



UNIVERSITE DE BOURGOGNE

UFR Sciences et Techniques, Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne

THESE

Pour obtenir le grade
de Docteur de l'Université de Bourgogne
Discipline : Sciences (spécialité Chimie – Physique)

par

Anh Quang VU

le 17 Décembre 2012

**Etude des mécanismes de corrosion-cicatrisation d'aciers revêtus
par des alliages d'aluminium : sur tranche et en zone confinée -
Approche expérimentale et numérique**

Emmanuel ROCCA	MCF HDR, Université de Lorraine, Nancy	Rapporteur
Kevin OGLE	Professeur, ENSCP, Paris	Rapporteur
Jean-Pierre MILLET	Professeur, INSA Lyon	Examineur
Laurence RICQ	MCF, UTINAM, Besançon	Examineur
Christian ALLELY	Ingénieur, ARCELOR MITTAL	Examineur
Roland OLTRA	Directeur de Recherche CNRS, Dijon	Co-encadrant de thèse
Bruno VUILLEMIN	Professeur, Université de Bourgogne, Dijon	Directeur de thèse

Table des Matières

Introduction	4
Premier Chapitre : Bibliographie	8
I. Revêtements de zinc sur acier	8
I.1. Types de revêtements et applications	8
I.1.1. Electrozingage	8
I.1.2. Galvanisation à chaud	9
I.1.3. Dépôts physiques par PVD	10
I.1.4. Comparaison des différents procédés	11
I.2. Formes de corrosion affectant les revêtements de zinc	12
I.2.1. Corrosion généralisée du revêtement	12
I.2.2. Corrosion galvanique	13
I.2.3. Corrosion sous revêtement organique	14
I.2.4. Corrosion "perforante"	15
II. Revêtements de zinc allié	15
II.1. Procédés industriels et propriétés des dépôts	15
II.2. Propriétés d'anticorrosion des revêtements de zinc allié	16
II.2.1. Eléments d'addition plus nobles que le zinc	16
II.2.2. Eléments d'addition moins nobles que le zinc	16
III. Revêtements en alliage Al-Si	19
III.1. Procédé et propriétés	19
III.2. Résistance à la corrosion humide	20
IV. Simulation numérique du comportement en corrosion	21
IV.1. Contexte	21
IV.2. Cas traités dans le cadre des aciers revêtus	22
V. Bilan	23
Deuxième Chapitre : Techniques Expérimentales	32
I. Echantillons et solutions	32
II. Techniques expérimentales	34
II.1. Tests d'immersion et Microscopie électronique à balayage	34
II.1.1. Tests d'immersion sur les tranches des tôles revêtues	34
II.1.2. Microscopie électronique à balayage	34
II.2. Mesures électrochimiques macroscopiques	35
II.2.1. Courbes de polarisation	35
II.2.2. Mesures du courant de couplage sur bi-électrode	36
II.3. Mesures électrochimiques locales	37
II.3.1. Mesure de la distribution de courant	37
II.3.2. Mesure de la distribution de pH	42
II.3.3. Mesure du pH dans une zone confinée	45
Troisième Chapitre : Corrosion sur tranche des aciers revêtus des alliages à base de l'aluminium	50
I. Introduction	50
II. Corrosion sur tranche des aciers revêtus d'alliages d'aluminium	51
II.1. Conditions expérimentales	51

II.2.	Apport des mesures locales in situ	52
II.2.1.	Revêtements 55% Al-Zn et Al-Si.....	52
II.2.2.	Revêtements Zamak	53
III.	Mesures de profils de pH normaux à la surface	54
III.1.	Mesures de profils de pH à l'aplomb d'une électrode de fer	54
III.2.	Mesures de profils de pH à l'aplomb d'une électrode d'aluminium.....	56
III.3.	Mesures de profils de pH à l'aplomb d'une bi-électrode non couplée.....	58
III.4.	Mesures de profils de pH à l'aplomb d'une bi-électrode couplée.....	61
III.5.	Bilan des mesures de pH locales	63
IV.	Bilan des résultats en condition de corrosion sur tranche	64
V.	Comportement sacrificiel d'un revêtement 55% Al-Zn	66
VI.	Comportement sacrificiel d'un revêtement AlSi.....	90

Quatrième Chapitre : Mesure et simulation du pH pour des conditions proches

des essais de corrosion perforante sur acier	108
I. Introduction	108
II. Description générale des modèles	109
II.1. Couplage entre une zone confinée active et une zone externe aérée	112
II.2. Modèle 2D adapté à la géométrie de la cellule d'essai (mesure du pH par microélectrode à membrane liquide sélective).....	114
III. Approche expérimentale et simulation numérique d'une étape de la corrosion perforante	115
IV. Bilan	132
Conclusions	134
Glossaire	138
Table des Illustrations	140
Annexe A : Corrosion sur tranche de l'acier revêtu des alliages ZnAlMg	148
A.1. Revêtement ZnAl ₄ Mg ₃	148
A.2. Revêtement ZnAl ₁₁ Mg ₃	155
A.3. Bilan	163
Annexe B : Simulation numérique de la corrosion générale de l'acier non revêtu	164
B.1. Corrosion générale en l'absence de confinement	165
B.2. Influence de la présence d'une zone confinée inerte sur la corrosion générale d'une électrode en fer.....	170
B.3. Résultats et Discussion.....	172
B.3.1. Modèle en 1D ou 2D sur la corrosion générale.....	172
B.3.2. Modèle en 2D de la corrosion générale couplée avec une zone confinée inerte	175
B.4. Bilan	176

Introduction

La production de tôles d'acier revêtues de zinc (aciers galvanisés) constitue actuellement un secteur économique important compte tenu de leur utilisation dans le domaine de l'automobile. Bien que ces revêtements confèrent à l'acier une très bonne protection contre la corrosion (protection cathodique), le groupe ARCELOR Mittal s'oriente depuis quelques années vers le développement de nouveaux revêtements. Les raisons de ce choix sont liées non seulement à la nécessité d'accroître la résistance à la corrosion de l'acier à certaines formes de corrosion localisées, telle que la corrosion sur tranche ou la corrosion sous revêtement polymère, mais aussi à la nécessité de faire appel à des procédés de dépôts conformes aux exigences environnementales. Enfin, la raréfaction des métaux, résultant de la demande croissante des pays émergents, pourrait entraîner une très forte augmentation du prix du zinc. C'est la raison pour laquelle les recherches réalisées au centre ARCELOR RESEARCH de Maizières-lès-Metz s'orientent vers la mise au point de revêtements sacrificiels de zinc allié (zinc-magnésium, zinc-aluminium, ...) mais aussi vers des solutions sans zinc. Dans ces derniers cas, on envisage de développer des revêtements d'alliage à base d'aluminium (AlZn, AlSi,..). Si ces solutions semblent, a priori, être bénéfiques sur certaines formes de corrosion, telles que la corrosion perforante (en zone confinée), elles montrent des performances en deçà des traitements conventionnels à base de zinc pour d'autres formes de corrosion, telles que la corrosion dite «cosmétique» (sous revêtement polymère).

L'influence des propriétés physico-chimiques des revêtements d'alliages d'aluminium (épaisseur, composition, microstructure,...) sera étudiée au regard de différentes formes de corrosion localisée susceptibles d'apparaître tant sur les produits semi-finis (bobines de tôles pré-revêtues) que sur des produits finis (zones confinées résultant d'assemblages de tôles). Ces formes de corrosion, schématisées dans la Figure 0-1 sont :

- La corrosion sur tranche, où le rapport «surface anodique (revêtement)/surface cathodique (acier)» est défavorable à une protection efficace de l'acier, empêchant donc tout processus de cicatrisation.
- La corrosion dite «cosmétique», qui apparaît sous des revêtements polymères (verniss) déposés sur les tôles revêtues. Ce type de corrosion, initié le plus souvent par un décollement local du polymère, se propage à l'interface métal-polymère.

- La corrosion perforante, résultant d'un confinement de l'électrolyte à la surface du métal (acidification), et donc d'une limitation des échanges avec le milieu extérieur.

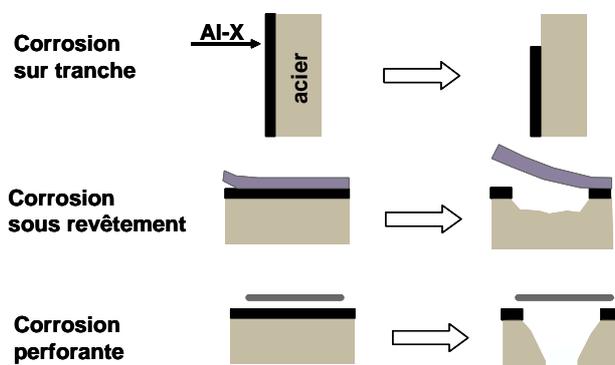


Figure 0-1 : Représentation schématique des types d'endommagement que pourront subir les tôles d'aciers revêtues.

Dans le cadre de cette thèse de doctorat, la corrosion sur tranche et la corrosion perforante ont été étudiées avec les techniques expérimentales développées au sein de notre laboratoire. Le programme de travail s'est articulé selon deux étapes :

A. Caractérisation électrochimique conventionnelle du comportement des revêtements

L'étude du comportement électrochimique de ces revêtements passera tout d'abord par une approche globale, en faisant appel aux techniques électrochimiques conventionnelles (courbes intensité-potential, tests d'immersion et microscopie électronique à balayage). Dans cette partie on abordera une caractérisation des différentes phases (précipités) pouvant apparaître lors de l'élaboration de ces dépôts. En effet l'utilisation ultérieure de techniques locales in situ nécessite une bonne connaissance préalable de la réactivité électrochimique en relation avec la microstructure du revêtement.

B. Caractérisation électrochimique spécifique à l'échelle locale des mécanismes de corrosion-cicatrisation

Dans un deuxième temps des techniques d'analyses locales in situ développées au cours d'études antérieures seront mises en œuvre. Ces techniques (Scanning Vibrating Electrode

Technique, sonde de pH) permettent de mesurer l'évolution électrochimique (distribution de courant, de pH) du système en situation de corrosion libre, c'est-à-dire en s'affranchissant de toute polarisation de l'échantillon. Pour chaque cas d'endommagement envisagé, les échantillons sont préparés différemment (voir paragraphe I. du deuxième chapitre : Techniques expérimentales).

B1. Corrosion sur tranche

Il suffira de transposer la méthodologie utilisée précédemment dans le cadre de l'étude portant sur ces processus de corrosion des tôles revêtues de zinc à l'étude du comportement de tranches revêtues par des alliages d'aluminium. Une étude systématique de ces tranches en situation de corrosion libre sera réalisée à partir de mesures locales de courants, de potentiels et de pH. Une amélioration de la technique de mesure locale de pH est réalisée en fabriquant une microélectrode de pH dont la pointe de mesure est de l'ordre de 10 μm de diamètre interne (voir II.3.2. du deuxième chapitre consacré aux Techniques expérimentales).

B2. Corrosion perforante

Cette forme de corrosion est, d'un point de vue phénoménologique, relativement proche des cas de corrosion par effet de crevasse, bien que les espaces de confinement soient beaucoup plus importants (de l'ordre de la centaine de micromètres au moins) que nous avons étudiés par ailleurs ⁽¹⁾. L'objectif du travail engagé en fin de thèse sur ce sujet a consisté à évaluer les possibilités de mesure des gradients de pH dans une cavité, assimilable à celle d'un assemblage de type «lapped joint» (défini comme accostage dans l'industrie automobile). Dans la logique des mesures sur tranche, on a testé la capacité de la microélectrode de pH à membrane liquide. Pour aller vers une analyse plus prédictive, enjeu des travaux sur la corrosion par perforation, on a développé un modèle décrivant les interactions entre les processus de transport et de réactions dans la cavité représentant un assemblage soumis à une corrosion perforante. L'objectif n'était pas de modéliser l'ensemble des étapes qui conduisent à la perforation mais de valider, sur une cellule de confinement d'une tôle d'acier non revêtue, les données de sortie du modèle. L'ensemble des résultats tant expérimentaux que ceux issus de la simulation sont présentés principalement au quatrième chapitre.

¹ B. Vuillemin, R. Oltra, R. Cottis, D. Crusset, "Consideration of the formation of solids and gases in steady state modelling of crevice corrosion propagation." *Electrochimica Acta*, 52 (2007) p7570-7576.

Le **Premier Chapitre** de ce mémoire synthétise l'état de l'art sur le développement de revêtements, les formes de corrosion, le couplage Fer-Aluminium et les méthodes expérimentales in situ d'investigation des propriétés d'anticorrosion.

Le **Deuxième Chapitre** présente la préparation des échantillons et des solutions d'essai, les sondes électrochimiques locales et les outils d'analyse utilisés lors de ce projet.

L'ensemble des résultats expérimentaux sur le comportement d'une tranche selon la nature du revêtement est décrit sous forme d'articles publiés ou soumis dans le **Troisième Chapitre**.

Enfin, le **Quatrième Chapitre** permet de présenter la mise en place des outils tant expérimentaux que numériques qui devraient permettre d'aborder, dans le futur, l'approche prédictive des étapes de corrosion par perforation d'un acier galvanisé.

Premier Chapitre : Bibliographie

La première partie de ce chapitre constitue une synthèse sur les revêtements de zinc sur acier : les types de revêtement, leur application ainsi que leurs propriétés vis-à-vis des différentes formes de corrosion susceptibles de les affecter. De façon similaire, les deux parties suivantes présentent les revêtements de zinc alliés puis les revêtements d'aluminium. Enfin, une dernière partie présente la simulation numérique des processus de corrosion affectant les revêtements de zinc (ou zinc allié).

I. Revêtements de zinc sur acier

En raison de son caractère plus réducteur que le fer, le zinc est très souvent utilisé pour la protection anticorrosion des aciers doux ou faiblement alliés. Cette protection prend la forme d'un revêtement de zinc d'épaisseur variable (de quelques micromètres à une centaine de micromètres) selon le secteur industriel concerné et le procédé d'élaboration retenu : électrozingage, galvanisation à chaud, pulvérisation cathodique (PVD – Physic Vapour Deposition).

I.1. Types de revêtements et applications

I.1.1. Electrozingage

a. Procédé d'électrozingage

L'électrozingage consiste à déposer un revêtement de zinc d'une épaisseur de l'ordre de 10 μm par réduction électrochimique d'un sel de zinc (II) en solution aqueuse. On distingue les bains acides ($\text{pH} < 5,5$) et les bains alcalins ($\text{pH} = 13$) où l'on réduit respectivement les ions Zn^{2+} ou ZnO_2^{2-} . Outre l'électrolyte, ce traitement nécessite un procédé d'élaboration dont le choix dépend essentiellement de la géométrie de la pièce à traiter [1]. Les procédés les plus couramment utilisés sont les suivants :

- traitement en vrac («au tonneau») pour des petites pièces,
- traitement unitaire («à l'attache» ou «au bain mort») pour des pièces de plus grandes dimensions,
- traitement en continu («au défilé») pour les tôles, tubes ou fils.

Le procédé comporte plusieurs étapes incluant la préparation de la surface de la tôle (dégraissage et décapage), le dépôt de zinc métallique sur le substrat, et une étape de finition avec une conversion de la surface de la tôle. Les propriétés structurales du revêtement électrolytique dépendent essentiellement de la densité de courant imposée et de la composition de l'électrolytique.

b. Applications

La grande variété des caractéristiques des dépôts obtenus suivant la formulation et les conditions de dépôt rend ce revêtement anticorrosion incontournable dans de nombreuses applications, les plus courantes étant les tôles destinées à l'automobile ou à l'électroménager.

I.1.2. Galvanisation à chaud

a. Procédé de galvanisation à chaud

Ce procédé consiste à plonger le substrat dans un bain de zinc en fusion à une température supérieure à la température de fusion du zinc (420 °C), soit entre 445 et 460 °C pour un bain de zinc classique ou pour un bain Technigalva[®] (bain allié au Ni), ou entre 430 et 440 °C pour un bain Galveco[®] (bain allié au Sn, Ni et Bi) [2,3]. L'épaisseur de dépôt est de l'ordre de 40 micromètres. On ajoute généralement 0,16 à 0,20 % d'Al au bain afin d'améliorer la ductilité et l'adhérence du revêtement. Comme précédemment, plusieurs étapes de préparation de la surface (dégraissage, décapage, fluxage) précèdent la phase de dépôt. Les principales étapes du processus sont schématisées dans la Figure I-1.

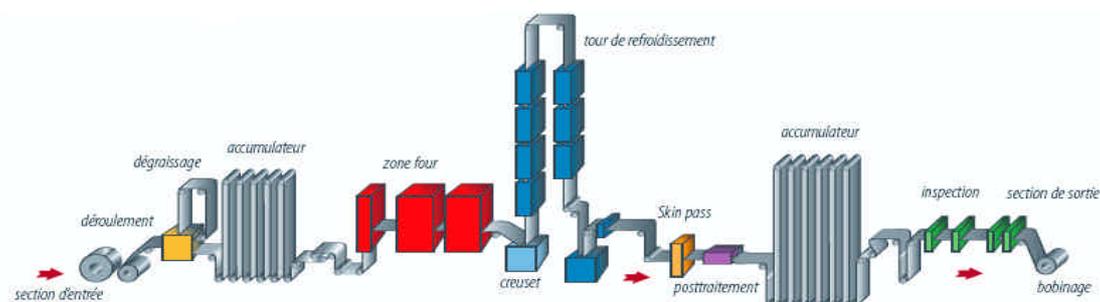


Figure I-1 : Représentation d'une unité de galvanisation à chaud de tôles d'acier (Source : ArcelorMittal).

b. Caractérisation du revêtement obtenu

Lors du traitement de galvanisation d'un acier, l'inter-diffusion entre le zinc et le fer conduit à la formation de composés intermétalliques Fe-Zn. Ainsi pour un bain de zinc pur, on identifie successivement, depuis l'acier, les phases suivantes [2] :

- une phase Γ cubique (FeZn_3 , FeZn_{10} , $\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$) très fine,
- une phase δ_1 hexagonale (FeZn_7),
- une phase ζ (FeZn_{13}) pouvant atteindre 50 % de l'épaisseur du revêtement,
- la phase η hexagonale (Zn).

La présence d'aluminium dans le bain (0,1 à 0,2 %) inhibe la croissance des composés intermétalliques Fe-Zn par formation d'une barrière de Fe_2Al_5 contenant 10 à 15 % de Zn en solution solide. Les alliages Fe-Zn ont une dureté plus élevée que l'acier de base. Lors du procédé, des contraintes internes voire des fissures peuvent apparaître dans les couches d'alliage déposées.

I.1.3. Dépôts physiques par PVD

Plus récemment, un procédé de dépôt sous vide par PVD (Physical Vapor Deposition) a été développé par Arcelor Mittal, permettant la réalisation de revêtements de métaux purs mais aussi (et surtout) d'alliages sur aciers.

La technique PVD apporte des bienfaits car à l'échelle industrielle, elle répond aux exigences environnementales par suppression des bains chimiques et par optimisation de l'épaisseur du revêtement [4-7]. Par ailleurs, en comparaison des procédés usuels, cette technique facilite le contrôle de la composition du revêtement [4,5]. De cette manière, on acquière de nouveaux revêtements plus résistants à la corrosion ainsi que de nouvelles fonctionnalités.

Ce procédé de dépôt nécessite un vide poussé de l'ordre 10^{-5} à 10^{-9} mbar. Avant dépôt, une préparation de la surface est indispensable pour enlever les oxydes et impuretés de surface afin d'avoir une meilleure adhérence. On emploie différentes techniques telles que le bombardement d'ions sous vide [8], la décharge par effet corona [9], le décapage par un

pulvérisateur à magnétron [7] ou le décapage par décharges lumineuses [7]. Une autre solution consiste à réaliser une conversion des contaminants pour former une couche interfaciale permettant d'améliorer l'adhérence du revêtement et la formation d'une couche barrière améliorant la résistance à la corrosion [8].

La microstructure des ces dépôts dépend des techniques utilisées, de la température du substrat, de la pression du gaz,... [10]. En règle générale, on distingue deux morphologies différentes :

- une forme colonnaire [10-13], la porosité de ces revêtements affectant relativement peu ses propriétés d'anticorrosion [11] ;
- une forme fibreuse, plus dense, plus uniforme et présentant une meilleure adhérence [10,12,14].

En terme d'anticorrosion, la technique PVD ne garantit pas de meilleurs résultats que les techniques conventionnelles [15]. Ainsi en brouillard salin, un revêtement de zinc électrozingué de référence (8 micromètres d'épaisseur) présente un meilleur comportement qu'un revêtement de même épaisseur obtenu par PVD. Cependant, dans les mêmes conditions, on observe une amélioration du comportement en corrosion pour un revêtement PVD de Zn-Mn [15].

I.1.4. Comparaison des différents procédés

Les caractéristiques des différents procédés de dépôts de zinc décrits précédemment sont reportées dans le Tableau I-1.

Tableau I-1 : Récapitulatif des caractéristiques des différents procédés de dépôts de zinc.

	Electrozingage	Galvanisation à chaud	PVD
Vitesse de dépôt	0,1 à 1 $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$	10 $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$	0,01 à 0,1 $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$
Epaisseurs courantes	1 à quelques dizaines de μm	Quelques dizaines de μm	Quelques μm
Adhérence du dépôt	Bonne	Très bonne	Bonne
Type de dépôt	Zn essentiellement	Zn et Zn allié	Zn et Zn allié
Traitement des rejets	Physico-chimique	Recyclage du bain	Aucun rejet
Protection anticorrosion	Bonne	Très bonne	Très bonne
Coût	Faible	Elevé	Très élevé

I.2. Formes de corrosion affectant les revêtements de zinc

Ce paragraphe rassemble les principales formes de corrosion susceptibles d'affecter des revêtements de zinc purs déposés sur acier. Ces formes de corrosion, fonctions du domaine d'application ainsi que des conditions environnementales dans lesquelles se trouvent le plus souvent les tôles d'acier zinguées, seront donc aussi susceptibles d'affecter les dépôts de zinc alliés et autres revêtements métalliques sur acier.

I.2.1. Corrosion généralisée du revêtement

Compte tenu de son caractère réducteur, le zinc est un métal qui ne présente pas une grande stabilité thermodynamique. En présence d'agents oxydants, il s'oxyde très rapidement, en Zn (II). En conditions d'immersion, ces ions Zn (II) peuvent se trouver sous forme aqueuse (Zn^{2+}) ou précipiter pour donner avec d'autres espèces chimiques présentes des produits de corrosion peu solubles et ayant un rôle plus ou moins protecteur comme le carbonate, l'hydroxycarbonate, ou l'hydroxyde de zinc. La vitesse de corrosion, une fois cette couche de produits formée, sera fonction de la vitesse de diffusion des espèces réactives telles que l'oxygène au travers de la couche.

En conditions atmosphériques, présentant une alternance de phases sèches et humides, la formation des sels précédemment cités est favorisée compte tenu du rapport «surface / volume d'électrolyte» plus élevé, mais aussi des vitesses de dissolution plus grandes. La compacité des couches de produits de corrosion, liée au pH, à la présence de carbonate, etc., conditionnera la vitesse de corrosion du zinc, et donc la durabilité du revêtement.

La vitesse de corrosion atmosphérique dépendra donc essentiellement de la nature et des propriétés «barrière» des produits de corrosion formés, fonctions elles-mêmes :

- de la pollution atmosphérique (présence de Cl^- , SO_2 , ...),
- de la température,
- des précipitations, de leur fréquence ainsi que du taux d'humidité relatif (%HR),
- de la vitesse du vent.

Les produits de corrosion formés sont analysés le plus souvent par diffraction de rayons X, spectroscopie infra-rouge ou Raman, suite à des tests d'immersion dans différents milieux [16], d'exposition naturelle [17], ou des tests de vieillissement accéléré [18] (enceinte climatique ou brouillard salin). Les composés généralement retrouvés dans les couches de produits de corrosion sont la zincite ZnO , l'hydroxyde de zinc $\text{Zn}(\text{OH})_2$, la simonkolleite $\text{Zn}_5\text{Cl}_2(\text{OH})_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$, l'hydrozincite $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$, $\text{Zn}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6$ et $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$.

I.2.2. Corrosion galvanique

Cette forme de corrosion s'observe quand le zinc forme une pile avec un autre métal. Dans le cas des aciers zingués, cette pile se forme entre le zinc (anode) et le substrat en acier (cathode) sur les zones de défaut du revêtement, à savoir sur la tranche de la tôle ou sur toute autre zone endommagée du revêtement (choc, rayure, ...). Les deux demi-réactions électrochimiques associées aux densités de courant cathodiques et anodiques en milieu aéré sont :



Dans ces conditions, la vitesse de corrosion galvanique est sous contrôle cathodique, donc dépend directement du rapport de surface cathode / anode. On comprend dès lors que le cas de corrosion sur tranche constitue la condition la plus défavorable au revêtement de zinc, compte tenu d'un rapport cathode / anode plus important que celui résultant d'une «blessure» du revêtement.

Les techniques analytiques locales in situ se prêtent particulièrement bien à l'étude des processus de corrosion galvanique affectant les aciers zingués, en raison de la force

électromotrice du couple acier-zinc (de l'ordre de 400 mV) et des courants de couplages résultants. Ainsi, Ogle et al. ont étudié les mécanismes d'autocicatrisation de tranches d'aciers zingué en milieu chloruré au moyen des techniques de microélectrode vibrante à balayage (SVET - scanning vibrating electrode technique), permettant de mesurer la distribution de courant en solution, ainsi qu'au moyen de microélectrodes de pH à balayage [19,20,21]. Simoes et al. ont couplé la technique SVET à la microscopie électrochimique à balayage (SECM – scanning electrochemical microscopy) pour l'étude du comportement électrochimique de bi-électrodes fer-zinc [22]. L'utilisation de microélectrodes de pH et de sondes électrochimiques locales a permis à Tada et al. d'étudier la distribution des hydroxydes et des cations Zn^{2+} en solution à l'aplomb des tranches de couple acier-zinc [23,24]. L'ensemble de ces travaux, réalisés exclusivement en conditions d'immersion, a permis de mettre en évidence le rôle sacrificiel du zinc, ainsi qu'une inhibition de la corrosion du fer résultant du dépôt de produits de corrosion du zinc, et conduisant donc à une autocicatrisation du défaut. Sur la base de ces travaux, le comportement en corrosion galvanique de tôles d'acier zingué a pu cependant être extrapolé en conditions de film mince d'électrolyte, grâce à des techniques de simulation numérique [25].

I.2.3. Corrosion sous revêtement organique

Cette forme de corrosion s'initie à partir d'un défaut sous le revêtement organique (peinture, époxy primaire et finition) où l'acier mis à nu forme une pile avec le revêtement de zinc dans un électrolyte (en immersion par exemple). Au cours du temps, la corrosion évolue d'un mécanisme de protection cathodique de l'acier à un mécanisme de délamination cathodique de la peinture, avec l'anode localisée au centre du défaut et la cathode distribuée sous la peinture à la périphérie du défaut. Des études au moyen de la sonde de Kelvin [22,27,28] ont permis d'étudier ce processus de délamination. Avec l'évolution du processus de corrosion, la distance de couplage entre le zinc et l'acier augmente, et la chute ohmique entre ces deux zones devient telle que la protection cathodique de l'acier n'est plus intégralement assurée. Ces résultats illustrent l'initiation de la délamination de peintures suite au couplage galvanique entre le substrat d'acier et le revêtement, phénomène susceptible de se produire également sur les tranches de tôles peintes. Il convient donc d'avoir à l'esprit que des processus de dégradation de la tôle, autres que la corrosion de l'acier, peuvent s'initier à partir de la corrosion sur la tranche.

I.2.4. Corrosion "perforante"

La corrosion perforante résulte d'un confinement de l'électrolyte à la surface du métal et donc d'une limitation des échanges avec le milieu extérieur. Cette forme de corrosion s'initie par une corrosion générale du revêtement jusqu'à ce que l'acier soit mis à nu et en contact avec l'électrolyte. A cette étape, un couplage galvanique entre l'acier et le revêtement est formé. Dans une telle zone confinée, l'apparition de produits de corrosion perturbe rapidement le couplage galvanique par limitation du transport et, *in fine*, du courant de couplage. Entre autres, « l'évacuation » des protons résultant des réactions d'hydrolyse est fortement limitée, conduisant à une acidification du milieu.

II. Revêtements de zinc allié

Compte tenu des différentes formes de corrosion susceptibles d'affecter les aciers zingués, mais aussi des fluctuations enregistrées sur le prix du zinc au cours de ces dernières années, les aciéristes ont développé de nouveaux revêtements à base de zinc allié à différents métaux. Deux catégories de métaux d'addition ont été envisagées :

- Les éléments plus nobles que le zinc, tels que Ni, Co et Fe permettent d'anoblir le potentiel de corrosion du revêtement et de le rapprocher de celui de l'acier. De cette manière, ils diminuent la vitesse de corrosion du revêtement en situation de couplage galvanique.
- Les éléments moins nobles que le zinc comme Mn, Mg et Al.

II.1. Procédés industriels et propriétés des dépôts

Les procédés par trempage à chaud sont principalement utilisés. Dans le cas de ces alliages, le développement d'une microstructure spécifique, avec formation de phases intermétalliques, risque d'affecter la réactivité du matériau déposé. Le procédé de fabrication est identique à celui détaillé dans le paragraphe I.1.2. Les métaux sont ajoutés dans le bain d'immersion à chaud. La proportion en métaux, la température, la vitesse de refroidissement... sont les principaux facteurs qui influencent la microstructure. Pour certains métaux comme le magnésium, un procédé de dépôt PVD est nécessaire car le magnésium s'oxyde rapidement dans le bain [29-31].

II.2. Propriétés d'anticorrosion des revêtements de zinc allié

II.2.1. Eléments d'addition plus nobles que le zinc

Entre 10 à 15 % en masse de nickel peuvent être ajoutés à la matrice de zinc, sachant qu'au-delà de 18 % de Ni, le revêtement devient plus noble que l'acier [32]. De même, la dissolution préférentielle du revêtement a pour conséquence son anoblissement avec le temps [33]. En revanche, dans le cas d'alliages Fe/Zn, le pourcentage massique en fer peut aller jusqu'à 30 % [32]. Pour le cobalt, les pourcentages massiques sont nettement moins importants, de 1 à 5 % [32,34]. Enfin, l'étain et le chrome ont été également testés [32,35] comme éléments d'alliage au zinc.

Ces alliages montrent le plus souvent une résistance à la corrosion améliorée par rapport à une référence constituée de zinc électrodéposé. Zn/Co (0,6 % en masse) et Zn/Ni (12 % en masse) ont un meilleur comportement en corrosion atmosphérique que Zn et Zn/Fe (0,4 % en masse) [36,37]. La raison serait liée à la couche d'oxyde formée en surface, moins épaisse [37] et se formant plus rapidement [36]; elle comporterait en outre plus d'hydroxyde de zinc que de ZnO, contrairement aux revêtements Zn et Zn/Fe [32,37].

II.2.2. Eléments d'addition moins nobles que le zinc

a. Alliages Zn/Mn

Un mécanisme de protection par un revêtement Zn/Mn (Mn = 6 ou 11 % en masse) lors d'un vieillissement par immersion (solution NaCl 5 % en masse) a été décrit [38]. Il est similaire à celui d'un revêtement Zn/Co; la présence de manganèse favorise la formation d'une couche de simonkolleite protectrice. Dans ce mécanisme, c'est le manganèse qui est dissous préférentiellement par rapport au zinc. 50 à 65 % en masse de Mn dans le revêtement serait un optimum concernant la protection à la corrosion sur la base de tests de brouillard salin [32]. Ici la résistance à la corrosion est présentée comme liée à la formation de l'oxyde de manganèse γ -Mn₂O₃ à la surface de l'alliage. Cet oxyde inhiberait la réduction de l'oxygène.

b. Alliages Zn/Mg

Plusieurs études ont montré un très bon comportement en corrosion d'aciers revêtus de Zn/Mg par procédé PVD [39], ou mixte "procédé conventionnel/PVD" [7,40,41]. Ce bon comportement concerne aussi bien la corrosion de surface que sur tranche, selon différents critères et pour une variété de tests de corrosion. Des auteurs attribuent ce bon comportement à la formation de produits de corrosion protecteurs (simonkolleite), inhibiteurs de la réaction cathodique, et à l'absence de produits de corrosion peu protecteurs (ZnO) [39].

c. Alliages Zn/Al

Parmi les alliages Zn/Al, on peut distinguer les revêtements ayant un faible taux d'aluminium, environ 4,5 % en masse, et ceux ayant un fort taux d'aluminium, allant jusqu'à 55 % en masse. Pour les revêtements Zn/Al (4,5 %), c'est la phase de zinc primaire protectrice qui se corrode préférentiellement [42,43]. En immersion, cette propriété influence le comportement à la corrosion sur tranche ou de surface [43]. Ainsi, plus le nombre de grains de zinc primaire est grand, plus la corrosion est importante en surface du revêtement. Pour la corrosion sur tranche, c'est la taille des grains qui est déterminante. Plus elle est élevée, plus la corrosion, en terme de perte de masse de revêtement, est sévère. Pour les revêtements Zn/Al (55 %), c'est la phase la plus riche en aluminium au sein de la zone interdendritique qui se corrode préférentiellement [44]. Pour cette nuance de revêtement, les produits de corrosion suivants ont été mis en évidence [45] :

- Sulfate hydraté d'aluminium amorphe; après 9 ans d'exposition à une atmosphère industrielle.
- Sulfate hydraté d'aluminium amorphe, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}_2(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ZnO; après 9 ans d'exposition à une atmosphère marine.
- Les produits de corrosion amorphes ont été identifiés comme étant un mélange de Al_2O_3 , SO_3 et ZnO.

Il a été précisé que ces produits de corrosion comblent les zones corrodées et limitent ainsi l'accès de l'électrolyte au revêtement ou au substrat avec par conséquent un effet protecteur [45]. Dans une autre étude, des tôles d'acier galvanisées (Zn/Al 55%) ont été immergées de 2 à 7 jours dans de l'eau désionisée [46] à 20°C; des analyses par DRX ont permis d'identifier le produit de corrosion $\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

d. Alliages Zn/Al/Mg

Au sein d'un revêtement Zn/Al (5 %), l'ajout de magnésium jusqu'à 0,2 % modifie la géométrie de la phase eutectique qui prend une forme de bâtonnets. Au-delà de 0,2 %, une phase eutectique ternaire Zn/Al/Zn₂Mg se forme ; sa quantité augmente avec le taux de magnésium du revêtement.

Plusieurs études japonaises ont montré un bon comportement à la corrosion d'aciers revêtus de Zn avec différents taux de Al et Mg que ce soit en situation de corrosion atmosphérique [47] ou accélérée (test de corrosion cyclique) [29,48]. Quel que soit le vieillissement, le meilleur comportement à la corrosion a été observé avec les nuances de revêtement contenant le plus fort taux de Mg. Sur la base de leurs résultats, les auteurs ont décrit un mécanisme de protection d'un acier revêtu de la nuance Zn/Al6%/Mg3% lors d'un test de corrosion cyclique [29,48]. Aux premiers stades du vieillissement, la simonkolleite recouvre uniformément la surface du revêtement et inhibe la formation de ZnO et Zn₄CO₃(OH)₆.H₂O. Le recouvrement uniforme de la surface par la simonkolleite fait suite à la corrosion préférentielle des phases Zn₂Mg du revêtement; les auteurs précisent que les produits de corrosion sont alors riches en Mg. A plus long terme, la simonkolleite riche en magnésium serait lessivée en raison de sa mauvaise adhérence au revêtement. Cependant, le temps de sa présence, elle permettrait de former des carbonates de zinc aluminium Zn₆Al₂(OH)₁₆CO₃.4H₂O, produits de corrosion stables et protecteurs à plus long terme de la corrosion. Dans ce mécanisme, l'effet bénéfique de la simonkolleite est double : elle favorise la formation d'une couche protectrice de Zn₆Al₂(OH)₁₆CO₃.4H₂O tout en empêchant la formation de ZnO. Pour la corrosion atmosphérique [47], le bénéfice apporté par le magnésium, et dans une moindre mesure par l'aluminium, serait lié à la stabilité qu'ils procurent aux hydroxydes de zinc Zn(OH)₂. La transition de Zn(OH)₂ vers ZnO (poreux et donc peu protecteur) est inhibée. En corollaire, la formation du composé mixte Zn₆Al₂(OH)₁₆CO₃.4H₂O est également vue comme bénéfique pour la protection contre la corrosion.

III. Revêtements en alliage Al-Si

III.1. Procédé et propriétés

Les revêtements en alliage Al-Si (Alusi®) ont été développés par Arcelor Mittal en raison de leurs bonne tenue en corrosion haute température (650-800 °C), et leur bonne réflectivité. Ces propriétés en font un revêtement de choix pour des applications sur les lignes d'échappement de voitures. Par ailleurs cette génération de revêtement répond très bien aux contraintes d'emboutissage à chaud de certaines nuances d'aciers au bore développées par Arcelor Mittal (Usibore®) pour des pièces de structure destinées à l'industrie automobile [49,50].

Ces revêtements sont obtenus par immersion des pièces à traiter dans un bain en fusion contenant environ 90 % d'aluminium et 10 % de silicium. Comme l'indique le diagramme de phases représenté dans la Figure I-2, le revêtement est essentiellement constitué d'une solution solide Al-Si et d'aiguilles de silicium. A ces deux phases s'ajoute une phase ternaire Al-Fe-Si de 4 à 7 micromètres d'épaisseur à l'interface acier-revêtement. L'épaisseur totale du revêtement est généralement comprise entre 10 et 30 micromètres.

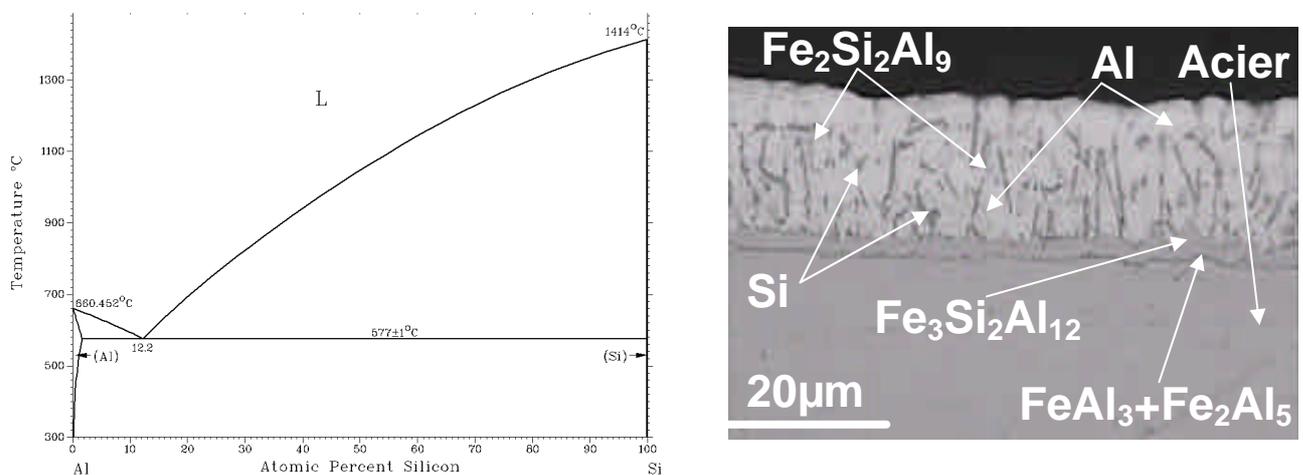


Figure I-2 : Diagramme de phase du système binaire Al-Si et photographie d'un revêtement Al-Si (Alusi®) (Source : Arcelor Mittal).

III.2. Résistance à la corrosion humide

L'aluminium pur a une excellente résistance à la corrosion grâce à la formation d'une couche barrière très mince (quelques nanomètres) et relativement stable d'alumine Al_2O_3 . Pourtant cette couche n'est plus stable et se dissout dans un milieu acide ($\text{pH} < 4$) ou basique ($\text{pH} > 10$) ce qui entraîne une corrosion généralisée dont la vitesse d'attaque est fonction de la composition du milieu. Par exemple, dans une solution d'acide chlorhydrique à 5 %, la vitesse de dissolution de l'aluminium est de 7 mm/an et pourtant cette vitesse est de 0,01 mm/an dans une solution de même concentration d'acide sulfamique à température ambiante.

Pryor et Keir [51,52] ont étudié l'effet de la concentration en oxygène dissous et du pH sur le couplage aluminium-acier dans un milieu chloruré. Pour des pH acides ($\text{pH} < 4$) ou basiques ($\text{pH} > 10$) un courant de couplage stable, indépendant de la concentration en oxygène dissous, est observé. Ce courant résulte de la dissolution de l'aluminium et de la réduction du proton sur l'acier. Dans la gamme de pH intermédiaire, le courant de couplage est contrôlé par la réaction de réduction de l'oxygène dissous sur l'acier. Curieusement l'instabilité du courant dans cette gamme de pH est attribuée par les auteurs à l'épaississement d'un film d'oxyde à la surface de l'acier, la possibilité de corrosion par piqûres de l'aluminium n'étant pas du tout évoquée.

Le caractère sacrificiel de l'aluminium par rapport à l'acier a été aussi confirmé par Kautek en mesurant le courant de couplage entre l'acier et l'aluminium en conditions de couplage en présence de sulfates ($\text{pH} = 4$) ou de chlorures [53].

Les revêtements en alliage Al-Si hypoeutectiques montrent aussi une plus faible résistance à la corrosion en milieu chloruré. Cette plus faible résistance se traduit par un comportement sacrificiel de ces revêtements par rapport au substrat en acier. Ainsi, Panossian et al. ont démontré que les revêtements Al-Si ne protègent les aciers de la corrosion atmosphérique qu'en présence de chlorures [54]. La préparation de ces échantillons, des tests et des observations ont été détaillés dans les références [54,55]. Les seuls produits de corrosion mis en évidence sur les revêtements en alliage Al-Si exposés en milieu naturel (marin et industriel) sont le sulfate et l'hydroxyde d'aluminium, voire exclusivement l'hydroxyde d'aluminium pour des expositions longues (9 ans) en milieu marin [45].

Les revêtements en alliage Al-Si ne sont donc sacrificiels qu'en présence d'ions Cl^- . Par ailleurs, aucune étude ne met en évidence un processus d'autocicatrisation avec ces revêtements dans le cas des aciers revêtus.

IV. Simulation numérique du comportement en corrosion

IV.1. Contexte

La prédiction du comportement en corrosion atmosphérique d'un revêtement sacrificiel sur acier passe le plus souvent par des méthodes d'essais réalisées sur des coupons revêtus. Il peut s'agir de tests de brouillard salin, de corrosion cyclique, ou, plus simplement, d'exposition en atmosphère naturelle. La durée de ces tests, leur représentativité (et donc leur interprétation), leur multiplication (influence des éléments d'alliage, des conditions environnementales, ...) peuvent constituer autant d'obstacles à leur développement.

Si l'utilisation de méthodes électrochimiques conventionnelles (voltampérométrie, spectroscopie d'impédance électrochimiques, ...), voire de techniques locales in situ (SVET, SRET, microélectrodes de pH, ...) permet de bien appréhender les processus de protection mis en jeu en conditions d'immersion, ces techniques s'avèrent impuissantes dans l'étude de processus de corrosion atmosphérique, dans des conditions environnementales relativement agressives.

Ces limites ont conduit, au cours de ces quinze dernières années, à développer des approches modélisatrices en faisant appel à des techniques de simulation numérique. La mise en place d'un modèle prédictif de comportement en corrosion nécessite cependant une parfaite connaissance des mécanismes mis en jeu, et doit donc aussi se baser sur les différentes approches expérimentales décrites ci-dessus.

Ce développement de l'approche modélisatrice des processus de corrosion a été facilité par l'apparition d'outils de simulation aux éléments finis tel que COMSOL Multiphysics[®]. Ce logiciel permet, de façon très modulaire, la résolution d'équations aux dérivées partielles à l'intérieur d'un domaine géométrique. Dans le cas présent, cet outil permet de calculer la distribution du potentiel et des concentrations des différentes espèces chimiques présentes à l'intérieur de ce domaine.

IV.2. Cas traités dans le cadre des aciers revêtus

Au cours d'une étude précédente réalisée au laboratoire en collaboration avec Arcelor Mittal, Thébault et al. ont développé la simulation numérique des processus de corrosion galvanique se déroulant sur des tranches d'aciers zingués en conditions d'immersion [56]. En simulant les distributions de courant et de pH à l'aplomb de la tranche, déterminées expérimentalement au moyen de techniques locales (SVET et microélectrode de pH), ces auteurs ont pu mettre en évidence deux mécanismes de protection du revêtement [21,57] :

- une protection galvanique, en raison du caractère sacrificiel du zinc par rapport à l'acier,
- une protection « chimique » d'autocicatrisation liée à la formation de produits de corrosion du zinc sur l'acier, et conduisant à une inhibition de la réaction cathodique sur l'acier.

D'un point de vue électrique, l'évolution du couplage galvanique a pu être simulée en conditions de film mince d'électrolyte, mettant en évidence la perte de protection liée à l'augmentation de la chute ohmique lorsque l'épaisseur d'électrolyte diminue [25].

Une approche similaire a été développée plus récemment par Deshpande, en vue de simuler le comportement de couples Mg-Fe ou Al-Fe [58], ou Mg-Al-Fe [59] dans des solutions chlorurées. Contrairement à Thébault et al., ces modèles développés en régime instationnaire prennent en compte le remaillage des frontières anodiques, mais pas l'évolution de la composition chimique du milieu. Or, comme nous l'avons vu précédemment, l'activation de l'aluminium dépend énormément des conditions de pH du milieu, qui ne peut pas être uniforme en tout point de la surface en raison des réactions électrochimiques à cette interface.

La corrosion par effet de crevasse des aciers zingués a été simulée par Taxen et al. [60]. Le modèle développé a permis aux auteurs de simuler l'évolution de la composition du milieu ainsi que de la vitesse de corrosion en fonction de la distance à l'intérieur de la cavité. Ce modèle prend en compte la limitation du transport résultant de l'apparition de phases précipitées à l'intérieur de la crevasse.

Enfin, Huang et al. ont simulé la propagation d'un processus de délamination cathodique d'un revêtement polymère déposé à la surface d'un revêtement de zinc, en considérant une porosité, résultant de l'apparition de phases précipitées (produits de corrosion du zinc), fonction du pH dans la zone délaminée [61].

Il faut bien souligner que l'ensemble de ces travaux porte sur des systèmes modèles pour lesquels les revêtements sont toujours assimilés à des métaux purs, et en aucun cas des alliages présentant une microstructure spécifique. Si cette approximation peut être valable dans le cas de revêtements « actifs » (alliages riches en zinc), il en va tout autrement dans le cas de systèmes passifs tels que des alliages d'aluminium.

V. Bilan

Cette revue bibliographique nous permet de faire ressortir un certain nombre de points qu'il nous semble important de résumer :

- Différentes formes de corrosion sont susceptibles d'affecter les aciers revêtus : corrosion atmosphérique, corrosion galvanique (rayure, tranche), corrosion en zone confinée (sous revêtement, perforante,...). Si les revêtements de zinc purs permettent de limiter l'amorçage et la propagation de la plupart de ces différentes formes de corrosion, ils ne sont pas à l'heure actuelle une panacée. En effet les revêtements de zinc allié présentent, dans certaines conditions, de meilleures performances, permettant ainsi d'envisager le développement de revêtements moins épais et contenant moins de zinc.
- Les revêtements riches en aluminium, s'ils présentent une bonne résistance à la corrosion atmosphérique ainsi qu'à la corrosion haute température, ne sont *a priori* pas sacrificiels vis-à-vis de l'acier dans toutes les conditions environnementales.

Les différences de comportement observées entre ces différents revêtements ne peuvent s'expliquer qu'au moyen d'une méthodologie expérimentale adaptée aux différentes formes de corrosion susceptibles de les affecter, telles que des techniques locales in situ dans le cas de processus de corrosion galvanique, ou de crevasse instrumentée dans le cas de corrosion en zone confinée (corrosion dite « perforante »).

Sur la base de ces retours d'expérience, la simulation numérique peut permettre de valider certains mécanismes de corrosion affectant ces revêtements, et devenir dans le futur un outil prédictif, permettant d'optimiser les concentrations en éléments d'alliage et de limiter la multiplication des tests d'exposition.

[1]. M. Depetris-Wery, H.F. Ayedi, Electrozingage, Techniques de l'Ingénieur

[2]. D. Quantin, Galvanisation à chaud - Principe, Techniques de l'Ingénieur

[3]. D. Quantin, Galvanisation à chaud – Procédés, Techniques de l'Ingénieur

[4]. C. Metzner, K. Goedicke, G. Hoetzsch, B. Scheffel, J.-P. Heinss, Electron beam-PVD for enhanced surface properties on metallic strips and sheets, *Surf. Coat. Technol.*, **94-95** (1997) 663-668.

[5]. B. Schuhmacher, K. D. Ehlers, F.-J. Flossdorf, J. Hagler, C. Metzner, B. Scheffel, R. Steffen, Novel coating systems based on PVD steel sheet, *Vakuum in Forschung und Praxis*, **4** (2001) 233-235.

[6]. L. Guzman, G. K. Wolf, G. M. Davis, PVD-IBAD zinc coating development for automotive application, *Surf. Coat. Technol.*, **174-175** (2003) 665-670.

[7]. B. Schuhmacher, Chr. Schwerdt, U. Seyfert, O. Zimmer, Innovative steel strip coatings by means of PVD in a continuous pilot line: process technology and coating development, *International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, San Diego (CA-USA)* (2002).

[8]. S. Schiller, K. Goedicke, F. Milde, G. Höttsch, Large-area pretreatment for physical vapor deposition, *Surf. Coat. Technol.*, **76-77** (1995) 725-733.

[9]. B. Schuhmacher, W. Müschenborn, M. Stratmann, B. Schultrich, C.-P. Klages, M. Krestchmer, U. Seyfert, F. Förster, H.-J. Tiller, Novel coating systems and surface

technologies for continuous processing of sheet, *Advanced Engineering Materials*, **3**, (2001) 681-689.

[10]. M.A. Baker, W. Gissler, S. Klose, M. Trampert, F. Weber, Morphologies and corrosion properties of PVD Zn-Al coatings, *Surf. Coat. Technol.*, **125**, (2000) 207-211.

[11]. D. Sansom, F. Alonso, J.J. Ugarte, F. Zapirain, J.I. Oñate, Zinc coatings on steel produced by ion beam assisted deposition, *Surf. Coat. Technol.*, **84**, (1996) 480-484.

[12]. E. Lugscheider, C. Barimani, C. Wolff, S. Guerreiro, G. Doepper, Comparison of the structure of PVD thin films deposited with different deposition energies, *Surf. Coat. Technol.*, **86-87**, (1996) 177-183.

[13]. C. Charrier, P. Jacquot, E. Denisse, J.P. Millet, H. Mazille, Aluminium and Ti/Al multilayer PVD coatings for enhanced corrosion resistance, *Surf. Coat. Technol.*, **90**, (1997) 29-34.

[14]. K. Lukaszewicz, A. Czyzniewski, W. Kwasny, M. Pancielejko, Structure and mechanical properties of PVD coatings deposited onto the X40CrMoV5-1 hot work tool steel substrate, *Vacuum*, **86**, (2012) 1186-1194.

[15]. R. Münz, G.K. Wolf, L. Guzman, M. Adami, Zinc/manganese multilayer coatings for corrosion protection, *Thin Solid Films*, **459** (2004) 297-302.

[16]. T.E. Graedel, Corrosion mechanisms for zinc exposed to the atmosphere, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, (1989) 193-203.

[17]. I. Odnevall, C. Leygraf, The formation of $Zn_4Cl_2(OH)_4SO_4 \cdot 5H_2O$ in an urban and an industrial atmosphere, *Corros. Sci.*, **36**, (1994) 1551-1567.

[18]. T. Prosek, D. Thierry, C. Taxen and J. Maixner, Effect of cations on corrosion of zinc and carbon steel covered with chloride deposits under atmospheric conditions, *Corros. Sci.*, **49**, (2007) 2676-2693.

- [19]. K. Ogle, V. Baudu, L. Garrigues, X. Philippe, Localized electrochemical methods applied to cut edge corrosion, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, (2000) 3654-3660.
- [20]. K. Ogle, S. Morel and D. Jacquet, Observations of self-healing functions on the cut edge of galvanized steel using SVET and pH microscopy, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, (2006) 1-5.
- [21]. F. Thébault, B. Vuillemin, R. Oltra, K. Ogle, C. Allely, Investigation of self-healing mechanism on galvanized steels cut-edges by coupling SVET and numerical modeling, *Electrochim. Acta*, **53**, (2008) 5226-5234.
- [22]. A.M. Simoes, A.C. Bastos, M.G. Ferreira, Y. Gonzalez-Garcia, S. Gonzalez, R.M. Souto, Use of SVET and SECM to study the galvanic corrosion of an iron-zinc cell, *Corros. Sci.*, **49** (2007) 726-739.
- [23]. E. Tada, K. Sugawara, H. Kaneko, Distribution of pH during galvanic corrosion of a steel, Zn/steel couple, *Electrochim. Acta*, **49** (2004) 1019-1026.
- [24]. E. Tada, S. Satoh, H. Kanedo, The spatial distribution of Zn^{2+} during galvanic corrosion of a Zn/steel couple, *Electrochim. Acta*, **49** (2004) 2279-2285.
- [25]. F. Thébault, B. Vuillemin, R. Oltra, C. Allely, K. Ogle, Modeling bimetallic corrosion under thin electrolyte films, *Corros. Sci.*, **53**, (2011) 201-207.
- [26]. W. Fürbeth, M. Stratmann, The delamination of polymeric coatings from electrogalvanized steel – a mechanistic approach. Part 2: delamination from a defect down to steel, *Corros. Sci.*, **43** (2001) 229-241.
- [27]. M. Stratmann, R. Hausbrand, M. Rohwerder, Novel zinc alloy coatings: tailored semiconducting oxides for improved corrosion protection and adhesion of organic coatings, *13th Asian-Pacific Corrosion Control Conference*, Université d’Osaka (Japon), 16-21 Novembre (2003).

