



THESE

Présentée à

L'UNIVERSITE D'EVRY VAL D'ESSONNE

U.F.R de SCIENCES FONDAMENTALES ET APPLIQUEES

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR en CHIMIE

Par

Henri Joseph MENDY

**ÉTUDES EXPÉRIMENTALES ET SIMULATIONS DES
PROCESSUS DE CORROSION AUX INTERFACES
MATÉRIAUX MÉTALLIQUES-ENVIRONNEMENT**

Soutenance prévue le 09 Décembre 2008 devant le jury :

M. J.P. BADIALI	Président
Mme A. CHAUSSE	Directeur de thèse
M. D. DI CAPRIO	Rapporteur
M. D. FERON	Rapporteur
Mme M.C. PHAM	Examineur
Mme C. VAUTRIN-UL	Examineur

A la mémoire de mon cher Papa

Et pour ma chère Maman

REMERCIEMENTS

Je voudrais remercier Madame Annie CHAUSSE, mon directeur de thèse, de m'avoir permis de faire ma recherche au sein de son équipe « Réactivité aux Interfaces dans l'Environnement ». Je lui suis très reconnaissant de sa disponibilité, de son soutien et de l'attention qu'elle a portée à mon travail.

Je remercie aussi Madame Christine VAUTRIN-UL pour son encadrement, son soutien et son expérience que j'ai pu apprécier tout au long de ma thèse.

Je remercie Madame Jeanine TORTAJADA, directrice du Laboratoire Analyse et Modélisation pour la Biologie et l'Environnement (LAMBE) de l'Université d'Évry Val d'Essonne pour m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Je remercie Messieurs Damien FERON et Dung DI CAPRIO pour l'intérêt qu'ils ont porté à juger mes travaux. Je l'ai perçu comme un grand honneur.

Je tiens à remercier Monsieur Jean Pierre BADIALI et Madame Minh Chau PHAM pour avoir accepté de participer à mon jury de thèse.

Je remercie vivement tous ceux qui ont apporté leur concours à cette recherche et plus particulièrement Monsieur Janusz STAFIEJ pour son apport à la réalisation et à la compréhension des programmes de simulations, Monsieur Sébastien VINGALALON pour son assistance informatique, mais aussi Monsieur Abdelhafed TALEB, Monsieur Bernard CHAPPEY, Monsieur André SONKO, Monsieur Jean Marie LEMOINE.

Un grand Merci à l'ensemble du personnel du LAMBE pour tous les bons moments passés ensemble.

Remerciements

J'ai une pensée pour l'ensemble de mes ami(e)s, de mes connaissances et de celles et ceux dont le nom ne figure pas sur ces pages. Je remercie Monsieur Jean Charles MENDY pour ses devoirs accomplis de frère aîné et l'ensemble de ses conseils de qualités.

Enfin je dédie cette thèse à tous mes Parents sans exceptions, en particulier à mon cher Papa, François MENDY et à ma chère Maman Renée MENDY. Papa je sais que tu serais très fier de moi si tu étais là, toutefois que la Terre te soit légère.

SOMMAIRE

SOMMAIRE	page 1
INTRODUCTION GENERALE	page 5
Chapitre I : ETAT DE L'ART SUR LA CORROSION AQUEUSE	
INTRODUCTION	page 7
I.1. GENERALITES	page 7
I.2. ÉTUDES EXPÉRIMENTALES DE LA CORROSION	page 12
I.2.1. METHODES EXPERIMENTALES	page 12
I.2.2. DONNEES EXPERIMENTALES	page 13
I.2.2.a. Influence du pH	page 13
I.2.2.b. Influence des anions	page 16
I.2.2.c. Dissolution anormal du métal : écart par rapport à la loi de Faraday	page 17
I.3. MODELISATIONS MECANISTES	page 18
I.3.1. BASES DES MODELISATIONS MECANISTES	page 18
I.3.2. EXEMPLES DE MODELISATIONS MECANISTES	page 19
I.4. MODELISATIONS VIA LES AUTOMATES CELLULAIRES	page 22
I.4.1. ASPECTS DETERMINISTES ET STOCHASTIQUES	page 22
I.4.2. AUTOMATES CELLULAIRES	page 22
I.4.3. PRESENTATION DE MODELISATION	page 23
I.5. CONCLUSION	page 27
I.6. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	page 28

