure III-2** présente une image obtenue en microscopie optique. Deux types de particules intermétalliques sont observés. Par analogie avec les données de la littérature, les particules de forme régulière sont identifiées comme étant des particules de phase S-Al₂CuMg. Leur taille sur la micrographie est de l'ordre de la

dizaine de micromètres. Les particules les plus grosses et plus irrégulières correspondent aux particules Al-Cu-Mn-Fe. Il existe de nombreuses formulations de composition dans la littérature telles $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$, $\text{Al}_{10}\text{Mn}_3\text{Si}$ [Wei98], $\text{Al}_6(\text{Cu},\text{Fe},\text{Mn})$, $\text{Al}_7\text{Fe}_2\text{Cu}$, $\text{Al}(\text{Cu})_6\text{Mn}$ [Guillaumin99]. Elles ont une taille de l'ordre de la vingtaine de micromètres et apparaissent ici plus sombres que les particules de phases S. Il est à noter que le contraste est très dépendant de la lumière, de la caméra ainsi que de la préparation de surface.

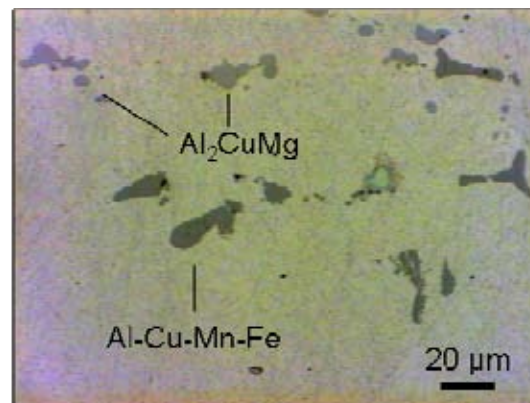


Figure III-2 : Observation en microscopie optique de l'alliage 2024 poli à la pâte diamantée ($\frac{1}{4}$ μm). Observation de deux types de particules intermétalliques grossières Al_2CuMg et Al-Cu-Mn-Fe.

La **Figure III-3** présente trois micrographies réalisées au microscope électronique à balayage sur des échantillons polis comme précédemment. Les images ont été réalisées en mode électrons rétrodiffusés ce qui permet d'accentuer les contrastes chimiques. Les deux types de particules intermétalliques grossières peuvent être repérés comme en microscopie optique du fait de leurs morphologies différentes. Les analyses EDS réalisées ont permis de confirmer l'identification des particules.

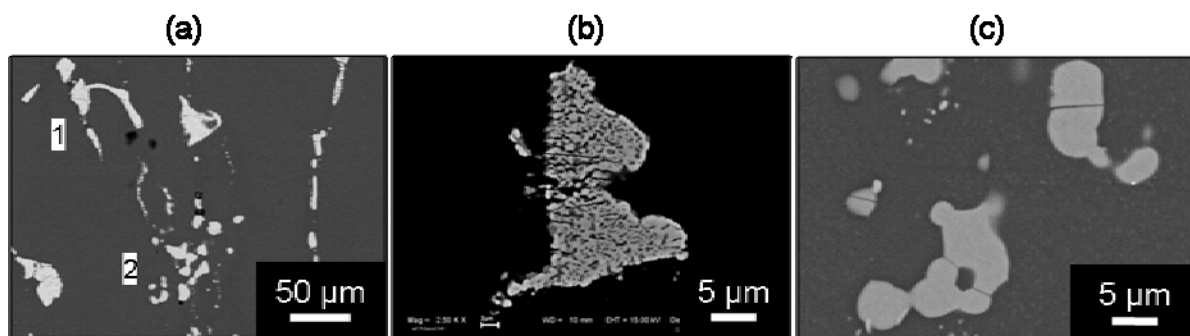


Figure III-3 : Micrographies MEB de l'alliage 2024 poli. Observation de deux types d'intermétalliques. (a) Vue générale des particules de type Al-Cu-Mn-Fe (groupe noté 1) et Al_2CuMg (groupe noté 2), (b) agrandissement sur une particule de type Al-Cu-Mn-Fe et (c) agrandissement sur plusieurs particules de phase S- Al_2CuMg .

Les observations en microscopie électronique à balayage permettent également de relever la présence de particules intermétalliques de taille inférieure à celles déjà présentées soit de l'ordre du micromètre voire inférieure. Ces faibles dimensions rendent impossible l'analyse chimique de ces particules à l'échelle du MEB.

b. Dispersoïdes

La taille des dispersoïdes est de 20 à 500 nanomètres et leur formule généralement donnée est $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ [Ringer00]. Leur taille est compatible avec une observation au MEB. Les particules observées à proximité des particules de phase S sur la **Figure III-3** pourraient être des dispersoïdes. Des observations MET (**Figure III-4**) ont mis en évidence ce type de particules riches en cuivre et en manganèse, attribué d'après la littérature aux dispersoïdes.

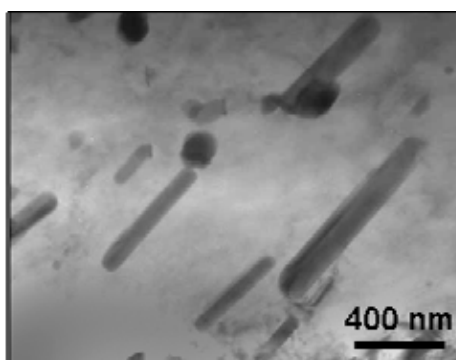


Figure III-4 : Micrographie MET de l'alliage 2024, observation de particules riches en cuivre et manganèse (dispersoïdes).

c. Précipités durcissants

Les précipités durcissants, ici des zones GPB vu l'état métallurgique du matériau (état T351) ne peuvent pas être observés au MET conventionnel.

III.1.1.3.2 Précipitation intergranulaire

Sur la **Figure III-5** est représentée une micrographie MET d'un joint de grain de l'alliage 2024. Deux types de précipités ont été observés aux joints de grains, leur taille est de l'ordre de 50 à 100 nm. Un premier type de précipités contient les éléments Al, Cu et Mg et l'autre Al, Cu et Mn. Ils peuvent être attribués aux phases S- Al_2CuMg et aux dispersoïdes AlCu_2Mn_3 . Leur répartition est plutôt hétérogène. On note toutefois que tous les joints de grains observés sont « décorés » de ces précipités. Ces particules interviennent notamment dans les processus de corrosion intergranulaire.

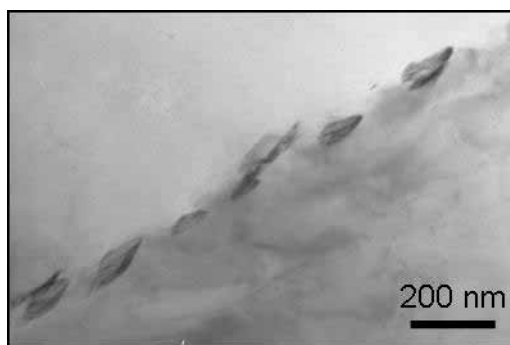


Figure III-5 : Micrographie MET d'un joint de grain de l'alliage 2024.

III.1.2 Les particules intermétalliques grossières de phase S

Comme cela a été dit précédemment, les particules de phase S sont connues pour leur grande réactivité, due entre autre au magnésium qu'elles contiennent. Ce travail de thèse a pour but d'étudier cette réactivité et de préciser les mécanismes de dissolution de ces particules. Une attention particulière a donc été portée à la caractérisation de cette phase S : une analyse statistique a été réalisée en ce qui concerne la composition chimique (analyse EDS quantitative), la taille et la répartition au sein du matériau de ces particules intermétalliques grossières.

III.1.2.1 COMPOSITION CHIMIQUE DES PARTICULES

Une étude statistique de la composition chimique des particules de phase S de l'alliage 2024-T351 a donc été réalisée. Ont été considérées des particules relativement éloignées les unes des autres de manière à ne pas tenir compte plusieurs fois d'une même particule qui aurait été « cassée » lors du laminage. Les analyses EDS ont été réalisées de manière quantitative, dans les conditions présentées au chapitre 2, et notamment avec une tension d'accélération de 15 keV. Pour être quantitatives, ces analyses ont donc nécessité l'utilisation de témoins (métaux purs). Avant de réaliser les analyses, une simulation de type Monte Carlo du libre parcours moyen des électrons a été réalisée de manière à évaluer la taille de la poire d'interaction des électrons et donc la taille minimum d'une particule de phase S pouvant être analysée dans les conditions utilisées, et de manière à ne pas prendre en compte la matrice d'aluminium adjacente. Cette simulation est présentée en **Figure III-6**. Elle montre que la poire d'interaction est plus localisée dans l'épaisseur dans la phase S (en rouge) que dans l'aluminium (en bleu). La taille latérale de la poire d'interaction est en revanche similaire (1 μm environ) dans les deux matériaux. Ainsi, seules les particules de taille caractéristique supérieure à 2 μm seront prises en compte pour l'analyse EDS.

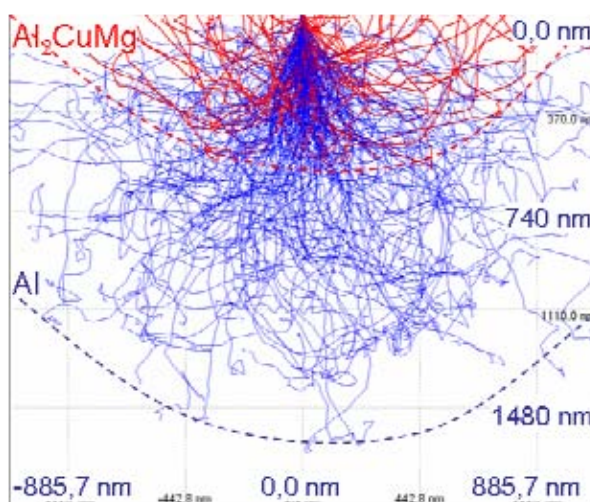


Figure III-6 : Simulation de type Monte Carlo du libre parcours moyen des électrons primaires dans la phase S- Al_2CuMg (en rouge) et dans l'aluminium (en bleu) pour une tension d'accélération de 15 keV.

Sur la **Figure III-7** est représenté un spectre EDS d'une des phases S analysées, la composition moyenne calculée sur les 20 particules prises en compte étant indiquée dans le **Tableau III-3**.

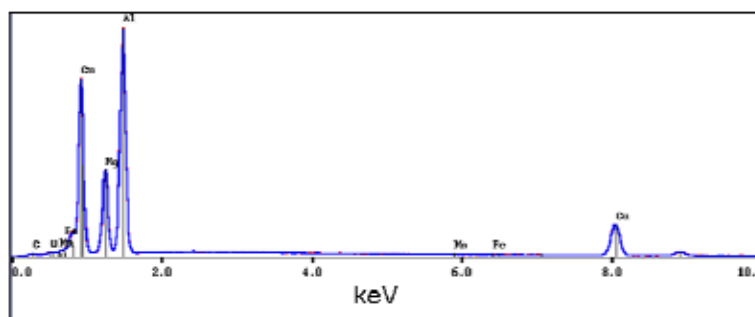


Figure III-7 : Spectre EDS d'une des particules de phase S analysées.

Tableau III-3 : Composition moyenne calculée sur vingt particules de phase S de l'alliage 2024 à l'état poli et composition stœchiométrique.

%at. normalisés	Al	Cu	Mg	Mn	Fe	O
Valeurs moyennes	52,3	22,5	24,7	0,0	0,1	0,4
Ecart type	0,7	0,4	0,3	0,0	0,1	0,1
Composition stœchiométrique Phase S-Al_2CuMg	50	25	25	-	-	-

Ces analyses EDS ont été réalisées sur deux échantillons différents et sur des particules situées dans des zones éloignées les unes des autres. Les résultats montrent que la composition des particules de phase S avant immersion est très homogène et proche de la composition stœchiométrique de la phase S- Al_2CuMg , c'est-à-dire Al-25 %at.Cu-25 %at.Mg.

Il a été observé, en microscopie optique et électronique, que certaines phases de morphologie identique aux particules de phase S apparaissaient avec un contraste légèrement différent (**Figure III-8**).

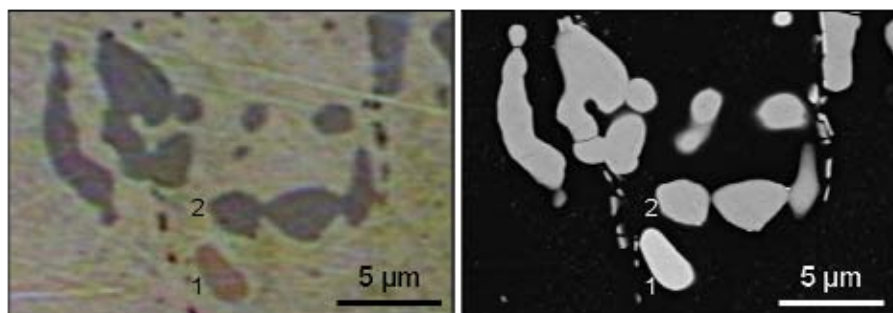


Figure III-8 : Micrographie optique (a) et MEB (b) de l'alliage 2024, distinction entre particules de phase $\theta\text{-Al}_2\text{Cu}$ (1) et de phase S- Al_2CuMg (2).

III.1 Caractérisation de l'état métallurgique de l'alliage 2024-T351

Après analyse EDS de quelques unes de ces particules, il s'avère que leur composition chimique est complètement différente. Contrairement aux particules de phase S, elles ne contiennent que très peu de Mg (0,6 %at. \pm 0,1 %at.) et sont de composition proche de celle de la phase θ -Al₂Cu. Seules deux particules de ce type ont été analysées avant immersion : les résultats sont donnés dans le **Tableau III-4**.

Tableau III-4 : Composition moyenne calculée sur deux particules de phase θ -Al₂Cu de l'alliage 2024 à l'état poli et composition théorique de la phase θ -Al₂Cu.

%at. normalisé	Al	Cu	Mg	Mn	Fe	O
Valeurs moyennes	69,6	29,4	0,6	0,0	0,1	0,2
Ecart type	0,3	0,2	0,1	0,0	0,0	0,1
Valeurs théoriques	66,6	33,3	-	-	-	-

Comme précisé dans la littérature [Buchheit97], le rapport du nombre de particules de phase θ sur le nombre de particules de phase S est très inférieur à 1 pour un alliage Al-Cu-Mg de rapport %Cu / %Mg compris entre 1,5 et 4. C'est le cas de l'alliage 2024, pour lequel le rapport %Cu / %Mg vaut 3,1. Ce résultat est cohérent avec le fait que très peu de particules de phase θ ont été observées ici. Il sera montré par la suite que ces particules sont aisément discernables des particules de phase S en microscopie AFM.

III.1.2.2 TAILLE DES PARTICULES

Une analyse statistique de la taille (surface) des particules de phase S a été également réalisée. Ces mesures ont été faites grâce au logiciel Nano Report de Nanosurf[®], utilisé dans le traitement d'images de microscopie en champ proche. La **Figure III-9** présente la distribution de la taille de particules de phase S prises en compte dans les études statistiques.

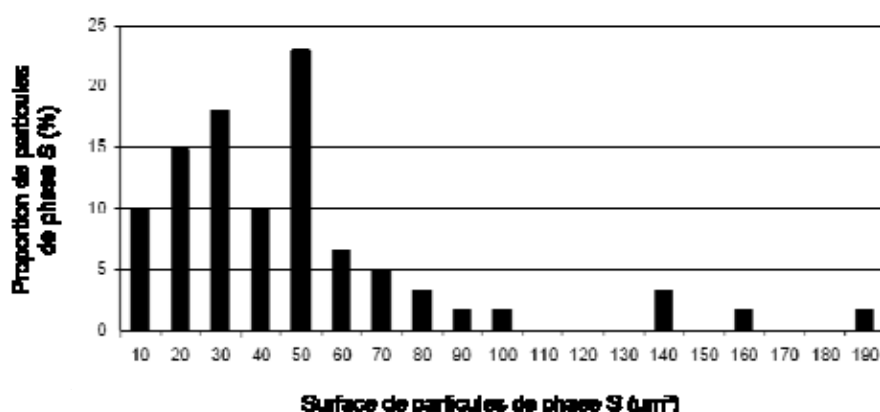


Figure III-9 : Distribution de la taille des particules, réalisée sur 300 particules de phase S.

Cette distribution permet de noter que la majorité des particules (plus de 60 %) ont une taille comprise entre vingt et cinquante micromètres carrés. En supposant les particules sphériques, leur diamètre caractéristique est donc compris entre cinq et dix micromètres.

III.1.2.3 FRACTION SURFACIQUE DES PARTICULES

Les phénomènes de couplage galvanique mettent en jeu les surfaces sur lesquelles ont lieu les réactions anodiques ou cathodiques. En effet, pour un matériau à son potentiel de corrosion, le courant global est nul. En valeur absolue, le courant anodique total est donc égal au courant cathodique total. Ainsi, plus la surface d'anode (ou de cathode) est petite et plus la densité de courant anodique (ou cathodique) est importante (à surface de cathode ou d'anode constante). Les rapports de surfaces jouent donc un rôle déterminant sur les cinétiques de réaction. Il est donc important de connaître la fraction surfacique de particules intermétalliques grossières présentes dans l'alliage 2024 étudié, cette valeur pouvant varier pour un même alliage d'une coulée à l'autre. Pour ce faire, des analyses d'images ont été réalisées à partir d'acquisitions en microscopie électronique à balayage en électrons rétrodiffusés. Celles-ci permettent, même à faible grandissement, d'avoir un contraste suffisant pour réaliser des analyses d'images en minimisant l'erreur sur le calcul des surfaces de particules. Au total, dix images MEB, issues de plusieurs échantillons différents de l'alliage 2024, ont été analysées. Chaque image présente une surface de $0,91 \text{ mm}^2$. La surface totale étudiée est donc de l'ordre de 10 mm^2 . Elle est considérée comme représentative de l'ensemble des échantillons et de la coulée de l'alliage. La **Figure III-10** présente deux images de microscopie électronique, l'une brute et l'autre après les traitements d'analyse d'images.

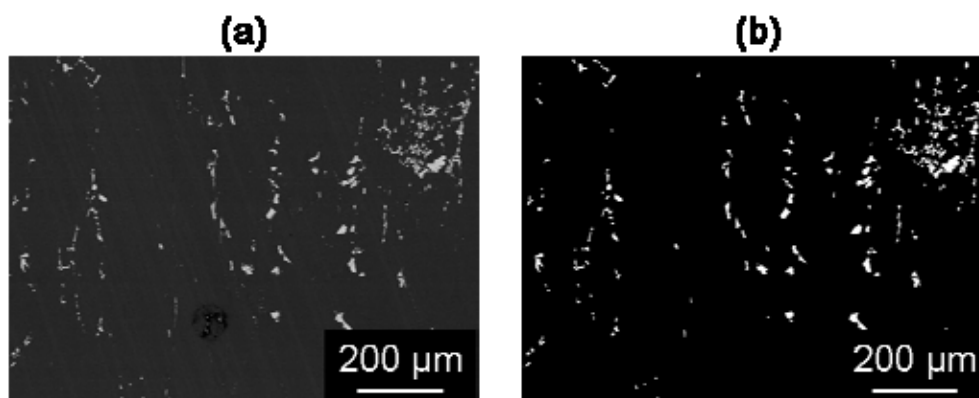


Figure III-10 : Image MEB de l'alliage 2024 poli (a) et image correspondante après traitement d'analyse d'images (b).

Le **Tableau III-5** présente les valeurs calculées pour les dix images MEB de différents échantillons d'alliage 2024, telles que la densité de particules, la moyenne et l'écart type de la surface des particules ainsi que la fraction surfacique de particules par image. La précision sur les mesures de surface est d'un pixel carré, ce qui représente une surface de $1,16 \mu\text{m}^2$ sur les images réalisées.

Tableau III-5 : Valeurs calculées par analyse de dix images MEB représentant une surface totale de 10 mm^2 environ. La densité, la surface moyenne, l'écart type et la fraction surfacique de particules sont présentés.

	Densité de particules (mm^{-2})	Surface moyenne des particules (μm^2)	Ecart type sur la surface moyenne (μm^2)	Fraction surfacique de particules (%)
1	265	64,6	66,4	1,7
2	300	64,7	70,5	1,9
3	109	64,1	70,7	0,7
4	23	92,6	116,8	2,2
5	371	71,2	85,4	2,6
6	181	77,6	88,9	1,4
7	281	54,0	58,1	1,5
8	234	54,4	47,1	1,3
9	296	51,6	46,5	1,5
10	229	50,8	47,4	1,2
Moyenne	250	65	70	1,6

Une fraction surfacique de 1,6 % de particules intermétalliques grossières a été obtenue par les calculs précédents. Buchheit *et al.* [Buchheit97] ont montré que, dans l'alliage 2024 qu'ils avaient étudié, les particules de phase S représentaient 60 % des particules

intermétalliques de taille supérieure à 0,5-0,7 μm , pour une fraction surfacique de 2,7 %. La valeur calculée ici pour l'alliage 2024 étudié est donc inférieure à ce qui a été observé par Buchheit *et al.*, sachant de plus que dans le présent travail aucune distinction n'a été faite entre les particules de phase S et les particules de type Al-Cu-Mn-Fe.

III.2 Réactivité des particules de phase S de l'alliage 2024

L'objectif de cette partie est de présenter l'apport de l'AFM-KFM pour la compréhension et le suivi des mécanismes de dissolution des particules de phase S de l'alliage 2024. Une première partie consiste en la définition du milieu d'étude et du mode de préparation de surface nécessaire pour l'étude par AFM de la réactivité des particules. La deuxième partie présente l'apport de la technique AFM-KFM.

III.2.1 Essais électrochimiques préliminaires

L'objectif ici est de définir les conditions expérimentales nécessaires à l'étude de la réactivité de particules de phase S par AFM. De manière générale, l'étude de phénomènes de corrosion par microscopie en champ proche impose un certain nombre de contraintes. Ces techniques de microscopie à sonde locale sont particulièrement adaptées à des études nécessitant une grande résolution suivant l'axe vertical (de l'ordre de l'angström). Afin de mettre à profit cette caractéristique qui permet de suivre des phénomènes de dissolution même infime, la rugosité des échantillons observés avant essai de corrosion doit être minimale. De plus, l'étude d'échantillons corrodés est donc délicate et le risque d'endommagement des pointes AFM est important lorsque la topographie des échantillons est inconnue. Une étude préliminaire est nécessaire de manière à définir le milieu et notamment les concentrations en ions chlorures et/ou sulfates permettant le suivi de la dissolution des particules par AFM. De plus, la préparation de surface des échantillons peut jouer un rôle important sur la réactivité des particules. Ce rôle est donc à définir de manière à minimiser son influence sur la réactivité des particules et à rendre possible et confortable l'observation des échantillons par AFM.

III.2.1.1 COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DE L'ALLIAGE

Le comportement en corrosion de l'alliage 2024 dans différents milieux a été très largement étudié [Blanc97, Buchheit97, Schmutz98a]. L'objectif est ici de caractériser le comportement de l'alliage 2024 fourni de manière à déterminer un milieu compatible à

l'étude des mécanismes de dissolution des particules de phase S. La **Figure III-11** présente les courbes de polarisation de l'alliage 2024, en milieu $\text{NaCl } 10^{-1} \text{ M}$ (●) et $\text{Na}_2\text{SO}_4 10^{-1} \text{ M}$ (■).

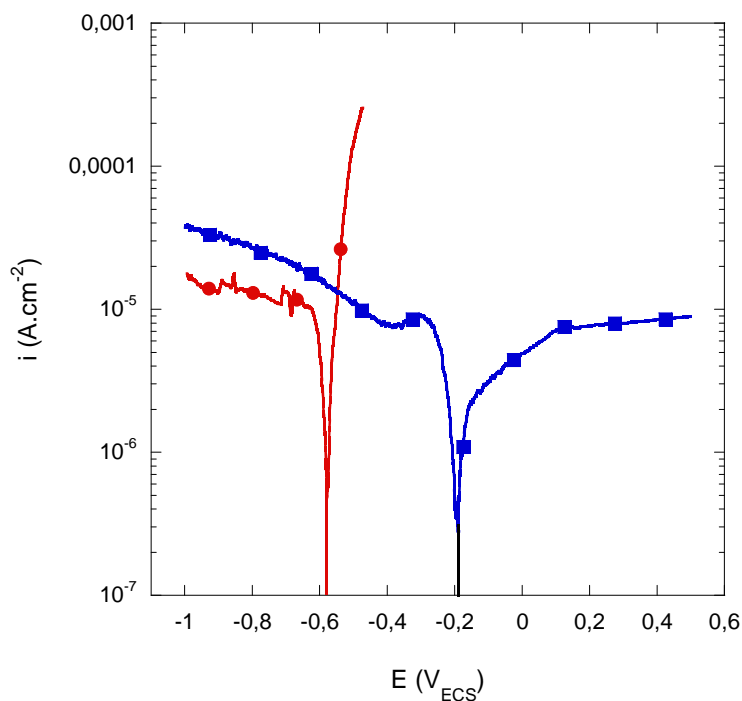


Figure III-11 : Courbes de polarisation de l'alliage 2024-T351 en milieu $\text{NaCl } 10^{-1} \text{ M}$ (●) et $\text{Na}_2\text{SO}_4 10^{-1} \text{ M}$ (■), vitesse de balayage $v_b = 1 \text{ V/h}$.

Les courbes de polarisation ont été tracées depuis les potentiels cathodiques vers les potentiels anodiques, dès l'immersion de l'échantillon. Les conditions expérimentales ont été présentées au chapitre 2. La circulation de l'électrolyte est obtenue au moyen d'une pompe centrifuge, reliée à un bain thermostaté permettant de travailler à une température relativement constante de $25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. Le pH des solutions est vérifié avant chaque expérience et est compris entre 5,5 et 6,5. Dans le cas des deux courbes, le plateau cathodique de réduction de l'oxygène a pour valeur de densité de courant $10^{-5} \text{ A.cm}^{-2}$. En milieu $\text{NaCl } 10^{-1} \text{ M}$, le potentiel de corrosion est de $-0,6 \text{ V}_{\text{ECS}}$. Il est confondu avec le potentiel de piqûre. En ce qui concerne la courbe de polarisation réalisée en milieu $\text{Na}_2\text{SO}_4 10^{-1} \text{ M}$, le potentiel de corrosion est de l'ordre de $-0,2 \text{ V}_{\text{ECS}}$ et le potentiel de piqûre n'a pas été atteint. La **Figure III-12** présente trois micrographies optiques de l'alliage 2024 prises après les polarisations en milieu $\text{NaCl } 10^{-1} \text{ M}$ (a et b) et $\text{Na}_2\text{SO}_4 10^{-1} \text{ M}$ (c) présentées en **Figure III-11**.

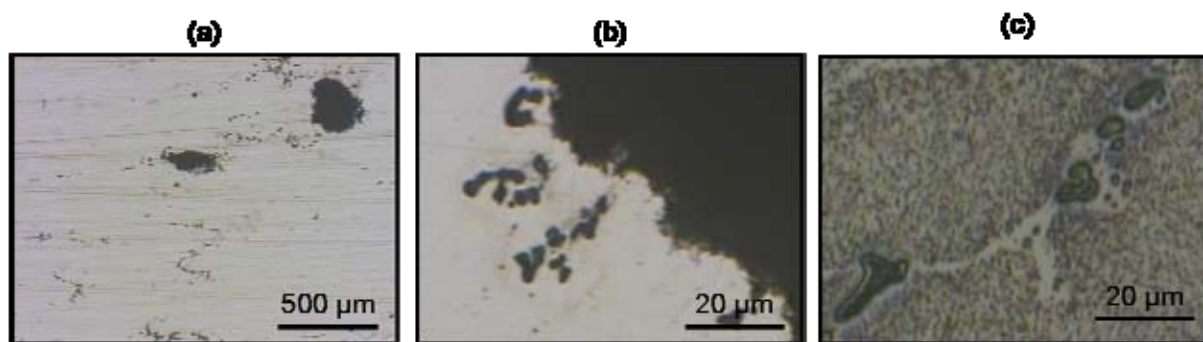


Figure III-12 : Micrographies optiques de l'alliage 2024 après les courbes de polarisation présentées sur la **Figure III-11** en milieu $\text{NaCl } 10^{-1} \text{ M}$ (a et b) et en milieu $\text{Na}_2\text{SO}_4 10^{-1} \text{ M}$ (c).

Les micrographies réalisées après polarisation en milieu $\text{NaCl } 10^{-1} \text{ M}$ (**Figure III-12(a) et (b)**) mettent en évidence la présence de piqûres de la matrice (plusieurs centaines de micromètres de diamètre) au niveau des particules intermétalliques de phases S. En revanche, après polarisation en milieu $\text{Na}_2\text{SO}_4 10^{-1} \text{ M}$ aucune piqûre n'est observée pour des potentiels inférieurs à 1 V_{ECS} . Les particules -*de phase S, de type Al-Cu-Mn-Fe ainsi que les fines particules présentées au paragraphe III.1.1.3.1 apparaissent corrodées (**Figure III-12(c)**). De manière à éviter les phénomènes de corrosion par piqûres au potentiel de corrosion, le milieu d'étude ne doit contenir que de faibles concentrations en chlorure. Il s'agit donc de définir les concentrations en chlorure et éventuellement en sulfates du milieu d'étude.

III.2.1.2 DEFINITION DU MILIEU D'ETUDE

L'objectif ici a été de déterminer le milieu le mieux adapté à l'étude de la réactivité des particules de phase S. Cette étude a été faite au potentiel de corrosion, de manière à ce que les essais soient représentatifs des conditions générales d'emploi des matériaux. Le choix de ce milieu est soumis à différents critères. Le milieu doit induire la localisation des phénomènes de corrosion au niveau des particules de phase S sans provoquer de piqûres de la matrice au potentiel de corrosion, de manière à ne pas modifier la cinétique de réaction de dissolution des particules au potentiel de corrosion. Le choix s'est tourné vers une solution contenant des ions chlorures et sulfates. La présence d'ions sulfates permet à la fois de protéger la matrice contre la corrosion par piqûres et d'augmenter l'agressivité de la solution envers les particules riches en cuivre et donc de localiser la corrosion sur ces phases. Les ions sulfates sont en effet inhibiteurs de la corrosion de l'aluminium (contrairement aux ions chlorures) et agressifs pour le cuivre. Les phénomènes de corrosion par piqûres de la matrice doivent être évités ; la concentration en ions chlorures doit donc être relativement faible. De

plus, les phénomènes de corrosion doivent rester limités à l'échelle d'une heure d'immersion de manière à pouvoir réaliser les acquisitions AFM. Des essais d'immersion de 15 min. ont été réalisés dans des solutions de concentrations en ions chlorures différentes. La **Figure III-13** présente huit micrographies optiques de l'alliage 2024 poli mécaniquement (pâte diamantée $\frac{1}{4}$ μm) avant et après 15 min. d'immersion dans une solution de NaCl 1M (a), 10^{-1} M (b), 10^{-3} M (c) et 10^{-4} M (d).

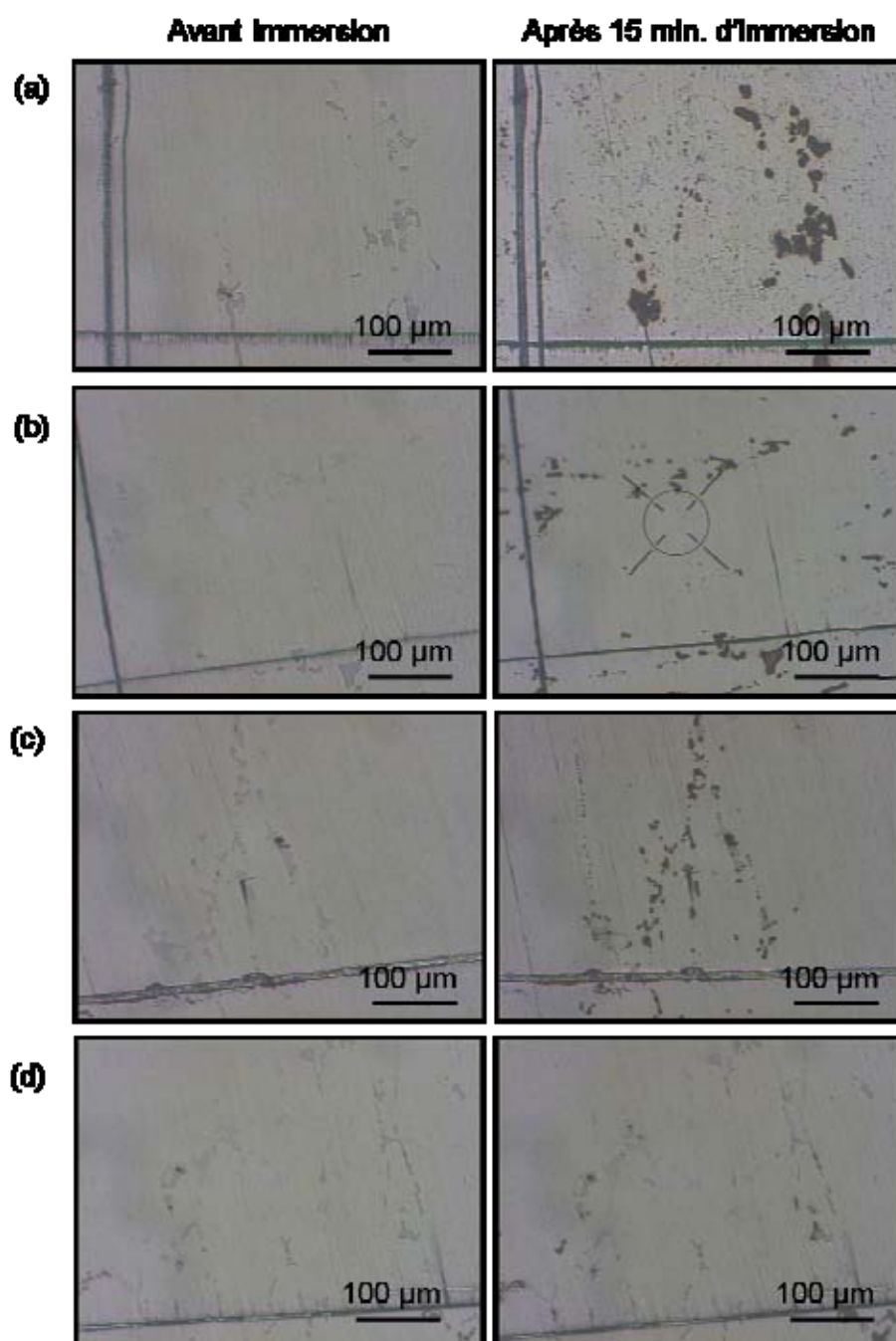


Figure III-13 : Micrographies optiques de l'alliage 2024 avant et après 15 min. d'immersion dans le milieu NaCl x M. $x=1$ (a), $x=10^{-1}$ (b), $x=10^{-3}$ (c), $x=10^{-4}$ (d).

Pour les concentrations 1 M (a) et 10^{-1} M (b) en NaCl, toutes les particules observées sont corrodées après 15 min. d'immersion alors que pour la concentration 10^{-3} M en NaCl les phénomènes de corrosion sont beaucoup plus limités. Après 15 min. d'immersion dans la solution NaCl 10^{-4} M, seules quelques zones de corrosion sont visibles. La concentration en NaCl de la solution d'étude sera fixée à 10^{-3} M.

La **Figure III-14** présente les courbes de polarisation de l'alliage 2024 en milieu NaCl 10^{-1} M, Na_2SO_4 10^{-2} M + NaCl 10^{-3} M et Na_2SO_4 10^{-1} M + NaCl 10^{-3} M.

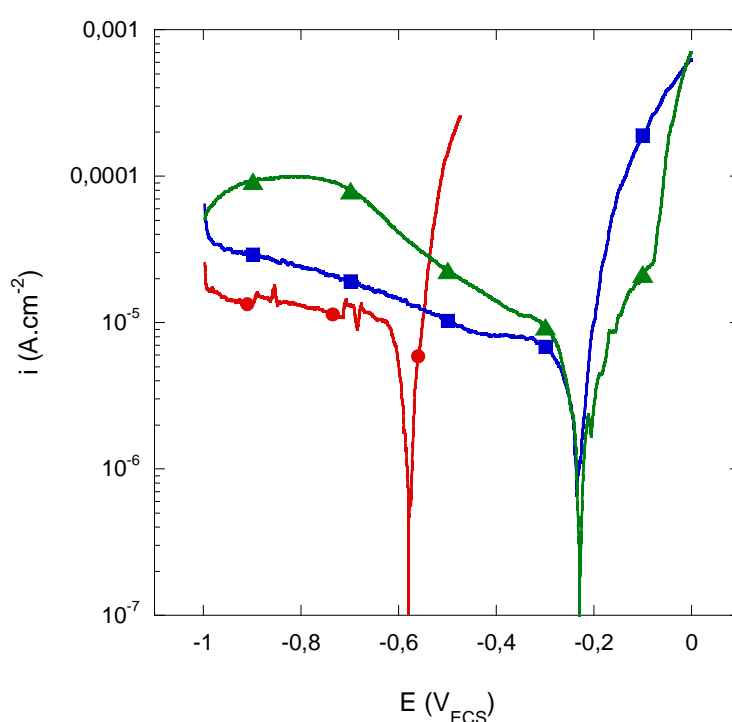


Figure III-14 : Courbes de polarisation de l'alliage 2024 en milieu NaCl 10^{-1} M (●), Na_2SO_4 10^{-2} M + NaCl 10^{-3} M (■) et Na_2SO_4 10^{-1} M + NaCl 10^{-3} M (▲).

Pour les milieux NaCl 10^{-1} M et NaCl 10^{-3} M + Na_2SO_4 10^{-2} M, le potentiel de piqûre et le potentiel de corrosion sont confondus. Dans ces deux cas, les phénomènes de corrosion par piqûres surviennent au potentiel de corrosion. Ces deux milieux ne sont donc pas adaptés à l'étude de la réactivité des particules au potentiel de corrosion. En revanche, pour le milieu Na_2SO_4 10^{-1} M + NaCl 10^{-3} M, le potentiel de piqûre est décalé par rapport au potentiel de corrosion de 100 mV environ vers les potentiels anodiques. Ce dernier milieu (Na_2SO_4 10^{-1} M + NaCl 10^{-3} M) est donc plus adapté à cette étude.

III.2.1.3 DEFINITION DE LA PREPARATION DE SURFACE

Hormis le milieu qui vient d'être défini, le mode de préparation et l'état de surface sont deux paramètres importants lorsqu'on envisage l'étude de phénomènes de dissolution par AFM. La rugosité des échantillons doit être la plus faible possible de manière à pouvoir mettre en évidence de faibles variations de topographie de l'échantillon, pouvant être la conséquence de phénomènes de dissolution. De plus la préparation de surface ne doit pas influencer la réactivité des particules de phase S. Différents lubrifiants utilisés lors d'un polissage mécanique ont été comparés. La **Figure III-15** présente trois acquisitions AFM de la topographie de l'alliage 2024 poli à la pâte diamantée $\frac{1}{4} \mu\text{m}$ avec de l'eau (a), de l'éthanol (b) et de l'éther de pétrole, LPS4 ESCIL[®] (c) comme lubrifiant.

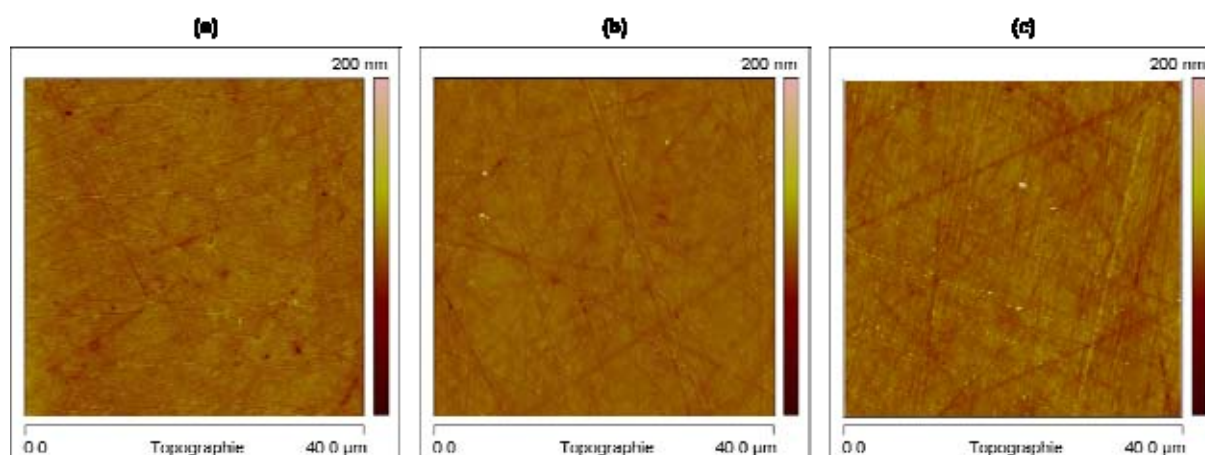


Figure III-15 : Topographie AFM de l'alliage 2024 poli à la pâte diamantée $\frac{1}{4} \mu\text{m}$ avec l'eau (a), l'éthanol (b) ou l'éther de pétrole, LPS4 ESCIL[®] (c) comme lubrifiant.

Des mesures de rugosité (R_a , défini au chapitre 2) ont été réalisées au moyen du module « off line » du logiciel d'acquisition AFM (Nanoscope V.6), pour les trois modes de préparation de surface précédents. Pour chaque type de préparation, une moyenne a été faite pour dix zones de $10 \mu\text{m}^2$ représentatives du matériau. Les résultats sont résumés dans **Tableau III-6**.

Tableau III-6 : Mesures AFM de rugosité, réalisées sur dix surfaces de $100\ \mu\text{m}^2$ chacune, pour chaque type de préparation (l'eau, l'éthanol et l'éther de pétrole comme lubrifiant de polissage mécanique).