- [28]. G. Klimow, N. Fink, G. Grundmeier, Electrochemical studies of the inhibition of the cathodic delamination of organically coated galvanised steel by thin conversion films, *Electrochim. Acta*, **53** (2007) 1290-1299.
- [29]. T. Tsujimura, A. Komatsu, A. Andoh, Influence of Mg content in coating layer and coating structure on corrosion resistance of hot-dip Zn-Al-Mg alloy coated steel sheet, *5th International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet Galvatech'2001*, (2001) 145-152.
- [30]. R. Hausbrand, M. Rohwerder, M. Stratmann, C. Schwerdt, B. Schuhmacher, G. Grundmeier, Model study on the corrosion of magnesium containing zinc coatings on steel sheet, *5th International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet Galvatech'2001*, (2001) 161-167.
- [31]. Y. Fukui, H. Tanaka, M. Saito, T. Deguchi, Corrosion resistance of Zn-Mg vapor deposited steel sheet, *Nisshin Seiko Giho*, **78**, (1998) 18-27.
- [32]. G.D. Wilcox, D.R. Gabe, Electrodeposited zinc alloy coating, *Corros. Sci.*, **35**, (1993) 1251-1258.
- [33]. K.R. Baldwin, M.J. Robinson, C.J.E. Smith, The corrosion resistance of electrodeposited zinc-nickel alloy coatings, *Corros. Sci.*, **35**, (1993) 1267-1272.
- [34]. N. Boshkov, K. Petrov, D. Kovacheva, S. Vitkova, S. Nemska, Influence of the alloying component on the protective ability of some zinc galvanic coatings, *Electrochim. Acta*, **51**, (2005) 77-84.
- [35]. M.R. El-Sharif, Y. J. Su, C.U. Chisholm, A. Watson, Corrosion resistance of electrodeposited zinc-chromium alloy coatings, *Corros. Sci.*, **35**, (1993) 1259-1265.
- [36]. R. Ramanauska, Structural factor in Zn alloy electrodeposit corrosion, *Applied Surface Science*, **153**, (1999) 53-64.

- [37]. R. Ramanauskas, P. Quintana, P. Bartolo-Pérez, L. Diaz-Ballote, Effect of corrosion products on the atmospheric corrosion of electrodeposited zinc and zinc alloy coatings, *Corrosion*, **56**, (2000) 588-597.
- [38]. N. Boshkov, Galvanic Zn-Mn alloys - electrodeposition, phase composition, corrosion behaviour and protective ability, *Surf. Coat. Technol.*, **172**, (2003) 217-226.
- [39]. Y. Fukui, H. Tanaka, M. Saito, T. Deguchi, Corrosion resistance of Zn-Mg vapor deposited steel sheet, *Nisshin Seiko Giho*, **78**, (1998) 18-27.
- [40]. N.C. Hosking, M.A. Ström, P.H. Shipway, C.D. Rudd, Corrosion resistance of zinc-magnesium coated steel, *Corros. Sci.*, **49**, (2007) 3669-3695.
- [41]. T. Koll, K. Ullrich, J. Faderl, J. Hagler, B. Schuhmacher, A. Spalek, Properties and potential applications of novel ZnMg alloy coatings on steel sheet, *Stahl und Eisen / Revue de Métallurgie*, **8**, (2004) 11-16.
- [42]. D.J. Penney, J.H. Sullivan, D.A. Worsley, The influence of metallic coating thickness on the corrosion properties of Zn-Al alloy galvanised coatings, *Corrosion Management*, (2005) 13-18.
- [43]. J. Elvins, J. A. Spittle, D. A. Worsley, Microstructural changes in zinc aluminium alloy galvanising as a function of processing parameters and their influence on corrosion, *Corros. Sci.*, **47**, (2005), 2740-2759.
- [44]. A. Ramus Moreira, Z. Panossian, P.L. Camargo, M. Ferreira Moreira, I.C. da Silva, J.E. Ribeiro de Carvalho, Zn/55Al coating microstructure and corrosion mechanism, *Corros. Sci.*, **48**, (2006) 564-576.
- [45]. J.J. Friel, Atmospheric corrosion products on Al, Zn and AlZn metallic coatings, *Corrosion*, **42**, (1986) 422-426.

- [46]. I. Odnevall Wallinder, W. He, P.-E. Augustsson, C. Leygraf, Characterization of black rust staining of unpassivated 55% Al-Zn alloy coatings. Effect of temperature, pH and wet storage, *Corros.Sci.*, **41** (1999) 2229.
- [47]. F. Yoshizaki, T. Shimizu, Y. Miyoshi, A. Andoh, Atmospheric corrosion resistance of hot-dip Zn- 6% Al - 3% Mg alloy coated steel sheets, *Galvatech '04 Conference Proceedings*, (2004) 1025-1034.
- [48]. A. Komatsu, H. Izutani, T. Tsujimura, A. Andoh, T. Kittaka, Corrosion resistance and protection mechanisms of hot-dip Zn-Al-Mg alloy coated steel sheet under accelerated corrosion environment, *Tetsu-to-Hagane*, **86**, (2000) 36-43.
- [49]. A. M. A. Mohamed, A. M. Samuel, F. H. Samuel, H. W. Doty, Influence of additives on the microstructure and tensile properties of near-eutectic Al-10.8%Si cast alloy, *Materials and Design*, **30** (2009) 3943-3957.
- [50]. Sumanth Shankar, Yancy W. Riddle, Makhoul M. Makhoul, Nucleation mechanism of the eutectic phases in aluminum-silicon hypoeutectic alloys, *Acta Mater.*, **52** (2004) 4447-4460.
- [51]. M.J. Pryor, D.S. Keir, Galvanic corrosion. I. Current flow and polarization characteristics of the aluminum-steel and zinc-steel couples in sodium chloride solution, *J. Electrochem. Soc.*, **104**, (1957) 269-275.
- [52]. M. J. Pryor and D. S. Keir, Galvanic corrosion - II Effects of pH and dissolved oxygen concentration on the aluminium-steel couple, *J. Electrochem. Soc.*, **105** (1958) 629-635.
- [53]. Wolfgang Kautek, The galvanic corrosion of steel coatings: Aluminium in comparison to Cadmium and Zinc, *Corros. Sci.*, **28**, (1988) 173-199.
- [54]. Z. Panossian, L. Mariaca, M. Morcillo, S. Flores, J. Rocha, J.J. Pena, F. Herrera, F. Corvo, M. Sanchez, O.T. Rincon, G. Priddybailo, J. Simancas, Steel cathodic protection afforded by zinc, aluminium and zinc/aluminium alloy coatings in the atmosphere, *Surf. Coat. Technol.*, **190** (2005) 244-248.

- [55]. O. de Rincon, A. Rincon, M. Sanchez, N. Romero, O. Salas, R. Delgado, B. Lopez, J. Uruchurtu, M. Marroco, Zephir Panosian, Evaluating Zn, Al and Al-Zn coatings on carbon steel in a special atmosphere, *Construction and building materials*, **23** (2009) 1465-1471
- [56]. F. Thébault, Influence des éléments d'addition dans les nouveaux procédés de revêtements sur les mécanismes de protection des aciers zingués, Doctorat Chimie Physique Dijon (Université de Bourgogne), (2008).
- [57]. F. Thébault, B. Vuillemin, R. Oltra, C. Allely, K. Ogle, Protective mechanisms occurring on Zinc coated steel cut-edges in immersion conditions, *Electrochim. Acta*, **56**, (2011) 8347-8357.
- [58]. Kiran B. Deshpande, Validated numerical modelling of galvanic corrosion for couples: Magnesium alloy (AE44)–mild steel and AE44–aluminium alloy (AA6063) in brine solution, *Corros. Sci.*, **52**, (2010) 3514-3522.
- [59]. Kiran B. Deshpande, Effect of Aluminium spacer on galvanic corrosion between Magnesium and mild steel using numerical model and SVET experiments, *Corros. Sci.*, **62**, (2012) 184-191.
- [60]. C. Taxen, D. Persson, Zinc corrosion in a crevice, *Proceedings of the COMSOL Conference 2008 Hancover*.
- [61]. Mei-Wen Huang, C. Allely, K. Ogle, Mark E. Orazem, A mathematical model for cathodic delamination of coated metal including a kinetic pH-porosity relationship, *J. Electrochem. Soc.*, **155**, (2008) c279-c292.

Deuxième Chapitre : Techniques Expérimentales

I. Echantillons et solutions

Des solutions de chlorure de sodium et de sulfate de sodium 0,1 M ont été utilisées pour tous les essais en immersion. Le pH de ces solutions, de l'ordre de 5,5, a parfois été ajusté à 7 au moyen d'une solution concentrée d'hydroxyde de sodium. Cet ajustement a été réalisé afin de mettre en évidence une éventuelle acidification aux temps courts à l'aplomb de la surface d'aluminium dans des situations de couplage avec l'acier.

Au cours de cette étude nous avons travaillé sur des échantillons d'aciers revêtus et sur des électrodes modèles de type bi-électrodes. L'ensemble des échantillons utilisés est récapitulé dans les Tableau II-1 et II-2

Les tôles d'aciers revêtus sont découpées en coupons de 15×30 mm. Lorsque ces échantillons sont utilisés pour des tests sur tranche, une des deux faces est polie afin d'enlever le revêtement et de limiter le couplage galvanique à une seule interface. Ces coupons sont ensuite enrobés verticalement dans un mélange d'une résine araldite AY 103-1 et d'un durcisseur HY 991 ou HY 956 (Huntsman®). Le protocole de polissage utilisé est celui préconisé par le centre de recherche d'ArcelorMittal à Maizières-lès-Metz : Après enrobage, les échantillons sont polis sur papiers émeris jusqu'au grade 4000 puis sur feutres diamantés jusqu'au grade $1 \mu\text{m}$. Entre les quatre dernières étapes de polissage, les échantillons sont nettoyés aux ultrasons dans l'éthanol. Une attention particulière est portée au sens de polissage, perpendiculairement à la tranche, et du revêtement vers l'acier afin de limiter les défauts de polissage du revêtement et ainsi de favoriser une dissolution homogène de celui-ci. La préparation de l'échantillon se termine par un contrôle au microscope optique de la qualité du polissage.

Dans le cas des caractérisations électrochimiques de la surface du revêtement, les échantillons sont simplement nettoyés avec de l'éthanol.

Enfin des échantillons modèles représentant un couple acier/aluminium (bi-électrodes) ont aussi été utilisés. Dans ce cas la tranche d'une tôle revêtue est remplacée par l'assemblage d'une tôle d'acier et d'une feuille d'aluminium ou de zinc de même surface. La feuille de

zinc, de pureté 99,99 %, provient de Goodfellow. Les feuilles d'aluminium utilisées ont aussi une pureté 99,99 % (alliage 1199), et proviennent de Constellium. Avant enrobage, les échantillons sont recouverts d'une peinture cataphorétique. La distance entre les deux métaux varie de 50 à 900µm. Ces échantillons ont servi pour tous les tests d'immersion en conditions de découplage ou de couplage électrique.

Tableau II-1 : Types d'aciers revêtus utilisés dans ce travail. Les revêtements sont réalisés par galvanisation à chaud au trempé.

Revêtement	Epaisseur d'acier (µm)	Epaisseur du revêtement (µm)	Rapport Acier/Revêtement
Zn	850-860 ou 750	2-16 ou 7,5	53 à 430
Alusi	2000	40	50
Aluzinc-1	2000	10-60	33 à 200
Aluzinc-2	1000	13-22	45 - 77

Tableau II-2 : bi-électrodes utilisés dans ce travail.

Bi-électrodes	Epaisseur d'acier (µm)	Epaisseur du second métal (µm)	Rapport Acier/métal	Distance entre les deux électrodes (µm)
Acier-Zn	2000	101-105	19-20	60 ± 10
Acier-Al-1	1860	102-108	17-18	60 ± 10
Acier-Al-2	2000	1000	2	180 ± 20 ou 400 à 900

II. Techniques expérimentales

II.1. Tests d'immersion et Microscopie électronique à balayage

II.1.1. Tests d'immersion sur les tranches des tôles revêtues

Deux conditions d'immersion ont été utilisées. Dans une première série, les tranches de tôles sont simplement recouvertes d'une couche d'électrolyte de 3 mm d'épaisseur dans la cellule utilisée pour les mesures électrochimiques *in situ* (cf. paragraphes II.3.1.). Les durées d'immersion sont de 40 min (temps courts) ou de 24 h (temps longs) dans les deux milieux.

Une seconde série de tests d'immersion est réalisée avec une cellule à écoulement décrite dans la Figure II-1. Afin de limiter le dépôt de produits de corrosion, cette cellule est disposée verticalement, le substrat en acier étant placé en aval du revêtement. La circulation de l'électrolyte, assurée par une pompe péristaltique, se fait avec une vitesse moyenne de $0,05 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$. Après 24h d'immersion, les échantillons sont sortis et laissés sécher naturellement une journée avant de subir une nouvelle immersion de 24 h.

II.1.2. Microscopie électronique à balayage

Les observations et analyses de la surface des échantillons après immersion dans l'électrolyte ont été réalisées avec un microscope électronique à balayage (MEB) JEOL 6400-F équipé d'une microsonde X à dispersion d'énergie d'Oxford Instruments.

Une fois retirés de la solution, les échantillons sont délicatement nettoyés à l'eau distillée afin d'enlever les produits de corrosion non adhérents et puis séchés avec un flux d'air sec. Avant leur insertion dans la chambre du MEB, une couche mince de noir de carbone est déposée à la surface des échantillons pour assurer la conductivité électrique de la résine.

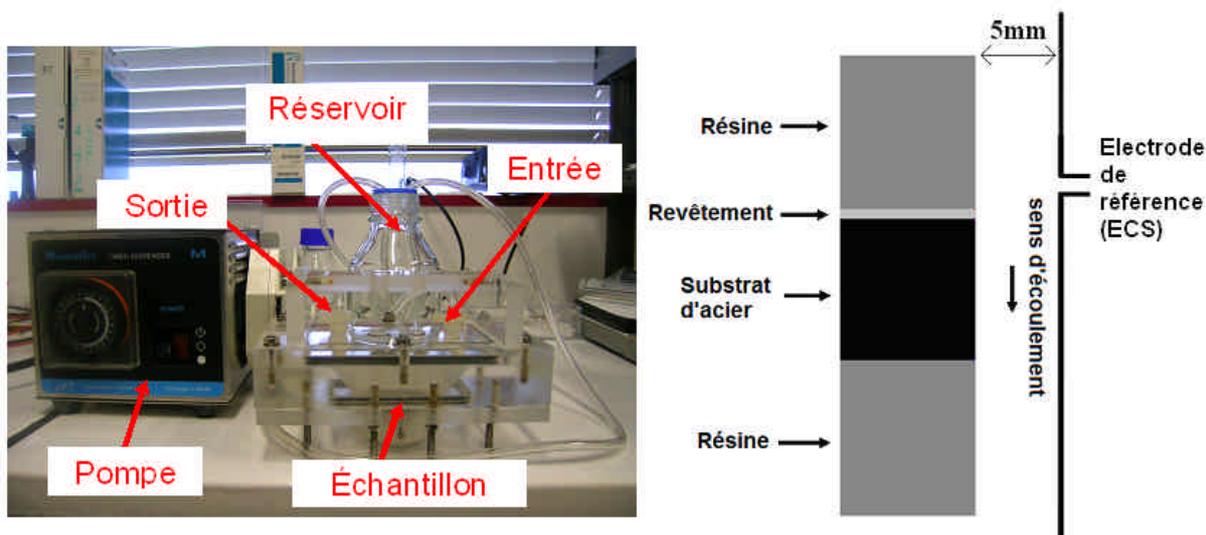


Figure II-1 : Photographie et vue schématique du dispositif expérimental utilisé pour les tests d'immersion en régime d'écoulement.

II.2. Mesures électrochimiques macroscopiques

II.2.1. Courbes de polarisation

La Figure II-2 montre le dispositif expérimental employé pour le tracé des courbes de polarisation. La même cellule électrochimique a été utilisée pour la caractérisation des surfaces de revêtement et des tranches enrobées. Dans les deux cas l'électrode de travail est disposée verticalement. Un fil de platine et une électrode au calomel saturée (ECS) ont été utilisés respectivement comme contre électrode et électrode de référence.

Les courbes de polarisation ont été réalisées avec un Potentiostat-Galvanostat IMP 83 PC T-BC Jaissle couplé avec un Digistant 4462 Burster. L'enregistrement des données a été effectué au moyen d'un multimètre Keithley. L'interface logicielle utilisée est Labview 7.0 de National Instruments. Le potentiel d'abandon E_{ocp} (Open Circuit Potential) a été enregistré pendant 15 min avant et après de tracer des courbes de polarisation. Les courbes de polarisation ont été enregistrées soit à partir de E_{ocp} , cathodiquement ou anodiquement, soit en mode de voltamétrie cyclique avec une vitesse de balayage de 1 mV/s.

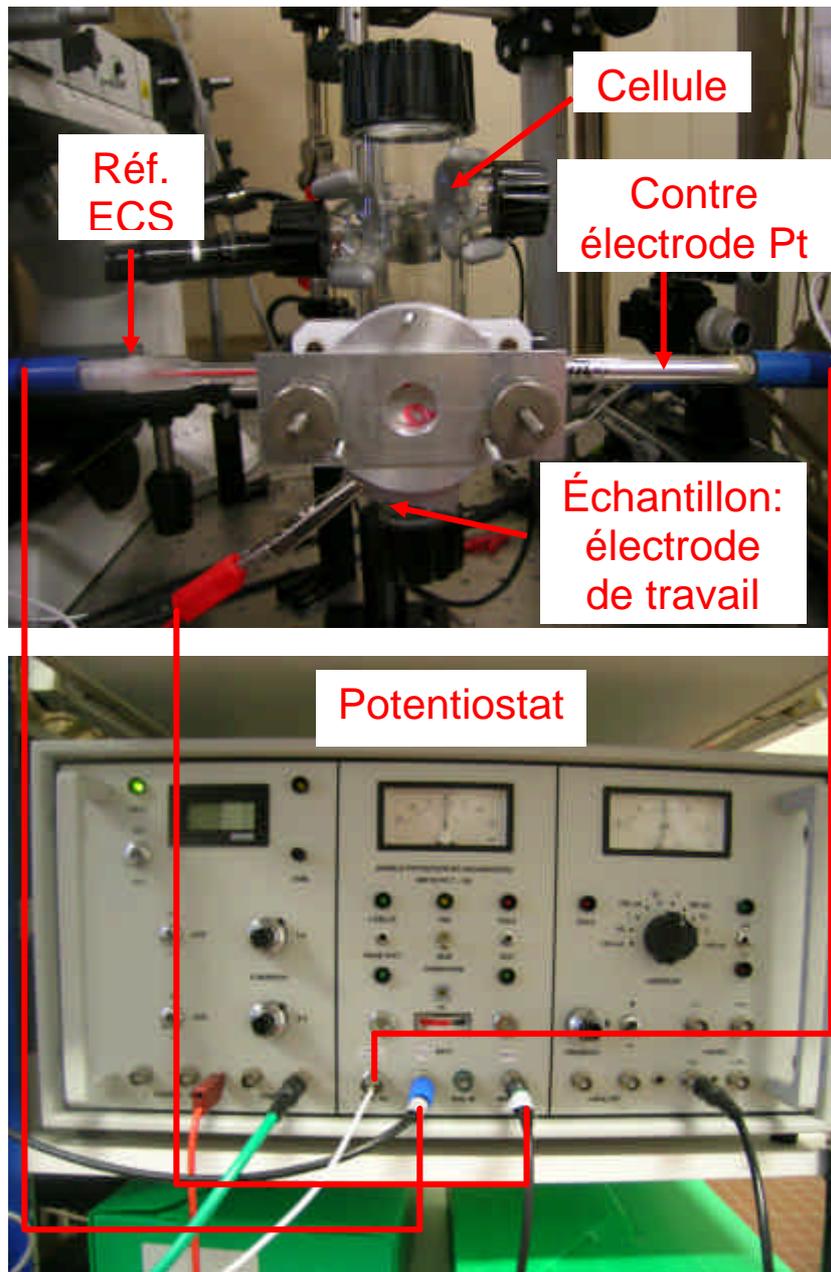


Figure II-2 : Dispositif expérimental utilisé pour les mesures potentiodynamiques.

II.2.2. Mesures du courant de couplage sur bi-électrode

Le courant de couplage des bi-électrodes acier-aluminium a été mesuré avec un ampèremètre à résistance nul (ZRA : zero resistance ammeter) dont le principe est représenté dans la Figure II-3. Il s'agit d'un convertisseur courant tension qui produit une tension de sortie proportionnelle au courant circulant entre les bornes d'entrée.

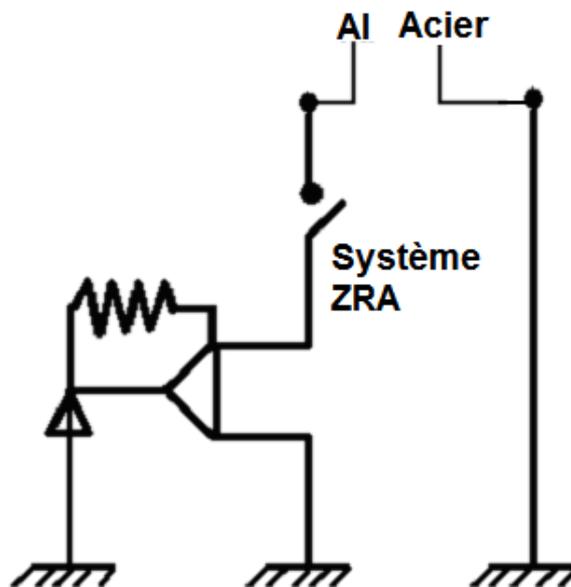


Figure II-3 : Principe de la mesure du courant de couplage sur bi-électrode.

Par rapport à un multimètre conventionnel, ce dispositif prend en compte l'effet de la résistance insérée dans le circuit de mesure sur la valeur du courant.

II.3. Mesures électrochimiques locales

II.3.1. Mesure de la distribution de courant

La technique de microélectrode vibrante à balayage (SVET : scanning vibrating electrode technique) permet une mesure in situ de la densité de courant locale à l'aplomb d'une surface. Cette technique, initialement développée dans le domaine de la biologie pour la mesure de densités de courant extracellulaires [62], fut adaptée ensuite par Isaacs à la mesure de courant à l'aplomb de sites de corrosion localisée [63]. Son principe repose sur une microélectrode qui vibre entre deux points de la solution ; la différence de potentiel mesurée entre ces deux points permet, grâce à la loi d'Ohm locale, de remonter à la densité de courant transportée par le flux d'ions. Dans le cas d'une surface en situation de corrosion dans un électrolyte, la distribution dans l'espace des équipotentiels est la conséquence directe de l'activité électrochimique de la surface.

L'électrode, en vibrant selon une direction i , intercepte deux équipotentiels ; la densité de courant est alors obtenue selon la relation :

$$j_i = s \frac{\Delta f}{d_i} \quad (\text{II.1})$$

Où s est la conductivité de l'électrolyte, Δf est la différence de potentiel mesurée par l'électrode et d_i est l'amplitude de vibration des oscillations. Le dispositif SVET utilisé dans ce travail permet de mesurer simultanément deux composantes, normale et parallèle à la surface de l'échantillon, du vecteur courant.

a. Cellule de mesure

Le dispositif SVET utilisé au laboratoire a été développé par la société Applicable Electronics, Inc. avec comme interface logiciel ASET version 1.05 de Science Wares, Inc.

Le déplacement de la microélectrode au-dessus de l'électrode de travail est contrôlé par trois moteurs triaxiaux pas à pas, et sa vibration selon les deux modes par deux systèmes piézo-électriques perpendiculaires. En outre deux caméras, horizontale et verticale, permettent de positionner l'électrode et de visualiser l'évolution de la surface (Figure II-4).

Les microélectrodes utilisées sont fournies par Micro Probe, Inc. ; elles sont en alliage de platine/iridium (80/20 %) recouvertes d'un polymère isolant (Parylène®). Elles sont dénudées à leur extrémité pour un diamètre de 3 μm . En vue de limiter l'impédance de la microélectrode, on dépose du noir de platine sur son extrémité ce qui entraîne une augmentation de la capacité et de la surface spécifique de la pointe. Le dépôt donne à la pointe un diamètre d'environ 20 μm .

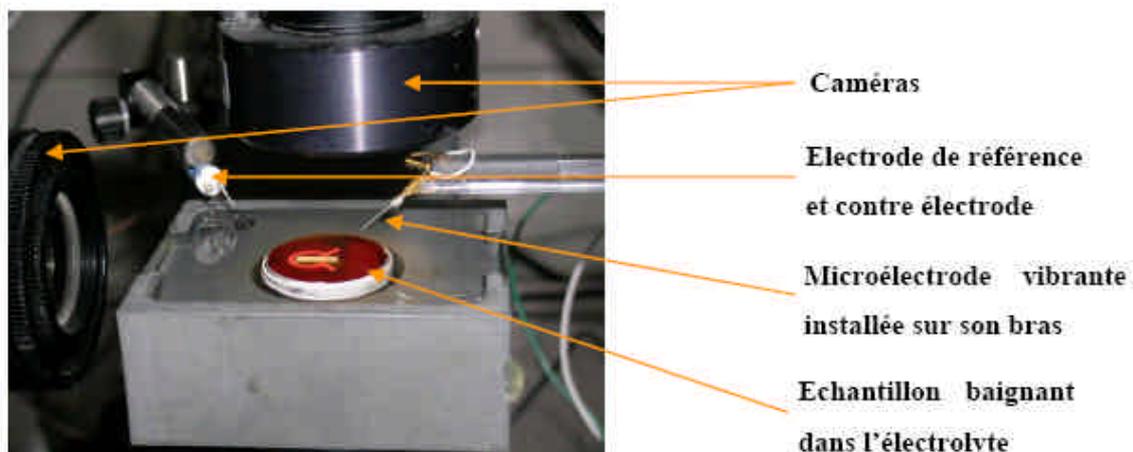


Figure II-4 : Photographie de la cellule SVET avec ses différents composants.

b. Réglage des modes d'oscillations

Le contrôle des modes de vibration est effectué au moyen de la caméra verticale. L'amplitude de vibration dans chaque direction est de l'ordre de $5 \mu\text{m}$. Les fréquences de vibration horizontale (selon X) et verticale (selon Z) ne doivent pas être des multiples de 50 Hz.

L'orthogonalité des deux directions de vibration est contrôlée au moyen d'un miroir incliné à 45° . La microélectrode est amenée à proximité du miroir. Lorsque l'électrode vibre selon Z, son image directe doit être immobile. Lorsque l'électrode vibre selon X, on regarde son image par le miroir pour voir s'il n'y a aucune vibration parasite selon Z (l'image par le miroir doit être fixe) ; Ainsi l'électrode vibrera dans un plan selon une trajectoire elliptique perpendiculaire à la surface de l'échantillon.

c. Calibration de la microélectrode

L'étape de calibration consiste à relier la chute de potentiel mesurée en un point à la densité de courant locale. Selon la loi d'Ohm énoncée plus haut, le coefficient de proportionnalité reliant ces deux grandeurs intègre la conductivité de la solution (supposée identique en tout point) ainsi que l'amplitude de la vibration (supposée constante au cours des mesures). Lors de la calibration on utilise une source de courant ponctuelle constituée d'une microélectrode non platinée. Dans certains cas cette électrode est placée à l'intérieur d'un

capillaire en verre étiré et dont le diamètre en sortie est de l'ordre de 10 μm . La calibration est réalisée dans la même solution que celle utilisée pour les mesures (Figure II-5). Si on considère une distribution de courant sphérique autour de la pointe source, alors la densité de courant totale j (en $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) mesurée à une distance r (en cm) de la source est donnée par la relation :

$$j = \frac{I}{4\pi.r^2} \quad (\text{II.2})$$

Avec I le courant de la pointe source (en μA).

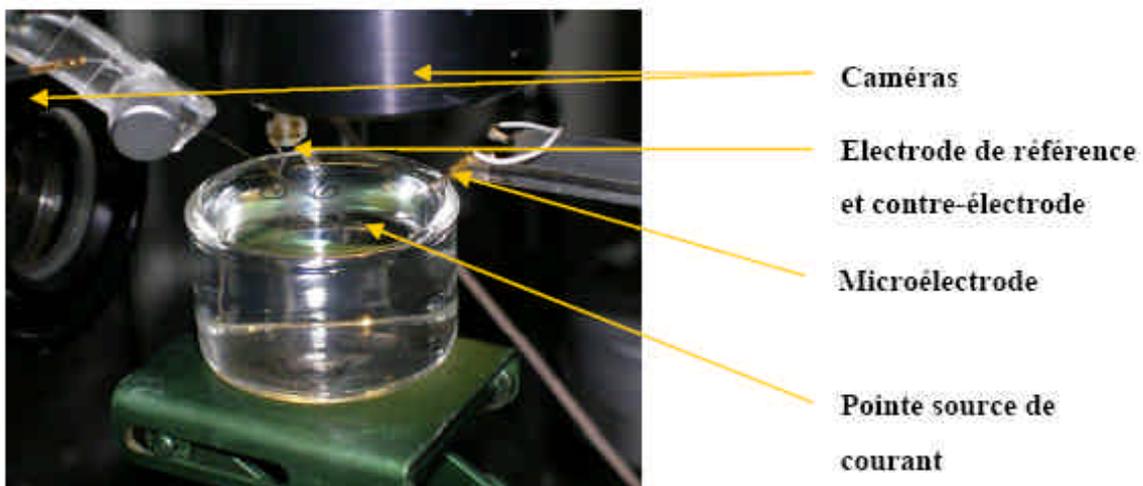


Figure II-5 : photographie prise lors de l'étape de calibration.

d. Protocole opératoire pour la mesure de la distribution de courant

Avant d'ajouter l'électrolyte l'horizontalité de la surface de l'échantillon enrobé poli est contrôlée par un niveau à bulle. Pour toutes les expériences, l'épaisseur d'électrolyte au-dessus de l'échantillon est de 3 mm, contrôlée visuellement par la caméra latérale. Sauf indication contraire, les mesures de densités de courant sont réalisées à 150 μm à l'aplomb de la surface. Les balayages sont effectués perpendiculairement à la longueur de la tranche, par pas de 25 μm . Chaque acquisition est moyennée pendant 1 s après un laps de temps d'attente de 0,5 s entre chaque déplacement. Selon l'épaisseur de la tôle, la durée totale du balayage varie mais n'a jamais excédé 390 s.

e. Limitation de la technique SVET

De nombreux auteurs se sont intéressés aux limitations inhérentes de la SVET. Ainsi la perte de résolution spatiale est essentiellement due à la hauteur de la sonde par rapport à la surface analysée et à l'étalement du courant dans la solution [64]. Pour que le diamètre d'un disque source de courant puisse être clairement défini il est indispensable que la hauteur de la sonde soit inférieure au quart de ce diamètre ou encore, dans le même ordre d'idée, un disque sera perçu comme une source de courant ponctuelle si la hauteur de la sonde est supérieure au diamètre de ce disque [65]. Ce dernier point est intéressant car en connaissant la densité de courant à une certaine hauteur de la source ponctuelle de courant, le courant total émis par la source peut être déterminé. Cependant, dans le cas plus complexe d'une surface comprenant plusieurs sources de courant, une déconvolution sera nécessaire pour déterminer la contribution de chaque source au courant total. De telles méthodes de déconvolution ont été proposées pour être appliquées sur des cartographies de densités de courant expérimentales et ce, afin de déterminer la distribution des zones actives et de leur intensité à la surface du métal et non plus à une hauteur donnée [66, 67]. E. Bayet a montré que la microélectrode vibrante pouvait mesurer des signaux parasites qui s'ajoutent au signal utile correspondant au flux d'ions en solution. En effet, des gradients de concentration d'espèces dus aux processus de corrosion ou au mouvement de la sonde créent un potentiel de Nernst mesurable par la SVET si ces espèces forment un couple rédox [68]. D'autre part, il a été montré expérimentalement et par simulation qu'une conductivité trop faible de la solution entraîne une chute importante du champ électrique en raison d'une augmentation locale de la conductivité [69]. Cet aspect nuit à une mesure correcte des densités de courant par l'électrode vibrante. Plus généralement, des potentiels de diffusion existent en présence de gradients de concentration d'espèces chargées; entraînant une différence entre le courant total réel et celui lié à la chute ohmique tel qu'il est mesuré par la SVET. Enfin dans le cas d'une réaction électrochimique limitée par la diffusion, comme cela est le cas avec la réduction de l'oxygène sur l'acier, les vibrations de la sonde peuvent perturber la couche de diffusion avec pour conséquence d'augmenter la densité de courant limitante de la réaction [70].

II.3.2. Mesure de la distribution de pH

La mesure de la distribution de pH à l'aplomb d'une surface en situation de corrosion a été développée au laboratoire par Thébault au moyen de microélectrodes W/WO₃ [57]. Toutefois ces électrodes présentent un certain nombre d'inconvénients parmi lesquels on peut citer un temps de réponse relativement long (de l'ordre de la min), des réponses pas toujours nernstiennes avec parfois des effets de matrice. Nous avons donc fait le choix de développer une autre méthodologie potentiométrique en faisant appel à des membranes liquides spécifiques aux protons déposées à l'extrémité de microcapillaires en verre. Nous allons détailler la méthode de préparation qui s'inspire de plusieurs références bibliographiques [71, 72].

a. Etirage des capillaires

Les capillaires en verre borosilicaté 1 mm de diamètre (World Precision Instruments) sont étirés avec une étireuse horizontale P-97 de Sutter instruments. L'extrémité de ces capillaires est ensuite polie manuellement avec de la glycérine sur un papier Si-C P4000 de Buehler jusqu'à obtention d'un diamètre intérieur de 10 µm. Cette étape est contrôlée en observant le capillaire au microscope optique avec un objectif de grossissement 20×.

b. Silanisation des capillaires

Cette étape a pour but de rendre hydrophobe la surface intérieure du capillaire en verre, afin d'obtenir une bonne adhérence de la résine échangeuse d'ions. Après polissage, les capillaires sont rincés avec de l'éthanol pur. Ils sont ensuite conditionnés verticalement, au moyen d'un support métallique, dans un bocal en verre et placés durant 12 h dans une étuve à 80 °C afin d'évaporer le reste d'éthanol (la durée de l'évaporation dépend à la longueur du capillaire).

Une fois que l'évaporation est finie, l'extrémité du capillaire est remplie avec une solution à 10 % (volume) de N,N-dimethyltrimethylsilylamine dans du toluène. Ces capillaires sont aussitôt remplacés (pointe vers le haut) dans le bocal fermé hermétiquement. L'ensemble est alors mis à l'étuve pendant 1 h à 200 °C.

c. Introduction de la résine échangeuse d'ions H^+

Sortis de l'étuve, les capillaires refroidissent jusqu'à la température ambiante. Un contrôle par microscopie optique est à nouveau effectué afin de s'assurer que les capillaires ne sont pas bouchés. Ils sont ensuite insérés dans une demi-cellule Ag/AgCl (MEH7-World Precision Instrument) reliée à un tuyau et une seringue. L'ensemble du système (capillaire et demi-cellule) est alors rempli par une solution tampon phosphate de pH 7,2 ou 7,4 et contenant $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de KCl. Une résine liquide échangeuse d'ions spécifique aux protons (Hydrogen Ionophore II-Cocktail A, Fluka) est introduite à l'extrémité du capillaire en aspirant légèrement cette résine depuis un autre capillaire dont le diamètre interne est de l'ordre de $100 \mu\text{m}$. Cette étape est réalisée sous une loupe binoculaire, les deux capillaires étant placés sur des systèmes de déplacement XYZ. L'introduction du microcapillaire dans le capillaire contenant la résine échangeuse d'ions est facilitée par un miroir incliné à 45° placé en dessous des deux capillaires. Une photographie du système final avec un zoom sur l'extrémité du capillaire est montrée dans la Figure II-6.

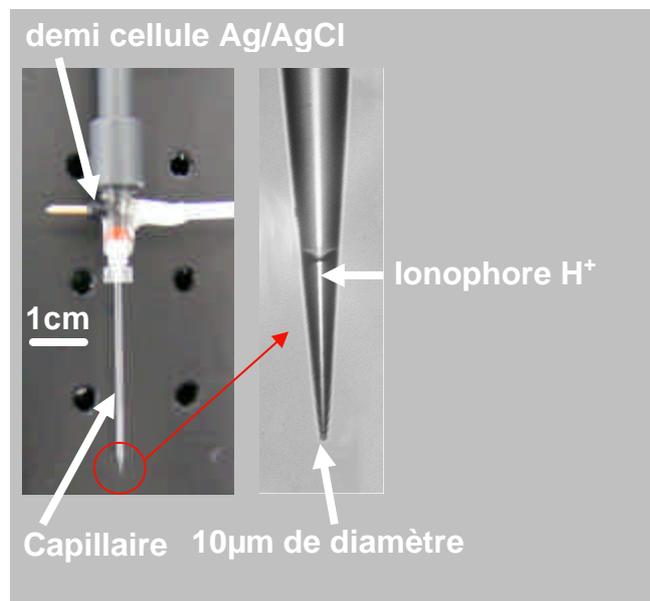


Figure II-6 : Microélectrode de pH à membrane liquide.

d. Calibration des microélectrodes de pH

La microélectrode de pH a été calibrée avec une série de solutions tampon de pH = 3 à pH = 10 (le pH est contrôlé par un pH-mètre PHM 210 de Radiometer Analytical) et dont la préparation est détaillée dans le Tableau II-3.

Tableau II-3 : Composition des différentes solutions tampons utilisées pour la calibration. Les volumes des solutions de départ sont donnés en mL, pour la préparation de 100 mL de solution. (C₈H₅O₄K : hydrogénophthalate de potassium)

pH	C ₈ H ₅ O ₄ K 0,1 M	KH ₂ PO ₄ 0,1 M	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O 0,025 M	HCl 0,1 M	NaOH 0,1 M	H ₂ O
3	50			22,3		27,7
4	50			0,1		49,9
5	50				22,6	27,4
6		50			5,6	44,4
7		50			29,1	20,9
8		50			46,6	3,4
9			50	4,6		4,4
10			50		18,3	31,7

La courbe de calibration a été réalisée avant et après chaque expérience pour s'assurer que les valeurs mesurées sont correctes. La Figure II-7 montre une courbe de calibration de microélectrode. Le potentiel mesuré dépend linéairement du pH avec une pente de l'ordre de -56 mV/pH, et avec un temps de réponse inférieur à 1 s, en accord avec des valeurs reportées dans la littérature [13]. La courbe de calibration ne semble pas affectée par la diversité des ions présents dans les différentes solutions tampon, ce qui suppose une bonne spécificité aux protons de la résine échangeuse d'ions. Enfin ces électrodes de pH ont une durée de vie relativement faible, de l'ordre de deux semaines en condition de stockage dans une solution identique à la solution de remplissage.

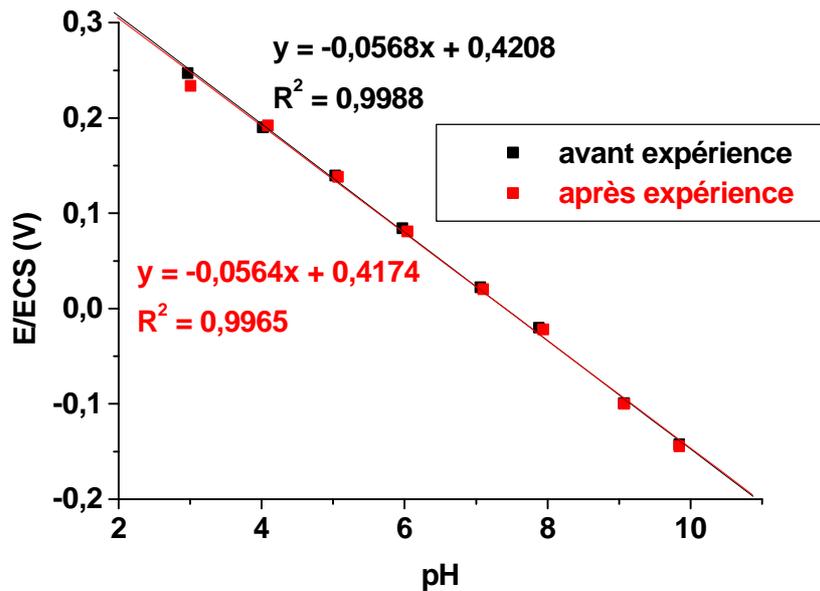


Figure II-7 : Courbes de calibration d'une microélectrode de pH.

e. Protocole opératoire pour la mesure de distribution de pH

Le contrôle de la position et le potentiel de la microélectrode de pH sont assurés par le logiciel ASET (version 1.05 de Science Wares, Inc). La différence de potentiel entre la référence interne (Ag/AgCl) et une électrode de référence au calomel saturée est amplifiée par un amplificateur différentiel relié à la carte d'acquisition de l'ordinateur. Similairement aux balayages SVET, la microélectrode de pH est déplacée au moyen des 3 moteurs pas à pas XYZ à 150 μm de la surface, par pas de 25 μm . En raison de la forte sensibilité de cette technique à la convection de l'électrolyte créée par le déplacement de la sonde, l'acquisition débute 6 s après chaque pas, la durée de l'échantillonnage étant de 1 s.

II.3.3. Mesure du pH dans une zone confinée

Vu que les microélectrodes de pH fonctionnent bien sur une durée de plusieurs jours, nous les avons aussi utilisées pour mesurer le pH à la surface d'aciers (revêtus ou non) dans une zone d'électrolyte confinée.

a. Cellule électrolytique confinée

Une cellule en PMMA (polyméthacrylate de méthyle), représentée dans la Figure II-8, a été utilisée pour cette série d'expériences. Cette cellule se compose d'un premier bloc en PMMA avec un joint en caoutchouc délimitant la zone étudiée à 4×6 cm, pour une épaisseur d'électrolyte de $200 \mu\text{m}$. Une bouche de 1×2 cm est réalisée dans ce bloc pour positionner l'électrode de référence (ECS). Un second orifice (diamètre 5 mm) est réalisé à 2 cm de la bouche pour y insérer la microélectrode de pH. La tôle est ensuite prise en sandwich entre ce bloc et un second bloc en PMMA au moyen de 6 vis.

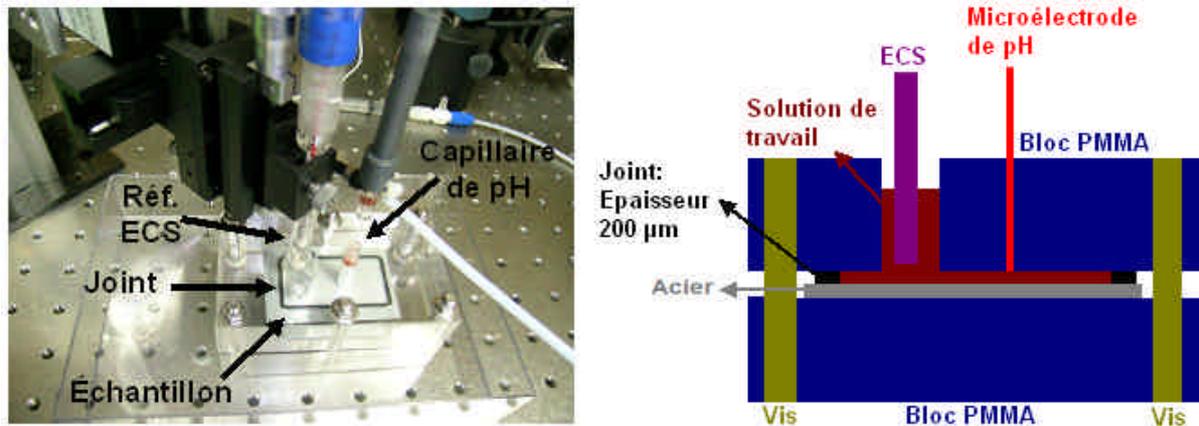


Figure II-8 : Cellule PMMA pour mesurer pH dans une zone confinée et le schéma.

b. Protocole opératoire des mesures de pH en zone confinée

Après calibration, la microélectrode de pH est soigneusement insérée dans sa position prévue dans le premier bloc en PMMA. Au moyen d'une loupe on s'assure que l'extrémité de la microélectrode de pH ne dépasse pas la limite de la section de ce premier bloc. Avant assemblage de la cellule, quelques gouttes d'électrolytes sont déposées sur la tôle. Les électrodes sont reliées au dispositif de mesure décrit au paragraphe II.3.2. (e). Vu que la durée de manipulation est assez longue (24 h), l'enregistrement de données est fait toutes les 6 s avec une durée d'échantillonnage de 1 s pour limiter le nombre de mesures enregistrées. Avec ce dispositif expérimental, nous avons constaté que les mesures pouvaient être interrompues par l'apparition de produits de corrosion venant obstruer l'orifice de l'électrode de pH. Cela se traduit par une chute brutale du potentiel enregistré. Quoiqu'il en soit, après chaque essai, l'électrode de pH était recalibrée afin d'en vérifier le bon fonctionnement.

- [23]. E. Tada, K. Sugawara, H. Kaneko, Distribution of pH during galvanic corrosion of a steel, Zn/steel couple, *Electrochim. Acta*, **49** (2004) 1019-1026.
- [57]. F. Thebault, B. Vuillemin,., R. Oltra, C. Allely, K. Ogle, Protective mechanisms occurring on zinc coated steel cut-edges in immersion conditions, *Electrochimica Acta*, **56** (2011) 8347-8357.
- [62]. L.F. Jaffe, R. Nuccitelli, An ultrasensitive vibrating probe for measuring steady extracellular currents, *J. Cell Biol.*, **63** (1974) 614-628.
- [63]. H.S. Isaacs, Y. Ishikawa, Current and potential transients during localized corrosion of stainless steel, *J. Electrochem. Soc.*, **132** (1985) 1288-1293.
- [64]. H.S. Isaacs, Limitations of in situ current density mapping for vibrating electrodes close to metal surfaces, *Corrosion*, **46** (1990) 677-679.
- [65]. H.S. Isaacs, The effect of height on the current distribution measured with a vibrating electrode probe, *J. Electrochem. Soc.*, **138** (1991) 722-727.
- [66]. H.S. Isaacs, The measurement of the galvanic corrosion of soldered copper using the scanning vibrating electrode technique, *Corrosion Science*, **28** (1988) 547-558.
- [67]. F. Zou, H.S. Isaacs, D. Thierry, Interpretation of AC surface current density by deconvolution of potential differences in solution, *Corrosion Science*, **42** (2000) 1149-1167.
- [68]. E. Bayet, F. Huet, M. Keddam, K. Ogle, H. Takenouti, Local electrochemical impedance measurement : scanning vibrating electrode technique in ac mode, *Electrochimica Acta*, **44** (1999) 4117-4127.
- [69]. Masanori Hayase, Takeshi Hatsuzawa, Atsuhisa Fukuizumi, Electric field analysis in a dilute solution for the vibrating electrode technique, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **537** (2002) 173-181.

[70]. H.N. McMurray, D. Williams, D.A. Worsley, Artifacts induced by large-amplitude probe vibrations in localized corrosion measured by SVET, *J. Electrochem. Soc.*, **150** (2003) 567-573.

[71]. E. Klusmann and J. W. Schultze, pH-microscopy: theoretical and experimental investigations, *Electrochimica Acta*, **42** (1997) 3123-3134.

[72]. K. Ogle, V. Baudu, L. Garrigues, X. Philippe, Localized electrochemical methods applied to cut edge corrosion, *J. Electrochem. Soc.*, **147** (2000) 3654-3660.

Troisième Chapitre : Corrosion sur tranche des aciers revêtus des alliages à base de l'aluminium

I. Introduction

Ce chapitre présente l'ensemble des résultats obtenus sur le comportement en corrosion de tranches de tôles d'aciers revêtus par différents alliages d'aluminium. La corrosion sur tranche de tôles revêtues est caractérisée par un rapport de surfaces anode / cathode défavorable à une bonne protection de l'acier. En effet le couplage galvanique entre un acier et un revêtement sacrificiel est généralement sous contrôle cathodique de la réaction de réduction de l'oxygène sur l'acier. Dans le cas d'une tranche, le rapport de surface élevé entre l'anode et la cathode conduit à une dissolution rapide du revêtement sacrificiel. La protection cathodique de l'acier peut ainsi être limitée, dans le temps et dans l'espace, en raison de la chute ohmique entre l'acier et le revêtement. Cette chute ohmique est liée non seulement au recouvrement du revêtement par des produits de corrosion, mais aussi à une résistance d'électrolyte élevée comme cela peut être le cas dans des situations de corrosion atmosphérique [25]. La situation de corrosion sur tranche peut paraître très restrictive car elle n'est censée affecter qu'une faible partie du semi-produit (tôle d'acier revêtue, bobine, ...), ainsi que du produit fini (dans une moindre mesure). Cela dit, comme l'indique la Figure III-1, les conditions de corrosion d'une tranche de tôle galvanisée, en termes de géométrie, diffèrent peu de celles que l'on pourrait rencontrer dans le cas d'une rayure apparaissant sur une tôle galvanisée recouverte d'un film polymère.

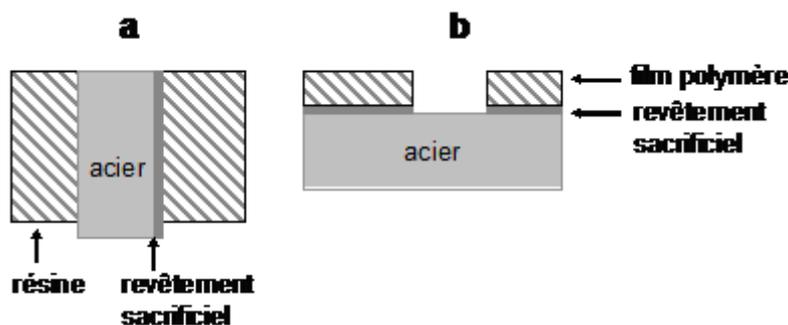


Figure III-1 : Conditions géométriques : a) d'une tôle d'acier galvanisée (enrobée dans une résine) ; b) d'une rayure apparue sur une tôle d'acier galvanisée recouverte d'un film polymère.

Dans le cadre de ce travail, nous avons étudié la corrosion sur tranche de tôles d'aciers revêtus :

- d'alliage 55% Al-Zn (Aluzinc)
- d'alliage AlSi (Alusi)
- de différents alliages $ZnAl_4Mg_3$, $ZnAl_{11}Mg_3$ (Zamak)

Les études réalisées sur les revêtements Aluzinc et Alusi seront présentées sous la forme d'articles à la fin de ce chapitre :

- Article 1 : Cut-edge corrosion of a Zn–55Al-coated steel: a comparison between sulphate and chloride solutions (Corrosion Science 53 (2011) 3016-3025)
- Article 2 : In situ investigation of sacrificial behaviour of AlSi coating in sulphate and chloride solutions (Soumis dans Corrosion Science).

Les principaux résultats présentés dans ces deux articles, ainsi que les résultats expérimentaux obtenus sur les revêtements d'alliage Zamak (présentés en annexe A) feront l'objet d'une synthèse dans le paragraphe II.

Dans le paragraphe III seront exposés des résultats expérimentaux de mesures de profils de pH verticaux à l'aplomb de surfaces d'acier, d'aluminium, ou de bi-électrodes acier-Aluminium (couplées électriquement ou non). Ces mesures avaient pour objectif non seulement de confirmer les hypothèses faites quant aux mécanismes de corrosion des tranches revêtues (exposés dans les deux articles 1 et 2), mais aussi de servir de bases expérimentales aux modèles mécanistes décrits dans le chapitre suivant.

II. Corrosion sur tranche des aciers revêtus d'alliages d'aluminium

Ce paragraphe fait la synthèse des principaux résultats obtenus en corrosion sur tranche d'aciers revêtus d'alliages d'aluminium, et présentés plus en détails dans les articles 1 et 2 (respectivement les paragraphes V et VI), ainsi que dans l'Annexe A.

II.1. Conditions expérimentales

Des profils de pH et de densité de courant ont été réalisés

- sur les tranches d'aciers revêtus (55% Al-Zn ou AlSi)
- sur des bi-électrodes Acier – Aluminium

Selon les protocoles décrits dans le deuxième chapitre. Ces mesures ont été réalisées à une hauteur $z = 150 \mu\text{m}$, dans les deux milieux NaCl 0,1 M et Na_2SO_4 0,1 M de $\text{pH} = 7$. Ces mesures locales *in situ* ont été complétées par les courbes de polarisation des revêtements, ainsi que par des mesures de courant de couplage sur des bi-électrodes Acier-Aluminium. En effet, nous avons constaté que la réactivité électrochimique de l'aluminium pur (Alliage 1199) diffère assez peu de celle d'un revêtement de AlSi, composé à 87 % d'aluminium. Cette similitude se retrouve tant au niveau des courbes de polarisation (Figure III-28 et III-29 article Alusi), qu'au niveau des mesures locales *in situ* effectuées sur des tranches Acier-AlSi et des bi-électrodes Acier-Aluminium. D'un point de vue microstructural, les revêtements 55%Al-Zn font apparaître principalement deux phases de réactivité très différentes : une phase interdendritique riche en aluminium (80 % Al), et une phase dendritique riche en zinc (65 % Zn). Du fait de cette microstructure, l'interprétation des courbes de polarisation est relativement complexe, mais peut être facilitée par couplage avec des techniques analytiques *ex situ* telles que l'ICP-AES (Inductively coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy) [73]. Ainsi, cette technique a permis de mettre en évidence une dissolution préférentielle des phases riches en zinc en l'absence de chlorures dans la solution (Figure III-14 article Aluzinc).