Chapitre II : MODELISATION MESOSCOPIQUE DE LA CORROSION AQUEUSE

II.1. PRESENTATION DU MODELE	page 31
II.1.1. BASES PHYSICOCHIMIQUES DU MODELE	page 32
II.1.2. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DU MODELE	page 33
II.1.2.1. Définition et nature des sites	page 35
II.1.2.2. Règles de transformations	page 36
II.1.2.2.a. Transformations schématisant les réactions électrochimique délocalisées	page 37
II.1.2.2.b. Transformations schématisant les réactions électrochimiques localisées et la réaction chimique de dissolution	page 40
II.1.2.2.c. Marche aléatoire des sites solutions acides et basiques	page 42
II.1.3. ETATS INITIAUX DU SYSTEME	page 44
II.1.4. PARAMETRES ET DONNEES DE SIMULATION	page 46
II.2. CORROSION AVEC REACTIONS ELECTROCHIMIQUES LOCALISEES	page 50
II.2.1. CONDITIONS DE SIMULATIONS	page 51
II.2.2. RESULTATS	page 51
II.2.2.1. Cas avec les probabilités P_{RP} et P_{PE} égales à 1	page 51
II.2.2.1.a. Cas du métal recouvert d'une couche isolante avec un défaut	page 51
II.2.2.1.b. Cas du métal recouvert d'une couche passivante	page 53
II.2.2.2. Cas avec la probabilité P_{RP} égale à 1 et P_{PE} variable	page 54
II.2.2.2.a. Cas du métal recouvert d'une couche isolante avec un défaut	page 54
II.2.2.2.b. Cas du métal recouvert d'une couche passivante	page 61
II.2.2.3. Cas avec les deux probabilités P_{RP} et P_{PE} variables	page 61
II.2.3. ANALYSES THEORIQUES DES DONNEES	page 62
II.2.3.1. Régime stationnaire et caractéristiques du front	page 63
II.2.3.2. Caractérisation des îlots	page 67
II.2.3.3. Taux effectif de corrosion	page 68
II.2.3.4. Comparaison des prévisions théoriques et des données de simulation	page 69
II.2.4. CONCLUSION	page 73

II.3. CORROSION AVEC REACTIONS ELECTROCHIMIQUES DELOCALISEES	page 73
II.3.1. INTRODUCTION	page 73
II.3.2. RESULTATS	page 75
II.3.3. PRINCIPALES CONCLUSIONS	page 98
II.4. ANALYSES COMPARATIVES DES DIFFERENTES MODELISATIONS	page 98
II.4.1. AUTOMATES CELLULAIRES	page 99
II.4.1.1. Sites mésoscopiques	page 99
II.4.1.2. Règles de transformation	page 100
II.4.1.3. Diffusion	page 100
II.4.2. COMPARAISON DES RESULTATS	page 101
II.4.2.1. Morphologie du front	page 101
II.4.2.2. Production d'îlots	page 102
II.4.2.3. Influence de la diffusion	page 102
II.4.2.4. Théorie de champ moyen	page 103
II.4.3. CONCLUSION	page 103
II.5. CONCLUSION	page 104
II.6. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	page 105

Chapitre III : MISE EN EVIDENCE EXPERIMENTALE DE DEVIATIONS A LA LOI DE FARADAY

INTRODUCTION	page 106
III.1. MISE AU POINT DE LA DEMARCHE EXPERIMENTALE	page 106
III.1.1. MECANISME D'OXYDATION DU ZINC	page 106
III.1.2. QUANTIFICATION DES DEVIATIONS A LA LOI DE FARADAY	page 107
III.2. CONDITIONS D'ETUDE	page 107
III.2.1. DISPOSITIF EXPERIMENTAL	page 108
III.2.2. DETERMINATION DU COURANT DE CORROSION	page 108
III.2.2.a. Choix de la vitesse de balayage en potentiel	page 109
III.2.2.b. Préparation de l'électrode	page 109
III.2.2.c. Reproductibilité des mesures	page 110