	Eau	Ethanol	Ether de pétrole (LPS4 ESCIL®)
Ra (nm)	$3,9 \pm 0,3$	$4,6 \pm 0,5$	$5,1 \pm 0,4$

Ces mesures ont montré la faible influence du lubrifiant utilisé sur la rugosité moyenne de l'échantillon. Il peut être précisé que des phénomènes de dissolution des particules de phase S peuvent être provoqués par un polissage ou même un rinçage prolongé à l'eau désionisée, comme on peut le voir sur la **Figure III-16**. La première micrographie optique (a) a été prise après le polissage mécanique de l'alliage 2024 dont les dernières étapes de polissage (pâte diamantée) ont été réalisées à l'eau distillée. Deux particules de type Al-Cu-Mn-Fe y apparaissent (partie supérieure de la micrographie), le reste des particules étant des particules de phase S. Quelques particules de phase S ont un aspect sombre, caractéristique des phénomènes de dissolution. D'autres, comme celles signalées sur la **Figure III-16(a) et (b)** par une flèche, ne sont pas attaquées avant le rinçage à l'eau désionisée et apparaissent corrodées après le rinçage. L'utilisation de l'eau distillée comme lubrifiant de polissage ou comme solution de rinçage des échantillons avant observation présente un risque de dissolution des particules de phase S.

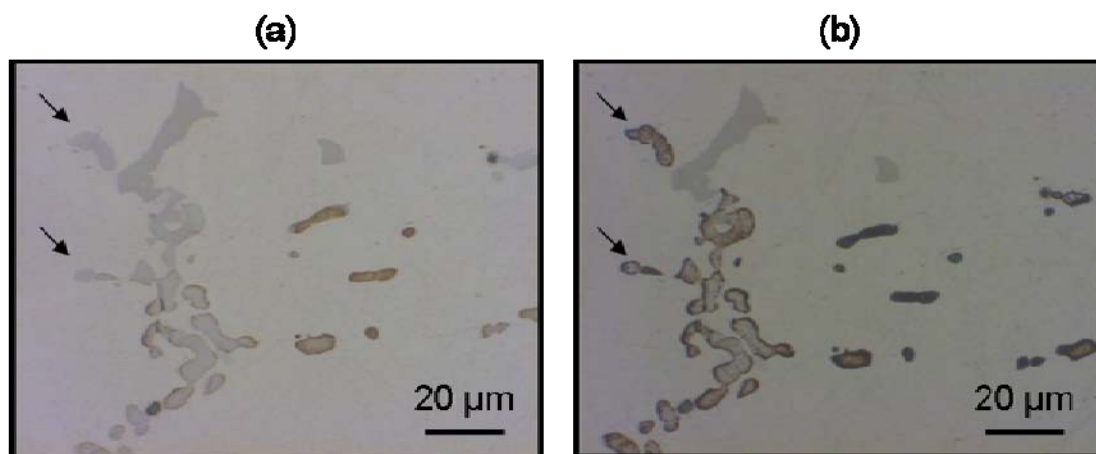


Figure III-16 : Micrographies optiques de l'alliage 2024 poli à la pâte diamantée ($1/4\ \mu\text{m}$) avec de l'eau désionisée (a), puis rincé pendant 30 s à l'eau désionisée (b).

La **Figure III-17** présente trois courbes de polarisation de l'alliage 2024 poli à la pâte diamantée ($1/4\ \mu\text{m}$) avec de l'eau, de l'éthanol et du l'éther de pétrole « LPS4, ESCIL® » comme lubrifiant. Il apparaît que les courbes réalisées avec l'éthanol et l'éther de pétrole comme lubrifiant sont relativement identiques. Les potentiels de corrosion valent respectivement $-0,21\ \text{V}_{\text{ECS}}$ et $-0,26\ \text{V}_{\text{ECS}}$ pour l'éthanol et l'éther de pétrole. Dans les deux cas, le potentiel de piqûre est environ 200 mV plus anodique que le potentiel de corrosion. En revanche, pour la courbe de polarisation réalisée avec de l'eau comme lubrifiant, le potentiel de corrosion ainsi que le potentiel de piqûre est 200 à 300 mV plus négatif que dans le cas de l'éthanol et de l'éther de pétrole.

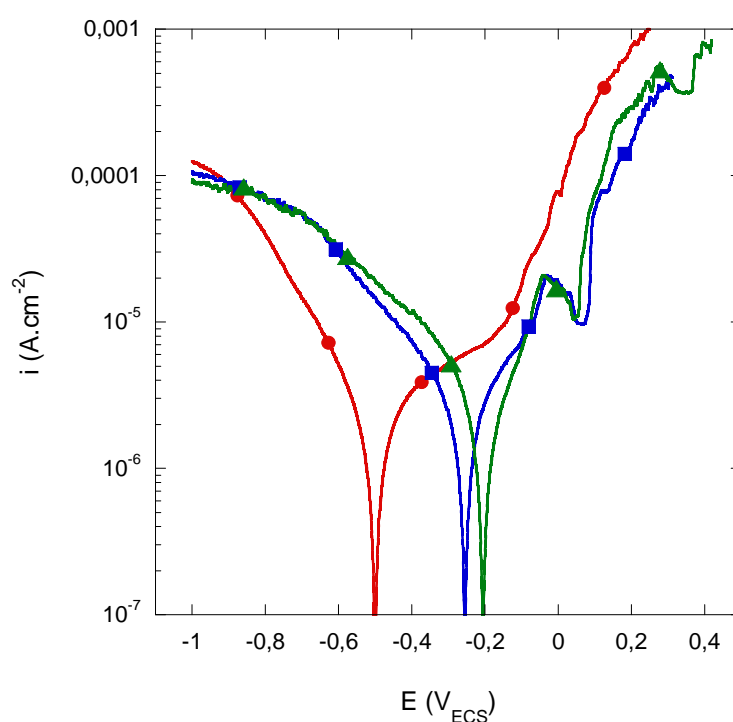


Figure III-17 : Courbes de polarisation de l'alliage 2024 en milieu $\text{Na}_2\text{SO}_4\ 10^{-1}\ \text{M}$ et $\text{NaCl}\ 10^{-3}\ \text{M}$, avec comme lubrifiant de l'eau (●), de l'éthanol (■) et de l'éther de pétrole « LPS4, ESCIL » (▲).

Les phénomènes de dissolution de particules observés précédemment lors du polissage à l'eau désionisée, se traduisent ici par un abaissement du potentiel de corrosion ainsi que du potentiel de piqûre par rapport à une préparation de surface analogue réalisée avec de l'éthanol ou de l'éther de pétrole comme lubrifiant. Ainsi, l'éthanol a été choisi comme lubrifiant au détriment de l'eau de manière à minimiser les phénomènes de corrosion lors du

polissage. Comme il n'a pas été observé de différences significatives entre la solution commerciale d'éther de pétrole et l'éthanol, ce dernier est choisi pour des raisons pratiques.

III.2.1.4 CONCLUSION

Cette étude préliminaire a permis de définir le milieu d'étude ainsi que la préparation de surface. Il a été démontré que l'association des ions chlorures et sulfates en concentration 10^{-1} M et 10^{-3} M respectivement permet de localiser les phénomènes de corrosion au niveau des particules grossières et notamment des particules de phase S, évitant tout phénomène de piqûre de la matrice au potentiel de corrosion. Ainsi le milieu Na_2SO_4 10^{-1} M + NaCl 10^{-3} M a été choisi, pour réaliser l'étude de la réactivité de particules de phase S au potentiel de corrosion. Un polissage mécanique à la pâte diamantée de $\frac{1}{4}$ μm avec l'éthanol comme lubrifiant a permis d'obtenir une rugosité de l'échantillon optimale (inférieure à 5 nm) et de minimiser les éventuels phénomènes de dissolution pouvant survenir lors du polissage ou des étapes de rinçage.

III.2.2 Mécanismes de dissolution des particules de phases S et phénomènes associés

III.2.2.1 ETUDE DE LA DISSOLUTION DES PARTICULES DE PHASE S EN COUPLANT AFM, MEB ET MO

La **Figure III-18** présente huit particules intermétalliques grossières de l'alliage 2024 poli. Ces particules (de taille de l'ordre du micromètre à la dizaine de micromètres) ont été identifiées, d'après leur taille et leur morphologie comme étant des particules de phase S- Al_2CuMg . Ceci a été confirmé par l'étude préliminaire de la composition de ces phases, présentée au paragraphe III.1.2.1. Les **Figure III-18(b) et (c)** correspondent à des images AFM en topographie des particules de phase S repérées sur la micrographie optique (**Figure III-18(a)**). La gamme de couleur va du rouge pour les hauteurs minimales au jaune pour les hauteurs maximales.

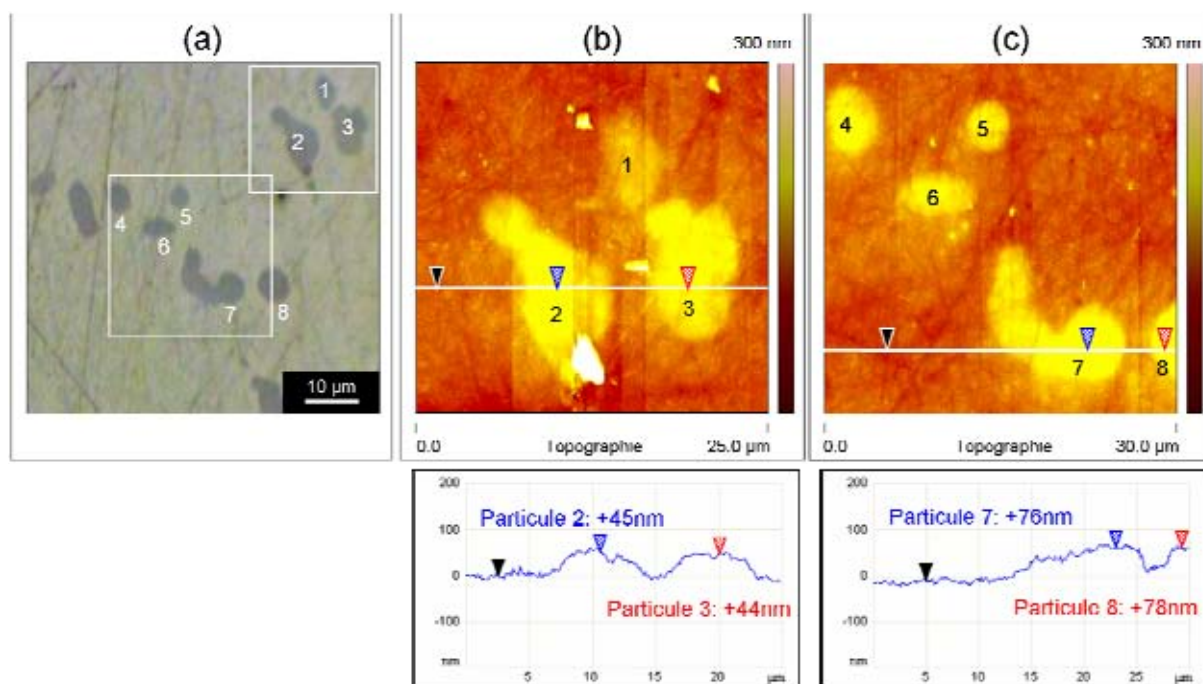


Figure III-18 : Observation au microscope optique (a), huit particules de phase S sont désignées de 1 à 8. Image AFM en topographie des particules 1 à 3 et profil (b) et image AFM en topographie des particules 4 à 8 et profil (c) de l'alliage 2024 poli.

Sur les profils de topographie, chaque mesure de hauteur de particule est faite en référence au curseur noir.

En raison de leur dureté plus importante et donc de leur plus faible taux de polissage, les particules apparaissent légèrement en relief par rapport à la matrice. Les profils réalisés sur l'une et l'autre des acquisitions montrent que les particules 2 et 3 « surnagent » d'une hauteur de 45 et 44 nm respectivement. Les particules 7 et 8 « surnagent » d'une hauteur de 76 et 78 nm respectivement. Ce résultat est en accord avec la littérature [Schmutz98a, Schmutz98b].

Une analyse statistique a été réalisée sur 300 particules de phase S issues de six échantillons d'alliage 2024 préparés de la même manière (étude présentée au paragraphe III.2.2.3). Cette étude a permis d'obtenir une valeur moyenne de la hauteur des particules relativement à la matrice de 60 nm et un écart type associé de 26 nm, liée à la taille des particules et au polissage. Une augmentation de la taille des particules ainsi que du temps de polissage aura tendance à aller dans le sens de hauteurs relatives supérieures.

La **Figure III-19** présente la même zone que sur la **Figure III-18** après une heure d'immersion dans une solution de Na_2SO_4 10^{-1} M et NaCl 10^{-3} M. L'image MEB (**Figure III-19(a)**) permet de repérer les particules mais aussi de distinguer les stades de dissolution auquel se trouvent les particules. En effet, une particule non corrodée apparaît avec un contraste faible et aucune impression de relief, comme c'est le cas pour les particules 4, 5 et 6. Les particules complètement attaquées apparaissent avec un contraste sombre et une impression de cavité (particule 1, 3 et une partie de la particule 7). Enfin les particules non complètement attaquées apparaissent avec un contraste clair, particules 2 et 7. Les images topographiques d'AFM (**Figure III-19(b) et (c)**), permettent de quantifier la profondeur de dissolution. Les particules attaquées y apparaissent en contraste sombre du fait de leur hauteur inférieure à la hauteur de la matrice (particules 1, 2, 3, 7 et 8). Les particules 1, 2, 3, 7 et 8 se sont donc corrodées alors que les particules 4, 5 et 6 sont restées inattaquées.

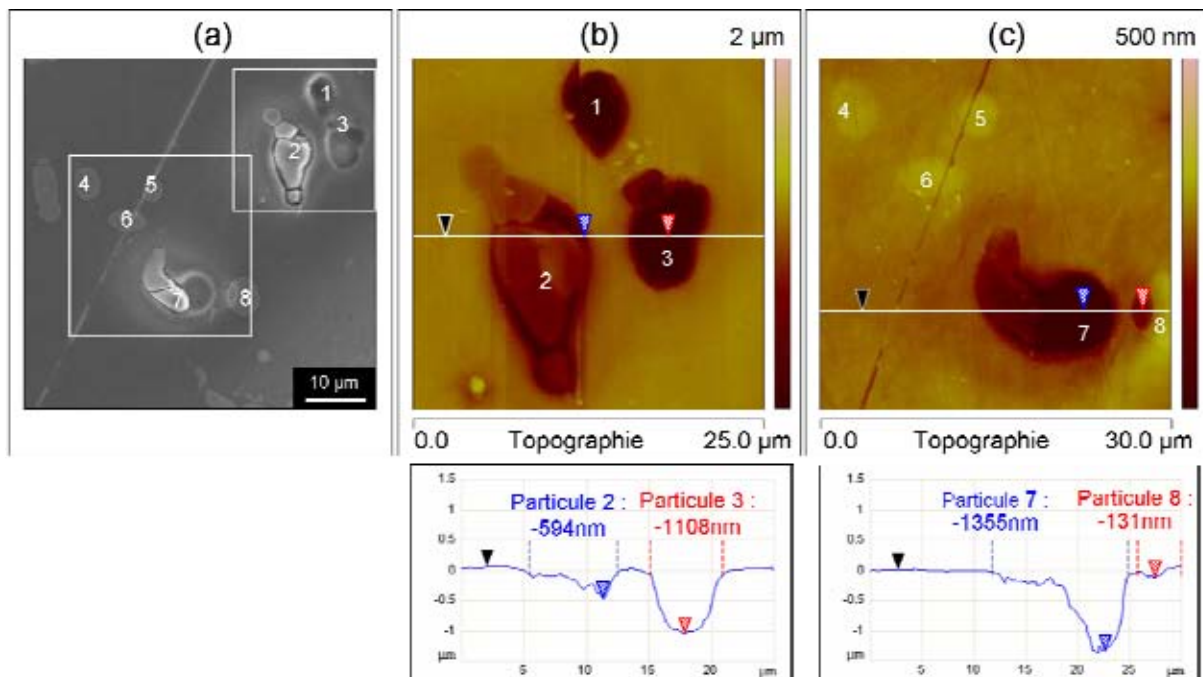


Figure III-19 : Zone observée en **Figure III-18** de l'alliage 2024 après 1 h d'immersion dans une solution de Na_2SO_4 10^{-1} M et NaCl 10^{-3} M. Image MEB (a), image AFM en topographie des particules 1 à 3 et profil (b) et des particules 4 à 8 et profil (c).

Parmi les particules corrodées, différentes observations telles que la morphologie de la cavité, le contraste observé sur l'image MEB ainsi que les analyses chimiques réalisées permettent d'affirmer que les particules 1 et 3 ont été complètement corrodées alors que les particules 2, 7 et 8 ne le sont que partiellement. Concernant les particules 2 et 7, la dissolution

ne s'est pas faite de manière homogène. On peut observer, sur les profils de topographie, une forte hétérogénéité en termes de profondeur, révélant même qu'une partie de la particule 7 est complètement attaquée. Enfin, seule une partie de la particule 8 a subi une dissolution, le reste de sa surface étant resté inattaqué. Il est intéressant de noter que ce point d'attaque est placé à l'interface entre la particule et la matrice et non au sein de la particule elle-même.

En bref, la comparaison des *Figure III-18* et *Figure III-19* montre clairement que la cinétique d'initiation et/ou de propagation de la corrosion est fortement hétérogène d'une particule à l'autre.

On peut aussi observer, sur l'image MEB ainsi que sur l'image AFM (*Figure III-19(a) et (b)*), la présence d'une crevasse à l'interface entre la particule corrodée et la matrice, celle-ci étant nettement visible pour la particule 2. Ce phénomène est nécessairement dû à la dissolution de la matrice adjacente ou à une dissolution exacerbée de la particule au niveau de l'interface. La comparaison entre les surfaces de particule avant et après immersion ainsi que la morphologie de l'interface nous permet tout au moins d'affirmer que la matrice adjacente à la particule attaquée l'est aussi. Ensuite, en faisant l'hypothèse que la matrice n'est pas attaquée suffisamment loin des particules, c'est-à-dire que la hauteur du plan moyen de la matrice reste inchangée au cours de l'immersion, il est possible de mesurer une profondeur de dissolution en sommant la hauteur mesurée avant immersion (*Figure III-18*) et la profondeur mesurée après immersion (*Figure III-19*). Dans le cas des particules 2 et 7, nous obtenons des profondeurs de dissolution de 639 nm ($594 + 45$ nm) et 1431 nm ($1355 + 76$ nm) respectivement. Ces observations confirment celles réalisées dans des études précédentes [Guillaumin99, Blanc03] qui ont montré que, pour un échantillon d'alliage 2024 immergé dans une solution contenant des ions chlorures, les particules de phase S ainsi que la matrice adjacente à ces particules se dissolvent. La dissolution des particules est attribuée, comme cela est admis dans la littérature [Buchheit99], à une dissolution préférentielle des éléments aluminium et magnésium du composé intermétallique Al_2CuMg , phénomène appelé « dealloying » en anglais.

En résumé, ces observations sur quelques particules ont révélé une faible dispersion de leur hauteur à la suite du polissage mais une grande dispersion de leur réactivité couplée à une grande homogénéité de composition chimique initiale. De manière à pouvoir quantifier rigoureusement ces observations, une analyse sur un grand nombre de particules a été réalisée. L'objectif est d'étudier l'éventuelle corrélation entre la profondeur de dissolution des

particules, les variations de leur composition chimique et leur potentiel KFM. Environ 150 particules de phase S appartenant à trois échantillons d'alliage 2024 différents ont été sélectionnées et étudiées avant et après 2 h d'immersion dans une solution de Na_2SO_4 10^{-1} M et NaCl 10^{-3} M. Les observations précédentes ayant montré que les cinétiques d'initiation et/ou de propagation des particules sont très hétérogènes, le temps d'immersion de l'échantillon dans l'électrolyte ne peut pas représenter une grandeur caractéristique de la profondeur de dissolution des particules qui doit être mesuré autrement pour déterminer l'avancement de la corrosion. La profondeur moyenne de dissolution a été définie dans un premier temps comme le rapport entre le volume dissous de la particule et sa surface. La **Figure III-20** représente la variation de la profondeur moyenne de dissolution des particules en fonction de la surface de chaque particule.

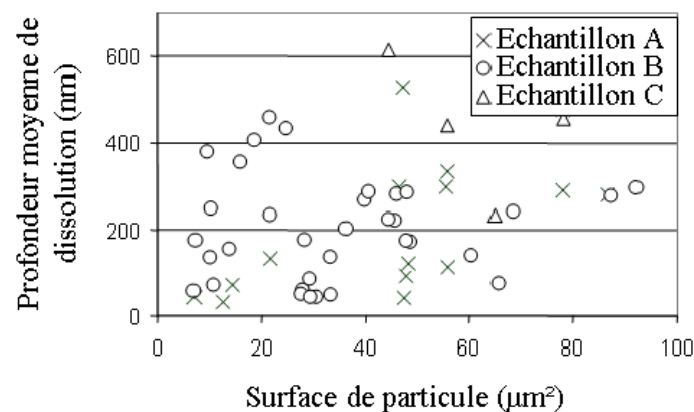


Figure III-20 : Profondeur moyenne de dissolution de particules de phase S de trois échantillons d'alliage 2024 après 2 h d'immersion dans une solution de Na_2SO_4 10^{-1} M et NaCl 10^{-3} M au potentiel de corrosion. Les trois échantillons similaires d'alliage 2024 sont notés A, B et C.

Les différentes valeurs de la profondeur moyenne de dissolution ainsi que l'écart type associé pour les trois échantillons A, B et C sont résumés dans le **Tableau III-7** :

Tableau III-7 : Valeurs des profondeurs moyennes de dissolution.

Echantillons	Valeurs minimales - maximales de la profondeur moyenne de dissolution (nm)	Moyenne des profondeurs moyennes de dissolution (nm)	Ecart type (nm)
A	30 – 530	200	130
B	40 – 460	200	120
C	230 – 610	440	160

Ces résultats permettent de conclure à :

- Une grande dispersion de la réactivité des particules de chacun des trois échantillons,
- Une dispersion reproductible de la réactivité des particules d'un échantillon à l'autre avec des valeurs d'écart type similaires pour les échantillons A, B et C,
- Aucune influence apparente de la surface de particule exposée à l'électrolyte sur la réactivité.

Ces résultats montrent ainsi que la description de la dissolution des particules de phases S doit se faire nécessairement de manière statistique. Pour être pertinente, la première approche présentée ici était de décrire l'avancement de la corrosion par la profondeur moyenne de dissolution sur toute la particule, définie préalablement comme le rapport entre le volume dissous et la surface totale de la particule. Toutefois, certaines observations ont montré que la dissolution n'était pas homogène à l'intérieur d'une même particule. Aussi, de manière à pouvoir corrélérer une composition « locale » de particule ainsi qu'un potentiel de surface « local », à la profondeur de dissolution, caractéristique d'un avancement dans le processus de corrosion, une approche plus fine a été mise en place. Cette approche a consisté non plus à décrire la dissolution par une moyenne sur la particule mais par une profondeur locale de dissolution, mesurée en un point particulier de la particule, où ont été ensuite réalisées les analyses chimiques ainsi que les mesures de potentiel de surface.

III.2.2.2 APPROCHE LOCALE : CORRELATION ENTRE LA PROFONDEUR DE DISSOLUTION, LE POTENTIEL DE SURFACE ET LA COMPOSITION CHIMIQUE DES PARTICULES

III.2.2.2.1 Corrélation entre profondeur de dissolution et potentiel de surface

La **Figure III-21** présente les acquisitions de la topographie AFM (a) et du potentiel de surface (b) du mode Kelvin de la même zone de l'alliage 2024 poli. Quatre particules de phase S sont repérées et notées de 1 à 4. Le signal en potentiel enregistré par l'AFM est le signal brut, contrairement à certains auteurs qui inversent ce signal de manière à faire correspondre le contraste de potentiels de surface avec celui des potentiels électrochimiques [Schmutz98a]. Dans ces travaux de thèse, le sens de l'échelle des potentiels de surface représentés sur les images KFM ne correspond donc pas à celui de l'échelle de potentiels de

corrosion des particules. Ainsi, un contraste négatif correspond à des phases plus nobles. Les particules de phase S apparaissent en contraste négatif par rapport à la matrice sur la **Figure III-21**. Ces particules apparaissent donc plus nobles que la matrice, contrairement à ce qui est attendu [Birbilis05]. Cette observation contradictoire a déjà été mentionnée pour les particules de phase S de l'alliage 2024 poli mécaniquement [Schmutz98a]. Les auteurs attribuent ce phénomène à une modification de surface de l'échantillon lors du polissage mécanique. Cet aspect a été présenté en détail dans le chapitre de synthèse bibliographique (paragraphe II.3.5.2).

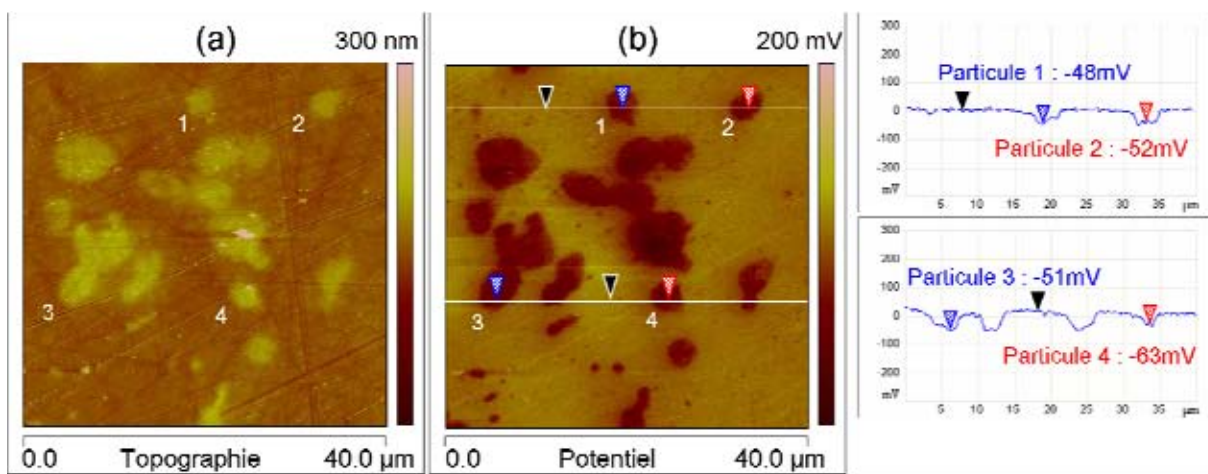


Figure III-21 : Observation AFM-KFM de l'alliage 2024 poli. Image en topographie (a) et cartographie de potentiel et profils (b). Quatre particules de phase S sont désignées de 1 à 4. Sur les profils, chaque mesure de différence de potentiel de surface est faite en référence au curseur noir.

Sur la **Figure III-21**, il est possible de noter la présence de particules de taille inférieure aux particules de phase S, parfois à peine visibles sur l'image en topographie. Leur taille est de l'ordre de quelques centaines de nanomètres. Ceci met en évidence la résolution spatiale de l'acquisition de potentiel de surface.

La **Figure III-22** présente la même zone que précédemment, après une heure d'immersion dans la solution de Na_2SO_4 10^{-1} M et NaCl 10^{-3} M.

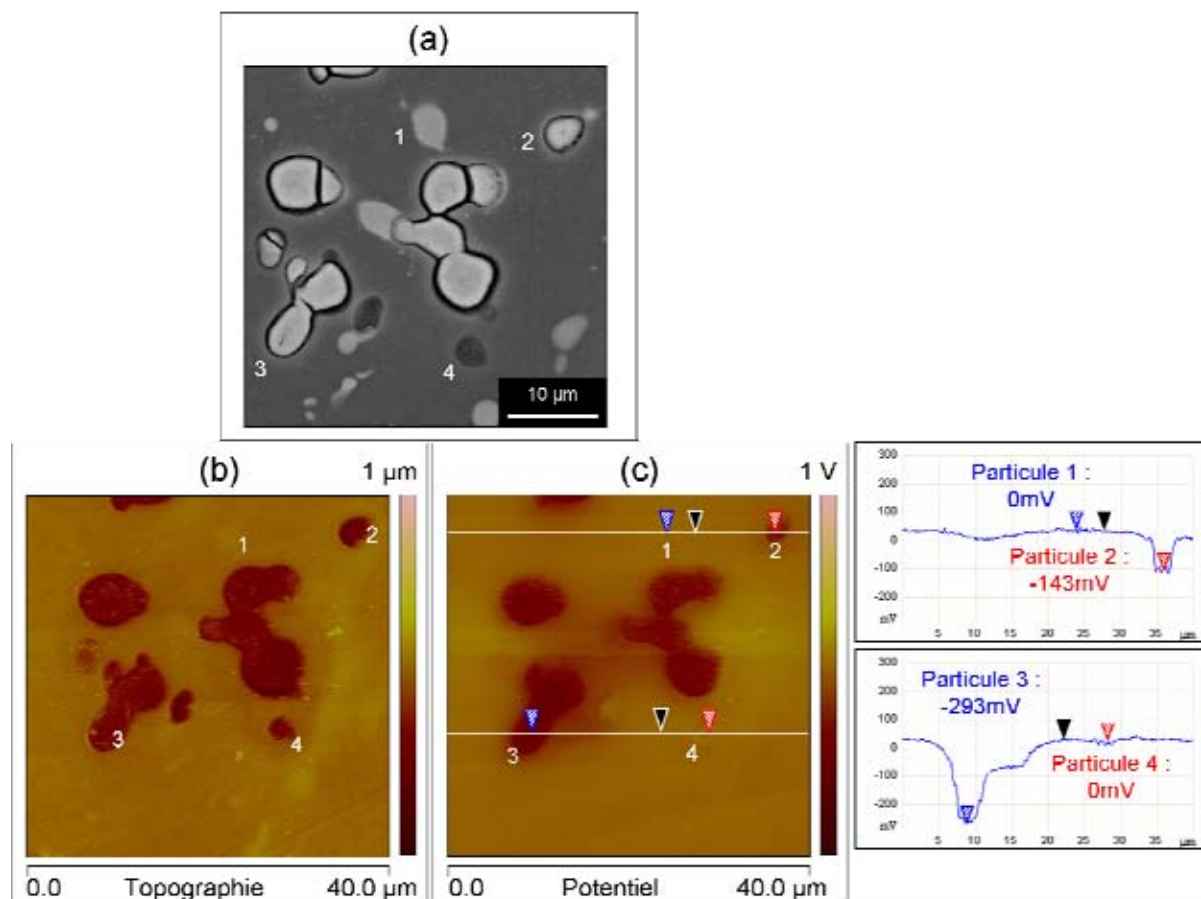


Figure III-22 : Zone observée en **Figure III-21** de l'alliage 2024 après 1 h d'immersion dans une solution de Na_2SO_4 10^{-1} M et NaCl 10^{-3} M. Image MEB (a), AFM en topographie (b) et cartographie de potentiel ainsi que les profils des particules 1 à 2 et 3 à 4 (c).

Les images MEB (**Figure III-22(a)**) et AFM en topographie (**Figure III-22(b)**) montrent que la particule 1 ne s'est pas corrodée (elle « surnage » sur l'image en AFM en topographie) alors que les particules 2 et 3 apparaissent partiellement dissoutes. En effet, ces particules apparaissent en contraste brillant sur l'image MEB (présence des particules) et apparaissent en contraste sombre sur l'image de topographie AFM, révélant la variation de hauteur due à la dissolution. On peut aussi noter la dissolution de la matrice adjacente des particules 2 et 3. La particule 4 a été, elle, complètement dissoute comme on peut le voir sur l'image MEB, où elle apparaît avec un contraste sombre, suggérant la dissolution complète de la particule. La forte dissolution de la matrice adjacente à la particule 4 a pu conduire à « l'expulsion » de celle-ci. L'image en potentiel de surface (**Figure III-22(c)**), révèle un contraste pour les particules 2 et 3 plus important qu'avant immersion. En revanche, aucun contraste n'est observé pour les particules 1 et 4. Il paraît relativement évident que la particule 4 étant complètement dissoute, le potentiel mesuré soit celui de la matrice et qu'aucun

contraste ne soit donc observé. En revanche, il est plus surprenant d'observer que la particule 1 qui n'est pourtant pas corrodée ne révèle pas non plus de contraste de potentiel. Une hypothèse peut être émise, celle d'un film d'oxyde suffisamment épais qui se serait développé en surface au cours de l'immersion. Cette hypothèse sera analysée dans le paragraphe III.2.2.2.2, relatif aux films d'oxyde.

Le **Tableau III-8** présente une synthèse des valeurs de potentiels des particules 1 à 4 de la **Figure III-22** ainsi que leur stade de corrosion. Le potentiel d'une particule est défini comme la différence entre le potentiel de surface de la particule et celui de la matrice.

Tableau III-8 : Différences de potentiel de surface et stades de corrosion après immersion.

	Valeur de potentiels de surface		Stade de corrosion
	Avant immersion	Après immersion	
Particule 1	- 48 mV	0 mV	non corrodée
Particule 2	- 52 mV	- 143 mV	partiellement corrodée
Particule 3	- 51 mV	- 293 mV	partiellement corrodée
Particule 4	- 63 mV	0 mV	complètement corrodée

On peut noter que la différence de potentiel passe de - 52 mV et -51 mV à - 143 mV et - 293mV, respectivement pour les particules 2 et 3. L'observation de deux particules ne pouvant bien sûr pas permettre de conclure définitivement et de généraliser le phénomène, il semblerait tout de même que la dissolution d'une particule se caractérise par une augmentation (en valeur absolue) de la différence de potentiel entre matrice et particule. Cette observation a été validée par une étude statistique (paragraphe III.2.2.3).

Les observations du potentiel de surface en mode Kelvin ont soulevé deux questions : celle de la présence d'un film suffisamment épais sur les particules non corrodées et celle de l'évolution du potentiel de surface au cours de la dissolution. Dans un premier temps, de manière à confirmer l'hypothèse d'un film d'oxyde expliquant le contraste du potentiel nul sur les particules non corrodées, des analyses de surface ont été réalisées.

III.2.2.2.2 Mise en évidence de l'oxyde

La **Figure III-23** présente l'acquisition de topographie AFM (a) et de potentiel de surface KFM (b) de l'alliage 2024 poli. Comme précédemment, il apparaît que les cinq particules de phase S présentes dans cette zone « surnagent » de quelques dizaines de nanomètres et sont caractérisées par une différence de potentiel avec la matrice de l'ordre de

50 millivolts en négatif. Quelques observations peuvent être faites sur l'image en potentiel. Deux types de particules autres que les particules de phase S peuvent y être visualisés. Les premières particules se distinguent des phases S par leur taille plus faible (1 à 2 μm au maximum) et par leur potentiel plus important (en valeur absolue par rapport à la matrice). Trois de ces particules sont désignées sur la **Figure III-23(b)** par les lettres « a », « b » et « c ». Etant donnée leur taille, aucune analyse chimique de ces particules n'a pu être réalisée au MEB-EDS. Ces particules n'ont pas fait l'objet d'une étude particulière. Il est tout de même possible de noter qu'elles sont régulièrement présentes à proximité des particules de phase S. La taille du deuxième type de particules (à peine visibles) est de l'ordre de la centaine de nanomètres. Ces particules apparaissent de manière « relativement » homogène au sein de la matrice. Une zone dépourvue de ces particules a parfois pu être observée. Elles ont donc été attribuées à des dispersoïdes, caractérisés précédemment (**Figure III-4**). Cette observation met l'accent sur la résolution de l'appareil, de l'ordre de la centaine de nanomètres.

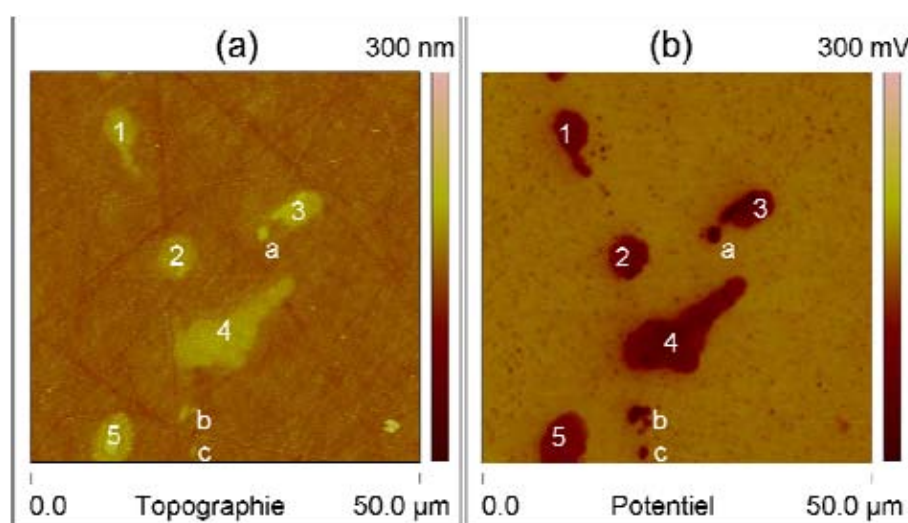


Figure III-23 : Observation AFM-KFM de l'alliage 2024 poli. Topographie (a) et cartographie de potentiel (b). Cinq particules de phase S sont notées de 1 à 5 et trois particules autres que de phase S sont désignées par les lettres « a », « b » et « c ».

La **Figure III-24** présente la zone observée précédemment après 90 min. d'immersion dans une solution de Na_2SO_4 10^{-1} M et NaCl 10^{-3} M. Il apparaît que la particule 4 s'est corrodée alors que les particules 1, 2, 3 et 5 sont restées inattaquées. Comme cela a été vu précédemment, les particules non corrodées ne présentent pas de différence de potentiel alors que la particule 4 qui s'est corrodée révèle une augmentation de sa différence de potentiel avec la matrice (en valeur absolue). Ces observations sont tout à fait en accord avec les cartographies SIMS de composition chimique de surface (**Figure III-24(c)**). En effet, les particules non attaquées (1, 2, 3 et 5) révèlent un signal de Cu et Mg nul : seul le signal d'Al est visible. En revanche, pour la particule 4 seul un signal de Cu est observé.

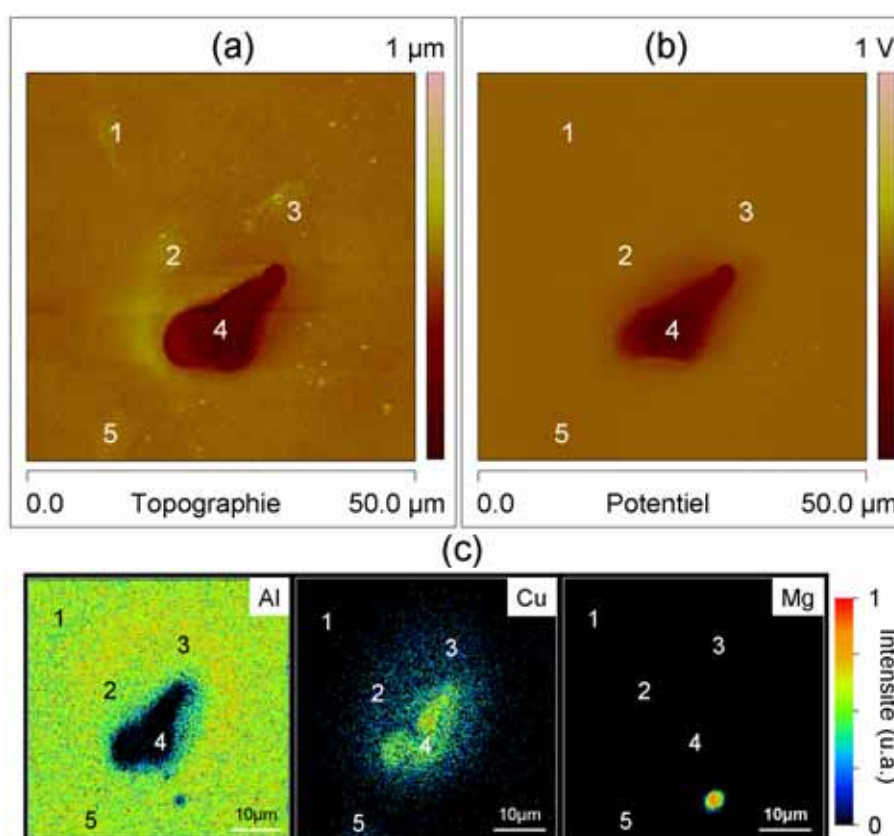


Figure III-24 : Zone observée en **Figure III-23** de l'alliage 2024 après 90 min. d'immersion dans une solution de Na_2SO_4 10^{-1} M et NaCl 10^{-3} M. Topographie (a), cartographie de potentiel (b) et cartographies SIMS de composition chimique (c).

La **Figure III-25** présente la même zone qu'en **Figure III-23** et **Figure III-24** après immersion et abrasion SIMS pendant une durée correspondant à une quantité de matière abrasée d'environ 300 nanomètres. Les topographies avant abrasion et après abrasion sont identiques si ce n'est la présence d'une poussière qui s'est « collée » sur la particule 4 (**Figure**

III-25(a)). Les particules 1, 2, 3 et 5 surnagent toujours. En revanche, la cartographie en potentiel (**Figure III-25(b)**), diffère de celle obtenue avant abrasion (**Figure III-24(b)**) mais est comparable à celle obtenue avant immersion (**Figure III-23(b)**). En effet, à la suite de l'abrasion, les particules 1, 2, 3 et 5 apparaissent à nouveau en contraste de potentiel. De plus, les cartographies SIMS révèlent (contrairement au cas avant abrasion) un signal de Cu et de Mg, comme cela est attendu pour des particules de phase S-Al₂CuMg. Ces résultats confirment donc l'hypothèse d'un film d'oxyde qui se forme durant l'immersion dans la solution sur les particules non attaquées. L'abrasion a permis de « rafraîchir » la surface en découpant ce film d'oxyde ce qui permet de visualiser de nouveau, aussi bien sur la cartographie en potentiel que sur les cartographies SIMS d'aluminium et de cuivre, les particules de phase S non corrodées.