II.2. Apport des mesures locales *in situ*

II.2.1. Revêtements 55%Al-Zn et Al-Si

En milieu NaCl , le comportement sacrificiel d'un revêtement 55%Al-Zn diffère assez peu de celui d'un revêtement de zinc pur décrit par Thébault et al. [21]. On observe en effet un courant de couplage quasi stationnaire entre l'acier et le revêtement (Figure III-20 et III-21 article Aluzinc), ainsi qu'un pH basique sur l'acier, du fait de la réduction de l'oxygène dissous. La principale différence avec les revêtements de zinc pur est l'absence de zones d'inhibition cathodique à proximité du revêtement, résultant de la formation d'un oxyde de zinc en surface [21,57]. Des observations *post mortem* de la tranche montrent clairement que le comportement anodique du revêtement résulte initialement de l'oxydation des phases riches en zinc, puis de l'oxydation du revêtement entier (Figure III-16 article Aluzinc). Dans le même milieu, le revêtement Alusi montre aussi un comportement sacrificiel, mais seulement localement. Ce comportement sacrificiel est vraisemblablement lié à des activations localisées

du revêtement (piqûres), favorisées non seulement par la présence de chlorures, mais aussi par l'alcalinisation du milieu résultant de la réduction de l'oxygène dissous sur l'acier. Ces piqûres conduisent localement à une acidification plus prononcée pour le revêtement AlSi (Figure III-36 article Alusi) que pour le revêtement 55% Al-Zn (Figure III-22 article Aluzinc), sans doute en raison de constantes d'hydrolyse plus élevées pour Al^{3+} que pour Zn^{2+} .

En l'absence de chlorures (milieu Na_2SO_4), le comportement des revêtements AlSi et 55% Al-Zn change radicalement. En effet, un comportement sacrificiel n'est observé que sur le revêtement 55% Al-Zn, et seulement pour des durées d'immersion relativement courtes, de l'ordre de quelques heures (Figure III-18 article Aluzinc). Durant cette période, seules les phases riches en zinc sont dissoutes (Figure III-16 article Aluzinc). Les mesures SVET effectuées après un cycle de séchage de 24 h montrent, apparemment, un couplage intense et quasi stationnaire entre le revêtement et l'acier. Les observations *post mortem* (Figure III-16 article Aluzinc) après ce cycle «immersion – séchage – immersion» en milieu sulfate montrent une forte dissolution de l'acier sous le revêtement, les phases riches en aluminium n'étant pas plus affectées par la seconde immersion. Cette oxydation localisée de l'acier peut s'expliquer par la présence de produits de corrosion de l'aluminium (Figure III-17 article Aluzinc) tels que la jurbanite ($\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4$) qui pourrait conduire à une acidification locale à la surface de l'acier à proximité du revêtement. Les mesures de profils de pH et de densité de courant ont montré que le revêtement AlSi reste passif en milieu sulfate, en accord avec les mesures effectuées sur des bi-électrodes Acier-Aluminium.

Lorsque le revêtement n'est pas (ou plus) sacrificiel, l'absence d'activité cathodique sur la surface d'acier est systématiquement corrélée à l'apparition de rouille rouge malgré la redéposition de produits de corrosion du revêtement. On peut donc supposer que l'absence de propriété autocatrisante résulte de la présence d'aluminium (III) détecté dans ces produits de corrosion.

II.2.2. Revêtements Zamak

L'ensemble des résultats expérimentaux obtenus sur ces revêtements est présenté en Annexe A.

III. Mesures de profils de pH normaux à la surface

L'ensemble des résultats obtenus sur les tranches d'aciers revêtus nous a amené à réaliser des mesures de distribution de pH à l'aplomb d'électrodes de Fer (ou d'acier) d'une part, et d'aluminium d'autre part. Ces mesures devaient nous permettre de mettre en évidence la possibilité d'une activation du revêtement d'alliage d'aluminium par une augmentation de pH locale résultant de l'activité cathodique de l'acier en situation de corrosion. Par ailleurs ces mesures pouvaient s'avérer utiles dans la mesure où l'on cherche à décrire la réactivité d'une surface métallique au travers de modèles mécanistes validés par des mesures expérimentales *in situ*.

III.1. Mesures de profils de pH à l'aplomb d'une électrode de fer

Comme l'indique la Figure III-2, la réactivité d'une surface de fer en milieu chloruré à $\text{pH} = 7$ n'est pas répartie de façon homogène. En effet, on observe, dès les premiers instants (quelques minutes d'immersion), l'apparition d'une phase précipitée (rouille rouge) seulement sur une partie de l'électrode. Il faut bien préciser que cette séparation entre zones anodique et cathodique est encore plus marquée dans le cas d'un acier, où des piqûres sont observées localement. Des profils de pH ont été réalisés verticalement (selon l'axe z) à l'aplomb de la surface recouverte de précipité (notée $y = 1 \text{ mm}$) ainsi qu'à l'aplomb de la surface exempte de ces produits (notée $y = -1 \text{ mm}$). Ces profils ont été réalisés soit en déplaçant la microélectrode de la surface vers solution (noté «vers solution»), soit dans le sens inverse (noté «vers surface»).

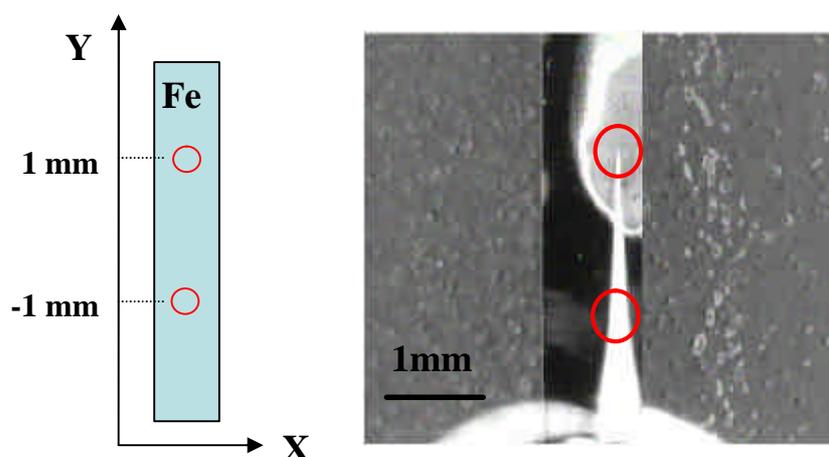


Figure III-2 : Zones de mesure, selon l'axe y , des profils de pH normaux (selon z) à la surface et photographie *in situ* de la surface de fer après l'immersion en milieu NaCl 0,1 M à $\text{pH} = 7$.

La Figure III-3 représente ces profils de pH normaux à la surface. On constate tout d'abord que le pH à l'aplomb de la zone exempte de précipité est alcaline, en accord avec un comportement cathodique résultant de la réduction de l'oxygène dissous selon :



Les profils de pH obtenus permettent aussi de mettre en évidence une couche de diffusion d'une épaisseur de l'ordre du mm, et résultant d'une convection «naturelle» du milieu. Les profils de pH obtenus à l'aplomb de la zone recouverte de rouille rouge sont plus inattendus étant donné qu'ils mettent en évidence une alcalinisation de cette zone. En effet on pourrait s'attendre à une acidification de la solution en raison de réactions d'hydrolyse des ions Fe(II) et surtout Fe(III), ainsi que de la formation de rouille rouge que l'on pourrait représenter selon la réaction :

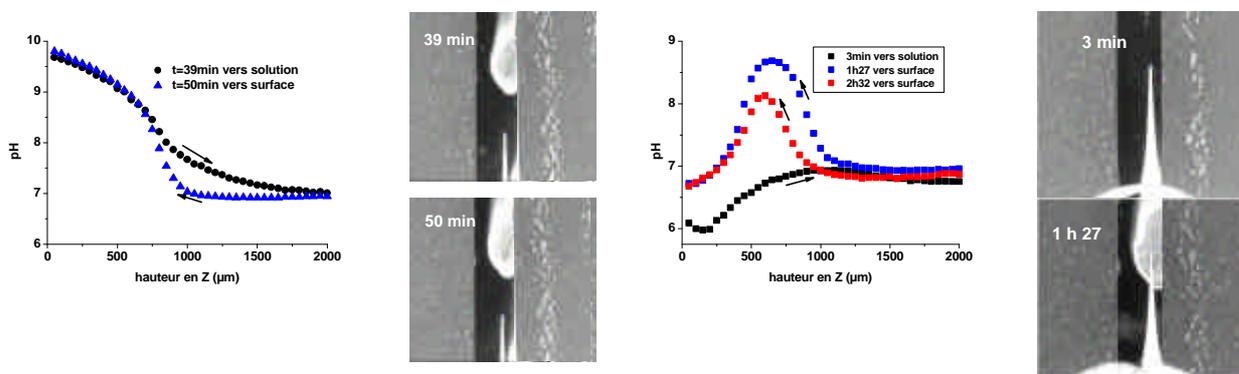


Figure III-3 : Profils de pH normaux à la surface de fer ; gauche : à l'aplomb de la surface cathodique ; droite : à l'aplomb de la surface anodique. Immersion en milieu NaCl 0,1 M à pH = 7 (z = 0 correspond à la surface de l'échantillon).

Il est possible que cette alcalinisation observée sur la partie supérieure de la couche de diffusion résulte de la dissolution de la rouille rouge formée à la surface du métal. Cette alcalinisation peut aussi trouver son origine dans la diffusion, selon y, des ions hydroxydes formés sur la surface cathodique aux temps longs. En effet la distance de diffusion est de l'ordre du mm pour un temps de 1 h en considérant un coefficient de diffusion de $10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Un balayage de la microélectrode de pH entre les deux zones anodique et cathodique à une

hauteur $z = 150 \mu\text{m}$ par rapport à la surface (Figure III-4) indique que la réaction anodique affecte relativement peu le pH à la surface du fer, contrairement à la réaction cathodique. En régime de corrosion uniforme en milieu aéré, on peut donc s'attendre à une alcalinisation de la solution à l'aplomb du métal.

En outre, ces résultats indiquent que dans le cas d'une tranche d'acier revêtu par un dépôt d'aluminium, l'alcalinisation à l'aplomb de la surface d'acier peut être suffisante pour activer l'aluminium [74], et donc, *in fine*, conduire à un comportement sacrificiel de l'aluminium par couplage galvanique avec l'acier.

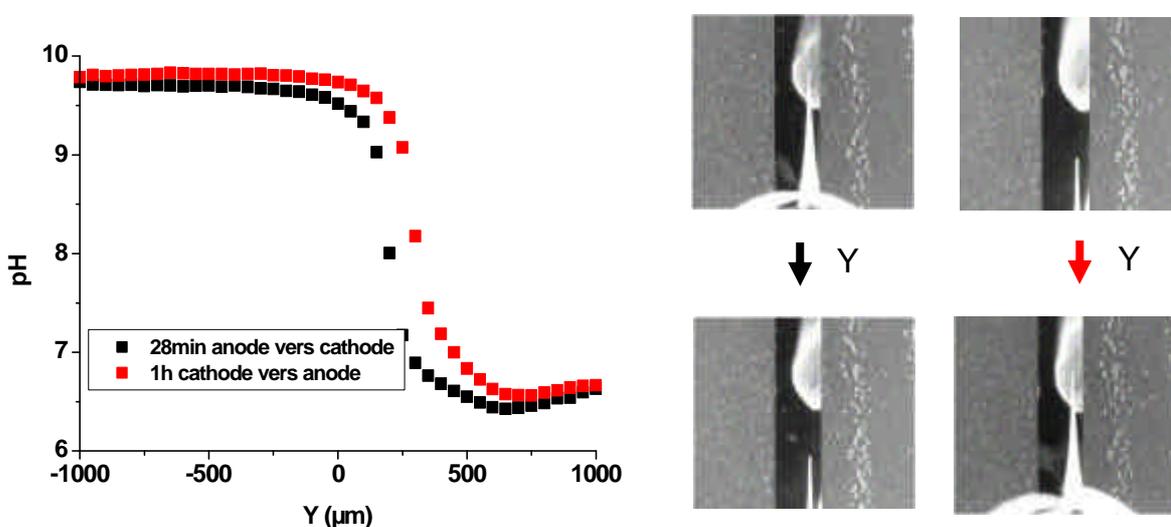


Figure III-4 : Profils de pH horizontaux (selon y) entre les zones anodique et cathodique de l'électrode de fer. Immersion en milieu NaCl 0,1 M à $\text{pH} = 7$ (mesures effectuées à $z = 150 \mu\text{m}$ par rapport à la surface de l'échantillon).

III.2. Mesures de profils de pH à l'aplomb d'une électrode d'aluminium

Des mesures de pH ont été réalisées à l'aplomb des tranches de tôles d'aluminium pur d'épaisseur 1 mm ou 100 μm. Dans le premier cas, une mesure réalisée en un seul point à une distance $z = 150 \mu\text{m}$ de la surface (Figure III-5) indique que le pH ne varie quasiment pas sur une durée de 24 h quel que soit le milieu (NaCl ou Na_2SO_4 0,1 M). Dans le cas d'une tôle d'aluminium d'épaisseur 100 μm immergée en milieu NaCl , nous avons réalisé des balayages successifs perpendiculairement à la surface (selon l'axe z) sur deux positions distantes de 2

mm. Comme précédemment dans le cas du fer, ces balayages ont été réalisés soit de la surface vers la solution, soit dans le sens inverse (Figure III-6).

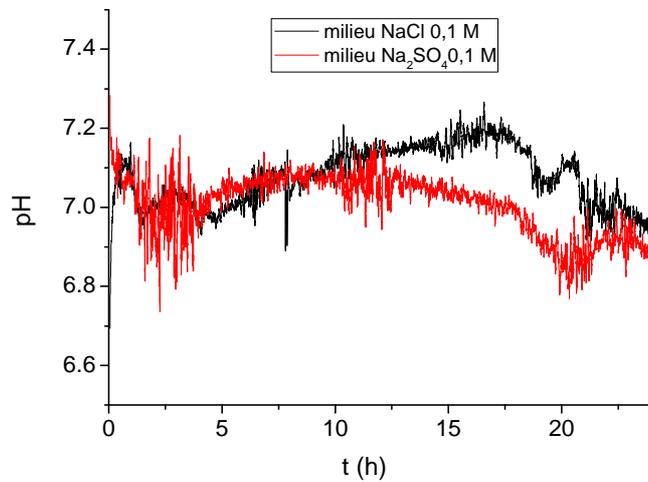


Figure III-5 : Mesure de pH à $z = 150 \mu\text{m}$ au dessus de la surface d'aluminium dans NaCl 0,1 M et Na_2SO_4 0,1 M ($\text{pH} = 7$) - tranche de tôle en aluminium d'épaisseur 1 mm.

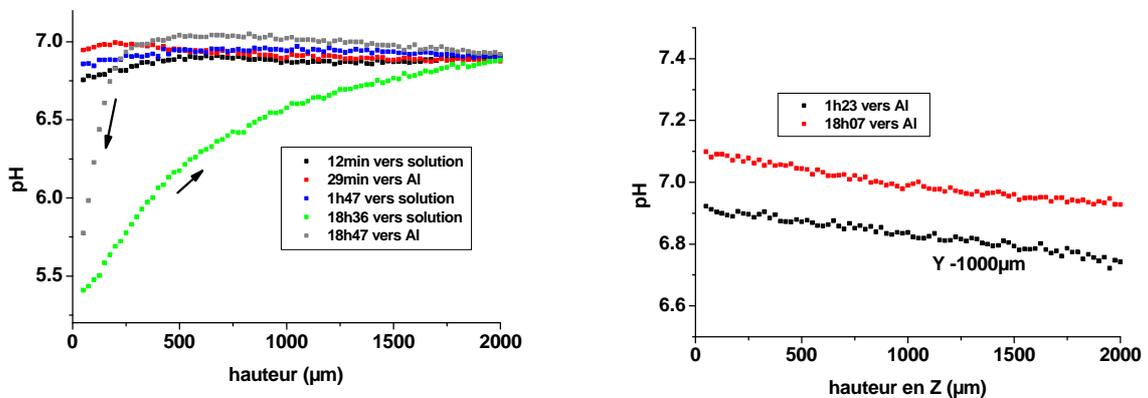


Figure III-6 : Evolution des profils de pH normaux à la surface (tranche de tôle en aluminium d'épaisseur $100 \mu\text{m}$) sur deux positions distantes de 2 mm. Milieu NaCl 0,1 M à $\text{pH} = 7$ ($z = 0$ correspond à la surface de l'échantillon).

Sur la première position nous avons pu détecter, pour des temps suffisamment longs ($t = 18 \text{ h}$), une acidification locale résultant très probablement d'un phénomène de corrosion par piqûre, alors que sur la seconde position aucune modification de pH n'a pu être enregistrée. Bien que le zoom utilisé ne permette pas d'observer ce phénomène de piqûration, il est très

probable qu'il se produise compte tenu du potentiel d'abandon de la surface, de l'ordre de $-0,7$ V (ECS), ce qui correspond au potentiel de piqûre de ce métal que nous avons par ailleurs déterminé dans ces conditions (article comportement sacrificiel d'un revêtement AlSi).

L'ensemble de ces résultats confirme donc que l'aluminium reste passif, ou est en régime de piqûration instable, lorsqu'il est immergé dans des solutions chlorurées ou non et à pH neutre. L'activation générale de ce métal ne peut donc se faire dans ces milieux qu'en conditions de pH plus alcalines, ce qui pourrait être le cas s'il se trouve à proximité d'une surface de fer en régime de corrosion générale.

III.3. Mesures de profils de pH à l'aplomb d'une bi-électrode non couplée

Comme pour les expériences précédentes, des mesures de pH locales ont été réalisées en milieu NaCl 0,1 M et Na₂SO₄ 0,1 M à pH = 7. Ces mesures ont été réalisées d'une manière non continue pour éviter que la pointe de mesure ne soit bouchée par des produits de corrosion du fer, et que la pointe de mesure en verre ne reste trop longtemps en contact avec un milieu alcalin. Ainsi, la micro électrode de pH reste la plupart du temps dans une zone de la solution de travail non perturbée par les réactions électrochimiques en surface de l'électrode.

- Mesures à l'aplomb de l'acier

La Figure III-7 rassemble les évolutions de pH observées sur l'acier dans les deux milieux. Par rapport au fer pur (Figures III-3 et III-4), l'acier se corrode de façon beaucoup plus uniforme en raison de l'apparition de piqûres, observées principalement en milieu chloruré, et réparties aléatoirement sur la surface. En milieu chloruré on peut observer des pics de pH plus intenses et plus fréquents qu'en milieu sulfate, sans doute en raison du plus grand nombre de piqûres observées dans le premier cas. Quel que soit le milieu, le pH se stabilise à 6,5 – 7 dès lors où la surface d'acier est uniformément recouverte de produits de corrosion. Il est donc vraisemblable que la vitesse de corrosion, sous contrôle cathodique, soit plus faible en raison d'une limitation de la diffusion de l'oxygène vers la surface par les produits de corrosion formés.

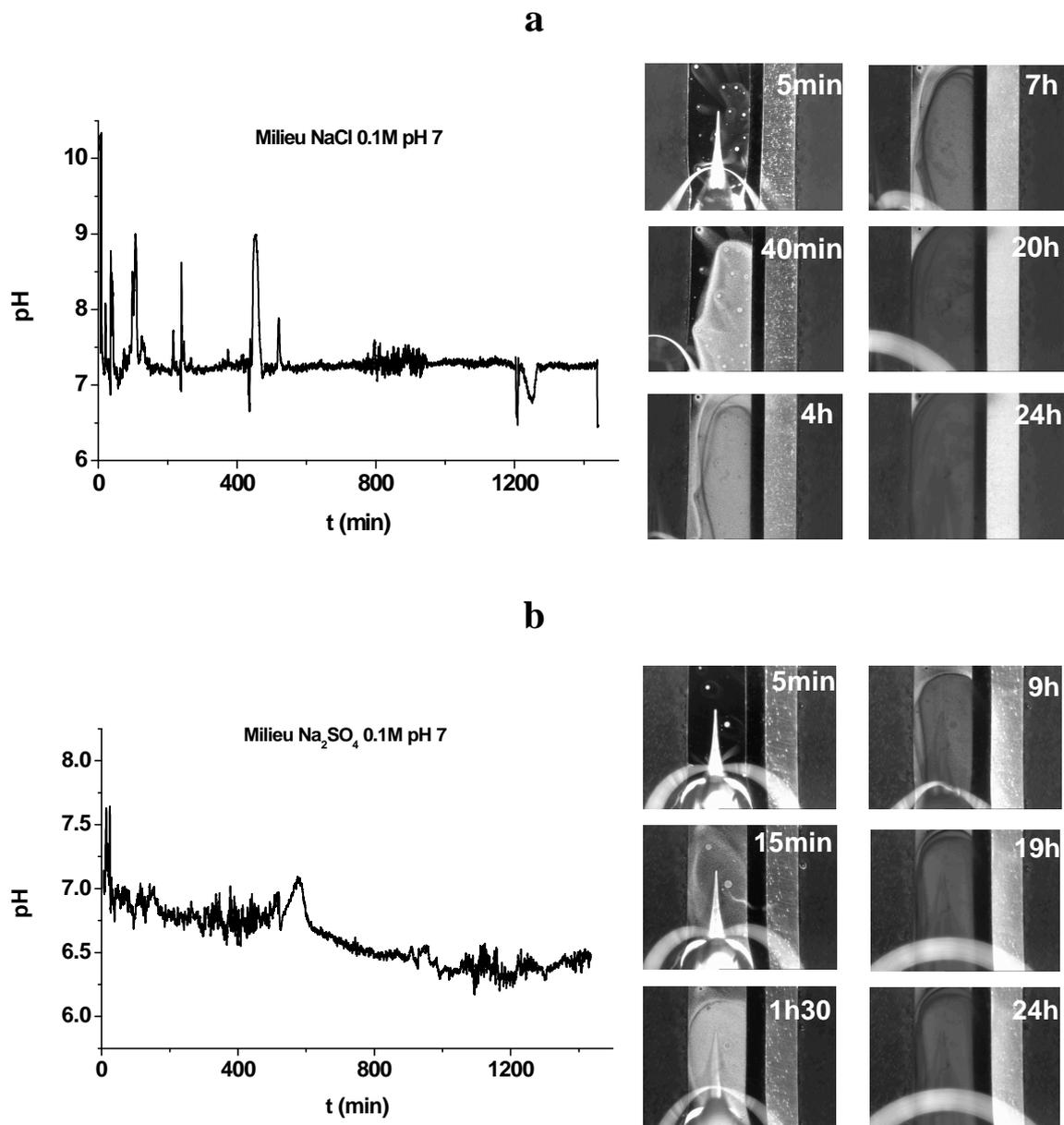


Figure III-7 : Evolution du pH à l’aplomb de l’électrode d’acier ($z = 150 \mu\text{m}$) en situation de découplage. a) Milieu NaCl 0,1 M, pH = 7 ; b) Milieu Na_2SO_4 0,1 M, pH = 7.

- Mesures à l’aplomb de l’aluminium

Les évolutions de pH enregistrées à l’aplomb d’une surface d’aluminium adjacente à une surface d’acier sont représentées dans le Figure III-8.

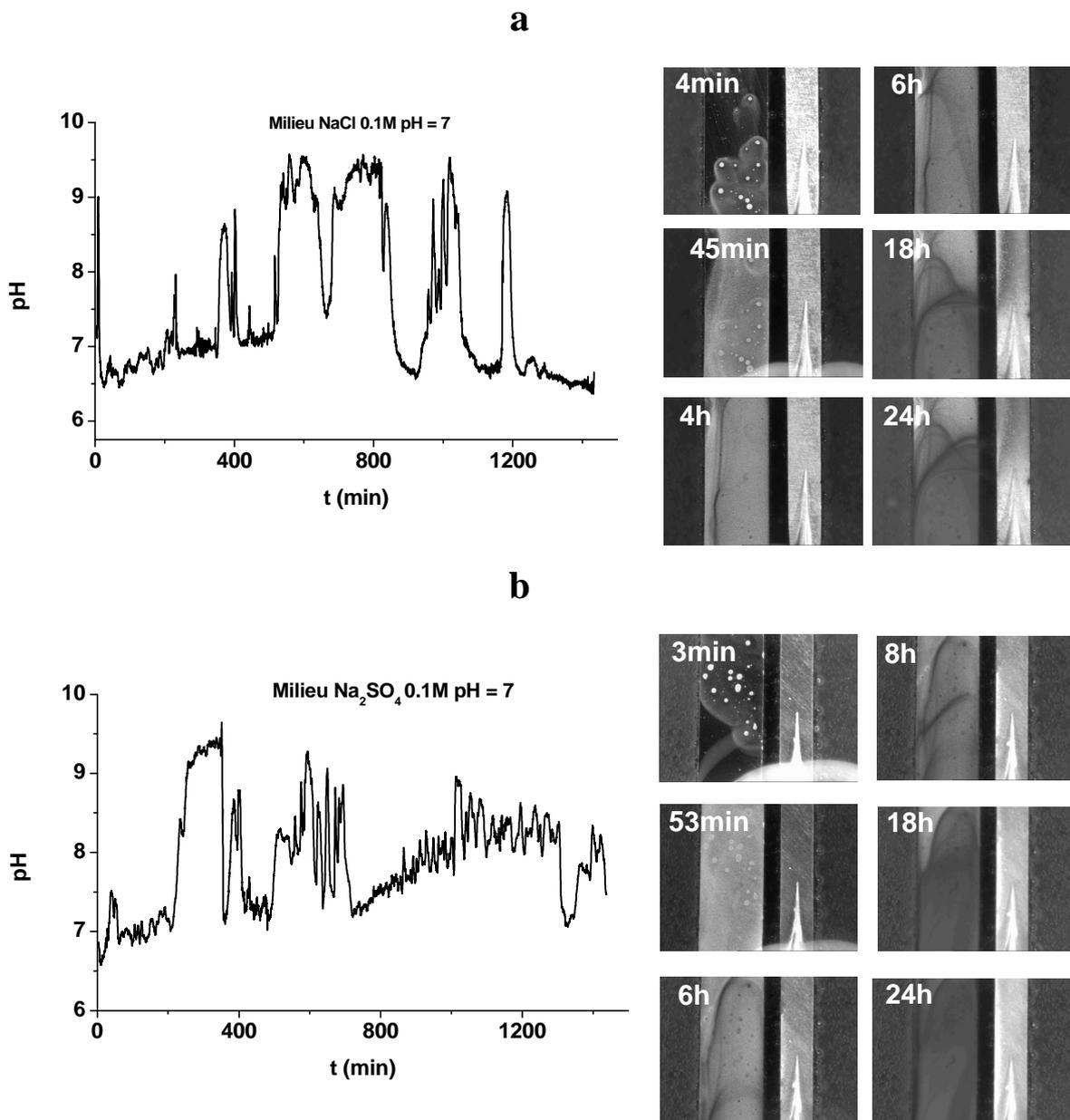


Figure III-8 : Evolution du pH à l’aplomb de l’électrode d’aluminium ($z = 150 \mu\text{m}$) en situation de découplage. a) Milieu NaCl 0,1 M, pH = 7; b) Milieu Na_2SO_4 0,1 M, pH = 7.

En milieu NaCl, on observe des pics de pH basiques (jusqu’à pH = 9) que l’on attribue à la réaction cathodique sur l’acier. En effet, en l’absence de surface d’acier à proximité, nous avons vu précédemment que le pH mesuré à l’aplomb d’une surface d’aluminium restait stable, de l’ordre de pH = 7 (Figure III-5). Cette alcalinisation de la surface d’aluminium semble moins marquée en milieu Na_2SO_4 , en raison d’une activation plus faible de la surface d’acier dans ce milieu (moins de piqûres observées *in situ* qu’en milieu NaCl). Même si l’on peut s’attendre à avoir une alcalinisation encore plus forte sur la surface d’aluminium (c’est-à-dire pour une hauteur z proche de zéro au lieu de valeur $z = 150 \mu\text{m}$ correspondant à la

distance de la sonde de pH par rapport à la surface), il est difficile de conclure quant à son activation. Des mesures simultanées d'évolution du potentiel d'électrode auraient sans doute permis de lever cette incertitude.

III.4. Mesures de profils de pH à l'aplomb d'une bi-électrode couplée

Les mesures de pH suivantes ont été réalisées juste après avoir mis les deux électrodes d'acier et d'aluminium en court-circuit.

- Milieu Na_2SO_4

L'évolution du pH n'a été enregistrée qu'à l'aplomb (pour $z = 150 \mu\text{m}$) de la surface d'aluminium. En milieu sulfate (Figure III-9) nous avons systématiquement observé un pic de pH basique aux temps courts (quelques minutes). Ensuite, le pH se stabilise à une valeur de 7, conformément à ce que nous avons pu observer en réalisant des balayages successifs entre l'électrode d'aluminium et l'électrode d'acier (Figure III-33 article Alusi). Il est donc probable qu'aux temps courts la surface d'aluminium se comporte cathodiquement par rapport à la surface d'acier. Ce résultat reste néanmoins à vérifier car il est contradictoire avec l'observation d'un courant anodique sur cette surface par mesure du courant de couplage à l'aide de la technique ZRA (Figure III-32 article Alusi)

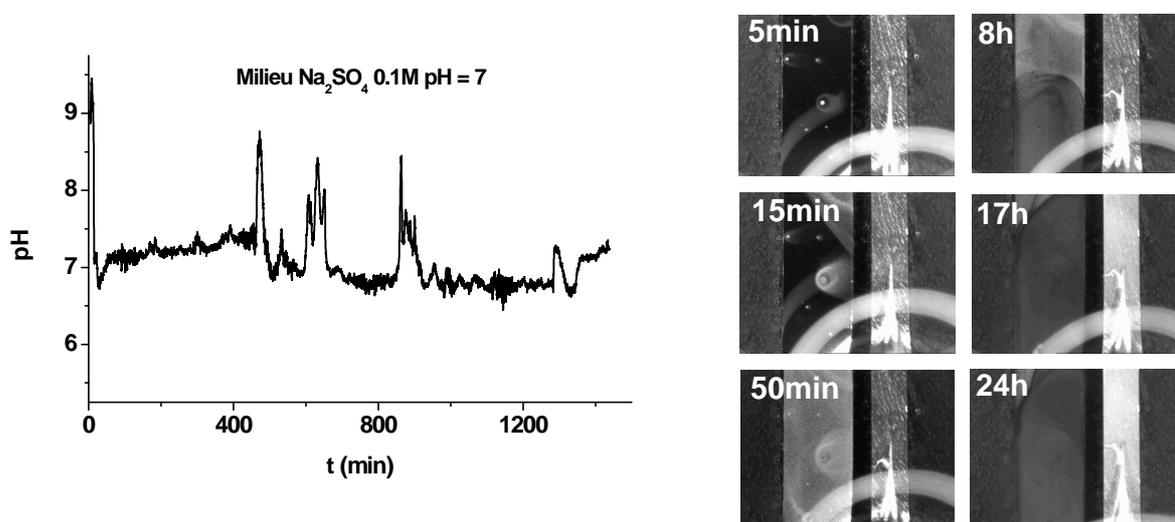


Figure III-9 : Evolution du pH à l'aplomb de l'électrode d'aluminium ($z = 150 \mu\text{m}$) en situation de couplage en milieu Na_2SO_4 0,1 M, pH = 7.

- Milieu NaCl

L'évolution du pH à l'aplomb des deux électrodes en situation de couplage est beaucoup plus démonstrative en milieu chloruré (Figure III-10).

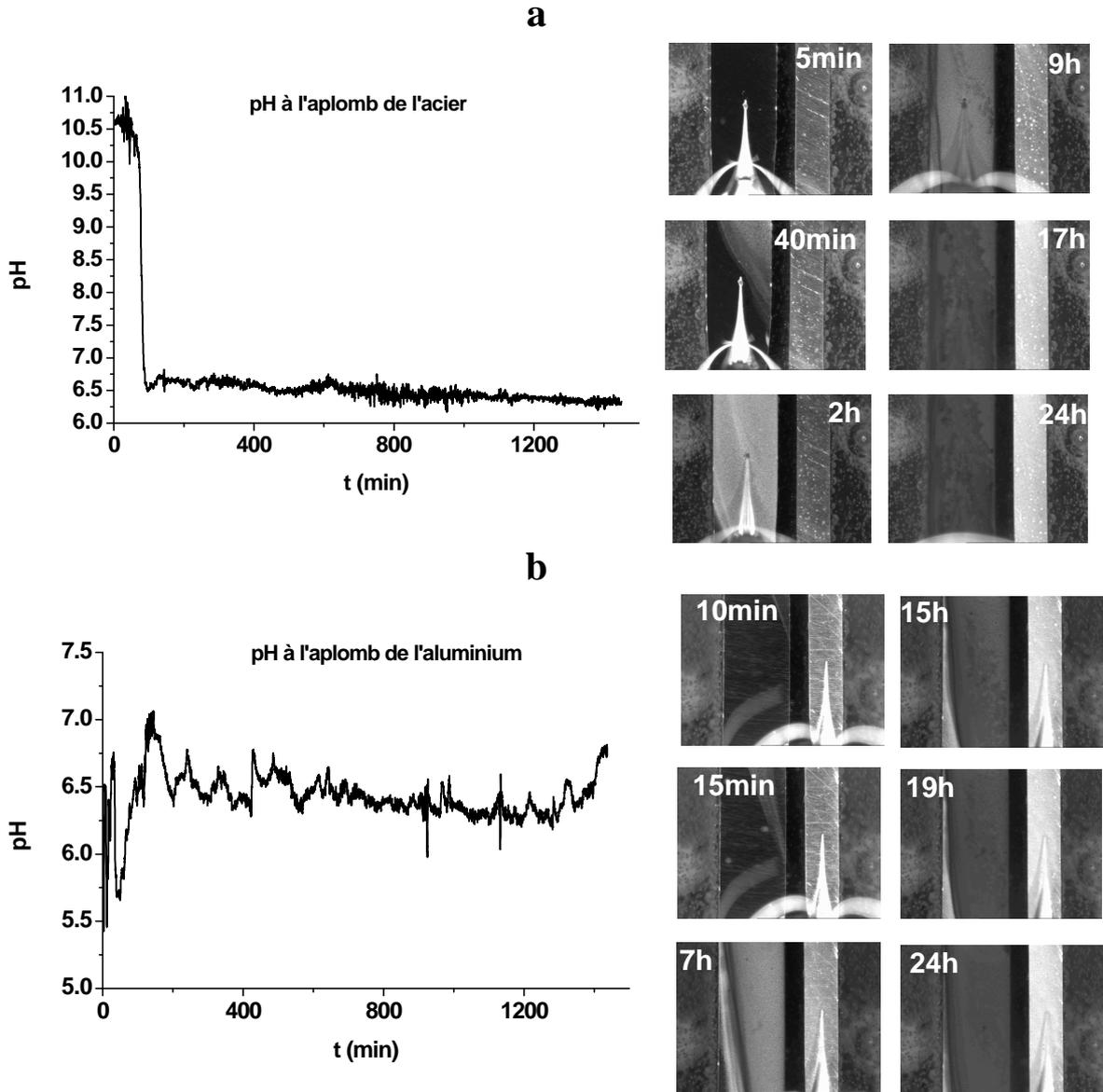


Figure III-10 : Evolution du pH en situation de couplage en milieu NaCl 0,1 M, pH = 7 ($z = 150 \mu\text{m}$) à l'aplomb de: a) l'électrode d'acier; b) l'électrode d'aluminium.

En effet, au cours des deux premières heures de couplage on relève une valeur de pH nettement basique sur la surface d'acier ($\text{pH} = 10,5 - 11$), alors que la surface d'aluminium est plutôt acide (évoluant de $\text{pH} = 5$ à 7) durant cette période. Ici encore les résultats sont en accord avec les balayages successifs réalisés entre l'électrode d'aluminium et l'électrode

d'acier en situation de couplage [Figure III-34 article Alusi]. L'acidification ne peut provenir que de la formation de produits de corrosion de l'aluminium (complexes et/ou précipités d'hydroxydes).

III.5. Bilan des mesures de pH locales

L'ensemble de ces expériences confirme le caractère sacrificiel de l'aluminium par rapport à l'acier seulement en milieu NaCl, et pour des temps courts (de l'ordre de l'heure). En milieu sulfate, il semble au contraire que ce soit l'acier qui se comporte anodiquement, mais seulement aux tous premiers instants du couplage (10 à 15 min).

Un couplage chimique a pu aussi être mis en évidence, plus particulièrement en milieu chloruré. En effet, en l'absence de couplage électrique entre les deux électrodes, nous avons pu démontrer que l'alcalinisation résultant de la corrosion de l'acier (contrôlée par la réduction de l'oxygène dissous) pouvait s'étendre rapidement bien au-delà de la surface d'acier. L'activation de la surface d'aluminium uniquement par cette alcalinisation reste toutefois à démontrer :

- Soit en mesurant le potentiel d'abandon de l'électrode d'aluminium (passif ou actif),
- Soit en simulant la distribution de pH résultant de la corrosion de l'acier, et ainsi déterminer la valeur du pH à la surface de l'électrode d'aluminium, sachant qu'un pH de l'ordre de 10 est nécessaire pour activer l'aluminium.

Ensuite, cette activation de la surface d'aluminium doit être maintenue pour que s'établisse un régime stationnaire de couplage avec l'acier, ce qui implique que la formation de produits de corrosion de l'aluminium ne neutralise pas le milieu, conduisant à une repassivation de la surface d'aluminium. Cette neutralisation pourrait ainsi expliquer la durée limitée du couplage galvanique entre l'acier et l'aluminium en milieu chloruré. Ici encore, une approche modélisatrice s'avèrerait utile, permettant d'étudier cette distribution de pH pour des rapports acier / aluminium plus grands, comme on peut en rencontrer dans le cas d'aciers revêtus par de l'aluminium.

IV. Bilan des résultats en condition de corrosion sur tranche

Les techniques locales de mesure de densité de courant (SVET) et de pH (microélectrode de pH) montrent leur pertinence dans ce contexte de travail sur une tranche d'acier revêtu d'alliages à base d'aluminium immergée dans différents milieux (en présence ou non de chlorures).

Le revêtement 55%Al-Zn est sacrificiel en milieu chloruré et protège cathodiquement l'acier. Une dissolution homogène du revêtement, constitué de phases riches en zinc et d'autres riches en aluminium, est observée au cours de l'immersion. En milieu sulfate, on constate également une protection efficace, mais seulement pour de courtes périodes d'immersion ($t < 1$ h), en raison de la dissolution préférentielle de la phase riche en zinc. Pour des temps plus longs, l'augmentation de la chute ohmique entre les phases riches en zinc et la surface de l'acier, résultant de la précipitation du zinc et d'une augmentation de la tortuosité, limite probablement le courant de couplage.

Le revêtement AlSi reste passif dans le milieu sulfate et donc ne permet aucune protection à l'acier. En milieu chloruré on note par contre un courant de couplage quasi stationnaire entre le revêtement AlSi et l'acier. Cette activation de l'aluminium résulte non seulement de la présence de chlorure mais aussi, très vraisemblablement, de l'alcalinisation locale due à la réduction de l'oxygène dissous sur l'acier.

Les revêtements Zamak (ZnAl_4Mg_3 et $\text{ZnAl}_{11}\text{Mg}_3$) sont sacrificiels dans les deux types de milieux corrosifs (chloruré et sulfate) avec un potentiel en circuit ouvert de la tranche à proximité de -1 V/ECS. Sur la tranche d'acier revêtu de ZnAl_4Mg_3 , on observe une inhibition cathodique à long temps d'immersion dans le milieu sulfate par une couche épaisse des produits de corrosion de Zinc. Dans le milieu chloruré, il y a une forte inhibition cathodique à temps court par la formation d'une couche d'oxyde de Zinc sur l'acier et par l'effet barrière à long terme comme dans le milieu sulfate avec une couche épaisse des produits de corrosion blancs. Quant à l'acier revêtu de $\text{ZnAl}_{11}\text{Mg}_3$, l'inhibition cathodique est seulement remarquée dans le milieu chloruré à temps long d'immersion par l'effet barrière des produits de corrosion, aucune inhibition cathodique dans le milieu sulfate. Dans les deux cas, aucune rouille rouge n'est trouvée, l'acier est bien protégé par ces revêtements.

[21]. F. Thébault, B. Vuillemin, R. Oltra, K. Ogle, C. Allely, Investigation of self-healing mechanism on galvanized steels cut-edges by coupling SVET and numerical modeling, *Electrochim. Acta*, **53**, (2008) 5226-5234.

[25]. F. Thébault, B. Vuillemin, R. Oltra, C. Allely, K. Ogle, Modeling bimetallic corrosion under thin electrolyte films, *Corros. Sci.*, **53**, (2011) 201-207.

[57]. F. Thébault, B. Vuillemin, R. Oltra, C. Allely, K. Ogle, Protective mechanisms occurring on Zinc coated steel cut-edges in immersion conditions, *Electrochim. Acta*, **56**, (2011) 8347-8357.

[73]. M. Mokaddem, P. Volovitch, F. Rechou, R. Oltra, K. Ogle, The anodic and cathodic dissolution of Al and Al-Cu-Mg alloy, *Electrochim. Acta*, **55**, (2010) 3779-3786.

[74]. R.D. Armstrong, V.J. Braham, The mechanism of aluminium corrosion in alkaline solutions, *Corros. Sci.*, **38**, (1996) 1463-1471.

V. Comportement sacrificiel d'un revêtement 55% Al-Zn

Cette partie reprend un article publié dans Corrosion Science Corrosion Science 53 (2011) 3016–3025 et intitulé :

Cut-edge corrosion of a Zn–55Al-coated steel: a comparison between sulphate and chloride solutions

A.Q. Vu¹, B. Vuillemin^{1,2}, R. Oltra¹ and C. Allély²

¹ Laboratoire ICB, UMR 5209 CNRS-Université de Bourgogne, Equipe EIC, Dijon, France

² Arcelor Research Center, Auto Products, Maizières-lès-Metz, France

Abstract

Ex situ observations and in situ measurements of current and pH distributions over cut-edge coated steels revealed that Zn–55Al coatings are sacrificial only in chloride solutions, because of an activation of both Zn- and Al-rich phases present in the coating. In sulphate solutions, an efficient cathodic protection occurs only for short times of immersion, because only Zn-rich phases are active in this medium. The low solubility and strong acidification induced by Al(OH)SO₄ allows only short distance cathodic protection, but cannot prevent red rust precipitation on the steel surface.

Keywords: A. Steel; A. metal coatings; C. cathodic protection

1. Introduction

For many years, pure zinc coatings have been known to be very efficient for the corrosion protection of steel because of their sacrificial behaviour and self-healing properties against local damage (scratches, impacts) occurring on the coated steel. Because zinc price fluctuations can drastically influence the cost of pure zinc-coated coils, metallurgists have developed new coating generations in recent years, by alloying zinc with other elements (mainly aluminium and/or magnesium). This is the case of Zn–55Al coatings (also called

²Corresponding author. Tel.: +33 380396108; fax: +33 380396132.

E-mail address: bruno.vuillemin@u-bourgogne.fr

Galvalume®) obtained by immersion of steel sheets in a bath containing the molten metals. Most of the studies related to the corrosion properties of Zn–55Al-coated steels deal with the corrosion resistance of the coating in atmospheric conditions and with the corrosion products formed during this process. These coatings have shown a better behaviour than pure zinc coatings with regard to general atmospheric corrosion protection [1,2], more especially in the presence of chloride ions [3], and a better self-healing behaviour when the coating is partially removed [4]. However, these studies have demonstrated that because of their microstructural composition, Zn–55Al coatings are very sensitive to localized attack starting in the interdendritic regions of the material, unlike galvanized coatings, which are uniformly corroded [1–5]. According to Ramus Moreira et al., corrosion is initiated on aluminium-rich phases present in this interdendritic zinc-rich area [5]. According to Seré et al., the improved self-healing properties of Zn–55Al vs pure zinc coatings can be related to the barrier properties of aluminium-containing corrosion products [3]. These corrosion products have also been clearly identified by Li [6]. Electrochemical measurements (polarization curves and galvanic coupling with a steel surface) suggested that these coatings were sacrificial at the initial stage of coupling because of preferential dissolution of zinc-rich phases, and that the Fe–Al intermetallic layer formed at the steel–coating interface was responsible for the subsequent passivation of the coating [7]. A similar experimental approach using band microelectrodes clearly showed that these coatings were more sacrificial in chloride ion than in sulphate ion media, and that not only galvanic but also chemical coupling between phases, leading to local pH modifications, must be taken into account in the electrochemical reactivity of the coating [7]. In situ pH distribution measurements over a Zn–55Al–steel galvanic couple in a thin electrolyte layer containing chloride ions indicated that Al and Zn hydrolyses led locally to very acidic areas, in agreement with hydrogen gas bubbles observed on the coating surface during coupling [9].

To summarize, most of the studies dealing with the corrosion of Zn–55Al-coated steels focused only on the coating evolution, except for references [4], [7] and [9], being more interested in the coupling between the steel substrate and the coating, but only in chloride solutions. The aim of the present study was to compare, in chloride and sulphate solutions, the electrochemical behaviour of a Zn–55Al-coated steel during galvanic coupling between the steel substrate and the coating. To clarify the sacrificial properties of the coating, local techniques such as the scanning vibrating electrode technique (SVET) and local pH measurements were used over an immersed coated cut-edge steel, i.e., for a large cathode to

anode area ratio. It must be emphasized that this geometrical situation is not so different from that encountered for a scratch occurring on a polymer-coated galvanized steel.

2. Experimental

2.1. Samples and solutions

Zn–55Al (55 wt% Al) galvanized steel sheets (2 mm of steel substrate and 10–60 μm of Zn–55Al coatings) were obtained from Arcelor Mittal. The sheets were cut into coupons of 30 mm by 15 mm. They were ground on one face to have only one coupling interface, and embedded vertically in an epoxy resin curing at 80 °C (Araldite AY 103-1 and hardener HY 991). The exposed electrode surface area was then $2 \times 15 \text{ mm}^2$.

Electrodes were ground with SiC paper up to grade 320 with water, and up to grade 2500 with ethanol. Then, they were polished with diamond solution up to the grade 1 μm . Samples were immersed in an ethanol solution and cleaned in an ultrasonic bath for several minutes after each polishing step. Polishing preparation was finished with optical observation using a microscope to ensure that the coating and its phases were not damaged. Electrolyte solutions used for experiments were 0.1 M NaCl and 0.1 M Na₂SO₄, pH = 7, prepared with distilled water, sodium chloride, sodium sulphate and sodium hydroxide (analytical reagent grade, from Prolabo). The cut-edge samples were sometimes aged artificially according to a wet–dry cycle consisting of a 24 h immersion in the electrolyte, a 24 h dry period in air and a second 24 h immersion in the same electrolyte. During the wet steps, the open-circuit potential (OCP) of the cut-edge was measured versus a saturated calomel electrode (SCE). To limit precipitation of corrosion products over the coating, these wet steps were performed in a vertical flow cell, with the steel surface located downstream of the Zn–55Al coating. The thickness and the width of the flow channel were respectively 5 and 35 mm. The mean flow rate was 30 mm/min.

2.2. Polarization curves on the Zn–55Al coating

Cyclic voltammetry (CV) was performed on Zn–55Al coatings in both chloride ion and sulphate ion media (pH = 5.5). An SCE was used as the reference electrode, and a Pt wire as counter electrode. The working electrode (WE) was a circular coated steel sheet with an

exposed surface area of 1 cm². The WE surface was rinsed with ethanol before use. The potential was scanned at a rate of 1 mV/s from the cathodic to the anodic direction, and then reversed. The OCP was measured for 15 min before and after CV sequences.

2.3. Scanning electron microscopy (SEM)–energy-dispersive X-ray (EDX) analysis

Images of the surface of samples after immersion in the electrolyte were obtained with SEM coupled with EDX analysis (JEOL 6400-F). Once removed from the solution, the sample was lightly rinsed with distilled water to remove non-adherent corrosion products and dried by a flux of dry air. Before insertion in the SEM chamber, samples were metallized with carbon black.

2.4. Inductively coupled plasma–atomic emission spectrometry (ICP–AES) analysis

ICP–AES was used to measure the composition of the electrolyte downstream from a dissolution cell in which the Zn–55Al-coated steel is exposed and polarized galvanostatically in the anodic domain. A detailed description of this experimental set-up is given in reference [10].

2.5. SVET measurements

A commercial SVET from Applicable Electronics™ was used, with ASET software (from Science Wares™). A detailed description of the set-up is given in reference [11]. Measurements of current densities over the cut-edge were performed at a height of 150 μm, with steps of 25 μm. Scans were performed perpendicularly to the cut-edge length. For each measured point, the current density was averaged during 1 s after a waiting period of 0.5 s. The duration of a single line scan was less than 390 s. This procedure has the advantage of yielding better time and spatial resolution of the corrosion activity of the cut-edge than would be possible for a scan of the entire cut-edge surface. For all experiments, the electrolyte thickness was 3 mm, controlled by a horizontal camera.

2.6. pH distribution measurements

pH profiles were obtained using liquid-membrane pH microelectrodes. Borosilicate capillaries (WPI Inc., ref. 1B150-4) were pulled to produce tapered tips with an internal diameter of 10 μm after polishing. The silanization sequence of the capillary was similar to that described in reference [12]. The capillary was filled with a phosphate ($\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4/0.1 \text{ M KCl}$) buffer solution ($\text{pH} = 7$), except in its sharpened end, which was filled with an ionophore resin (cocktail A Fluka – 95297 – Hydrogen Ionophore II). The capillary was mounted on an Ag/AgCl half-cell (WPI Inc., ref. MEH7). This pH electrode was fixed on the stage of the three-dimensional motor micromanipulator of the SVET equipment. The potential difference between the pH electrode and a conventional SCE was amplified and recorded using ASET software. Calibration of the pH electrode indicated a Nernstian response without hysteresis ($E_{\text{SCE}} = -0.057\text{pH} + 0.418 \text{ V}$, $R^2 = 0.997$) in the pH range 3–10. As for the SVET scans, the pH profiles over the cut-edge were performed at a height of 150 μm , with steps of 25 μm and a measurement period of 1 s/point. Because of the greater sensitivity of this technique to electrolyte convection caused by the sensor displacement, a waiting period of 6 s was maintained after each step. In these conditions, the duration of a single line scan was longer than for SVET measurements, i.e., about 20 min.

3. Results and discussion

3.1. Microstructure

The structure and composition of the Zn–55Al coating are in good agreement with what is generally reported in the literature. Figure III-11 shows a SEM image of the cut-edge. EDX analysis indicates that the coating is mainly composed of: i) aluminium-rich dendritic phases with a composition of 80 at% aluminium and 20 at% zinc, ii) interdendritic zinc-rich areas with about 65 at% zinc, 30 at% aluminium and 5 at% silicon. This interdendritic area seems itself to be heterogeneous, as observed in reference [5]. Moreover, these areas tend to vanish more or less when polishing is performed with water instead of with ethanol. This preferential dissolution of the zinc-rich areas in aqueous media will be confirmed further. At the steel–coating interface, a thin intermetallic layer composed of 67 at% aluminium, 21 at% iron, 5 at% zinc and 7 at% silicon can be observed.

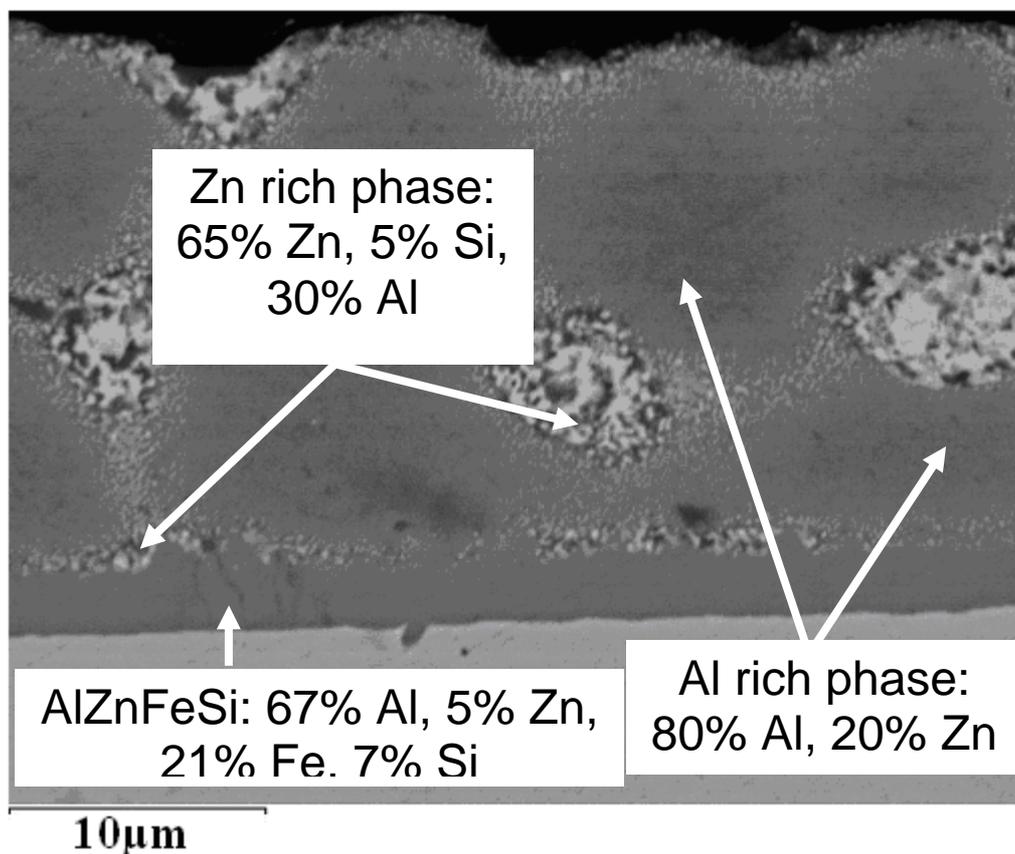


Figure III-11 : SEM photograph of the Zn-55Al-coated steel cut-edge, and EDX analysis of the different phases (composition in atomic percent).