III.2.3. DETERMINATION DE LA CONCENTRATION EN IONS Zn^{2+}	
DANS LA SOLUTION CORROSIVE	page 111
III.2.3.a. Dosages complexométriques des ions Zn^{2+} par l' EDTA	page 111
III.2.3.b. Dosage acido-basique par la soude	page 112
III.2.4. DETERMINATION DES DEVIATIONS A LA LOI DE FARADAY	page 113
III.2.5. CHOIX DE LA TECHNIQUE D'OXYDATION	page 114
III.3. RESULTATS ET DISCUSSION	page 114
III.3.1. VALIDATION DE LA FORMATION D'IONS Zn^{2+}	page 115
III.3.2. DEVIATIONS A LA LOI DE FARADAY	page 116
III.3.2.a. Influence de la durée d'oxydation	page 116
III.3.2.b. Influence de la vitesse de rotation de l'électrode	page 117
III.3.2.c. Influence du courant d'oxydation	page 119
III.3.3. RELATION ENTRE RUGOSITE DE LA SURFACE ET DEVIATION A LA LOI DE FARADAY	page 120
III.4. CONCLUSION	page 122
III.5. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	page 123
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	page 124
ANNEXES	
A.1. GENERATEUR DE NOMBRES ALEATOIRES	page 127
A.2. PRESENTATION DU FICHIER DE DONNEES	page 128
A.3. CALCUL DE $N_{corrodes}$ DANS LE CAS DES PROGRAMMES 1, 2 ET 3	page 130
B.1. CARACTERISTIQUES DES ELECTRODES DE ZINC	page 131
B.2. TECHNIQUE ELECTROCHIMIQUE-OXYDATIONS DES ELECTRODES	page 132
B.3. DETERMINATION DE LA RUGOSITE DES ELECTRODES	page 134
LISTE DES NOTATIONS ET ABREVIATIONS	page 136
LISTE DES FIGURES	page 139
LISTE DES TABLEAUX	page 143

INTRODUCTION GENERALE

La prévision du comportement à long terme d'ouvrages métalliques c'est à dire l'évaluation des dommages qu'ils sont susceptibles de subir dans le temps sous l'action de la corrosion représente un challenge important notamment sur le plan économique et scientifique. Sur le plan économique, toute augmentation de la durabilité des matériaux métalliques entraîne un gain financier important, connaître la vitesse de corrosion permet par ailleurs un ajustement plus pertinent de la quantité de matériaux utilisés dans la fabrication des ouvrages métalliques en fonction de la durée de vie souhaitée ; de même, la mise en place de la surveillance de ces ouvrages peut se faire selon un cahier des charges défini et optimisé en fonction des modèles prédictifs établis en prenant en compte chaque élément constituant l'ouvrage. Sur le plan scientifique, la prévision du comportement à long terme est un défi car la corrosion est une combinaison de multiples phénomènes d'origine physique, chimique et mécanique. La compréhension de ces phénomènes doit permettre de lutter plus efficacement contre la dégradation des matériaux en choisissant la méthode de protection la mieux appropriée.

Une des premières démarches suivies pour connaître le comportement à long terme d'ouvrages métalliques a été de développer des stratégies analytiques mettant en jeu des caractérisations électrochimiques pour appréhender les modifications de régime ou de vitesse de corrosion lors du changement des conditions oxydoréductrices du milieu. Ces caractérisations ont été associées à des techniques multi-échelles pour obtenir des informations élémentaires et structurales sur les produits de corrosion formés. Les données expérimentales ont ensuite été extrapolées à des temps longs à l'aide de lois établies le plus souvent empiriquement en s'appuyant notamment sur les informations déduites d'objets archéologiques. Ces objets sont des échantillons intéressants car ils ont subi des processus de corrosion durant des temps bien plus longs que ceux accessibles au laboratoire. Cette démarche est en général bien adaptée pour cerner le comportement d'un composé métallique donné dans un environnement précis, même si certaines fluctuations peuvent être enregistrées liées par exemple à l'état de surface du métal – épaisseur importante des produits de corrosion - ou encore à la concentration des espèces réactives en solution, on peut citer par exemple l'augmentation de la teneur en soufre dans l'atmosphère lors des deux derniers siècles. Cette démarche s'avère particulièrement adaptée lorsque la corrosion est généralisée c'est à dire qu'elle touche de manière quasi uniforme toute la surface du métal exposée à l'environnement. Par contre, les effets relatifs à une corrosion localisée sont plus difficiles à anticiper car ils sont de nature stochastique.