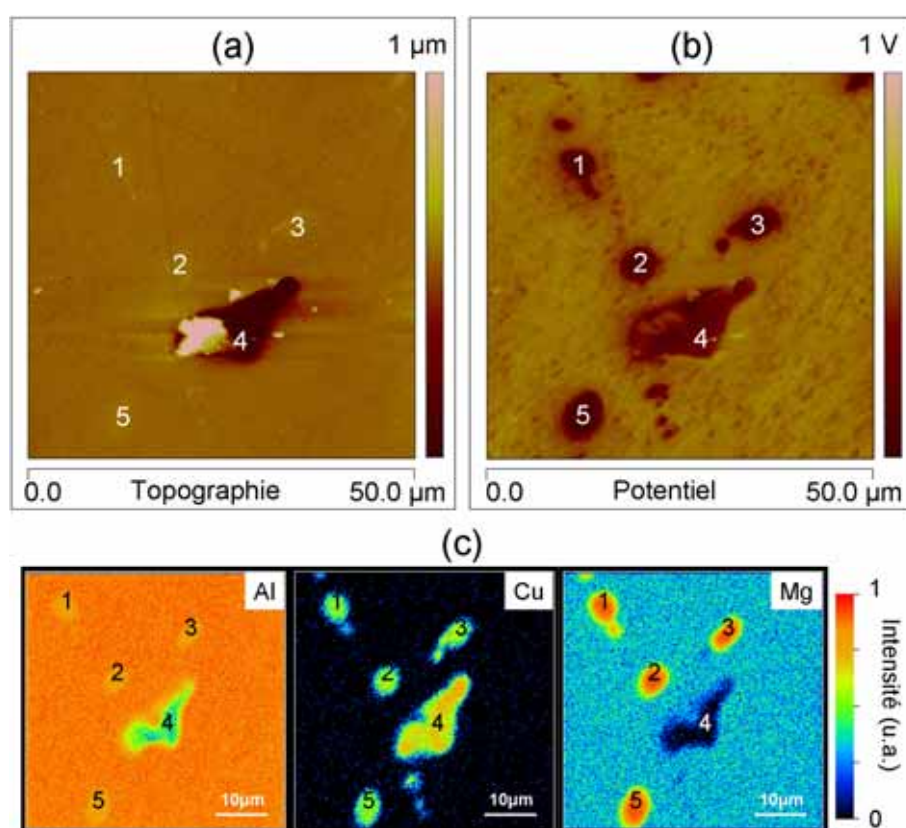


Figure III-25 : Zone observée en **Figure III-23** de l'alliage 2024 après abrasion SIMS d'environ 300 nm de matière. Topographie (a), cartographie de potentiel (b) et cartographies SIMS de composition chimique (c).

A titre de remarque, on sait que le film d'oxyde formé à la surface d'une particule et celui formé sur la matrice n'ont pas la même composition [Blanc97]. Or, aucune différence de

potentiel n'est observée. Ainsi, la variation de composition chimique du film d'oxyde en extrême surface ne se traduit pas par une variation de potentiel suffisamment significative pour être détectée.

III.2.2.3 ANALYSE STATISTIQUE DES RESULTATS

III.2.2.3.1 Influence de la profondeur de dissolution sur le potentiel de surface

De manière à confirmer les tendances observées sur les quelques particules étudiées précédemment, une étude statistique a été réalisée sur un grand nombre de particules. La **Figure III-26** présente la distribution du potentiel de surface des particules de phase S, réalisée à partir de différents échantillons d'alliage 2024 juste après polissage (**Figure III-26(a)**), et après une heure d'immersion dans une solution de Na_2SO_4 10^{-1} M et de NaCl 10^{-3} M (**Figure III-26(b)**). Dans le cas de cette dernière distribution, nous n'avons tenu compte que des particules partiellement corrodées, de manière à ne pas intégrer les phénomènes d'initiation dans la distribution (réactivité très différente d'une particule à l'autre : particules non corrodées et particules complètement dissoutes conduisent à des contrastes de potentiel nuls).

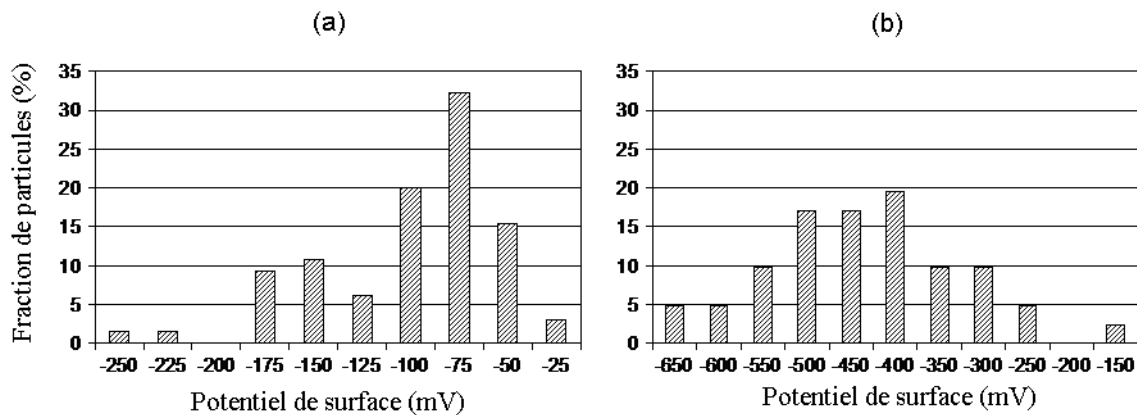


Figure III-26 : Distribution du potentiel de surface (par rapport à la matrice) de particules de phase S issues de différents échantillons d'alliage 2024 polis (a) et après 1 h d'immersion dans une solution de Na_2SO_4 10^{-1} M et de NaCl 10^{-3} M (b).

Les valeurs minimales, maximales, moyennes ainsi que les écarts type associés sont résumés dans le **Tableau III-9**.

Tableau III-9 : Résultats statistiques sur les valeurs de potentiels.

	Différence de potentiel de surface entre particule et matrice			
	Valeur minimale	Valeur maximale	valeur moyenne	écart type
Avant immersion	- 20 mV	- 240 mV	- 90 mV	45 mV
Après immersion	- 130 mV	- 650 mV	- 410 mV	110 mV

La **Figure III-26(a)** et le **Tableau III-9** révèlent des valeurs de potentiel de particules avant immersion relativement dispersées avec un écart type de 45 mV autour d'une valeur moyenne de – 90 mV. Sachant qu'il s'agit de valeurs issues de cartographies de potentiel non inversées, celles-ci sont en bonne adéquation avec des valeurs de potentiel de surface de la littérature, obtenues sur quelques particules : + 280 mV [Schmutz98a], + 200 mV [Leblanc02] et + 150 mV [Muster06].

Cette dispersion dans les valeurs de potentiel de surface ne peut pas être corrélée *a priori* à une éventuelle dispersion de la composition de particules. En effet, il a été montré précédemment que la composition des particules de phases S était très homogène avant immersion. Une attention particulière a été portée à cette analyse. En effet, on peut rappeler ici l'observation faite au paragraphe III.1.2.1, concernant l'existence de particules de phase θ , de morphologie identique aux phases S. La **Figure III-27** montre que la particule de phase θ (notée 1) apparaît avec un contraste supérieur aux contrastes des particules de phase S, l'une d'entre elles étant désignée par le chiffre 2.

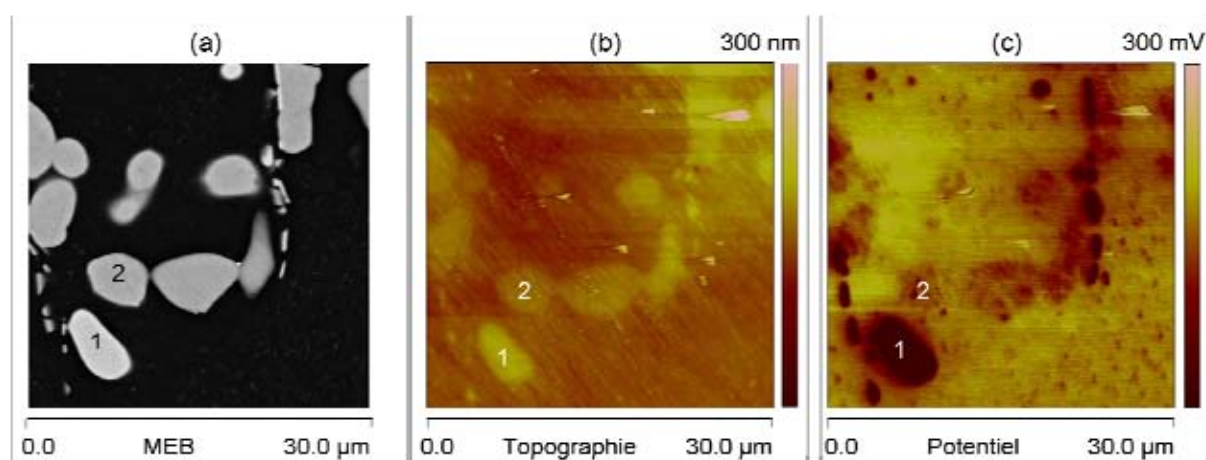


Figure III-27 : Image MEB (a), AFM en topographie (b) et cartographie de potentiel de surface KFM (c) de particules de phase S-Al₂CuMg et θ -Al₂Cu.

La teneur en cuivre de ces phases θ est de 33 %at. contre 25 %at. pour les phases S, ce qui peut expliquer cette différence de contraste. La teneur en magnésium, ainsi que l'orientation cristalline [Gaillard06] pourraient aussi être une raison de cette différence de contraste. Le contraste est aussi visible en microscopie optique (**Figure III-8**), ce qui a permis d'exclure les phases θ de l'analyse. Par ailleurs, la distinction entre phases S et θ a aussi pu être faite par leur différence de contraste de potentiel de surface, ce qui a permis de ne tenir compte que des phases S. L'intérêt du KFM se situe ici dans la possibilité de distinguer les phases métallurgiques de l'alliage par l'intermédiaire de leur potentiel de surface. On rappellera aussi que ces particules grossières de phase θ représentent une très faible proportion des phases intermétalliques grossières. Une confusion entre phases S et θ ne peut donc pas être à l'origine de cette dispersion dans les valeurs de potentiels de surface mesurées après polissage. Une autre hypothèse peut être faite : les analyses EDS sont des analyses dans le volume de particule. Elles ne permettent donc pas d'évaluer la composition chimique d'extrême surface, qui pourrait varier d'une particule à l'autre, ainsi que d'éventuels défauts de structure et autres différences d'épaisseur de la couche d'oxyde recouvrant les particules. Or, les mesures réalisées en mode Kelvin correspondent justement à des analyses en extrême surface. De plus, d'autres paramètres tels que les conditions environnementales de formation de la couche d'oxyde [Leblanc02, Jacobs98, Jacobs99], de préparation de surface [Muster06, Tanem05], ainsi que l'orientation cristalline des particules [Gaillard06] pourraient contribuer à la dispersion observée.

Après 1 h d'immersion dans la solution de Na_2SO_4 10^{-1} M et NaCl 10^{-3} M, les valeurs apparaissent plus dispersées encore avec un écart type de 110 mV autour d'une valeur moyenne de - 410 mV. Ces résultats, en valeur absolue, révèlent donc une augmentation de la différence de potentiel de surface entre particules et matrice avec l'immersion. Cette observation avait déjà été faite par d'autres auteurs qui s'étaient basés sur l'étude de quelques particules seulement [Leblanc02]. Cette évolution de potentiel de surface est ici démontrée de manière statistique. La grande dispersion des valeurs de potentiel de surface après immersion peut s'expliquer par l'hétérogénéité de réactivité des particules intermétalliques. Il apparaît intéressant de déterminer l'éventuelle corrélation entre la valeur de potentiel de surface d'une particule, sa profondeur de dissolution et sa composition chimique.

III.2.2.3.2 Influence de la teneur en cuivre sur le potentiel de surface

Ainsi, de manière à aller plus loin dans l'analyse des résultats, nous avons tracé (**Figure III-28**), la variation du potentiel de surface de particules de phase S avec l'immersion, en fonction de la profondeur de dissolution locale après 1 h d'immersion dans Na_2SO_4 10^{-1} M et NaCl 10^{-3} M pour les trois échantillons A, B et C étudiés. En effet, les valeurs de potentiel de surface étant très dispersées d'une particule à l'autre, que ce soit avant ou après immersion, il s'est avéré nécessaire de caractériser chacune des particules par sa variation de potentiel de surface ΔV au cours de l'immersion. ΔV est définie comme la différence entre le potentiel de surface avant immersion et le potentiel de surface après immersion : $\Delta V = (V_{\text{particule}} - V_{\text{matrice}})_t - (V_{\text{particule}} - V_{\text{matrice}})_0$. On rappelle ici que le potentiel de surface d'une particule est toujours mesuré par rapport à la matrice.

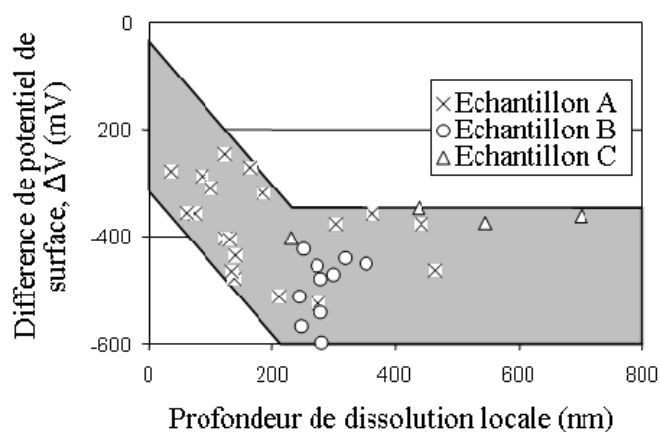


Figure III-28 : Variation du potentiel de surface de particules de phase S avec l'immersion. $\Delta V = (V_{\text{particule}} - V_{\text{matrice}})_t - (V_{\text{particule}} - V_{\text{matrice}})_0$ (où t est le temps d'immersion) en fonction de la profondeur de dissolution locale après 1 h d'immersion dans Na_2SO_4 10^{-1} M et NaCl 10^{-3} M (échantillons A, B et C).

La **Figure III-28** révèle une bonne corrélation entre la variation du potentiel de surface au cours de l'immersion et la profondeur de dissolution locale pour chaque particule. Plus une particule se dissout, plus son potentiel de surface devient différent de celui de la matrice, jusqu'à ce qu'il atteigne une valeur critique pour une profondeur de dissolution d'environ 250 nm.

La **Figure III-29** présente les teneurs en cuivre, aluminium et magnésium de chaque particule en fonction de leur profondeur locale de dissolution, les analyses chimiques et mesures de profondeurs de dissolution étant réalisées au même point. Ces graphes montrent que la dissolution s'accompagne d'un enrichissement en cuivre. La teneur en cuivre varie de 25 %at., teneur en cuivre d'une particule non corrodée, à des valeurs proches de 60 %at. En parallèle, les teneurs en aluminium et magnésium varient respectivement de 50 et 25 %at. (teneurs d'une particule non corrodées) à des valeurs respectivement proches de 5 %at. et 0 %at.. On retrouve sur les variations des teneurs en cuivre, magnésium et aluminium en fonction de la profondeur de dissolution, un point critique correspondant à une profondeur de dissolution de 250 nm avec une allure des courbes parfaitement similaire à l'allure de la courbe montrant la variation de ΔV en fonction de la profondeur de dissolution (**Figure III-28**). On a ainsi trois paramètres parfaitement corrélés : potentiel de surface, profondeur de dissolution et composition chimique d'une particule, chacune de ces grandeurs étant mesurées très localement.

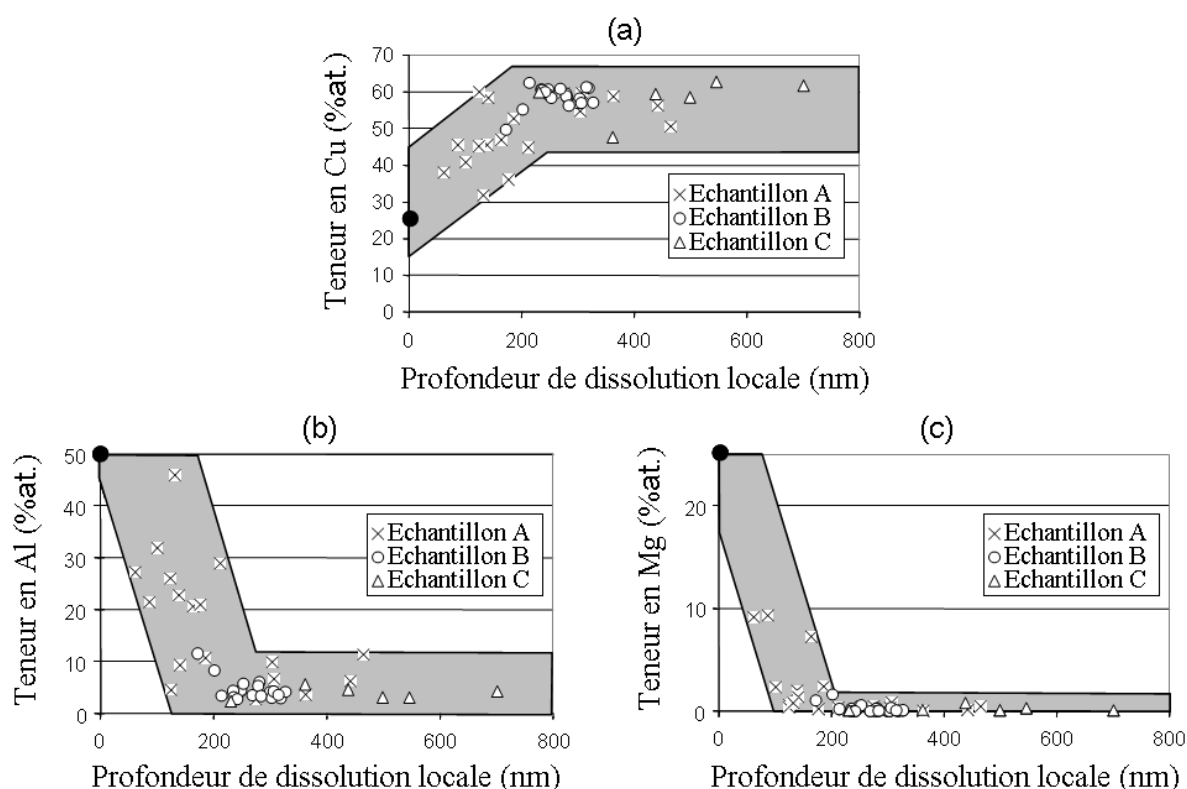


Figure III-29 : Composition chimique locale des particules de phase S exprimée en teneur en Cu (a), Al (b) et Mg (c) en fonction de la profondeur de dissolution locale après 1 h d'immersion dans une solution de Na_2SO_4 10^{-1} M et de NaCl 10^{-3} M (pour trois échantillons A, B et C). Le point noir sur les trois graphes représente la teneur en cuivre, aluminium ou magnésium d'une particule de phase S non corrodée.

En résumé, la dissolution des particules de phases S s'accompagne statistiquement de leur enrichissement en cuivre ainsi que de l'augmentation de la différence de potentiel entre particule et matrice. Il est donc possible de relier de manière statistique l'augmentation de la différence de potentiel à l'enrichissement en cuivre. Par ailleurs, il apparaît que le potentiel de surface d'une particule peut être considéré comme un paramètre caractéristique du degré d'avancement de la dissolution d'une particule.

III.2.2.3.3 Observation d'un redépôt de cuivre par KFM et SIMS

En accord avec la littérature [Buchheit00], il apparaît que la dissolution des phases S ne se traduit pas uniquement par un enrichissement en cuivre des particules. En effet, si l'on regarde de manière attentive la **Figure III-24(c)**, il est possible de voir que le signal du cuivre ne se situe pas uniquement au niveau de la surface occupée par la particule 4 mais que du cuivre est présent autour de cette particule. Le signal est toutefois relativement faible. De manière à préciser cette observation, des essais complémentaires ont été réalisés. La **Figure III-30** présente les cartographies KFM de cinq particules de phase S de l'alliage 2024 (a et b) poli et (c et d) après 90 min. d'immersion dans Na_2SO_4 10^{-1} M et NaCl 10^{-3} M. La **Figure III-30(e)** présente les cartographies SIMS des éléments Al, Cu et Mg respectivement. Comme observé précédemment, les cinq particules surnagent de quelques dizaines de nanomètres (**Figure III-30(a)**) et apparaissent plus nobles que la matrice (contraste sombre sur la **Figure III-30(b)**). Après 90 min. d'immersion dans Na_2SO_4 10^{-1} M et NaCl 10^{-3} M, les particules 1, 2 et 4 apparaissent corrodées (**Figure III-30(c)**) alors que les particules 3 et 5 sont restées passives. La **Figure III-30(d)** révèle, comme cela a été montré précédemment, que les particules attaquées (1, 2 et 4) apparaissent avec un contraste plus important en potentiel après immersion du fait de leur enrichissement en Cu et donc à leur anoblissement. En revanche, les particules non attaquées (3 et 5) ne présentent aucune différence de potentiel avec la matrice, ce que nous avons expliqué par la formation au cours de l'immersion d'un film d'oxyde relativement épais et de composition d'extrême surface peu différente de celle du film formé sur la matrice.

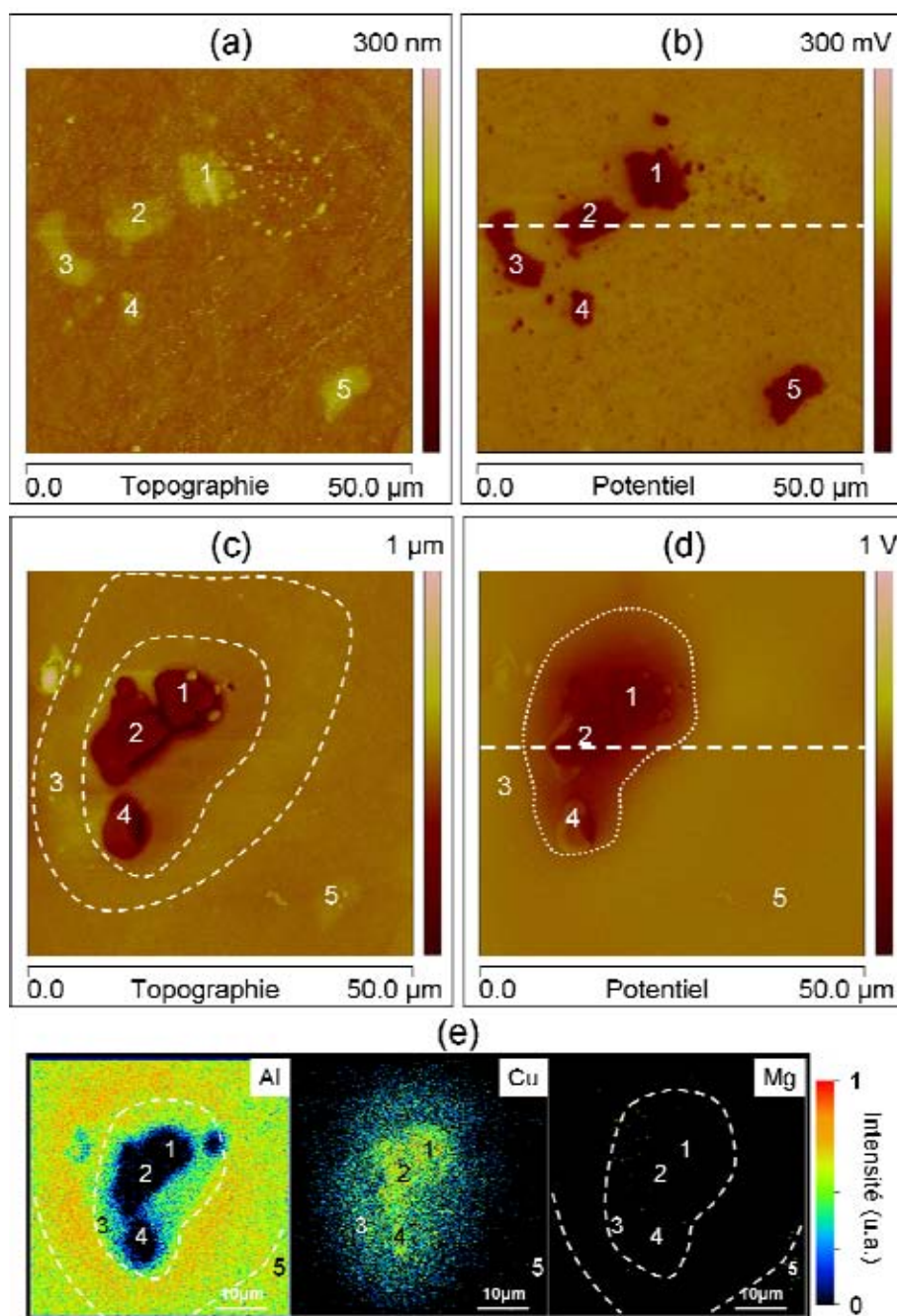


Figure III-30 : Observation AFM-KFM de l'alliage 2024 poli (a et b) et après 90 min. d'immersion dans la solution de Na_2SO_4 10^{-1} M et NaCl 10^{-3} M (c et d) et cartographie SIMS de composition chimique de l'alliage 2024 après 90 min. d'immersion dans la solution de Na_2SO_4 10^{-1} M et NaCl 10^{-3} M (e). Cinq particules de phase S sont désignées de 1 à 5.

Sur la **Figure III-30(d)**, le contour des particules attaquées (1, 2 et 4) n'apparaît pas clairement. En effet, la zone délimitée par des pointillés révèle un contraste important avec la matrice. Cette zone apparaît très clairement sur la cartographie du cuivre (**Figure III-30(e)**). Ainsi cet « élargissement » du potentiel observé en **Figure III-30(d)** semble pouvoir être attribué au cuivre présent autour de la particule. De manière à confirmer cette hypothèse, une

abrasion de la surface de quelques dizaines de nanomètres (30 nm environ) a été réalisée. Les cartographies KFM et SIMS de la zone précédente après l'abrasion sont présentées en **Figure III-31**.

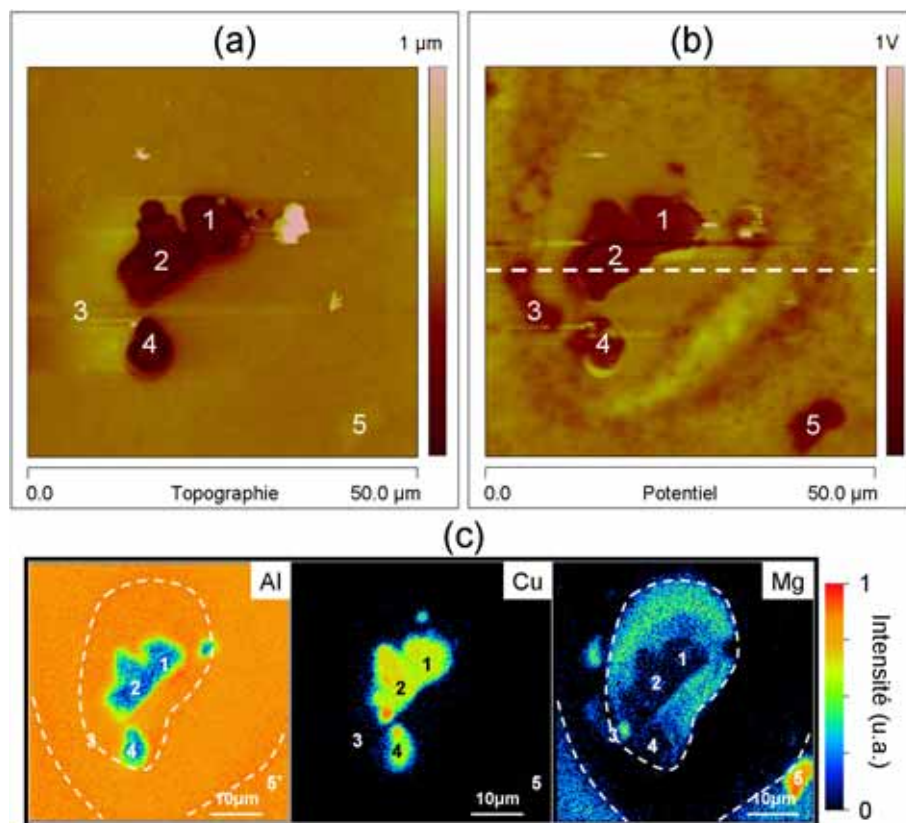


Figure III-31 : Zone observée en **Figure III-30** de l'alliage 2024 après une abrasion SIMS équivalente à 30 nm de matière retirée. Image en topographie (a) et cartographie de potentiel (b) et cartographie SIMS de composition chimique (c).

L'élargissement de potentiel observé précédemment (**Figure III-30(d)**) n'est plus présent et le contour des particules 1 et 2 est net (**Figure III-31(b)**). De plus, aucun signal de Cu n'est observé en dehors des particules. Il est à noter que dans certains cas, aucun « halo » de potentiel n'est observé. Cette remarque permet d'écarter la seule explication du « halo » par l'effet, sur le potentiel après émergence, de la double couche électrochimique formée lors de l'immersion. Ceci permet aussi d'expliquer pourquoi ce « halo » de potentiel n'est parfois pas observé, notamment lorsque les particules sont peu corrodées. Ainsi le « halo » de potentiel observé précédemment peut être attribué sans équivoque à un redépôt de cuivre. Par comparaison de la **Figure III-31(a)** et de la **Figure III-30(c)**, il est possible de remarquer que l'abrasion n'a pas modifié la topographie. Comme seule différence, il est possible d'observer

une « impureté » déposée à droite de la particule 1 (**Figure III-31(a)**), qui « cache » le signal d'aluminium et de magnésium de la matrice (**Figure III-31(c)**).

De manière à quantifier ces observations (taille du dépôt notamment) les profils de potentiel d'une particule (particule référencée 2, les profils sont indiqués par les traits en pointillés sur les **Figure III-30(b)** et d et la **Figure III-31(b)**) respectivement avant immersion, après immersion et après abrasion, sont représentés sur la **Figure III-32**. On vérifie que la réactivité de la particule 2 s'accompagne de deux phénomènes :

- une augmentation en valeur absolue de la différence de potentiel de surface, de – 100 mV à – 300 mV environ (comparaison des profils noir et rouge).
- Un élargissement du « puits de potentiel » (profils rouge et bleu) attribué à un redépôt de cuivre autour de la particule corrodée.

Le redépôt de cuivre a un diamètre environ 2,5 fois plus grand que la particule 2 corrodée. Ces résultats montrent que la mesure de potentiel de surface par KFM est suffisamment sensible pour détecter la formation autour de particules corrodées d'un redépôt de cuivre d'épaisseur inférieure à 30 nm.

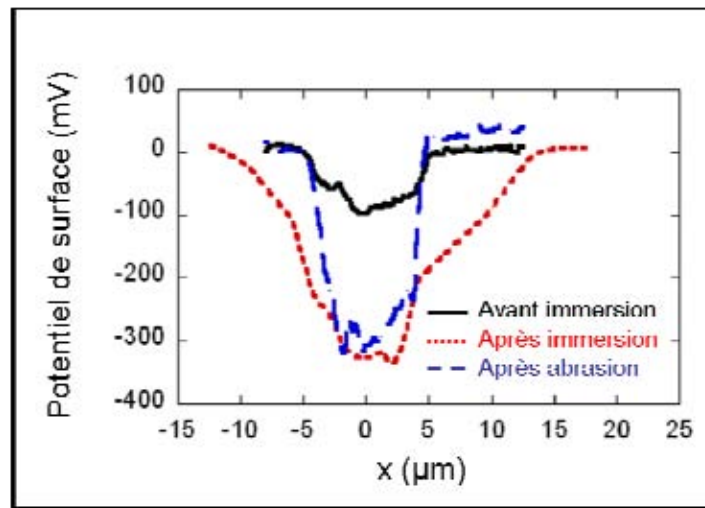


Figure III-32 : Profils de potentiel de surface de la particule 2, indiqués par des traits en pointillés sur les **Figure III-30(b)** et (d) et sur la **Figure III-31(b)**.

III.2.2.4 MECANISME DE DISSOLUTION

III.2.2.4.1 Exemple sur une particule

Comme cela a été montré précédemment, la cinétique de dissolution est hétérogène au sein même d'une particule. La **Figure III-33** présente deux images MEB de différentes particules de phase S de l'alliage 2024 avant et après 30 min. d'immersion dans une solution de Na_2SO_4 10^{-1} M et de NaCl 10^{-3} M.

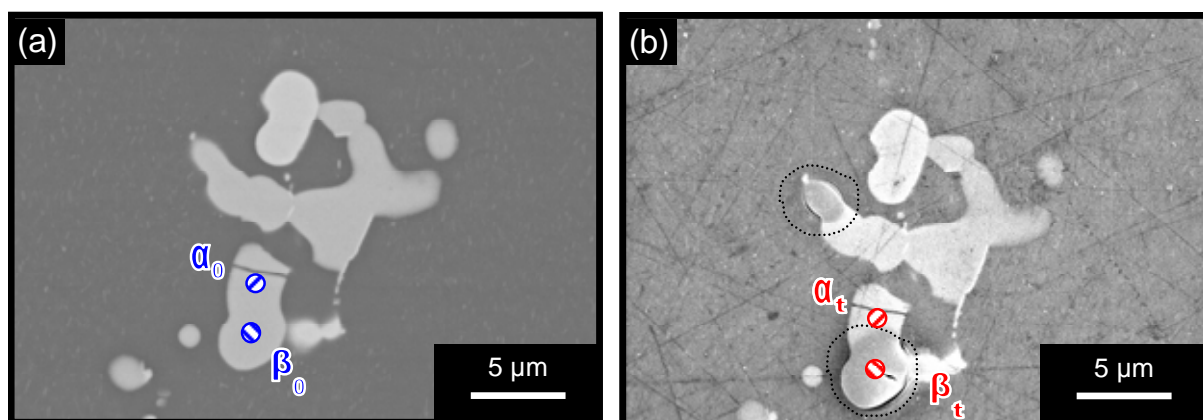


Figure III-33 : Images MEB de l'alliage 2024 avant immersion (a) et après 30 min. d'immersion dans une solution de Na_2SO_4 10^{-1} M et NaCl 10^{-3} M (b).

Deux zones ont été repérées sur une même particule et notés α_0 et β_0 avant immersion et α_t et β_t après immersion.

On peut observer sur la **Figure III-33(b)** que, pour deux particules de phases S différentes, une zone restreinte apparaît avec un contraste légèrement inférieur par rapport au reste de chacune des deux particules. Ces deux parties ont été délimitées par un contour en pointillés noirs sur l'image MEB. Il semble s'agir de zones corrodées, les particules étant non corrodées par ailleurs. Pour confirmer cela, des analyses EDS très locales ont été réalisées dans chacune des deux parties de contraste différent sur une même particule de phase S, comme cela apparaît sur la **Figure III-33**. α_0 et β_0 définissent les zones analysées avant immersion et α_t et β_t les zones analysées après immersion. Sur la **Figure III-34** sont présentés les spectres EDS correspondants. Ces analyses quantitatives ont été réalisées en utilisant des étalons témoins et au moyen de l'algorithme de calcul Phi-Ro-Z (détails donnés au chapitre 2). On observe que les deux spectres α_0 et β_0 (traits pleins bleus) réalisés avant immersion sont similaires ce qui est en bonne corrélation avec l'homogénéité de composition des particules de phase S mise en évidence précédemment. La composition obtenue est proche de la composition Al-25 %at.Cu-25 %at.Mg. En revanche, les spectres α_t et β_t (pointillés rouge)

sont très différents. La composition pour α_t est proche de la composition avant immersion, une faible teneur en O étant détectable et suggérant la présence d'un film d'oxyde, film mis en évidence au paragraphe III.2.2.2.2. En revanche, le spectre β_t révèle des teneurs en Cu proches de 70 %at. et en Al et Mg proches de 0 %at., cet enrichissement en cuivre étant caractéristique de la dissolution de la particule de phase S. La teneur en O est proche de 30 %at. suggérant la formation d'un oxyde de type Cu_2O , comme cela a pu être proposé auparavant [Blanc06].

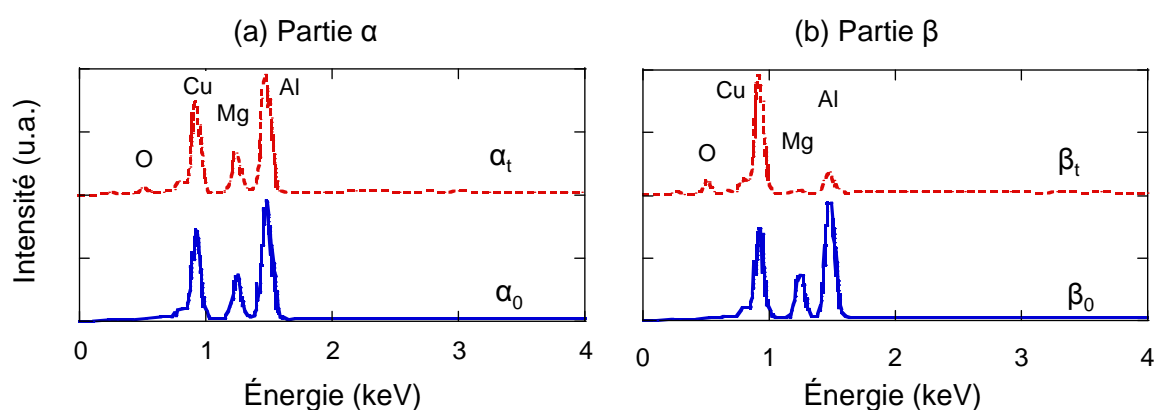


Figure III-34 : Spectres EDS repérés en **Figure III-33** et réalisés dans deux parties (a) α et (b) β , d'une même particule de phase S, avant (α_0 et β_0) et après (α_t et β_t) immersion.

La **Figure III-35** présente une particule de phase S, après 90 min. d'immersion dans Na_2SO_4 10^{-1} M et NaCl 10^{-3} M, particule notée 4 sur la **Figure III-25**. Les observations faites précédemment sont ici très clairement visibles. La particule ainsi que la matrice d'aluminium adjacente ont subi une dissolution. La particule présente une structure poreuse, souvent mentionnée dans la littérature [Kolics01]. Cette structure poreuse est en parfait accord avec un phénomène de dissolution préférentielle de l'aluminium et du magnésium contenus dans les particules conduisant à un enrichissement en cuivre de la particule.

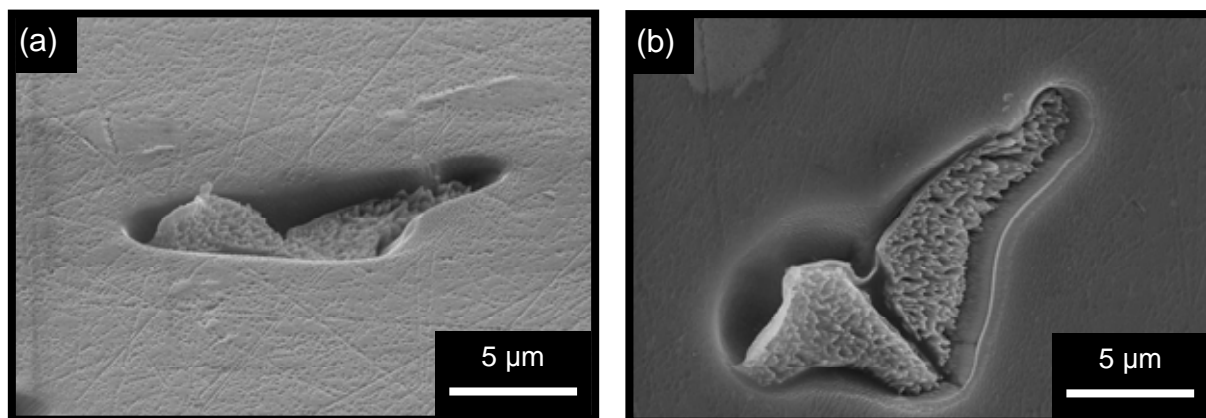


Figure III-35 : Images MEB avec une inclinaison de 70° (a) et sans inclinaison (b), d'une particule de phase S de l'alliage 2024 après 90 min. d'immersion dans la solution de Na_2SO_4 10^{-1} M et NaCl 10^{-3} M. (Particule 4 sur la **Figure III-25**).

III.2.2.4.2 Phénomènes de couplage galvanique

Une observation plus précise des **Figure III-30(c) et (e)**, met en évidence la présence d'une zone de forme annulaire, marquée par des traits en pointillés blancs sur ces figures. Cette zone se situe à une distance d'environ 5 µm des particules attaquées 1, 2 et 4 et mesure approximativement 5 µm de large. Cet « anneau » correspond à une surépaisseur de quelques dizaines de nanomètres environ, et se caractérise sur la cartographie SIMS, par un signal d'aluminium plus fort que sur le reste de la cartographie. L'aluminium à l'état oxydé ayant un taux d'émission ionique supérieur à celui dans l'état métallique, il semblerait que cet « anneau » représente une zone fortement oxydée. Ces observations vont donc dans le sens d'une passivité accrue de la matrice d'aluminium dans cette zone annulaire et donc hors de son interface avec une particule. Ceci est en accord avec des observations faites par Jorcin *et al.* [Jorcin08], qui ont montré que sur un couple modèle Al/Cu (dans une configuration radiale, similaire à celle d'un système particule/matrice) l'aluminium présentait une zone de passivité renforcée hors de l'interface Al/Cu. Dans le cas présent, la matrice joue le rôle d'anode et les particules enrichies en cuivre ainsi que le dépôt de cuivre jouent eux le rôle de cathode. Ce mécanisme de couplage galvanique localisé conduisant au renforcement de la passivité de l'aluminium très localement peut être confirmé en comparant les cartographies du magnésium sur les **Figure III-30(e)** et **Figure III-31(c)**. En effet, l'abrasion SIMS a permis de « décaper » la couche d'oxyde sur une certaine épaisseur (30 nm environ) et donc de révéler la présence du magnésium de la matrice de l'alliage là où la couche d'oxyde était la plus fine soit uniquement en dehors de cette zone annulaire où la passivité est renforcée. Cette

zone est en effet encore recouverte d'une couche d'oxyde résiduelle après l'abrasion de 30 nm de matière. On peut aussi remarquer sur la cartographie du magnésium (**Figure III-31(c)**) que dans la zone au-delà de cet « anneau », la particule 5 non corrodée (et donc riche en magnésium), qui n'apparaissait pas avant abrasion, apparaît après abrasion avec un signal plus intense que celui de la matrice. On retrouve donc bien le fait que les particules non corrodées sont recouvertes d'un film d'oxyde de composition chimique voisine de celui de la matrice. Après abrasion et donc une fois le film d'oxyde décapé, cette particule apparaît à nouveau en contraste de potentiel (**Figure III-31(b)**) alors qu'après immersion elle n'était plus visible (**Figure III-30(d)**).