3.2. Electrochemical characterization of the coating

Figure III-12 shows the CVs of the Zn-55Al coating in both sulphate ion and chloride ion media. The OCP evolution before and after the acquisition of the polarization curves is reported in Figure 3. It can be seen that the same OCP of about -1 V (SCE) was measured in both conditions before CV. This OCP is in the same range as those reported by Lowe in the same electrolytes at a neutral pH [8]. During the anodic scan, the same polarization curve was obtained in both solutions, with a passive behaviour until a potential of about -1 V (SCE) corresponding to an active dissolution of the coating. The reverse scan depends significantly on the electrolyte: in sulphate ion solution, the small cathodic current observed between -1100 and -1150 mV most probably reflects the reduction of Zn^{2+} formed during the anodic scan. In chloride ion solution, the reverse scan indicates clearly that the coating surface is in an active state at -1200 mV. These results are in good agreement with the active and passive behaviour of Al-40Zn coatings observed, respectively, in chloride ion and sulphate ion media [8].

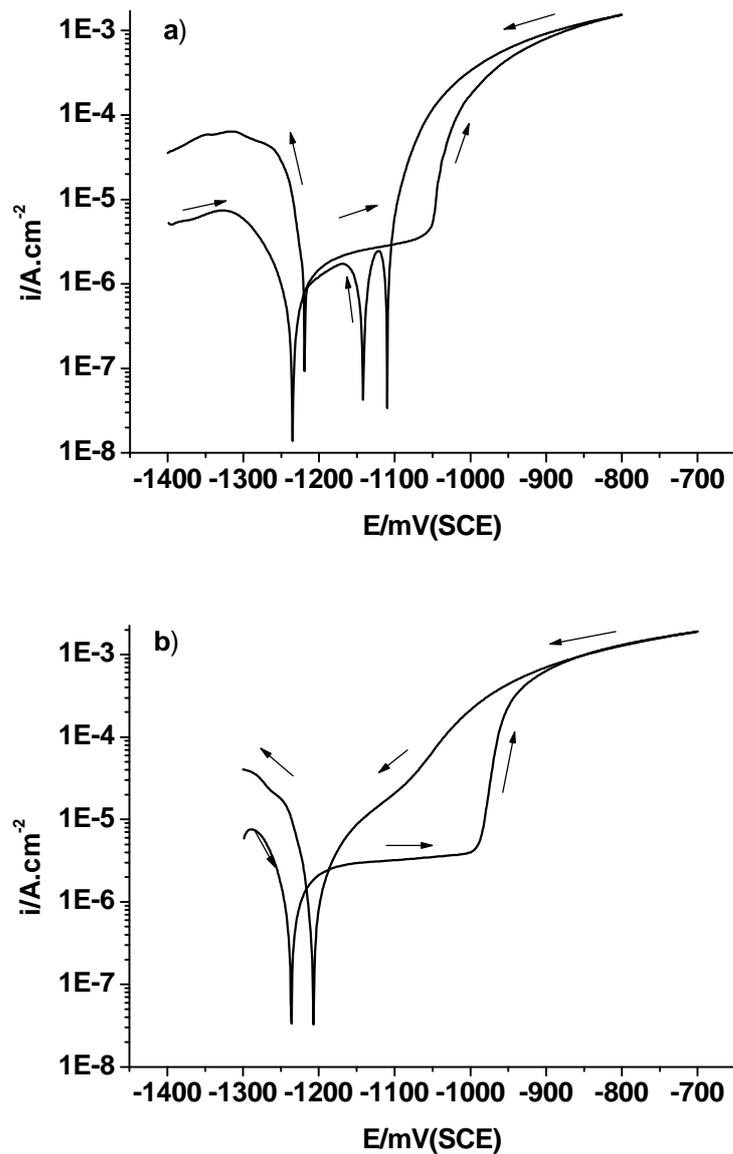


Figure III-12 : CVs of Zn-55Al coating (a) in 0.1 M Na₂SO₄, (b) in 0.1 M NaCl. Scan rate = 1 mV/s.

This activation is confirmed in Figure III-13: after CV, the OCP in chloride ion medium stabilizes at a potential more cathodic (about -1.2 V (SCE)) than before. In sulphate ion medium, it can be seen that the OCP after CV increases continuously towards the OCP value recorded before polarization, i.e., -1 V (SCE). From these experimental results, and considering the composition of the different phases present in the coating, it can be supposed that the breakdown potential observed at -1 V (SCE) corresponds to an activation of the zinc-rich phase, in agreement with the OCP value of -1.05 V (SCE) observed for pure zinc in

similar media. In the chloride solution, the local enrichment in chloride ion during dissolution most probably affects the passivity of the aluminium-rich phase, leading to an overall activation of the coating. This is the reason why the OCP after polarization stabilizes at a more negative value, corresponding to aluminium activation. An increase in the cathodic current of about one order of magnitude is systematically observed at the end of the reverse scan in both situations. This cathodic current evolution, most probably related to oxygen reduction, suggests that the surface has been chemically modified during the anodic scan. Such an evolution has been previously reported on various Zn–Al alloy coatings [13].

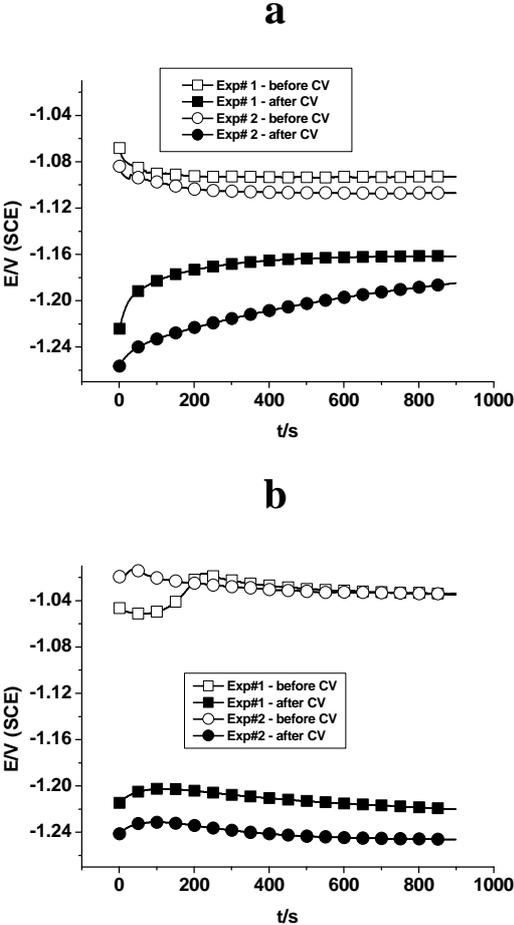


Figure III-13 : OCP evolution of a Zn–55Al coating before and after CV acquisition: (a) in 0.1 M Na₂SO₄, (b) in 0.1 M NaCl (the experiment was repeated once, to check the reproducibility of the results).

This preferential dissolution of the zinc-rich phase in the absence of chloride ion can also be illustrated by the experimental results obtained by coupling an electrochemical flow cell to a downstream ICP–AES analysis. Figure III-14 gives, in weight percent, the

compositions of the flowing electrolyte when an anodic step at 2 mA/cm² is imposed on the coating surface.

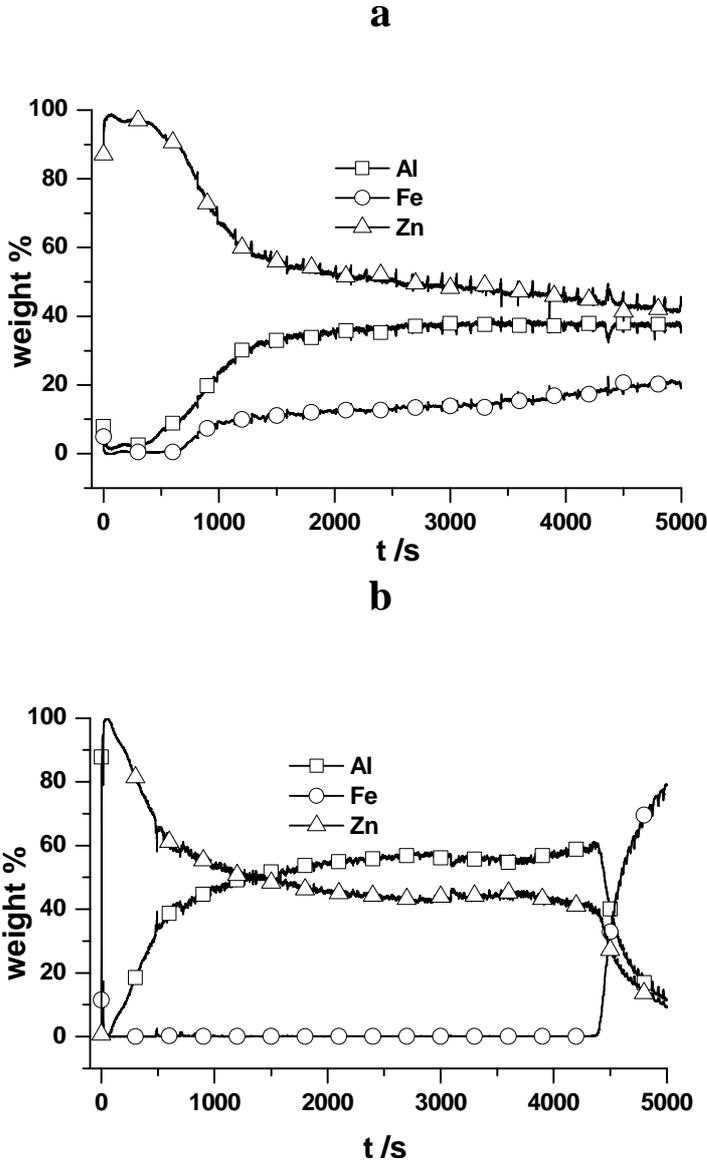


Figure III-14 : ICP–AES analysis of the electrolyte downstream from the coating surface polarized galvanostatically at 2 mA/cm² (a) in 0.1 M Na₂SO₄, (b) in 0.1 M NaCl.

It can be seen that in both media, zinc is the main chemical species in the solution at the initial stage of oxidation. In the chloride ion solution (Figure III-14 (b)), only zinc and aluminium are found during coating oxidation, with a continuous decrease in the Zn ratio. The disappearance of Zn and Al signals after 4.5 ks, concomitant with a sharp increase in Fe ratio, corresponds to the complete dissolution of the coating. In the sulphate ion solution (Figure III-14 (a)), Zn and Al signal evolutions are similar to those in the chloride ion medium, except

that the Fe signal begins to increase in the early period of coating dissolution, at $t = 500$ s. Moreover, during the time interval of the study, complete dissolution of the coating was not observed, in spite of an anodic charge identical to the previous situation (chloride ion medium). These results suggest that the faradaic efficiency for anodic dissolution of the coating is lower in sulphate ion medium than in chloride ion medium. In the former situation, aluminium in the solution most probably originates from a mechanical detachment of Al-rich particles, resulting from local anodic dissolutions of the steel substrate occurring once Zn-rich phases have been sufficiently dissolved (at $t = 500$ s). In a previous study dealing with anodic dissolution of 2024 Al alloy, it was shown that ICP–AES can also detect such metallic particles detached from the surface [14]. In the chloride ion medium, the faradaic efficiency is certainly higher, with a uniform coating dissolution leading to the formation of oxidized metallic species in the solution.

3.3. Electrochemical measurements on the cut-edge

OCP measurements and SEM–EDX analysis

Figure III-15 shows the OCP transients of the Zn–55Al-coated steel cut-edge in both media. These results were obtained under low flow rate conditions, to remove continuously the corrosion products that precipitate over the cut-edge in static conditions (see further in the SVET experiment). It must be emphasized that the potential evolution is very similar in static and flowing conditions. For short times of immersion ($t < 20$ min), it can be seen that whatever the medium, the OCP of the cut-edge is about -0.95 V (SCE), indicating that the steel surface is cathodically protected by the coating, considering the OCP of -0.65 V (SCE) for steel and the OCP of ca -1.06 V (SCE) for Zn–55Al in both immersion conditions (see Figure III-13). At longer times, only a slight increase of the OCP is observed in chloride solution (-0.9 V (SCE)), whereas the OCP stabilizes at about -0.7 V (SCE) in sulphate solution. Thus, it can be concluded that steel is cathodically protected only in chloride solution, because of an active behaviour of the coating, whereas the coating remains most probably passive (for $t > 20$ min) in sulphate solution. These different behaviors of the coating are also demonstrated by the precipitation of red rust on the steel surface only in sulphate solution and at long times, indicating that in these conditions, the steel surface is not at all protected by the Al–Zn coating. After a wet–dry cycle, it can be seen that whatever the medium, the OCP returns more or less rapidly to its initial steady-state value. Moreover, no

activation of the coating seems to occur at short times in sulphate solution after a wet–dry cycle, suggesting that after the first immersion period, the coating remains definitely passive and non-protective.

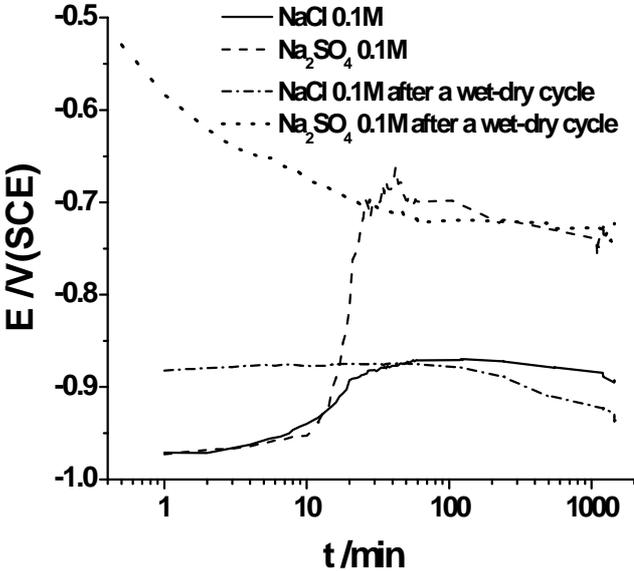


Figure III-15 : Time evolution of the OCP of the Zn–55Al/steel cut-edge in both media before and after a wet–dry cycle.

Figure III-16 shows the SEM images of the cut-edge after the first 24 h immersion period, and after a wet–dry cycle. A comparison between Figures III-16 (a) and III-16 (b) and Figure III-11 clearly indicates that dissolution of Zn-rich phases occurred during the first immersion step. The Al-rich phase and, to some extent, the AlZnFeSi intermetallic phase, seem to be less corroded in sulphate solution (polishing stripes are still visible), whereas several pits can be observed on the remaining coating after immersion in the chloride solution. After a wet–dry cycle (Figures III-16 (c) and III-16 (d)), the features of the cut-edge depend more strongly on the electrolyte conditions. In sulphate solution, an important dissolution of the Zn-rich phase and a very weak dissolution of Al-rich and AlZnFeSi phases (polishing stripes still visible) can be seen.

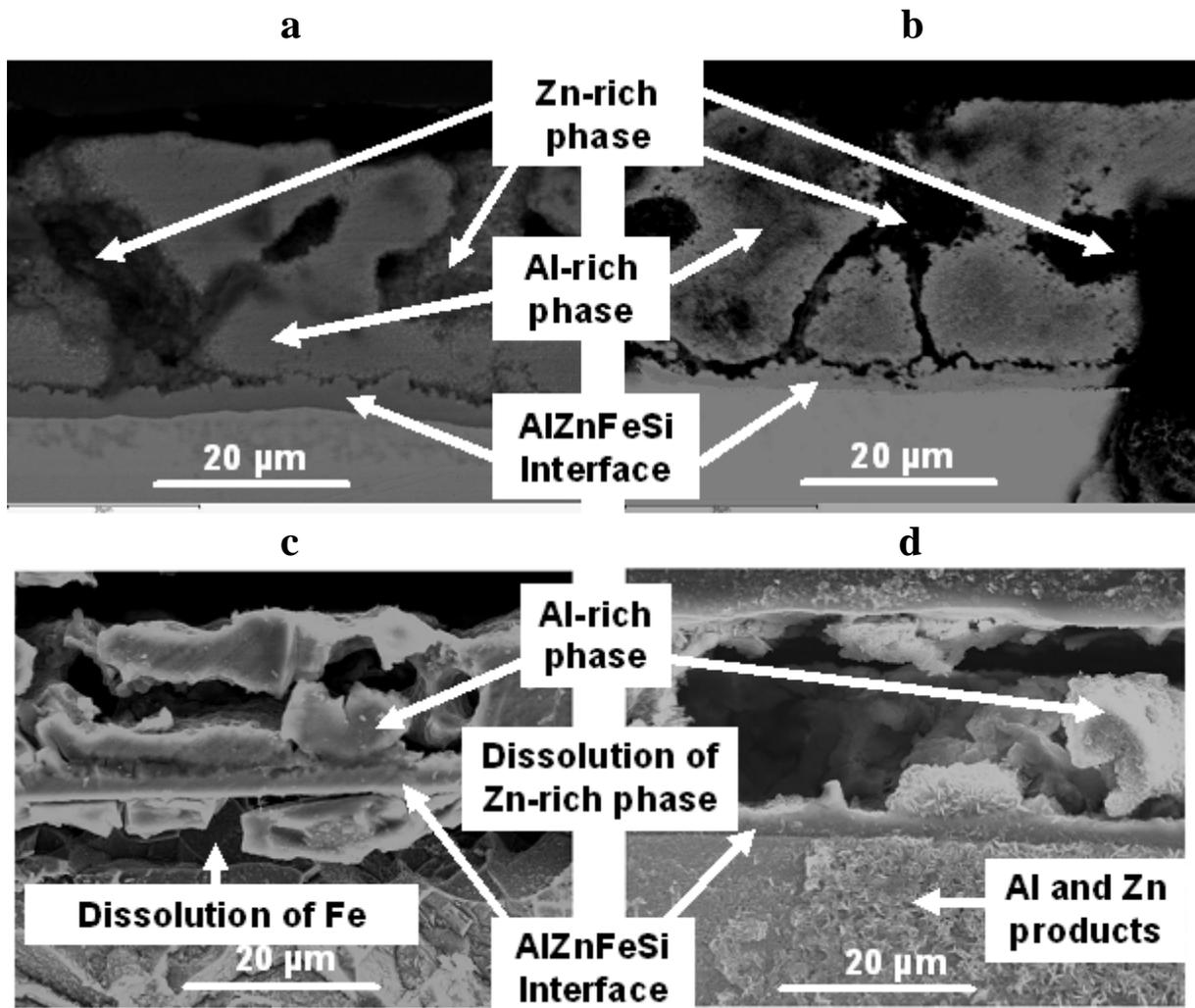


Figure III-16 : SEM photographs of the cut-edge (a) after 24 h immersion in 0.1 M Na_2SO_4 , (b) after 24 h immersion in 0.1 M NaCl , (c) after a wet–dry cycle in 0.1 M Na_2SO_4 , (d) after a wet–dry cycle in 0.1 M NaCl .

The more striking result is a strong iron dissolution located in the immediate vicinity (i.e., over a distance of 20 μm) of the coating. In NaCl solution, both Al- and Zn-rich phases are strongly corroded, whereas the AlZnFeSi intermetallic phase remains stable. Unlike in sulphate solution, no visible attack can be seen on the steel surface. Because EDX analysis gives no indication about the oxidation state of Zn and Al products that cover the steel surface near the coating, it is difficult to draw conclusions on the mechanism (electrochemical or mechanical) leading to the removal of Al-rich phases from the coating. As shown in Figure III-17, a larger field observation indicates that the amount of corrosion products deposited on the steel surface is lower in sulphate solution, in agreement with the lower corrosion of the coating in this condition. These products are distributed similarly in both conditions, with Al-rich corrosion products near the coating and Zn-rich corrosion products further away.

However, it must be noticed that for short immersion times ($t < 45$ min), only Zn-rich corrosion products were found on the steel surface in sulphate ion medium, confirming the stability (resulting from passivity as suggested previously) of Al-rich phases during this period; Al-rich products appearing after this immersion time.

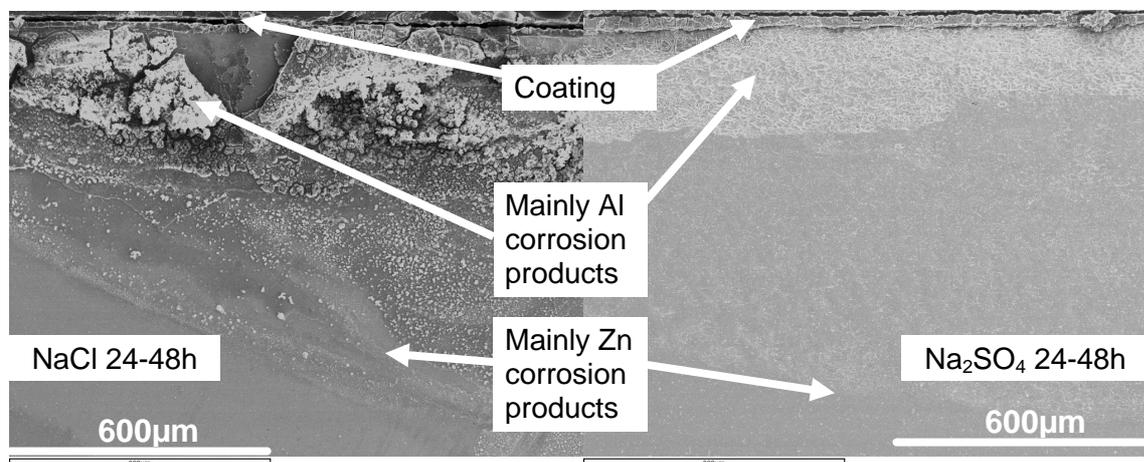


Figure III-17 : SEM photographs of the cut-edge after a wet–dry cycle in 0.1 M NaCl (left) and in 0.1 M Na₂SO₄ (right).

SVET measurement

As previously, SVET measurements were carried out under free potential conditions, but with a static electrolyte. Thus, the reactivity of the cut-edge was expected to be more influenced by precipitation of the corrosion products than was the case in hydrodynamic conditions. As previously [11], two SVET line scans were systematically performed on the cut-edge to highlight the scattering of the current density profiles. It could be observed that not only the local current densities, but also the corrosion products, are uniformly distributed over the cut-edge, justifying a one-dimensional analysis instead of a two-dimensional current density mapping.

A first 24 h immersion period in Na₂SO₄ (Figure III-18) indicates that the coupling current between the steel surface (cathode) and most probably the coating (anode) decreases. The steel surface is rapidly covered by white corrosion products, under which red rust appears after 16 h of immersion. No inhibition zone next to the coating can be observed, as seen previously in the case of pure zinc coatings [11].

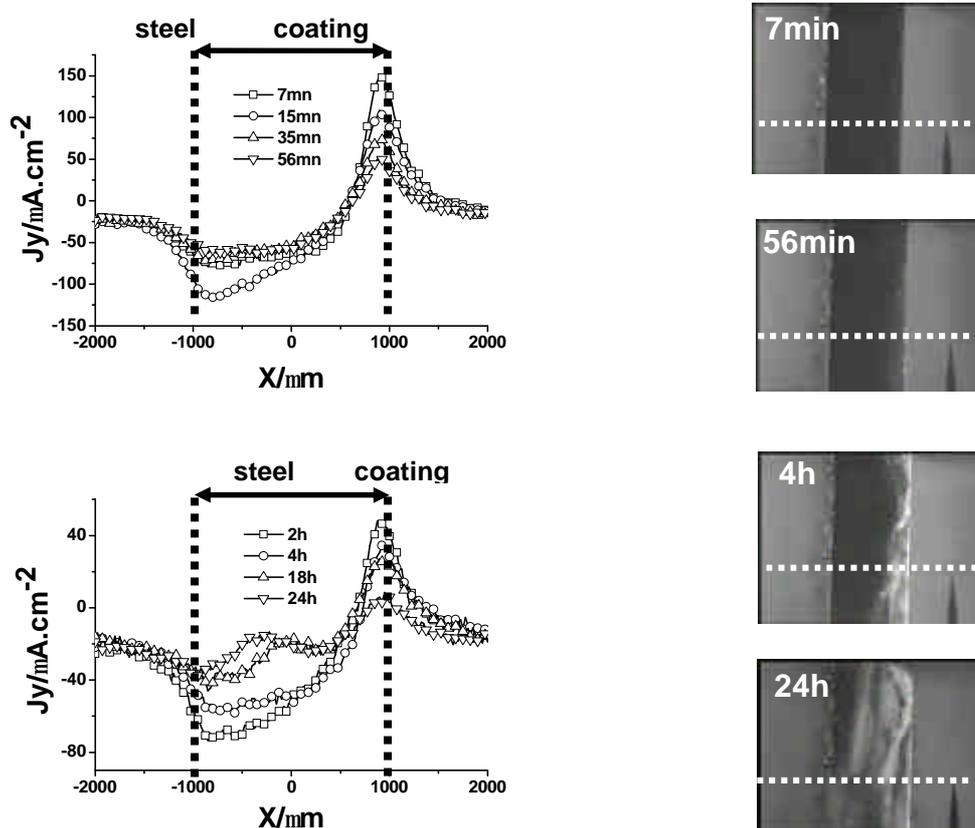


Figure III-18 : Short- and long-time normal current density distribution (J_Y) across the cut-edge during a 24 h immersion in 0.1 M Na_2SO_4 (photographs indicate the SVET line scan position).

After a wet–dry cycle (Figure III-19), it can be seen that the coupling current is again very high for short and long immersion times. However, the shape of the current distribution is quite different from that observed before the wet–dry cycle: the anodic peak is narrower and the cathodic current exhibits a peak near the coating. The strong and steady coupling current observed after a wet–dry cycle could result from a crevice corrosion process occurring below the coating, as can be seen in Figure III-16 (c); the cathodic current being supplied by the steel surface. Such an assumption is in agreement with the OCP reported in Figure III-15 for the sulphate solution after a wet–dry cycle.

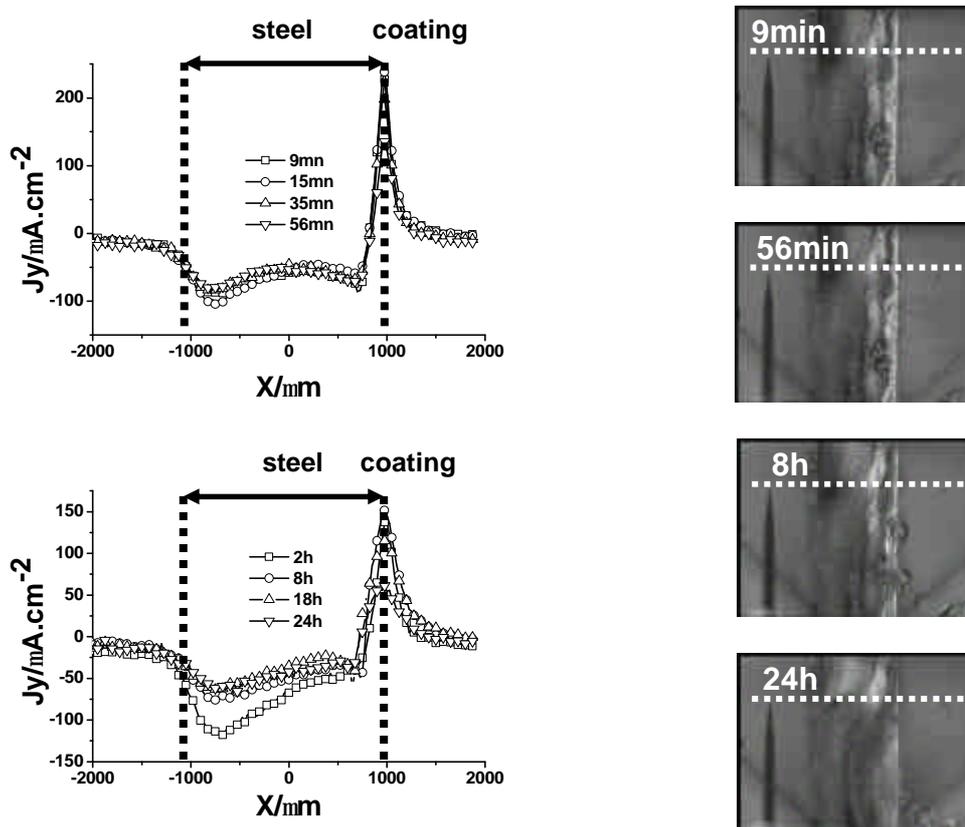


Figure III-19 : Short- and long-time normal current density distribution (J_Y) across the cut-edge during a 24 h immersion in 0.1 M Na_2SO_4 after a wet-dry cycle (photographs indicate the SVET line scan position).

In NaCl conditions, the strong and steady coupling currents reported in Figure III-20 can be related to the quasi-stable OCP recorded in this medium and shown in Figure III-15, indicating that the coating is effectively sacrificial and then efficiently protects the steel surface. During this first immersion period, fewer precipitation products than in the previous (sulphate solution) conditions were observed. In the area located near the coating, the cathodic activity seems to be lower than on the rest of the steel surface. This lower cathodic activity might be related to a cathodic inhibition of oxygen reduction as proposed in a previous paper on zinc-coated steel cut-edges [11].

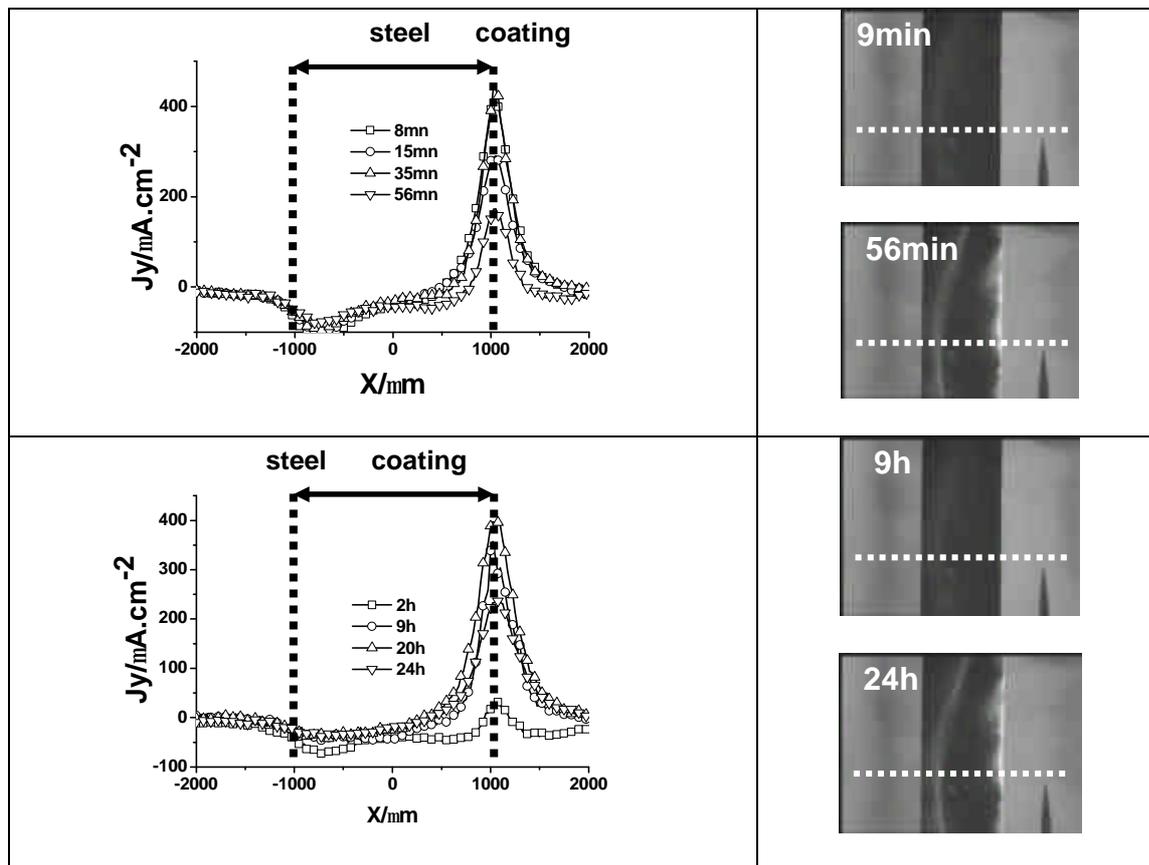


Figure III-20 : Short- and long-time normal current density distribution (J_Y) across the cut-edge during a 24 h immersion in 0.1 M NaCl (photographs indicate the SVET line scan position).

After a wet–dry cycle, the cathodic current distribution is modified significantly, with cathodic activity all over the steel surface, even in the presence of a thick layer of corrosion products (Figure III-21). It must also be noted that unlike in the sulphate solution, no red rust could be observed on the steel surface in the solution containing chloride ions. Gas bubbles could be observed in both media over the coating after a wet–dry cycle (Figures III-19 and III-21). Actually, it is difficult to state if these bubbles are located on or in the immediate vicinity of the coating. As suggested by Yadav et al., this likely hydrogen evolution is most probably related to a strong local acidification [9]. This result suggests that coupling distances between local anodes, where hydrolysis leads to acidification, and local cathodes where proton reduction occurs, is well below the resolution of the SVET.

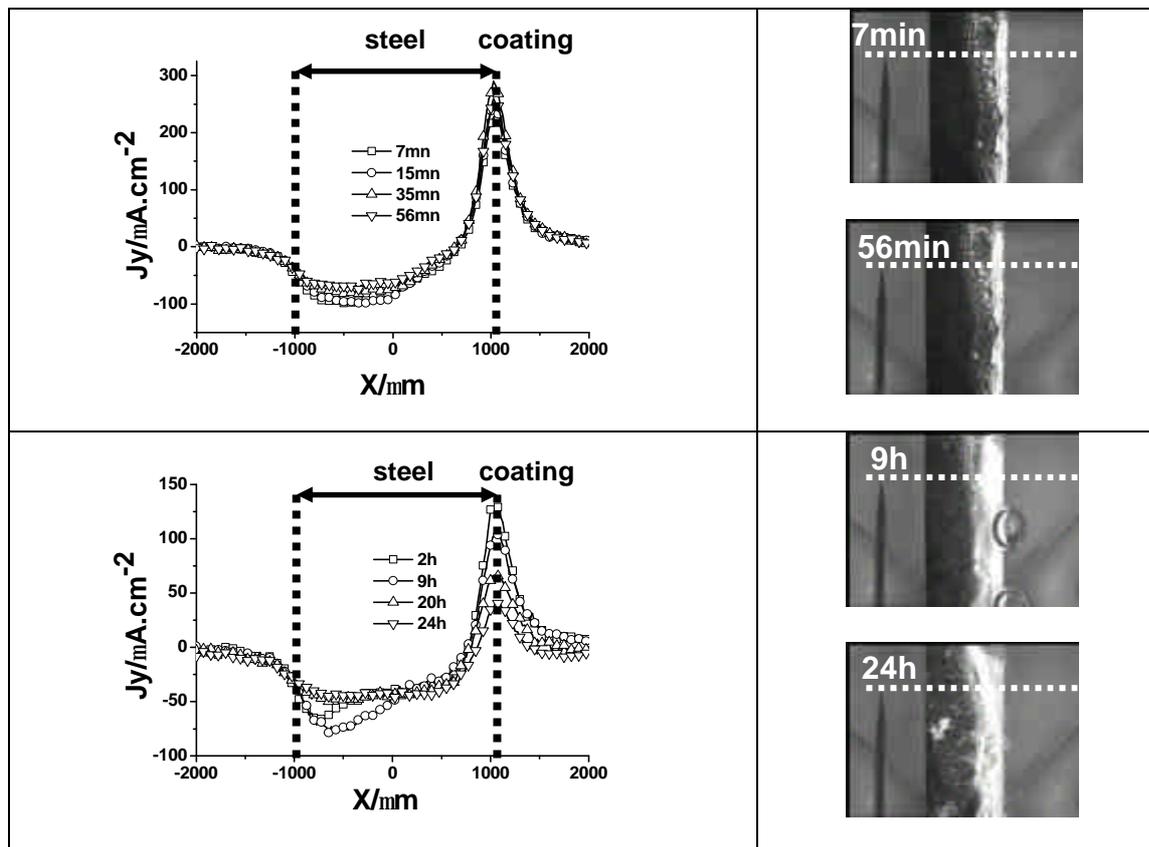


Figure III-21 : Short- and long-time normal current density distribution (J_Y) across the cut-edge during a 24 h immersion in 0.1 M NaCl after a wet–dry cycle (photographs indicate the SVET line scan position).

pH distribution

Figures III-22 and III-23 present the pH profiles obtained in chloride and sulphate solutions during a 24 h immersion, respectively. In both conditions, the pH measured over the coating surface was slightly more acidic (pH = 5 in sulphate, pH = 6 in chloride solution) than the neutral bulk pH. A pH of 10 was always measured 150 μm above the steel surface. This alkaline pH results not only from the cathodic activity of the surface, but also from precipitation reactions involving metal cations (including Fe^{3+} in sulphate solution because of red rust precipitation) and hydroxides. In the absence of an electrochemical model, it is difficult to interpret these pH gradients. However, a comparison between the pH profiles obtained in both conditions indicates that, similarly to the current distribution measured by SVET (Figure III-18), the pH distribution is continuously modified when the cut-edge is immersed in the sulphate solution (Figure III-23), whereas it is in a quasi-steady state in the chloride solution (Figure III-22).

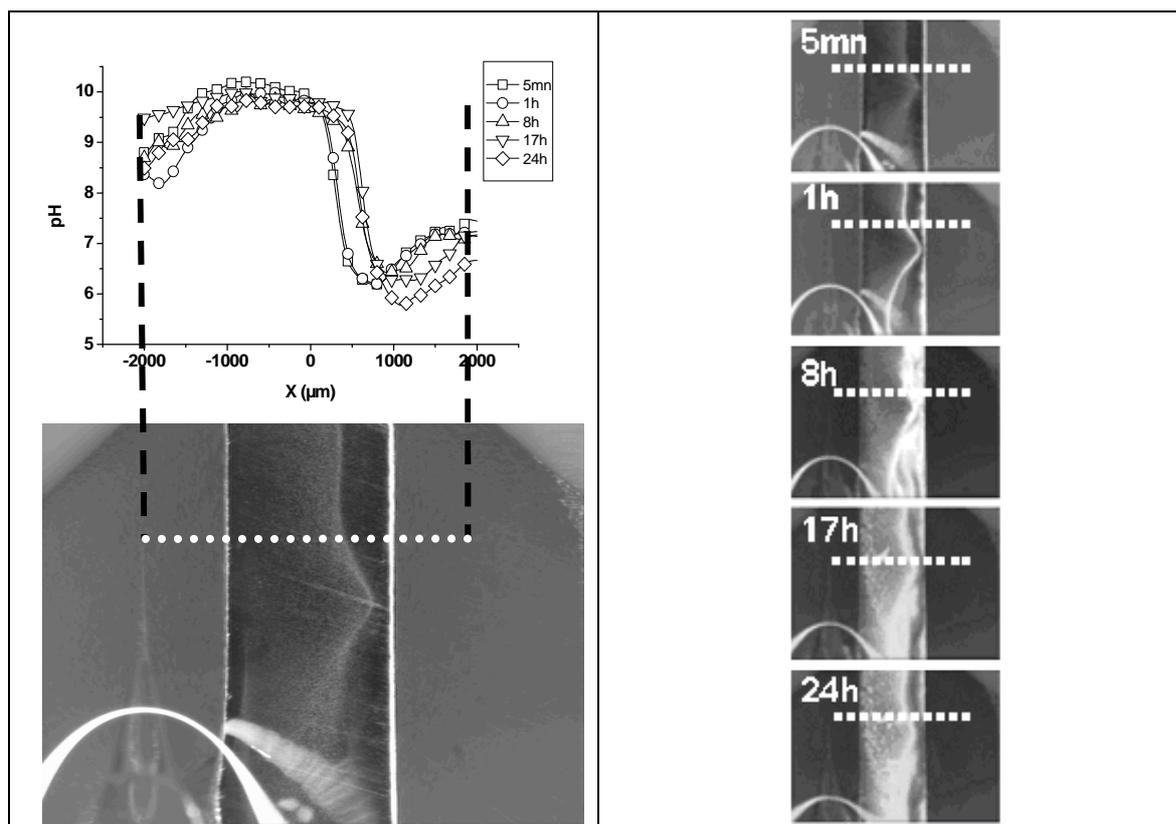


Figure III-22 : Short- and long-time pH distribution across the cut-edge during a 24 h immersion in 0.1 M NaCl.

In this latter situation, the steady pH profile agrees well with the previous results showing a sacrificial behaviour of the entirety of the coating, because of an active behaviour of zinc and aluminium in this electrolyte. For short immersion times ($t < 1$ h), the pH jump from 6 to 10 is systematically related to the line of white precipitates observed in the middle of the steel surface. An ex situ analysis by SEM-EDX performed after short times of immersion ($t < 1$ s) clearly demonstrated that this line of white precipitates was exclusively composed of zinc corrosion products.

The equilibrium diagrams plotted in Figures III-24 and III-25 were calculated using Hydra-Medusa® software [15]. They depict the pH-dependent relative abundance of the various chemical species, including metal complexes and precipitates that can appear in chloride and sulphate solutions.

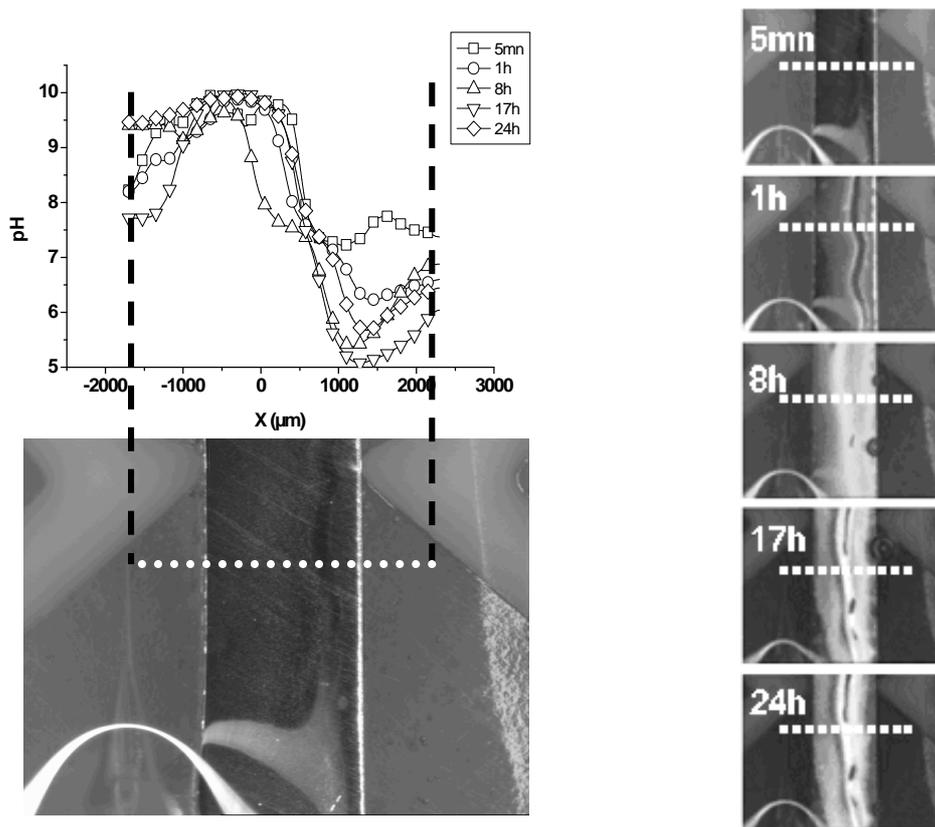


Figure III-23 : Short- and long-time pH distribution across the cut-edge during a 24 h immersion in 0.1 M Na_2SO_4 .

The presence of carbonate ion species has not been taken into account in the present calculations because they are likely to precipitate only after long-term exposure in atmospheric conditions [2], or during cycling corrosion tests [16], but not in immersion conditions. As can be seen in Figure 14, the behaviour of zinc is very similar in both media, with Zn corrosion products precipitating in near neutral conditions, either as simonkolleite ($\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2$) or as osakaite ($\text{Zn}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$).

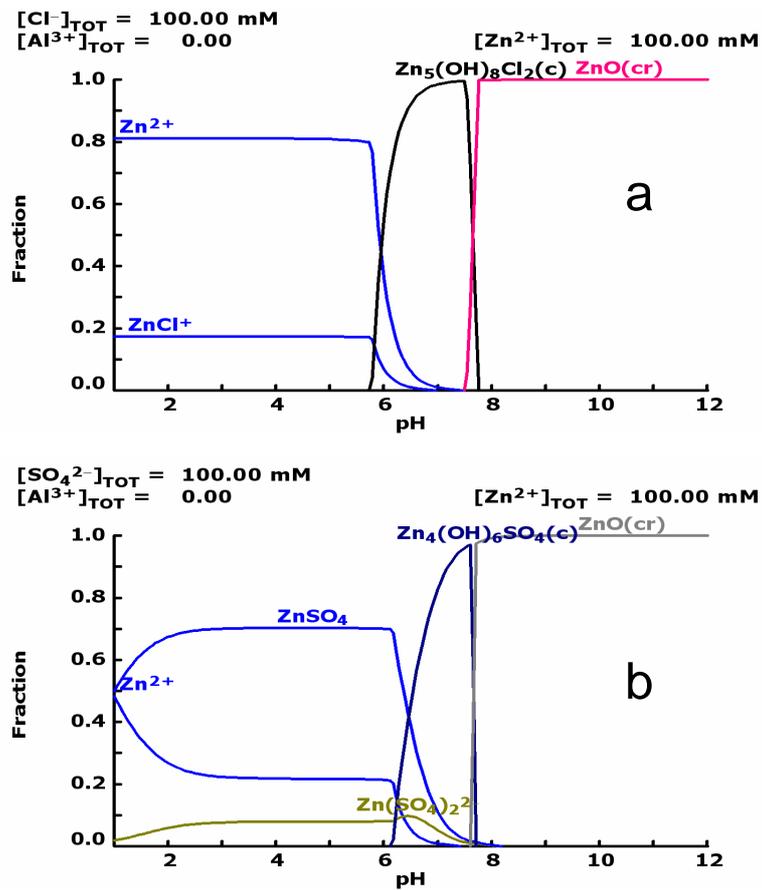


Figure III-24 : pH-dependent relative abundance of the various zinc chemical species (“c” and “cr” refer to solid phases): (a) in chloride medium, (b) in sulphate medium.

Consequently, as can be seen in Figure III-26, the calculated pH of a Zn^{2+} solution differs slightly between both solutions. This result suggests also that the solubility is not the only criterion to consider for the protection efficiency of the different corrosion products, but that their morphology must also be taken into account, as shown in reference [16]. In comparison with zinc, the behaviour of Al in solution is much more influenced by the anion of the supporting electrolyte: as can be seen in Figure III-25, the presence of sulphate ion leads to a decrease in the pH of precipitation, because jurbanite ($Al(OH)SO_4$) can precipitate from $pH = 1$, whereas only $Al(OH)_3$ can precipitate (at $pH = 3$) in a chloride solution. The lower solubility of aluminium vs zinc compounds in both media is in agreement with the distribution of these metals observed by SEM–EDX after immersion, i.e., mainly Al corrosion products near the coating, where the pH is the lowest, and Zn corrosion products further away (Figure III-17).

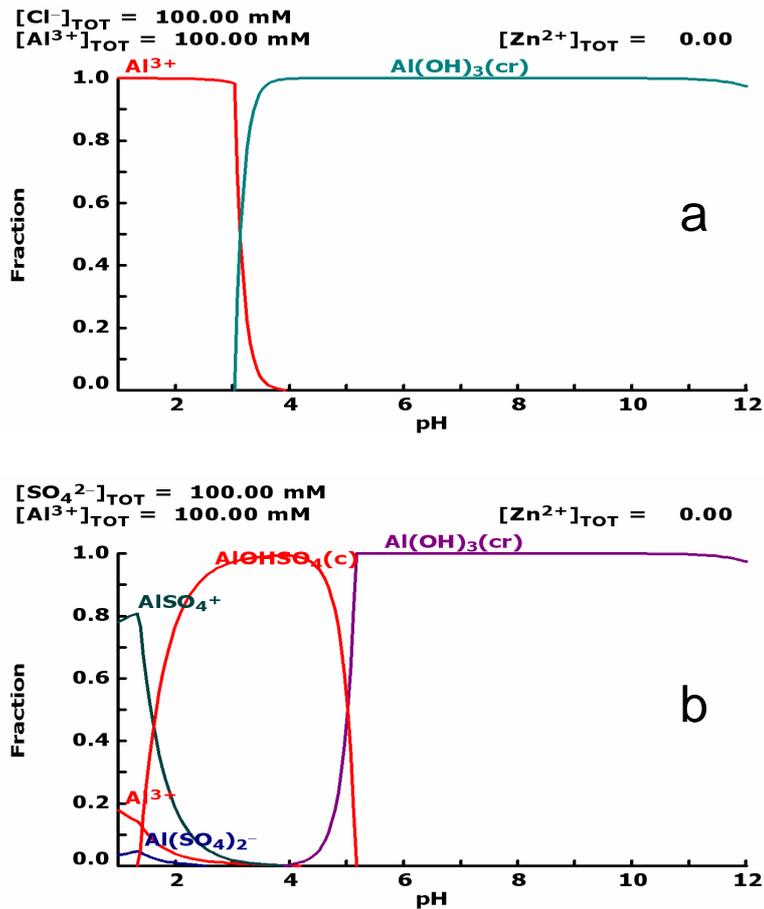


Figure III-25 : pH-dependent relative abundance of the various aluminium chemical species (“c” and “cr” refer to solid phases): (a) in chloride medium, (b) in sulphate medium.

As can be seen in Figure III-26, aluminium dissolution can lead to a stronger acidification in sulphate solutions. Thus, the pH evolution over the coating in sulphate medium (Figure III-23) could be explained as follows: at the initial stage ($t < 1$ h) there is a weak acidification resulting mainly from Zn^{2+} dissolution, and for longer times a stronger acidification resulting from Al^{3+} dissolution. This stronger acidification in sulphate medium is also in agreement with hydrogen bubbles observed over the steel–coating interface. Unlike in chloride solution, this Al^{3+} dissolution is not uniform all over the cut-edge, allowing only partial cathodic protection of the steel surface, in agreement with the OCP of the cut-edge and the red rust precipitation observed in sulphate solutions.

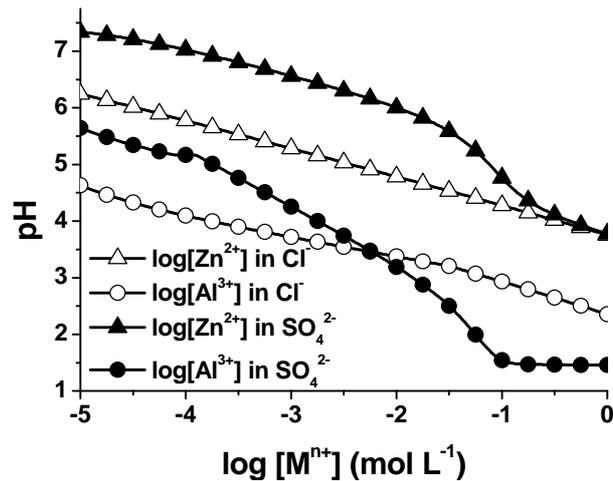


Figure III-26 : Calculated pH vs the metal cation (Zn^{2+} or Al^{3+}) concentration in chloride and sulphate solutions.

4. Conclusion

The corrosion behaviour of the cut-edge of Zn-55Al-coated steels differs significantly when immersed in solutions containing sulphate ion or chloride ion. In the latter situation, the coating efficiently protects the steel surface because of a uniform activation of zinc and aluminium-rich phases, preventing red rust from appearing. This uniform and steady-state cathodic protection was confirmed by the OCP evolution and the current distribution measured over the cut-edge in immersion conditions. These experimental techniques have also demonstrated an efficient protection in sulphate solutions but only for short times of immersion ($t < 1$ h), because of the preferential dissolution of zinc-rich phases during this period. For longer times, the increase in the ohmic drop between zinc-rich phases and the steel surface, resulting from zinc precipitation and an increase in the tortuosity, most probably limits the coupling current. The cathodic protection is then limited to discrete areas, and results from the strong acidification induced by $\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4$ precipitation.

Acknowledgements

A.Q. Vu would like to thank the “Conseil Régional de Bourgogne” for the financial support of his PhD grant. The authors would also like to thank C. Josse from ICB (University of Burgundy/France) for the SEM analysis.