Une seconde voie consiste à développer des modèles en utilisant une approche mécaniste ou probabiliste. L'approche mécaniste est basée sur une démarche déterministe qui présuppose les trois points suivants : une description des systèmes - métaux-environnement - par un système plus

ou moins complexe d'équations physico-chimiques, une réponse correspondant à des lois invariantes dans le temps et l'espace, une évolution continue des systèmes sans rupture dans le temps. Ces points ne sont pas nécessairement respectés lorsqu'on s'intéresse à des comportements sur le long - voire le très long - terme de structures métalliques. En effet, ces structures métalliques en cours de corrosion ont un comportement complexe qui ne se résume pas à une simple combinaison linéaire du comportement isolé de certains de ses constituants mais il peut y avoir des propriétés émergentes liées à des effets non linéaires impossibles à anticiper. Par exemple, il est bien connu que la corrosion conduit à de nouvelles caractéristiques morphologiques du front de corrosion à une échelle microscopique ou mésoscopique qui ont une rétroaction sur la cinétique du processus de corrosion qui est appréhendé globalement à l'échelle macroscopique. L'approche probabiliste basée sur les automates cellulaires présente les avantages de prendre en compte cette auto-organisation des systèmes dans le temps mais aussi l'aspect stochastique des phénomènes de corrosion.

Au cours de ce travail, nous avons fait le choix d'utiliser une démarche basée sur les automates cellulaires en partant d'un modèle mésoscopique qui prenne en compte les phénomènes physico-chimiques les plus courants mais qui soit le plus général et le plus simple possible. Le modèle est appliqué à deux cas différents : un métal recouvert d'une couche protectrice isolante présentant un défaut ponctuel et un métal recouvert d'une couche d'oxyde. Les réactions prises en compte sont les réactions électrochimiques, pouvant être localisées sur un même site mésoscopique ou être spatialement séparées sur deux sites distincts, et la réaction de dissolution chimique enfin la diffusion des espèces acido-basiques est envisagée.

Après avoir rappelé brièvement l'état de l'art sur la corrosion aqueuse et ses différentes approches prédictives et expérimentales dans le chapitre I, nous présenterons le modèle et les résultats acquis en simulation dans le chapitre II en se focalisant dans un premier temps sur les réactions localisées puis sur l'influence de la diffusion enfin nous donnerons dans le chapitre III, les résultats expérimentaux relatifs à des pertes anormales de métal liées à un détachement de parties métalliques sous forme d'îlots du front de corrosion et entraînant des déviations à la loi de Faraday.

Chapitre I

ETAT DE L'ART SUR LA CORROSION AQUEUSE

INTRODUCTION

D'une manière générale, la corrosion est définie comme une interaction physico-chimique entre un métal et son environnement conduisant à une modification des propriétés du métal, une dégradation significative de la fonction du métal et de son environnement. Cette partie bibliographique est centrée sur la corrosion aqueuse d'un métal car elle est le sujet du travail de modélisation.

I.1. GENERALITES

La corrosion en phase aqueuse fait intervenir au moins les quatre phénomènes suivants : une oxydation du métal au niveau des sites anodiques, une réduction d'espèces en solution au niveau des sites cathodiques, une conduction ionique via l'électrolyte entre les deux sites pour l'acheminement des espèces, une conduction électronique au sein du métal pour le transfert des électrons entre les deux sites. Les sites anodiques et cathodiques peuvent être séparés physiquement.

La consommation du métal dans le temps peut être réduite en contrôlant un des quatre phénomènes cités ci-dessus en mettant en œuvre l'un des procédés suivants : l'addition des molécules qui piègent les oxydants et diminuent la vitesse de la réaction cathodique, l'application de couches organiques sur le métal qui rendent en général plus difficile la conduction ionique, le recouvrement des métaux par des revêtements isolants qui diminuent la conduction électronique ...