III.2.2.5 SYNTHÈSE ET PROPOSITION D'UN MÉCANISME

A partir des résultats précédents, il est possible de proposer un mécanisme qui explique la dissolution des particules de phase S ainsi que les processus associés à cette dissolution. La **Figure III-36** illustre de manière schématique ces différents processus.

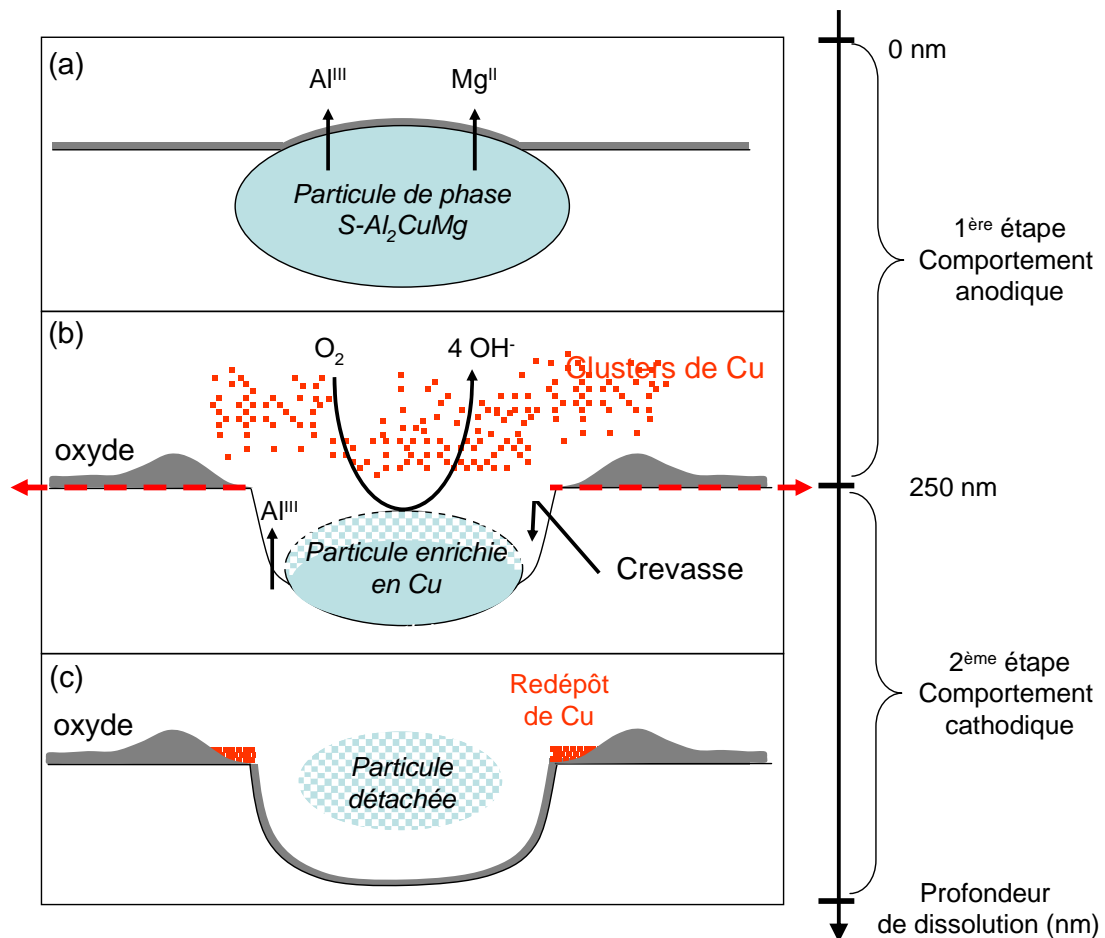


Figure III-36 : Schéma en coupe du mécanisme et des processus associés à la dissolution des particules de phase S de l'alliage 2024-T351 au potentiel de corrosion en milieu sulfate et chlorure.

Une particule de phase S est représentée au sein de la matrice d'aluminium. Au cours d'une immersion dans une solution contenant des ions chlorures et sulfates, la particule subit une dissolution préférentielle de l'aluminium et du magnésium qu'elle contient. Cette dissolution s'accompagne donc d'un enrichissement en cuivre et d'une augmentation en valeur absolue de la différence de potentiel de surface de la particule avec la matrice. Ceci a pu être démontré de façon statistique. La particule s'anoblit donc, et va donc être préférentiellement le siège de la réaction de réduction de l'oxygène à sa surface. Il a été démontré que la particule devenait poreuse, ce qui peut avoir comme conséquence d'augmenter les courants cathodiques. Le couplage galvanique entre la particule riche en cuivre (site cathodique) et la matrice (site anodique) entraîne une passivité accrue de la matrice adjacente à la particule, à l'exception de l'interface. En effet, la réaction de réduction d'oxygène ayant comme produit l'ion hydroxyde, l'interface entre particule et matrice est le siège d'une forte alcalinisation qui a pour effet de déstabiliser la couche d'oxyde présente sur la matrice. L'aluminium qui n'est plus protégé va se dissoudre dans le milieu alcalin. Il va donc se former une « tranchée » à l'interface particule/matrice. Par ailleurs, en raison de la structure poreuse de la particule corrodée, des « clusters » de cuivre peuvent se détacher de la particule et se déposer autour de celle-ci. Suite à cela, le couplage galvanique entre la particule enrichie en cuivre et le dépôt de cuivre d'une part et la matrice d'autre part va accroître une fois de plus la passivité de la matrice au-delà de l'interface. Dans cette zone, la couche d'oxyde peut devenir suffisamment épaisse pour préserver de la dissolution les particules de phase S qui s'y trouvent. En revanche, la dissolution de la matrice d'aluminium à l'interface avec la particule continue et la particule n'ayant plus de lien mécanique avec la matrice peut se détacher.

III.2.2.6 INTERET DU KFM DANS L'ETUDE DE LA REACTIVITE DES PARTICULES INTERMETALLIQUES : ASPECT PREDICTIF

Ces travaux ont montré qu'une grande dispersion de la réactivité des particules de phase S et de leur potentiel de surface avant immersion était observée. Compte tenu de la grande homogénéité de composition chimique globale de ces particules, la dispersion de leur potentiel avant immersion a été attribuée à des phénomènes qui se déroulent à leur extrême surface. De plus, il a été possible de corrélérer, de manière statistique, les évolutions de potentiel de surface des particules lors de l'immersion avec d'une part la composition de la particule après immersion et d'autre part sa profondeur de dissolution. En outre, certains phénomènes ont pu être suivis par KFM, tels que l'existence d'une couche d'oxyde

relativement épaisse recouvrant les particules de phases S non corrodées ou encore tels que le redépôt du cuivre autour des particules corrodées. Cette technique permet donc de suivre et de décrire les différentes étapes du mécanisme de dissolution des particules de phase S de l'alliage commercial 2024.

On peut alors se demander dans quelle mesure les potentiels de surface peuvent apporter des informations pertinentes sur la réactivité des particules de phases S. La seule étude de l'alliage avant immersion peut-elle nous fournir des informations d'ordre prédictif sur la réactivité des particules ? Afin de vérifier cela, les valeurs de potentiel de surface des particules de phase S avant immersion ont été reconsidérées. Deux catégories de particules ont été distinguées : les particules qui après immersion se sont corrodées et les particules qui au contraire n'ont pas réagi. Le paramètre ε est défini par ((III-1)). Il s'agit de la déviation du potentiel de surface (différence de potentiel entre particule et matrice) avant immersion par rapport à la moyenne des potentiels sur toutes les particules.

$$\varepsilon = (V_{\text{particule}} - V_{\text{matrice}})_0 - \frac{1}{n} \sum_n (V_{\text{particule}} - V_{\text{matrice}})_0 \quad (\text{III-1})$$

Cette déviation ε a été représentée sur la **Figure III-37** pour les deux catégories de particules définies précédemment.

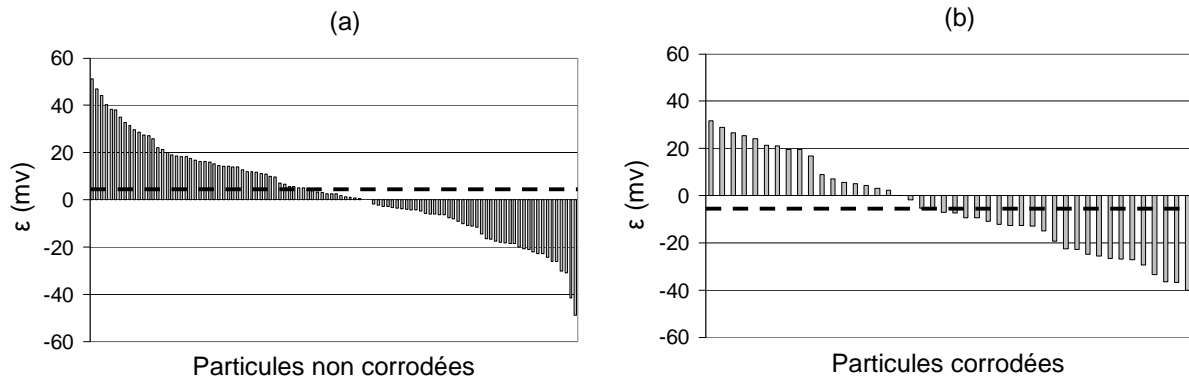


Figure III-37 : Déviation ε du potentiel de surface mesuré pour chacune des 150 particules avant immersion par rapport à la moyenne des potentiels de surface.

$\varepsilon = (V_{\text{particule}} - V_{\text{matrice}})_0 - \frac{1}{n} \sum_n (V_{\text{particule}} - V_{\text{matrice}})_0$, avec n le nombre total de particules. Particules qui ne se sont pas corrodées (a), particules qui se sont corrodées après immersion dans une solution de Na_2SO_4 10^{-1} M et NaCl 10^{-3} M (b). La ligne pointillée indique la valeur moyenne de ε pour chaque groupe de particules, particules qui ne se sont pas corrodées, $\varepsilon = +4$ (a), particules qui se sont corrodées, $\varepsilon = -5$ (b).

Pour chacune des deux catégories, la moyenne des déviations de chaque particule a été calculée et représentée par une ligne pointillée sur la **Figure III-37**. On trouve :

- $\varepsilon > 0$ pour les particules qui ne se sont pas attaquées lors de l'immersion
- $\varepsilon < 0$ pour les particules qui se sont attaquées au cours de l'immersion.

Il semblerait donc que l'on puisse conclure que plus le potentiel de surface est bas avant immersion, c'est-à-dire plus la différence de potentiel avec la matrice est grande, en valeur absolue, plus grande sera la réactivité des particules. Cependant, la différence entre les deux valeurs moyennes de déviation est faible et peu significative par rapport à la résolution de la mesure de potentiel (de l'ordre du millivolt). Il semble donc difficile d'avoir une réponse réellement prédictive des mesures de potentiel de surface avant immersion, comme cela a été suggéré par Rohwerder *et al.* concernant l'interprétation des mesures de potentiel par KFM sur des échantillons polis [Rohwerder07].

III.3 Synthèse du chapitre 3

Les résultats obtenus dans le cadre de ce chapitre ont montré :

- qu'il est nécessaire de prendre un certain nombre de précautions (pour la préparation de surface des échantillons, dans le choix de l'électrolyte) pour pouvoir réaliser une étude de la réactivité des particules de phase S par AFM en mode KFM,
- qu'il est possible de suivre la dissolution des particules de phase S via la mesure de leurs potentiels KFM. Effectivement, profondeur de dissolution des particules Al_2CuMg , composition chimique et potentiel de surface de ces dernières sont trois grandeurs qui sont corrélées les unes avec les autres,
- qu'outre les phénomènes de dissolution des particules de phase S, l'analyse par AFM en mode KFM permet de mettre en évidence les phénomènes de redépôt du cuivre outre des particules intermétalliques et de croissance de couches d'oxyde sur les particules non corrodées. Par ailleurs, on visualise également le phénomène de couplage galvanique entre les particules et la matrice adjacente via le renforcement de la passivité de la matrice hors interface.

Les différentes observations en AFM – KFM couplées à des observations en microscopie électronique et SIMS ont permis de proposer un mécanisme en deux étapes. Dans

un premier temps l'étude a mis en évidence le rôle prépondérant du magnésium, objet d'une dissolution préférentielle. Une fois que la particule a atteint un certain taux de dissolution (profondeur critique de dissolution de 250 nm observée statistiquement), le système peut se résumer à une zone fortement enrichie en cuivre au sein d'une matrice d'aluminium.

L'AFM en mode KFM est donc un outil parfaitement adapté pour étudier la réactivité des particules intermétalliques grossières présentes dans l'alliage 2024. En revanche, cet outil ne permet pas de proposer une approche prédictive claire de ces phénomènes.

IV. Chapitre 4 : Apports des systèmes modèles et des alliages modèles dans la compréhension des phénomènes de corrosion localisée de l'alliage 2024

IV.1	SYSTEME MODELE ALUMINIUM PUR / MAGNESIUM PUR (AL/MG)	123
IV.1.1	Préparation et caractérisation du système.....	123
IV.1.2	Caractérisation des faciès de corrosion.....	125
IV.1.2.1	Suivi optique <i>in situ</i>	125
IV.1.2.2	Observations au MEB.....	128
IV.1.3	Modélisation du champ de potentiel et de courant par éléments finis	129
IV.1.3.1	Modèle mathématique : données d'entrée et hypothèses du modèle.....	130
IV.1.3.2	Résultats du modèle et discussion	132
IV.1.4	Mesures d'impédance électrochimique locale	139
IV.1.4.1	Cartographie d'impédance locale à fréquence fixe	139
IV.1.4.2	Spectres d'impédance locale (SIEL)	140
IV.1.5	Conclusion.....	144
IV.2	ALLIAGES MODELES EN COUCHE MINCE : AL-CU, AL-CU-MG ET COUPLAGE.....	145
IV.2.1	Synthèse et caractérisation.....	145
IV.2.1.1	Synthèse des alliages modèles.....	145
IV.2.1.1.1	Préparation du substrat	145
IV.2.1.1.2	Conditions de dépôt.....	146
IV.2.1.2	Caractérisation microstructurale des alliages modèles	147
IV.2.1.2.1	Diffraction des rayons X (DRX)	147
IV.2.1.2.2	Microscopie électronique en transmission (MET)	149
IV.2.2	Comportement en corrosion.....	153
IV.2.2.1	Comportement en corrosion des alliages modèles individuels.....	153
IV.2.2.2	Comportement en corrosion du couple d'alliages modèles	158
IV.2.2.2.1	Méthodes stationnaires	158
IV.2.2.2.2	Spectroscopie d'impédance électrochimique locale.....	159
IV.2.2.2.3	Observations optiques et analyses chimiques.....	164
IV.2.3	Conclusion.....	167

Dans ce chapitre, des systèmes macroscopiques dits « modèles » ont été étudiés pour reproduire les phénomènes de corrosion observés à l'échelle du micromètre dans l'alliage 2024 et de manière plus générale dans les alliages Al-Cu-Mg présentant une précipitation de phases S. Il s'agit de simuler le comportement en corrosion d'une particule intermétallique ou le couplage galvanique entre particules intermétalliques de phase S et matrice de l'alliage 2024. Le mécanisme de dissolution de ces particules proposé au chapitre précédent met en évidence les fortes évolutions du système. Un mécanisme en deux étapes a été proposé. La première étape est caractérisée par la dissolution préférentielle du magnésium des particules. Cette étape a été simulée par un système couplant aluminium pur et magnésium pur de manière à étudier la forte influence du magnésium. Cette étape mène à un fort enrichissement en cuivre des particules. Une deuxième étape caractérisée par un couplage galvanique important entre la particule riche en cuivre et la matrice d'aluminium a donc été proposée. On peut rappeler que ce système particule enrichie en cuivre / matrice a été simulé auparavant par un couplage entre cuivre pur et aluminium pur [Jorcin07]. Ces travaux ont permis de mettre en évidence le comportement en corrosion particulier du cuivre couplé physiquement à l'aluminium pur. Une fois l'influence sur le magnésium étudiée, la simulation du phénomène de couplage dans son ensemble a été envisagée. Pour cela, un couple d'alliages modèles synthétisés par pulvérisation cathodique a été étudié.

IV.1 Système modèle aluminium pur / magnésium pur (Al/Mg)

L'objectif de cette partie est de comprendre le comportement en corrosion du couple aluminium pur / magnésium pur (Al/Mg), simulant la première étape du mécanisme de corrosion des particules intermétalliques de phase S, proposé au chapitre 3. Une hypothèse est donc de considérer que le magnésium au sein de la phase S peut avoir un comportement similaire à celui du magnésium pur.

IV.1.1 Préparation et caractérisation du système

Une électrode bimétallique a été préparée en introduisant un cylindre de magnésium pur à l'intérieur d'un cylindre d'aluminium pur, comme schématisé sur la **Figure IV-1**. Le magnésium (99,9 %) et l'aluminium (99,999 %) proviennent de la société Alpha Aesar. La taille du système a été choisie de manière à être compatible avec les mesures d'impédance locale tout en garantissant un usinage mécanique dans de bonnes conditions. Les valeurs des

rayons du magnésium et de l'aluminium, respectivement R_1 et R_2 , ont été choisies de manière à ce que le rapport de surface des deux matériaux soit proche de 10.

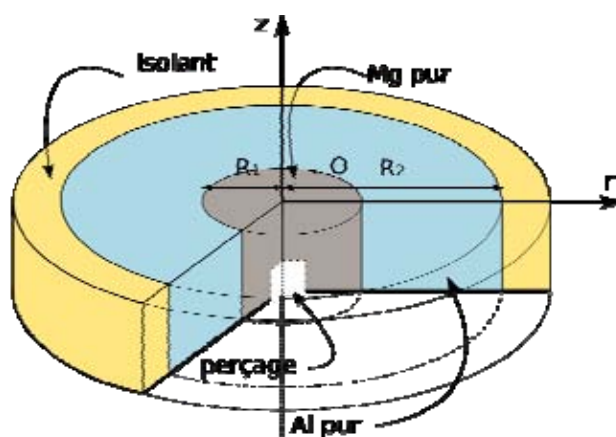


Figure IV-1 : Schéma l'électrode Al/Mg, $R_1=3.15\text{ mm}$ et $R_2=10\text{ mm}$.

La ductilité des deux matériaux rend la réalisation de l'électrode délicate ; un usinage de précision est indispensable pour obtenir une interface entre les deux matériaux parfaitement jointive. Ainsi, le magnésium est usiné avec un diamètre un dixième de millimètre plus grand que l'orifice percé dans l'aluminium de manière à ce qu'il soit introduit en force. L'électrode a ensuite été enrobée dans de la résine époxy afin d'obtenir une électrode disque plan (**Figure IV-1**). Afin d'évaluer la qualité de l'interface Al/Mg, des observations au MEB ont été réalisées avant chaque essai de corrosion. L'une d'entre elles est présentée sur la **Figure IV-2** et montre une interface parfaitement jointive.

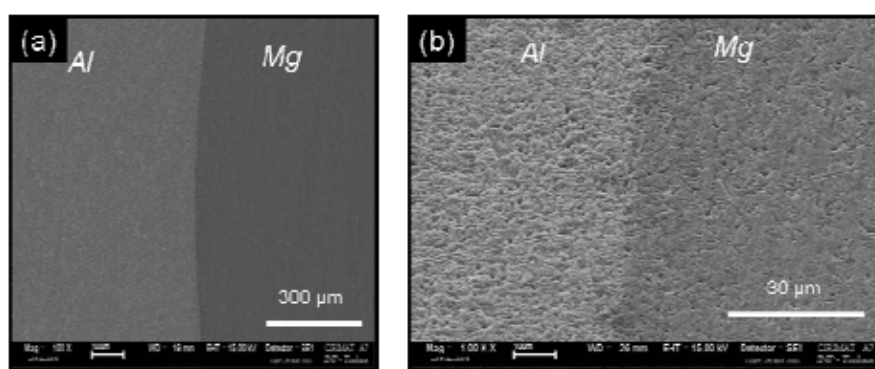


Figure IV-2 : Micrographie MEB de l'interface Al/Mg du couple modèle avant essai de corrosion, à faible grossissement (a) et à plus fort grossissement avec inclinaison de l'échantillon à 70° (b).

L'état de surface correspond à un polissage mécanique à l'eau, au papier SiC 4000. La qualité de cette interface a fait l'objet d'une grande attention : lorsque l'interface Al/Mg semblait trop profondément corrodée, un polissage important (fort enlèvement de matière) était réalisé avant les nouveaux essais de corrosion.

IV.1.2 Caractérisation des faciès de corrosion

La caractérisation des faciès de corrosion du couple Al/Mg peut se faire en utilisant des techniques de microscopie telles que le MEB ou la microscopie optique. Le MEB permet d'obtenir des images à plus fort grossissement par rapport à la microscopie optique ; il permet aussi de caractériser la chimie de surface en distinguant les produits de corrosion du reste du métal non corrodé. La microscopie optique permet de réaliser un suivi *in situ* de la corrosion.

IV.1.2.1 SUIVI OPTIQUE *IN SITU*

Des observations *in situ*, permettant de suivre l'évolution au cours du temps du système dans une solution de Na_2SO_4 10^{-3} M ont été réalisées en préambule aux mesures d'impédance locale (**Figure IV-3**). Ces observations permettent de repérer par exemple les sites actifs (dégagement d'hydrogène). Des mesures de suivi de potentiels de corrosion ont également été réalisées à la fois sur le système modèle et sur les matériaux purs. Le potentiel de corrosion du couple Al/Mg s'est avéré stable dès la première heure d'immersion s'établissant à $-1,85 \text{ V}_{\text{ESS}}$. Dans le milieu Na_2SO_4 10^{-3} M, le potentiel de corrosion de l'aluminium pur est de $-0,85 \text{ V}_{\text{ESS}}$ et celui du magnésium pur de $-1,9 \text{ V}_{\text{ESS}}$. Au sein du couple, l'aluminium est donc polarisé cathodiquement et le magnésium anodiquement. Lors de l'immersion du couple en milieu Na_2SO_4 10^{-3} M, contrairement à ce qui avait été observé dans le cas du couple (Al/Cu) [Jorcin08], les phénomènes de corrosion ne sont pas uniquement localisés à l'interface Al/Mg ou à proximité de celle-ci. En effet, dès les premières minutes d'immersion, des bulles d'hydrogène, caractéristiques de la corrosion du magnésium, apparaissent à la fois à l'interface Al/Mg mais aussi sur le magnésium loin de l'interface. Ces bulles d'hydrogène définissent un certain nombre de sites actifs. Le nombre de sites actifs semble ne pas évoluer au cours du temps et la progression de la corrosion est observée en suivant l'évolution de la taille des bulles d'hydrogène qui augmente avec le temps. Pour des temps d'immersion assez longs, même si certaines bulles d'hydrogène se détachent de la surface, l'activité électrochimique locale est maintenue : la corrosion du magnésium continue

à se faire aux mêmes endroits et de nouvelles bulles d'hydrogène se forment sur les mêmes sites actifs initiés pendant les premières minutes. La croissance de ces nouvelles bulles d'hydrogène est également observée au cours de temps. Enfin, sur la micrographie prise après 4 h d'immersion, un grand nombre de points de corrosion localisée peut être observé sur l'aluminium. Celui-ci est polarisé cathodiquement au contact du magnésium, il est donc le siège de la réaction de réduction de l'oxygène, qui induit une alcalinisation locale du milieu. Ceci peut expliquer que l'aluminium soit le siège de phénomènes de corrosion localisée. Cet aspect a été détaillé par la suite.

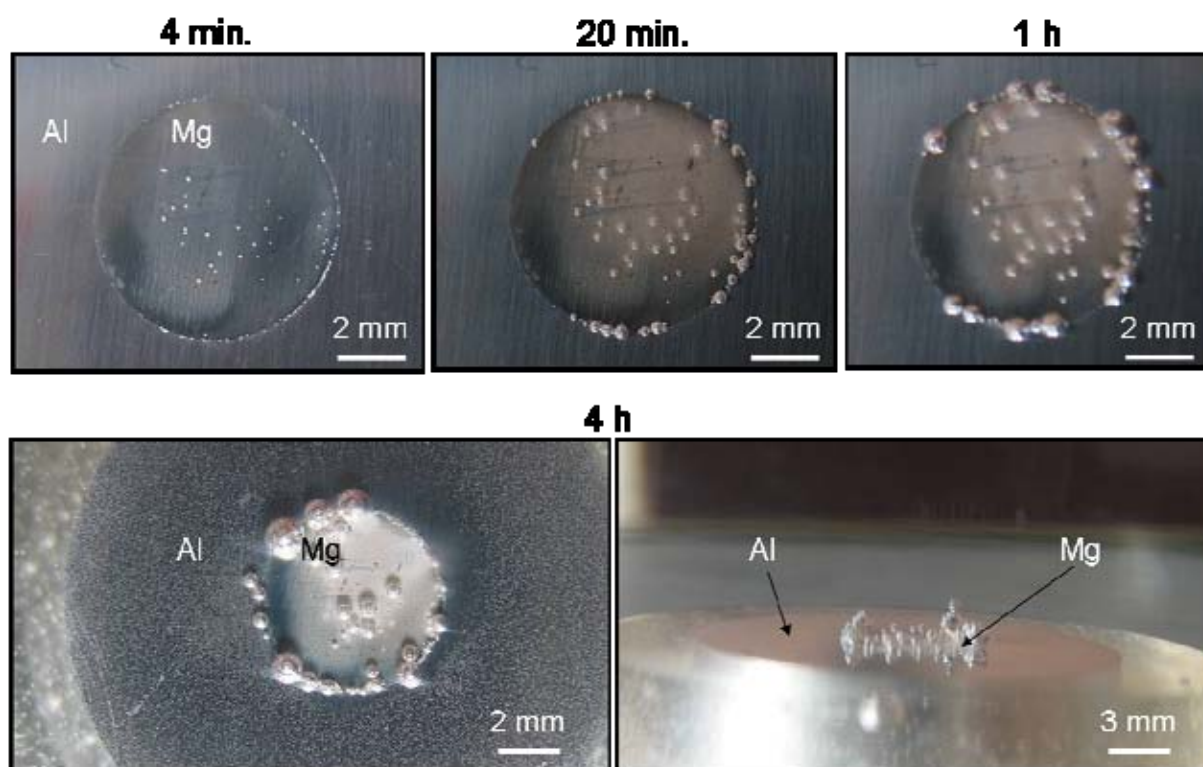


Figure IV-3 : Micrographies optiques *in situ* du couple Al/Mg immergé dans une solution de Na_2SO_4 10^{-3} M obtenue en fonction du temps d'immersion.

La **Figure IV-4** montre des micrographies optiques réalisées après 24 h d'immersion. Sur la première micrographie, réalisée *in situ*, des dépôts blanchâtres caractéristiques des produits de corrosion du magnésium comme $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sont visibles au niveau des points de corrosion que l'on peut repérer sur la deuxième micrographie. Comme dit précédemment, l'aluminium présente des attaques similaires à des piqûres (petits points blancs sur la **Figure IV-4**). Ces différentes attaques ont été caractérisées par la suite en microscopie électronique à balayage.

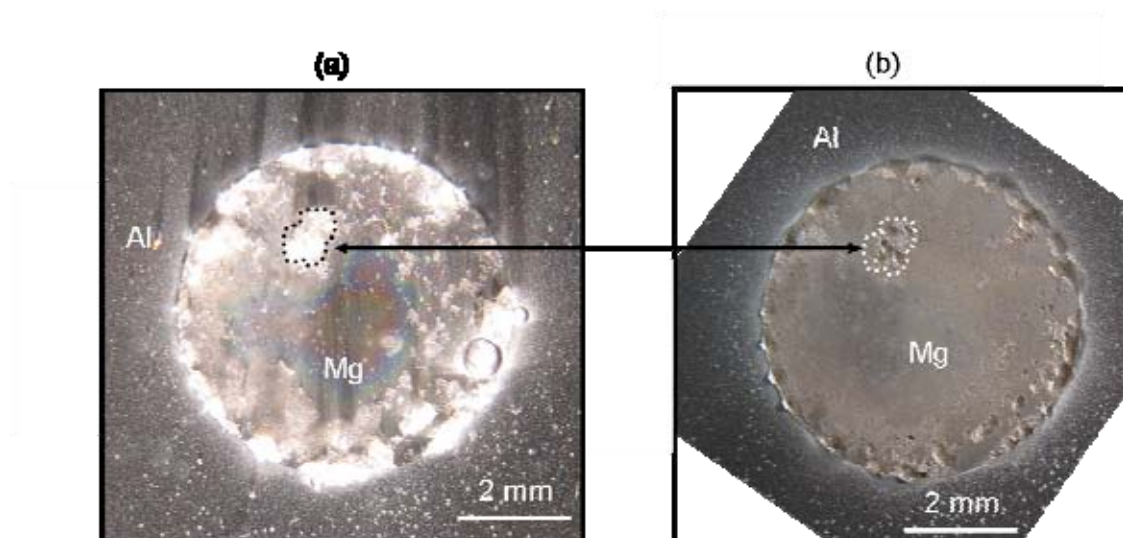


Figure IV-4 : Micrographies optiques après 24 h d'immersion réalisées *in situ* (a) et *ex situ* après avoir enlevé les produits de corrosion (b).

Au cours de l'immersion, des observations ont été faites à plus fort grossissement. Deux micrographies optiques *in situ* sont données sur la **Figure IV-5**. Les flèches pleines permettent d'avoir deux points de repère. Ces observations montrent que lorsque la corrosion s'amorce au niveau de l'interface, elle continue de progresser le long de celle-ci (flèche en pointillés). De plus, quand certaines attaques sont amorcées sur le magnésium en dehors de l'interface, elles se propagent en direction de cette interface, probablement en raison du fort gradient de potentiel à ce niveau (voir modélisation du champ de potentiel au paragraphe IV.1.3.2).

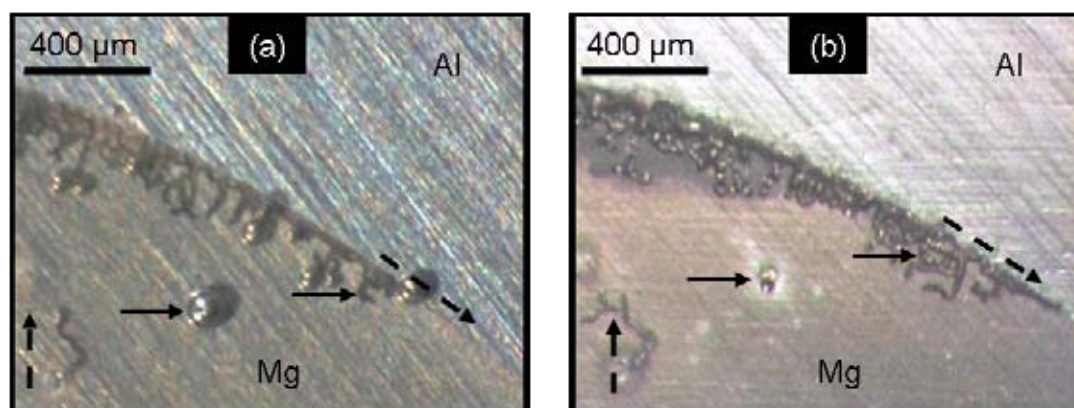


Figure IV-5 : Micrographies optiques *in situ* du couple Al/Mg après 1 h (a) et 2 h (b) d'immersion dans la solution Na_2SO_4 10^{-3} M.

IV.1.2.2 OBSERVATIONS AU MEB

Pour mieux comprendre les différents phénomènes survenant à l'interface et sur les deux matériaux du couple, des observations au MEB ont été réalisées après les essais de corrosion, c'est-à-dire après 24 h d'immersion dans Na_2SO_4 10^{-3} M. La **Figure IV-6** présente quatre micrographies MEB de l'interface Al/Mg (a, b et c) et de la partie aluminium (d).

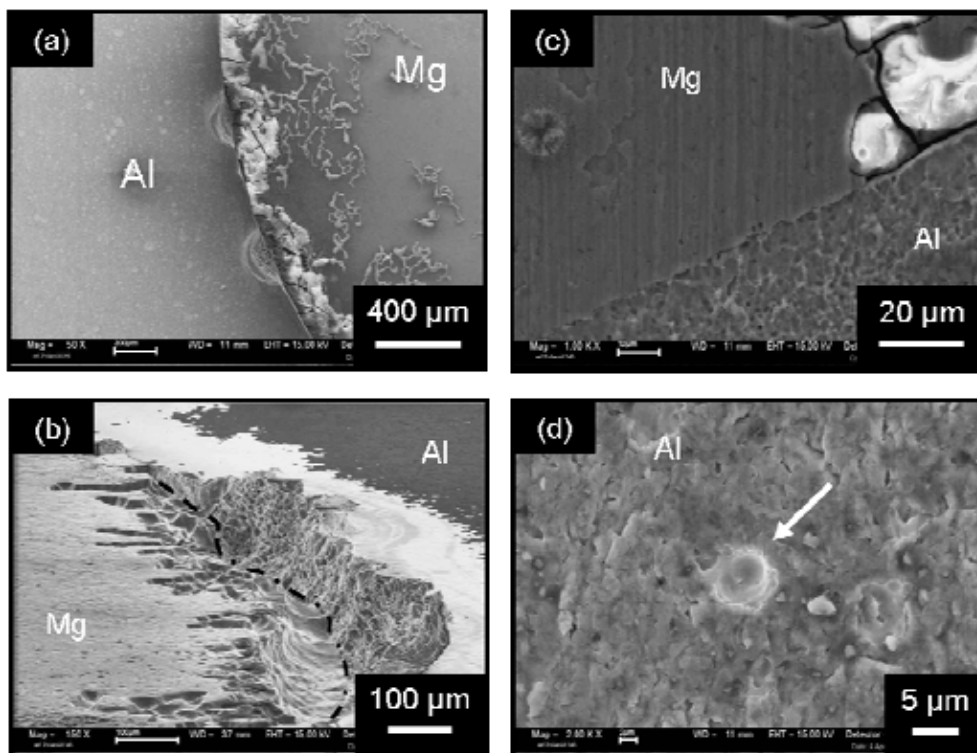


Figure IV-6 : Micrographies MEB du couple Al/Mg après 24 h d'immersion dans la solution de Na_2SO_4 10^{-3} M.

La **Figure IV-6a** met en évidence l'aspect fortement corrodé du magnésium à l'interface avec l'aluminium ainsi que la présence de corrosion filiforme sur le magnésium. La **Figure IV-6b** est une micrographie prise avec une inclinaison de 70° de l'échantillon mettant en évidence les reliefs et la forte dissolution du magnésium au niveau de cette interface. Quelques amorce de corrosion filiforme sont aussi visibles sur le magnésium. Au niveau de l'interface (repérée par un trait en pointillé), l'aluminium paraît déformé, probablement en raison de la poussée exercée par les produits de corrosion du magnésium qui n'apparaissent pas sur la micrographie car ils ont été en partie éliminés lors des étapes de rinçage et nettoyage de l'échantillon, réalisées aux ultrasons. Ces produits de corrosion restent

cependant visibles par endroits, comme par exemple, sur la micrographie (c) où ils apparaissent en blanc pour des raisons de charge électronique. Sur la micrographie (b), un fort contraste existe entre la partie aluminium proche de l'interface et la partie aluminium plus éloignée, cette dernière apparaissant plus sombre que l'autre. Après un certain temps sous le faisceau d'électrons, aucune évolution du contraste (présente dans le cas de phénomènes de charge de la surface) n'a été observée. Ce contraste semble donc révéler l'existence d'une couche d'oxyde plus épaisse sur l'aluminium dans une zone plus éloignée de l'interface, limitant l'émission d'électrons. Deux hypothèses peuvent être émises pour expliquer ce phénomène. La première est l'existence, à proximité de l'interface, d'un milieu plus alcalin empêchant la passivité. La deuxième hypothèse repose sur le fait qu'au niveau des zones attaquées de l'interface, des produits de corrosion forment un dôme important (**Figure IV-4a**) qui recouvre une partie de l'aluminium et pourrait ainsi empêcher l'alumine de se développer. Par ailleurs, on peut observer quelques rares zones où le magnésium n'est pas corrodé à l'interface (**Figure IV-6c**). A ce niveau là, il semblerait que l'aluminium subisse une dissolution homogène. Enfin, en dehors de l'interface, on met en évidence la présence de piqûres sur l'aluminium. Une de ces piqûres, repérée par une flèche, est visible sur la micrographie (d). La taille de ces piqûres est de l'ordre de 5 micromètres.

Ces observations mettent en évidence un comportement électrochimique relativement complexe que se soit sur le magnésium ou sur l'aluminium. La réactivité du magnésium est importante au niveau de l'interface en raison du couplage galvanique avec l'aluminium. Cependant, une certaine réactivité existe aussi loin de cette interface.

Une modélisation par éléments finis au moyen du logiciel FEMLAB, Comsol Multiphysics, a été réalisée de manière à calculer la distribution du champ de potentiel et de courant à la surface du couple Al/Mg. Cette étude a été réalisée en collaboration avec V. Vivier et B. Tribollet du Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques (LISE, UPR15) pour expliquer les phénomènes observés.

IV.1.3 Modélisation du champ de potentiel et de courant par éléments finis

Ces résultats sont basés sur la résolution de l'équation de Laplace par éléments finis de manière à décrire la distribution de potentiel et de courant à la surface de l'électrode et au sein de l'électrolyte, dans les premiers moments d'immersion.

IV.1.3.1 MODELE MATHEMATIQUE : DONNEES D'ENTREE ET HYPOTHESES DU MODELE

L'équation de Laplace qui régit le potentiel Φ de la solution peut s'écrire :

$$\nabla^2 \Phi = 0$$

En coordonnées cylindriques (r, θ, z) représentées sur la **Figure IV-1**, l'équation de Laplace s'écrit :

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \Phi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} = 0$$

Avec z la distance normale, r la coordonnée radiale et θ l'angle orienté. La symétrie cylindrique impose l'invariance autour de l'axe z , c'est-à-dire : $\frac{\partial \Phi}{\partial \theta} = 0$. La combinaison des équations permet d'écrire :

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \Phi}{\partial r} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} = 0$$

Les conditions aux limites sur l'isolant et loin de la surface de l'électrode peuvent s'écrire :

$$\triangleright \left. \frac{\partial \Phi}{\partial z} \right|_{z=0} = 0, \text{ aucun courant ne passe à travers l'isolant,}$$

\triangleright et $\Phi \rightarrow 0$ pour $r^2 + z^2 \rightarrow \infty$, correspondant à une électrode de référence placée à l'infini.

Dans l'hypothèse d'un régime cinétique, c'est-à-dire uniquement limité par le transfert de charge, la densité de courant à la surface de l'électrode s'écrit :

$$I = -\kappa \left. \frac{\partial \Phi}{\partial z} \right|_{z=0}, \text{ avec } \kappa \text{ la conductivité de l'électrolyte.}$$

Les autres conditions aux limites ont été déterminées à partir de mesures expérimentales réalisées sur les matériaux individuels, aluminium et magnésium purs. Vu les potentiels respectifs des deux matériaux, seule la partie cathodique des courbes intensité-potentiel a été considérée pour l'aluminium pur. Les courbes cathodiques expérimentales et simulées de l'aluminium pur sont présentées sur la **Figure IV-7**.

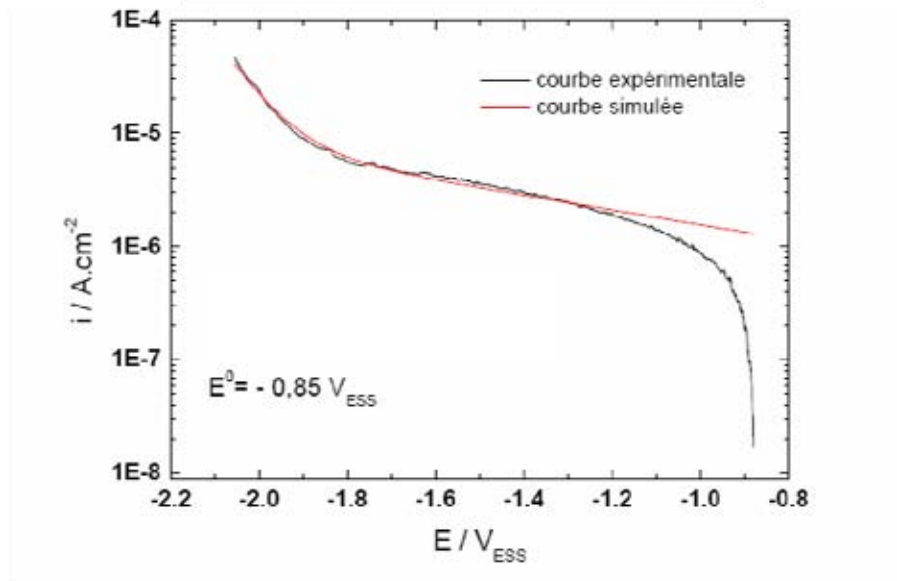


Figure IV-7 : Courbes de polarisation cathodique expérimentale et simulée pour l'aluminium pur en milieu Na_2SO_4 10^{-3} M, vitesse de balayage $v_b=250\text{mV/h}$.