References

- [1] E. Palma, J.M. Puente, M. Morcillo, The atmospheric corrosion mechanism of 55%Al-Zn coating on steel, *Corros. Sci.* **40** (1997) 61–68.
- [2] D. Persson, D. Thierry, N. LeBozec, Corrosion product formation on Zn55Al coated steel upon exposure in a marine atmosphere, *Corros. Sci.* **53** (2011) 720–726.
- [3] P.R. Seré, M. Zapponi, C.I. Elsner, A.R. Di Sarli, Comparative corrosion behavior of 55 aluminum-zinc alloy and zinc hot-dip coatings deposited on low carbon steel substrates, *Corros. Sci.* **40** (1998) 1711–1723.
- [4] Z. Panossian, L. Mariaca, M. Morcillo, S. Flores, J. Rocha, J.J. Pena, F. Herrera, F. Corvo, M. Sanchez, O.T. Rincon, G. Pridybaiko, J. Simancas, Steel cathodic protection afforded by zinc, aluminum and zinc/aluminum alloy coatings in the atmosphere, *Surf. Coat. Tech.* **190** (2004) 244–248.
- [5] A. Ramus Moreira, Z. Panossian, P.L. Camargo, M. Ferreire Moreira, I.C. da Silva, J.E. Ribeiro de Carvalho, Zn/55Al coating microstructure and corrosion mechanism, *Corros. Sci.* **48** (2006) 564–576.
- [6] Y. Li, Formation of nano-crystalline corrosion products on Zn–Al alloy coating exposed to seawater, *Corros. Sci.* **43** (2001) 1793–1800.
- [7] K.-L. Lin, C.-F. Yang, J.-T. Lee, Correlation of microstructure with corrosion and electrochemical behaviors of the batch-type hot-dip aluminum-zinc coatings: Part II. 55% Aluminum-zinc coating, *Corrosion* **47** (1991) 17–23.
- [8] T.A. Lowe, G.G. Wallace, A.K. Neufeld, Electrochemical polarisation and galvanic couple behaviour of the primary phase of 55% Al-Zn coating investigated using band microelectrodes (BME) and band microelectrode arrays, *J. Solid State Electrochem.* **13** (2009) 619–631.

- [9] A.P. Yadav, H. Katayama, K. Noda, H. Masuda, A. Nishikata, T. Tsuru, Effect of Al on the galvanic ability of Zn-Al coating under thin layer of electrolyte, *Electrochim. Acta* **52** (2007) 2411–2422.
- [10] K. Ogle, S. Weber, Anodic dissolution of 304 stainless steel using atomic emission spectroelectrochemistry, *J. Electrochem. Soc.* **147** (2000) 1770–1780.
- [11] F. Thébault, B. Vuillemin, R. Oltra, K. Ogle, C. Allely, Investigation of self-healing mechanism on galvanized steels cut edges by coupling SVET and numerical modelling, *Electrochim. Acta* **53** (2008) 5226–5234.
- [12] K. Ogle, V. Baudu, L. Garrigues, X. Philippe, Localized electrochemical methods applied to cut edge corrosion, *J. Electrochem. Soc.* **147** (2000) 3654–3660.
- [13] H. Dafydd, D.A. Worsley, H.N. McMurray, The kinetics and mechanism of cathodic oxygen reduction on zinc and zinc-aluminium alloy galvanized coatings, *Corros. Sci.* **47** (2005) 3006–3018.
- [14] M. Mokaddem, P. Volovitch, F. Rechou, R. Oltra, K. Ogle, The anodic and cathodic dissolution of Al and Al-Cu-Mg alloy, *Electrochim. Acta* **55** (2010) 3779–3786.
- [15] Software available at: <http://www.kemi.kth.se/medusa/> (2011).
- [16] P. Volovitch, C. Allely, K. Ogle, Understanding corrosion via corrosion product characterization: I. Case study of the role of Mg alloying in Zn-Mg coating on steel, *Corros. Sci.* **51** (2009) 1251–1262.

VI. Comportement sacrificiel d'un revêtement AlSi

Cette partie reprend un article soumis à Corrosion Science (2012) et intitulé :

In situ investigation of sacrificial behaviour of AlSi coating in sulphate and chloride solutions

A.Q. Vu¹, B. Vuillemin^{1,3}, R. Oltra¹ and C. Allély²

¹ Laboratoire ICB, UMR 6303 CNRS - Université de Bourgogne, BP 47870 – 21078
Dijon, France

² Arcelor Research Center, Auto Products, Maizières-lès-Metz, France

Abstract

The sacrificial behaviour of hot-dipped AlSi coating is studied on the cut-edge of galvanized steel sheets immersed in sulphate and in chloride media. Preliminary studies performed on steel-pure Al bi-electrode demonstrate that a significant galvanic current can develop at short times ($t < 10^3$ s) only in chlorides solutions. In situ measurements of current and pH distributions over cut-edge coated steels immersed in chloride solutions revealed a quasi steady state current between the coating and the steel substrate, resulting from local (pitting like) dissolution of the AlSi coating. In sulphate solutions, the coating is not at all sacrificial and remains passive.

Keywords: Hot dipped galvanized steel – AlSi coating - corrosion protection – galvanic corrosion

1. Introduction

Because zinc price fluctuations can drastically influence the cost of pure zinc-coated coils, metallurgists have developed new coatings in recent years, by alloying zinc with other elements (mainly aluminium and/or magnesium). One of the main challenges in this development is to provide to the steel substrate the same corrosion protection as that afforded by zinc rich coatings, whatever the environment. The protection mechanism most generally

³ Corresponding author. Tel.: +33 380396108; fax: +33 380396132.
E-mail address: bruno.vuillemin@u-bourgogne.fr

encompasses the cathodic (sacrificial) behaviour of the coating, and its self-healing properties against local damages (scratches, impacts) occurring on the coated steel. Recent studies dealing with the protection properties of Zn-Al coatings demonstrated that these alloys present a sacrificial behaviour mainly in chloride containing environments [1,2]. According to Seré et al., the improved self-healing properties of Zn-55Al vs pure zinc coatings can be related to the barrier properties of aluminium-containing corrosion products [3]. The ability of pure Al to protect steel cathodically was first studied by Pyor and Keir in 1 M NaCl solutions using zero ammetry [4,5]. For $\text{pH} < 4$ and $\text{pH} > 10$, these authors observed a steady coupling current, resulting from Al dissolution and hydrogen evolution reaction on the steel surface. For $4 < \text{pH} < 10$, the magnitude of the coupling current is controlled by the oxygen concentration in the solution. Surprisingly, coupling current fluctuations observed in this intermediate pH range were attributed to the thickening of an oxide layer on the steel surface, and not to pitting processes occurring on the aluminium surface. Panossian et al. demonstrated that pure aluminium and AlSi coatings can afford an efficient protection of steel only in chloride containing atmospheres [6]. In immersion conditions, Kautek achieved similar conclusions by measuring the coupling current between steel and pure aluminium in sulphate and in chloride solutions [7]. Unfortunately, the geometry of the galvanic couples used in this study was not clearly described. In this context, the cell geometry is all the more relevant that aluminium (and aluminium alloys) can undergo localized corrosion, and that ohmic drop and/or chemical coupling between aluminium and steel can affect the evolution of the galvanic current.

In this work, the galvanic protection afforded by a hot dip galvanized AlSi alloy coating on the cut-edge of a coated steel will be compared in chloride and sulphate solutions. For doing this, in situ current density and pH distribution measurements will be performed over the cut-edge and over model steel-pure aluminium bi-electrode.

2. Materials and methods

2.1. Samples and solutions

Hot-dipped AlSi galvanized (HDG-AlSi) steel sheets were obtained from Arcelor Mittal. The steel substrate and HDG-AlSi coating were respectively 2 mm and 20-40 μm thick. As can be seen in Figure III-27, the coating is mainly composed of aluminium (about

87 wt.%), with silicium needles and a phase τ_6 corresponding to $\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{Al}_9$; two interlayers between the coating and the steel substrate are composed respectively of a phase τ_5 ($\text{Fe}_3\text{Si}_2\text{Al}_{12}$) and a mixture of FeAl_3 and Fe_2Al_5 . These sheets were cut into coupons of 30 mm by 15 mm. They were ground on one face to have only one coupling interface, and embedded vertically in an epoxy resin curing at 80 °C (Araldite AY 103-1 and hardener HY 991). The exposed electrode surface area was then $2 \times 15 \text{ mm}^2$. A steel-Al bielectrode was also used to study the galvanic coupling between steel and pure aluminium using zero-resistance ammeter (ZRA). In this configuration two parallel and electrically insulated sheets of pure aluminium (1199 Al alloy) and steel were embedded vertically in the same epoxy resin. The exposed electrode surface areas were $15 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ and $15 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ for the Al and the steel sample respectively, and the insulating gap between both electrodes were about 500 μm . Electrical coupling between Al and steel electrodes was controlled by an external switch. Electrodes were ground with SiC paper up to grade 320 with water, and up to grade 2500 with ethanol. Then, they were polished with diamond solution up to the grade 1 μm . Electrolyte used for experiments were 0.1 M NaCl and 0.1 M Na_2SO_4 - pH = 7 - solutions, prepared with distilled water, sodium chloride, sodium sulphate and sodium hydroxide (analytical reagent grade, from Prolabo).

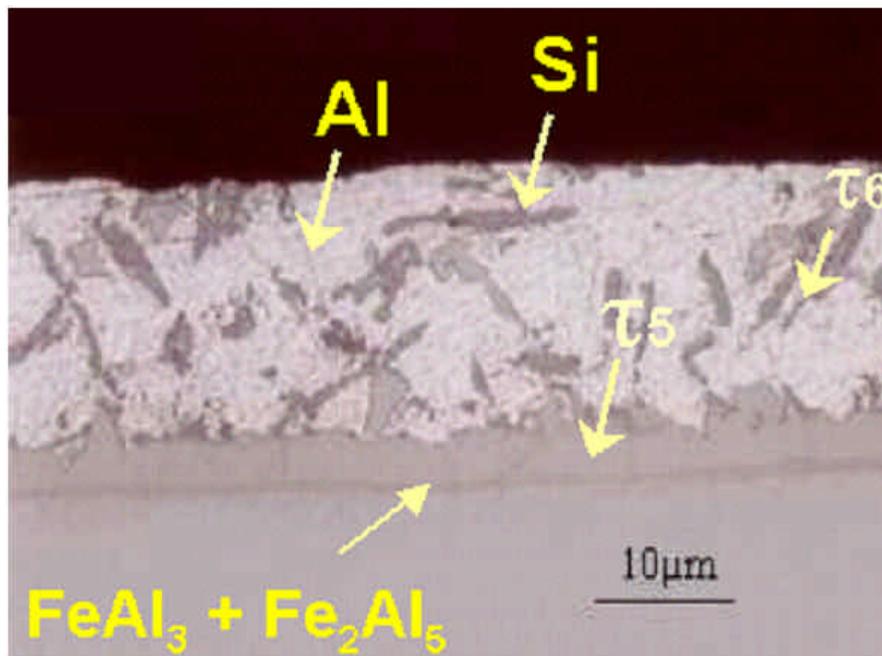


Figure III-27 : SEM photograph and composition of the HDG-AlSi coated steel cut-edge.

2.2. Polarization curves and coupling current measurements

Polarization curves were performed on pure aluminium (1199 alloy), steel and HDG-AlSi coatings in both chloride and sulphate solutions. A saturated calomel electrode (SCE) was used as the reference electrode, and a Pt wire as counter electrode (CE). The working electrode (WE) was a circular metal (coated) sheet with an exposed surface area of 1 cm². The WE surface was rinsed with ethanol before use. The potential was scanned at a rate of 1 mV/s in three different conditions: i) anodically, from the open circuit potential (OCP), ii) cathodically, from the OCP, iii) from cathodic to anodic domain. The OCP was measured for 15 min before and after polarization curves. Zero resistance ammetry (ZRA) was performed using a home-made zero resistance ammeter allowing the measurement of the coupling current in the steel-Al bi-electrode.

2.3. Scanning electron microscopy (SEM) – Energy-dispersive X-ray (EDX) analysis

Surface imaging and analysis of the samples after immersion in the electrolyte were performed on a SEM coupled with EDX analysis (JEOL 6400-F). Once removed from the solution, the samples were slightly rinsed with distilled water to remove non-adherent corrosion products and dried by a flux of dry air. Before introduction in the SEM chamber, samples were metallized with carbon black.

2.4. Current and pH distributions

A commercial SVET from Applicable Electronics™, with ASET software (from Science Wares™) was used to measure the current distribution over the electrodes. A detailed description of the set-up is given in reference [8]. The experimental conditions were identical to those reported in a recent study [1]. The experimental set-up used for measuring the pH distribution with liquid-membrane pH microelectrodes was detailed in reference [1]. It can be remembered that the pH microelectrode shows a Nernstian behaviour in the pH range 3–10. Its internal diameter (at the tip) was 10 µm. Local current and pH measurements were performed at a height of 150 µm vs. the electrode surface, in a 3 mm thick electrolyte.

3. Results and discussion

3.1. Polarization curves and coupling current measurements

Figure III-28 shows the polarization curves obtained on 1199 Al Alloy in both sulphate and chloride solutions. The evolution of the OCP before and after the polarization of the sample in the anodic domain is also presented. It can be seen that whatever the electrolyte, the polarization curves obtained during a complete scan from cathodic to anodic domain correspond more or less to the sum of the polarization curves recorded starting from the OCP. As expected, the surface remains passive in absence of chloride, whereas activation, resulting most probably from pitting processes, is observed for potentials above 0.7 V (SCE). This breakdown potential is in agreement with that reported for pure Al in similar conditions [9]. The OCP curves indicate that a pure aluminium surface is passive in these conditions, except in chloride solutions where a steady value of E_{cor} of about -1.1 V (SCE) is obtained after a polarization at $E > -0.7$ V (SCE).

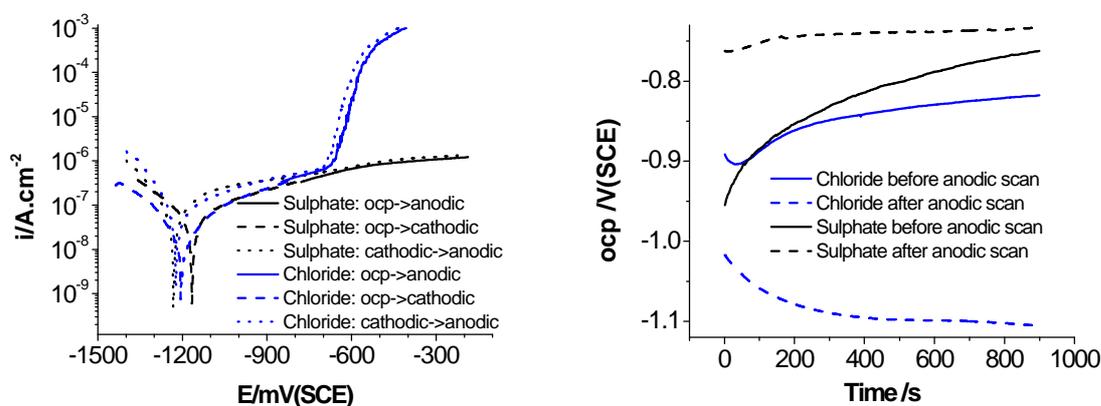


Figure III-28 : Polarization curves (left) and ocp obtained on 1199 Al alloy in 0.1 M Na_2SO_4 (black) and in 0.1 M NaCl (blue). Scan rate = 1 mV s^{-1} , pH = 7.

Figure III-29 shows the polarization curves and the OCP obtained on HDG-AlSi under strictly identical conditions. In sulphate and, to a lesser extent, in chloride solutions, complete scans from cathodic to anodic potentials are also similar to individual scans starting from the OCP. The polarization curve obtained in chloride solutions is similar to that obtained on pure Al, with pitting corrosion occurring for $E > -0.65$ V (SCE). In sulphate solutions HDG-AlSi shows an anodic peak in the potential range -0.4 to -0.1 V (SCE). This peak most probably

reflects a selective dissolution of the surface. This hypothesis is reasonable in regard to the OCP evolution (from -0.55 to -0.2 V (SCE)) observed after anodic polarization of the HDG-AlSi surface in sulphate solution.

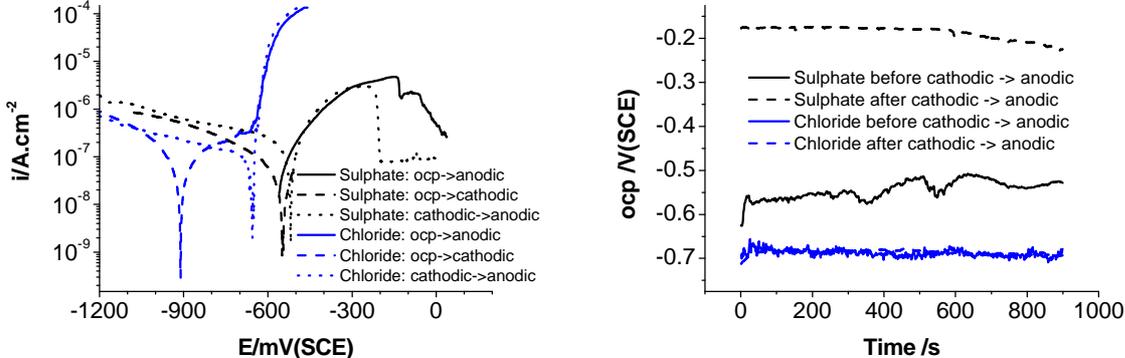


Figure III-29 : Polarization curves (left) and ocp (right) obtained on HDG-AlSi coating in 0.1 M Na_2SO_4 (black) and in 0.1 M $NaCl$ (blue). Scan rate = 1 mV s^{-1} , pH = 7.

However, this dissolution (affecting most probably τ_6 phases) could not be clearly evidenced by SEM-EDX observations shown in Figure III-30a and Figure III-30b. The same noisy and steady OCP around -0.7 V (SCE) observed in chloride solution before and after anodic polarization of HDG-AlSi indicates that the surface of the coating undergoes pitting in these conditions, which is confirmed in Figure III-30c showing net local attacks after complete scans from cathodic to anodic domains in chloride media.

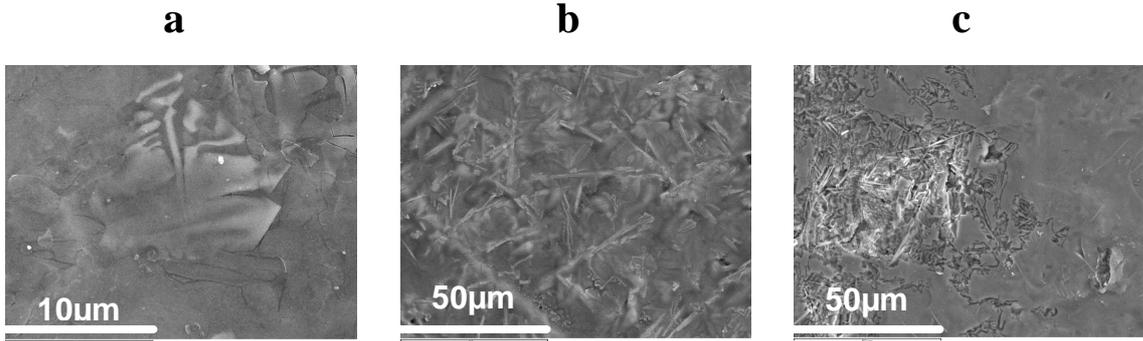


Figure III-30 : Surface of HDG-AlSi coating before test (a), after an anodic scan in 0.1 M Na_2SO_4 (b), and after an anodic scan in 0.1 M $NaCl$ (c).

In Figure III-31 are superimposed anodic scans obtained with pure Al or HDG-AlSi, and cathodic scans obtained on a steel surface, in both immersion conditions. This graph indicates that a very low coupling current density ($< 1 \mu\text{A cm}^{-2}$) is expected when steel and aluminium (or HDG-AlSi) electrodes with equal surface areas are electrically connected.

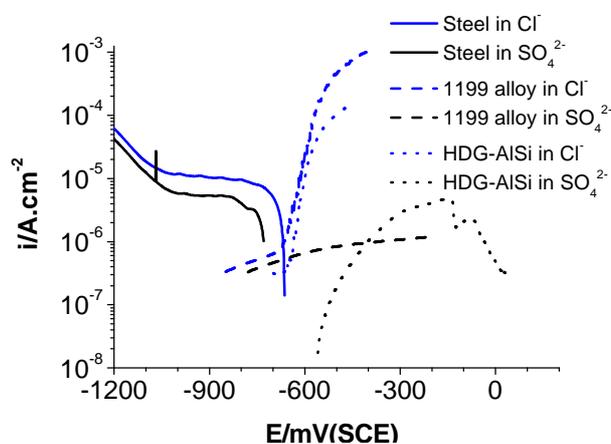


Figure III-31 : Partial polarization curves obtained on steel (cathodic scans), pure Al (1199 alloy) and HDG-AlSi coating (anodic scans) obtained in 0.1 M Na_2SO_4 (black) and in 0.1 M NaCl (blue) solutions. Scan rates = 1 mV s^{-1} , pH = 7.

However, a sacrificial behaviour of aluminium, with a higher coupling current, is expected for high cathode to anode area ratios and only in chloride solutions where Al undergoes pitting. As it can be seen in Figure III-32, this trend is only partially confirmed by ZRA performed on a Steel-Al bi-electrode in both solutions: the magnitude of the coupling current is higher in chloride than in sulphate solution. At short times, and considering the surface area of each electrode, this coupling current is about 1 to 2 orders of magnitude higher than that expected by the Evan's diagram shown in Figure III-31. However, this coupling current decreases to zero in both conditions. This result is not surprising considering that aluminium must be alloyed with other minor elements (such as Mn, Zn, Mg...) in order to prevent its passivation and then to allow an efficient and steady cathodic protection in chloride solutions [10]. Considering that after several minutes of coupling, a zero current and a stable OCP of about -0.7 V(SCE) are observed, it can be concluded that aluminium most probably passivates, preventing steel protection. This assumption is confirmed by red rust precipitation on the steel surface after about 10 mn of coupling.

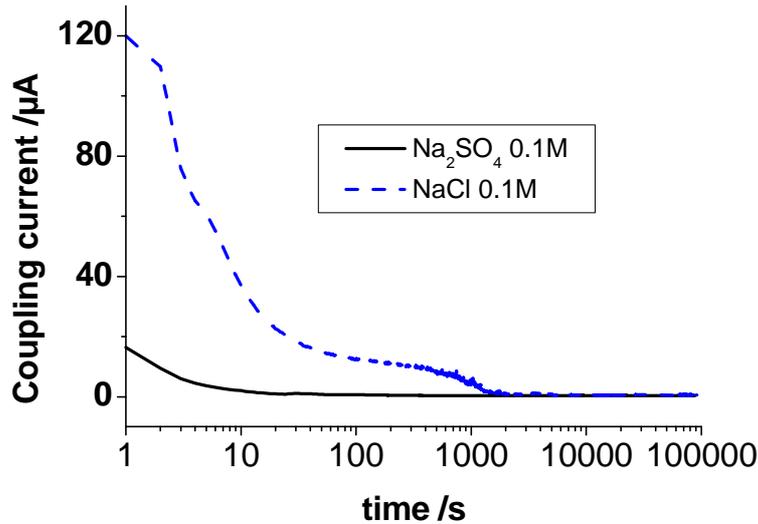


Figure III-32 : Coupling current measured by ZRA on a steel-Al bi-electrode in sulphate and chloride solutions (Steel = 0.3 cm², Al = 0.15 cm²).

The anodic polarization curves of HDG-AlSi coating given in Figure III-31 indicate that a similar behaviour can be expected when a galvanic cell is formed between steel and this coating. However, not only surface area ratios must be considered to predict the evolution of the coupled system, but also the distance between the two electrodes (i.e. the ohmic drop). A chemical coupling between the two electrodes can also be considered in absence of insulating gap, i.e. on an aluminium coated steel sample, due e.g. to alkalization of the steel surface resulting from oxygen reduction. This is the reason why local techniques like current and pH mapping can be helpful for studying the behaviour of cut-edge coated steels in immersion conditions.

3.2. Current and pH distribution

Steel-Al bi-electrode

The current and the pH distributions measured 150 µm over the surface of the steel-Al bielectrode are given in Figure III-33 and Figure III-34 in sulphate and chloride conditions respectively. It must be emphasized that for practical reasons the scans started only 8 or 10 min after the short-circuiting of both electrodes, then limiting any electrical or chemical information in the short time domain where a strong coupling current has been recorded (see

Figure III-32). Moreover, current and pH measurements were performed in the same conditions, but not in the same time and location.

Current and pH profiles shown in Figure III-33 confirm the absence of electrical coupling between steel and aluminium in the sulphate medium. The only electrochemical activity is detected over the steel surface that undergoes pitting-like, and then general corrosion with red rust formation. As expected, the cathodic activity resulting from oxygen reduction reaction leads to an alkalization of the solution. At long times, the electrochemical activity vanishes, but pH gradients still remain, most probably due to the presence of the thick layer of red rusts that buffers the pH. As it can be seen in Figure III-34, the steel-Al bi-electrode behaves differently in a chloride containing solution. Qualitatively, current density profiles are very similar to those obtained in sulphate medium. However a very low anodic current is observed over the aluminium surface. The anodic activity over this electrode is confirmed by the strong acidification, more especially at short times ($t = 10$ mn), and resulting most probably from aluminium dissolution. In both media, corrosion products formed on the steel surface are converted into red rust after about 2 h.

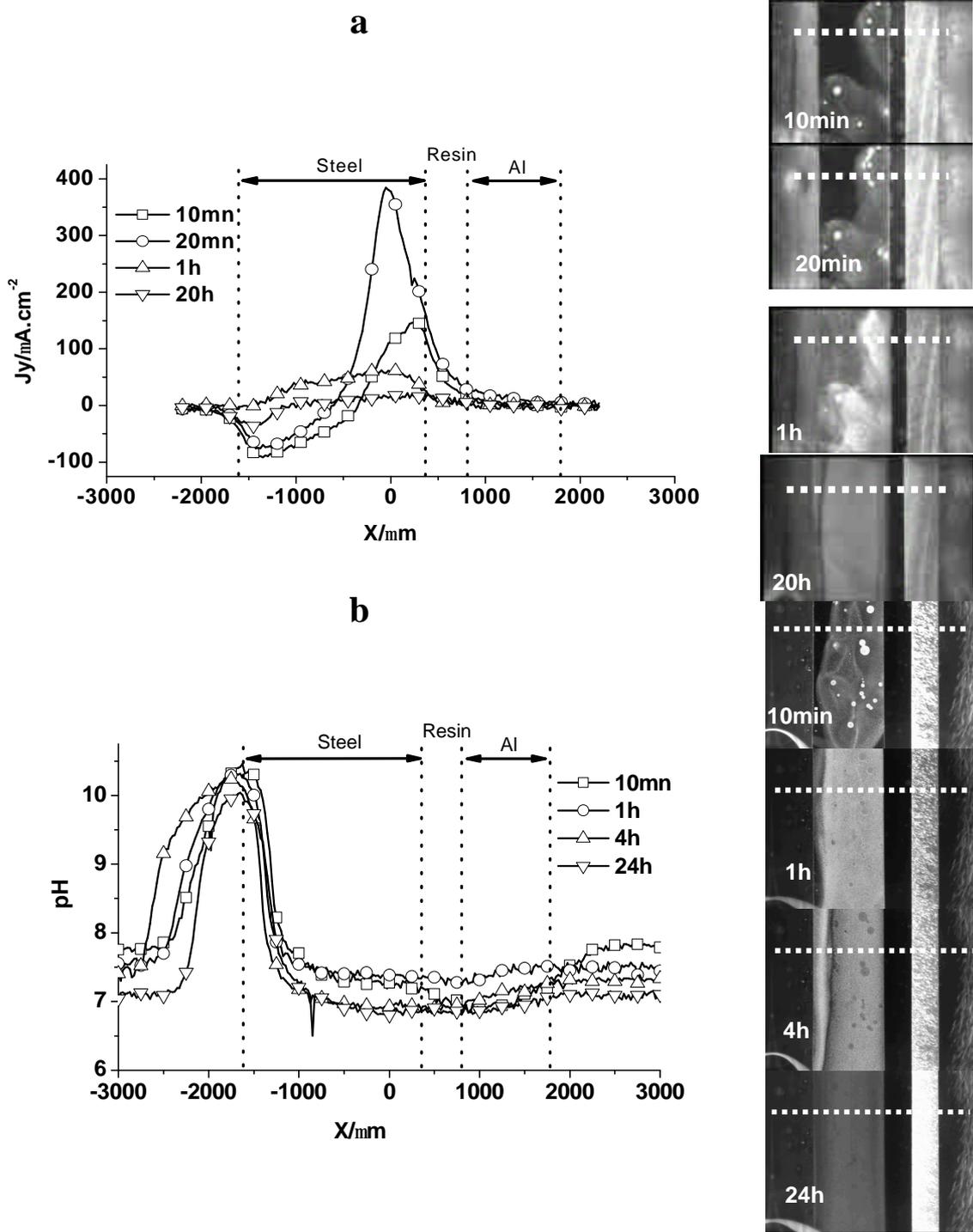


Figure III-33 : Current density (a) and pH (b) distributions across the cut-edge of a steel-Al bi-electrode during a 24 h immersion in 0.1 M Na_2SO_4 .

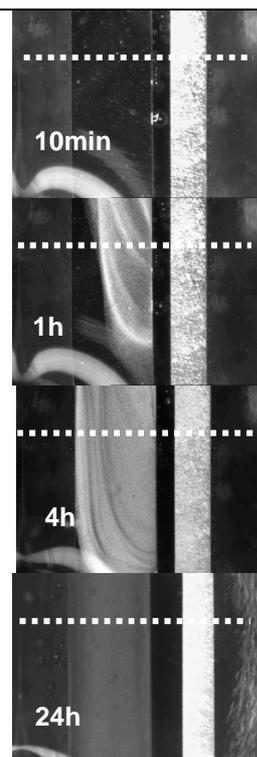
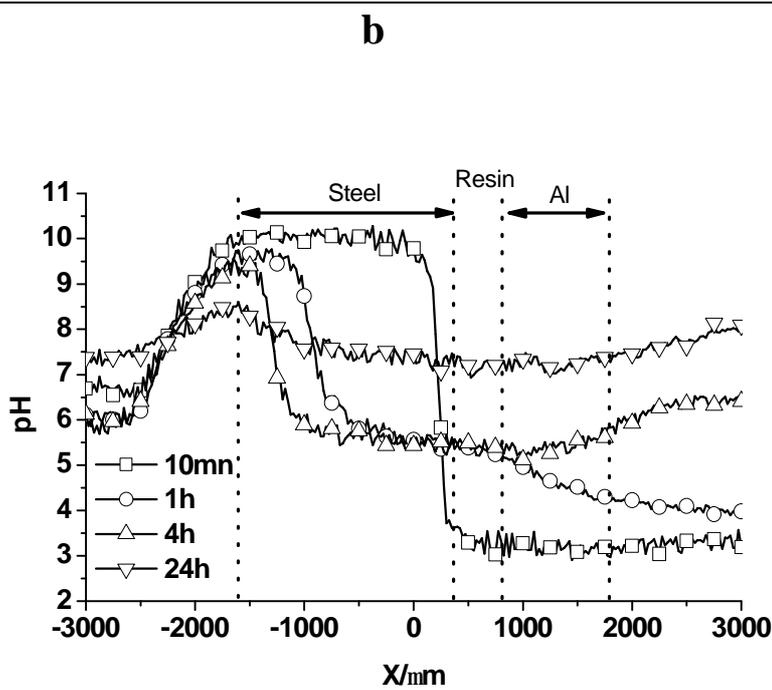
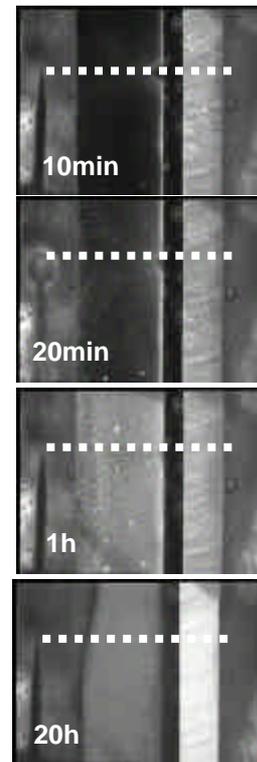
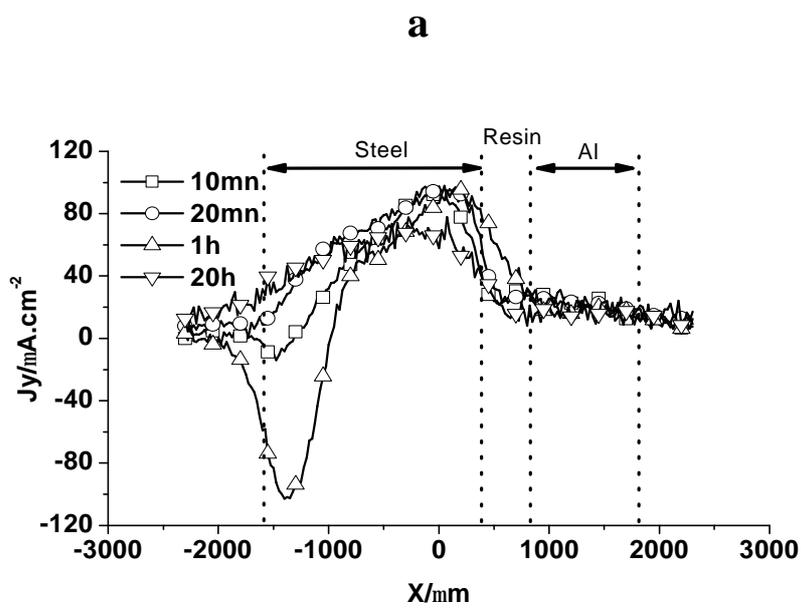


Figure III-34 : Current density (a) and pH (b) distributions across the cut-edge of a steel-Al bi-electrode during a 24 h immersion in 0.1M NaCl.

In previous studies showing SVET and/or pH profiles over coated steel cut-edges [1,8], the reactivity of the coating was quite identical all along the cut-edge, avoiding long-term 2-dimensional mapping. Then, line-scans were sufficient to characterize the reactivity of the sample under free potential conditions. In the present study, the same approach was used although the behaviour of the coating could vary from one line-scan to another. Consequently, the results presented below must be considered as general trends.

Typical current and pH distributions obtained in sulphate and chloride media are shown in Figure III-35 and Figure III-36 respectively.

In the sulphate solution, anodic current and acidification have never been observed over the HDG-AlSi coating. The steel substrate undergoes general corrosion with red rust precipitation over anodic zones. It must be emphasized that the anodic and cathodic zones were randomly distributed over the steel surface, independently of the proximity of the HDG-AlSi coating. This is the reason why alkalization, resulting most probably from oxygen reduction, is observed on the left hand side of the steel surface in Figure III-35 b, whereas cathodic current is detected on the right hand side in Figure III-35 a. The behaviour of the cut-edge is significantly different in the chloride solution. As it can be seen in Figure III-36a, anodic activity was detected locally over the HDG-AlSi coating, most probably resulting from pitting-like processes. Effectively, an anodic current is measured all along the HDG-AlSi coating, but with a more or less magnitude.

This behaviour differs significantly with that observed over Zn-55Al coated steel in chloride solutions, where a uniform anodic activity resulting from dissolution of zinc rich phases was detected over the coating [1]. As it can be seen in Figure 10b, the local anodic activity is related to a steady acidification over the HDG-AlSi coating until a duration of 14 h. Thus, the electrochemical response of the cut-edge in a chloride solution differs significantly from that of a steel-Al bi-electrode. In the former situation, a quasi steady state coupling current is detected locally, allowing a partial galvanic protection of the steel surface, whereas steel-Al bi-electrode shows only a transient coupling (see Figure III-32). This different behaviour can be related to the anode to cathode area ratios and to the distance between steel and aluminium. At short times ($t < 10$ mn), local alkalization over the AlSi coating resulting

from oxygen reduction over the steel surface could lead to AlSi depassivation and activation. Then, local galvanic cells develop between small anodic areas (pits on the AlSi coating) and large cathodic areas (the steel surface). As previously observed for Zn-55Al coated steel in chloride solutions [1,11], gas bubbles (most probably hydrogen) appeared locally over the anodic areas. Actually, it is difficult to locate accurately these bubbles, on or in the immediate vicinity of the aluminium coating. As suggested by Tsuru et al., this likely hydrogen evolution is most probably related to a strong local acidification [11]. In our conditions, it is difficult to state whether this proton reduction occurs on the metal surface (steel or HDG-Alsi), balancing part or the totality of the anodic current, or in the solution, by homogeneous reduction of water by Al^+ intermediates. This later mechanism was suggested by Despic [12] and Drazic [13] to explain the origin of the so-called negative difference effect that affects aluminium alloys in chloride containing solutions. This mechanism is more plausible than the former (cathodic contribution of Al oxidation), that would require a very large ohmic drop between local anodes and cathodic zones.

Post mortem images and analysis obtained by SEM-EDX confirm these general trends. In Figure III-37 are shown SEM-EDX images of the cut-edges obtained after 24 h of immersion and a slight rinsing with distilled water. It can be seen that the HDG-AlSi coating is not at all attacked when immersed in the sulphate solution. In this case, only iron corrosion products are observed all over the cut-edge. Conversely, during immersion in a chloride solution, the coating undergoes localized corrosion with a dispersion of Al corrosion products over the steel surface (observed for immersion durations > c.a. 1 h). Unlike for Zn coatings [8], and to a lesser extent for Zn-55Al coatings [1], there is no clear evidence of any inhibitive effect (cathodic or anodic) of these Al corrosion products on the corrosion of the steel surface. Consequently, other(s) element(s) must be alloyed to aluminium (or Al-Si) coatings in order to prevent passivation in sulphate (and most generally in low concentrated chloride solutions) solutions. Under such conditions, the coating can have a steady sacrificial (anodic) behaviour and then protect the steel surface efficiently.

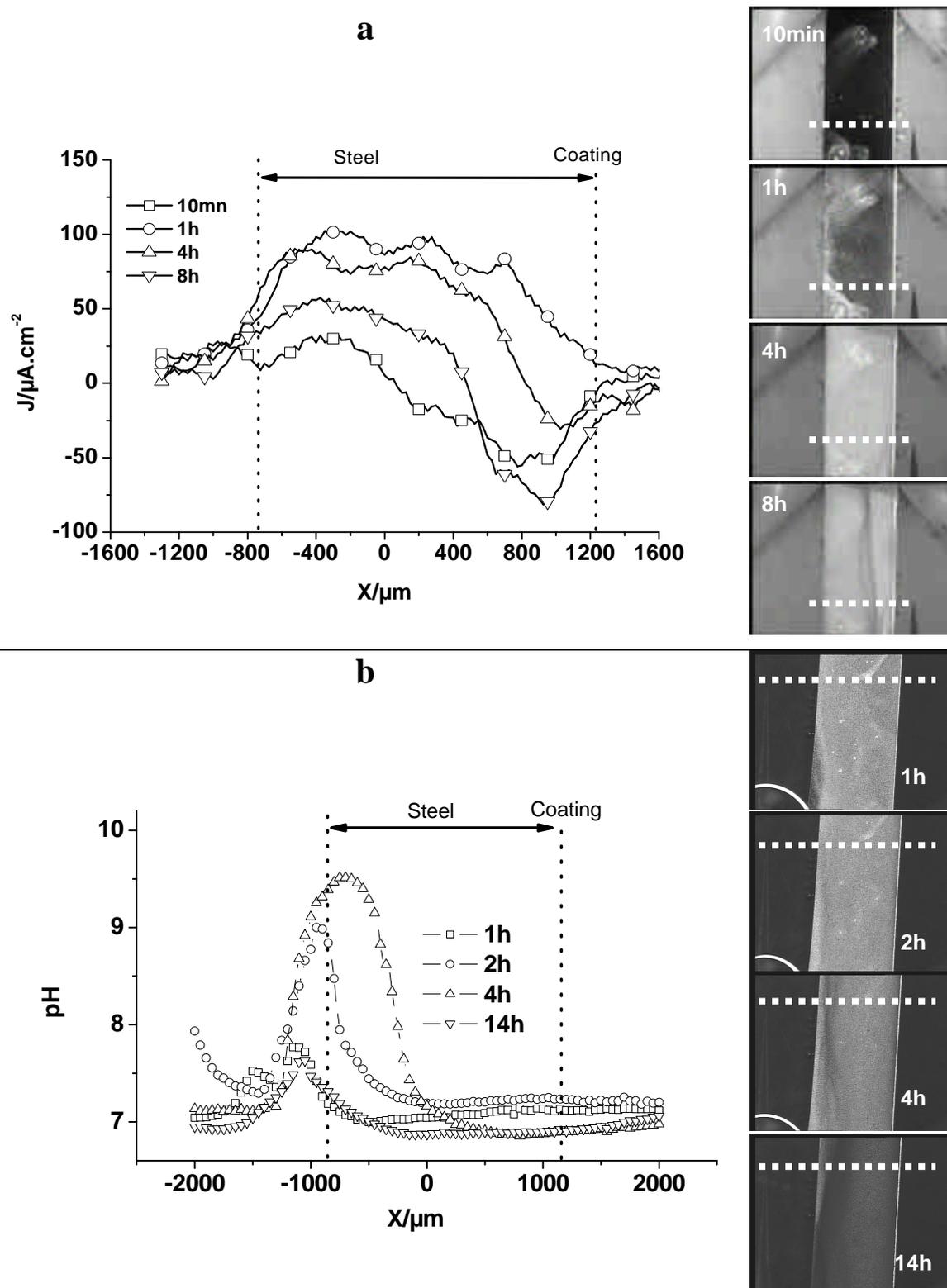


Figure III-35 : Current density (a) and pH (b) distributions across the cut-edge of HDG-AISI coated steel immersed in a 0.1 M Na_2SO_4 .

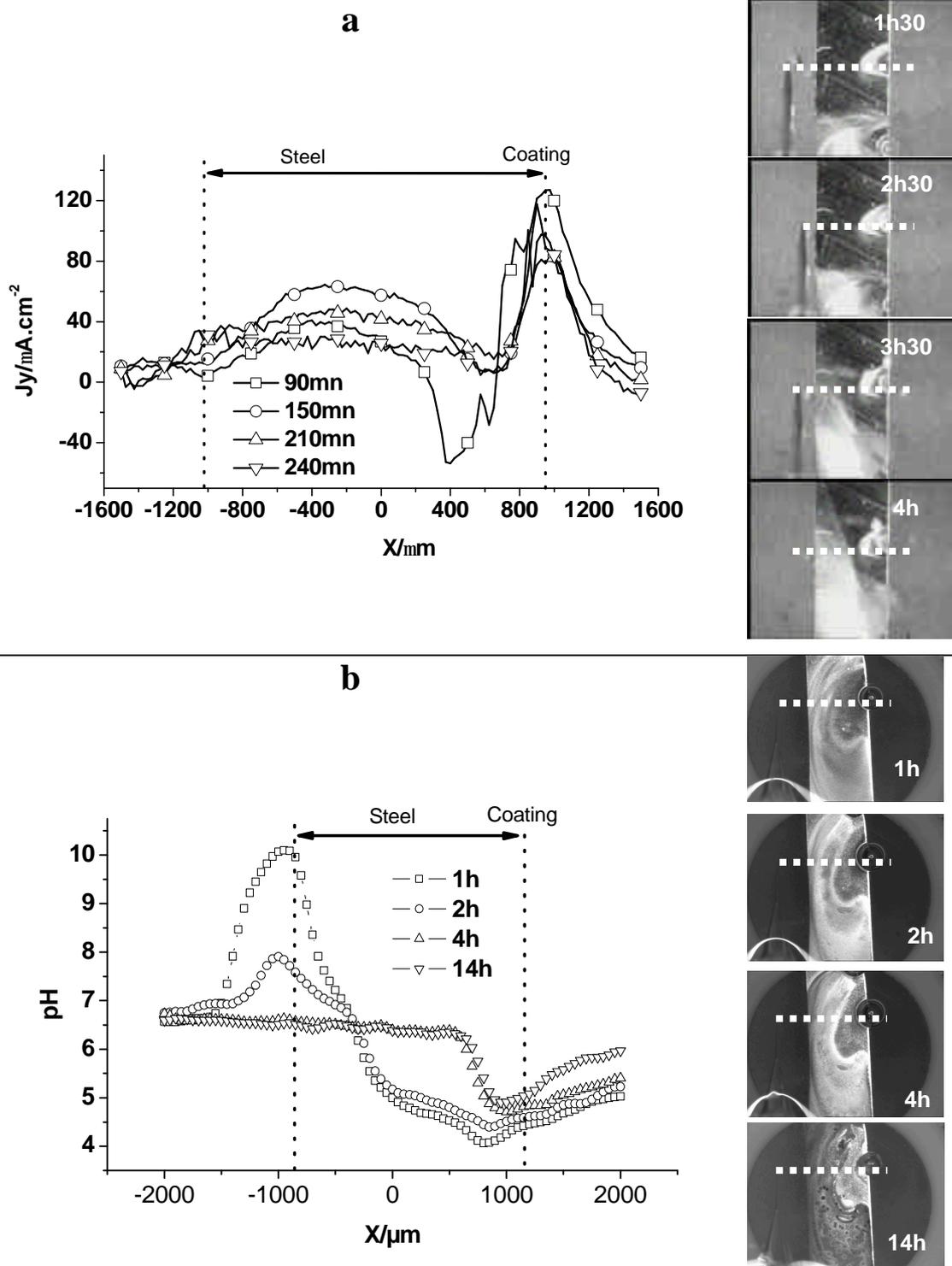


Figure III-36 : Current density (a) and pH (b) distributions across the cut-edge of HDG-AlSi coated steel immersed in a 0.1 M NaCl.

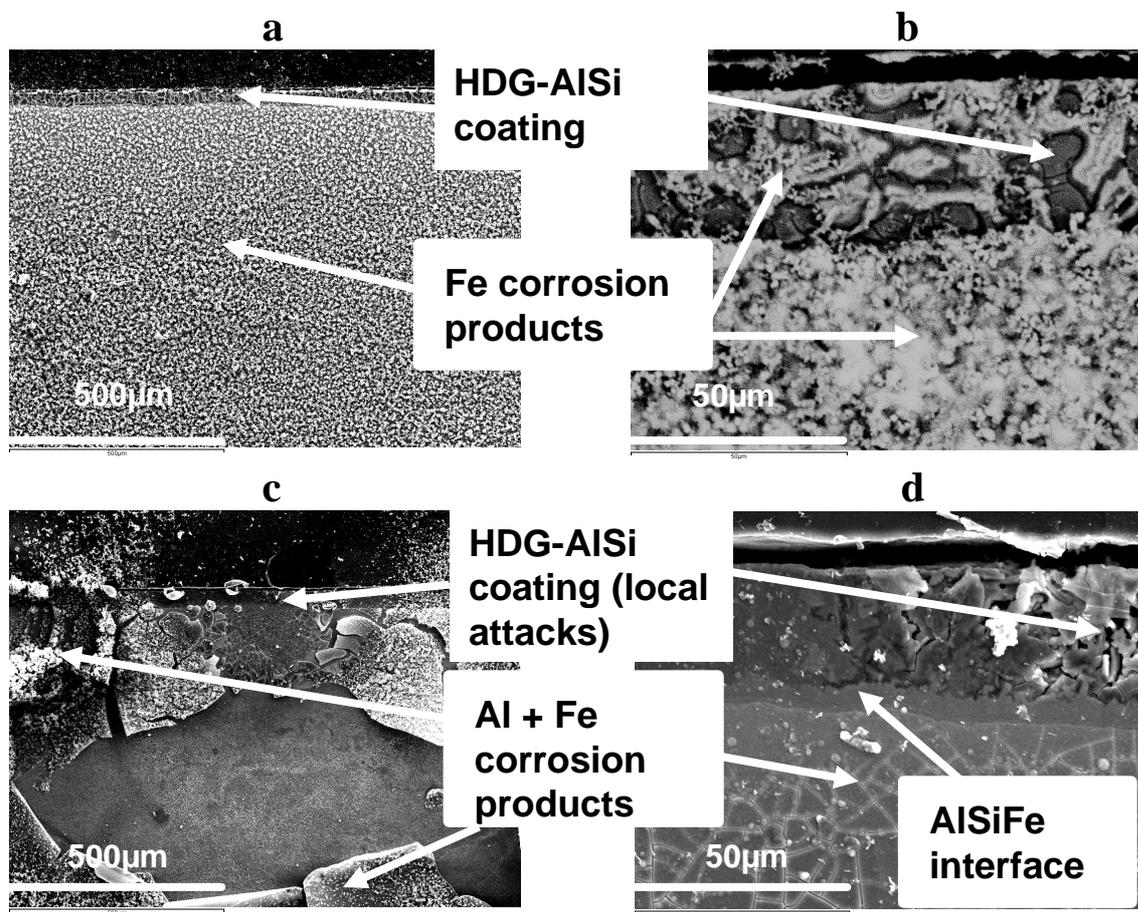


Figure III-37 : SEM photographs of the cut-edge (a) and (b) after 24h immersion in 0.1 M Na_2SO_4 , (c) and (d) after 24h immersion in 0.1 M NaCl .

4. Conclusion

Polarization curves obtained on pure aluminium and on a HDG-AlSi coating are very similar, revealing activation of aluminium only in chloride containing solution. In this medium, the short-circuiting of a steel-Al bi-electrode indicates that aluminium can protect cathodically a steel surface in a transient manner. Then, zero currents measured by ZRA, and red rust precipitation indicate that the cathodic protection vanishes. However, measurements of current and pH distributions over the cut-edge of a HDG-AlSi coated steel reveal a quasy steady cathodic protection due to local activation of the coating. This activation of the coating most probably results from cathodic activity, and its subsequent alkalization, on the steel surface.

Acknowledgements

A.Q. Vu would like to thank the “Conseil Régional de Bourgogne” for the financial support of his PhD grant.

References

- [1] A.Q. Vu, B. Vuillemin, R. Oltra, C. Allély, *Corros. Sci.* **53** (2011) 3016-3025.
- [2] K.-L. Lin, C.-F. Yang, J.-T. Lee, *Corrosion* **47** (1991) 17-23.
- [3] P.R. Seré, M. Zapponi, C.I. Elsner, A.R. Di Sarli, *Corros. Sci.* **40** (1998) 1711-1723.
- [4] M. J. Pryor and D. S. Keir, *J. Electrochem. Soc.* **104** (1957) 269-275.
- [5] M. J. Pryor and D. S. Keir, *J. Electrochem. Soc.* **105** (1958) 629-635.
- [6] Z. Panossian, L. Mariaca, M. Morcillo, S. Flores, J. Rocha, J.J. Pena, F. Herrera, F. Corvo, M. Sanchez, O.T. Rincon, G. Pridybaiko, J. Simancas, *Surf. Coat. Technol.* **190** (2004) 244-248.
- [7] W. Kautek, *Corros. Sci.* **28**, 2 (1988) 173-199.
- [8] F. Thébault, B. Vuillemin, R. Oltra, K. Ogle, C. Allély, *Electrochim. Acta* **53** (2008) 5226-5234.
- [9] M. Mokaddem, P. Volovitch, F. Rechou, R. Oltra, K. Ogle, *Electrochim. Acta* **55** (2010) 3779-3786.
- [10] E. Lemieux, W.H. Hartt, K.E. Lucas, *NACE 2001*, paper 1509.
- [11] A.P. Yadav, H. Katayama, K. Noda, H. Masuda, A. Nishikata, T. Tsuru, *Electrochim. Acta* **52** (2007) 2411-2422.

- [12] A. Despic, V.P. Parkhutik, *Modern Aspects of Electrochemistry* N° 20, J.O'M. Bockris, R.E. White, B.E. Conway Editors, Plenum Press.
- [13] D. M. Drazic, J. P. Popic, Corrosion rates and negative difference effects for Al and some Al alloys, *J. of Applied Electrochem.* **29** (1999) 43–50.

Quatrième Chapitre : Mesure et simulation du pH pour des conditions proches des essais de corrosion perforante sur acier

I. Introduction

Comme cela a été indiqué dans le chapitre I, les structures (ou plutôt « produits finis » par opposition au produit semi fini traité dans le chapitre précédent) dans lesquelles on met en œuvre des aciers galvanisés sont souvent sensibles à la corrosion perforante qui résulte d'un confinement de l'électrolyte dans certaines zones correspondant en particulier à des assemblages de panneaux métalliques (l'exemple le plus étudié est celui de corps creux d'un véhicule automobile). Dans l'introduction on a souligné également que ce type de corrosion est piloté par des changements de composition chimique du milieu confiné et que toute information relative au pH en particulier serait intéressante à connaître. La plupart des études en zone confinée sur ce type de matériau (acier galvanisé) a été conduite sur des éprouvettes normalisées [75] obtenues en plaquant deux tôles revêtues laissant uniquement apparaître une zone non protégée constituant la face interne de la cavité. L'interstice entre les tôles et donc le degré de confinement est fixé par une entretoise en PTFE[®]. Sur la plaque faisant face à cette zone exposée on perce un trou dit de drainage qui permet l'évacuation des produits de corrosion (ceci modifie les conditions de transport de matière). L'éprouvette est suspendue le plus souvent dans des enceintes climatiques afin de faire varier les conditions d'humidité et d'imposer des cycles de séchage.

L'instrumentation de ce type d'éprouvette est très délicate et à notre connaissance peu de travaux ont été engagés pour mesurer l'évolution du pH dans une cavité constituée par des tôles en acier galvanisé. Toute la difficulté est de disposer d'un capteur suffisamment miniaturisé et fiable comme le montre le travail le plus abouti à notre connaissance à ce jour [76].

Dans ce chapitre, nous proposons de montrer que l'on peut envisager (au laboratoire) d'utiliser une microélectrode de pH à membrane sélective (environ 10 μm de diamètre interne), qui a été utilisée pour étudier le comportement sur tranche. Dans ce chapitre, les

mesures de pH local dans un volume confiné sont réalisées sur une surface d'acier nu ou revêtu. En parallèle, des modèles numériques permettant de calculer les gradients chimiques et électriques dans une cavité ont été développés en utilisant la méthode des éléments finis (logiciel COMSOL Multiphysics). L'objectif de ces simulations est de valider les résultats expérimentaux obtenus, mais aussi de prédire l'évolution du pH pour des durées difficilement réalisables expérimentalement (dérive, durée de vie de l'électrode de pH en zone confinée, ...).