Outre les quatre phénomènes cités ci-dessus, la corrosion métallique peut être associée à des réactions de précipitation (exemple hydroxydes ou oxydes métalliques en fonction du pH de la solution, sels en cas de sursaturation) conduisant à des dépôts plus ou moins compacts sur le métal qui lui confèrent un état dit passif, des réactions de dissolution partielle de certains produits de corrosion solides, des couplages galvaniques via la solution, des réactions acide-base ...

La corrosion est dite généralisée lorsqu'elle progresse à une vitesse quasi-identique sur l'ensemble de la surface du métal exposée au milieu agressif; toute la surface du métal est alors active pour la dissolution. La corrosion est dite au contraire localisée lorsqu'elle se concentre en des points discrets d'une surface métallique passivée. La surface d'un même métal présente alors deux états possibles : un état actif et un état passif. Notons enfin qu'un métal en train de se corroder se trouve hors de l'équilibre thermodynamique, qu'il échange de la matière et énergie avec son environnement et qu'il peut présenter des états stationnaires multiples et une « mémoire » des phénomènes subis auparavant.

La figure I.1 [I.1] présente les principales formes de corrosion localisée répertoriées dans la littérature ; elles sont associées à une dégradation locale de la couche de passivation formée à la surface du métal et elles conduisent à une séparation physique des sites anodiques et cathodiques.

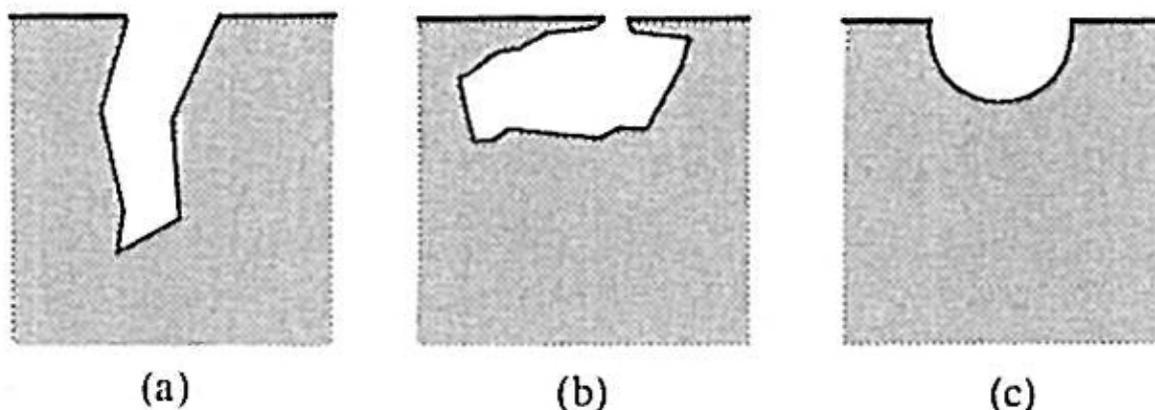


Figure I.1 : Principales formes de corrosion localisée : piqûre profonde (a), piqûre occluse (b), piqûre hémisphérique (c)

La figure I.2 présente les trois mécanismes proposés dans la littérature [I.2-4] pour expliquer l'amorçage des piqûres :

- la pénétration d'ions agressifs tels que les chlorures dans la couche de passivation jusqu'à l'interface métal/couche où la corrosion se produit (figure I.2.a),
- la rupture de la couche mettant à nu le métal (l'équilibre entre la rupture et la restauration de la couche est rompu en présence d'ions tels que les chlorures) (figure I.2.b),
- l'adsorption d'ions agressifs sur la couche qui accélère sa dissolution par une augmentation du champ électrique local (figure I.2.c).

Une rupture de « symétrie » intervient alors : une chimie et une électrochimie en milieu confiné se développent à l'intérieur des défauts couplées à une chimie et une électrochimie des surfaces libres. La croissance des défauts s'établit en deux étapes : une croissance métastable et une croissance stable [I.5, 6].