Etant donné que le potentiel de corrosion du couple Al/Mg est fortement cathodique, - 1,85 V_{ESS} en milieu Na_2SO_4 10^{-3} M, l'aluminium a été considéré comme étant le siège à la fois de la réaction de réduction de l'oxygène et de celle de l'eau. On observe en effet sur la **Figure IV-7** une rupture de pente pour des potentiels proches du potentiel de corrosion du couple (- 1,85 V_{ESS}). Le potentiel de corrosion du couple se situe légèrement au-delà du plateau de réduction de l'oxygène (vers les potentiels plus cathodiques). Le courant de réduction de l'eau ne peut donc pas être considéré comme négligeable. Le comportement de l'aluminium au sein du couple Al/Mg est considéré comme purement cathodique et siège à la fois de la réduction de l'oxygène et de l'eau. Le courant simulé est donné par :

$$I_{\text{Al}} = 1,25 \times 10^{-6} \times \exp(-1,5(E - E_0)) + 2 \times 10^{-12} \times \exp(-13,8(E - E_0)) \quad \text{A.cm}^{-2},$$

avec E_0 , le potentiel de corrosion de l'aluminium pur.

De la même manière, les conditions aux limites ont été mesurées sur le magnésium pur. La **Figure IV-8** présente les mesures stationnaires (suivi de potentiel libre et courbes de polarisation) réalisées sur le magnésium pur en milieu Na_2SO_4 10^{-3} M. On observe sur la **Figure IV-8a** que le potentiel de corrosion du magnésium est relativement stable et atteint une valeur de -1,9 V_{ESS} après 60 min. d'immersion.

La **Figure IV-8** présente les courbes cathodiques et anodiques réalisées séparément.

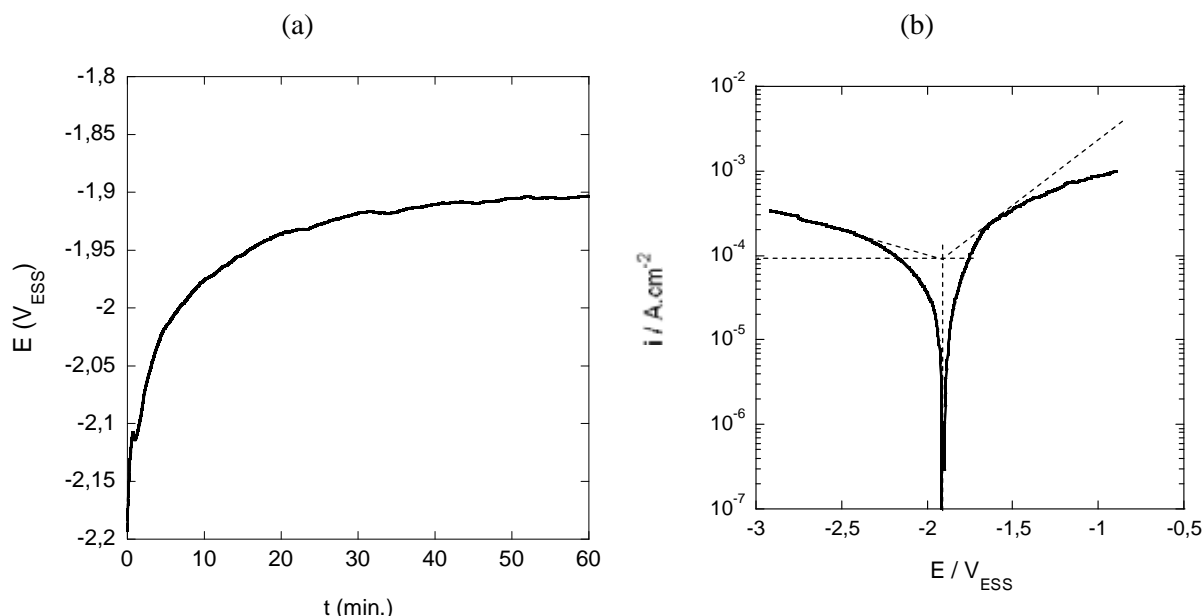


Figure IV-8 : Suivi de potentiels libres (a) et courbes de polarisation anodique et cathodique du magnésium pur dans le milieu Na_2SO_4 10^{-3} M, vitesse de balayage $v_b=250\text{mV/h}$ (b).

Seul le comportement anodique du magnésium a été considéré dans le modèle ; il est supposé régi par la loi de Tafel :

$$I_{Mg} = k_{Mg} \times \exp(-b_{Mg}(E - E_0))$$

Avec $k_{Mg} = 9 \times 10^{-5} \text{ A.cm}^{-2}$ et $b_{Mg} = 28,78 \text{ V /dec}$

Il faut préciser ici que ces valeurs sont probablement entachées d'une erreur importante. En effet, en raison du NDE, les courants mesurés et tracés sur les courbes anodiques et cathodiques de polarisation, ne reflètent pas la totalité du magnésium dissous.

IV.1.3.2 RESULTATS DU MODELE ET DISCUSSION

La résolution de l'équation de Laplace permet de déterminer la distribution de potentiel et de courant à la surface de l'électrode Al/Mg. La **Figure IV-9** présente une cartographie du champ de potentiel s'établissant à la surface du couple dans un électrolyte de conductivité égale à $5 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$.

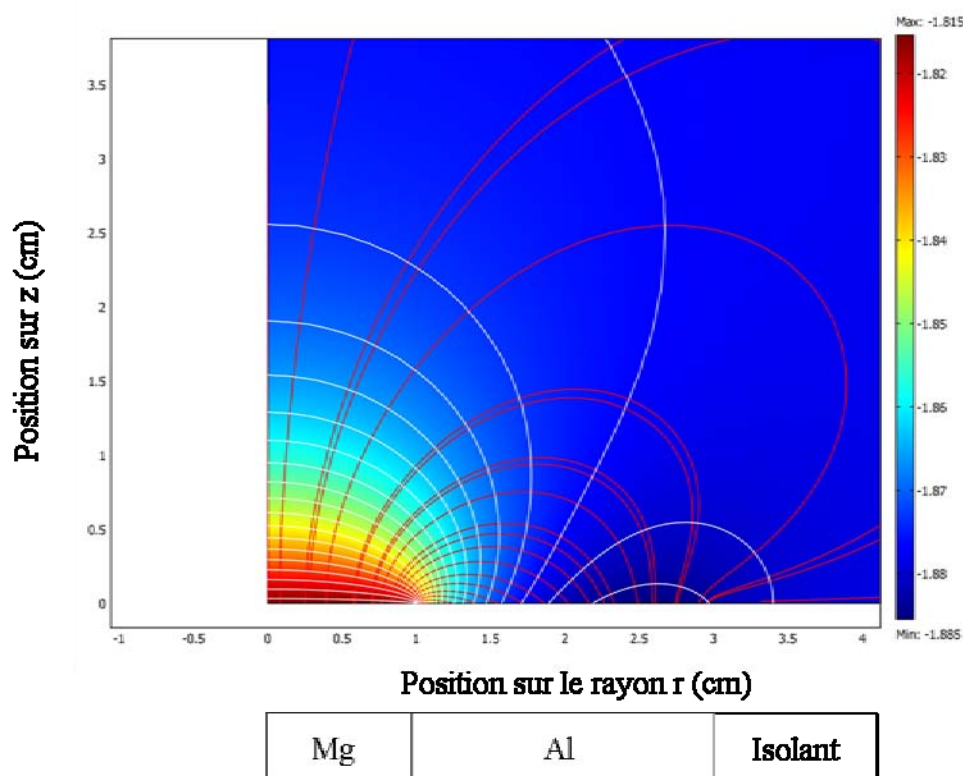


Figure IV-9 : Cartographie du champ de potentiel (V_{ENH}), calculée pour le couple Al/Mg dans un électrolyte de conductivité égale à $5 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$.

La **Figure IV-10** illustre plusieurs distributions du potentiel calculées à la surface du couple Al/Mg ou à $500 \mu\text{m}$ de la surface, pour différentes valeurs de conductivité. Une concentration de 10^{-3} M en ions sulfates correspond environ à une conductivité de 10^{-4} S/cm [Jorcin07]. De plus, on suppose que compte tenu de la forte activité électrochimique, des variations de composition locale de l'électrolyte devraient conduire à des variations locales de conductivité. Il a en effet été observé une diminution de la résistance d'électrolyte après polarisation anodique du magnésium pur. De manière à prendre en compte l'influence de ces variations locales de conductivité, les distributions de potentiel et de courant ont été tracées pour différentes valeurs de conductivité de l'électrolyte.

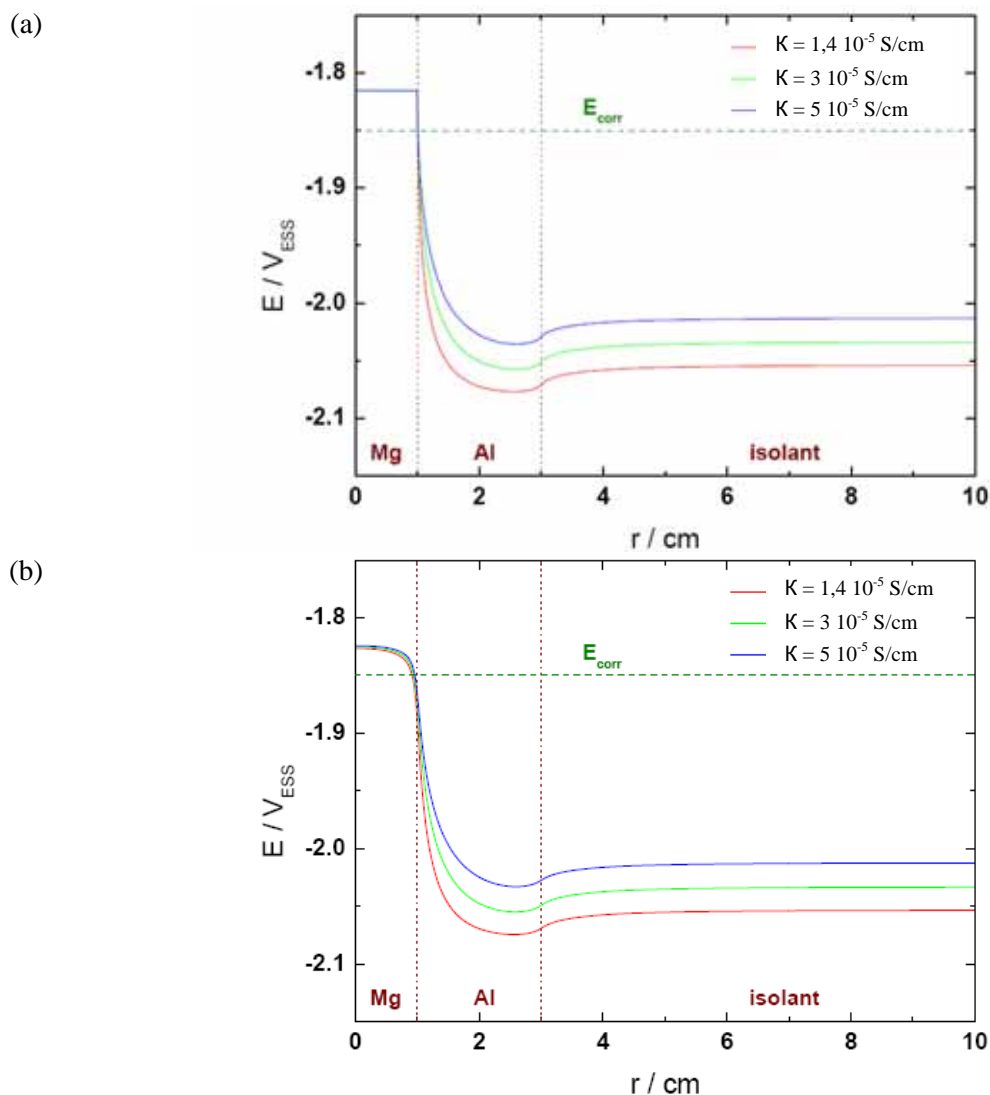


Figure IV-10 : Répartition du potentiel pour le couple Al/Mg, calculée pour différentes valeurs de conductivité, à la surface du couple (a) et à 500 μm de la surface (b).

On observe que la forme des différentes distributions de potentiel est indépendante de la conductivité de la solution. Le potentiel est constant sur le magnésium, puis diminue fortement et rapidement sur l'aluminium lorsque l'on se déplace vers le bord, pour atteindre un minimum, proche de l'isolant. Les variations de potentiel sont plus importantes pour des valeurs de conductivité plus faibles. Ces variations sont donc plus facilement détectées en milieu dilué. Ceci explique notamment le fait qu'en pratique la résolution de la mesure de potentiel (par exemple pour la spectroscopie d'impédance locale) est meilleure en milieu faiblement conducteur. La différence entre la répartition de potentiel calculée à la surface du couple ($z = 0$) Al/Mg et celle à 500 micromètres de la surface se traduit essentiellement par un adoucissement de l'évolution du potentiel à l'interface Al/Mg.

La résolution de l'équation de Laplace a aussi permis de calculer la distribution des courants normaux et radiaux. La **Figure IV-11** représente ces deux distributions pour les trois valeurs de conductivité.

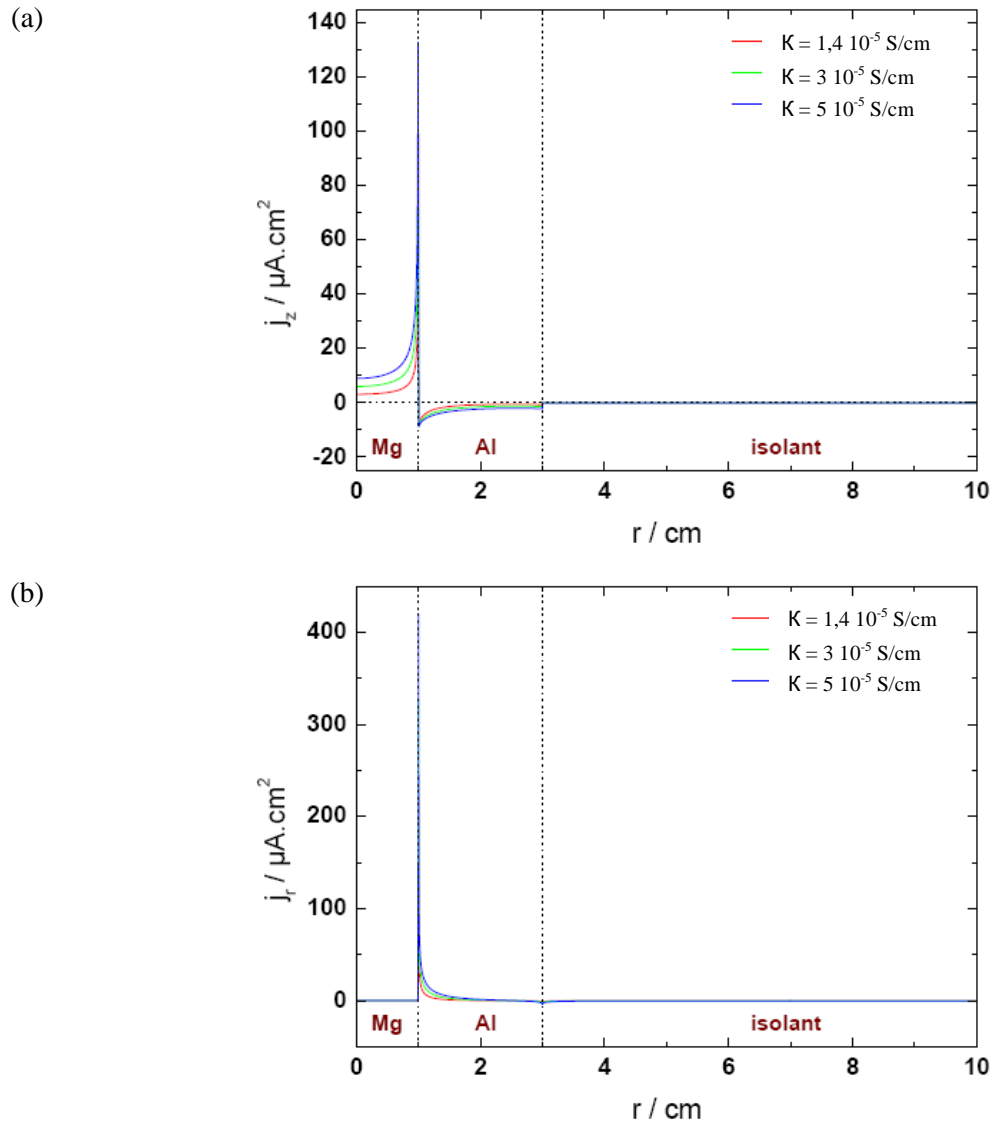


Figure IV-11 : Distribution du courant normal (a) et radial (b) à la surface de l'électrode Al/Mg pour différentes valeurs de conductivité.

Le courant normal est fortement distribué que ce soit sur le magnésium ou sur l'aluminium. Ceci est en accord avec les observations réalisées précédemment qui ont montré que l'interface était une zone de réactivité importante mais que des attaques de corrosion étaient aussi observées loin de l'interface. Les valeurs des densités des courants normaux augmentent avec la conductivité. Elles sont, sur le magnésium, de l'ordre du $\mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$ pour une conductivité de $1,4 \cdot 10^{-5} \text{ S}.\text{cm}^{-1}$ et de l'ordre de la dizaine de $\mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$ pour une

conductivité de $5 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$. Le courant normal cathodique calculé sur l'aluminium est relativement important à proximité de l'interface, en relation avec une réaction de réduction accrue de l'oxygène à ce niveau-là. Ceci induit une alcalinisation locale du milieu ce qui est en accord avec l'observation de la dépassivation de l'aluminium à l'interface (**Figure IV-6**). Cette alcalinisation a pu être mise en évidence en ajoutant à la solution le bleu de bromothymol qui est un indicateur coloré de pH (**Figure IV-12**). Cet indicateur est bleu pour des valeurs de pH supérieures à 7,6.

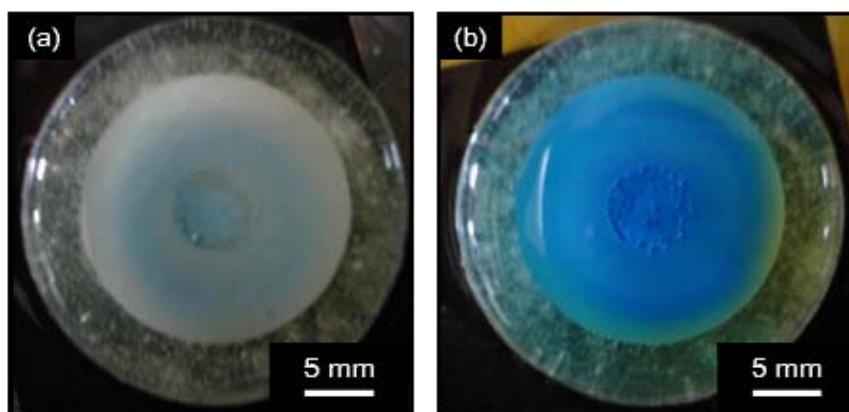
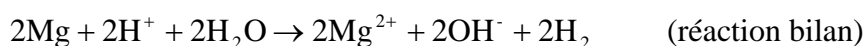
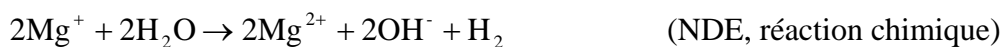


Figure IV-12 : Photographies du couple Al/Mg après quelques minutes d'immersion (a) et après 1h30 d'immersion en milieu $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ en présence de bleu de bromothymol (b).

La première micrographie, prise après quelques minutes d'immersion dans l'électrolyte $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, montre la rapide alcalinisation du milieu à la fois sur le magnésium et sur l'aluminium proche de l'interface. La dissolution anodique du magnésium est accompagnée par un phénomène particulier, le NDE pour « Negative difference effect ». Il est caractérisé par une augmentation inattendue de la réaction cathodique de dégagement d'hydrogène alors que la surtension anodique augmente. Song *et al.* ont récemment expliqué le mécanisme de corrosion du magnésium par les réactions suivantes :





La corrosion du magnésium s'accompagne de l'alcalinisation du milieu. Elle est contrôlée par la présence d'un film très fin d'oxyde MgO, la dissolution du magnésium ayant lieu au niveau des zones dépourvues de ce film d'oxyde. Le film d'oxyde et les zones dépourvues de ce film sont recouverts d'une couche épaisse et poreuse de $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Sur l'aluminium polarisé cathodiquement, la réaction de réduction de l'oxygène a aussi comme produit l'ion hydroxyde, provoquant l'augmentation du pH. Ainsi après 1h30 d'immersion, toute la surface de l'électrode est caractérisée par un pH supérieur à 7,6. Cela pourrait expliquer la formation de piqûres sur l'aluminium. Comme cela a été observé (**Figure IV-6**), les piqûres observées sur l'aluminium sont de très petite taille. Il pourrait s'agir de piqûres métastables qui se seraient repassivées.

On observe aussi que la distribution de courant normal est particulière en ce sens que le courant tend vers plus et moins l'infini à l'interface, du côté du magnésium et de l'aluminium respectivement. Cette forme de distribution a déjà été observée [Verbrugge06] et rend compte de la discontinuité des conditions aux limites au niveau de l'interface jointive. En ce qui concerne la distribution du courant radial, elle est reliée à la distribution de potentiel à la surface de l'électrode. En effet, un potentiel constant à la surface de l'électrode, comme c'est le cas sur le magnésium, correspond à une équipotentielle parallèle à celle-ci (**Figure IV-9**). Les lignes de courant étant par définition perpendiculaires aux lignes de champ de potentiel, elles sont perpendiculaires à la surface de l'électrode au niveau du magnésium (**Figure IV-9**). Le courant radial est donc nul sur toute la partie magnésium. La forte variation de potentiel sur l'aluminium s'accompagne d'une composante radiale non négligeable.

Les distributions de courants normaux et radiaux ont été aussi calculées pour une distance de 500 μm et sont présentées sur la **Figure IV-13**. Cette distance a été choisie de manière à être plus proche de la réalité de l'expérience, sachant qu'il est possible dans les conditions expérimentales utilisées dans cette étude, de réaliser des mesures à des distances inférieures à 500 μm .

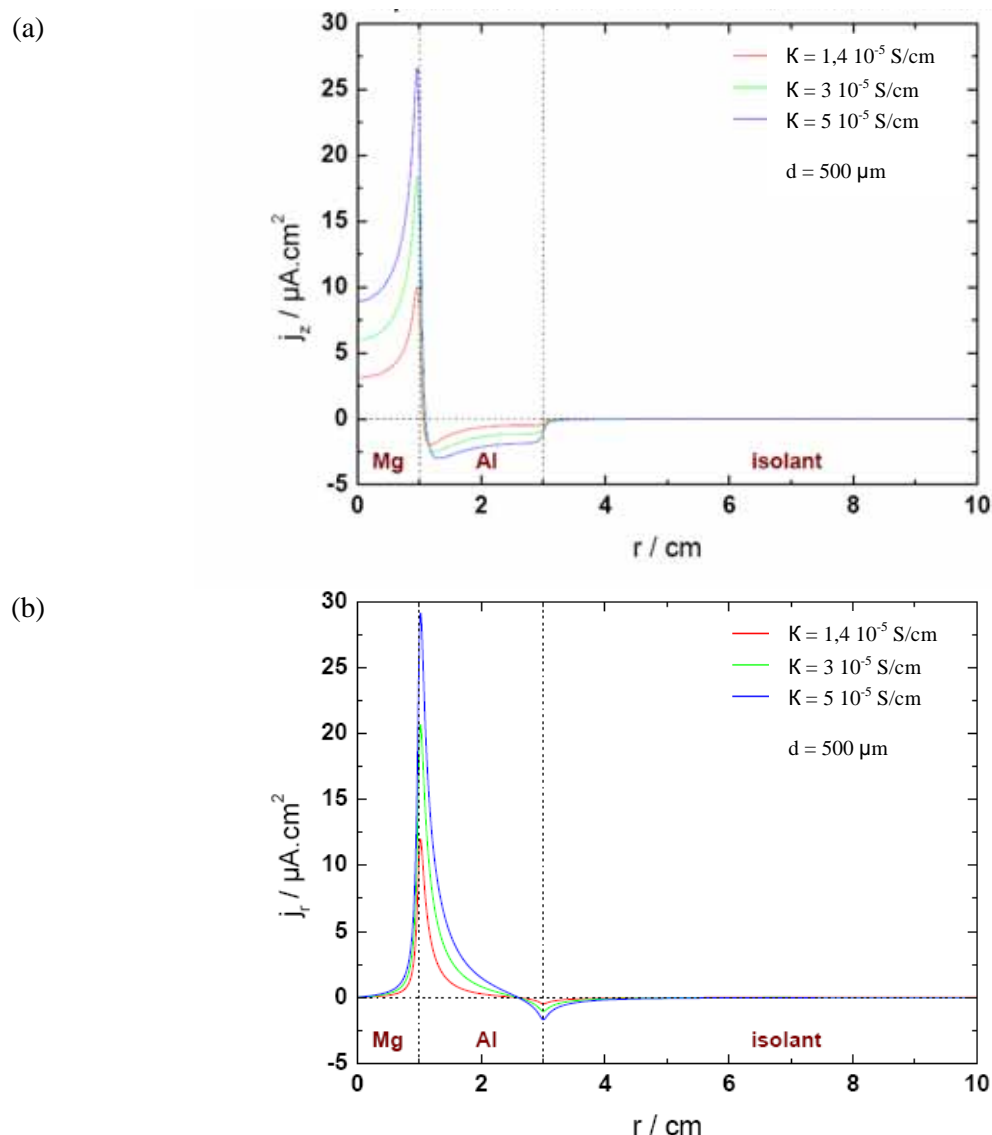


Figure IV-13 : Distribution des courants normaux (a) et radiaux (b) à une distance de 500 μm de la surface de l'électrode Al/Mg pour différentes valeurs de conductivité.

La forme générale des courbes simulées à 500 μm est similaire à celle des courbes obtenues à la surface de l'électrode. Les valeurs du courant normal à la surface sont identiques et augmentent avec la conductivité de l'électrolyte. Toutefois, une différence importante entre les deux répartitions de potentiel existe au niveau de l'interface. En effet, pour la répartition des courants normaux et radiaux calculée à l'interface, les valeurs de courant tendent vers l'infini, alors que ces valeurs sont finies pour la répartition de courant, calculée à 500 μm . A cette distance, les lignes de champs de potentiel ne sont plus parallèles à la surface du magnésium et s'inclinent à l'approche de l'interface, induisant une composante radiale du courant non nulle dans cette même partie.

De manière à aller plus loin dans la compréhension des mécanismes de corrosion du couple Al/Mg, des mesures d'impédance électrochimique locale ont été réalisées.

IV.1.4 Mesures d'impédance électrochimique locale

Dans une première partie, sont présentées des cartographies d'impédance électrochimique locale, réalisées à fréquence fixe sur toute la surface du couple Al/Mg. Des spectres locaux en différents points de la surface du couple ont ensuite été réalisés.

IV.1.4.1 CARTOGRAPHIE D'IMPEDANCE LOCALE A FREQUENCE FIXE

Afin de mettre en évidence les zones de forte réactivité, l'admittance électrochimique du couple Al/Mg a été mesurée sur toute la surface de l'électrode pour différents temps d'immersion (**Figure IV-14**). Trois cartographies ont ainsi été réalisées à trois temps d'immersion différents, dans la solution de Na_2SO_4 10^{-3} M, à la fréquence de 1 Hz. Cette valeur a été choisie de manière à révéler la réactivité du système. En effet, les phénomènes de transfert de charge et donc les phénomènes de corrosion sont caractérisés à relativement basse fréquence.

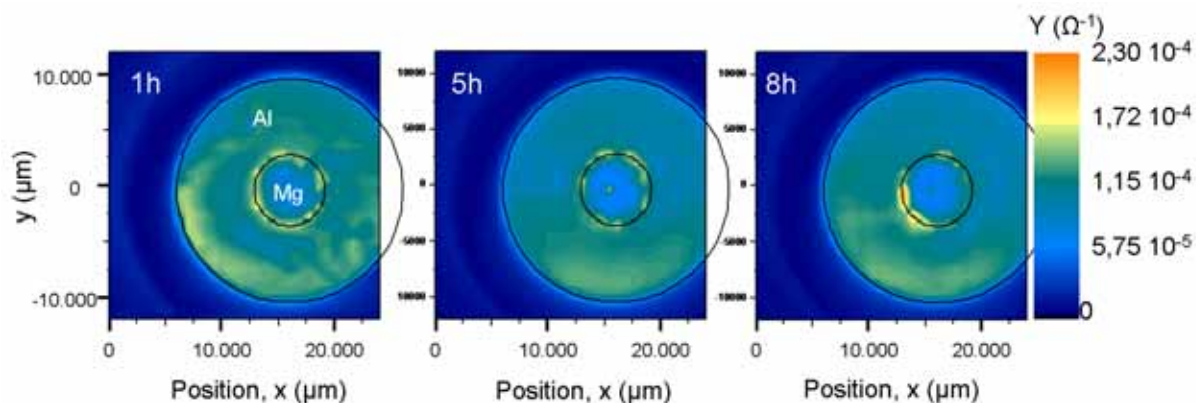


Figure IV-14 : Cartographies de l'admittance du couple Al/Mg réalisées à $E_{\text{corr}} = -1,85 \text{ V}_{\text{ESS}}$, à la fréquence de 1 Hz, en milieu Na_2SO_4 10^{-3} M.

La cartographie réalisée après à 1 h d'immersion met en évidence la réactivité de l'interface avec des valeurs d'admittance plus fortes dans cette zone (impédance faible). Par ailleurs, on relève aussi une hétérogénéité des valeurs de l'admittance sur la partie aluminium avec localement des zones dont l'admittance est comparable à celle de l'interface ce qui suggère l'existence de phénomènes de corrosion localisée sur ce matériau. De manière

générale, les valeurs de l'admittance sur la partie aluminium sont du même ordre de grandeur que celles mesurées sur le magnésium ce qui peut être mis en relation avec l'observation de piqûres sur l'aluminium.

On observe peu d'influence du temps d'immersion, si ce n'est la présence d'une certaine réactivité sur la surface du magnésium pur après 5 h d'immersion et une accentuation de la réactivité de l'interface après 8 h d'immersion. Ces mesures permettent donc de retrouver les résultats précédents : forte réactivité de l'interface, corrosion du magnésium hors interface et corrosion localisée sur l'aluminium.

IV.1.4.2 SPECTRES D'IMPEDANCE LOCALE (SIEL)

L'objectif est ici d'étudier les mécanismes de corrosion du couple Al/Mg et d'évaluer l'influence du temps d'immersion sur les comportements observés via des mesures d'impédance locale. Les spectres ont été réalisés dans les conditions présentées au chapitre 2. Les mesures ont été réalisées dans une solution de Na_2SO_4 10^{-3} M. Les premiers spectres ont été réalisés après 1h d'immersion ce qui est le temps nécessaire au potentiel de corrosion pour se stabiliser. Le potentiel de corrosion du couple vaut $-1,85 \text{ V}_{\text{ESS}}$ après une heure d'immersion : il s'est avéré stable à l'échelle de 24 heures. La sonde a été déplacée le long du rayon du couple depuis le centre vers l'extérieur de l'électrode, en réalisant des spectres à chaque pas de 1 mm (**Figure IV-15**). Ainsi, depuis la position r_0 à r_9 , 10 spectres ont été réalisés. Les trois premières positions (r_0 à r_2) correspondent au magnésium, les positions r_4 à r_9 correspondent à l'aluminium et r_3 à l'interface.

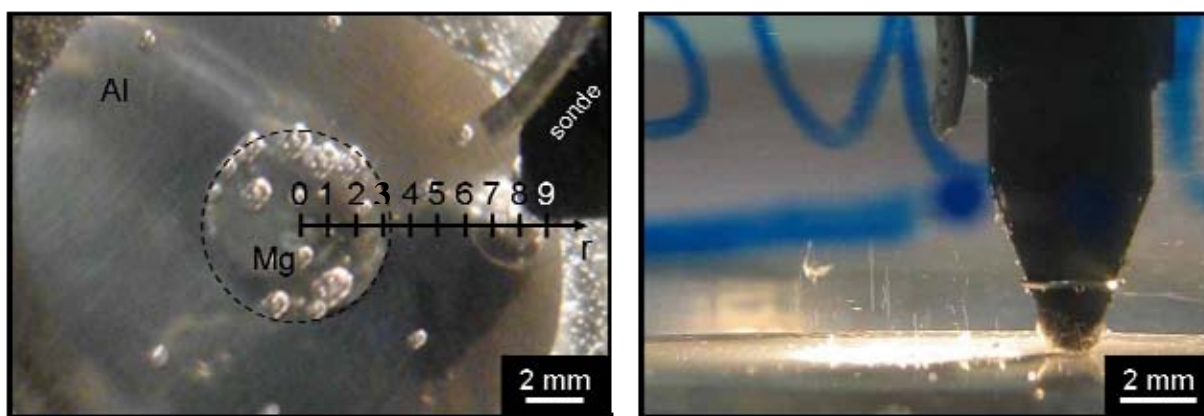


Figure IV-15 : Positionnement de la sonde à la surface du couple Al/Mg pour les mesures d'impédance locale. Immersion dans une solution de Na_2SO_4 10^{-3} M.

La **Figure IV-16** présente les spectres d'impédance locale réalisés sur la partie magnésium (trois positions r_0 , r_1 et r_2) après 1 h et 8 h d'immersion dans la solution de Na_2SO_4 10^{-3} M.

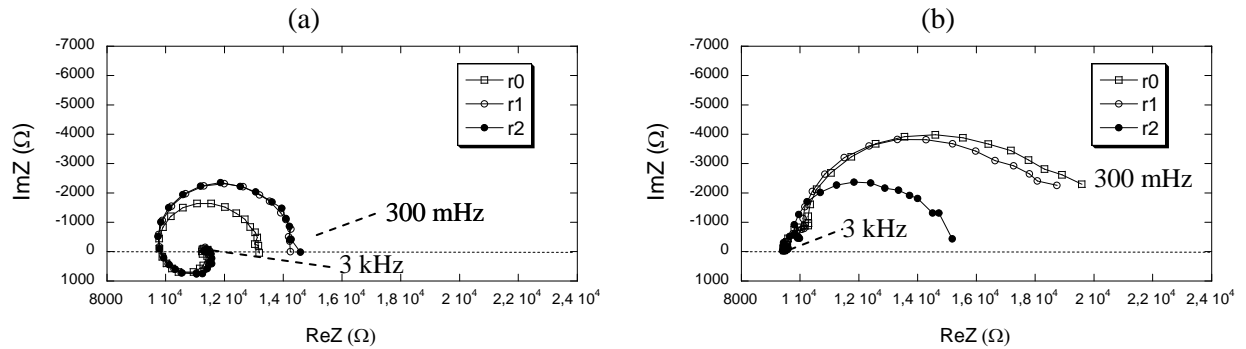


Figure IV-16 : Spectres d'impédance locale réalisés sur la partie magnésium après 1 h (a) et 8 h (b) d'immersion dans la solution de Na_2SO_4 10^{-3} M.

Les spectres réalisés sur le magnésium après une heure d'immersion présentent une boucle inductive pour les plus hautes fréquences (de 3 kHz à 20 Hz) et une boucle capacitive pour les fréquences plus faibles (de 20 Hz à 300 mHz).

La taille de cette boucle inductive haute fréquence, sur le magnésium à 1 h d'immersion, est indépendante de la position de la sonde comme cela a été observé sur le cuivre du couple Al/Cu [Jorcin08]. Rappelons que le spectre d'impédance globale du magnésium pur présente deux boucles capacitatives à hautes et moyennes fréquences (jusqu'à 100 mHz environ) et une boucle inductive à plus basse fréquence [Baril07]. Les spectres d'impédance locale présentent donc une particularité par rapport aux spectres d'impédance globale, la boucle inductive haute fréquence. La présence de cette boucle est attribuable aux effets du champ de potentiel induits par la géométrie de l'électrode, comme l'ont montré Huang *et al.* [Huang07]. A 1 h d'immersion, sa taille est indépendante de la position de la sonde comme cela a été également observé sur le cuivre du couple Al/Cu [Jorcin08].

Le système utilisé pour la SIEL ne permet pas de mesurer de manière fiable des impédances pour des fréquences inférieures à 300 mHz. La boucle inductive à basse fréquence ne peut donc être observée sur les diagrammes locaux. Après 8 h d'immersion, le comportement résistif du magnésium s'est accentué hormis pour la position r_2 . Le développement de produits de corrosion sur le magnésium pourrait expliquer les valeurs de module d'impédance plus importantes après 8 h d'immersion. On peut également supposer

que la position r_2 est influencée par le comportement particulier de l'interface et notamment son aspect réactif. Il a en effet été vu précédemment (*Figure IV-14*) qu'une réactivité très forte de l'interface est observée après 8 h d'immersion.

La *Figure IV-17* présente les spectres d'impédance locale réalisés sur la partie aluminium (six positions de r_4 à r_9) après 1 h et 8 h d'immersion dans la solution de Na_2SO_4 10^{-3} M. Les spectres ont été tracés à la même échelle pour bien visualiser les évolutions au cours du temps d'immersion. Toutefois, vu la taille des boucles obtenues après une heure d'immersion, des agrandissements réalisés pour les spectres correspondants sont donnés sur la *Figure IV-18*. Les mesures réalisées après une heure d'immersion sur l'aluminium diffèrent assez peu de celles réalisées sur le magnésium au même temps d'immersion. En effet, la boucle capacitive est légèrement plus grande mais reste du même ordre de grandeur. L'aluminium n'a pas après une heure d'immersion, le comportement purement capacitif caractéristique de la présence d'une couche d'oxyde, ce qui pourrait être, comme dit précédemment, relié à la formation de piqûres instables. Au sein du couple Al/Mg, l'aluminium est polarisé cathodiquement. Il a été vu en microscopie (*Figure IV-4* et *Figure IV-6*) ainsi que sur les cartographies d'impédance locale (*Figure IV-14*), que l'aluminium est le siège de phénomènes de corrosion localisée, ce qui expliquerait les faibles tailles des boucles capacitives. Par ailleurs, on observe que les diagrammes d'impédance de l'aluminium présentent une boucle inductive haute fréquence comme pour le magnésium pur.

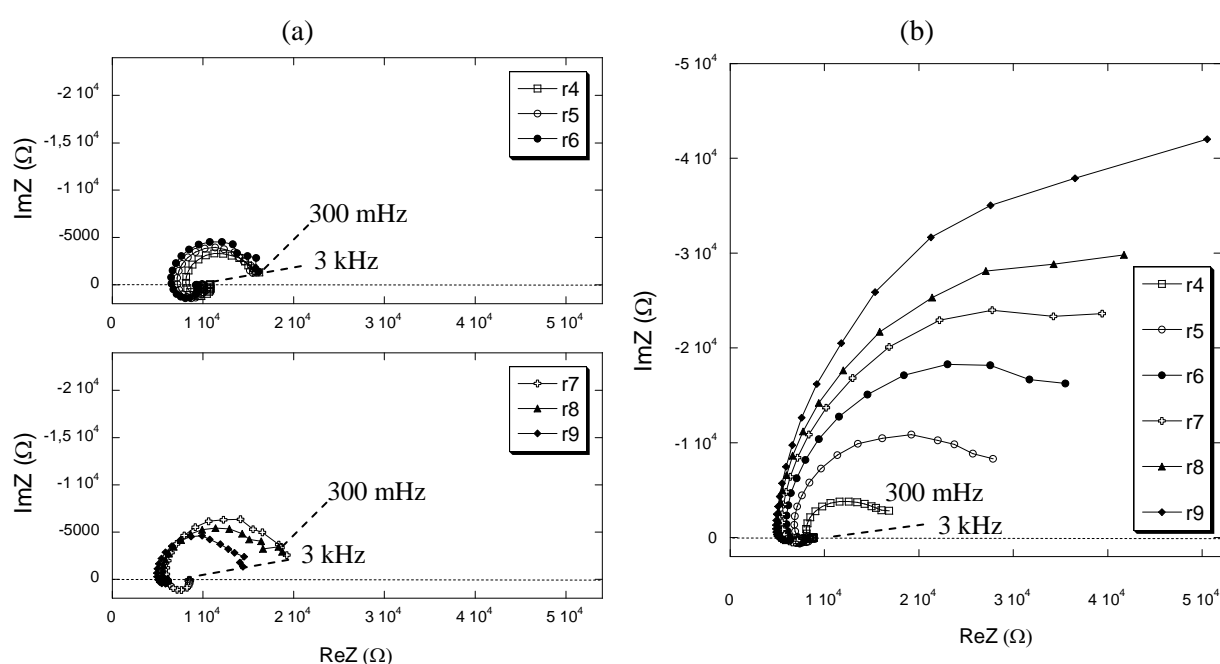


Figure IV-17 : Spectres d'impédance locale sur la partie aluminium après 1 h (a) et 8 h (b) d'immersion dans la solution de Na_2SO_4 10^{-3} M.

Après 8 h d'immersion, les tailles des boucles capacitives sont beaucoup plus importantes qu'après une heure d'immersion. Le comportement de l'aluminium devient donc plus capacitif. On peut donc envisager une évolution du film de surface formé sur l'aluminium en relation avec la repassivation des piqûres observée. En effet, une couche d'oxyde relativement épaisse a été observée après 24 h d'immersion (**Figure IV-6**). De plus, on peut observer que l'impédance basse fréquence augmente lorsque l'on s'éloigne du centre vers les bords de l'électrode d'aluminium. Ce phénomène est dû à l'effet du champ de potentiel dans l'électrolyte. En effet, comme on a pu le voir sur la modélisation de la **Figure IV-9**, lorsque l'on se déplace parallèlement à la surface de l'électrode Al/Mg depuis son centre (cas de la sonde), les courbes d'iso-potential se resserrent verticalement à proximité des interfaces. Il est important de noter que dans la configuration utilisée ici, la biélectrode permet la mesure de la différence de potentiel sur la direction normale (verticale) uniquement. La sonde mesure donc une augmentation de la différence de potentiel local. L'impédance mesurée augmente donc.