II. Description générale des modèles

Les modèles présentés dans ce chapitre s'appuient sur la résolution numérique des équations de transport/réaction des différentes espèces chimiques présentes dans le milieu. Le transport de matière dans l'électrolyte traduit l'évolution des concentrations selon deux processus :

- la diffusion : due à un gradient de concentration $\nabla \vec{C}_i$;
- l'électromigration : due à un gradient de potentiel électrique $\nabla \Phi$;

La convection est prise en compte implicitement (en dehors de la zone confinée) en considérant une couche de diffusion de Nernst d'épaisseur δ au-delà de laquelle les gradients de concentration sont nuls. L'expression du flux N_i pour chaque espèce i est donnée par l'équation de Nernst-Planck :

$$N_i = -D_i \nabla C_i - z_i u_i F C_i \nabla \Phi \quad (\text{IV.1})$$

avec :

- F : constante de Faraday ;
- D_i : coefficient de diffusion de l'espèce i ;
- Φ : potentiel électrostatique en solution ;
- z_i : charge de l'espèce i ;

- u_i : mobilité de l'espèce i . Elle est donnée par l'équation de Nernst-Einstein pour une solution idéale :

$$u_i = \frac{D_i}{RT} \quad (\text{IV.2})$$

Le bilan de masse pour une espèce i en solution est donné par la relation suivante :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla N_i = R_i \quad (\text{IV.3})$$

où R_i désigne la vitesse de réaction ou le terme de production/consommation d'espèces au sein du volume. L'équation de Nernst-Planck peut alors être réécrite :

$$R_i + D_i \nabla^2 C_i + z_i u_i F \nabla(C_i \nabla \Phi) = \frac{\partial C_i}{\partial t}, \text{ en mode instationnaire} \quad (\text{IV.4})$$

$$R_i + D_i \nabla^2 C_i + z_i u_i F \nabla(C_i \nabla \Phi) = 0, \text{ à l'état stationnaire} \quad (\text{IV.5})$$

L'équation de Nernst-Planck est résolue pour chaque espèce considérée dans le modèle. On considère par ailleurs que la solution est électriquement neutre en tout point, soit :

$$\sum_i z_i C_i = 0 \quad (\text{IV.6})$$

Pour une réaction chimique homogène quelconque (j) entre les espèces A_i (réactifs) et B_i (produits) présentes en solution :



La vitesse de réaction R_j , ou terme de production/consommation, s'exprime de la façon suivante :

$$R_j = k_{j-f} \prod_i C_{A_i}^{\nu_{A_i}} - k_{j-b} \prod_i C_{B_i}^{\nu_{B_i}} \quad (\text{IV.8})$$

où k_{j_f} et k_{j_b} sont les constantes cinétiques de la réaction j respectivement dans le sens aller (forward) et dans le sens retour (backward).

Pour faciliter la lecture et la compréhension des résultats obtenus en simulation numérique, les caractéristiques des modèles sont résumées dans le Tableau IV-1. La liste des symboles ainsi que les valeurs des constantes utilisées sont présentées dans le « Table IV-4 » (article présenté à la suite).

Tableau IV-1 : Description générale des différents modèles.

Modèles	Description générale
Géné-1D-aq	modèle 1 D de corrosion générale en l'absence de réaction de précipitation
Géné-1D-préc	modèle 1 D de corrosion générale avec réaction de précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_2$
Géné-2D-aq	modèle 2 D de corrosion générale en l'absence de réaction de précipitation
Géné-2D-préc	modèle 2 D de corrosion générale avec réaction de précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_2$
Géné+cav_inerte-2D-aq	modèle 2D de corrosion générale en l'absence de réaction de précipitation ; avec diffusion des espèces vers la zone confinée inerte
Géné+cav_inerte-2D-préc	modèle 2D de corrosion générale avec réaction de précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_2$; avec diffusion des espèces vers la zone confinée inerte
Cple-2D-préc-avec-H_2O	modèle 2D de couplage entre une zone confinée active (différentes longueurs : 30, 15, 7, 3 mm) et une zone aérée (1 mm) avec précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ avec réduction de l'eau
Cple-2D-préc-avec-H_2O-critique	modèle 2D de couplage entre une zone confinée (30 mm) et une zone aérée (10 mm) avec précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ avec réduction de l'eau : comparatif avec la cellule de mesure réelle

La mise en place du modèle 2D représentant le comportement d'une cavité formée à la surface d'une tôle d'acier (et non d'une tôle d'acier galvanisé) s'appuie sur différents modèles élaborés en partant des modèles simples (modèles 1D de corrosion générale en milieu non confiné) incluant ou non les effets de précipitations. Ces modèles ainsi que les résultats obtenus sont décrits dans l'Annexe B.

Pour chaque résultat de simulation, nous avons vérifié le bon respect des différentes hypothèses et conditions de calcul. Ainsi a été vérifié en tout point et pour tous les temps le respect des conditions d'équilibre chimique imposées, en s'assurant que le quotient réactionnel d'un équilibre est bien égal à sa constante d'équilibre. Il a été fait de même pour les conditions d'électroneutralité de la solution. Par ailleurs, s'agissant de modèles de

potentiel mixte, nous nous sommes assurés d'une égalité stricte entre la somme des composantes anodiques et cathodiques intégrées sur la totalité de la surface électroactive du métal. Ces valeurs de courant sont récapitulées pour chacun des modèles dans le Tableau IV-2. On peut s'apercevoir que cette égalité est systématiquement respectée, avec un écart absolu entre les courants au plus égal à 10^{-9} A/m.

Tableau IV-2 : Courants calculés avec les différents modèles de potentiel mixte.

Modèles	i (A/m) en bouche	i (A/m) en zone confinée	$i_{total} = i_{cathode} + i_{anode}$ (A/m)
Cple-2D-préc-avec-H₂O (30 mm)	$i_{H_2O} + i_{O_2} = -4,940886e^{-4}$ $i_{Fe} = 7,792343e^{-5}$	$i_{H_2O} + i_{O_2} = -0,001714$ $i_{Fe} = 0,00213$	$1.1e^{-10}$
Cple-2D-préc-avec-H₂O (15mm)	$i_{H_2O} + i_{O_2} = -4,899156e^{-4}$ $i_{Fe} = 8,06308e^{-5}$	$i_{H_2O} + i_{O_2} = -7,263247e^{-4}$ $i_{Fe} = 0,001136$	$-2.7e^{-9}$
Cple-2D-préc-avec-H₂O (7mm)	$i_{H_2O} + i_{O_2} = -4,773705e^{-4}$ $i_{Fe} = 9,20661e^{-5}$	$i_{H_2O} + i_{O_2} = -2,365703e^{-4}$ $i_{Fe} = 6,218747e^{-4}$	1.7^{-10}
Cple-2D-préc-avec-H₂O (3mm)	$i_{H_2O} + i_{O_2} = -4,604113e^{-4}$ $i_{Fe} = 1,334318e^{-4}$	$i_{H_2O} + i_{O_2} = -6,68588e^{-5}$ $i_{Fe} = 3,938383e^{-4}$	$-1.0e^{-17}$
Cple-2D-préc-avec-H₂O-critique	$i_{H_2O} + i_{O_2} = -0.004824$ $i_{Fe} = 0.001727$	$i_{H_2O} + i_{O_2} = -4.125969e^{-4}$ $i_{Fe} = 0.003509$	$-1.8e^{-17}$

II.1. Couplage entre une zone confinée active et une zone externe aérée

Le Tableau IV-3 présente le modèle en 2D couplant une zone aérée avec une zone confinée active. Ce modèle est construit en considérant la réaction de précipitation de Fe(OH)₂. La longueur de la zone confinée varie entre 30 mm et 3 mm, avec différents rapports entre la zone confinée et la zone aérée, tels que 30-1, 15-1, 7-1 et 3-1. Ces rapports sont censés représenter différents ratios anode/cathode susceptibles d'être rencontrés dans un cas réel. On est typiquement en présence d'une cellule d'aération différentielle : c'est la différence en concentration de l'oxygène qui rend la zone aérée (la bouche) cathodique et la zone confinée anodique (voir Tableau IV-2).

Tableau IV-3 : Description du modèle 2D d'un couplage entre une zone confinée active et une zone externe aérée en considérant la réaction de réduction de l'eau.

Modèle Cple-2D-préc-avec-H₂O				
<i>Expérience simulée</i>	Zone aérée couplée avec zone confinée (différentes longueurs) avec Fe(OH) ₂ avec réduction de H ₂ O Modèle 2D – Zone confinée active – Stationnaire et Temporel			
<i>Géométrie</i>	(1) : isolant (2) : surface de Fe (3) : isolant (4) : surface de Fe (5) : isolant (6) : L.C.D. (7) : isolant			
Conditions aux limites				
<i>Densité de courant</i>	loi anodique : $j_{Fe} = 2.F.k_{Fe} \cdot \exp\left(\frac{Vm - \Phi - E_{Fe}^{\circ}}{a_{Fe}}\right)$ loi cathodique : $j_{O_2} = -4.F.k_{O_2} \cdot c_{O_2} \cdot \exp\left(\frac{E_{O_2}^{\circ} + \Phi - Vm}{b_{O_2}}\right) \quad j_{H_2O} = -F.k_{H_2O} \cdot \exp\left(\frac{E_{H_2O}^{\circ} + \Phi - Vm}{b_{H_2O}}\right)$			
Conditions du sous-domaine				
8 espèces	Concentration initiale	Coefficient de diffusion	Mobilité	Terme source R _i
Cl ⁻	c_{Cl}^0	D_{Cl}	D_{Cl} / RT	0
Na ⁺	c_{Na}^0	D_{Na}	D_{Na} / RT	0
FeOH ⁺	c_{FeOH}^0	D_{FeOH}	D_{FeOH} / RT	$R_{Fe} = k_{Fe_f} \cdot c_{Fe} - k_{Fe_b} \cdot c_{FeOH} \cdot c_H$
Fe ²⁺	c_{Fe}^0	D_{Fe}	D_{Fe} / RT	$-R_{Fe} - R_{prec}$
Fe(OH) ₂	$c_{Fe(OH)_2}^0$	$D_{Fe(OH)_2}$	$D_{Fe(OH)_2} / RT$	$R_{prec} = k_{prec_f} (c_{Fe} \cdot c_{OH}^2 - K_s)$
O ₂	$c_{O_2}^0$	D_{O_2}	D_{O_2} / RT	0
OH ⁻	c_{OH}^0	D_{OH}	D_{OH} / RT	$R_w - 2R_{prec}$ où $R_w = k_{w_f} - k_{w_b} \cdot c_H \cdot c_{OH}$
H ⁺	c_H^0	D_H	D_H / RT	$R_{Fe} + R_w$
Réactions chimiques				
<i>Équilibres homogènes</i>		k_f	k_b	K_{eq}
$H_2O \longleftrightarrow H^+ + OH^-$		k_{w_f}	$k_{w_b} = k_{w_f} / K_w$	K_w
$Fe^{2+} + H_2O \longleftrightarrow FeOH^+ + H^+$		k_{Fe_f}	$k_{Fe_b} = k_{Fe_f} / K_{Fe}$	K_{Fe}
<i>Réaction de précipitation</i>		k_f	<i>Solubilité de Fe(OH)₂</i>	
$Fe^{2+} + 2OH^- \longleftrightarrow Fe(OH)_2$		k_{prec_f}	K_s	

II.2. Modèle 2D adapté à la géométrie de la cellule d'essai (mesure du pH par microélectrode à membrane liquide sélective)

Ce modèle reprend les mêmes conditions que celles décrites Tableau IV-3, mais on considère une géométrie identique à celle de la cellule de mesure expérimentale de pH dans une zone confinée: comme le montre la Figure IV-2, une zone aérée de 10 mm de longueur est couplée avec une zone confinée de 30 mm de longueur.

Les profils de pH obtenus par simulation on été comparés aux valeurs déterminées expérimentalement en un point de la cavité. Les principaux résultats de ces modèles sont discutés dans l'article qui est intégré dans la suite du mémoire.

III. Approche expérimentale et simulation numérique d'une étape de la corrosion perforante

Cette partie reprend un article en cours de rédaction et intitulé :

Simulation of perforation corrosion of galvanized steels: in situ measurement and FEM simulation of the pH evolution for a laboratory test on a bare metallic surface.

A.Q. Vu¹, B. Vuillemin¹, R. Oltra¹ and C. Allély²

¹ Laboratoire ICB, UMR 5209 CNRS-Université de Bourgogne, Equipe EIC, Dijon, France

² Arcelor Research Center, Auto Products, Maizières-lès-Metz, France

Abstract

An experimental setup allowing pH measurements inside a confined volume representing a lapped joint was designed. The pH evolution over steel and galvanized steel surfaces in confined conditions was monitored. This experimental pH was compared with that calculated using a two-dimensional transport-reaction model only in the case of a confined iron surface. The difference between the experimental and calculated pH in the steady state was attributed to the limitation of the modelling approach, more especially concerning solid phases precipitation inside the cavity. Nevertheless, only short term (hour) experiments and simulations can be compared illustrating the necessary improvement of these basic models to predict real perforation corrosion rate at long term.

Keywords: galvanized steel, lapped joint, pH measurement, numerical simulation.

1. Introduction

The metallic structures made of galvanized steels are often subject to localized corrosion resulting from confinement of the electrolyte in areas corresponding to lapped joints (the most studied example is the perforation corrosion of metallic plates). This type of corrosion is controlled by changes in the chemical composition in the crevice of lapped panels and some information on the pH would be particularly interesting to know.

Most studies performed on corrosion perforation of galvanized steel were conducted on standard specimens [1] which consist in a lapped joint defined by facing two coated sheets leaving only an unprotected area constituting the inner surface of the cavity. The gap between the plates and therefore the degree of confinement is determined by a PTFE spacer. On the plate facing the area exposed a hole is drilled in order to drain the corrosion products. The test specimens are most often stored in climatic chambers with varying moisture conditions. The instrumentation of this type of test cell has not been widely studied to our knowledge and only some work has been undertaken to measure pH changes in a cavity formed by galvanized steel sheets. The challenge is to have a sufficiently miniaturized and reliable sensor as shown in the most successful work of our knowledge to date [2] with a Pd electrode for differential pH measurements.

Fujita et al. [3] proposed a qualitative description of the perforation mechanism on galvanized steels plates in real environments showing the following stages:

- (i) corrosion of zinc layer which covers the entire surface of the steel substrate,
- (ii) then as zinc coating is partially lost, zinc layer is sacrificially corroded to protect the steel,
- (iii) corrosion of steel substrate under zinc corrosion products,
- (iv) finally, steel substrate is corroded with the same rate as uncoated steel.

But it must be kept in mind that for real cases, the corrosion-resistance period (i) to (iii) during which Zn coating displayed the protective effect was found to be approximately 9 years. So it means that such processes cannot be recording continuously.

In the work described in this paper, only the first and last steps, i.e. corrosion of the zinc layer and steel in a confined medium, have been considered. The pH evolution inside an electrochemical cell simulating a lapped joint was measured using liquid-membrane pH microelectrode which presents a good accuracy for local pH measurements on the cut-edge of galvanized steel in our recent works [4,5]. In parallel, numerical models have been developed to calculate the chemical and electrical gradients inside the cavity. The objective of these simulations is to validate the experimental results, but also to predict the evolution of pH for periods difficult to achieve experimentally.

2. Experimental

Steel and coated steel sheets were obtained from Arcelor Mittal. Coated samples were either pure zinc or 55% Al-Zn alloy (Aluzinc®) coated steels, obtained by hot dip galvanizing. The thickness of the coating was 101-105 μm (pure zinc) and 10-60 μm (Aluzinc®). These sheets were cut into coupons of 40 mm by 60 mm. They were rinsed with ethanol before the experiment. A schematic description and a photograph of the cell simulating a lapped joint are given in Figure IV-1. This test cell consisted in squeezing the steel sheet between two blocks of PMMA. Two holes were drilled in the upper PMMA template: one for the liquid-membrane pH microelectrode, and another one for the “bulk” solution reservoir. A 200 μm thick crevice was obtained with a rectangular spacer positioned on the upper face of the sheet. The immersed surface area was delimited by a 25x45 mm^2 rectangular o-ring. A small amount of electrolyte was first deposited on the metal surface before assembling. The reservoir was filled with the electrolyte only after assembling. The surface area of the cavity (crevice) was 25x30 mm^2 . Electrolyte used for experiments was 0.1 M NaCl pH = 7, prepared with distilled water, sodium chloride and sodium hydroxide (analytical reagent grade, from Prolabo).

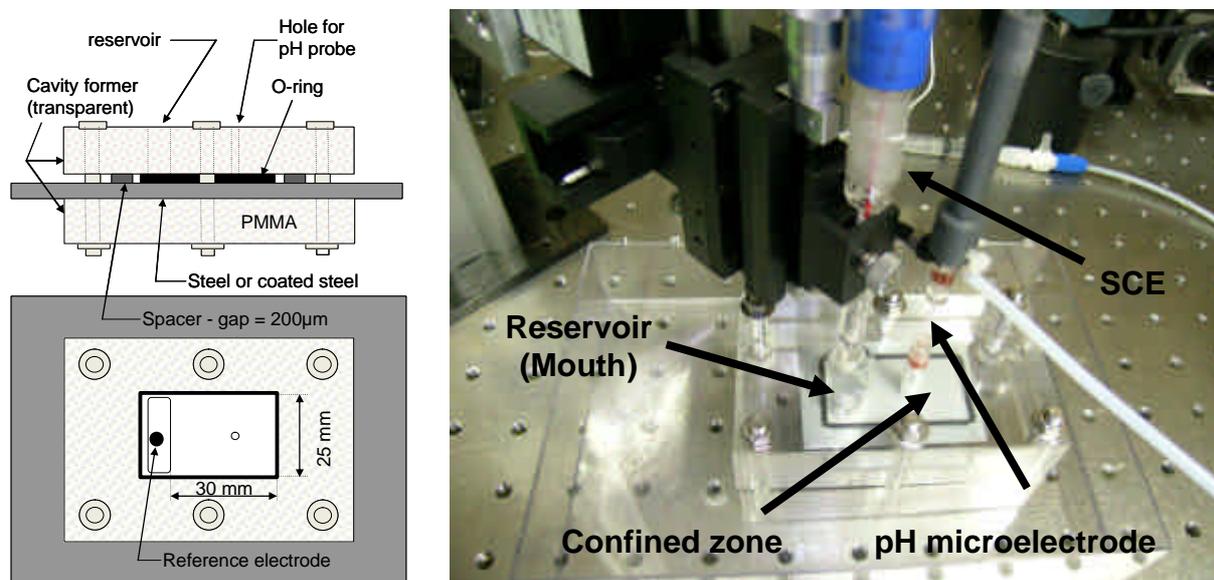


Figure IV-1 : System for pH measurement in a confined zone with a pH microelectrode.

pH measurements were performed over steel, zinc and Aluzinc® confined surfaces in a chloride solution (pH = 7). A saturated calomel electrode (SCE) was used as the reference electrode at the reservoir (mouth) and a liquid-membrane pH microelectrode was inserted in the upper PMMA block order to be in contact with the trapped electrolyte, as it can be seen in

Figure IV-1. The experimental set-up used for measuring the pH with liquid-membrane pH microelectrodes was detailed in reference [4]. It can be mentioned that the liquid-membrane pH microelectrode shows a Nernstian behaviour in the pH range 3–10. Its internal diameter (at the tip) was 10 μm . The distance between the tip of the pH microprobe and the metal surface was equal to the thickness of the confined volume, i.e. 200 μm .

3. Background on simulation of mass transfer controlled corrosion processes using a Finite Element analysis

The implementation of the 2D model representing the behavior of a cavity formed on the surface of a steel plate (covered or not by a Zn containing coating) is based on models developed successively starting from basic mass transport and reaction 1D models of general corrosion but do not include the effects of precipitation.

In the mass transport and reaction model, the concentration of each species i , and the potential distributions were obtained by solving the Nernst-Planck equation in two dimensions (2D) in absence of advection:

$$R_i + D_i \nabla^2 C_i + z_i \frac{D_i}{RT} F \nabla (C_i \nabla \Phi) = \frac{\partial C_i}{\partial t} \quad (1)$$

R_i is a source term related to the rate of homogeneous chemical reactions, D_i is the diffusivity, C_i the concentration, z_i the charge of species i , F the Faraday's constant, R the gas constant and T the temperature.

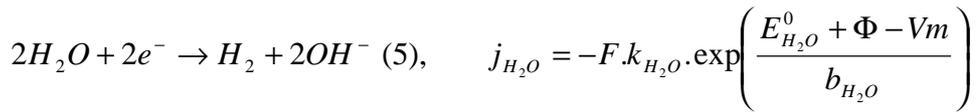
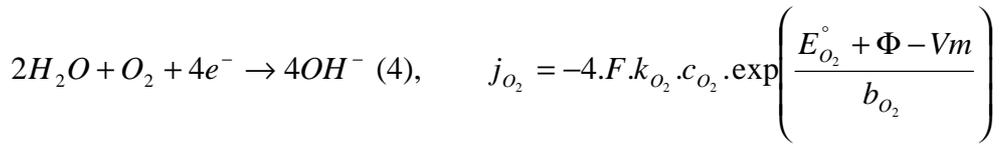
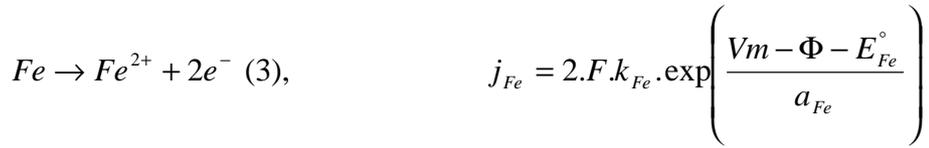
The electroneutrality condition:

$$\sum_i z_i C_i = 0 \quad (2)$$

is applied to calculate the sodium ion concentration. In this paper, chemical species considered in the models are the following: Na^+ , Cl^- , Fe^{2+} , FeOH^+ , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, H^+ , OH^- , O_2 . The 2D-geometry which is implemented for all the models is shown in Figure IV-2 with the

corresponding meshing. The right side of the cell corresponds to the 1 mm or 10 mm length reservoir (mouth), the left side represents the confined volume. The length of the confined zone varied from 1 mm to 30 mm, to study the effect of the size ratio between the mouth and the confined volume on the current distribution. The boundaries delimiting the subdomain are numbered in Figure IV-2:

- Boundaries 1, 3, 5 and 7 are considered as insulators (zero fluxes at these boundaries): these boundaries correspond to the cavity former (PMMA) and the o-ring in the Figure IV-1.
- Boundary 6 is also supposed to be electrically insulated. This boundary corresponds to the top of the diffusion layer, where the bulk concentrations are imposed for all chemical species.
- Boundaries 2 and 4 are the steel surface. The electrochemical reactions occurring on the metal surface, with their respective rate law, are the following:



with V_m the metal potential, a_{Fe} , b_{O_2} and b_{H_2O} the Tafel coefficients. For a mixed potential model, a zero current inflow must be imposed all over the metal surface, then: $j_{Fe} + j_{O_2} + j_{H_2O} = 0$. The fluxes of Fe^{2+} , OH^{-} and O_2 on the metal surface are the following:

$$N_{Fe} = \frac{j_{Fe}}{2F}$$

$$N_{OH^{-}} = -\frac{j_{O_2} + j_{H_2O}}{F}$$

$$N_{O_2} = \frac{j_{O_2}}{4F}$$

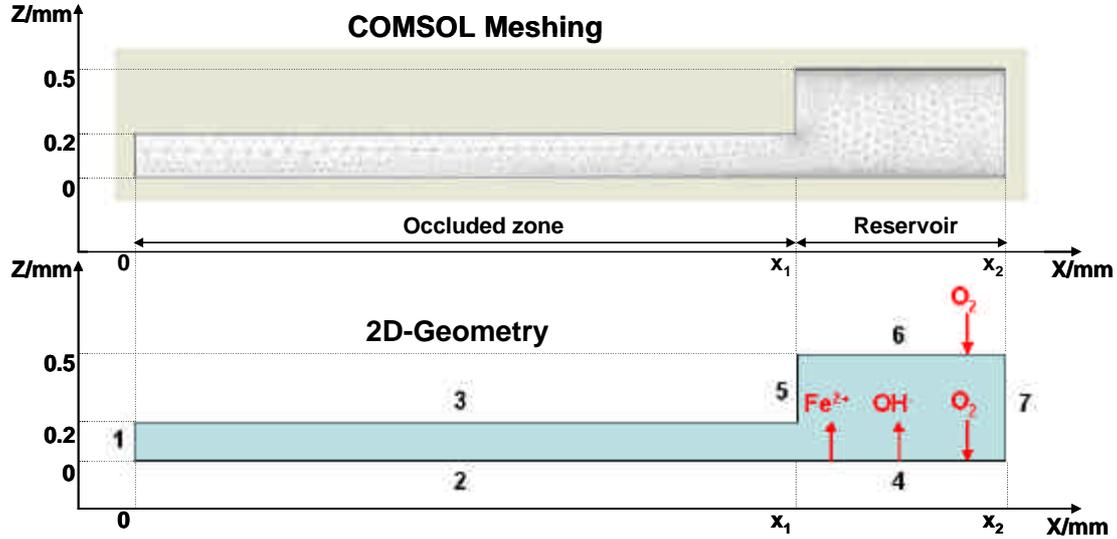
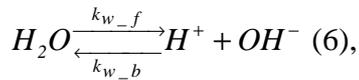
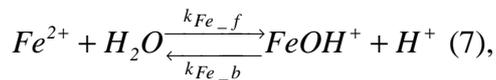


Figure IV-2 : 2D-geometry of the models (with 7 boundaries) with the meshing: the length of the confined volume is given by x_1 , with $x_1 = 1, 3, 7, 15$ or 30 mm ; its height is 0.2 mm ; the length of the external bulk solution (reservoir) is given by $(x_2 - x_1)$, with $(x_2 - x_1) = 1$ or 10 mm ; its height is 0.5 mm. Boundaries 1, 3, 5 and 7: insulators. Boundary 6: diffusion layer. Boundaries 2 and 4: sample surface.

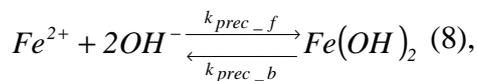
The following chemical reactions were considered in the solution (subdomain) with their respective law:



$$R_w = k_{w_f} - k_{w_b} \cdot c_H \cdot c_{OH}$$



$$R_{Fe} = k_{Fe_f} \cdot c_{Fe} - k_{Fe_b} \cdot c_{FeOH} \cdot c_H$$



$$R_{prec} = k_{prec_f} (c_{Fe} \cdot c_{OH}^2 - K_s)$$

The latter expression for $\text{Fe}(\text{OH})_2$ precipitation rate holds only in supersaturated conditions, with a backward precipitation rate equal to $k_{prec_f} \cdot K_s$.

The expressions for the source term R are the following for each species:

$$\text{Na}^+ : R = 0$$

$$\text{Cl}^- : R = 0$$

$$\text{Fe}^{2+} : R = -R_{\text{Fe}} - R_{\text{prec}}$$

$$\text{FeOH}^+ : R = R_{\text{Fe}}$$

$$\text{Fe}(\text{OH})_2 : R = R_{\text{prec}}$$

$$\text{H}^+ : R = R_w + R_{\text{Fe}}$$

$$\text{OH}^- : R = R_w - 2R_{\text{prec}}$$

$$\text{O}_2 : R = 0$$

In Table IV-4 are given the constants and parameters used for the modelling.

Table IV-4: Constants and parameters used in the models.

a_{Fe}	0.154	anodic Tafel parameter for iron oxidation (V/SCE) [6]
b_{O_2}	0.05	cathodic Tafel parameter of oxygen (V/SCE) [7]
b_{H_2O}	0.05	cathodic Tafel parameter of water (V/SCE) (supposed)
c_{Cl}^0	100	bulk concentration of Cl^- (mol/m ³)
c_{Fe}^0	$1.00 \cdot 10^{-3}$	bulk concentration of Fe^{2+} (mol/m ³)
c_{FeOH}^0	$c_{Fe}^0 \cdot K_{Fe} / c_H^0$	bulk concentration of $FeOH^+$ (mol/m ³)
$c_{Fe(OH)_2}^0$	0	bulk concentration of $Fe(OH)_2$ (mol/m ³)
c_H^0	1.10^{-4}	bulk concentration of H^+ (mol/m ³)
c_{Na}^0	100	bulk concentration of Na^+ (mol/m ³)
$c_{O_2}^0$	0.26	bulk concentration of oxygen (mol/m ³) [8]
c_{OH}^0	K_w / c_H^0	bulk concentration of OH^- (mol/m ³)
D_{Cl}	$2.00 \cdot 10^{-9}$	diffusion coefficient of Cl^- (m ² /s) [9]
D_{Fe}	$1.00 \cdot 10^{-9}$	diffusion coefficient of Fe^{2+} (m ² /s) [9]
D_{FeOH}	$1.00 \cdot 10^{-9}$	diffusion coefficient of $FeOH^+$ (m ² /s) [9]
$D_{Fe(OH)_2}$	0	diffusion coefficient of $Fe(OH)_2$ (m ² /s)
D_H	$9.30 \cdot 10^{-9}$	diffusion coefficient of H^+ (m ² /s) [9]
D_{Na}	$1.30 \cdot 10^{-9}$	diffusion coefficient of Na^+ (m ² /s) [9]
D_{O_2}	$2.40 \cdot 10^{-9}$	diffusion coefficient of O_2 (m ² /s) [9]
D_{OH}	$5.30 \cdot 10^{-9}$	diffusion coefficient of OH^- (m ² /s) [9]
E_{Fe}^0	-0.65	standard potential of Fe^{2+}/Fe (V/SCE) [9]
$E_{O_2}^0$	0.16	standard potential of O_2/OH^- (V/SCE) [9]
$E_{H_2O}^0$	-1.07	standard potential of H_2O/OH^- (V/SCE) [9]
F	96485	Faraday constant (C/mol)
k_{Fe}	$1.45 \cdot 10^{-6}$	rate constant for iron oxidation (mol/m ² .s) [6]
k_{Fe_b}	k_{Fe_f} / K_{Fe}	backward kinetics constant for Fe^{2+} hydrolysis (m ³ /mol.s)
k_{Fe_f}	$1.00 \cdot 10^{-3}$	forward kinetics constant for Fe^{2+} hydrolysis (s ⁻¹)
k_{H_2O}	$1.00 \cdot 10^{-5}$	rate constant for water reduction (mol/m ² .s) (supposed)
k_{O_2}	$1.00 \cdot 10^{-5}$	rate constant for oxygen reduction (m/s) [10]
k_{prec_f}	100	forward kinetic parameter of $Fe(OH)_2$ (m ⁶ /mol ² .s)
k_{w_b}	k_{w_f} / K_w	backward kinetics constant for water autoprotolysis (m ³ /mol.s)
k_{w_f}	1000	forward kinetics constant for water autoprotolysis (mol/m ³ .s)
K_{Fe}	$10^{-6.5}$	hydrolysis constant of Fe^{2+} (mol/m ³)
K_s	$10^{-6.15}$	solubility product of $Fe(OH)_2$ (mol ³ /m ⁹)
K_w	$1.00 \cdot 10^{-8}$	autoprotolysis constant for water (mol ² /m ⁶)
R	8.31	gas constant (J/K.mol)
T	298	temperature (K)
V_m		potential of the metal (V/SCE)

4. Results and discussion

4.1. Experimental measurements

It must be emphasized that pH acquisitions were started after complete assembling of the test cell, i.e. after several tens of minutes. Figure IV-3 shows the pH evolution in the confined zone for a steel plate in a chloride solution. This pH evolution shows two periods: a first period of about 55 mn, with a basic pH inside the trapped electrolyte ($\text{pH} = 9.5$), followed by a slightly acidic period ($\text{pH} = 5.5$). During the first period, no corrosion product could be observed in the trapped electrolyte through the PMMA block, whereas black Fe(II) corrosion products could be clearly observed during the second period. The first basic period most probably corresponds to a corrosion process controlled by oxygen reduction. Then, the pH decreases to a steady value when oxygen is completely reduced in this zone. This steady pH most probably reflects a very low rate of corrosion in near neutral anaerobic conditions. In such conditions, the pH may be buffered by the corrosion products formed at the beginning of this anaerobic period.

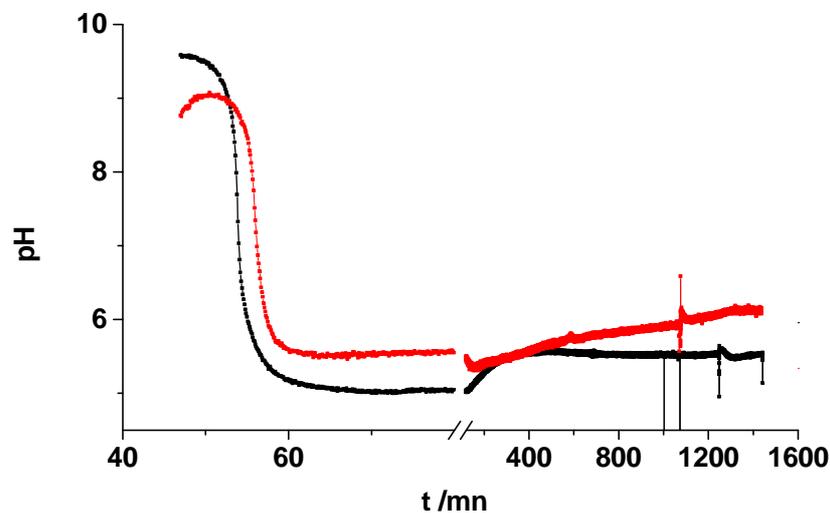


Figure IV-3 : pH evolution in a confined zone and 1 cm far from the mouth (electrolyte thickness = 200 μm). Steel surface in NaCl 0.1 M at $\text{pH} = 7$. Both curves are obtained in strictly identical conditions.

Experimental pH evolutions obtained on lapped joints made of Zinc and Aluzinc (55% Al-Zn) coated steels are shown respectively in Figure IV-4 and Figure IV-5. For the zinc coating, the pH decreases over a large period (1 day) but remains basic. Only white corrosion products could be observed in the confined zone. The behaviour of Aluzinc coating is significantly different, with a first steady basic pH, followed by a rapid decrease to a slightly acidic pH (pH = 5.5). In this case, some black corrosion products were observed in the confined zone. Then the pH decrease could be related to the formation of Fe(II) oxides, and consequently to partial dissolution of the aluzinc coating.

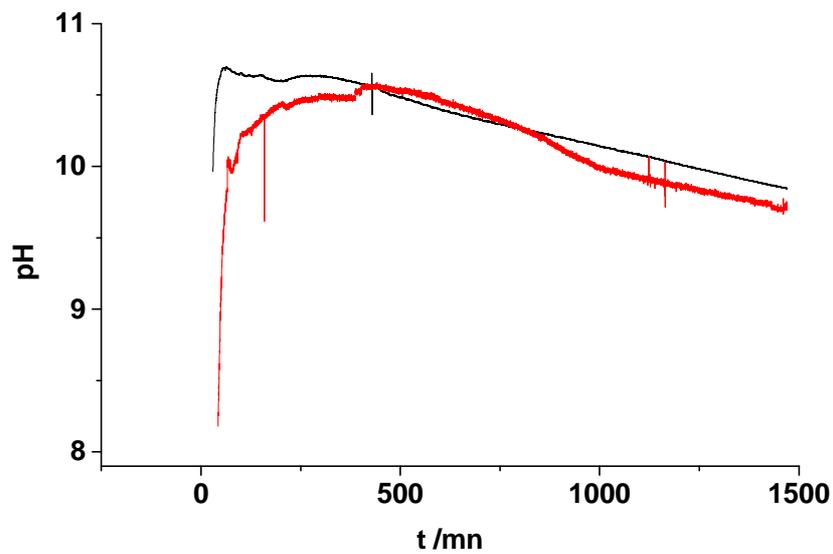


Figure IV-4 : pH evolution in the trapped electrolyte at a position located at 1 cm far from the mouth (electrolyte thickness = 200 μm). Zinc coated steel surface in NaCl 0.1 M at pH = 7. Both curves are obtained in strictly identical conditions.

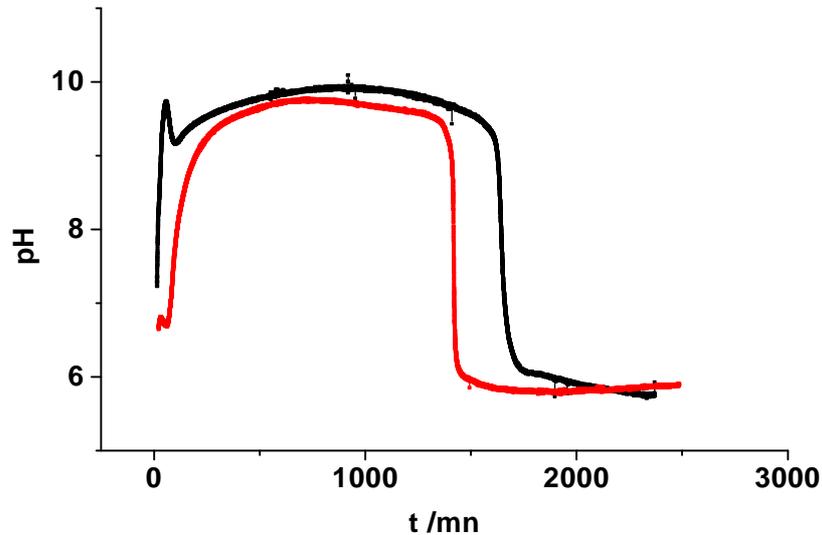


Figure IV-5 : pH evolution in the trapped electrolyte at a position located at 1 cm far from the mouth (electrolyte thickness = 200 μm). Aluzinc coated steel surface in NaCl 0.1 M at pH = 7. Both curves are obtained in strictly identical conditions.

4.2. Numerical FE simulation

In this paper, a series of models was defined considering a metal surface partially confined as shown in Figure IV-2. The length of the cavity varies from 1 to 30 mm, and that of the reservoir was 1 or 10 mm. The equality between anodic and cathodic current was systematically checked, with a $(i_{anodic} + i_{cathodic}) < 10^{-9}$ A/m.

The ratios between the steady state cathodic and anodic current integrated over the reservoir and over the confined surface ($|i_{H_2O} + i_{O_2}|/i_{Fe}$) are given in Table IV-5 for different lengths of confined volume. It can be seen that whatever the surface area ratio between the reservoir and the confined volume, the reservoir is mainly cathodic ($i_{cathodic}/i_{anodic} > 1$), whereas the metallic surface in the lapped joint is anodic. The anodic behaviour of the metallic surface in the lapped joint is more pronounced for larger reservoir to confined zone area ratios, i.e. for a cavity length of 3 mm.

Table IV-5: Ratio between the steady state cathodic and anodic current integrated over the reservoir and the confined surface for different lengths of confined zone (reservoir length = 1 mm)

	Reservoir	Confined zone
Confined zone = 3 mm	3.5	0.2
Confined zone = 7 mm	5.2	0.4
Confined zone = 15 mm	6.1	0.6
Confined zone = 30 mm	6.3	0.8

In Table IV-6 are given the ratios between the steady state cathodic current for oxygen and water reduction integrated over the reservoir and over the confined surface, i.e. i_{O_2} / i_{H_2O} . As expected, oxygen reduction is the main cathodic contribution at the mouth, whereas only water reduction occurs inside the cavity.

Table IV-6: Ratio between the steady state cathodic current for oxygen and water reduction integrated over the reservoir and the confined surface for different lengths of confined zone (reservoir length = 1 mm).

i_{O_2} / i_{H_2O}	Reservoir	Confined zone
Confined zone = 3 mm	60.7	$5.1 \cdot 10^{-9}$
Confined zone = 7 mm	19.4	$9.8 \cdot 10^{-15}$
Confined zone = 15 mm	12.9	$2.6 \cdot 10^{-17}$
Confined zone = 30 mm	11.6	$5.1 \cdot 10^{-18}$

The distribution of the current density in unsteady state conditions for iron oxidation and oxygen reduction are presented respectively in Figure IV-6 and Figure IV-7 for a cell geometry similar to that used experimentally, i.e. 10 mm length for the reservoir and 30 mm length for the cavity. In regard of experimental results, the current profiles calculated for the first seconds are meaningless, because they correspond to the time necessary for the setting up of a steady state diffusion current (limited by oxygen reduction) in the reservoir. It can be seen that the anodic current density decreases faster in the cavity than in the reservoir. At long times the anodic current density is slightly lower in the cavity than in the reservoir. This is the reason why the integrated anodic current density (i.e. the anodic current) is higher in the

cavity than in the reservoir, leading to a ratio $i_{cathodic}/i_{anodic} = 0.8$ (see Table IV-5). From numerical simulations it is difficult to determine a time for complete oxygen depletion in the cavity (see Figure IV-7).

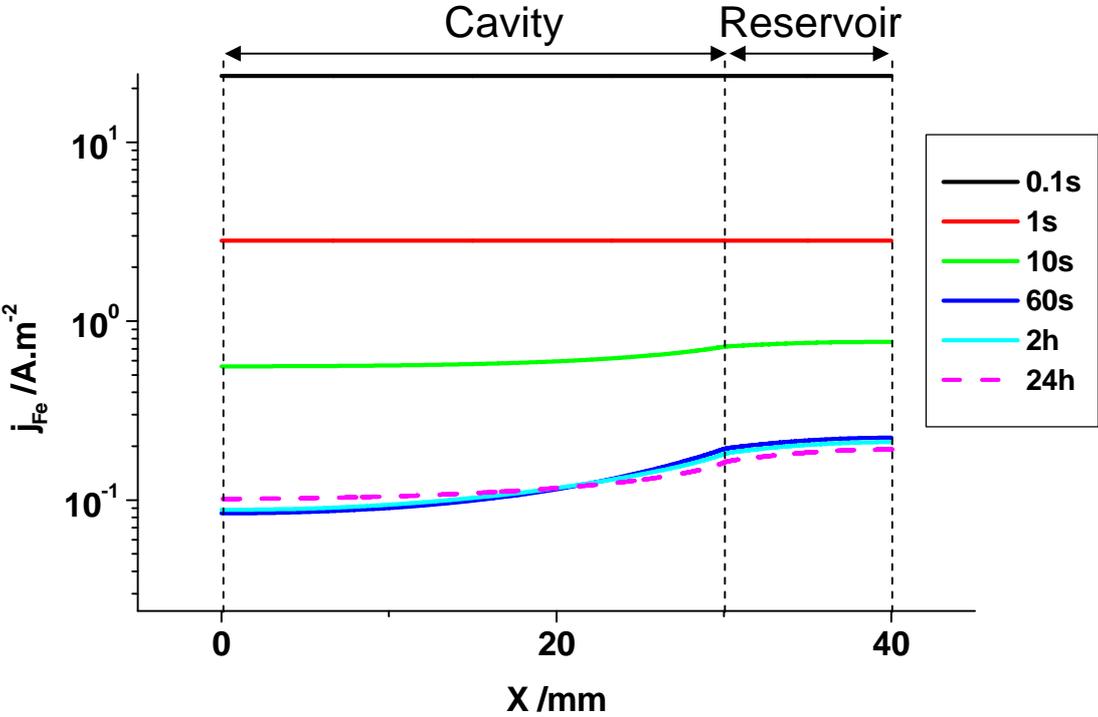


Figure IV-6 : Distribution of the current density in unsteady state conditions for iron oxidation.

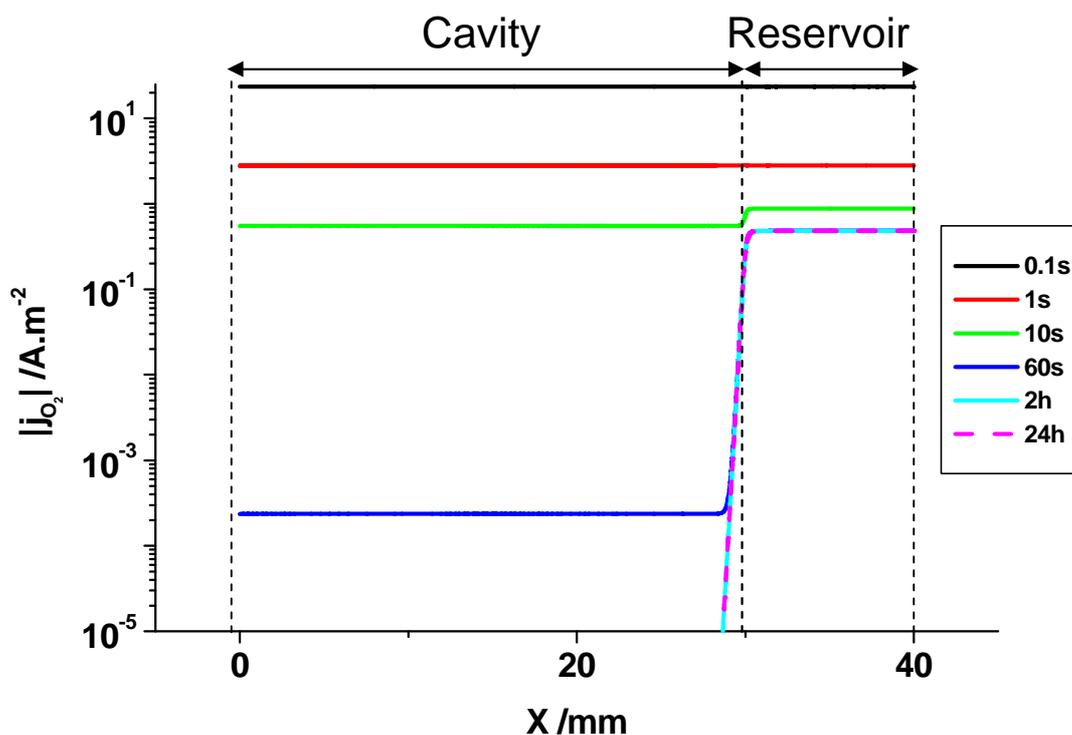


Figure IV-7 : Distribution of the current density in unsteady state conditions for oxygen reduction.

In Figure IV-8 are superimposed the experimental and simulated pH profiles 1 cm far from the mouth of the cavity, and at a distance of 200 μm from the steel surface. The time shift between basic pH peaks at short times must not be considered because it results most probably from experimental difficulty to get rapidly a confined cell with a given cavity thickness. It appears that acidification of the cavity is faster in the experiment than that simulated. Moreover, the experimental pH obtained in the steady state is about 6, whereas calculation predicts a higher pH value at long times (pH = 7.8). This difference could be lowered, with a more acidic pH obtained by simulation, by considering the presence of CO_2 in the solution. Effectively, the pH of the NaCl solution used for the experience was increased from about 5.6, due to CO_2 dissolution, to pH = 7 with sodium hydroxide. Another important parameter to introduce in the simulation is the presence of solid precipitates in the cavity. These solid phases, observed experimentally, act as a diffusion barrier, limiting the transport of H^+ ion outside of the cavity, but have also a chemical effect by buffering the pH in the cavity. This buffering effect is most probably at the origin of the higher pH observed in a quasi steady state for a galvanized steel sheet in contact with a confined electrolyte, resulting from the precipitation of zinc corrosion products.

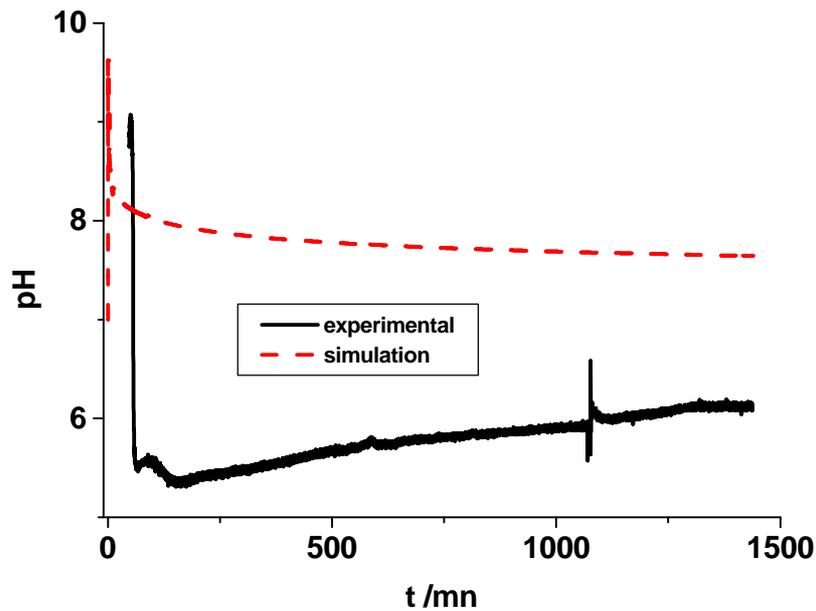


Figure IV-8 : Experimental and simulated pH profiles obtained in the cavity 1 cm far from the mouth and at 200 μm from the steel surface.

5. Conclusion

A liquid-membrane pH microelectrode was used to monitor the pH inside a corrosion cell representing a lapped joint with a gap in the range of 200 micrometers. The pH evolution over steel and galvanized steel surfaces in confined conditions was monitored. This experimental pH was compared with that calculated using a two-dimensional transport-reaction model only in the case of a confined iron surface. The lower pH obtained experimentally was attributed to the limitation of the modelling approach, more especially concerning the presence of carbonate species (CO_2) and solid phases precipitation inside the cavity. Nevertheless, to be able to simulate the long term processes of corrosion perforation, the models have to be more complex to integrate the role of the corrosion products and the effect of CO_2 which is of importance as mentioned in recent works [11].

Acknowledgements

A.Q. Vu would like to thank the “Conseil Régional de Bourgogne” for the financial support of his PhD grant.

References

- [1] T. E. Dorsett, L. A. Roudabush, A review of perforation corrosion testing - 1980 to 1990, Society of Automotive Engineers International, 1991, 912285.
- [2] B. Lefevre, Corrosion des aciers revêtus de zinc dans les zones confinées des carrosseries automobiles, Doctorat Chimie Paris ParisTech (ENSCP), (2004).
- [3] S. Fujita, D. Mizuno, Corrosion and corrosion test methods of zinc coated steel sheets on automobiles, *Corros. Sci.* **49** (2007) 211-219.
- [4] A. Q. Vu, B. Vuillemin, R. Oltra, C. Allély, Cut-edge corrosion of a Zn-55Al-coated steel: a comparison between sulphate and chloride solutions, *Corros. Sci.* **53** (2011) 3016-3025.
- [5] A. Q. Vu, B. Vuillemin, R. Oltra, C. Allély, In situ investigation of sacrificial behaviour of AlSi coating in sulphate and chloride solutions, Submitted Corrosion Science, 2012.
- [6] F. Thébault, Influence des éléments d’addition dans les nouveaux procédés de revêtements sur les mécanismes de protection des aciers zingués, Doctorat Chimie Physique Dijon (Université de Bourgogne), (2008).
- [7] J. O’M. Bockris, S. U. M. Khan, Surface Electrochemistry: a molecular level approach, *Plenum Press*, New York (1993) 335.
- [8] R. F. Weiss, Solubility of nitrogen, oxygen and argon in water and sea water, *Deep Sea Res.*, **17** (1970) 721.

- [9] CRC Handbook of Chemistry and Physics 85th edition, *D. R. Lide, editor, CRC Press, Boca Raton (2005).*
- [10] S. Toshima, M. Nishijima, Kinetic study of oxygen reduction at a dropping mercury electrode, *Denki Kagaku*, **36** (1968) 206.
- [11] P. Volovitch, C. Allely, K. Ogle, Understanding corrosion via corrosion product characterization: I. Case study of the role of Mg alloying in Zn–Mg coating on steel, *Corros. Sci.* **51** (2009) 1251–1262.

IV. Bilan

Une microélectrode de pH à membrane liquide a pu être utilisée pour mesurer l'évolution de pH dans une zone confinée. Malgré la difficulté de la mise en place de l'expérience, cette mesure expérimentale aide à comprendre les évolutions chimiques dans la cavité et donc représente une étape importante dans l'étude des processus de corrosion perforante.

Un modèle décrivant les interactions entre les processus de transport et de réactions dans la cavité censée représenter un assemblage soumis à une corrosion perforante, a permis de quantifier le couplage entre la partie aérée (réservoir) et l'électrolyte confiné, pour différents rapports de longueur. Les résultats obtenus par simulation (analyse par éléments finis) sont en assez bon accord avec les profils temporels expérimentaux (même tendance): le pH augmente dans un premier temps et atteint une valeur maximale, puis diminue quand il n'y a plus d'oxygène dans la zone confinée (la réaction cathodique est ensuite assurée par la réduction de l'eau). Néanmoins il existe encore des différences importantes entre les profils temporels simulés et mesurés (Figure IV-8) en particulier en ce qui concerne l'état stationnaire à relativement long terme. Ceci montre que si l'on veut appliquer ces modèles pour simuler la corrosion perforante, qui se déroule sur des temps beaucoup plus longs, il convient de les améliorer en prenant en compte, par exemple, la présence des produits de corrosion.

Quant aux mesures expérimentales sur l'acier revêtu de zinc ou Aluzinc, les résultats obtenus sont très différents par rapport ce qu'on peut observer sur l'acier non protégé. Ils montrent que les étapes initiales [77] de corrosion du revêtement peuvent, selon sa nature, affecter de manière importante le pH de la solution dans la cavité qui sera ensuite soumise à la perforation. Pour un revêtement de Zn pur il semble que la perforation se produira avec un électrolyte plutôt basique alors que pour un revêtement contenant de l'aluminium on sera dans des conditions initiales beaucoup plus acides. Ceci serait à prendre en compte dans la définition des conditions initiales du modèle de perforation de l'acier supposé non revêtu qui a été utilisé.