Les piqûres métastables ont des faibles dimensions et sont détectées, sur les courbes courant-potential, par des fluctuations de courant, juste avant le domaine de piqûration stable (figure I.3 [I.2]).

La chimie en milieu confiné est un paramètre important pour la stabilisation et la propagation des piqûres : l'entrée d'anions tels que les ions chlorures dans le défaut pour maintenir l'électroneutralité favorise l'hydrolyse des ions métalliques.

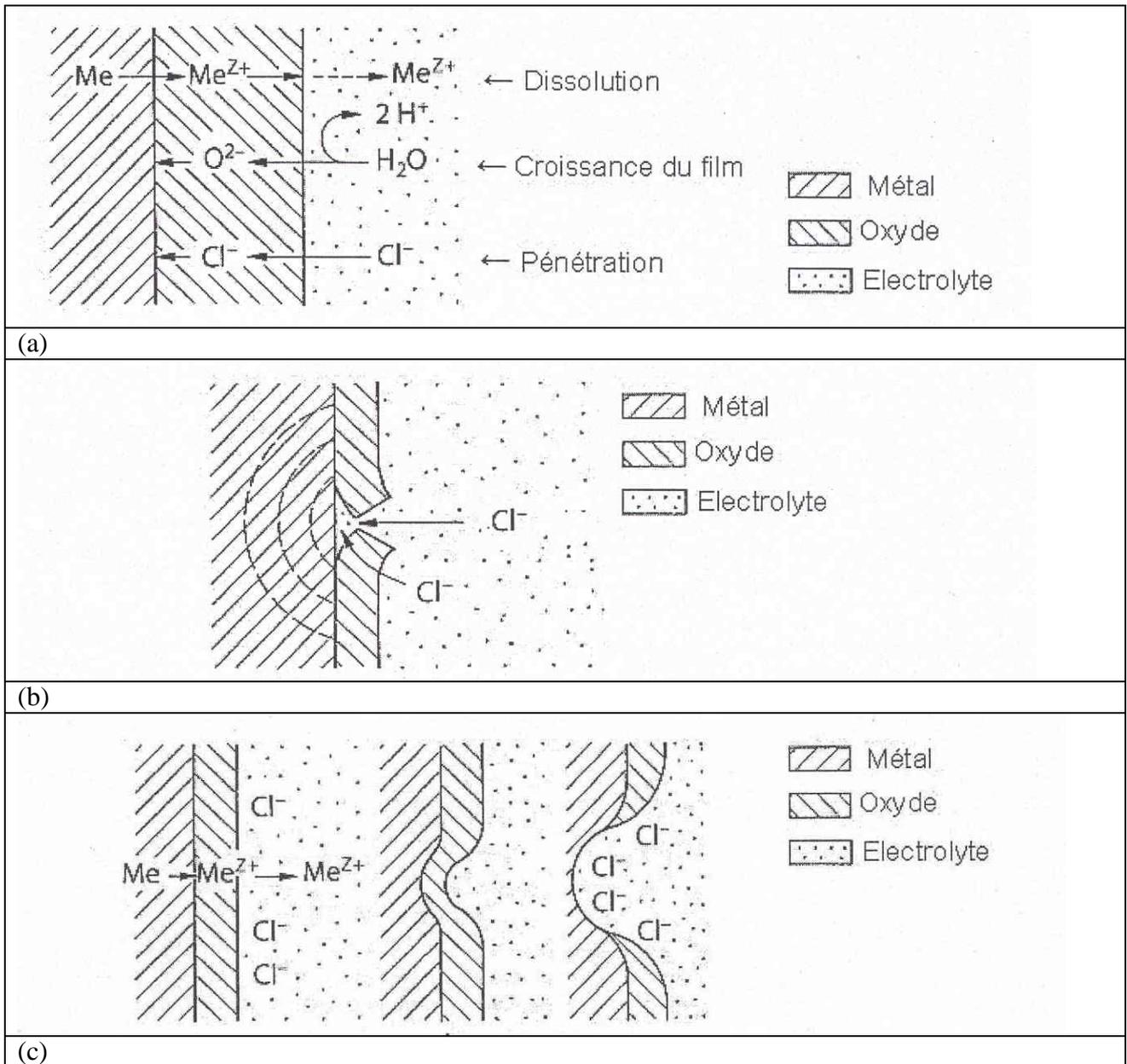


Figure I.2 : Amorçage des piqûres par pénétration d'ions agressifs (a), rupture du film passif (b), adsorption d'ions agressifs (c).