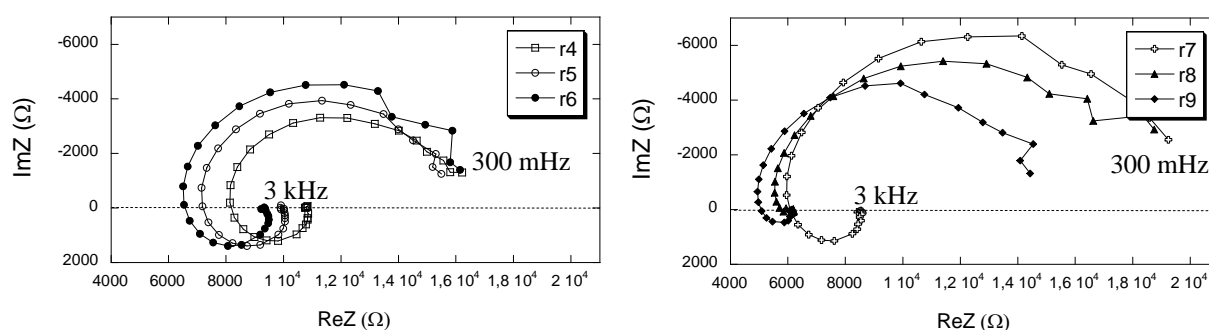


Figure IV-18 : Agrandissement des graphes de la **Figure IV-17(a)**.

Quel que soit le temps d'immersion, les spectres obtenus au niveau de l'interface (position r_3) sont peu exploitables ce qui pourrait être attribué à la forte réactivité de cette zone qui se traduit notamment par la formation importante de produits de corrosion. Les spectres à la position r_3 n'ont donc pas été représentés. A titre de remarque, la diminution de la taille des sondes pourrait permettre d'obtenir des informations supplémentaires en se plaçant à des distances de l'interface inférieures à celles accessibles à l'heure actuelle.

IV.1.5 Conclusion

En conclusion, les résultats obtenus en impédance locale confirment les observations réalisées précédemment avec notamment l'effet négatif du couplage sur la réactivité de l'aluminium qui présente alors des phénomènes de piqûres métastables. Par ailleurs, des boucles inductives haute fréquence sont observées, à la fois sur la partie magnésium et sur la partie aluminium après 1 h d'immersion. Des boucles similaires avaient été observées dans le cas du couple Al/Cu [Jorcin07]. Ces boucles inductives ont été reliées à « l'effet du champ de potentiel » [Baril07]. L'observation récurrente de telles boucles sur des couples galvaniques, avec en plus des tailles aussi importantes que celles observées sur le couple Al/Mg laisse supposer que ces boucles inductives peuvent traduire les phénomènes de couplage galvanique. En effet, même si de telles boucles peuvent être observées alors qu'il n'y a pas couplage, le couplage galvanique induit une modification plus importante des lignes de champ de potentiel (**Figure IV-9**). Une hypothèse serait de dire que la taille de la boucle inductive haute fréquence augmente avec le courant radial. Ainsi, à l'interface entre deux matériaux couplés physiquement, le courant de couplage est maximum. Le courant radial est important au niveau de l'interface et diminue à l'approche de l'isolant. L'hypothèse faite précédemment explique donc bien l'effet du couplage sur les boucles inductives hautes fréquences, effet qui est induit par l'effet de ce couplage lui-même sur les lignes de champs de potentiels et de courant. La taille de la boucle inductive observée sur la partie aluminium dans le couple Al/Mg est maximum proche de l'interface et diminue lorsque l'on s'éloigne de celle-ci. Des essais complémentaires doivent être réalisés pour confirmer cela.

Le couple macroscopique (centimétrique), constitué d'aluminium pur et de magnésium pur, s'est avéré relativement représentatif des phénomènes microscopiques survenant au niveau de particules de phase S de l'alliage 2024. Il semblerait donc que ces mécanismes de corrosion soient peu influencés par le facteur d'échelle, relativement important entre ces deux systèmes. La simulation de l'ensemble du mécanisme de couplage galvanique entre particules de phase S et matrice de l'alliage 2024 a donc été envisagée. Pour cela, un couple d'alliages modèles en couche mince synthétisés par pulvérisation cathodique a été étudié.

IV.2 Alliages modèles en couche mince : Al-Cu, Al-Cu-Mg et couplage

L'objectif est ici, dans un premier temps, d'étudier le comportement individuel d'alliages modèles représentatifs respectivement des particules de phase S et de la matrice. Dans un second temps, il s'agit de simuler les phénomènes de couplage galvanique entre ces deux phases métallurgiques. Ainsi trois types de systèmes ont été étudiés. L'alliage binaire Al-Cu représente la matrice de phase α -Al (de composition Al-2,8%at. Cu) alors que l'alliage ternaire Al-Cu-Mg simule la phase S-Al₂CuMg de composition théorique Al-25 %at.Cu-25 %at.Mg. Enfin le couplage avec contact physique des deux alliages précédents permettra de simuler le couplage galvanique entre particules de phase S et matrice d'aluminium.

IV.2.1 Synthèse et caractérisation

IV.2.1.1 SYNTHÈSE DES ALLIAGES MODÈLES

Les alliages modèles ont été synthétisés à l'UMIST (Manchester). Le bâti de pulvérisation cathodique utilisé est de marque Atom Tech DC. Il possède quatre emplacements pour des cibles de 50 mm de diamètre chacune. Des cibles d'aluminium (99,99 %), de cuivre (99,95 %) et de magnésium (99,95 %) ont été utilisées.

Les substrats prêts à recevoir le ou les dépôts sont placés sur un large disque de cuivre (300 mm de diamètre environ). Le dépôt est réalisé à température ambiante. Un premier vide de $6 \cdot 10^{-7}$ mbar est réalisé. Une fuite d'argon (99,998 %) est mise en place jusqu'à obtenir un vide de $5,5 \cdot 10^{-3}$ mbar environ. Le dépôt est alors possible et dure environ une heure pour une épaisseur de couche obtenue de 500 nm environ.

IV.2.1.1.1 Préparation du substrat

Les alliages modèles ont été déposés sur des substrats d'aluminium pur (99,99%) contenant comme impuretés 8 ppm de fer, 8 ppm de silicium et 50 ppm de cuivre. Ce sont des parallélépipèdes de dimension 2 cm \times 3 cm et de 0,3 mm d'épaisseur. Ces substrats sont dégraissés à l'éthanol puis électropolés pendant 180 secondes à un potentiel constant de 20V avant dépôt. L'électropolissage est une technique de traitement de surface. Il s'agit d'un processus d'oxydation anodique. Ce processus a pour objectif de supprimer ou de réduire les irrégularités macroscopiques et donc d'obtenir une surface de faible rugosité, nécessaire à la bonne adhérence du dépôt PVD. Il consiste à appliquer une différence de potentiel entre le

substrat d'aluminium à électropolir, lequel jouera le rôle d'anode et une plaque d'aluminium qui jouera le rôle de cathode. L'électropolissage a été réalisé dans un bécher en verre contenant un mélange d'éthanol et d'acide perchlorique dans les proportions 4 :1 en volume. La réaction entre l'acide perchlorique et l'éthanol est très exothermique avec un risque d'explosion quand la température atteint 20°C. La solution a donc été préparée en mélangeant lentement, et sous agitation, 200 ml d'acide perchlorique (60%) dans 800 ml d'éthanol. Le tout est placé dans un bain d'eau et de glace de manière à maintenir la température inférieure à 10°C. Un bain de glace dans l'éthanol peut être utilisé, afin de maintenir des températures plus basses que celles obtenues avec un bain de glace dans l'eau. Les substrats sont ensuite rincés à l'éthanol puis à l'eau distillée, avant d'être stockés au dessiccateur en attendant le dépôt. Dans certain cas, après l'électropolissage, les substrats peuvent être anodisés de manière à réduire encore leur rugosité.

IV.2.1.1.2 Conditions de dépôt

Trois types de systèmes ont été obtenus : les alliages modèles individuels c'est-à-dire l'alliage binaire Al-Cu et l'alliage ternaire Al-Cu-Mg et le couple des deux alliages précédents. Ce dernier système est obtenu par dépôts successifs sur le même substrat des deux alliages précédents, en utilisant un masque, comme on peut le voir sur la **Figure IV-19**.

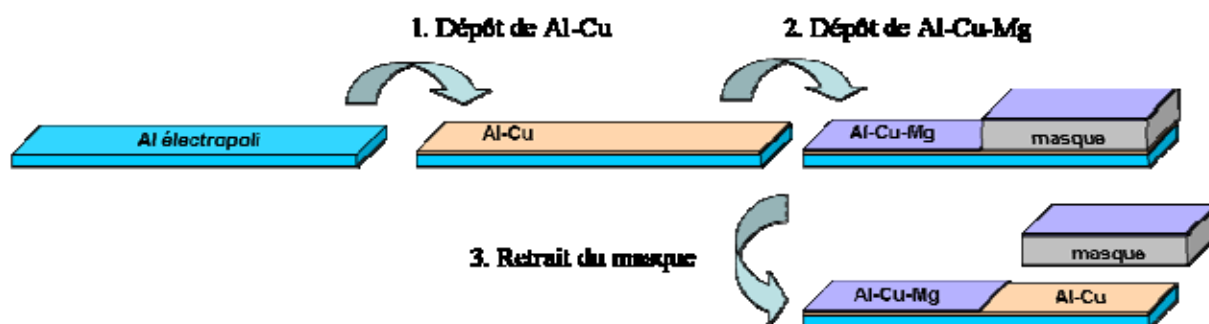


Figure IV-19 : Schéma du dépôt du couple d'alliage modèle Al-Cu/Al-Cu-Mg.

Chaque type de dépôt (binaire et ternaire) a été réalisé dans des conditions précises de manière à obtenir les alliages de composition voulue. En effet, la composition des dépôts dépend du courant et de la tension imposés entre la cible et le substrat, ainsi que de la position du « shutter » de chaque cible. Le « shutter » est un disque métallique placé sous la cible. Il peut être mis hors du champ du plasma ou placé dans ce dernier à une certaine distance de la

IV.2 Alliages modèles en couche mince

cible de manière à diminuer le taux de dépôt, sans avoir à imposer des courants trop faibles qui rendraient peu reproductible la composition des dépôts. Les conditions pour les dépôts des alliages Al-Cu et Al-Cu-Mg sont résumées dans le **Tableau IV-1**.

Tableau IV-1 : Paramètres de dépôts par pulvérisation cathodique.

	Composition souhaitée des alliages				
	Al- 2,8 %at.Cu		Al-25 %at.Cu-25 %at.Mg		
	Al	Cu	Al	Cu	Mg
i (mA)	320	40	280	40	75
V en volt (max)	337	287	337	287	240
Position du shutter	ouvert	1,5 cm	ouvert	ouvert	ouvert

La microstructure des dépôts a été caractérisée avant d'étudier leur comportement électrochimique.

IV.2.1.2 CARACTERISATION MICROSTRUCTURALE DES ALLIAGES MODELES

L'objectif est ici d'étudier la microstructure des alliages modèles synthétisés de façon à vérifier s'ils sont représentatifs des phases métallurgiques présentes dans les alliages massifs Al-Cu-Mg comme l'alliage 2024. Une analyse préliminaire de la structure cristallographique de ces alliages a été réalisée par diffraction des rayons X avant de caractériser ces derniers de manière plus fine par microscopie électronique en transmission.

IV.2.1.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La caractérisation par DRX de dépôt d'alliage d'aluminium sur substrat d'aluminium pur est complexe, la réponse du substrat venant inéluctablement perturber les signaux obtenus. Une manière simple de résoudre le problème est de réaliser un dépôt sur une plaque de verre, ce qui a été fait pour chaque campagne. La **Figure IV-20** présente les diffractogrammes des alliages modèles Al-Cu et Al-Cu-Mg, déposés sur substrat verre. Le diffractogramme théorique de l'aluminium est reporté sur la **Figure IV-20(a)** pour comparaison.

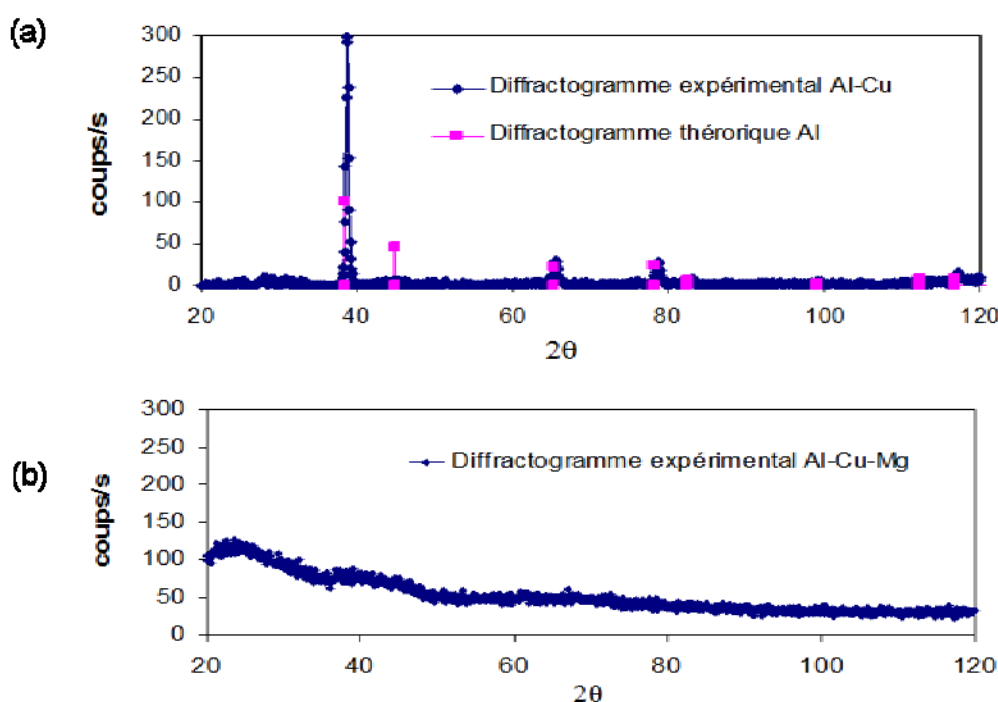


Figure IV-20 : Diffractogrammes des alliages modèles Al-2,8 %at.Cu (a) et Al-25 %at.Cu-25 %at.Mg (b)

La **Figure IV-20(a)** montre que les pics de diffraction obtenus pour l'alliage Al-Cu correspondent aux pics de l'aluminium. La teneur en cuivre de l'alliage Al-Cu est *a priori* faible (2,8 %at.), (la composition de l'alliage est vérifiée par la suite). Dans le cadre de ses travaux de thèse, Idrac a montré que, pour une teneur en cuivre globale de 3 %at., l'alliage Al-Cu contient deux phases : une solution solide de cuivre dans l'aluminium (α -Al) et la phase θ -Al₂Cu [Idrac05]. Les proportions volumiques des phases α -Al et θ -Al₂Cu sont de 92 % et 8 % respectivement [Idrac05]. La phase α -Al est donc très majoritaire, ce qui peut expliquer que seuls les pics de diffraction de l'aluminium soient observés. Par ailleurs, le paramètre de maille du cuivre étant inférieur à celui de l'aluminium (0,361 nm contre 0,404 nm), il est attendu que les pics de diffraction expérimentaux de l'alliage Al-2,8 %at.Cu soient légèrement décalés par rapport aux pics théoriques de l'aluminium : aucun décalage significatif des pics n'a été observé ici. La **Figure IV-20(b)** montre que le diffractogramme de l'alliage Al-Cu-Mg ne présente aucun pic. L'alliage obtenu est donc amorphe comme cela a déjà été observé pour des alliages déposés dans des conditions similaires [Liu06].

IV.2.1.2.2 Microscopie électronique en transmission (MET)

La **Figure IV-21** présente une micrographie MET du dépôt d'alliage Al-Cu ainsi qu'un cliché de diffraction électronique. Les résultats montrent que cet alliage présente une structure cristalline en accord avec les analyses de diffraction de rayons X. Deux types de grains peuvent être distingués au sein du dépôt. De petits grains équiaxes sont présents à l'interface entre le substrat et le dépôt ; ils sont notés de 1 à 5 sur la **Figure IV-21**. Leur taille est de l'ordre de 50 nm. Des grains colonnaires traversant l'intégralité de la couche sont également observés ; les zones repérées sont notées de 6 à 13. Des analyses EDS ont été réalisées au niveau des 13 zones repérées précédemment sur la **Figure IV-21**. Les teneurs en aluminium et en cuivre sont résumées dans le **Tableau IV-2** (pour les grains équiaxes de 1 à 5) et **Tableau IV-3** (pour les grains colonnaires notés de 6 à 13).

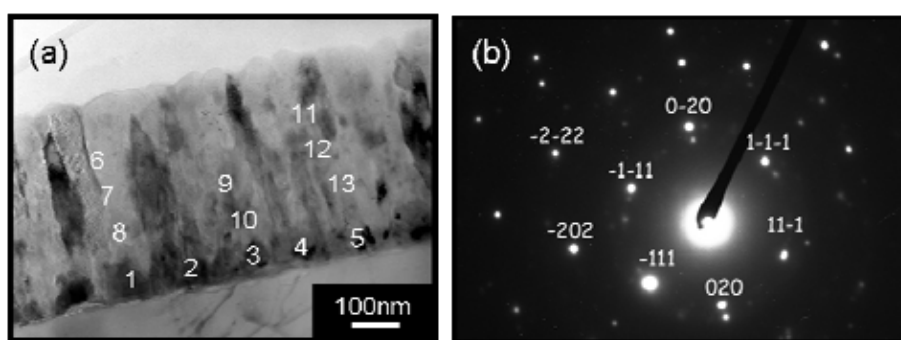


Figure IV-21 : Micrographie MET du dépôt Al-Cu (a) et cliché de diffraction électronique expérimental selon l'axe de zone $[1,0,1]$ (b).

Tableau IV-2 : Teneurs en aluminium et cuivre du dépôt Al-Cu au niveau de l'interface dépôt / substrat (points 1 à 5, repérés sur la **Figure IV-21**).

%at.	1	2	3	4	5	Moyenne	Ecart type
Al	75,7	89,8	73,7	76,4	75,5	76,2	2,0
Cu	24,3	20,2	26,3	23,6	24,5	23,8	2,0

Tableau IV-3 : Teneurs en aluminium et cuivre du dépôt Al-Cu au niveau des points de 6 à 13 repérés sur la **Figure IV-21**.

%at.	6	7	8	9	10	11	12	13	Moyenne	Ecart type
Al	97,1	97,7	97,2	96,7	97,9	96,9	97,9	97,7	97,4	0,7
Cu	2,9	2,3	2,8	3,3	2,1	3,1	2,1	3,3	2,7	0,7

Les analyses montrent que les grains équiaxes ont une composition très différente de celles des grains colonnaires. Leur composition moyenne (Al-24 %at.Cu) s'approche de la composition théorique de la phase θ -Al₂Cu (Al-33 %at.Cu). Comme on peut le voir sur la **Figure IV-22**, l'écart à la stœchiométrie est très faible pour cette phase. Dans le cas présent, la teneur en Cu des grains équiaxes est très inférieure à celle de la phase théorique. La faible taille des ces grains peut expliquer le fait que la réponse de l'aluminium du substrat ou de la phase α -Al environnante est peut être prise en compte et ainsi minimiserait alors la teneur en cuivre des grains. Ces grains équiaxes sont donc identifiés comme étant des grains de phase θ , en accord avec les résultats de Idrac [Idrac05].

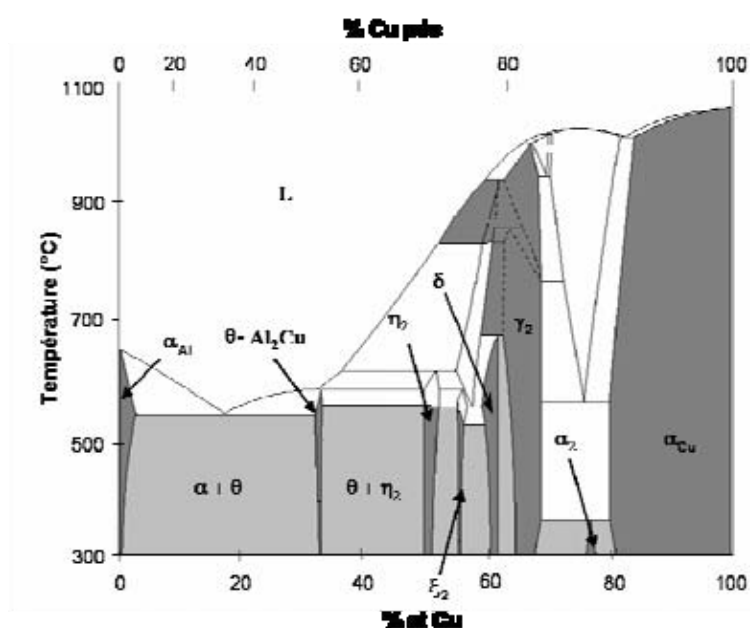


Figure IV-22 : Diagramme de phase de l'alliage binaire Al-Cu à l'équilibre [Idrac05].

La composition moyenne calculée pour les grains colonnaires est Al-2,7 %at.Cu, pour une composition recherchée de Al-2,8 %at.Cu (ou Al-4 %mass.Cu), celle de la matrice de l'alliage 2024. Les deux compositions sont similaires. Ces grains colonnaires peuvent être identifiés comme des grains de phase α -Al. On notera, ce qui est classique dans le cas de dépôts PVD, que la teneur en cuivre de cette phase est très supérieure à celle prévue par le diagramme de phase. Ceci dit, les analyses par diffraction électronique permettent de vérifier l'identification. En effet, les valeurs des distances réticulaires calculées à partir du cliché de diffraction électronique expérimental et les valeurs théoriques de l'aluminium (d'après le logiciel « Carine ») selon l'axe de zone [1,0,1] sont résumées dans le **Tableau IV-4**.

Tableau IV-4 : Distances réticulaires expérimentales (**Figure IV-21**) et théoriques (d'après le logiciel « Carine »).

	$d_1(111)$ (nm)	$d_2(200)$ (nm)	$d_3(202)$ (nm)	(d_1, d_2) (degré)	(d_1, d_3) (degré)
Valeurs expérimentales	0,235	0,200	0,143	35	50
Valeurs théoriques	0,234	0,203	0,143	35	55

On peut relever que les valeurs expérimentales et théoriques sont en parfaite adéquation. Le paramètre de maille expérimental de la structure CFC de l'aluminium a été calculé à partir des distances réticulaires mesurées (d_1 , d_2 , d_3).

D'après la relation :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2},$$

valable pour un réseau cubique, avec d la distance réticulaire, a le paramètre de maille et h , k et l les indices de Miller correspondant au plan considéré pour lequel la distance « d » a été mesurée, on obtient trois valeurs du même paramètre de la maille cubique qui sont $a_1 = 0,407$ nm, $a_2 = 0,400$ nm, $a_3 = 0,404$ nm. La valeur théorique du paramètre de maille de l'aluminium est 0,405 nm et celle du cuivre 0,361 nm. Il serait donc attendu une diminution du paramètre de maille de la phase α -Al avec la teneur en cuivre. Ici, vu l'erreur importante faite sur la mesure des distances réticulaires, aucune conclusion de cet ordre ne peut être avancée au vu des valeurs expérimentales du paramètre de maille. Toutefois on vérifie bien que les grains colonnaires sont des cristaux de phase α -Al avec une teneur en cuivre très élevée par rapport aux valeurs d'équilibre du fait des conditions de dépôt. La composition obtenue

(Al-2,8 %at.Cu) correspond à celle de la matrice de l'alliage 2024 soit de la phase α -Al contenant les précipités durcissants. Les grains colonnaires sont situés au-dessus des grains équiaxes de phase θ , donc en contact avec l'électrolyte lors des essais électrochimiques. Par conséquent, cet alliage modèle est bien représentatif de la matrice de l'alliage 2024.

La **Figure IV-23** présente deux micrographies MET du dépôt d'alliage Al-Cu-Mg (a et b) et le cliché de diffraction électronique associé (c).

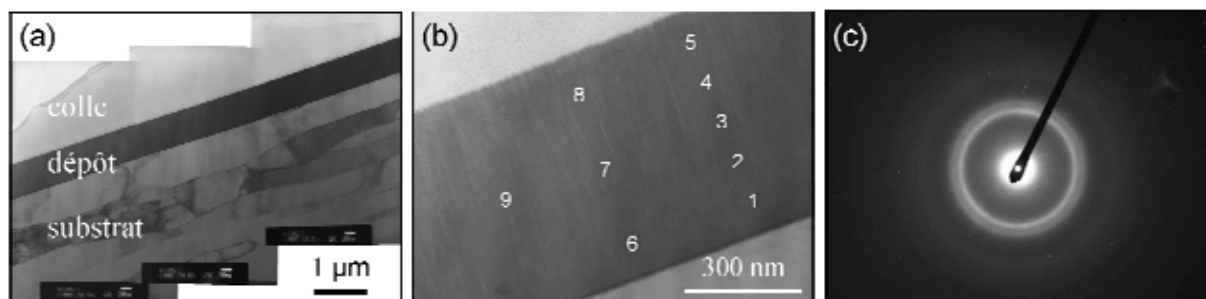


Figure IV-23 : Micrographie MET du dépôt Al-Cu-Mg (a), agrandissement sur la zone analysée (b) et cliché de diffraction électronique (c).

Sur la **Figure IV-23b** sont repérés neuf points correspondant aux analyses EDS réalisées et résumées dans le **Tableau IV-5**.

Tableau IV-5 : Teneurs en aluminium, cuivre et magnésium du dépôt Al-Cu-Mg au niveau de points repérés sur la **Figure IV-23**.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Moyenne	Ecart type
Al	53,4	52,5	53,2	51,9	53,1	55,6	54	53,2	54,3	53,4	1,1
Cu	21,1	22,7	23	24,6	25,1	18,5	21,8	23,3	21,3	22,4	2,0
Mg	25,5	24,8	23,8	23,5	21,8	25,9	24,2	23,5	24,4	24,2	1,2

Les **Figure IV-23(a) et (b)** montrent que le dépôt est très homogène en épaisseur. En terme de composition chimique, on observe une homogénéité tant dans l'épaisseur que dans la direction parallèle à l'interface. La composition moyenne : Al-22,4 %at.Cu-24,2 %at.Mg est proche de la composition recherchée : Al-25 %at.Cu-25 %at.Mg, celle de la phase S-Al₂CuMg. En revanche, le cliché de diffraction électronique obtenu pour ce dépôt (**Figure IV-23(c)**) présente des anneaux diffus, caractéristiques d'une phase amorphe, en accord avec les conclusions obtenues par diffraction des rayons X. On notera que le dépôt par pulvérisation cathodique d'alliage ternaire Al-Cu-Mg à température ambiante semble généralement aboutir à des phases amorphes [Liu06]. Le caractère amorphe de l'alliage n'est pas dû à la teneur en cuivre mais à l'addition d'un troisième élément. En effet, des alliages binaires Al-Cu à forte teneur en cuivre et présentant une structure cristalline ont pu être

synthétisés [Idrac07a]. Malgré ce caractère amorphe, l'alliage modèle Al-Cu-Mg de composition similaire à la composition de la phase S-Al₂CuMg est considéré comme représentatif de cette dernière. Des essais électrochimiques ont donc été réalisés sur ces alliages modèles pour étudier leur comportement en corrosion et évaluer ainsi le comportement électrochimique des phases S et de la matrice de l'alliage 2024.

IV.2.2 Comportement en corrosion

Cette partie traite d'abord du comportement en corrosion des alliages modèles considérés de manière individuelle. L'étude des phénomènes de couplage galvanique est abordée dans un second paragraphe.

IV.2.2.1 COMPORTEMENT EN CORROSION DES ALLIAGES MODELES INDIVIDUELS

La **Figure IV-24** présente les courbes de polarisation de l'alliage Al-Cu dans différents milieux contenant 10^{-1} M de Na₂SO₄ et des concentrations en NaCl variables, depuis une concentration nulle jusqu'à $5 \cdot 10^{-2}$ M. La courbe intensité-potentiel de l'aluminium pur est reportée pour comparaison. Les courbes de polarisation ont été tracées, sur les alliages modèles, après 10 minutes d'immersion : ainsi, la polarisation démarre alors que le potentiel de corrosion est relativement stable. Le balayage en potentiel se fait depuis le domaine cathodique jusqu'au domaine anodique. Quelle que soit la concentration en ions chlorures, les courbes intensité-potentiel sont constituées dans le domaine cathodique, d'un palier correspondant à la réaction de réduction de l'oxygène. On peut noter que, à l'exception de la courbe tracée pour une concentration en ions chlorures de $5 \cdot 10^{-2}$ M, les densités de courant cathodiques sont d'autant plus faibles que la concentration en ions chlorures est élevée. Cela s'explique par la diminution de la solubilité de l'oxygène quand la concentration en ions chlorures augmente. Après le potentiel de corrosion, les courbes présentent un palier de passivité avec des densités de courant de l'ordre de 10^{-6} A.cm⁻² quelle que soit la concentration en ions chlorures. Pour des teneurs faibles en ions chlorures (10^{-3} M), aucune rupture de la passivité n'est observée comme en milieu sulfate seul. En revanche, pour des concentrations en ions chlorures plus fortes, on observe sur les courbes un potentiel de rupture attribué à l'initiation de la corrosion par piqûres. On peut observer que ce potentiel est logiquement déplacé vers le domaine cathodique quand la concentration en ions chlorures augmente. La comparaison de la courbe intensité-potentiel de l'alliage Al-Cu avec celle de

l'aluminium pur en milieu sulfate seul montre que les densités de courant cathodique sur le palier de diffusion de l'oxygène sont au moins dix fois plus élevées pour l'alliage modèle que pour l'aluminium pur. Ceci s'explique par la teneur en cuivre de l'alliage. Les travaux de Idrac ont montré que le film passif formé sur les alliages binaires Al-Cu présentait une structure différente de celle de l'aluminium pur [Idrac05]. La réduction de l'oxygène sur ces surfaces est favorisée par rapport au cas de l'aluminium pur.

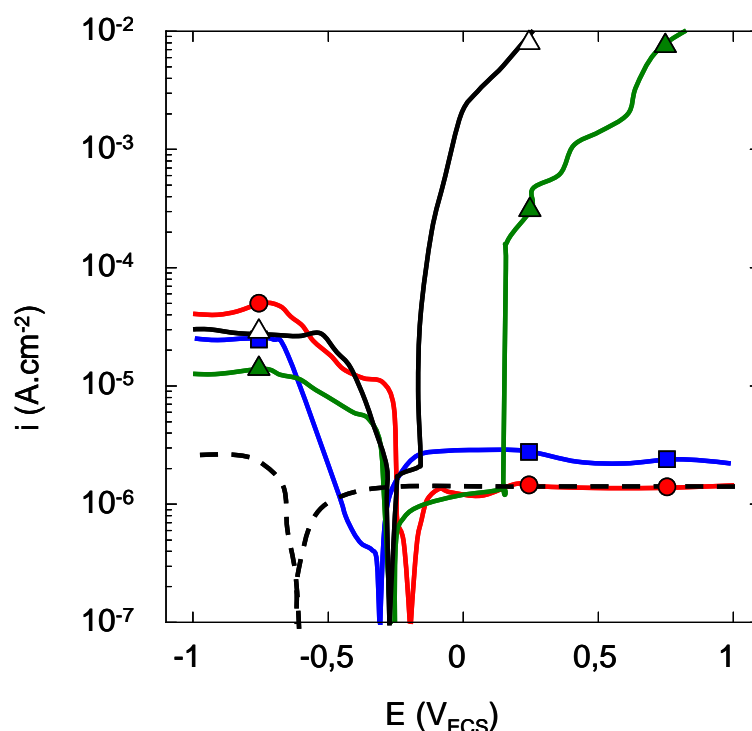


Figure IV-24 : Courbes de polarisation de l'aluminium pur en milieu Na_2SO_4 0,1 M (---) et de l'alliage modèle Al-Cu en milieu Na_2SO_4 0,1 M + NaCl x M avec $x = 0$ (●), 10^{-3} (■), 10^{-2} (▲), $5 \cdot 10^{-2}$ (△). Vitesse de balayage $v_b = 1\text{V/h}$, température 25°C .

Le **Tableau IV-6** résume les différentes valeurs de courant et de potentiel lues sur les courbes de polarisation présentées en **Figure IV-24**.

Tableau IV-6 : Valeurs de courant et de potentiel lues sur les courbes de polarisation de l'alliage Al-Cu présentées sur la **Figure IV-24**.

Concentration : $10^{-1}\text{ M Na}_2\text{SO}_4$ +x M NaCl	$i(\text{O}_2)$ (A.cm^{-2})	E_{corr} (V_{ECS})	$i_{\text{passivité}}$ (A.cm^{-2})	$E_{\text{piqûre}}$ (V_{ECS})	$E_{\text{piqûre}} - E_{\text{corr}}$ (V)
$x = 0$	$4 \cdot 10^{-5}$	- 0,2	10^{-6}	> 1	> 1,2
$x = 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-5}$	- 0,3	$2 \cdot 10^{-6}$	> 1	> 1,3
$x = 10^{-2}$	10^{-5}	- 0,3	10^{-6}	0,2	0,5
$x = 5 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-5}$	- 0,3	$2 \cdot 10^{-6}$	- 0,2	0,1

La **Figure IV-25** présente les courbes de polarisation obtenues pour l'alliage Al-Cu-Mg dans les mêmes milieux et dans les mêmes conditions que précédemment. La courbe tracée pour l'aluminium pur est à nouveau reportée pour comparaison.

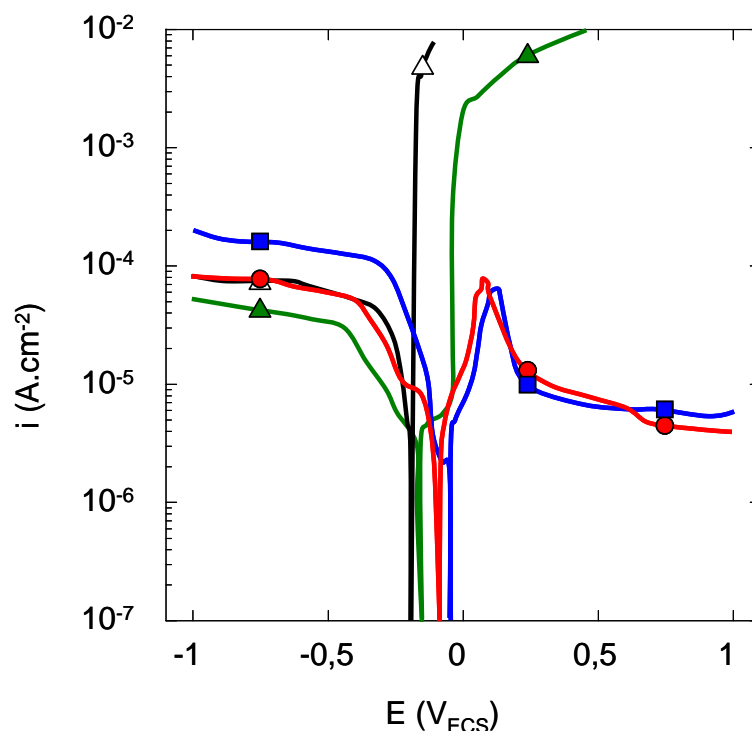


Figure IV-25 : Courbes de polarisation de l'aluminium pur en milieu Na_2SO_4 0,1 M (---) et de l'alliage modèle Al-Cu-Mg en milieu Na_2SO_4 0,1 M + NaCl x M avec $x = 0$ (●), 10^{-3} (■), 10^{-2} (▲), $5 \cdot 10^{-2}$ (Δ). Vitesse de balayage $v_b = 1\text{V/h}$, température 25°C .

On peut observer que, comme pour l'alliage modèle Al-Cu, les densités de courant cathodique sur le palier de diffusion de l'oxygène sont pour l'alliage modèle Al-Cu-Mg largement supérieures à celles mesurées pour l'aluminium pur. La différence est beaucoup plus marquée avec l'alliage modèle Al-Cu-Mg qu'avec l'alliage Al-Cu. Ceci est une fois de plus lié à la forte teneur en cuivre de l'alliage. Dans le domaine anodique, pour les faibles concentrations en ions chlorures (10^{-3} M), le potentiel de corrosion est suivi d'un pic de courant puis d'un palier de passivité. L'observation des électrodes après l'essai électrochimique montre que ce pic de courant peut être attribué à la formation de piqûres qui se repassivent. On peut noter que la branche anodique tracée pour une teneur en ions chlorures de 10^{-3} M est tout à fait comparable à celle obtenue en milieu sulfate seul. Dans ce dernier cas, l'électrode montre aussi une surface présentant de petites piqûres après la polarisation. Ces résultats peuvent être mis en relation avec la présence de cuivre dans le film de passivité de ces alliages [Idrac05]. Les ions sulfates, comme les ions chlorures sont des

espèces agressives pour le cuivre. On peut d'ailleurs observer qu'en milieu sulfate seul, les valeurs des densités de courant anodique sur le palier de passivité de l'alliage Al-Cu-Mg sont supérieures à celles obtenues pour l'aluminium pur ce qui peut être mis en relation avec une moins bonne résistance à la corrosion du film passif formé sur l'alliage modèle dans ce milieu. Les différences observées en termes de densités de courant tant cathodique (sur le palier de diffusion de l'oxygène) qu'anodique (sur le palier de passivité) entre les deux alliages modèles Al-Cu-Mg sont certainement liées à la teneur en espèces contenant du cuivre du film passif. Pour des teneurs plus élevées en ions chlorures, le potentiel de corrosion observé sur les courbes intensité-potentiel de l'alliage Al-Cu-Mg devient un potentiel de rupture associé à un phénomène de corrosion par piqûres. Le **Tableau IV-7** résume les différentes valeurs de courant et de potentiel mesurées sur les courbes de polarisation de l'alliage Al-Cu-Mg, présentées en **Figure IV-25**.

Tableau IV-7 : Valeurs de courant et de potentiel mesurées sur les courbes de polarisation de l'alliage Al-Cu-Mg présentées en **Figure IV-25**.

Concentration : 10^{-1} M Na_2SO_4 +x M NaCl	$i(\text{O}_2)$ (A.cm^{-2})	E_{corr} (V_{ECS})	$i_{\text{passivité}}$ (A.cm^{-2})	$E_{\text{piqûre}}$ (V_{ECS})	$E_{\text{piqûre}} - E_{\text{corr}}$ (V)
x = 0	10^{-4}	0	10^{-5}	> 1	> 1
x = 10^{-3}	$2 \cdot 10^{-4}$	0	10^{-5}	> 1	> 1
x = 10^{-2}	$5 \cdot 10^{-5}$	- 0,2	$8 \cdot 10^{-6}$	0	0,2
x = $5 \cdot 10^{-2}$	10^{-4}	- 0,2	-	- 0,2	0

La **Figure IV-26** présente une superposition des courbes de polarisation des alliages Al-Cu et Al-Cu-Mg pour les différents milieux Na_2SO_4 0,1 M + NaCl x M avec x = 0 (a), 10^{-3} M (b), 10^{-2} M (c), $5 \cdot 10^{-2}$ M (d). La courbe intensité-potentiel tracée pour l'alliage 2024 en milieu sulfate seul est reportée sur la **Figure IV-26(a)**. Quel que soit le milieu, la position relative des courbes de polarisation des alliages Al-Cu et Al-Cu-Mg est la même. On met bien en évidence ici les observations faites précédemment à savoir que les densités de courant anodique et cathodique sont plus importantes sur l'alliage Al-Cu-Mg que sur l'alliage Al-Cu. Le plateau de passivité pour l'alliage Al-Cu est de 10^{-6} A.cm^{-2} alors qu'il est de l'ordre de 10^{-5} A.cm^{-2} pour l'alliage Al-Cu-Mg. De même les valeurs de courant sur le palier de diffusion de l'oxygène sont environ dix fois plus élevées pour l'alliage Al-Cu-Mg que pour l'alliage Al-Cu. Comme dit précédemment, ces différences peuvent s'expliquer par la plus forte teneur en espèce contenant du cuivre du film passif de l'alliage modèle Al-Cu-Mg par

rapport à l'alliage modèle Al-Cu. Le cuivre catalyse la réduction de l'oxygène et de plus est sensible à la corrosion par piqûres non seulement en milieu chlorure mais aussi en milieu sulfate. On peut noter que, pour des milieux ne contenant que des ions sulfates ou de faibles teneurs en ions chlorures (10^{-3} M), un pic de courant précédemment attribué à la formation de piqûres instables est observé sur la branche anodique des courbes tracées pour l'alliage Al-Cu-Mg alors que seul un palier de passivité est mis en évidence pour l'alliage Al-Cu.