[75]. T.E. Dorsett , L.A. Roudabush, A review of perforation corrosion testing - 1980 to 1990, *Society of Automotive Engineers International*, 1991, 912285.

[76]. B. Lefevre, Corrosion des aciers revêtus de zinc dans les zones confinées des carrosseries automobiles, Doctorat Chimie Paris ParisTech (ENSCP), (2004).

[77] S.Fujita, D. Mizuno, Corrosion and corrosion test methods of zinc coated steel sheets on automobiles, *Corros. Sci.* **49** (2007) 211-219.

Conclusions

L'objectif de ce travail était principalement d'étudier les mécanismes de corrosion-cicatrisation d'aciers revêtus par des alliages d'aluminium, sur tranche et en zone confinée.

Sur la tranche, les techniques de mesures locales telles que la mesure de la distribution des courants en solution (SVET), la mesure des gradients de pH par une microélectrode de pH à membrane liquide... ont été utilisées pour étudier le comportement de deux types de revêtements sacrificiels : l'un étant constitué d'un alliage d'aluminium à 55% en masse et de Zn (Aluzinc) et d'un alliage d'aluminium contenant environ 11% silicium (Alusi).

De façon plus qualitative on a pu comparer le comportement de ces revêtements avec des revêtements plus alliés (Zn-Al-Mg).

De façon à approfondir l'approche des mécanismes d'activation, on a également réalisé une étude fine de systèmes artificiels constitués non pas d'un revêtement mais de la section d'un film mince d'aluminium constituant une électrode sacrificielle couplée à une électrode de fer exposée sur sa tranche.

L'ensemble des résultats obtenus pour les cas de corrosion sur tranche, montre que les revêtements à base alliages d'aluminium ont un comportement sacrificiel qui dépend fortement de leur composition selon le type d'environnement concerné.

En effet on a confirmé que si le milieu corrosif contient des chlorures il est plus facile d'amorcer et/ou de stabiliser le comportement sacrificiel. Cela est par exemple parfaitement illustré par le comportement du revêtement Alusi qui reste passif dans le milieu sulfate et donc ne permet aucune protection à l'acier. Par contre la nature même de l'activation en milieu chloruré, qui a pu être imagée en testant des bi-électrodes Fer-Al, résulte non seulement de la présence de chlorure mais aussi, très vraisemblablement, de l'alcalinisation locale due à la réduction de l'oxygène dissous sur l'acier.

L'analyse des mécanismes de dissolution associés à l'aspect sacrificiel doit prendre en compte les modes de dissolution sélective des phases constituant l'alliage de surface. Ceci complique l'interprétation de mesures réalisées par sondes locales qui ne permettent pas d'accéder à ces phénomènes qui se déroulent à l'échelle de la microstructure du revêtement. Néanmoins ces techniques locales permettent de suivre en fonction du temps les évolutions, à l'échelle de la surface exposée sur la tranche, de la protection de l'acier selon le type de milieu corrosif.

Pour les revêtements 55%Al-Zn, on a pu constater un effet sacrificiel très stable en milieu chloruré (l'acier est protégé cathodiquement) qui se confirme en milieu sulfate mais seulement pour de courtes périodes d'immersion ($t < 1$ h), en raison de la dissolution préférentielle de la phase riche en zinc. Pour des temps plus longs, l'augmentation de la chute ohmique entre les phases riches en zinc et la surface de l'acier, résultant de la précipitation du zinc et d'une augmentation de la tortuosité, limite probablement le courant de couplage.

La même étude de comportement faite en milieu chloruré et milieu sulfate sur les alliages de surface plus alliés démontre clairement que ce sont les éléments d'alliages Zn et Mg qui peuvent conférer aux revêtements à base d'aluminium des propriétés sacrificielles «universelles» (c'est-à-dire indépendantes de la nature du milieu corrosif) même si l'effet d'inhibition cathodique peut être soit masqué soit modifié par la présence de produits de corrosion selon le type d'alliage. Ceci serait à vérifier par des analyses micro électrochimiques.

L'étude du comportement de ces mêmes traitements de surface en situation de corrosion perforante doit être considérée comme prospective. Il s'est agi de proposer un dispositif d'étude représentatif ayant une géométrie assez proche de celles des éprouvettes qui ont fait l'objet d'une normalisation. On a mis l'accent sur la possibilité de mesurer l'évolution du pH en positionnant de manière précise une microélectrode de pH à membrane liquide sélective dans la cavité créée par l'assemblage d'une tôle d'acier avec une plaque en matériau organique : c'est en effet un paramètre clé, souvent évoqué dans les mécanismes de corrosion en milieu confiné et dont on a montré que l'on pouvait simuler l'évolution. En effet, par des simulations numériques basées sur des modèles de transport et de réaction on a montré que l'on pouvait calculer les gradients chimiques et électriques dans une cavité en utilisant la résolution des équations de transport (Nernst-Planck) par la méthode des éléments finis (logiciel COMSOL Multiphysics). L'un des intérêts de la simulation est de pouvoir avoir accès à des paramètres quasi inaccessibles par l'expérience, comme le couplage entre la partie aérée (réservoir) et l'électrolyte confiné.

Néanmoins, il existe encore des différences importantes entre les profils temporels simulés et mesurés en particulier en ce qui concerne l'état stationnaire à relativement long terme. Ceci montre qu'il convient de les améliorer en prenant en compte, par exemple, la présence des produits de corrosion afin d'appliquer ces modèles pour simuler le corrosion perforante qui se déroule sur des temps beaucoup plus longs.

Dans cette configuration en milieu confiné, même si les essais réalisés méritent d'être confirmés, on a pu identifier des comportements qui semblaient dépendre de la composition chimique de l'alliage sacrificiel. Ces résultats semblent montrer que les étapes initiales de corrosion du revêtement peuvent, selon sa nature, affecter de manière importante le pH de la solution dans la cavité qui sera ensuite soumise à la perforation. Ceci devrait être pris en compte dans la définition des conditions initiales du modèle de perforation de l'acier supposé non revêtu qui a été utilisé.

Glossaire

a_{Fe} : Coefficient de Tafel de l'oxydation de Fe (V)

b_i : Coefficient de Tafel de la réduction de i (H₂O ou O₂) (V)

c_i : Concentration de l'espèce i (Cl⁻, FeOH⁺, Fe(OH)₂, H⁺, Na⁺, O₂, OH⁻) à un moment t (mol/m³)

c_i^0 : Concentration initiale de l'espèce i (Cl⁻, FeOH⁺, Fe(OH)₂, H⁺, Na⁺, O₂, OH⁻) (mol/m³)

d_i : Amplitude de vibration de la microélectrode dans la direction i (x ou y) (m)

D_i : Coefficient de diffusion de l'espèce i (Cl⁻, FeOH⁺, Fe(OH)₂, H⁺, Na⁺, O₂, OH⁻) (m²/s)

E_i^0 : Potentiel standard du couple Fe²⁺/Fe, H₂O/OH⁻ ou O₂/OH⁻ avec $i = Fe, H_2O$ ou O₂ (V)

F : Constante de Faraday (96485 C/mol)

i_i : Courant intégré de l'oxydation ou de la réduction de i (Fe, H₂O, O₂) (A/m)

I : Courant de la pointe source de SVET (μA)

$j^{SVET} = \frac{I}{4 \cdot \pi \cdot r^2}$: Densité de courant mesuré par la microélectrode de SVET (μA/cm²)

j_i : Densité de courant de l'oxydation ou de la réduction de i (Fe, H₂O, O₂) (A/m²)

$j_i^{SVET} = \mathbf{s} \cdot \frac{\Delta\Phi}{d_i}$: Densité de courant dans la direction i (A/m²)

k_i : Constante cinétique interfaciale de l'oxydation ou de la réduction de i (Fe, H₂O, O₂)

k_{j_b}, k_{j_f} : Constante cinétique "backward" ou "forward" d'une réaction chimique homogène j

K_{Fe} : Constante d'hydrolyse de Fe²⁺ (mol/m³)

K_s : Produit de solubilité de Fe(OH)₂ (mol³/m⁹)

K_w : Constante d'autoprotolyse de H₂O (mol²/m⁶)

N_i : Flux de l'espèce i (mol/m².s)

r : Distance entre la microélectrode et la pointe source de SVET (cm)

R : Constante des gaz parfaits (8.314 J/K.mol)

R_i : Terme de production de l'espèce i (Cl⁻, FeOH⁺, Fe(OH)₂, H⁺, Na⁺, O₂, OH⁻) (mol/m³.s)

R_j : Terme de production d'une réaction chimique homogène j (mol/m³.s)

t : Temps (s)

T : Température (K)

$u_i = \frac{D_i}{RT}$: Mobilité de l'espèce i (Cl^- , FeOH^+ , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, H^+ , Na^+ , O_2 , OH^-)

ν_{A_i} : Coefficient stoechiométrique de l'espèce A_i consommé dans une réaction chimique homogène

ν_{B_i} : Coefficient stoechiométrique de l'espèce B_i , produit d'une réaction chimique homogène

V_m : Potentiel du métal (V)

z_i : Charge de l'espèce i (Cl^- , FeOH^+ , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, H^+ , Na^+ , O_2 , OH^-)

$\vec{\nabla} C_i$: Gradient de la concentration de l'espèce i

$\nabla\Phi$: Gradient du potentiel électrostatique en solution

Φ : Potentiel électrostatique en solution (V)

$\Delta\Phi$: Différence de potentiel mesurée par la microélectrode de SVET (V)

\mathbf{s} : Conductivité de l'électrolyte (S/m)

Table des Illustrations

Figure 0-1 : Représentation schématique des types d'endommagement que pourront subir les tôles d'aciers revêtues.	7
Figure I-1 : Représentation d'une unité de galvanisation à chaud de tôles d'acier (Source : ArcelorMittal).....	12
Figure I-2 : Diagramme de phase du système binaire Al-Si et photographie d'un revêtement Al-Si (Alusi®). (Source : Arcelor Mittal).	22
Figure II-1 : Photographie et vue schématique du dispositif expérimental utilisé pour les tests d'immersion en régime d'écoulement.	38
Figure II-2 : Dispositif expérimental utilisé pour les mesures potentiodynamiques.	39
Figure II-3 : Principe de la mesure du courant de couplage sur bi-électrode.	40
Figure II-4 : Photographie de la cellule SVET avec ses différents composants.....	42
Figure II-5 : photographie prise lors de l'étape de calibration.	43
Figure II-6 : Microélectrode de pH à membrane liquide.	46
Figure II-7 : Courbes de calibration d'une microélectrode de pH.	48
Figure II-8 : Cellule PMMA pour mesurer pH dans une zone confinée et le schéma.....	49
Figure III-1 : Conditions géométriques : a) d'une tôle d'acier galvanisée (enrobée dans une résine) ; b) d'une rayure apparue sur une tôle d'acier galvanisée recouverte d'un film polymère.	53

Figure III-2 : Zones de mesure, selon l'axe y, des profils de pH normaux (selon z) à la surface et photographie <i>in situ</i> de la surface de fer après l'immersion en milieu NaCl 0,1 M à pH = 7.....	57
Figure III-3 : Profils de pH normaux à la surface de fer ; gauche : à l'aplomb de la surface cathodique ; droite : à l'aplomb de la surface anodique. Immersion en milieu NaCl 0,1 M à pH = 7 (z = 0 correspond à la surface de l'échantillon).....	58
Figure III-4 : Profils de pH horizontal (selon y) entre les zones anodique et cathodique de l'électrode de fer. Immersion en milieu NaCl 0,1 M à pH = 7 (mesures effectuée à z = 150 µm par rapport à la surface de l'échantillon).	59
Figure III-5 : Mesure de pH à z = 150 µm au dessus de la surface d'aluminium dans NaCl 0,1 M et Na ₂ SO ₄ 0,1 M (pH = 7) - tranche de tôle en aluminium d'épaisseur 1 mm.	60
Figure III-6 : Evolution des profils de pH normaux à la surface (tranche de tôle en aluminium d'épaisseur 100 µm) sur deux positions distantes de 2 mm. Milieu NaCl 0,1 M à pH = 7 (z = 0 correspond à la surface de l'échantillon).....	60
Figure III-7 : Evolution du pH à l'aplomb de l'électrode d'acier (z = 150 µm) en situation de découplage. a) Milieu NaCl 0,1 M, pH = 7 ; b) Milieu Na ₂ SO ₄ 0,1 M, pH = 7.	62
Figure III-8 : Evolution du pH à l'aplomb de l'électrode d'aluminium (z = 150 µm) en situation de découplage. a) Milieu NaCl 0,1 M, pH = 7; b) Milieu Na ₂ SO ₄ 0,1 M, pH = 7....	63
Figure III-9 : Evolution du pH à l'aplomb de l'électrode d'aluminium (z = 150 µm) en situation de couplage en milieu Na ₂ SO ₄ 0,1 M, pH = 7.....	64
Figure III-10 : Evolution du pH en situation de couplage en milieu NaCl 0,1 M, pH = 7 (z = 150 µm) à l'aplomb de: a) l'électrode d'acier; b) l'électrode d'aluminium.	65
Figure III-11 : SEM photograph of the Zn-55Al-coated steel cut-edge, and EDX analysis of the different phases (composition in atomic percent).	74
Figure III-12 : CVs of Zn-55Al coating (a) in 0.1 M Na ₂ SO ₄ , (b) in 0.1 M NaCl. Scan rate = 1 mV/s.	75

Figure III-13 : OCP evolution of a Zn–55Al coating before and after CV acquisition: (a) in 0.1 M Na ₂ SO ₄ , (b) in 0.1 M NaCl (the experiment was repeated once, to check the reproducibility of the results).	76
Figure III-14 : ICP–AES analysis of the electrolyte downstream from the coating surface polarized galvanostatically at 2 mA/cm ² (a) in 0.1 M Na ₂ SO ₄ , (b) in 0.1 M NaCl.	77
Figure III-15 : Time evolution of the OCP of the Zn–55Al/steel cut-edge in both media before and after a wet–dry cycle.	79
Figure III-16 : SEM photographs of the cut-edge (a) after 24 h immersion in 0.1 M Na ₂ SO ₄ , (b) after 24 h immersion in 0.1 M NaCl, (c) after a wet–dry cycle in 0.1 M Na ₂ SO ₄ , (d) after a wet–dry cycle in 0.1 M NaCl.	80
Figure III-17 : SEM photographs of the cut-edge after a wet–dry cycle in 0.1 M NaCl (left) and in 0.1 M Na ₂ SO ₄ (right).	81
Figure III-18 : Short- and long-time normal current density distribution (J_Y) across the cut-edge during a 24 h immersion in 0.1 M Na ₂ SO ₄ (photographs indicate the SVET line scan position).	82
Figure III-19 : Short- and long-time normal current density distribution (J_Y) across the cut-edge during a 24 h immersion in 0.1 M Na ₂ SO ₄ after a wet–dry cycle (photographs indicate the SVET line scan position).	83
Figure III-20 : Short- and long-time normal current density distribution (J_Y) across the cut-edge during a 24 h immersion in 0.1 M NaCl (photographs indicate the SVET line scan position).	84
Figure III-21 : Short- and long-time normal current density distribution (J_Y) across the cut-edge during a 24 h immersion in 0.1 M NaCl after a wet–dry cycle (photographs indicate the SVET line scan position).	85

Figure III-22 : Short- and long-time pH distribution across the cut-edge during a 24 h immersion in 0.1 M NaCl.....	86
Figure III-23 : Short- and long-time pH distribution across the cut-edge during a 24 h immersion in 0.1 M Na ₂ SO ₄	87
Figure III-24 : pH-dependent relative abundance of the various zinc chemical species (“c” and “cr” refer to solid phases): (a) in chloride medium, (b) in sulphate medium.	88
Figure III-25 : pH-dependent relative abundance of the various aluminium chemical species (“c” and “cr” refer to solid phases): (a) in chloride medium, (b) in sulphate medium.	89
Figure III-26 : Calculated pH vs the metal cation (Zn ²⁺ or Al ³⁺) concentration in chloride and sulphate solutions.	90
Figure III-27 : SEM photograph and composition of the HDG-AlSi coated steel cut-edge. .	95
Figure III-28 : Polarization curves (left) and ocp obtained on 1199 Al alloy in 0.1 M Na ₂ SO ₄ (black) and in 0.1 M NaCl (blue). Scan rate = 1 mV s ⁻¹ , pH = 7.	97
Figure III-29 : Polarization curves (left) and ocp (right) obtained on HDG-AlSi coating in 0.1 M Na ₂ SO ₄ (black) and in 0.1 M NaCl (blue). Scan rate = 1 mV s ⁻¹ , pH = 7.	98
Figure III-30 : Surface of HDG-AlSi coating before test (a), after an anodic scan in 0.1 M Na ₂ SO ₄ (b), and after an anodic scan in 0.1 M NaCl (c).....	98
Figure III-31 : Partial polarization curves obtained on steel (cathodic scans), pure Al (1199 alloy) and HDG-AlSi coating (anodic scans) obtained in 0.1 M Na ₂ SO ₄ (black) and in 0.1 M NaCl (blue) solutions. Scan rates = 1 mV s ⁻¹ , pH = 7.....	99
Figure III-32 : Coupling current measured by ZRA on a steel-Al bi-electrode in sulphate and chloride solutions (Steel = 0.3 cm ² , Al = 0.15 cm ²).....	100

Figure III-33 : Current density (a) and pH (b) distributions across the cut-edge of a steel-Al bi-electrode during a 24 h immersion in 0.1 M Na ₂ SO ₄ .	102
Figure III-34 : Current density (a) and pH (b) distributions across the cut-edge of a steel-Al bi-electrode during a 24 h immersion in 0.1M NaCl.	103
Figure III-35 : Current density (a) and pH (b) distributions across the cut-edge of HDG-AlSi coated steel immersed in a 0.1 M Na ₂ SO ₄ .	106
Figure III-36 : Current density (a) and pH (b) distributions across the cut-edge of HDG-AlSi coated steel immersed in a 0.1 M NaCl.	107
Figure III-37 : SEM photographs of the cut-edge (a) and (b) after 24h immersion in 0.1 M Na ₂ SO ₄ , (c) and (d) after 24h immersion in 0.1 M NaCl.	108
Figure IV-1 : System for pH measurement in an confined zone with a pH microelectrode.	121
Figure IV-2 : 2D-geometry of the models (with 7 boundaries) with the meshing: the length of the confined volume is given by x_1 , with $x_1 = 1, 3, 7, 15$ or 30 mm ; its height is 0.2 mm ; the length of the external bulk solution (reservoir) is given by $(x_2 - x_1)$, with $(x_2 - x_1) = 1$ or 10 mm ; its height is 0.5 mm. Boundaries 1, 3, 5 and 7: insulators. Boundary 6: diffusion layer. Boundaries 2 and 4: sample surface.	124
Figure IV-3 : pH evolution in a confined zone and 1 cm far from the mouth (electrolyte thickness = $200 \mu\text{m}$). Steel surface in NaCl 0.1 M at pH = 7. Both curves are obtained in strictly identical conditions.	127
Figure IV-4 : pH evolution in the trapped electrolyte at a position located at 1 cm far from the mouth (electrolyte thickness = $200 \mu\text{m}$). Zinc coated steel surface in NaCl 0.1 M at pH = 7. Both curves are obtained in strictly identical conditions.	128
Figure IV-5 : pH evolution in the trapped electrolyte at a position located at 1 cm far from the mouth (electrolyte thickness = $200 \mu\text{m}$). Aluzinc coated steel surface in NaCl 0.1 M at pH = 7. Both curves are obtained in strictly identical conditions.	129

Figure IV-6 : Distribution of the current density in unsteady state conditions for iron oxidation.....	131
Figure IV-7 : Distribution of the current density in unsteady state conditions for oxygen reduction.....	132
Figure IV-8 : Experimental and simulated pH profiles obtained in the cavity 1 cm far from the mouth and at 200 μm from the steel surface.	133
Tableau I-1 : Récapitulatif des caractéristiques des différents procédés de dépôts de zinc.....	15
Tableau II-1 : Types d'aciers revêtus utilisés dans ce travail. Les revêtements sont réalisés par galvanisation à chaud au trempé.....	36
Tableau II-2 : bi-électrodes utilisés dans ce travail.....	36
Tableau II-3 : Composition des différentes solutions tampons utilisées pour la calibration. Les volumes des solutions de départ sont donnés en mL, pour la préparation de 100 mL de solution. ($\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$: hydrogénophthalate de potassium)	47
Tableau IV-1 : Description générale des différents modèles.....	115
Tableau IV-2 : Courants calculés avec les différents modèles de potentiel mixte.....	116
Tableau IV-3 : Description du modèle 2D d'un couplage entre une zone confinée active et une zone externe aérée en considérant la réaction de réduction de l'eau.	117
Table IV-4 : Constants and parameters used in the models.	126
Table IV-5 : Ratio between the steady state cathodic and anodic current integrated over the reservoir and the confined surface for different lengths of confined zone (reservoir length = 1 mm).....	130

Table IV-6: Ratio between the steady state cathodic current for oxygen and water reduction integrated over the reservoir and the confined surface for different lengths of confined zone (reservoir length = 1 mm)..... 130

Annexe A : Corrosion sur tranche de l'acier revêtu des alliages ZnAlMg

A.1. Revêtement $ZnAl_4Mg_3$

La Figure A-1 présente une tranche d'acier revêtu de $ZnAl_4Mg_3$ fraîchement poli. On peut distinguer les trois phases riches en Mg, en Zn et en Al dans ce revêtement.

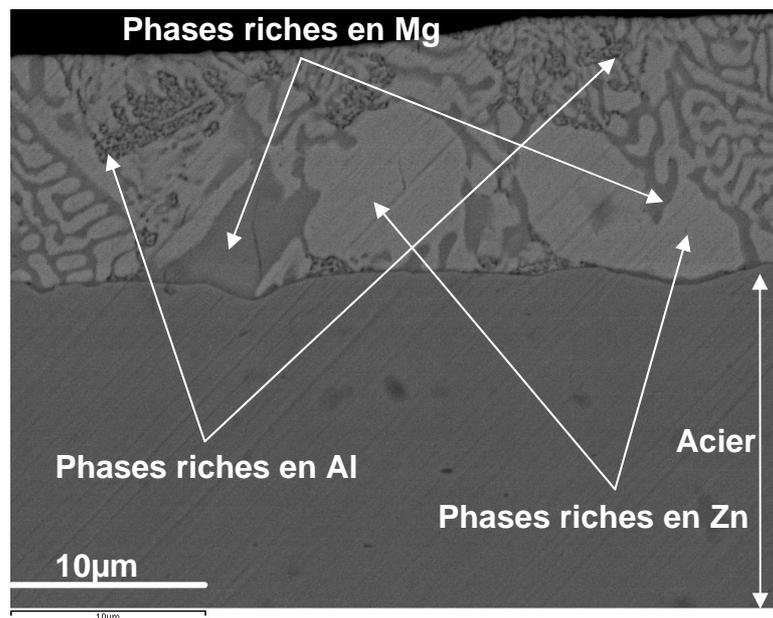


Figure A-1 : Analyse par MEB de la surface d'une tranche d'acier revêtu par $ZnAl_4Mg_3$ fraîchement poli.

Cette tranche est ensuite immergée dans les deux milieux corrosifs en observant le potentiel d'abandon à temps court (40 min) et à temps long (24 h). Les résultats obtenus sont illustrés dans la Figure A-2 et A-3. Ils montrent que ce revêtement est sacrificiel dans ces 2 milieux.

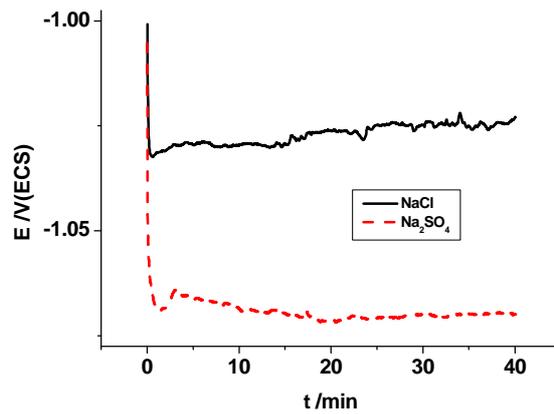


Figure A-2 : Evolution du potentiel d'une tranche d'acier revêtu par ZnAl₄Mg₃ dans les deux milieux corrosifs chloruré et sulfate à temps court (40 min).

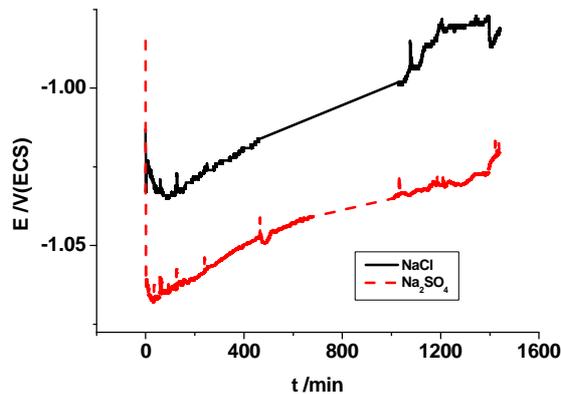


Figure A-3 : Evolution du potentiel d'une tranche d'acier revêtu par ZnAl₄Mg₃ dans les deux milieux corrosifs chloruré et sulfate à temps long (24 h).

Après les expériences d'immersion, ces échantillons sont examinés en MEB (Microscopie Electronique à Balayage) et des analyses chimiques par sonde EDX sont réalisées.

➤ ZnAl₄Mg₃ 40 min en milieu sulfate

On peut observer que dans le revêtement, il y a une dissolution sélective des phases riches en Mg et Zn à temps court, les phases riches en Al restent non-attaquées. Sur l'acier, on

observe un mélange des produits de corrosion de Zinc (ZnO et $ZnSO_4$) qui précipitent à proximité du revêtement (Figure A-4).

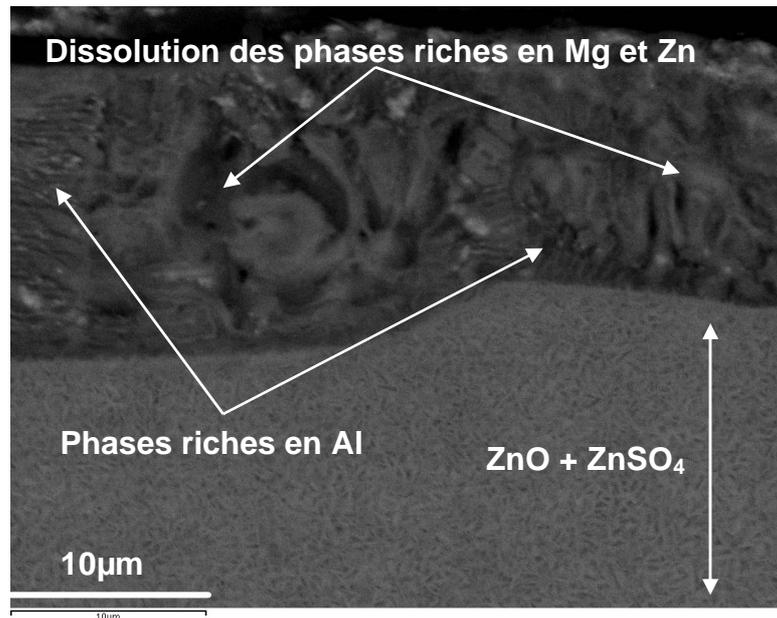


Figure A-4 : Analyse par MEB de la surface d'une tranche d'acier revêtu par $ZnAl_4Mg_3$ après 40 min d'immersion en milieu sulfate.

➤ $ZnAl_4Mg_3$ 40 min en milieu chloruré

Aux temps courts, dans le milieu chloruré, la phase riche en Mg est attaquée en premier, les phases riches en Zn et Al restant non-attaquées. Sur l'acier, une couche d'hydroxyde de Zinc est détectée à proximité du revêtement comme le montre la Figure A-5.

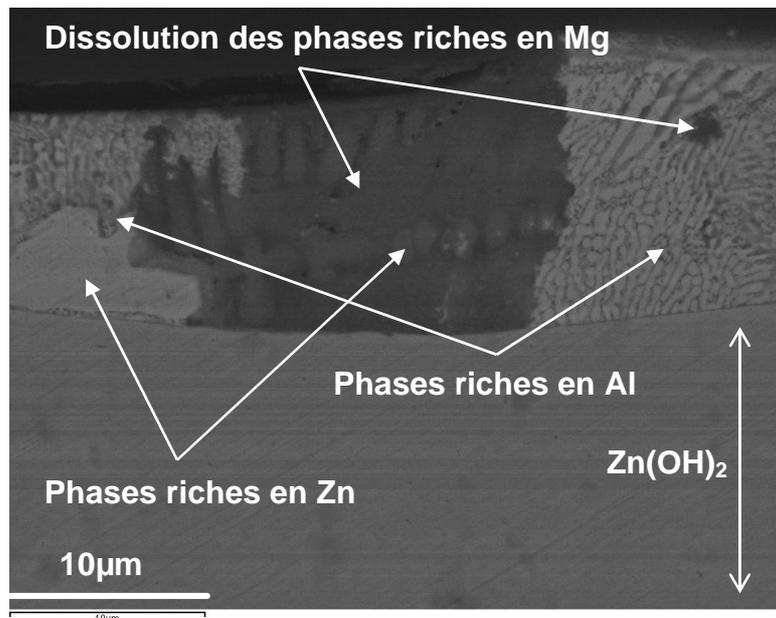


Figure A-5 : Analyse par MEB de la surface d'une tranche d'acier revêtu par $ZnAl_4Mg_3$ après 40 min d'immersion en milieu chloruré.

➤ $ZnAl_4Mg_3$ 24 h en milieu sulfate

La Figure A-6 présente l'aspect d'une tranche d'acier revêtu $ZnAl_4Mg_3$ après 24 h d'immersion en milieu sulfate. Une ligne de produits de corrosion est observée au voisinage du revêtement, elle se compose de $ZnSO_4$ et $Zn(OH)_2$. Plus loin sur l'acier, on peut détecter la présence de ZnO . Juste à côté du revêtement, on peut observer une petite différence au niveau de morphologie qui peut être attribuée à la présence des produits de corrosion à base d'Aluminium.

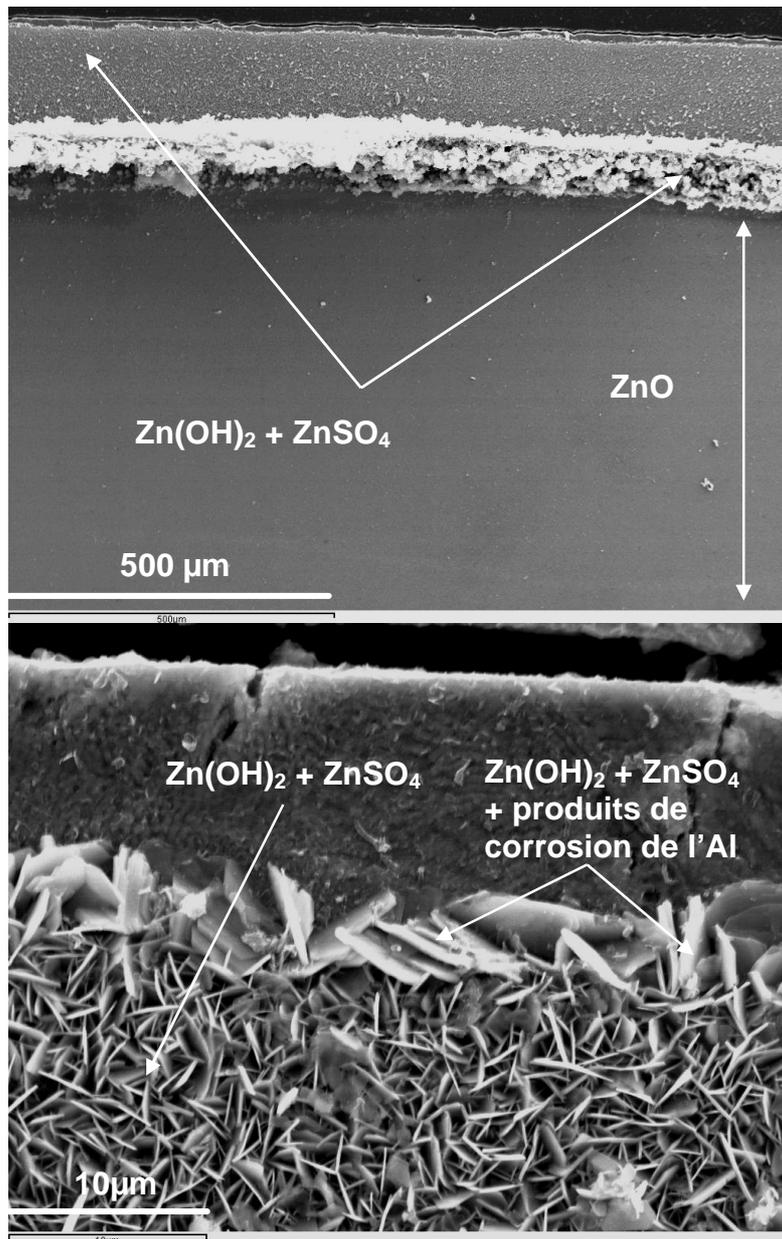


Figure A-6 : Analyse par MEB de la surface d'une tranche d'acier revêtu par ZnAl_4Mg_3 après 24 h d'immersion en milieu sulfate.

➤ ZnAl_4Mg_3 24 h en milieu chloruré

Dans le milieu chloruré, et cela pour les temps d'immersion assez longs, une dissolution générale du revêtement est observée par MEB. La présence de Zn(OH)_2 également identifiée sur l'acier, semble dépendre de la distribution des phases riches en Zn dans le revêtement. Plus loin sur l'acier, il y a une couche d'hydroxyde de Zinc (Figure A-7).

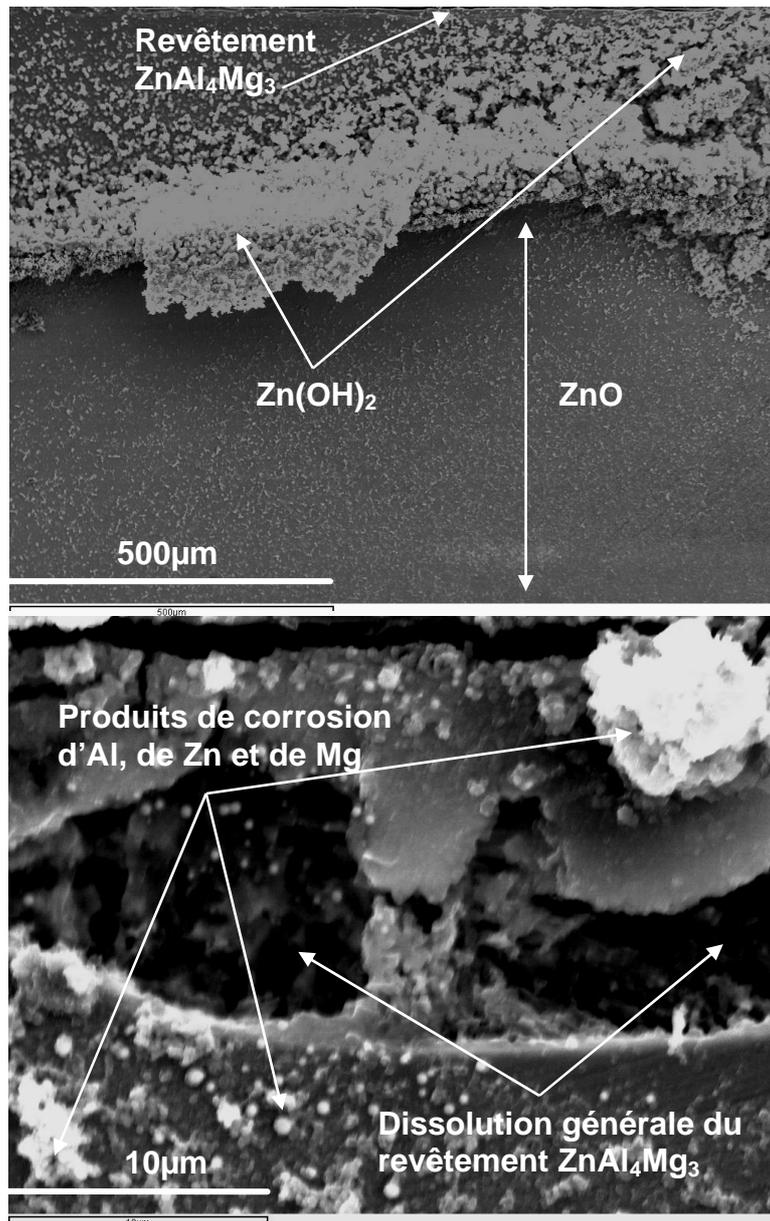


Figure A-7 : Analyse par MEB de la surface d'une tranche d'acier revêtu par ZnAl_4Mg_3 après 24 h d'immersion en milieu chloruré.

Mesure de la distribution de pH sur une tranche d'acier revêtu par ZnAl_4Mg_3

➤ Milieu sulfate

Dans la Figure A-8, on présente les mesures de pH sur une tranche d'acier revêtu de ZnAl_4Mg_3 . Elles montrent, pour des temps longs, une inhibition cathodique avec une diminution de pH de l'ordre d'une unité de pH. Un régime presque stationnaire est observé sur la tranche à partir de 20h d'immersion en milieu sulfate et aucune rouille rouge n'est mise

en évidence. L'acier est donc bien protégé par ce revêtement avec une dissolution des phases riches en Mg et en Zn et une inhibition cathodique liée à l'effet barrière de la couche épaisse de produits de corrosion ($\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{ZnSO}_4$) qui se forme à proximité du revêtement. On note également la présence d'une couche d'oxyde de Zinc plus loin sur l'acier.

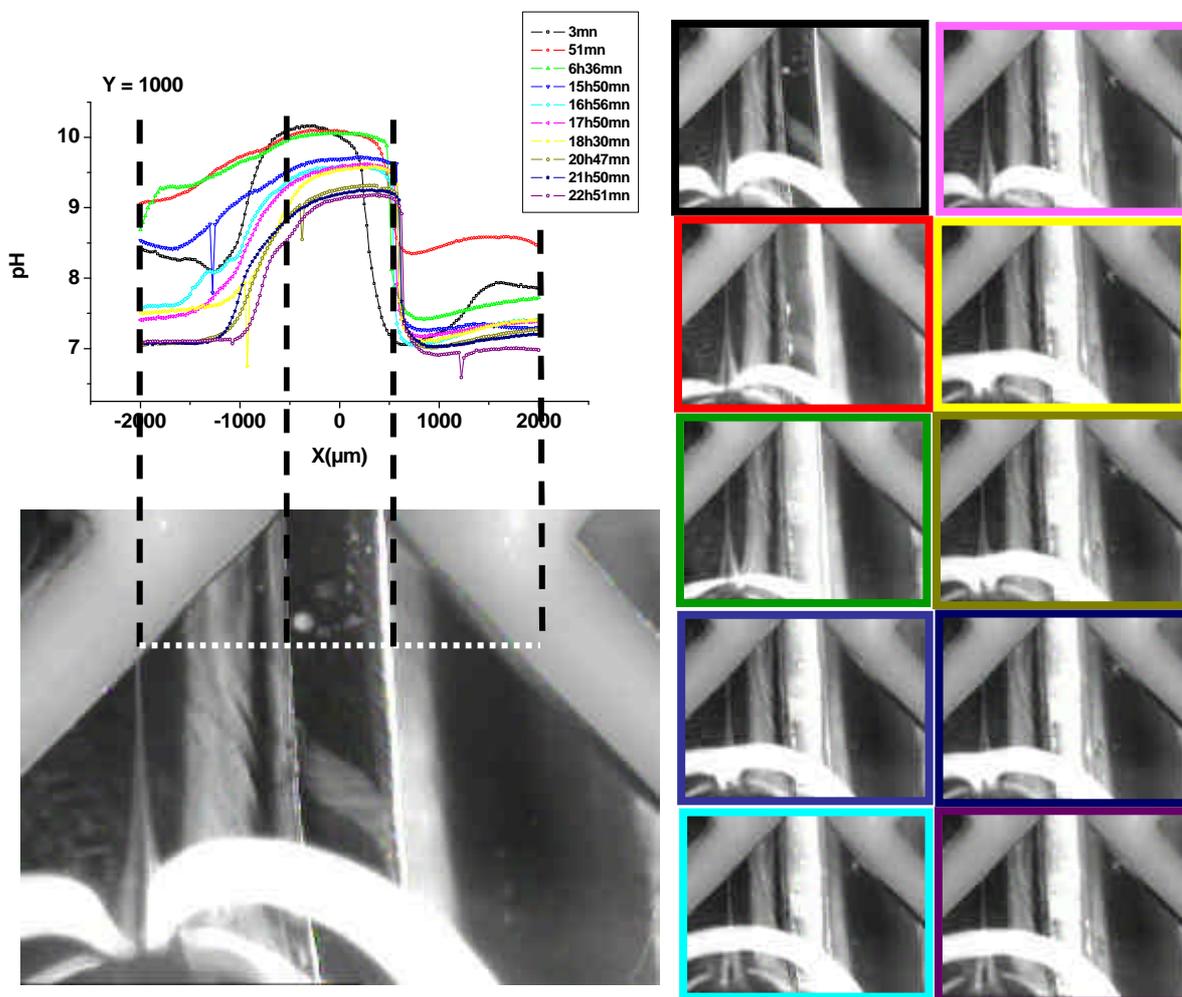


Figure A-8 : Evolution du pH en milieu Na_2SO_4 0,1 M, pH 7 ($z = 150\mu\text{m}$) à l'aplomb d'une tranche d'acier revêtu par ZnAl_4Mg_3 .

➤ Milieu chloruré

Les profils de distribution de pH sur cette tranche d'acier revêtu de ZnAl_4Mg_3 dans le milieu chloruré sont présentés dans la Figure A-9. Ils montrent une forte inhibition cathodique aux temps courts (3h d'immersion) que l'on peut attribuer à la formation d'une couche de ZnO sur l'acier. Cette couche se transforme en $\text{Zn}(\text{OH})_2$ au cours du temps et conduit enfin, à

long terme, à un comportement déjà observé en milieu sulfate: un régime presque stationnaire au bout de 20h d'immersion et aucune rouille rouge sur l'acier. On peut conclure que l'acier est bien protégé par ce revêtement dans le milieu chloruré avec une forte inhibition cathodique aux temps courts et par l'effet barrière à long terme associé à la présence d'une couche épaisse des produits de corrosion «blancs» (à base de Zn).

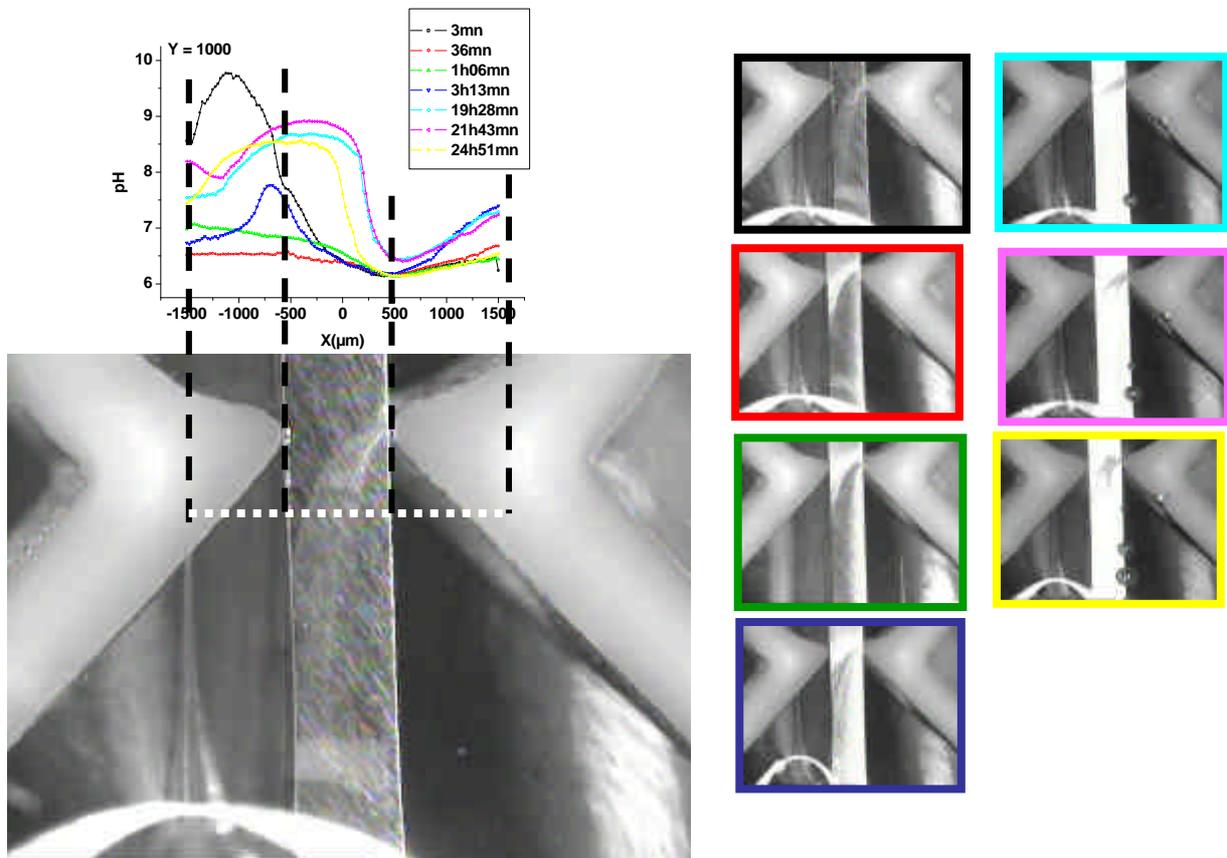


Figure A-9 : Evolution du pH en milieu NaCl 0,1 M, pH 7 ($z = 150\mu\text{m}$) à l'aplomb d'une tranche d'acier revêtu par ZnAl_4Mg_3 .

A.2. Revêtement $\text{ZnAl}_{11}\text{Mg}_3$

La Figure A-10 présente une tranche d'acier revêtu de $\text{ZnAl}_{11}\text{Mg}_3$ fraîchement poli. On peut distinguer les trois phases riches en Mg, en Zn et en Al qui constituent ce revêtement.

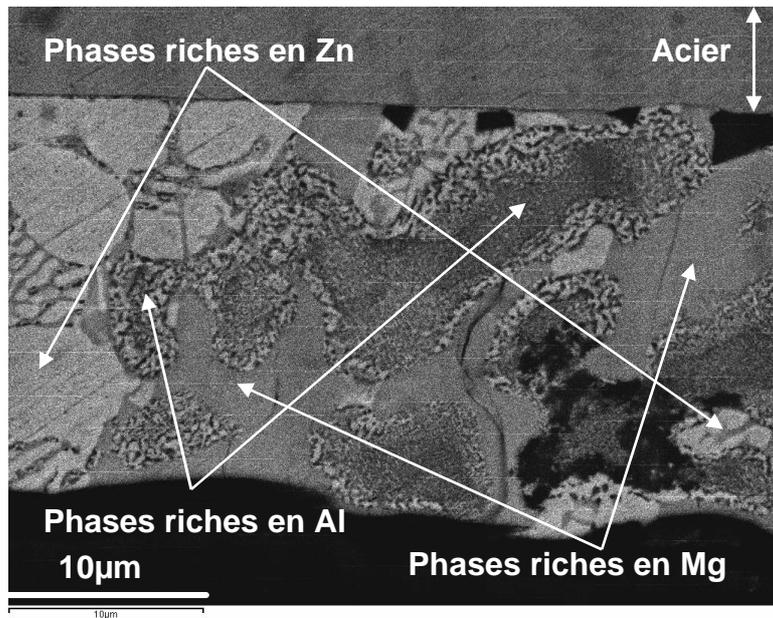


Figure A-10 : Analyse par MEB de la surface d'une tranche d'acier revêtu par $ZnAl_{11}Mg_3$ fraîchement poli.

Cette tranche est ensuite immergée dans les deux milieux corrosifs en observant le potentiel d'abandon pour des temps courts (40 min) et des temps longs (24 h). Les résultats obtenus sont décrits Figures A-11 et A-12. Ils montrent que ce revêtement est également sacrificiel dans les deux types de milieux.

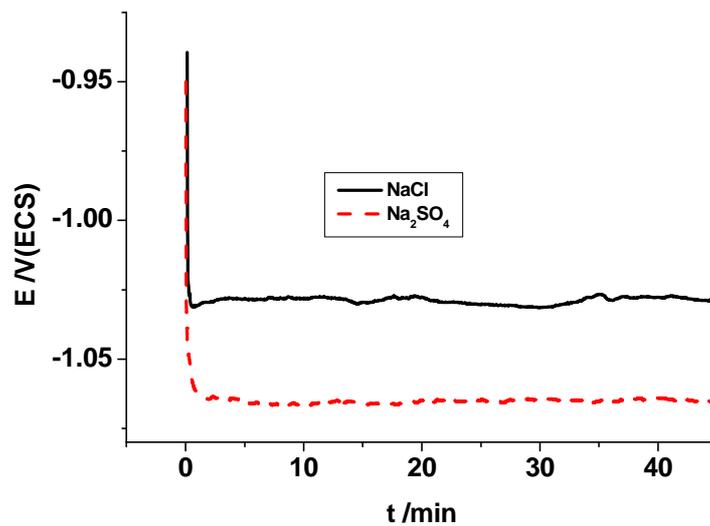


Figure A-11 : Evolution du potentiel d'une tranche d'acier revêtu par $ZnAl_{11}Mg_3$ dans les deux milieux corrosifs (chloruré et sulfate) pour des temps courts (45 min).

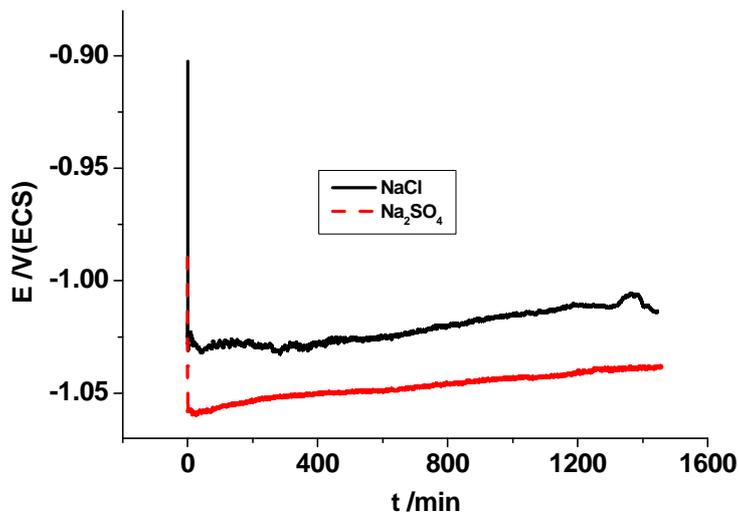


Figure A-12 : Evolution du potentiel d'une tranche d'acier revêtu par $ZnAl_{11}Mg_3$ dans les deux milieux corrosifs (chloruré et sulfate) pour des temps longs (24 h).

Après les expériences d'immersion, ces échantillons sont observés par MEB et des analyses chimiques sont réalisées par sonde EDX.

➤ $ZnAl_{11}Mg_3$ 45 min en milieu sulfate

Comme le montre l'analyse par MEB de la tranche d'acier revêtu par l'alliage $ZnAl_{11}Mg_3$, après 45 min d'immersion en milieu sulfate, les phases riches en Al restent non attaquées. Comme pour le revêtement $ZnAl_4Mg_3$ on observe une dissolution des phases riches en Zn et Mg dans le revêtement. Sur l'acier, pas loin du revêtement, on détecte un mélange des produits de corrosion de Zinc (ZnO et $ZnSO_4$).

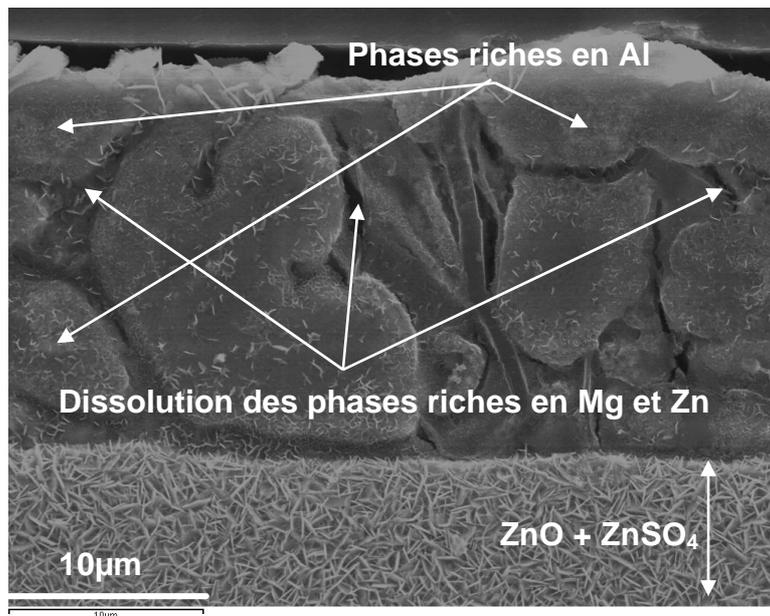


Figure A-13 : Analyse par MEB de la surface d'une tranche d'acier revêtu par ZnAl₁₁Mg₃ après 45 min d'immersion en milieu sulfate.