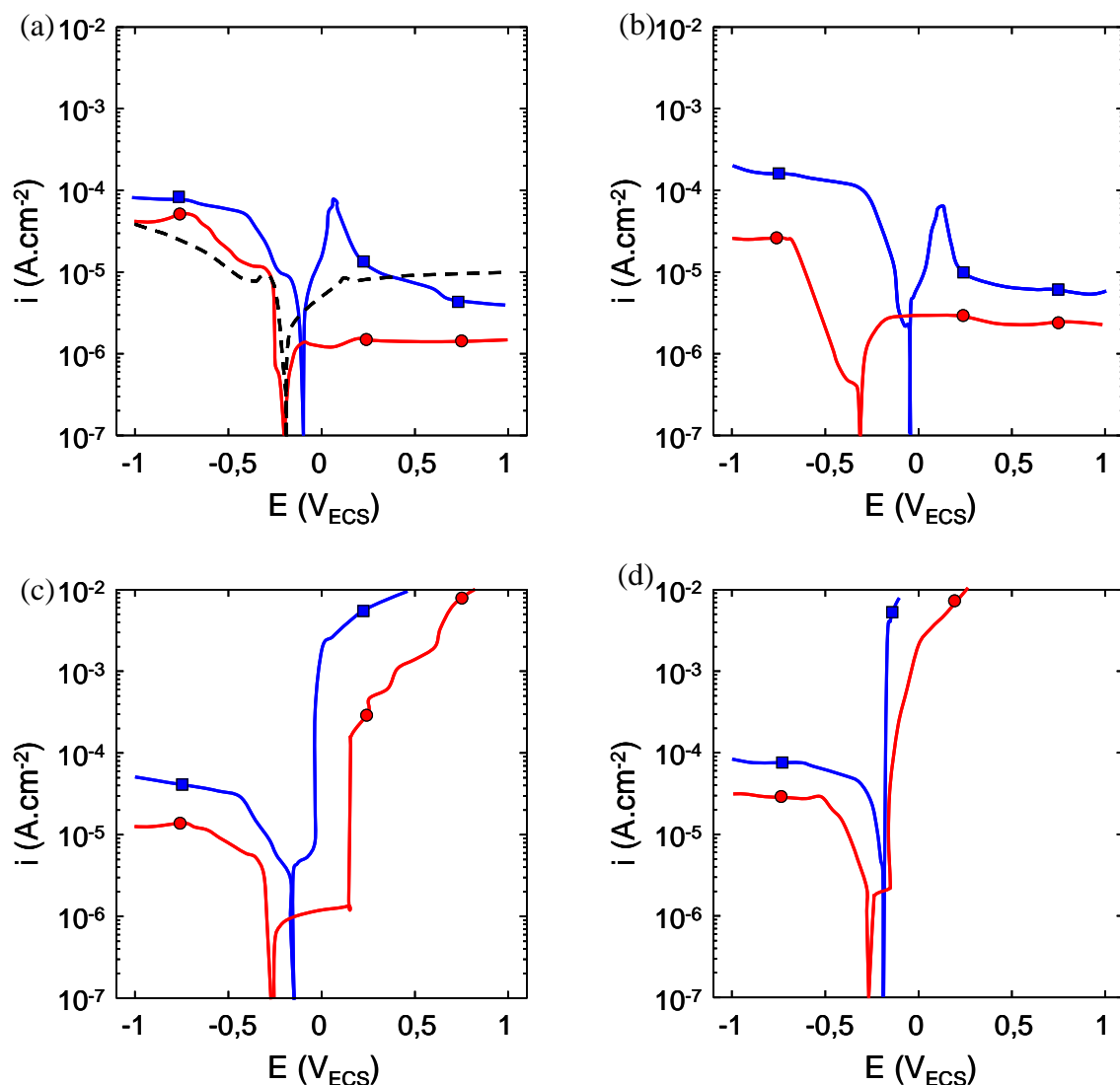


Figure IV-26 : Courbes de polarisation de l'alliage 2024 (---), des alliages modèles Al-Cu (●) et Al-Cu-Mg (■) en milieu Na_2SO_4 0,1 M (a) et des alliages modèles Al-Cu (●) et Al-Cu-Mg (■) en milieu Na_2SO_4 0,1 M + $NaCl$ x M avec $x = 10^{-3}$ (b), 10^{-2} (c), $5 \cdot 10^{-2}$ (d). Vitesse de balayage $v_b = 1$ V/h, température $25^\circ C$.

De la même façon, pour des concentrations fortes en ions chlorures, on observe pour les deux alliages modèles une rupture de la passivité associée à un phénomène de corrosion par piqûres avec un potentiel de germination des piqûres pour l'alliage Al-Cu-Mg toujours

plus cathodique que celui observé pour l'alliage Al-Cu. Par ailleurs, sur la **Figure IV-26(a)** sont superposées les courbes de polarisation de l'alliage 2024 ainsi que celles des alliages Al-Cu et Al-Cu-Mg dans le milieu Na_2SO_4 0,1 M. Il est tout à fait intéressant de remarquer que la branche cathodique de l'alliage 2024 se superpose avec celle de l'alliage Al-Cu alors que la branche anodique de cet alliage se superpose avec celle de l'alliage Al-Cu-Mg. Ainsi, le comportement anodique de l'alliage 2024 semblerait contrôlé par le comportement de la phase S alors que son comportement cathodique serait plutôt analogue à celui de l'alliage Al-Cu.

Blanc *et al.* ont étudié le comportement électrochimique d'alliages similaires [Blanc06]. Les valeurs de courant et de potentiel que les auteurs ont mesurées sur les courbes de polarisation des alliages modèles sont résumées dans le **Tableau IV-8**.

Tableau IV-8 : Valeurs de courant et de potentiel mesurées par Blanc *et al.* pour les alliages Al-Cu-Mg Al-4 %mass.Cu et Al- 50 %mass.Cu- 10 %mass.Mg [Blanc06].

	$i(\text{O}_2)$ (A.cm^{-2})	E_{corr} (V_{ECS})	$i_{\text{passivité}}$ (A.cm^{-2})
Al-4 %mass.Cu	$8 \cdot 10^{-6}$	-0,2	10^{-6}
Al- 50 %mass.Cu- 10 %mass.Mg	$2 \cdot 10^{-4}$	-0,05	10^{-5}

Concernant l'alliage Al-Cu de composition identique à celle de l'alliage étudié ici, le potentiel de corrosion ainsi que le plateau de passivité ont des valeurs similaires. Les valeurs des courants cathodiques mesurés ici pour cet alliage sont supérieures d'une décade aux valeurs observées dans la littérature [Blanc06]. Pour les alliages Al-Cu-Mg, malgré l'écart de composition entre les deux alliages étudiés, les valeurs des plateaux cathodiques et de passivité, ainsi que le potentiel de corrosion sont similaires.

IV.2.2.2 COMPORTEMENT EN CORROSION DU COUPLE D'ALLIAGES MODELES

IV.2.2.2.1 Méthodes stationnaires

La **Figure IV-27** présente le suivi des potentiels libres des alliages modèles Al-Cu et Al-Cu-Mg individuels et couplés physiquement comme schématisé sur la **Figure IV-19**.

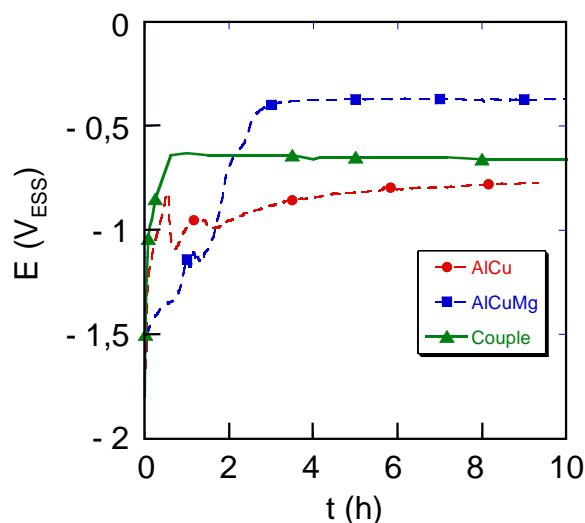


Figure IV-27 : Suivi du potentiel libre des alliages modèles Al-Cu (●), Al-Cu-Mg (■) et du couple des deux alliages modèles Al-Cu et Al-Cu-Mg en milieu Na_2SO_4 10^{-3} M, température 25°C .

On peut observer que, pour les deux alliages, le potentiel libre évolue fortement pendant les premiers temps d'immersion (la première heure pour l'alliage Al-Cu, les deux premières heures pour l'alliage Al-Cu-Mg) pour se stabiliser ensuite à des valeurs proches de -1 V/ESS et -0,5 V/ESS respectivement pour les alliages Al-Cu et Al-Cu-Mg. On note une inversion dans l'ordre des potentiels libres au cours du temps : durant les deux premières heures d'immersion, le potentiel libre de l'alliage Al-Cu-Mg est plus cathodique que celui de l'alliage Al-Cu alors qu'après deux heures d'immersion, l'inverse est observé en accord avec les valeurs relevées précédemment. En ce qui concerne le couple d'alliage, on observe également une brusque augmentation du potentiel libre de -1,8 V/ESS jusqu'à -0,6 V/ESS durant la première heure, le potentiel se stabilisant ensuite à une valeur proche de -0,7 V/ESS. De façon à étudier le comportement du couple d'alliages modèles, des mesures d'impédance électrochimique locale ont été réalisées ; les spectres d'impédance ont été tracés à partir d'une heure d'immersion, quand le potentiel du couple était stable.

IV.2.2.2.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique locale

Les spectres d'impédance électrochimique ont été tracés après différentes durées d'immersion dans la solution de façon à étudier l'évolution du comportement électrochimique du couple. Des spectres locaux ont été acquis sur différentes zones de l'échantillon, c'est-à-dire sur la partie alliage Al-Cu et sur la partie alliage Al-Cu-Mg, de façon à suivre le comportement de chacun des deux alliages impliqués dans le couple et, par comparaison avec

le comportement des deux alliages considérés individuellement, à mettre en évidence le phénomène de couplage galvanique.

La **Figure IV-28** présente deux photographies d'un échantillon de couple d'alliages modèles. La première est une vue générale de l'échantillon au sein de la cellule d'immersion. La deuxième est un agrandissement permettant de repérer les différentes positions (notées x) de la sonde à la surface de l'échantillon pour l'obtention des spectres d'impédance locale. On définit un axe perpendiculaire à l'interface le long duquel la sonde va être déplacée. L'interface entre les deux alliages est désignée comme étant l'origine de cet axe. De manière arbitraire, la partie Al-Cu-Mg du couple est dans les « x » négatifs alors que la partie Al-Cu est dans les « x » positifs.

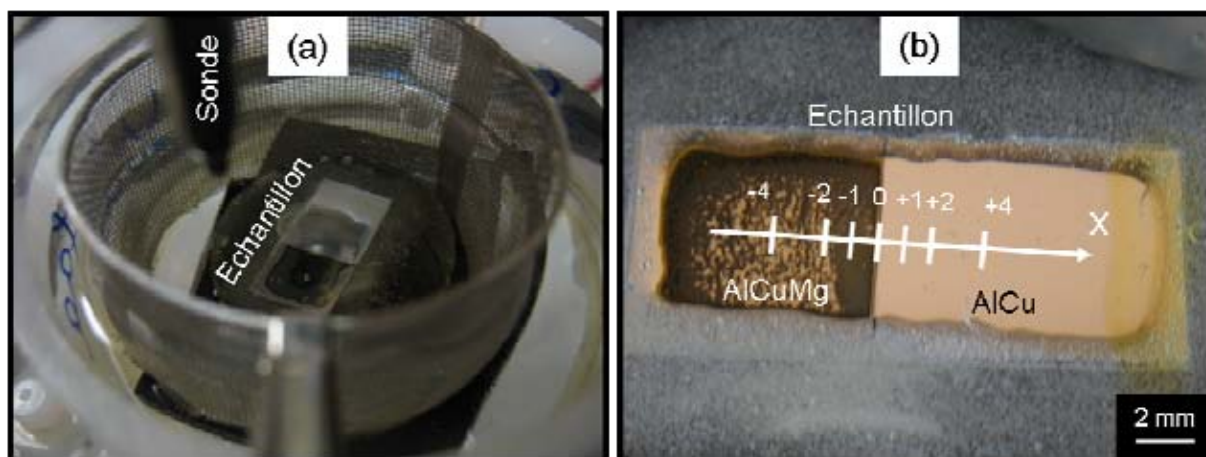


Figure IV-28 : Positionnement de la sonde à la surface du couple Al-Cu-Mg/Al-Cu pour les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique locale. Immersion dans la solution Na_2SO_4 10^{-3} M.

La **Figure IV-29** présente les spectres d'impédance électrochimique locale obtenus sur les parties Al-Cu-Mg (a et b) et Al-Cu (c et d), après 1 h 30 d'immersion dans la solution Na_2SO_4 10^{-3} M. Les spectres sont réalisés avec une gamme de fréquence allant de 3 kHz à 100 mHz. Pour des raisons de lisibilité, les échelles des diagrammes ne sont pas les mêmes. Les **Figure IV-29(b) et (d)** sont les agrandissements sur la partie des hautes fréquences des spectres des **Figure IV-29(a) et (c)**, respectivement de la partie Al-Cu-Mg et Al-Cu du couple. Concernant la partie Al-Cu-Mg, on observe que les spectres sont constitués d'une boucle inductive dans le domaine des hautes fréquences suivie d'une partie capacitive présentant une légère inflexion suggérant l'existence de deux constantes de temps. Ces spectres varient peu avec la position de la sonde si ce n'est au niveau de la boucle inductive

haute fréquence. En effet, la taille de cette boucle est importante pour la position $x = -1$, c'est-à-dire près de l'interface Al-Cu-Mg/Al-Cu, puis diminue lorsque l'on s'éloigne de l'interface. Cette observation est due à un resserrement des lignes de champs de potentiel au niveau de l'interface entre les deux matériaux.

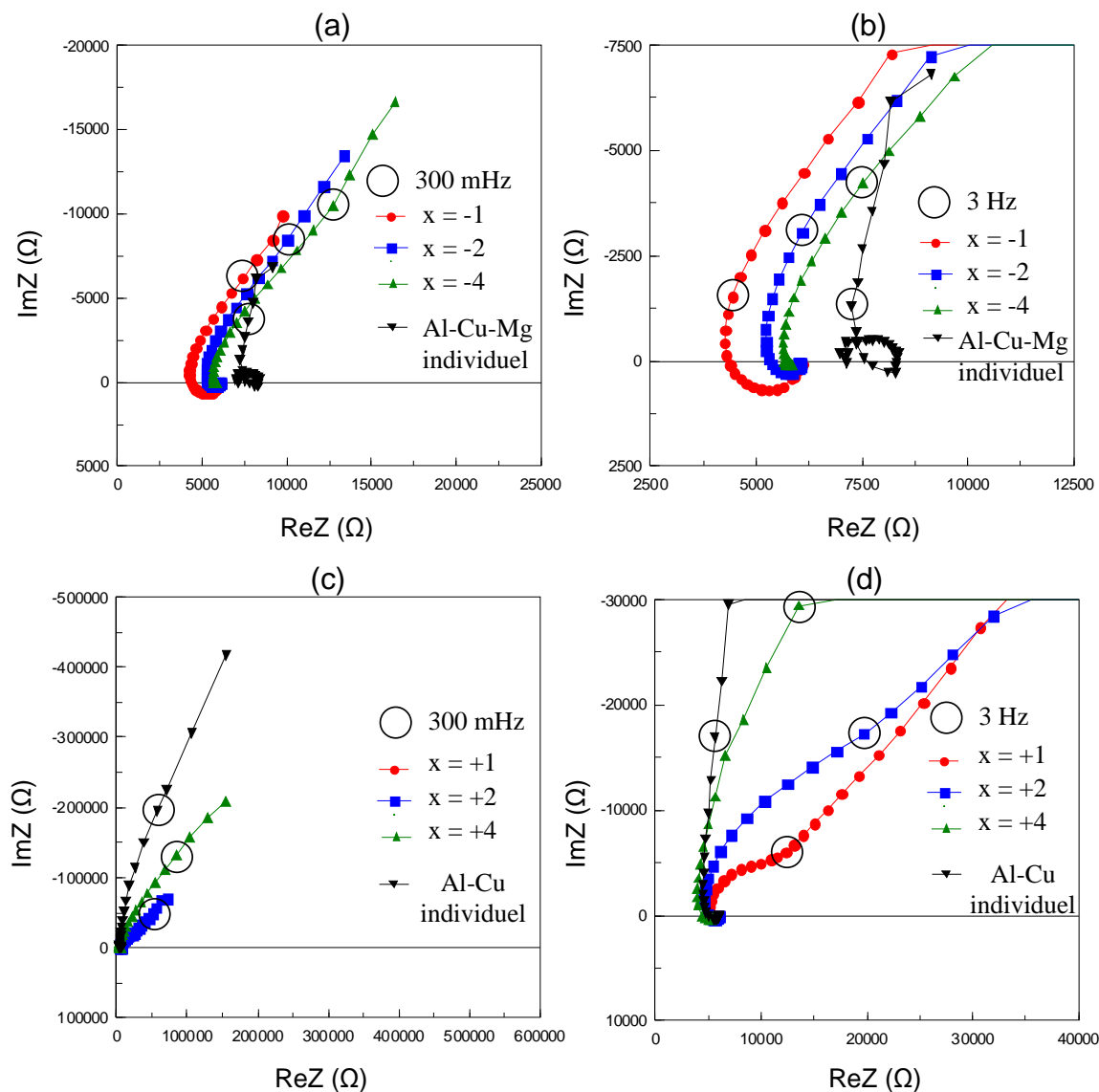


Figure IV-29 : Spectres d'impédance locale en représentation de Nyquist réalisés sur la partie Al-Cu-Mg (a et b) et Al-Cu (c et d) du couple Al-Cu-Mg/Al-Cu après 1 h 30 d'immersion dans la solution Na_2SO_4 10^{-3} M, pour différentes positions de la sonde. Les spectres réalisés sur les alliages individuels après 2 h 30 d'immersion dans la même solution ont été superposés pour comparaison. Gamme de fréquence : 3 kHz – 100 mHz. Agrandissement sur la partie haute fréquence (b et d).

En ce qui concerne la partie Al-Cu, les spectres ne présentent qu'une allure capacitive avec deux constantes de temps. Contrairement au cas des spectres réalisés sur la partie

Al-Cu-Mg, aucune boucle inductive haute fréquence n'est observée pour la partie Al-Cu. Sur cette partie du couple, l'influence de la position de la sonde est beaucoup plus visible. On relève en effet une augmentation de l'impédance lorsque l'on s'éloigne de l'interface. On peut aussi noter que les modules de l'impédance sont plus élevés sur la partie Al-Cu que sur la partie Al-Cu-Mg. Par comparaison, les spectres obtenus sur les alliages Al-Cu et Al-Cu-Mg pris individuellement sont reportés sur la **Figure IV-29**. Ces spectres ont été tracés après 2 h 30 d'immersion (temps nécessaire à la stabilisation du potentiel pour les alliages individuels) dans la même solution. Les résultats montrent que les spectres des alliages individuels ont une forme relativement similaire à ceux réalisés sur les différentes parties du couple. Le spectre d'impédance local de l'alliage Al-Cu-Mg individuel révèle des valeurs d'impédance légèrement plus faibles que sur la partie Al-Cu-Mg du couple. Il faut noter que, avant 2 h 30 d'immersion dans la solution Na_2SO_4 10^{-3} M, le potentiel de l'alliage Al-Cu-Mg augmente de manière importante. Il est devenu plus anodique que celui du couple (**Figure IV-27**). Des observations ont révélé la formation de piqûres durant les premières heures d'immersion, résultat en accord avec les faibles valeurs d'impédance mesurées sur ce matériau. Le spectre de l'alliage Al-Cu individuel est similaire à celui réalisé sur la partie Al-Cu du couple (pour la position $x = -4$, la plus éloignée de l'interface) avec des valeurs d'impédance à peine supérieures. On observe donc que dans le couple on retrouve le comportement de l'alliage Al-Cu individuel loin de l'interface. En revanche, lorsque l'on se rapproche de l'interface, les valeurs du module de l'impédance mesurées sur la partie Al-Cu sont plus faibles. Les différences observées sur les spectres en fonction de la position de la sonde mettent bien en évidence sur l'alliage Al-Cu l'effet du couplage galvanique. Sur la partie Al-Cu-Mg, l'effet du couplage galvanique semble essentiellement se manifester à travers l'évolution de la taille de la boucle inductive haute fréquence.¹⁸¹

De manière à évaluer l'influence du temps d'immersion, des mesures d'impédance locale ont été réalisées pour des temps d'immersion plus longs (8 h). La **Figure IV-30** permet de comparer les spectres réalisés sur les deux parties du couple à 1 h 30 et 8 h d'immersion. Ce spectres d'impédance ont été tracés en représentation de Bode car la grande différence de module d'impédance entre les parties Al-Cu et Al-Cu-Mg ne permet pas une observation aisée en représentation de Nyquist.

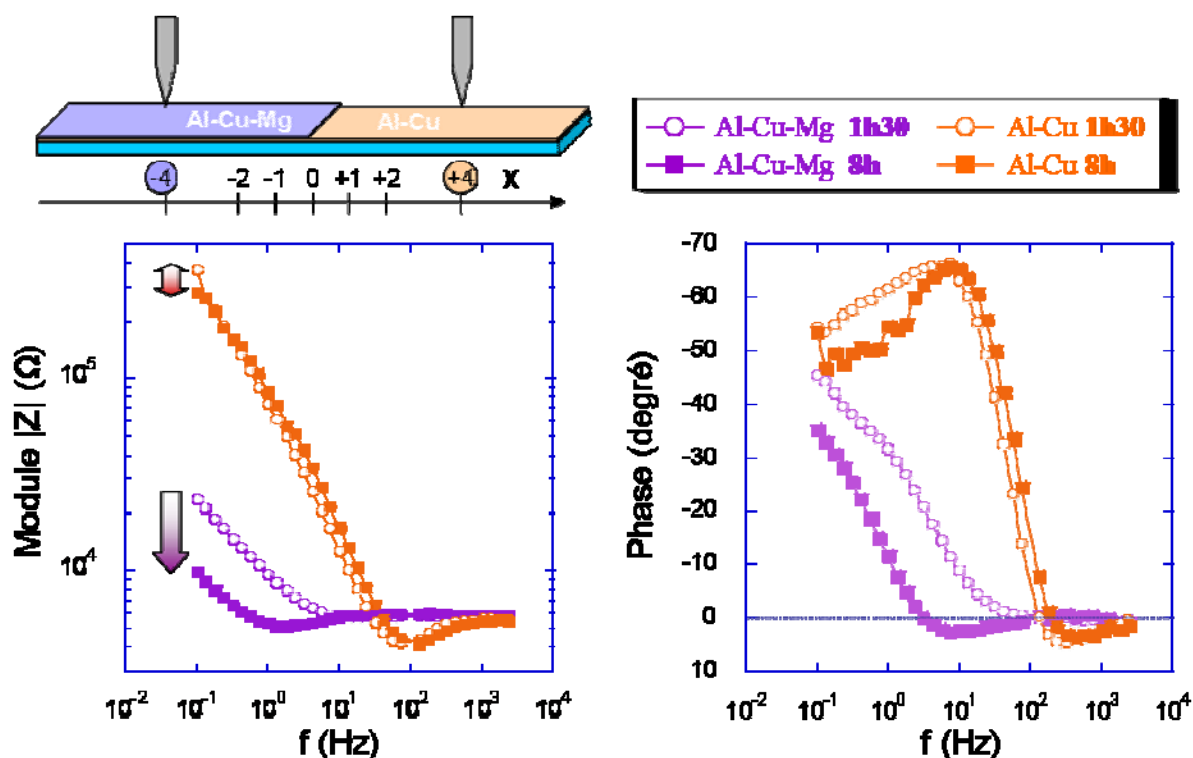


Figure IV-30 : Spectres d'impédance locale en représentation de Bode réalisés sur chaque partie du couple Al-Cu-Mg/Al-Cu après 1 h 30 et 8 h d'immersion dans la solution Na_2SO_4 10^{-3} M.

On retrouve ici que les valeurs du module de l'impédance en basse fréquence sont plus élevées (d'une décade et demie environ) sur la partie Al-Cu que sur la partie Al-Cu-Mg, quelle que soit la durée d'immersion. Les résultats mettent en évidence un comportement capacitif de l'alliage Al-Cu et réactif de la partie Al-Cu-Mg. De plus, aucune influence du temps d'immersion sur les spectres réalisés sur la partie Al-Cu n'est observée. En revanche, sur la partie Al-Cu-Mg, les valeurs d'impédance sont plus faibles à 8 heures qu'à 1 h 30 d'immersion dans la solution Na_2SO_4 10^{-3} M. Aucune passivation de la surface de cet alliage n'est observée et au contraire, de nombreuses piqûres de corrosion peuvent être mises en évidence. Ces résultats peuvent être interprétés en se référant aux courbes de polarisation tracées pour chacun des alliages modèles pris individuellement. Les résultats ont montré qu'en milieu sulfate seul, l'alliage Al-Cu est passif tandis que des piqûres instables ont été observées sur l'alliage Al-Cu-Mg. Lorsque les deux alliages sont couplés, pendant les deux premières heures d'immersion, l'alliage Al-Cu est polarisé cathodiquement tandis que l'alliage Al-Cu-Mg constitue l'anode du système. Des piqûres peuvent donc se former sur l'alliage Al-Cu-Mg ce qui explique les faibles valeurs du module de l'impédance relevées après 1 h 30 sur cet alliage. Au bout de deux heures d'immersion, le potentiel libre de ces

deux matériaux s'inverse. L'alliage Al-Cu devient l'anode du système : il est donc passif vu qu'en milieu sulfate il ne développe aucune corrosion par piqûres. Ceci explique le comportement capacitif mis en évidence sur les spectres d'impédance au bout de 8 h d'immersion. L'alliage Al-Cu-Mg devient la cathode du système mais du fait de la présence de piqûres, le module de l'impédance pour cet alliage reste faible. On peut même supposer que, même si cet alliage devient le site privilégié de la réaction de réduction de l'oxygène, la composante anodique reste non négligeable sur cet alliage avec notamment la formation de nouvelles piqûres. Ceci expliquerait l'abaissement du module de l'impédance de ce matériau au cours du temps d'immersion. Ainsi, globalement, dans le couple, l'alliage Al-Cu reste passif tandis que l'alliage Al-Cu-Mg présente une forte réactivité associée à la formation de piqûres de corrosion. Ces phénomènes de corrosion pourraient s'accompagner de modifications de la chimie de surface de l'alliage expliquant d'ailleurs la variation du potentiellibre au cours du temps. Des observations en microscopie optique et au MEB couplées à des analyses EDS ont donc été réalisées pour caractériser l'endommagement du couple Al-Cu/Al-Cu-Mg et vérifier les hypothèses faites précédemment quant au comportement électrochimique des deux alliages au sein du couple.

IV.2.2.2.3 Observations optiques et analyses chimiques

La **Figure IV-31** présente une micrographie de l'interface du couple, ainsi qu'un agrandissement sur chacune des parties du couple après dix heures d'immersion en solution Na_2SO_4 10^{-3} M. La grande différence du pouvoir réfléchissant des deux parties du couple ne permet pas l'observation conjointe des parties Al-Cu et Al-Cu-Mg. La partie Al-Cu-Mg apparaît fortement corrodée comparativement à la partie Al-Cu. En effet, de nombreuses piqûres de taille relativement homogène (100 μm env.) sont présentes sur l'alliage Al-Cu-Mg, alors que, hormis quelques piqûres de petite taille (10 μm env.) probablement instables, l'alliage Al-Cu apparaît passif. Ces observations sont en parfaite adéquation avec les hypothèses faites précédemment suite à l'analyse couplée des mesures d'impédance locale et des courbes intensité-potentiel tracées sur les alliages individuels.

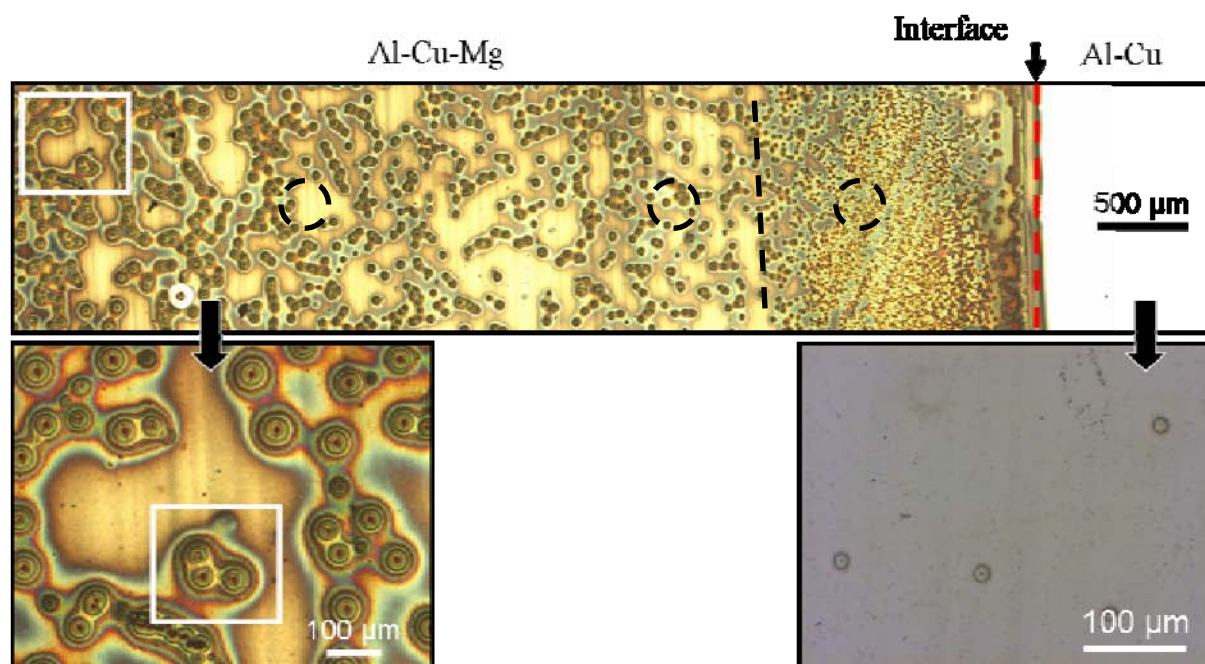


Figure IV-31 : Micrographies optiques du couple d'alliage modèle Al-Cu-Mg/Al-Cu après 10 h d'immersion dans la solution Na_2SO_4 10^{-3} M.

De manière à caractériser plus précisément les phénomènes survenus sur l'alliage Al-Cu-Mg, des analyses chimiques ont été réalisées. La **Figure IV-32** présente une micrographie optique (a) et MEB (b) d'une zone de la partie Al-Cu-Mg présentée sur la **Figure IV-31** ainsi que les spectres EDS (c) réalisés sur l'alliage Al-Cu-Mg après 10 h d'immersion dans la solution Na_2SO_4 10^{-3} M et repérés sur la **Figure IV-32(b)**. Les analyses EDS ont été réalisées avec une tension d'accélération du faisceau d'électrons de 5 keV de manière à diminuer la taille de la poire d'interaction et à localiser aussi au maximum l'analyse chimique au sein de la couche d'alliage.

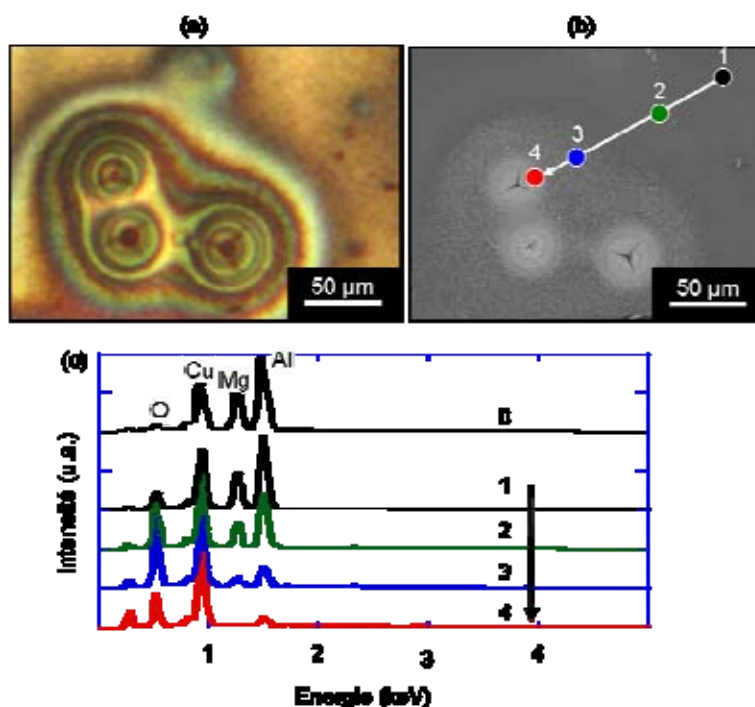


Figure IV-32 : Agrandissement de la zone encadrée sur la **Figure IV-31**. Micrographie optique (a), MEB (b) et analyses EDS (c) réalisées sur la partie Al-Cu-Mg comme repéré sur la figure (b).

Les spectres EDS ont été réalisés à différentes distances d'une des piqûres, depuis la position notée 1, la plus éloignée, jusqu'à la position 4, au niveau de la piqûre. Le spectre noté 0 correspond à une analyse réalisée sur la couche d'alliage Al-Cu-Mg avant immersion. Ce spectre est identique au spectre réalisé sur une particule de phase S de l'alliage 2024 avant immersion (**Figure IV-25**). Le spectre 1 ne met en évidence aucune différence de composition par rapport au spectre 0 : la couche d'alliage n'a pas subi de variation de composition au niveau du pointé 1, loin de la piqûre. Les spectres 2, 3 et 4 révèlent au contraire une évolution progressive de la composition de l'alliage depuis la composition de la phase S vers une composition de teneur quasi exclusive en cuivre et oxygène. En effet, sur le spectre 4, le pic du magnésium est inexistant et le pic de l'aluminium est de très faible intensité. Ces analyses chimiques montrent donc que l'alliage Al-Cu-Mg subit au niveau des piqûres une dissolution préférentielle de l'aluminium et du magnésium conduisant à un fort enrichissement en cuivre. Ce type de comportement est tout à fait en accord avec les phénomènes proposés pour expliquer la réactivité des particules de phase S dans l'alliage 2024. Ainsi, dans les premières heures d'immersion, du fait de la présence de magnésium, l'alliage Al-Cu-Mg présente un potentiel plus cathodique que l'alliage Al-Cu. Dans le couple, malgré le fait qu'il soit polarisé cathodiquement, il est le siège de phénomènes de corrosion localisée qui conduisent à une

dissolution préférentielle du magnésium et de l'aluminium de cet alliage et donc à un fort enrichissement en cuivre. Cette évolution de composition chimique explique l'inversion de potentiel libre observée. Dans le couple, l'alliage Al-Cu devient alors l'anode du système mais reste passif dans ce milieu sulfate. En revanche, on peut supposer que les piqûres continuent de croître sur l'alliage Al-Cu-Mg. On pourra noter que la **Figure IV-31** semble mettre en évidence un endommagement plus sévère de l'alliage Al-Cu-Mg au niveau de l'interface Al-Cu-Mg/Al-Cu. Ces observations peuvent être corrélées aux modifications observées sur les spectres d'impédance acquis pour l'alliage Al-Cu-Mg dans le couple au bout de 1 h 30 d'immersion en milieu sulfate en fonction de la position de la sonde. On rappellera notamment la diminution de la taille de la boucle inductive haute fréquence au fur et à mesure que l'on s'éloigne de l'interface. Ces observations pourraient être un signe du phénomène de couplage galvanique. Ceci est discuté dans la deuxième partie de ce chapitre.

IV.2.3 Conclusion

Le comportement en corrosion de l'alliage modèle Al-Cu-Mg ainsi que celui du couple s'est avéré représentatif des phénomènes de dissolution des particules de phase S de l'alliage commercial. Des zones d'attaques localisées (piqûres instables) sur l'alliage Al-Cu-Mg individuel ou couplé à l'alliage Al-Cu ont pu être caractérisées révélant la dissolution préférentielle du magnésium alors que d'autres zones n'ont subi aucune variation de composition. Les premières heures d'immersion sont prépondérantes pour l'alliage Al-Cu-Mg, et dominées par la réactivité du magnésium. Une fois de plus le facteur d'échelle entre les particules intermétalliques de l'alliage commercial et le système modèle macroscopique ne semble pas limitant.

Conclusions et perspectives

Cette thèse s'est inscrite dans une démarche globale de compréhension du comportement en corrosion des alliages d'aluminium de la série 2000. Les travaux ont porté en particulier sur l'alliage d'aluminium 2024. De nombreux travaux ont démontré le rôle majeur joué par les particules intermétalliques grossières de type Al_2CuMg (phases S) sur le comportement électrochimique de ce matériau, qu'il soit nu ou revêtu. Ainsi, la réactivité de ces intermétalliques grossiers a fait l'objet d'un nombre d'études considérable. Il n'en demeure pas moins qu'il reste un certain nombre de zones d'ombre sur ce sujet. L'objectif de cette thèse était de contribuer à l'étude des phénomènes électrochimiques associés à la réactivité des particules de phase S. Deux voies ont été explorées : l'étude de l'alliage 2024 commercial via la microscopie à force atomique AFM en mode Kelvin et l'analyse du comportement électrochimique de systèmes modèles (alliages modèles déposés en couche mince sur un substrat et couple modèle Al/Mg purs) via des techniques électrochimiques stationnaires et non stationnaires, globales ou locales, associées à des observations en microscopie optique et microscopie électronique à balayage.

La microscopie à force atomique (AFM) en mode Kelvin (KFM) a été utilisée pour étudier le comportement électrochimique des particules Al_2CuMg en suivant très localement l'évolution de la topographie de surface ce qui a permis de mesurer la profondeur de dissolution d'une particule. Les variations de potentiel de surface en fonction du taux de corrosion des particules intermétalliques ont été évaluées sur les mêmes zones, toujours à l'échelle locale. Ces différentes mesures ont été réalisées *ex situ* ; elles ont été couplées à des observations en microscopie électronique à balayage et à des analyses par spectroscopie dispersive en énergie et en spectrométrie de masse des ions secondaires. La robustesse de la démarche expérimentale repose en particulier sur le fait qu'une analyse statistique a été réalisée. Ainsi, les mesures de topographie visant à quantifier la dissolution des particules de phase S et les mesures de potentiel de surface ont concerné plus de 300 particules. D'un point

de vue expérimental, la topographie et le potentiel de surface de plusieurs zones repérées sur des échantillons d'alliage 2024 ont été évalués, avec une résolution submicronique, avant et après immersion des échantillons dans une solution de Na_2SO_4 10^{-1}M + NaCl 10^{-3}M . Les concentrations en ions sulfates et en ions chlorures ont été choisies de manière à la fois à localiser la corrosion sur les particules riches en cuivre (concentration relativement importante en ions sulfates) mais aussi à éviter les phénomènes de corrosion par piqûres de la matrice d'aluminium (faible concentration en ions chlorures).

Cette étude a démontré que la réactivité des particules de phase S au sein de l'alliage 2024, après quelques heures passées à l'air, est fortement hétérogène en termes de cinétique d'initiation de la corrosion, d'un échantillon à l'autre mais aussi au sein d'un même échantillon. Après deux heures d'immersion en solution Na_2SO_4 10^{-1}M et NaCl 10^{-3}M , seules certaines particules sont corrodées. La proportion de particules corrodées n'est pas reproductible d'un échantillon à l'autre. La valeur moyenne de la profondeur de dissolution des particules de phase S a été évaluée via les mesures de topographie de surface réalisées sur une cinquantaine de particules par échantillon. Des profondeurs moyennes (par échantillon) allant de 200 à 400 nm ont été calculées avec des écarts-types de l'ordre de 150 nm. Au sein d'un même échantillon, des écarts sur la profondeur de dissolution allant jusqu'à 500 nm d'une particule attaquée à l'autre ont été observés. Cette hétérogénéité de réactivité a été observée malgré l'homogénéité de composition chimique mise en évidence par les analyses EDS réalisées sur un grand nombre de particules. Les résultats ont en effet montré un très faible écart à la stœchiométrie par rapport à la composition chimique attendue pour une particule de phase S (Al_2CuMg) (de l'ordre de 2 %at.) avec un écart-type sur les mesures de 0,5 %at. environ par rapport à la valeur moyenne. Par ailleurs, des variations de réactivité ont été observées au sein d'une même particule : dans certains cas, seule une zone de la particule étudiée s'est dissoute tandis que le reste de la particule n'est pas corrodé. Malgré l'apparente simplicité du système défini par le couplage galvanique entre la phase S et la matrice de l'alliage, les phénomènes à l'échelle submicronique s'avèrent complexes. Il a été démontré qu'une étude statistique était nécessaire pour obtenir des conclusions pertinentes sur les phénomènes de dissolution des particules Al_2CuMg . Les résultats ont montré que :

➤ Toutes les particules qui se sont corrodées présentent initialement (c'est-à-dire avant immersion) une différence de potentiel de surface mesurée par KFM non nulle par rapport à la matrice. De plus, cette différence de potentiel augmente en valeur absolue après immersion. Il a été démontré statistiquement qu'après immersion, plus la profondeur de

dissolution d'une particule est importante, plus la différence de potentiel de surface avec la matrice est grande. On relève cependant une valeur seuil, égale à 250 nm à partir de laquelle la différence de potentiel (en valeur absolue) n'augmente plus. Des analyses EDS ont montré que la dissolution des particules s'accompagne d'un enrichissement en cuivre dans le volume de la particule (volume de la poire d'interaction). De plus, il a été montré que les phénomènes de redépôt du cuivre autour des particules corrodées pouvaient être observés en KFM (paragraphe III-2.2.3.3). La présence de ce redépôt de cuivre, qui a été confirmée par des analyses chimiques d'extrême surface (SIMS), se traduit par une différence significative de potentiel de surface par rapport à la matrice de la zone concernée.

➤ Les particules qui ne se sont pas attaquées au cours de l'immersion ne présentent aucune différence de potentiel avec la matrice après immersion. Des analyses chimiques d'extrême surface ont permis de mettre en évidence la présence d'un film d'oxyde sur ces particules et de quantifier son épaisseur évaluée à la centaine de nanomètres (paragraphe III-2.2.2.2). La différence de composition chimique d'extrême surface entre le film d'oxyde d'une particule non attaquée et celui de la matrice n'est pas suffisamment grande pour être détectée par la mesure de potentiel de surface par KFM. Toutes les particules de phase S ne peuvent donc pas être considérées comme des sites de corrosion en milieu Na_2SO_4 10^{-1} M et NaCl 10^{-3} M.

Ce travail a donc démontré de manière statistique qu'il existe une corrélation entre la profondeur de dissolution d'une particule, sa composition chimique et enfin son potentiel de surface, ces trois paramètres étant mesurés très localement sur une particule. Ainsi, le potentiel de surface s'est avéré être un paramètre significatif de l'avancement de la corrosion des particules de phase S. De fait, la microscopie à force atomique couplée au mode KFM est un outil très bien adapté pour suivre la dissolution de ces particules. L'étude réalisée en mettant en œuvre cette technique a permis de valider et de compléter les mécanismes proposés dans la littérature pour expliquer la dissolution des particules intermétalliques de phase S.

Depuis les premières utilisations des techniques basées sur la sonde de Kelvin en corrosion, celles-ci se sont révélées être un outil puissant pour caractériser les phénomènes de corrosion sous un film fin d'électrolyte ou sous un revêtement organique. Il a été montré qu'il était possible de corréler le potentiel de surface des particules intermétalliques mesuré par KFM à leur potentiel de corrosion. La résolution submicronique de cette technique a donc,

depuis ces travaux, considérablement ouvert les champs du possible et ainsi multiplier le nombre de travaux de recherches concernant la caractérisation du potentiel de surface et la dissolution de particules intermétalliques de nombreux alliages. Ce potentiel, mesuré *ex situ*, la plupart du temps sur des échantillons fraîchement polis, est considéré comme représentatif du couplage galvanique des particules avec la matrice des alliages étudiés.

Les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse ont démontré, via une étude statistique, que les conclusions que l'on pouvait extraire du suivi de ces potentiels de surface mesurés *ex situ* étaient en bonne adéquation avec les conclusions déduites de mesures électrochimiques en solution, qui seront rappelées juste après. Une question de fond se pose donc : quel est véritablement le sens de cette mesure de potentiel KFM ? Une réflexion sur le sens de cette mesure a été ébauchée. La notion de travail de sortie d'un métal, définie dans le vide, peut être étendue à un système à l'air. Le système métal/air peut être rapproché d'un système métal/électrolyte où l'électrolyte est représenté par la couche d'eau adsorbée à la surface du métal. Une opposition entre les échelles de potentiels électrochimiques et des travaux de sortie a été observée. Des mesures ont alors été réalisées sur un couple Al/Cu. Il a été observé que le cuivre dont le potentiel d'électrode standard est supérieur au potentiel de l'aluminium révèle un travail de sortie à l'air ou potentiel de surface inférieur à celui de l'aluminium. Il semble donc exister une réelle possibilité d'interprétation du comportement électrochimique d'un matériau et notamment d'identification de sa tendance à la corrosion en analysant les valeurs de potentiel de surface obtenues par l'analyse par AFM en mode KFM. Toutefois, cette corrélation n'est pas triviale et mérite d'être vérifiée chaque fois qu'un nouveau système est étudié. Appuyer cette démarche par une approche statistique constitue une façon complémentaire de consolider les résultats obtenus.

Les phénomènes de dissolution des particules intermétalliques grossières et le couplage galvanique entre ces particules et la matrice adjacente ont été également étudiés en travaillant sur des systèmes modèles.

Dans un premier temps, la première étape du mécanisme de dissolution des particules de phase S, proposé au chapitre 3, a été simulée. Un couple modèle aluminium pur / magnésium pur a été étudié : il s'agit d'un cylindre creux d'aluminium pur dans lequel un barreau de magnésium pur a été inséré de façon à avoir un contact physique entre les deux matériaux. L'équation de Laplace a été résolue par la méthode des éléments finis de façon à

décrire les distributions de potentiel et de courant à la surface de ce couple. Ce modèle de calcul, a permis de caractériser le comportement en corrosion de ce système. La simulation numérique du système macroscopique Al / Mg a pu être validée par des observations en microscopie optique et électronique, par des mesures d'impédance électrochimique mais aussi par l'étude de l'alliage 2024 à l'échelle submicronique, réalisée au chapitre 3. L'interface entre le magnésium et l'aluminium est particulièrement réactive. Le magnésium présente tout de même des attaques de corrosion localisée en dehors de l'interface. Ce phénomène est comparable au cas des particules de phase S de l'alliage 2024 qui peuvent se corroder depuis leur centre et pas uniquement au niveau de leur interface avec la matrice. Les phénomènes de dissolution de l'aluminium observés à proximité de l'interface ont été attribués à une forte augmentation du pH de la solution, conséquence de la corrosion du magnésium. Par analogie, il est envisageable de penser que la matrice d'aluminium adjacente aux particules de phase S peut présenter une forme de dissolution localisée à l'interface particule / matrice en raison de la forte dissolution du magnésium contenu dans les particules et de l'alcalinisation résultante du milieu. Par la suite, du fait de la dissolution préférentielle du magnésium, les particules s'enrichissent en cuivre et s'ennoblissent. Le couplage galvanique entre ces particules enrichies en cuivre et la matrice adjacente ne fait alors que renforcer la dissolution de la matrice, qui avait déjà débuté.

Après avoir simulé la première étape du mécanisme de dissolution, il a été envisagé de simuler l'ensemble du phénomène de couplage galvanique entre les particules de phase S et la matrice de l'alliage 2024. Pour cela, des alliages modèles, synthétisés en couche mince par pulvérisation cathodique sur un substrat d'aluminium pur, ont été étudiés de manière individuelle et couplée. Les alliages binaire Al-Cu et ternaire Al-Cu-Mg, représentatifs en termes de composition, respectivement de la matrice d'aluminium et des particules de phase S-Al₂CuMg se sont révélés représentatifs du comportement en corrosion de chacune de ces deux phases métallurgiques. Lors du tracé des courbes intensité-potentiel dans des milieux contenant des ions sulfates avec ou sans ions chlorures (Na₂SO₄ 10⁻¹ M et NaCl en concentrations différentes), il a été observé que les densités de courant anodiques et cathodiques mesurées sur l'alliage Al-Cu-Mg sont environ dix fois plus élevées que sur l'alliage Al-Cu, et cela quel que soit le milieu étudié. Ces différences ont été attribuées à la forte teneur en cuivre de l'alliage Al-Cu-Mg. Le courant de réduction de l'oxygène est en effet plus important sur le cuivre que sur l'aluminium, ce qui augmente donc la sensibilité de l'alliage Al-Cu-Mg à la corrosion par piqûres en raison de la présence des ions sulfates. A

titre de remarque d'ailleurs, un pic de courant anodique a été observé, en milieu faiblement concentré en ions chlorures, sur les courbes de polarisation de l'alliage Al-Cu-Mg ; ce pic de courant a été attribué à la formation de piqûres instables en relation avec la forte teneur en cuivre de l'alliage. D'autre part, les branches anodiques de l'alliage Al-Cu-Mg et de l'alliage 2024 sont tout à fait similaires. Le comportement anodique de l'alliage 2024 est donc largement déterminé par celui des particules de phase S. Le couplage entre particules de phase S et matrice d'aluminium dans l'alliage 2024 a ensuite été simulé en préparant un couple modèle par dépôts successifs des deux alliages modèles précédents sur le même substrat d'aluminium pur. L'étude de ce système, par spectroscopie d'impédance électrochimique locale, en milieu Na_2SO_4 10^{-3}M a démontré le comportement capacitif de la partie Al-Cu du couple alors que la partie Al-Cu-Mg est le siège d'une réactivité importante. Alors que la partie Al-Cu demeure dans un état passif au cours d'une immersion prolongée, la partie Al-Cu-Mg présente une corrosion localisée importante. Des phénomènes de dissolution préférentielle du magnésium ont été mis en évidence. Ainsi, l'étude des alliages modèles permet de simuler des phénomènes mis en évidence sur l'alliage 2024 commercial, même si la faible épaisseur de tels systèmes pourrait paraître limitante.

Les systèmes modèles macroscopiques (échelle centimétrique), étudiés par des méthodes électrochimiques stationnaires et transitoires, se sont avérés tout à fait représentatifs des phénomènes submicroniques qui surviennent dans l'alliage 2024 commercial au niveau des particules intermétalliques. Ces phénomènes ont en effet pu être observés et suivis dans leur intégralité de manière *ex situ* par microscopie à force atomique en mode Kelvin (KFM) sur l'alliage commercial. Le phénomène de « dealloying », dissolution à l'échelle atomique d'un ou plusieurs éléments d'alliage, est couramment employé pour expliquer l'enrichissement en cuivre des particules de phase S. Le facteur d'échelle important entre ces deux systèmes, modèle et commercial, n'est cependant pas déterminant quant aux mécanismes observés. Arriver à simuler les phénomènes survenant sur l'alliage 2024 par des systèmes macroscopiques constitue donc un résultat important. Des informations d'ordre électrochimique concernant les mécanismes de corrosion peuvent être obtenues de manière relativement simple par l'étude de systèmes macroscopiques.

Le microscope à force atomique couplé au mode Kelvin (KFM) s'est avéré un outil puissant pour le suivi *ex situ* de la dissolution des particules de phase S de l'alliage 2024. Concernant cet alliage, la mesure de potentiel de surface réalisée par KFM a été corrélée de manière statistique à la teneur en cuivre ainsi qu'à la profondeur de dissolution des particules

de phase S. Cette corrélation est significative pour l'alliage 2024 mais pas triviale et il est important d'en vérifier la pertinence chaque fois que l'étude d'un nouveau système est envisagée. Les phénomènes électrochimiques observés avec cet outil sont en bonne adéquation avec les résultats obtenus via des mesures électrochimiques. Pour compléter ces travaux, il serait intéressant de pouvoir corréler les mesures réalisées par KFM à celles obtenues par spectroscopie d'impédance électrochimique locale. Cependant, à l'heure actuelle, quelques limitations existent. L'observation en AFM - KFM de couples massifs tels que le couple Al / Cu, est limitée par la qualité de l'usinage de la pièce déterminant la qualité de l'interface. De plus, pour des observations après immersion, la forte réactivité de telles interfaces rend difficiles les acquisitions AFM. D'un autre côté, la résolution actuelle de la mesure d'impédance locale, de l'ordre du millimètre carré, rend difficile la superposition de cartographies obtenues par l'une et l'autre des techniques. Des recherches visant à améliorer cette résolution sont en cours.

L'observation en AFM - KFM de couples massifs bien que limitée par la qualité de l'interface, a pu être réalisée et constitue un réel outil de compréhension des mesures de potentiel de surface par KFM sur des systèmes couplés ainsi que de l'influence de l'environnement tel que l'humidité, sur de telles mesures. Comme cela a été détaillé dans le chapitre 2 consacré à la présentation des méthodes expérimentales, la mesure de potentiel de surface KFM est faite par rapport au potentiel de surface de la pointe. Dans le cadre de cette étude, seules des cartographies de contraste de potentiel de surface ont été réalisées. Cette démarche a été suivie dans le but de ne pas intégrer d'erreurs induites par d'éventuelles évolutions du potentiel de surface de la pointe entre différentes expériences. Le KFM permet cependant la mesure de travaux de sortie de manière absolue (en référence au travail de sortie de la pointe). Il serait donc possible d'envisager de poursuivre le travail dans cette perspective et donc d'évaluer l'influence de l'immersion sur les valeurs de travaux de sortie. Ceci permettrait donc une meilleure compréhension de la notion de potentiel de surface d'échantillons ayant été immergés et donc de mieux évaluer l'étendue de la corrélation entre le travail de sortie à l'air et le potentiel de corrosion. Enfin, au cours de cette étude, il a été remarqué que les phénomènes de corrosion pouvaient s'initier au niveau de l'interface entre la particule et la matrice mais aussi au sein de la particule elle-même. La réalisation d'expériences d'AFM en cellule liquide et sous contrôle du potentiel de l'échantillon permettrait de mieux comprendre l'initiation de la dissolution des particules intermétalliques des alliages d'aluminium à l'échelle nanométrique.

Bibliographie

- [Alodan98] M. A. ALODAN ET W. H. SMYRL. **Detection of Localized Corrosion of Aluminum Alloys Using Fluorescence Microscopy.** *J. Electrochem. Soc.*, 145(5), 1571, 1998.
- [Bagaryatsky52] Y. BAGARYATSKY. **Charateristics of Natural Aging of Aluminum Alloy.** *Dokl Akad SSSR*, 87, 559, 1952.
- [Bard89] A. J. BARD, F. R. F. FAN, J. KWAK ET O. LEV. **Scanning electrochemical microscopy. Introduction and principles.** *Anal. Chem.*, 61(2), 132, 1989.
- [Baril07] G. BARIL, G. GALICIA, C. DESLOUIS, N. PÉBÈRE, B. TRIBOLLET ET V. VIVIER. **An Impedance Investigation of the Mechanism of Pure Magnesium Corrosion in Sodium Sulfate Solutions.** *J. Electrochem. Soc.*, 154(2), C108, 2007.
- [Battocchi05] D. BATTOCCHI, J. HE, G. P. BIERWAGEN ET D. E. TALLMAN. **Emulation and study of the corrosion behavior of Al alloy 2024-T3 using a wire beam electrode (WBE) in conjunction with scanning vibrating electrode technique (SVET).** *Corros. Sci.* 47(5), 1165, 2005.
- [Bayet97] E. BAYET, F. HUET, M. KEDDAM, K. OGLE ET H. TAKENOUTI. **A Novel Way of Measuring Local Electrochemical Impedance Using A Single Vibrating Probe.** *J. Electrochem. Soc.*, 144(4), L87, 1997.
- [Bayoumi96] M. R. BAYOUMI. **The mechanics and mechanisms of fracture in stress corrosion cracking of aluminium alloys.** *Engineering Fracture Mechanics*, 54(6), 879, 1996.
- [Büchler00] M. BÜCHLER, J. KERIMO, F. GUILLAUME ET W. H. SMYRL. **Fluorescence and Near-Field Scanning Optical Microscopy for Investigating**

-
- Initiation of Localized Corrosion of Al 2024.** *J. Electrochem. Soc.*, 147(10), 3691, 2000.
- [Binnig82] G. BINNIG, H. ROHRER, C. GERBER ET E. WEIBEL. **Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy.** *Phys. Rev. Lett.*, 49(1), 57, 1982.
- [Binnig86] G. BINNIG, C. F. QUATE ET C. GERBER. **Atomic Force Microscope.** *Phys. Rev. Lett.*, 56(9), 930, 1986.
- [Birbilis05] N. BIRBILIS ET R. G. BUCHHEIT. **Electrochemical Characteristics of Intermetallic Phases in Aluminum Alloys.** *J. Electrochem. Soc.*, 152(4), B140, 2005.
- [Blanc97] C. BLANC, B. LAVELLE ET G. MANKOWSKI. **The role of precipitates enriched with copper on the susceptibility to pitting corrosion of the 2024 aluminium alloy.** *Corros. Sci.*, 39(3), 495, 1997.
- [Blanc03] C. BLANC, S. GASTAUD ET G. MANKOWSKI. **Mechanistic Studies of the Corrosion of 2024 Aluminum Alloy in Nitrate Solutions.** *J. Electrochem. Soc.*, 150(8), B396, 2003.
- [Blanc06] C. BLANC, A. FREULON, M.-C. LAFONT, Y. KIHN ET G. MANKOWSKI. **Modelling the corrosion behaviour of Al₂CuMg coarse particles in copper-rich aluminium alloys.** *Corros. Sci.*, 48(11), 3838, 2006.
- [Brooks82] C. R. BROOKS. **Heat-Treatment, Structure and Properties of Nonferrous Alloys.** ASM, Metals Park, OH, p. 121, 1982.
- [Buchheit95] R. G. BUCHHEIT. **A Compilation of Corrosion Potentials Reported for Intermetallic Phases in Aluminum Alloys.** *J. Electrochem. Soc.*, 142(11), 3994, 1995.
- [Buchheit97] R. G. BUCHHEIT, R. P. GRANT, P. F. HLAVA, B. MCKENZIE ET G. L. ZENDER. **Local Dissolution Phenomena Associated with S Phase (Al₂CuMg) Particles in Aluminum Alloy 2024-T3.** *J. Electrochem. Soc.*, 144(8), 2621, 1997.
- [Buchheit99] R. G. BUCHHEIT, L. P. MONTES, M. A. MARTINEZ, J. MICHAEL ET P. F. HLAVA. **The Electrochemical Characteristics of Bulk-Synthesized Al₂CuMg.** *J. Electrochem. Soc.*, 146(12), 4424, 1999.
-

- [Buchheit00] R. G. BUCHHEIT, M. A. MARTINEZ ET L. P. MONTES. **Evidence for Cu Ion Formation by Dissolution and Dealloying the Al₂CuMg Intermetallic Compound in Rotating Ring-Disk Collection Experiments.** *J. Electrochem. Soc.*, 147(1), 119, 2000.
- [Cabral05] A. CABRAL, R. DUARTE, M. MONTEMOR, M. ZHELUDKEVICH ET M. FERREIRA. **Analytical characterisation and corrosion behaviour of bis-[triethoxysilylpropyl]tetrasulphide pre-treated AA2024-T3.** *Corros. Sci.*, 47(3), 869, 2005.
- [Charitidou99] E. CHARITIDOU, G. PAPAPOLYMEROU, G. N. HAIDEMENOPOULOS, N. HASIOTIS ET V. BONTOZOGLU. **Characterization of trapped hydrogen in exfoliation corroded aluminium alloy 2024.** *Scripta Materialia*, 41(12), 1327, 1999.
- [Davoodi05] A. DAVOODI, J. PAN, C. LEYGRAF ET S. NORRGREN. **In Situ Investigation of Localized Corrosion of Aluminum Alloys in Chloride Solution Using Integrated EC-AFM/SECM Techniques.** *Electrochem. Solid-State Lett.*, 8(6), B21, 2005.
- [Davoodi08] A. DAVOODI, J. PAN, C. LEYGRAF ET S. NORRGREN. **The Role of Intermetallic Particles in Localized Corrosion of an Aluminum Alloy Studied by SKPFM and Integrated AFM/SECM.** *J. Electrochem. Soc.*, 155(5), C211, 2008.
- [deLima-Neto08] P. DE LIMA-NETO, J. P. FARIAS, L. F. G. HERCULANO, H. C. DE MIRANDA, W. S. ARAÚJO, J.-B. JORCIN ET N. PÉBÈRE. **Determination of the sensitized zone extension in welded AISI 304 stainless steel using non-destructive electrochemical techniques.** *Corros. Sci.*, 50(4), 1149, 2008.
- [Deltombe56] E. DELTOMBE ET M. POURBAIX. **Comportement électrochimique de l'aluminium, diagrammes d'équilibre tension pH du système Al-H₂O à 25°C.** Rapport technique 42, Cebelcor, 1956.
- [Develay92] R. DEVELAY. **Propriétés de l'aluminium et des alliages d'aluminium corroyés.** Rapport technique, Techniques de l'Ingénieur, M440, 1992.

-
- [Dominget07] A. DOMINGET. **Les techniques dérivées de la microscopie à force atomique pour la caractérisation des interconnexions après polissage mécano-chimique et nettoyage.** Thèse de doctorat, INP Grenoble, 2007.
- [Dubost91] P. DUBOST, B. ET SAINFORT. **Durcissement par précipitation des alliages d'aluminium.** Rapport technique, Techniques de l'Ingénieur, M240, 1991.
- [Dunlop96] H. DUNLOP ET M. BENMALEK. **Role and characterization of surfaces in the aluminium industry.** 9^{ème} Entretien du Centre Jacques Cartier, Ecole Polytechnique de Montréal, 1996.
- [Engstrom92] R. C. ENGSTROM, S. GHAFARI ET H. QU. **Fluorescence imaging of electrode-solution interfacial processes.** *Anal. Chem.*, 64, 2525, 1992.
- [Femenia03] M. FEMENIA, C. CANALIAS, J. PAN ET C. LEYGRAF. **Scanning Kelvin Probe Force Microscopy and Magnetic Force Microscopy for Characterization of Duplex Stainless Steels.** *J. Electrochem. Soc.*, 150(6), B274, 2003.
- [Gaillard06] N. GAILLARD, M. GROS-JEAN, D. MARIOLLE, F. BERTIN ET A. BSIESY. **Method to assess the grain crystallographic orientation with a submicronic spatial resolution using Kelvin probe force microscope.** *Appl. Phys. Lett.*, 89(15), 154101, 2006.
- [Galicia06] G. A. GALICIA. **Etude par spectroscopie d'impédance globale et locale de la corrosion du magnésium et des alliages de magnésium AZ91.** Thèse de doctorat, Université Paris VI, 2006.
- [Garcia-Vergara03] S. GARCIA-VERGARA, P. SKELDON, G. E. THOMPSON, P. BAILEY, T. C. Q. NOAKES, H. HABAZAKI ET K. SHIMIZU. **Morphology of enriched alloy layers in an anodized Al-Cu alloy.** *Appl. Surf. Sci.*, 205(1-4), 121, 2003.
- [Guillaumin99] V. GUILLAUMIN ET G. MANKOWSKI. **Localized corrosion of 2024 T351 aluminium alloy in chloride media.** *Corros. Sci.*, 41(3), 421, 1999.
- [Guillaumin01] V. GUILLAUMIN, P. SCHMUTZ ET G. S. FRANKEL. **Characterization of Corrosion Interfaces by the Scanning Kelvin Probe Force Microscopy Technique.** *J. Electrochem. Soc.*, 148(5), B163, 2001.
-

- [Handbook83] **Handbook of chemistry and physics.** 63rd edition, E78, 1982-1983.
- [He00a] J. HE, V. J. GELLING, D. E. TALLMAN ET G. P. BIERWAGEN. **A Scanning Vibrating Electrode Study of Chromated-Epoxy Primer on Steel and Aluminum.** *J. Electrochem. Soc.*, 147(10), 3661, 2000.
- [He00b] J. HE, V. J. GELLING, D. E. TALLMAN, G. P. BIERWAGEN ET G. G. WALLACE. **Conducting Polymers and Corrosion III. A Scanning Vibrating Electrode Study of Poly(3-octyl pyrrole) on Steel and Aluminum.** *J. Electrochem. Soc.*, 147(10), 3667, 2000.
- [He04] J. HE, D. E. TALLMAN ET G. P. BIERWAGEN. **Conjugated Polymers for Corrosion Control: Scanning Vibrating Electrode Studies of Polypyrrole-Aluminum Alloy Interactions.** *J. Electrochem. Soc.*, 151(12), B644, 2004.
- [Huang07] V. M.-W. HUANG, V. VIVIER, M. E. ORAZEM, N. PÉBÈRE ET B. TRIBOLLET. **The Apparent Constant-Phase-Element Behavior of a Disk Electrode with Faradaic Reactions.** *J. Electrochem. Soc.*, 154(2), C99, 2007.
- [Idrac05] J. IDRAC. **Comportement électrochimique d'alliages modèles binaires Aluminium-Cuivre.** Thèse de doctorat, INP Toulouse, 2005.
- [Idrac07a] J. IDRAC, C. BLANC, Y. KIHN, M. C. LAFONT, G. MANKOWSKI, P. SKELDON ET G. E. THOMPSON. **Electrochemical Behavior of Magnetron-Sputtered Al-Cu Alloy Films in Sulfate Solutions.** *J. Electrochem. Soc.*, 154(6), C286, 2007.
- [Idrac07b] J. IDRAC, G. MANKOWSKI, G. THOMPSON, P. SKELDON, Y. KIHN ET C. BLANC. **Galvanic corrosion of aluminium-copper model alloys.** *Electrochim. Acta*, 52(27), 7626, 2007.
- [Ilevbare04] G. O. ILEVBARÉ, O. SCHNEIDER, R. G. KELLY ET J. R. SCULLY. **In Situ Confocal Laser Scanning Microscopy of AA 2024-T3 Corrosion Metrology.** *J. Electrochem. Soc.*, 151(8), B453, 2004.
- [Jacobs97] H. O. JACOBS, H. F. KNAPP, S. MÜLLER ET A. STEMMER. **Surface potential mapping: A qualitative material contrast in SPM.** *Ultramicroscopy*, 69(1), 39, 1997.

-
- [Jacobs98] H. O. JACOBS, P. LEUCHTMANN, O. J. HOMAN ET A. STEMMER. **Resolution and contrast in Kelvin probe force microscopy.** *J. Appl. Phys.*, 84(3), 1168, 1998.
- [Jacobs99] H. O. JACOBS, H. F. KNAPP ET A. STEMMER. **Practical aspects of Kelvin probe force microscopy.** *Rev. Sci. Instr.*, 70(3), 1756, 1999.
- [Jorcin06] J.-B. JORCIN, E. ARAGON, C. MERLATTI ET N. PÉBÈRE. **Delaminated areas beneath organic coating: A local electrochemical impedance approach.** *Corros. Sci.*, 48(7), 1779, 2006.
- [Jorcin07] J.-B. JORCIN. **Spectroscopie électrochimique locale : caractérisation de la délamination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu.** Thèse de doctorat, INP Toulouse, 2007.
- [Jorcin08] J.-B. JORCIN, C. BLANC, N. PEBERE, B. TRIBOLLET ET V. VIVIER. **Galvanic Coupling Between Pure Copper and Pure Aluminum.** *J. Electrochem. Soc.*, 155(1), C46, 2008.
- [Kelvin98] W. T. L. KELVIN. *Phil. Mag.*, 46, 82, 1898.
- [Knutson03] T. L. KNUTSON, F. GUILLAUME, W.-J. LEE, M. ALHOSHAN ET W. H. SMYRL. **Reactivity of surfaces and imaging with functional NSOM.** *Electrochim. Acta*, 48(20-22), 3229, 2003.
- [Kolics01] A. KOLICS, A. S. BESING ET A. WIECKOWSKI. **Interaction of Chromate Ions with Surface Intermetallics on Aluminum Alloy 2024-T3 in NaCl Solutions.** *J. Electrochem. Soc.*, 148(8), B322, 2001.
- [Kowal96] K. KOWAL, J. DELUCCIA, J. Y. JOSEFOWICZ, C. LAIRD ET G. C. FARRINGTON. **In Situ Atomic Force Microscopy Observations of the Corrosion Behavior of Aluminum-Copper Alloys.** *J. Electrochem. Soc.*, 143(8), 2471, 1996.
- [Krawiec04] H. KRAWIEC, V. VIGNAL ET R. OLTRA. **Use of the electrochemical microcell technique and the SVET for monitoring pitting corrosion at MnS inclusions.** *Electrochem. Commun.*, 6(7), 655, 2004.
- [Krawiec05] H. KRAWIEC, V. VIGNAL, O. HEINTZ, R. OLTRA ET J.-M. OLIVE. **Influence of the Chemical Dissolution of MnS Inclusions on the**
-

- Electrochemical Behavior of Stainless Steels.** *J. Electrochem. Soc.*, 152(7), B213, 2005.
- [Leblanc02] P. LEBLANC ET G. S. FRANKEL. **A Study of Corrosion and Pitting Initiation of AA2024-T3 Using Atomic Force Microscopy.** *J. Electrochem. Soc.*, 149(6), B239, 2002.
- [Lee05] W.-J. LEE, F. GUILLAUME, T. L. KNUTSON ET W. H. SMYRL. **Analysis of Products at Reaction Sites by Fluorescence Microspectroscopy Using the f-NSOM Technique.** *J. Electrochem. Soc.*, 152(3), B111, 2005.
- [Lillard92] R. S. LILLARD, P. J. MORAN ET H. S. ISAACS. **A Novel Method for Generating Quantitative Local Electrochemical Impedance Spectroscopy.** *J. Electrochem. Soc.*, 139(4), 1007, 1992.
- [Liu03] Y. LIU, E. A. SULTAN, E. V. KOROLEVA, P. SKELDON, G. E. THOMPSON, X. ZHOU, K. SHIMIZU ET H. HABAZAKI. **Grain orientation effects on copper enrichment and oxygen generation during anodizing of an Al-1at.%Cu alloy.** *Corros. Sci.*, 45(4), 789, 2003.
- [Liu06] Y. LIU, M. ARENAS, P. SKELDON, G. THOMPSON, P. BAILEY, T. NOAKES, H. HABAZAKI ET K. SHIMIZU. **Anodic behaviour of a model second phase: Al-20at.%Mg-20at.%Cu.** *Corros. Sci.*, 48(5), 1225, 2006.
- [Lohrengel06] M. LOHRENGEL, S. HEIROTH, K. KLUGER, M. PILASKI ET B. WALTHER. **Microimpedance–Localized material analysis.** *Electrochim. Acta*, 51(8-9), 1431, 2006.
- [Lu99] J. LU, E. DELAMARCHE, L. ENG, R. BENNEWITZ, E. MEYER ET H.-J. GUNTHERODT. **Kelvin Probe Force Microscopy on Surfaces: Investigation of the Surface Potential of Self-Assembled Monolayers on Gold.** *Langmuir*, 15(23), 8184, 1999.
- [Mackel93] R. MACKEL, H. BAUMGARTNER ET J. REN. **The scanning Kelvin microscope.** *Rev. Sci. Instr.*, 64(3), 694, 1993.
- [Martin88] Y. MARTIN, D. W. ABRAHAM ET H. K. WICKRAMASINGHE. **High-resolution capacitance measurement and potentiometry by force microscopy.** *Appl. Phys. Lett.*, 52(13), 1103, 1988.

-
- [Martin05] F. MARTIN. **Etude *in situ* par microscopie à force atomique de la corrosion localisée d'un acier inoxydable 304L**. Thèse de doctorat, Université Paris VI, 2005.
- [Mondolfo76a] L. F. MONDOLFO. **Aluminum alloys, Structure and properties**. Butterworths, London, p695, 1976.
- [Mondolfo76b] L. F. MONDOLFO. **Aluminum alloys, Structure and properties**. Butterworths, London, p502, 1976.
- [Muster06] T. H. MUSTER ET A. E. HUGHES. **Applications and Limitations of Scanning Kelvin Probe Force Microscopy for the Surface Analysis of Aluminum Alloys**. *J. Electrochem. Soc.*, 153(11), B474, 2006.
- [Nonnenmacher91] M. NONNENMACHER, M. P. O'BOYLE ET H. K. WICKRAMASINGHE. **Kelvin probe force microscopy**. *Appl. Phys. Lett.*, 58(25), 2921, 1991.
- [Nonnenmacher92] M. NONNENMACHER, M. O'BOYLE ET H. K. WICKRAMASINGHE. **Surface investigations with a Kelvin probe force microscope**. *Ultramicroscopy*, 42-44(Part 1), 268, 1992.
- [Ouisse05] T. OUISSE, M. STARK, F. RODRIGUES-MARTINS, B. BERCU, S. HUANT ET J. CHEVRIER. **Theory of electric force microscopy in the parametric amplification regime**. *Phys. Rev. B*, 71(20), 205404, 2005.
- [Ouisse06] T. OUISSE, F. MARTINS, M. STARK, S. HUANT ET J. CHEVRIER. **Signal amplitude and sensitivity of the Kelvin probe force microscopy**. *Appl. Phys. Lett.*, 88(4), 043102, 2006.
- [Paesler96] M. PAESLER ET P. MOYER. **Near-Fiel Optics: Theory, Instrumentation, and Applications**. John Wiley and Sons, Inc., New York, 1996.
- [Park99] J. O. PARK, C. H. PAIK, Y. H. HUANG ET R. C. ALKIRE. **Influence of Fe-Rich Intermetallic Inclusions on Pit Initiation on Aluminum Alloys in Aerated NaCl**. *J. Electrochem. Soc.*, 146(2), 517, 1999.
- [Pauze08] N. PAUZE. **Fatigue corrosion dans le sens travers court de tôles d'aluminium 2024-T351 présentant des défauts de corrosion localisées**. Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Saint Etienne, 2008.
-

- [Perlitz43] H. PERLITZ ET A. WESTGREN. **The crystal structure of Al_2CuMg .** *Arkiv Kemi Mineral Geol* 16B, 13, 1943.
- [Pohl84] D. W. POHL, W. DENK ET M. LANZ. **Optical stethoscopy: Image recording with resolution $\lambda/20$.** *Appl. Phys. Lett.*, 44(7), 651, 1984.
- [Pourbaix63] M. POURBAIX. **Atlas des équilibres électrochimiques.** Gauthiers-Villas et Cie Ed., Paris, France, 1963.
- [Reboul96] M. REBOUL ET M. H. B. B. WARNER, T.J. **A ten-step mechanism for pitting corrosion of aluminium.** *Materials Science Forum*, 1553, 1996.
- [Reboul05] M. REBOUL. **Corrosion des alliages d'aluminium.** Rapport technique, Techniques de l'ingénieur, COR 325, 2005.
- [Ringer00] S. P. RINGER ET K. HONO. **Microstructural Evolution and Age Hardening in Aluminium Alloys: Atom Probe Field-Ion Microscopy and Transmission Electron Microscopy Studies.** *Materials Characterization*, 44(1-2), 101, 2000.
- [Rohwerder07] M. ROHWERDER ET F. TURCU. **High-resolution Kelvin probe microscopy in corrosion science: Scanning Kelvin probe force microscopy (SKPFM) versus classical scanning Kelvin probe (SKP).** *Electrochim. Acta*, 53(2), 290, 2007.
- [Scamans76] G. SCAMANS, R. ALANI ET P. SWANN. **Pre-exposure embrittlement and stress corrosion failure in Al—Zn—Mg Alloys.** *Corros. Sci.*, 16(7), 443, 1976.
- [Schmutz98a] P. SCHMUTZ ET G. S. FRANKEL. **Characterization of AA2024-T3 by Scanning Kelvin Probe Force Microscopy.** *J. Electrochem. Soc.*, 145(7), 2285, 1998.
- [Schmutz98b] P. SCHMUTZ ET G. S. FRANKEL. **Corrosion Study of AA2024-T3 by Scanning Kelvin Probe Force Microscopy and *In Situ* Atomic Force Microscopy Scratching.** *J. Electrochem. Soc.*, 145(7), 2295, 1998.

-
- [Schneider07] O. SCHNEIDER, G. O. ILEVBAR, R. G. KELLY ET J. R. SCULLY. ***In Situ Confocal Laser Scanning Microscopy of AA2024-T3 Corrosion Metrology***. *J. Electrochem. Soc.*, 154(8), C397, 2007.
- [Seegmiller03] J. C. SEEGMILLER ET D. A. BUTTRY. **A SECM Study of Heterogeneous Redox Activity at AA2024 Surfaces**. *J. Electrochem. Soc.*, 150(9), B413, 2003.
- [Shimizu97] K. SHIMIZU, K. KOBAYASHI, G. E. THOMPSON, P. SKELDON ET G. C. WOOD. **The influence of θ' precipitates on the anodizing behaviour of binary Al-Cu alloys**. *Corros. Sci.*, 39(2), 281, 1997.
- [Silcock61] J. SILCOCK. **The structural ageing characteristics of Al-Cu-Mg alloys**. *J. Inst. Met.*, 89, 203, 1961.
- [Stratmann87] M. STRATMANN. **The investigation of the corrosion properties of metals, covered with adsorbed electrolyte layers—A new experimental technique**. *Corros. Sci.*, 27(8), 869, 1987.
- [Stratmann90a] M. STRATMANN ET H. STRECKEL. **On the atmospheric corrosion of metals which are covered with thin electrolyte layers—I. Verification of the experimental technique**. *Corros. Sci.*, 30(6-7), 681, 1990.
- [Stratmann90b] M. STRATMANN ET H. STRECKEL. **On the atmospheric corrosion of metals which are covered with thin electrolyte layers—II. Experimental results**. *Corros. Sci.*, 30(6-7), 697, 1990.
- [Stratmann90c] M. STRATMANN, H. STRECKEL, K. T. KIM ET S. CROCKETT. **On the atmospheric corrosion of metals which are covered with thin electrolyte layers—III. The measurement of polarisation curves on metal surfaces which are covered by thin electrolyte layers**. *Corros. Sci.*, 30(6-7), 715, 1990.
- [Suter01a] T. SUTER ET R. C. ALKIRE. **Microelectrochemical Studies of Pit Initiation at Single Inclusions in Al 2024-T3**. *J. Electrochem. Soc.*, 148(1), B36, 2001.
- [Suter01b] T. SUTER ET H. BÖHNI. **Microelectrodes for corrosion studies in microsystems**. *Electrochim. Acta*, 47(1-2), 191, 2001.
-

- [Szunerits02] S. SZUNERITS ET D. WALT. **Aluminum Surface Corrosion and the Mechanism of Inhibitors Using pH and Metal Ion Selective Imaging Fiber Bundles.** *Anal. Chem.*, 74(4), 886, 2002.
- [Tanem05] B. S. TANEM, G. SVENNINGSSEN ET J. MARDALLEN. **Relations between sample preparation and SKPFM Volta potential maps on an EN AW-6005 aluminium alloy.** *Corros. Sci.*, 47(6), 1506, 2005.
- [Trasatti74] S. TRASATTI. **The concept of absolute electrode potential an attempt at a calculation.** *J. Electroanal. Chem.*, 52(3), 313, 1974.
- [Trasatti90] S. TRASATTI. **The "absolute" electrode potential—the end of the story.** *Electrochim. Acta*, 35(1), 269, 1990.
- [Trasatti95] S. TRASATTI. **Surface science and electrochemistry: concepts and problems.** *Surf. Sci.*, 335, 1, 1995.
- [Vargel99] C. VARGEL. **Corrosion de l'aluminium.** Dunod, Paris, 1999.
- [Verbrugge06] M. VERBRUGGE. **Galvanic corrosion over a semi-infinite, planar surface.** *Corros. Sci.*, 48(11), 3489, 2006.
- [Vukmirovic02] M. B. VUKMIROVIC, N. DIMITROV ET K. SIERADZKI. **Dealloying and Corrosion of Al Alloy 2024-T3.** *J. Electrochem. Soc.*, 149(9), B428, 2002.
- [Wang05] S. M. WANG, S.C. **Precipitates and intermetallic phases in precipitation hardening Al-Cu-Mg-(Li) based alloy.** *International Materials Reviews*, 50(23), 193, 2005.
- [Warner95] T. J. WARNER, M. P. SCHMIDT, F. SOMMER ET D. BELLOT. **Characterization of corrosion initiation on 2024 aluminium alloy by atomic force microscopy.** *Z. Metallkd.*, 86(7), 494, 1995.
- [Wei98] R. WEI, C.-M. LIAO ET M. GAO. **A transmission electron microscopy study of constituent-particle-induced corrosion in 7075-T6 and 2024-T3 aluminum alloys.** *Metallurgical and Materials Transactions A*, 29(4), 1153, 1998.
- [Wilm11] A. WILM. **Recherche sur la métallurgie physique des alliages d'aluminium-magnésium.** *Métallurgie* 8, p. 225, 1911.

- [Zhang03] W. ZHANG, S. RUAN, D. A. WOLFE ET G. S. FRANKEL. **Statistical model for intergranular corrosion growth kinetics.** *Corros. Sci.*, 45(2), 353, 2003.
- [Zisman32] W. A. ZISMAN. **A new method of measuring contact potential differences in metals.** *Rev. Sci. Instrum.*, 3(7), 367, 1932.
- [Zou97] F. ZOU ET D. THIERRY. **Localized electrochemical impedance spectroscopy for studying the degradation of organic coatings.** *Electrochim. Acta*, 42(20-22), 3293, 1997.

**TITRE : Mécanismes de corrosion localisée de l'alliage d'aluminium 2024.
Apport de la microscopie à force atomique (AFM) couplée au mode Kelvin (KFM)
et des alliages modèles.**

RESUME : L'alliage 2024 (Al-Cu-Mg) est, dans le contexte de l'allègement de structure, encore largement utilisé par l'industrie aéronautique. Sa microstructure le rend sensible à la corrosion localisée (corrosion par piqûres, corrosion feuilletante et intergranulaire). Parmi les paramètres microstructuraux, les particules intermétalliques, et notamment les particules de phase S-Al₂CuMg, sont dans de nombreux cas un facteur d'endommagement. Ce travail de thèse est donc centré sur leur réactivité ainsi que sur l'apport de techniques locales à cette étude.

Dans ce travail, une étude multianalytique a été réalisée. La microscopie à force atomique (AFM pour Atomic Force Microscopy) couplée au mode Kelvin (KFM pour Kelvin Force Microscopy) permettent l'acquisition de la topographie et du potentiel de surface d'un échantillon à l'échelle nanométrique. Le couplage de ces techniques à des analyses chimiques d'extrême surface par SIMS (Secondary Ions Mass Spectroscopy) ainsi que le suivi de la composition des particules lors de leur dissolution (MEB-EDS) ont démontré que l'association AFM-KFM permet le suivi de l'ensemble des phénomènes de dissolution de particules intermétalliques riches en cuivre avec une résolution spatiale de l'ordre de la centaine de nanomètres. En parallèle à ces travaux, l'étude d'alliages et de systèmes modèles par des techniques électrochimiques stationnaires et transitoires telles que la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique Locale (SIEL) a été réalisée. Ce travail a permis de montrer la représentativité de ces systèmes pour étudier les phénomènes de microcouplage galvanique entre particules intermétalliques et matrice de l'alliage commercial 2024. La réactivité du couple aluminium/magnésium a été simulée numériquement par la méthode des éléments finis. Les distributions de courant et de potentiel calculées ont été validées par des observations en microscopie optique et électronique.

MOTS CLEFS : Corrosion, piqûre, intermétalliques, microscopie à force atomique (AFM), microscopie à force Kelvin (KFM), alliages modèles, couplage galvanique

**TITLE: Localized corrosion mechanisms of 2024 aluminium alloy.
Atomic Force Microscopy (AFM) and Kelvin mode (KFM) and model alloy contribution.**

ABSTRACT: 2024 aluminium alloy is often used in aerospace applications in the structure lightening context. Its microstructure makes it very susceptible to localized corrosion (pitting corrosion, exfoliation corrosion and intergranular corrosion). Among the microstructural parameters, intermetallic particles and mainly S-phase (Al₂CuMg) particles are an important damaging factor. This work is focused on their reactivity. The local technique contribution was demonstrated.

In this work a multianalytical study was developed. Kelvin Force Microscopy (KFM, the Kelvin mode of AFM) allows topographical and surface potential maps of the same zone of the sample surface with submicrometric resolution to be obtained. Coupling of this technique with extreme surface chemical analyses (SIMS) and chemical composition of the particle during dissolution (MEB-EDS) allowed interesting results to be obtained. The possibility of KFM to follow dissolution phenomena of copper rich intermetallics was demonstrated. Model systems and alloys were studied by means of stationary and transient electrochemical techniques as Local Electrochemical Impedance Spectroscopy (LEIS). These model systems were shown to be representative of the galvanic coupling between intermetallics and the matrix of 2024 commercial alloy. Aluminium and magnesium model couple reactivity was simulated by finite element method (FEM) calculations. The current and potential distribution calculated was corroborated by optical and electronic microscope observations.

KEYWORDS: Pitting corrosion, intermetallics, AFM, model materials, galvanic coupling