➤ ZnAl₁₁Mg₃ 45 min en milieu chloruré

Une dissolution locale des phases riches en Mg est observée dans le milieu chloruré et cela pour des durées d'immersion assez courtes. On constate que les produits de corrosion (Zn(OH)₂) se trouvent localement aux endroits où il y a la dissolution de cette phase. Le reste de la surface de l'acier est ni attaqué, ni recouvert par une couche de ZnO (Figure A-14) comme dans le cas d'acier revêtu ZnAl₄Mg₃.

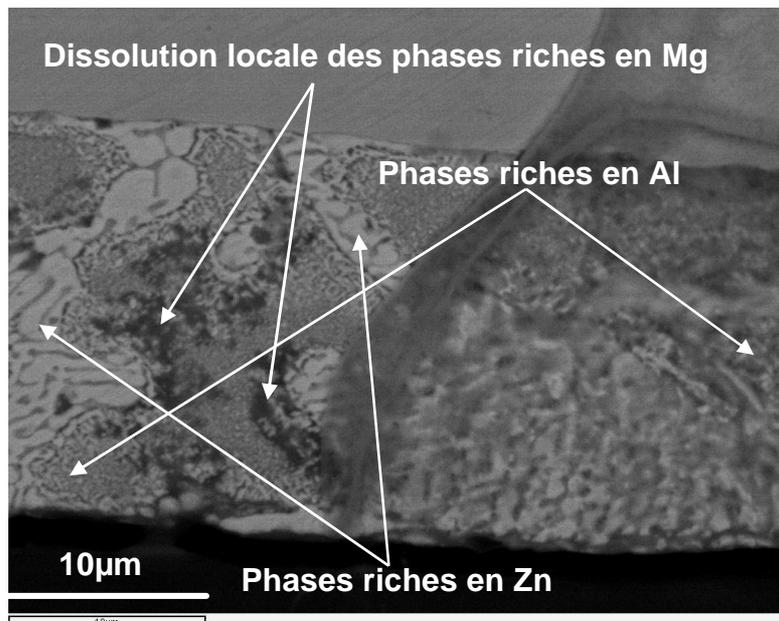


Figure A-14 : Analyse par MEB de la surface d'une tranche d'acier revêtu par $ZnAl_{11}Mg_3$ après 45 min d'immersion en milieu chloruré.

➤ $ZnAl_{11}Mg_3$ 24 h en milieu sulfate

Après 24 h d'immersion en milieu sulfate, on peut voir une ligne de produits de corrosion non loin du revêtement, qui se compose de $ZnSO_4$ et $Zn(OH)_2$ et de produits de corrosion issus de la dissolution des phases riches en Aluminium. Les produits de corrosion du Zinc se trouvent entre cette ligne et le revêtement. Plus loin sur l'acier, on détecte l'oxyde de Zinc (ZnO).

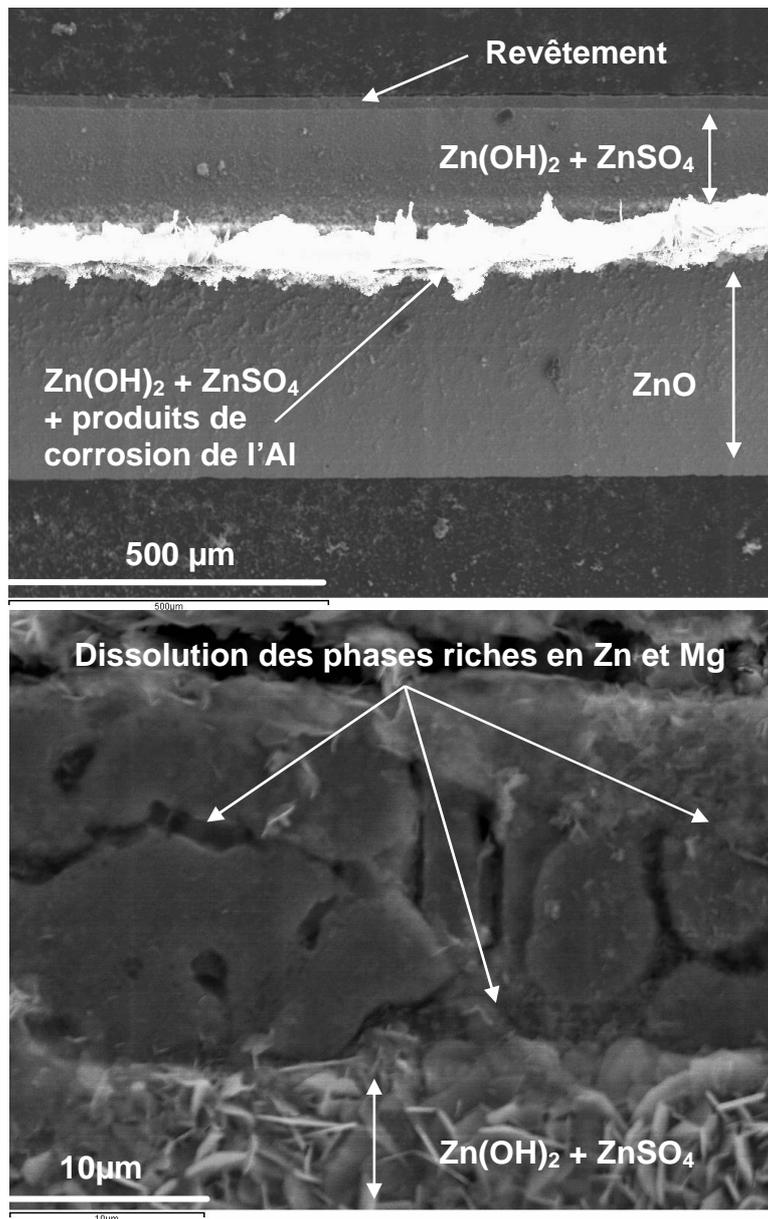


Figure A-15 : Analyse par MEB de la surface d'une tranche d'acier revêtu par ZnAl₁₁Mg₃ après 24 h d'immersion en milieu sulfate.

➤ ZnAl₁₁Mg₃ 24 h en milieu chloruré

Pour ce revêtement, après 24h d'immersion en milieu chloruré, on observe une dissolution locale des phases riches en Zn et Mg. L'acier est bien protégé et aucune rouille rouge n'est détectée. Les phases riches en Al reste non attaquées (Figure A-16).

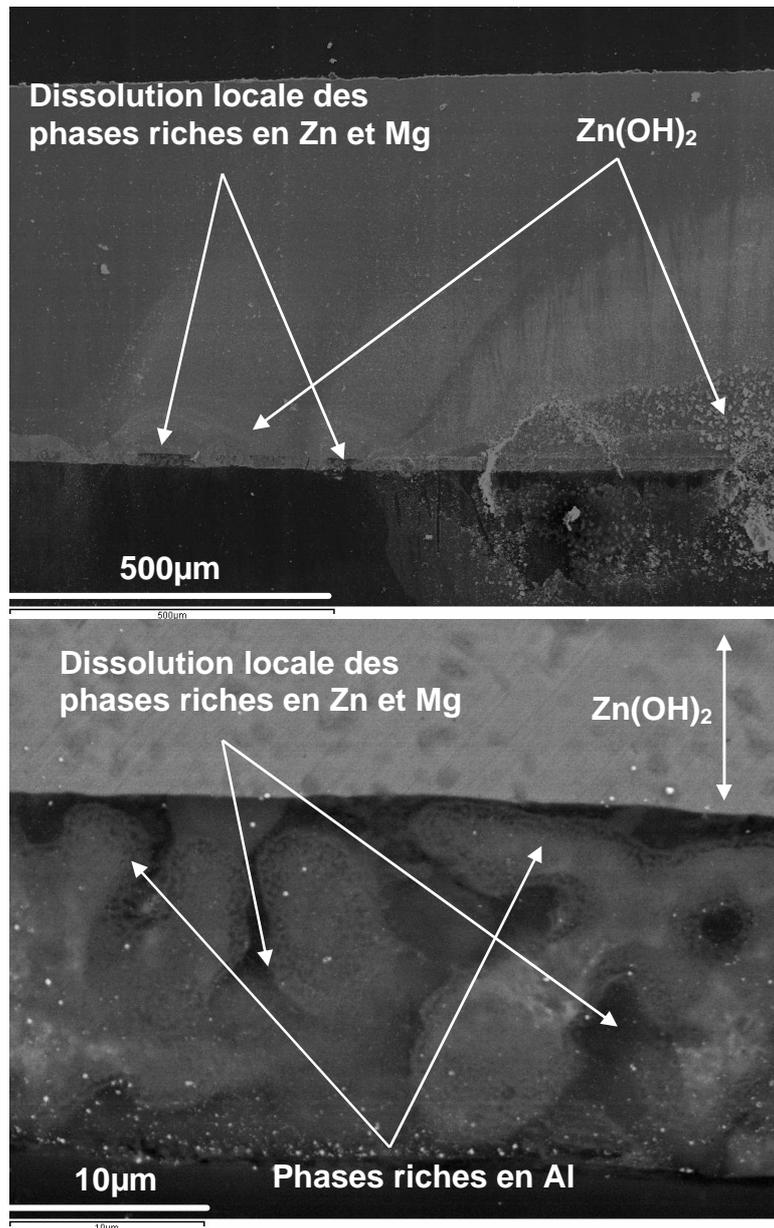


Figure A-16 : Analyse par MEB de la surface d'une tranche d'acier revêtu par ZnAl₁₁Mg₃ après 24 h d'immersion en milieu chloruré.

Mesure de la distribution de pH sur une tranche d'acier revêtu par ZnAl₁₁Mg₃

➤ Milieu sulfate

Dans ce cas et pour ce revêtement, les mesures de pH sur la tranche (Figure A-17) ne montrent aucune inhibition cathodique. L'acier reste bien protégé par ce revêtement avec une dissolution des phases riches en Mg et en Zn au cours du temps. Aucune rouille rouge n'est

observée sur l'acier. La formation des produits de corrosion ($Zn(OH)_2 + ZnSO_4$ + des produits de corrosion à base d'Aluminium) est également remarquée sur l'acier.

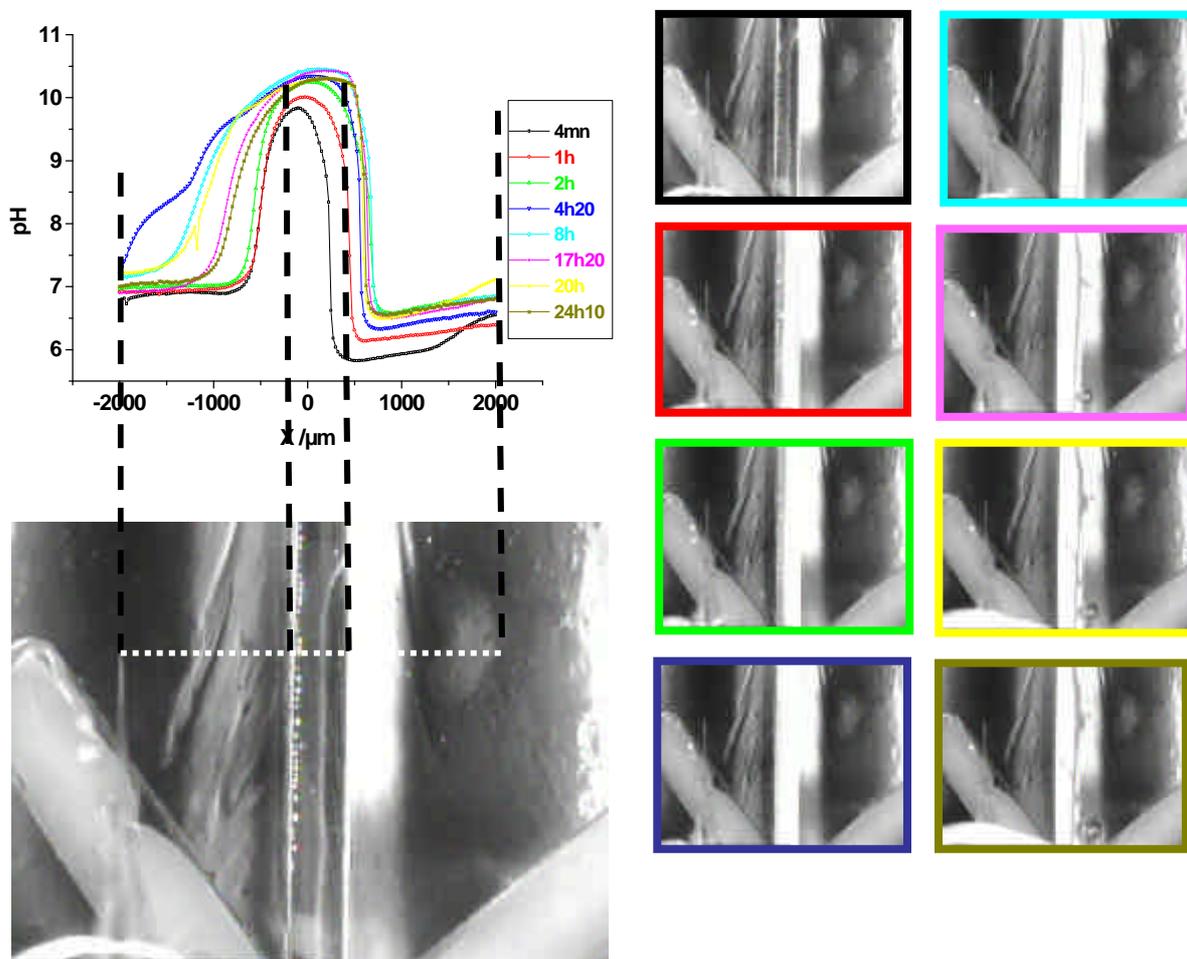


Figure A-17 : Evolution du pH en milieu Na_2SO_4 0,1 M, pH 7 ($z = 150\mu m$) à l'aplomb d'une tranche d'acier revêtu par $ZnAl_{11}Mg_3$.

➤ Milieu chloruré

En milieu chloruré, les profils de pH sur la tranche d'acier revêtu par $ZnAl_{11}Mg_3$ démontrent qu'une inhibition cathodique se met en place à long terme grâce à l'effet barrière des produits de corrosion «blancs» (à base de Zn) sur la surface d'acier (Figure A-18).

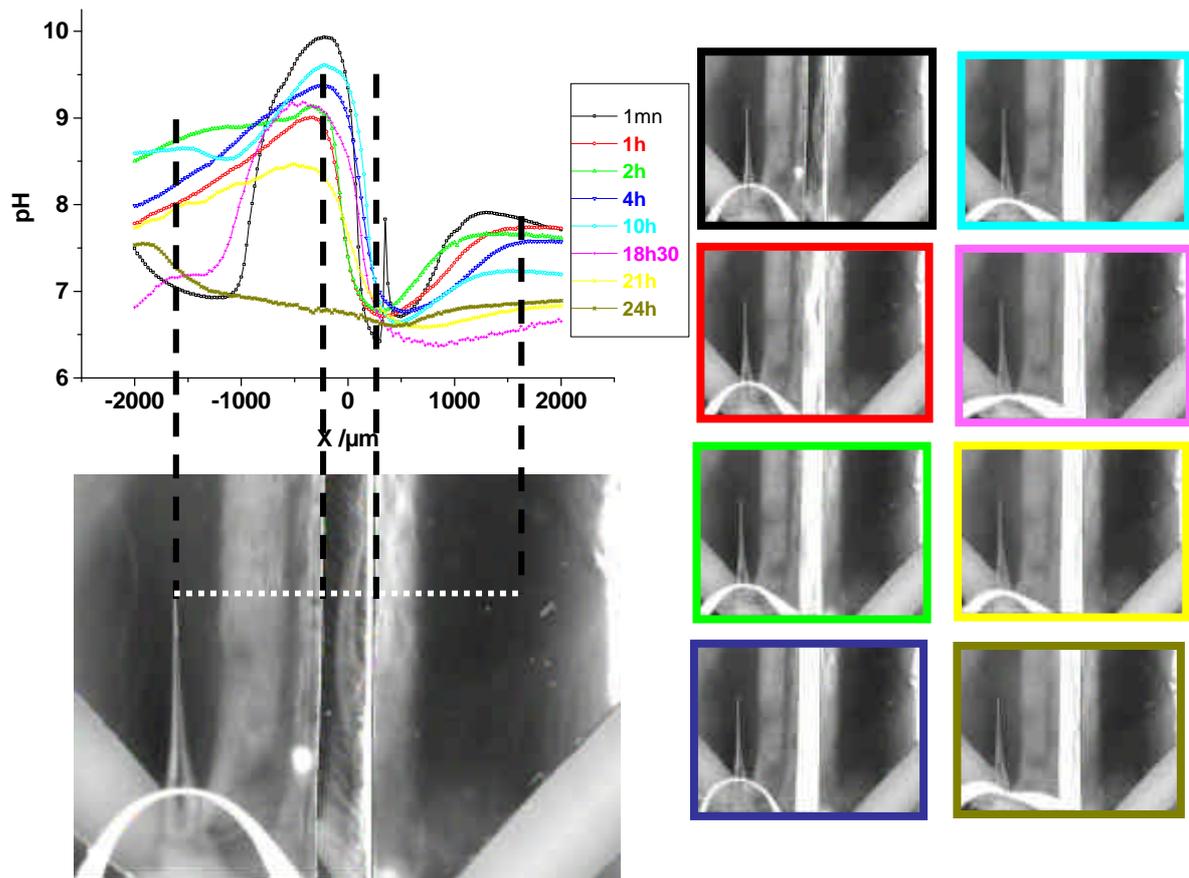


Figure A-18 : Evolution du pH en milieu NaCl 0,1 M, pH 7 ($z = 150\mu\text{m}$) à l'aplomb d'une tranche d'acier revêtu par $\text{ZnAl}_{11}\text{Mg}_3$.

A.3. Bilan

Les profils de mesure de pH sont en accord avec les mesures du potentiel en circuit ouvert (OCP) sur la tranche d'acier revêtu des alliages ZnAlMg (les alliages dénommés «Zamaks» : ZnAl_4Mg_3 et $\text{ZnAl}_{11}\text{Mg}_3$). Après 24 h d'immersion, aucune rouille rouge n'est détectée sur la surface de l'acier. Ces résultats montrent que ces revêtements sont sacrificiels et protègent bien l'acier. D'autres mesures comme celles de la distribution du courant seront nécessaires pour mettre en évidence les mécanismes de cette protection.

Annexe B : Simulation numérique de la corrosion générale de l'acier non revêtu

Des modèles simples (modèles 1D et 2D de corrosion générale en milieu non confiné, ainsi que le modèle correspondant à un couplage entre un réservoir (bouche) et une zone confinée inerte) incluant ou non les effets de précipitations, sont décrits dans les Tableaux (B-2 à B-7).

Pour chaque résultat de simulation, nous avons vérifié le bon respect des différentes hypothèses et conditions de calcul. Ainsi a été vérifié en tout point et pour tous les temps le respect des conditions d'équilibre chimique imposées, en s'assurant que le quotient réactionnel d'un équilibre est bien égal à sa constante d'équilibre. Il a été fait de même pour les conditions d'électroneutralité de la solution. Par ailleurs, s'agissant de modèles de potentiel mixte, nous nous sommes assurés d'une égalité stricte entre la somme des composantes anodiques et cathodiques intégrées sur la totalité de la surface électroactive du métal. Ces valeurs de courant sont récapitulées pour chacun des modèles dans le Tableau B-1. On peut s'apercevoir que cette égalité est systématiquement respectée, avec un écart absolu entre les courants au plus égal à 10^{-18} A/m.

Tableau B-1 : Densités de courant et des courants calculées avec les différents modèles de potentiel mixte.

Modèles	Log10j _{Fe} (A/m ²)	Log10absj _{O₂} (A/m ²)	Log10j _{Fe} – Log10absj _{O₂} (A/m ²)
Géné-1D-aq	-0.317266	-0.317266	0
Géné-1D-préc	-0.317266	-0.317266	0
Modèles	<i>i</i> _{Fe} (A/m)	<i>i</i> _{O₂} (A/m)	<i>i</i> _{total} = <i>i</i> _{Fe} + <i>i</i> _{O₂} (A/m)
Géné-2D-aq	<i>i</i> _{Fe} = 4,816531e ⁻⁴	<i>i</i> _{O₂} = -4,816531e ⁻⁴	-1.9e ⁻¹⁸
Géné-2D-préc	<i>i</i> _{Fe} = 4,816531e ⁻⁴	<i>i</i> _{O₂} = -4,816531e ⁻⁴	-4.9e ⁻²²
Géné+cav_inerte-2D-aq	<i>i</i> _{Fe} = 4,888206e ⁻⁴	<i>i</i> _{O₂} = -4,888206e ⁻⁴	-6.2e ⁻¹⁸
Géné+cav_inerte-2D-préc	<i>i</i> _{Fe} = 4,886572e ⁻⁴	<i>i</i> _{O₂} = -4,886572e ⁻⁴	-2.1e ⁻²⁰

B.1. Corrosion générale en l'absence de confinement

Dans les deux modèles de corrosion générale présentés nous avons considéré une corrosion uniforme d'une surface en fer dans une solution aérée de NaCl de concentration initiale $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et de $\text{pH} = 7$. On suppose qu'un régime de convection permet l'établissement d'une couche de diffusion d'épaisseur $500 \text{ }\mu\text{m}$, au-delà de laquelle le milieu est homogène en composition. D'un point de vue chimique, l'approximation la plus importante pour ces deux modèles, ainsi que pour tous les modèles suivants, concerne l'absence de réaction d'oxydation du Fe(II) par l'oxygène dissous, qui conduit dans la réalité à la formation de rouille rouge (observée expérimentalement).

La principale différence entre les deux modèles porte sur la prise en compte de la formation de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ dans le second modèle (*Géné-ID-préc*), alors que le premier modèle (*Géné-ID-aq*) ne prend pas en compte cette réaction dans le bilan en Fe(II). Il faut bien préciser cependant que l'augmentation de la porosité du milieu résultant de l'apparition de cette phase solide n'a pas été envisagée. Ces deux modèles sont décrits dans les Tableaux B-2 et B-3. Deux autres modèles en 2D considérant une surface de fer ayant une longueur de 1 mm, sont présentés dans les Tableaux B-4 et B-5.

Tableau B-2 : Description du modèle 1D de corrosion générale en l'absence de réaction de précipitation de Fe(OH)₂.

Modèle Géné-1D-aq				
<i>Expérience simulée</i>		Corrosion Générale sans formation de Fe(OH) ₂ Modèle 1D – Stationnaire et Temporel		
<i>Géométrie</i>	(1) : surface de Fer (2) : limite de la couche de diffusion (L.C.D.)	(1) — 500 μm — (2)		
Conditions aux limites				
<i>Densité de courant</i>	loi anodique : $j_{Fe} = 2.F.k_{Fe} \cdot \exp\left(\frac{Vm - \Phi - E_{Fe}^{\circ}}{a_{Fe}}\right)$ loi cathodique : $j_{O_2} = -4.F.k_{O_2} \cdot c_{O_2} \cdot \exp\left(\frac{E_{O_2}^{\circ} + \Phi - Vm}{b_{O_2}}\right)$			
Conditions du sous-domaine				
<i>7 espèces</i>	<i>Concentration initiale</i>	<i>Coefficient de diffusion</i>	<i>Mobilité</i>	<i>Terme source R_i</i>
Cl ⁻	c_{Cl}^0	D_{Cl}	D_{Cl} / RT	0
Na ⁺	c_{Na}^0	D_{Na}	D_{Na} / RT	0
FeOH ⁺	c_{FeOH}^0	D_{FeOH}	D_{FeOH} / RT	$R_{Fe} = k_{Fe_f} \cdot c_{Fe} - k_{Fe_b} \cdot c_{FeOH} \cdot c_H$
Fe ²⁺	c_{Fe}^0	D_{Fe}	D_{Fe} / RT	$-R_{Fe}$
O ₂	$c_{O_2}^0$	D_{O_2}	D_{O_2} / RT	0
OH ⁻	c_{OH}^0	D_{OH}	D_{OH} / RT	$R_w = k_{w_f} - k_{w_b} \cdot c_H \cdot c_{OH}$
H ⁺	c_H^0	D_H	D_H / RT	$R_{Fe} + R_w$
Réactions chimiques				
<i>Equilibres homogènes</i>		k_f	k_b	K_{eq}
$H_2O \longleftrightarrow H^+ + OH^-$		k_{w_f}	$k_{w_b} = k_{w_f} / K_w$	K_w
$Fe^{2+} + H_2O \longleftrightarrow FeOH^+ + H^+$		k_{Fe_f}	$k_{Fe_b} = k_{Fe_f} / K_{Fe}$	K_{Fe}

Tableau B-3 : Description du modèle 1D de corrosion générale en considérant la réaction de précipitation de Fe(OH)₂.

Modèle Gén-1D-préc				
<i>Expérience simulée</i>		Corrosion Générale avec précipitation de Fe(OH) ₂ Modèle 1D – Stationnaire et Temporel		
<i>Géométrie</i>		(1) : surface de Fer (2) : L.C.D.	(1) — 500 μm — (2)	
Conditions aux limites				
<i>Densité de courant</i>		loi anodique : $j_{Fe} = 2.F.k_{Fe} \cdot \exp\left(\frac{Vm - \Phi - E_{Fe}^{\circ}}{a_{Fe}}\right)$ loi cathodique : $j_{O_2} = -4.F.k_{O_2} \cdot c_{O_2} \cdot \exp\left(\frac{E_{O_2}^{\circ} + \Phi - Vm}{b_{O_2}}\right)$		
Conditions du sous-domaine				
<i>8 espèces</i>	<i>Concentration initiale</i>	<i>Coefficient de diffusion</i>	<i>Mobilité</i>	<i>Terme source R_i</i>
Cl ⁻	c_{Cl}^0	D_{Cl}	$D_{Cl} / R.T$	0
Na ⁺	c_{Na}^0	D_{Na}	$D_{Na} / R.T$	0
FeOH ⁺	c_{FeOH}^0	D_{FeOH}	$D_{FeOH} / R.T$	$R_{Fe} = k_{Fe_f} \cdot c_{Fe} - k_{Fe_b} \cdot c_{FeOH} \cdot c_H$
Fe ²⁺	c_{Fe}^0	D_{Fe}	$D_{Fe} / R.T$	$-R_{Fe} - R_{prec}$
Fe(OH) ₂	$c_{Fe(OH)_2}^0$	$D_{Fe(OH)_2}$	$D_{Fe(OH)_2} / R.T$	$R_{prec} = k_{prec_f} (c_{Fe} \cdot c_{OH}^2 - K_s)$
O ₂	$c_{O_2}^0$	D_{O_2}	$D_{O_2} / R.T$	0
OH ⁻	c_{OH}^0	D_{OH}	$D_{OH} / R.T$	$R_w - 2R_{prec}$ où $R_w = k_{w_f} - k_{w_b} \cdot c_H \cdot c_{OH}$
H ⁺	c_H^0	D_H	$D_H / R.T$	$R_{Fe} + R_w$
Réactions chimiques				
<i>Equilibres homogènes</i>		k_f	k_p	K_{eq}
$H_2O \longleftrightarrow H^+ + OH^-$		k_{w_f}	$k_{w_b} = k_{w_f} / K_w$	K_w
$Fe^{2+} + H_2O \longleftrightarrow FeOH^+ + H^+$		k_{Fe_f}	$k_{Fe_b} = k_{Fe_f} / K_{Fe}$	K_{Fe}
<i>Réaction de précipitation</i>		k_f	<i>Solubilité de Fe(OH)₂</i>	
$Fe^{2+} + 2OH^- \longleftrightarrow Fe(OH)_2$		k_{prec_f}	K_s	

Tableau B-4 : Description du modèle 2 D de corrosion générale en l'absence de réaction de précipitation.

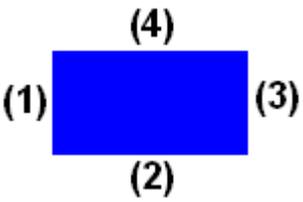
Modèle Géné-2D-aq				
Expérience simulée	Corrosion Générale sans formation de Fe(OH) ₂ Modèle 2D –Stationnaire et Temporel			
Géométrie	(1) : isolant (2) : surface de Fe (3) : isolant (4) : L.C.D.			
Conditions aux limites				
<i>Densité de courant</i>	loi anodique : $j_{Fe} = 2.F.k_{Fe} \cdot \exp\left(\frac{Vm - \Phi - E_{Fe}^{\circ}}{a_{Fe}}\right)$ loi cathodique : $j_{O_2} = -4.F.k_{O_2} \cdot c_{O_2} \cdot \exp\left(\frac{E_{O_2}^{\circ} + \Phi - Vm}{b_{O_2}}\right)$			
Conditions du sous-domaine				
7 espèces	Concentration initiale	Coefficient de diffusion	Mobilité	Terme source R _i
Cl ⁻	c_{Cl}^0	D_{Cl}	$D_{Cl} / R.T$	0
Na ⁺	c_{Na}^0	D_{Na}	$D_{Na} / R.T$	0
FeOH ⁺	c_{FeOH}^0	D_{FeOH}	$D_{FeOH} / R.T$	$R_{Fe} = k_{Fe_f} \cdot c_{Fe} - k_{Fe_b} \cdot c_{FeOH} \cdot c_H$
Fe ²⁺	c_{Fe}^0	D_{Fe}	$D_{Fe} / R.T$	$-R_{Fe}$
O ₂	$c_{O_2}^0$	D_{O_2}	$D_{O_2} / R.T$	0
OH ⁻	c_{OH}^0	D_{OH}	$D_{OH} / R.T$	$R_w = k_{w_f} - k_{w_b} \cdot c_H \cdot c_{OH}$
H ⁺	c_H^0	D_H	$D_H / R.T$	$R_{Fe} + R_w$
Réactions chimiques				
<i>Equilibres homogènes</i>		k_f	k_b	K_{eq}
$H_2O \longleftrightarrow H^+ + OH^-$		k_{w_f}	$k_{w_b} = k_{w_f} / K_w$	K_w
$Fe^{2+} + H_2O \longleftrightarrow FeOH^+ + H^+$		k_{Fe_f}	$k_{Fe_b} = k_{Fe_f} / K_{Fe}$	K_{Fe}

Tableau B-5 : Description du modèle 2 D de corrosion générale en considérant la réaction de précipitation de Fe(OH)₂.

Modèle Généré-2D-préc				
Expérience simulée		Corrosion Générale avec précipitation de Fe(OH) ₂ Modèle 2D – Stationnaire et Temporel		
Géométrie		(1) : isolant (2) : surface de Fe (3) : isolant (4) : L.C.D.	<div style="text-align: center;"> <p>(4)</p>  <p>(1) (3)</p> <p>(2)</p> </div>	
Conditions aux limites				
Densité de courant		loi anodique : $j_{Fe} = 2.F.k_{Fe} \cdot \exp\left(\frac{Vm - \Phi - E_{Fe}^{\circ}}{a_{Fe}}\right)$ loi cathodique : $j_{O_2} = -4.F.k_{O_2} \cdot c_{O_2} \cdot \exp\left(\frac{E_{O_2}^{\circ} + \Phi - Vm}{b_{O_2}}\right)$		
Conditions du sous-domaine				
δ espèces	Concentration initiale	Coefficient de diffusion	Mobilité	Terme source R_i
Cl ⁻	c_{Cl}^0	D_{Cl}	$D_{Cl} / R.T$	0
Na ⁺	c_{Na}^0	D_{Na}	$D_{Na} / R.T$	0
FeOH ⁺	c_{FeOH}^0	D_{FeOH}	$D_{FeOH} / R.T$	$R_{Fe} = k_{Fe_f} \cdot c_{Fe} - k_{Fe_b} \cdot c_{FeOH} \cdot c_H$
Fe ²⁺	c_{Fe}^0	D_{Fe}	$D_{Fe} / R.T$	$-R_{Fe} - R_{prec}$
Fe(OH) ₂	$c_{Fe(OH)_2}^0$	$D_{Fe(OH)_2}$	$D_{Fe(OH)_2} / R.T$	$R_{prec} = k_{prec_f} (c_{Fe} \cdot c_{OH}^2 - K_s)$
O ₂	$c_{O_2}^0$	D_{O_2}	$D_{O_2} / R.T$	0
OH ⁻	c_{OH}^0	D_{OH}	$D_{OH} / R.T$	$R_w - 2R_{prec}$ où $R_w = k_{w_f} - k_{w_b} \cdot c_H \cdot c_{OH}$
H ⁺	c_H^0	D_H	$D_H / R.T$	$R_{Fe} + R_w$
Réactions chimiques				
Equilibres homogènes		k_f	k_b	K_{eq}
$H_2O \longleftrightarrow H^+ + OH^-$		k_{w_f}	$k_{w_b} = k_{w_f} / K_w$	K_w
$Fe^{2+} + H_2O \longleftrightarrow FeOH^+ + H^+$		k_{Fe_f}	$k_{Fe_b} = k_{Fe_f} / K_{Fe}$	K_{Fe}
Réaction de précipitation		k_f	Solubilité de Fe(OH) ₂	
$Fe^{2+} + 2OH^- \longleftrightarrow Fe(OH)_2$		k_{prec_f}	K_s	

B.2. Influence de la présence d'une zone confinée inerte sur la corrosion générale d'une électrode en fer

Tableau B-6 : Description du modèle 2D de corrosion générale couplée avec une zone confinée inerte en l'absence de réaction de précipitation de Fe(OH)₂.

Modèle Gén+cav_inerte-2D-aq				
<i>Expérience simulée</i>	Corrosion Générale sans Fe(OH) ₂ Modèle 2D – Zone confinée inerte – Stationnaire et Temporel			
<i>Géométrie</i>	(1) : isolant (2) : isolant (3) : isolant (4) : surface de Fe (5) : isolant (6) : L.C.D. (7) : isolant			
Conditions aux limites				
<i>Densité de courant</i>	loi anodique : $j_{Fe} = 2.F.k_{Fe} \cdot \exp\left(\frac{Vm - \Phi - E_{Fe}^{\circ}}{a_{Fe}}\right)$ loi cathodique : $j_{O_2} = -4.F.k_{O_2} \cdot c_{O_2} \cdot \exp\left(\frac{E_{O_2}^{\circ} + \Phi - Vm}{b_{O_2}}\right)$			
Conditions du sous-domaine				
7 espèces	Concentrations initiales	Coefficient de diffusion	Mobilité	Terme source R _i
Cl ⁻	c_{Cl}^0	D_{Cl}	$D_{Cl} / R.T$	0
Na ⁺	c_{Na}^0	D_{Na}	$D_{Na} / R.T$	0
FeOH ⁺	c_{FeOH}^0	D_{FeOH}	$D_{FeOH} / R.T$	$R_{Fe} = k_{Fe_f} \cdot c_{Fe} - k_{Fe_b} \cdot c_{FeOH} \cdot c_H$
Fe ²⁺	c_{Fe}^0	D_{Fe}	$D_{Fe} / R.T$	$-R_{Fe}$
O ₂	$c_{O_2}^0$	D_{O_2}	$D_{O_2} / R.T$	0
OH ⁻	c_{OH}^0	D_{OH}	$D_{OH} / R.T$	$R_w = k_{w_f} - k_{w_b} \cdot c_H \cdot c_{OH}$
H ⁺	c_H^0	D_H	$D_H / R.T$	$R_{Fe} + R_w$
Réactions chimiques				
<i>Equilibres homogènes</i>		k_f	k_b	K_{eq}
$H_2O \longleftrightarrow H^+ + OH^-$		k_{w_f}	$k_{w_b} = k_{w_f} / K_w$	K_w
$Fe^{2+} + H_2O \longleftrightarrow FeOH^+ + H^+$		k_{Fe_f}	$k_{Fe_b} = k_{Fe_f} / K_{Fe}$	K_{Fe}

Tableau B-7 : Description du modèle 2D de corrosion générale couplée avec une zone confinée inerte en considérant la réaction de précipitation de Fe(OH)₂.

Modèle Gén+cav_inerte-2D-préc				
Expérience simulée	Corrosion Générale avec Fe(OH) ₂ Modèle 2D – Zone confinée inerte – Stationnaire et Temporel			
Géométrie	(1) : isolant (2) : isolant (3) : isolant (4) : surface de Fe (5) : isolant (6) : L.C.D. (7) : isolant			
Conditions aux limites				
Densité de courant	loi anodique : $j_{Fe} = 2.F.k_{Fe} \cdot \exp\left(\frac{Vm - \Phi - E_{Fe}^{\circ}}{a_{Fe}}\right)$ loi cathodique : $j_{O_2} = -4.F.k_{O_2} \cdot c_{O_2} \cdot \exp\left(\frac{E_{O_2}^{\circ} + \Phi - Vm}{b_{O_2}}\right)$			
Conditions du sous-domaine				
8 espèces	Concentrations initiales	Coefficient de diffusion	Mobilité	Terme source R _i
Cl ⁻	c_{Cl}^0	D_{Cl}	$D_{Cl} / R.T$	0
Na ⁺	c_{Na}^0	D_{Na}	$D_{Na} / R.T$	0
FeOH ⁺	c_{FeOH}^0	D_{FeOH}	$D_{FeOH} / R.T$	$R_{Fe} = k_{Fe_f} \cdot c_{Fe} - k_{Fe_b} \cdot c_{FeOH} \cdot c_H$
Fe ²⁺	c_{Fe}^0	D_{Fe}	$D_{Fe} / R.T$	$-R_{Fe} - R_{prec}$
Fe(OH) ₂	$c_{Fe(OH)_2}^0$	$D_{Fe(OH)_2}$	$D_{Fe(OH)_2} / R.T$	$R_{prec} = k_{prec_f} (c_{Fe} \cdot c_{OH}^2 - K_s)$
O ₂	$c_{O_2}^0$	D_{O_2}	$D_{O_2} / R.T$	0
OH ⁻	c_{OH}^0	D_{OH}	$D_{OH} / R.T$	$R_w - 2R_{prec}$ où $R_w = k_{w_f} - k_{w_b} \cdot c_H \cdot c_{OH}$
H ⁺	c_H^0	D_H	$D_H / R.T$	$R_{Fe} + R_w$
Réactions chimiques				
<i>Equilibres homogènes</i>		k_f	k_b	K_{eq}
$H_2O \longleftrightarrow H^+ + OH^-$		k_{w_f}	$k_{w_b} = k_{w_f} / K_w$	K_w
$Fe^{2+} + H_2O \longleftrightarrow FeOH^+ + H^+$		k_{Fe_f}	$k_{Fe_b} = k_{Fe_f} / K_{Fe}$	K_{Fe}
<i>Réaction de précipitation</i>		k_f	<i>Solubilité de Fe(OH)₂</i>	
$Fe^{2+} + 2OH^- \longleftrightarrow Fe(OH)_2$		k_{prec_f}	K_s	

De la même façon qu'en B.1., deux modèles en 2D (Tableaux B-6 et B-7) sont proposés pour simuler le comportement d'une surface de fer subissant une corrosion générale mais cette fois couplée avec une zone confinée inerte.

B.3. Résultats et Discussion

Les résultats de ces modèles ne sont pas détaillés dans le **Quatrième Chapitre**. Ils sont en revanche présentés dans cette partie :

- Le premier modèle (en 1D ou 2D) simule la corrosion générale de l'acier dans un électrolyte. Dans ce modèle, la réduction de l'eau n'est pas prise en compte car il y a toujours de l'oxygène dissous dans la solution. Il faut également souligner que l'oxydation homogène de Fe(II) en Fe(III) par l'oxygène dissous n'a pas été considérée.
- Le second modèle, dans lequel la surface en contact avec l'électrolyte dans la cavité est un isolant, a pour but de montrer que la diffusion des espèces du réservoir en zone confinée joue un rôle important et peut être intéressante pour expliquer les résultats obtenus du troisième modèle où la zone confinée est active.

B.3.1. Modèle en 1D ou 2D sur la corrosion générale

Les résultats du modèle en 2D sont identiques que ceux du modèle en 1D et donc on présentera seulement ceux en 1D dans cette partie.

La Figure B-1 représente les profils de pH normaux à la surface (selon l'axe z) obtenus avec ces deux modèles en 1D de corrosion générale en régime stationnaire. Il apparaît que la prise en compte de la réaction de précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ se traduit, logiquement, par une diminution du pH dans le réservoir.

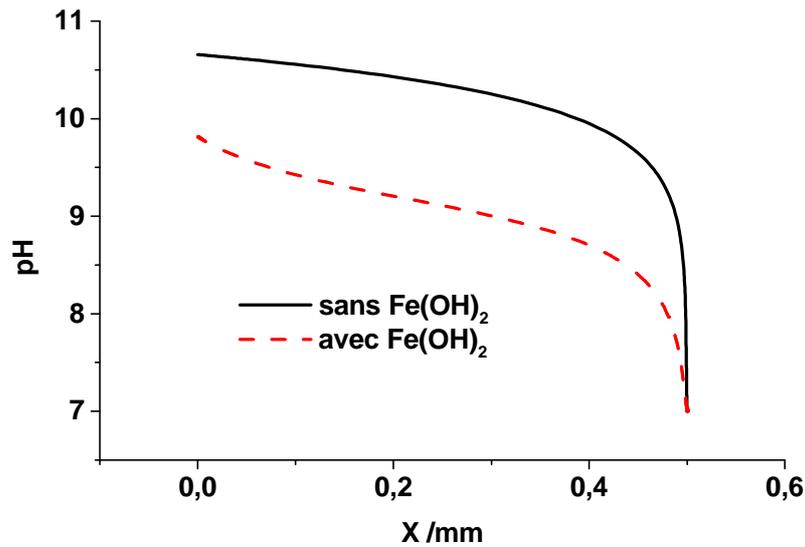


Figure B-1 : Profil de pH normal à la surface obtenu avec les modèles : *Modèle Généré-1D-aq* (non prise en compte de la précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_2$) et *Modèle Généré-1D-préc* (prise en compte de la précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_2$) en régime stationnaire. ($x = 0$: steel surface).

La comparaison de ces profils de pH avec les profils déterminés expérimentalement (Paragraphe III.1 du Troisième Chapitre) reste néanmoins délicate, d'une part en raison de la difficulté expérimentale à obtenir une surface de fer en situation de corrosion uniforme (sans séparation des zones anodique et cathodique comme observé dans la Figure III-3), et d'autre part en raison de nos conditions de simulation qui ne prennent pas en compte la réaction d'oxydation du $\text{Fe}(\text{II})$ en $\text{Fe}(\text{III})$. Les lois de vitesse des réactions électrochimiques étant indépendantes du pH, la prise en compte de la réaction de précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ est sans incidence sur l'évolution du potentiel d'électrode ainsi que sur l'évolution des courants partiels anodiques. Seule une prise en compte rigoureuse dans le modèle de la formation de produits de corrosion solides à la surface du métal (formation de rouille rouge par exemple), se traduisant par une limitation de la vitesse de transport de l'oxygène, permettrait une modification significative du courant de corrosion.

L'évolution du potentiel et de la densité de courant de corrosion j_{Fe} sont représentées dans la Figure B-2.

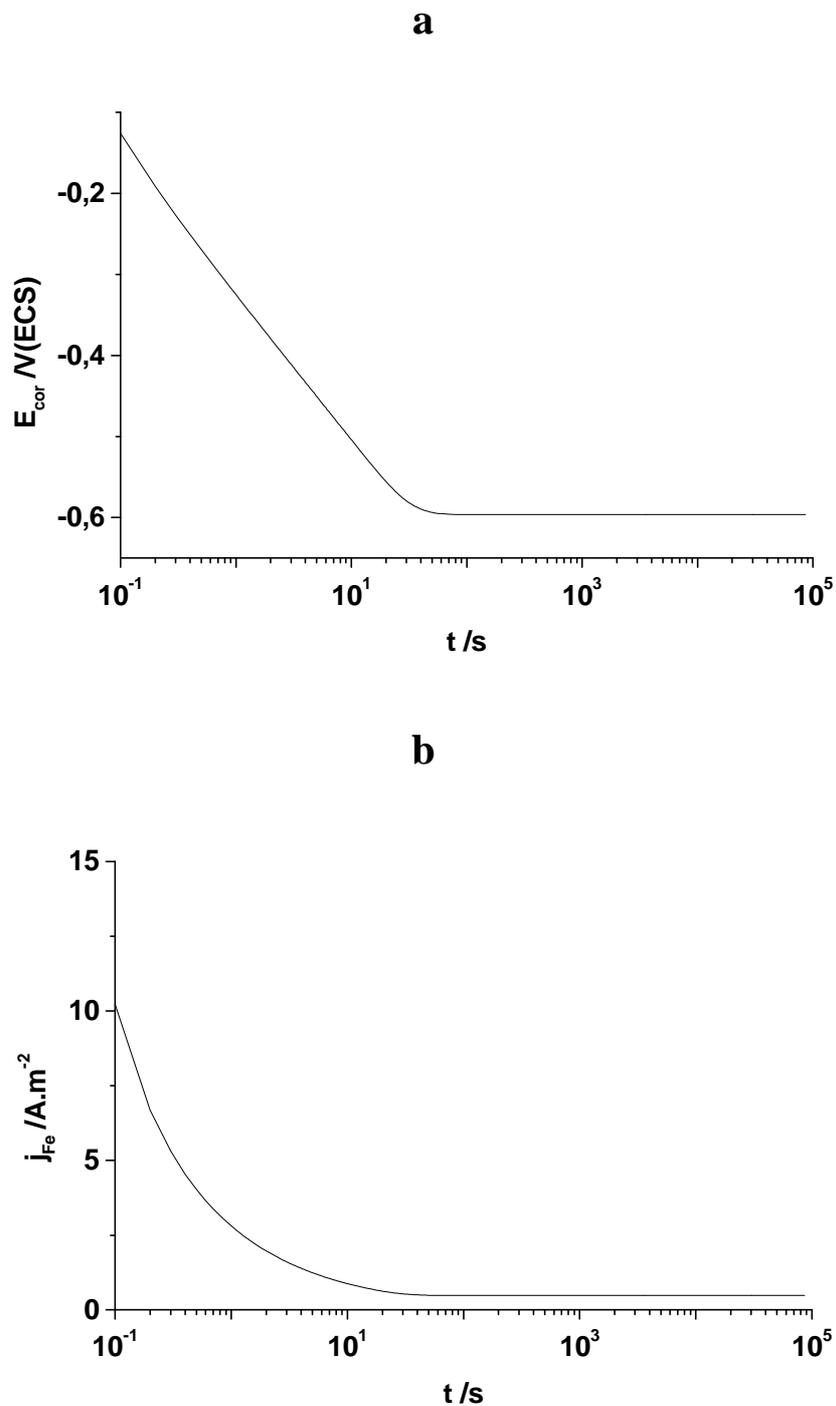


Figure B-2 : Evolution de potentiel de corrosion (a) et de la densité de courant de corrosion (b) d'une électrode de Fer en fonction du temps (modèle *Géné-1D-aq*).

Une période de 100 s est nécessaire à l'établissement d'un régime stationnaire. Il est intéressant de noter que durant la phase transitoire, l'évolution du courant de corrosion, contrôlé par la vitesse de réduction de l'oxygène dissous, obéit rigoureusement à l'équation de Cottrel :

$$j_{Fe} = j_{O_2} = \frac{4FD_{O_2}C_{O_2}^0}{p\sqrt{t}} \quad (B.1)$$

B.3.2. Modèle en 2D de la corrosion générale couplée avec une zone confinée inerte

Ce modèle correspond à une surface de Fer (aérée) couplée avec une zone confinée inerte. Il a pour but d'observer une diffusion des espèces depuis le réservoir (bouche) vers la zone confinée au cours du temps. La Figure B-3 présente l'évolution de pH dans la cavité de ce modèle en fonction du temps à 200 μm par rapport à la surface de Fer et à 1 cm de distance depuis la bouche. Le pH augmente d'une valeur initiale de l'électrolyte (pH 7) à une valeur maximale puis diminue et enfin atteint une valeur presque constante. Dans le cas avec précipitation d'hydroxyde de Fer (II), pH est un peu moins élevé (environ une unité de pH).

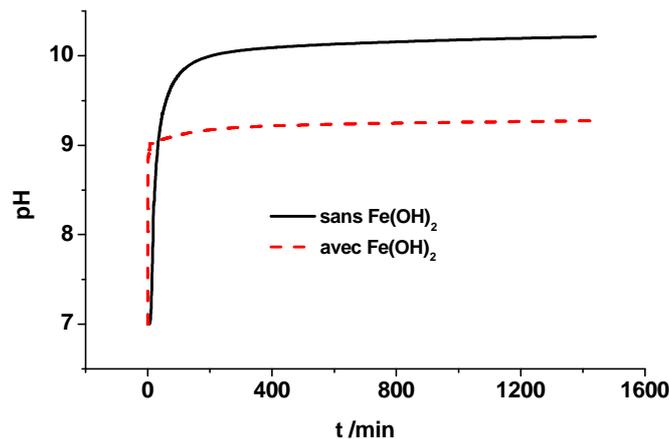


Figure B-3 : Courbes de simulation (Modèle *Géné+cav_inerte-2D-aq* courbe noire, Modèle *Géné+cav_inerte-2D-préc* courbe rouge) du pH la zone confinée (200 μm à l'aplomb d'une surface de Fer) : 1 cm depuis le réservoir (en milieu NaCl 0,1 M pH 7).

Ce résultat nous aide à expliquer la différence entre les pH obtenus dans la Figure IV-8 (Quatrième Chapitre) à longue durée. Dans le modèle, le pH dans la zone confinée est plus basique que celui expérimental en prenant en compte une diffusion des espèces du réservoir (qui joue le rôle d'une cathode) vers la zone confinée. En réalité, cette diffusion est peut-être empêchée par les produits de corrosion qui se forment en bouche et ainsi dans la zone confinée.

B.4. Bilan

Des modèles décrivant dans les Tableaux B-2 à B-7, ont permis de simuler la corrosion générale d'un acier non revêtu ainsi que le couplage entre la partie aérée (réservoir) correspondant à une surface de l'acier non revêtu et la zone confinée inerte.

Les modèles simulant la corrosion générale en 1D ou en 2D donnent les mêmes résultats: l'acier est corrodé sous contrôle cathodique de la réduction de l'oxygène, le pH à la surface est maintenu basique au cours du temps.

Les résultats des modèles en 2D, corrosion générale en bouche (réservoir) couplée avec une zone confinée inerte, sont intéressants pour expliquer des différences importantes entre les profils temporels simulés et mesurés (Figure IV-8) en particulier en ce qui concerne l'état stationnaire à relativement long terme. Dans le modèle, le pH dans la zone confinée est plus basique que celui expérimental en prenant en compte une diffusion des espèces du réservoir (qui joue le rôle d'une cathode) vers la zone confinée.

Résumé

L'objectif de ce travail était d'étudier les mécanismes de corrosion-cicatrisation d'aciers revêtus par des alliages d'aluminium, sur tranche et en zone confinée. Sur la tranche, les techniques de mesures locales ont été utilisées pour étudier le comportement de deux types de revêtements sacrificiels : l'un étant constitué d'un alliage d'aluminium à 55% en masse et de Zn (Aluzinc) et d'un alliage d'aluminium contenant environ 11% silicium (Alusi). L'ensemble des résultats montre que les revêtements à base alliages d'aluminium ont un comportement sacrificiel qui dépend fortement de leur composition selon le type d'environnement concerné. Si le milieu corrosif contient des chlorures il est plus facile d'amorcer et/ou de stabiliser le comportement sacrificiel. Cela est par exemple parfaitement illustré par le comportement du revêtement Alusi qui reste passif dans le milieu sulfate et donc ne permet aucune protection à l'acier. Par contre pour les revêtements 55%Al-Zn, on a pu constater un effet sacrificiel très stable en milieu chloruré (l'acier est protégé cathodiquement) qui se confirme en milieu sulfate mais seulement pour de courtes périodes d'immersion ($t < 1h$). L'étude du comportement de ces mêmes traitements de surface en situation de corrosion perforante a permis de proposer un dispositif d'étude représentatif ayant une géométrie assez proche de celles des éprouvettes qui ont fait l'objet d'une normalisation. On a mis l'accent sur la possibilité de mesurer l'évolution du pH en positionnant de manière précise une microélectrode de pH à membrane liquide sélective dans une cavité modèle. Par des simulations numériques basées sur des modèles de transport et de réaction on a montré que l'on pouvait calculer les gradients chimiques et électriques dans la cavité testée en utilisant la résolution des équations de transport (Nernst-Planck) par la méthode des éléments finis.

Mots-clés : acier galvanisé, protection sacrificielle, méthodes locales électrochimiques, assemblages, simulation numérique

Abstract

The objective of this work was to study the self-healing mechanisms of aluminium based alloy coated steels on cut-edge specimens in confined condition. In situ chemical and electrochemical probe techniques have been used to study the behaviour of two types of sacrificial coatings: one is consisting on an Al alloy containing 55% of Zn (Aluzinc) and the other one contains about 11% of Silicon (Alusi). The results showed that the aluminium based coatings have a sacrificial behaviour which depends strongly on their composition and on the environment concerned. In a corrosive environment containing chlorides it is easier to initiate and / or stabilize the sacrificial behaviour. This is clearly illustrated by the behaviour of the Alusi coating which remains passive in a neutral sulphate solution and therefore does not protect the steel. On the opposite, for 55% Al-Zn coatings, a very stable sacrificial effect has been demonstrated in chloride medium (steel is cathodically protected) which is confirmed in sulphate medium but only for short periods of immersion ($t < 1 h$). An experimental setup allowing pH measurements inside a confined volume representing a lapped joint was designed. The pH evolution over steel and galvanized steel surfaces in confined conditions was monitored. This experimental pH was compared with that calculated using a two-dimensional transport-reaction model only in the case of a confined iron surface. The difference between the experimental and calculated pH in the steady state was attributed to the limitation of the modelling approach, more especially concerning solid phases precipitation inside the cavity.

Key words: galvanized steel, anodic protection, local probe techniques, lapped joint, numerical simulation.