Cette hydrolyse conduit à la libération de protons qui rendent le pH de la solution à l'intérieur du défaut acide. Cette acidité interdit la précipitation des produits de corrosion sous forme d'hydroxydes ou oxydes sur le métal et permet donc la poursuite de l'attaque du métal, comme le montre la figure I.4 [I.2], ce qui conduit à attribuer le terme de processus autocatalytique à la croissance d'une piqûre.

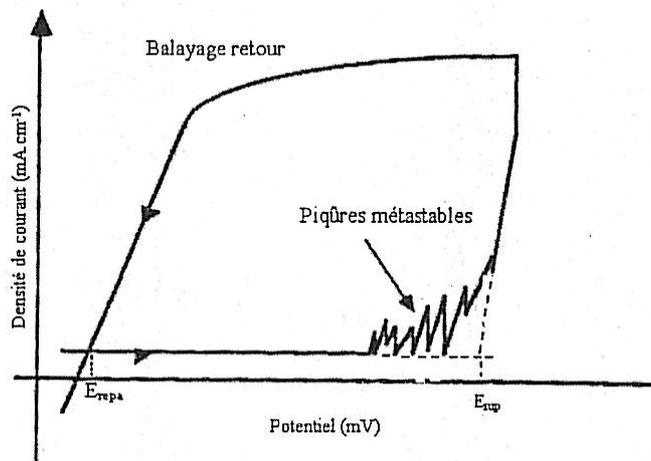


Figure I.3 : Oscillations de courant sur une courbe courant-potentiel correspondant à la formation des piqûres métastables

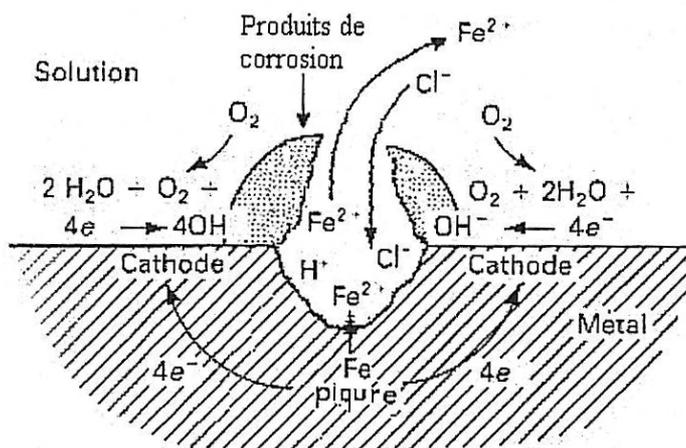


Figure I.4 : Processus de propagation d'une piqûre

La stabilisation du défaut dans le temps est assurée par le rapport élevé qui existe entre les surfaces de la cathode et de l'anode : ce rapport conduit une vitesse de dissolution active du métal importante au sein du défaut. Par contre, il existe toujours une compétition entre la dissolution active du métal et sa repassivation qui est dépendante d'un équilibre entre divers phénomènes tels que la diffusion des produits réduits au niveau de la cathode, la sursaturation de la solution intérieure en ions métalliques qui conduit à la précipitation d'un sel, la chute ohmique entre l'anode et la cathode ...

Avant de clore les rappels sur la corrosion localisée, il convient de souligner que d'autres phénomènes peuvent également être à l'origine de la rupture de la couche de passivation comme par exemple des fluctuations de courant ou de potentiel conduisant à une « rupture diélectrique », la

réduction de protons avec dégagement de gaz dihydrogène conduisant à une « rupture cathodique » [I.7]. Ces ruptures locales de la couche correspondent à des points d'attaques privilégiés du métal.

La corrosion métallique aqueuse, qu'elle soit généralisée ou localisée, intervient dans une zone frontière appelée interface entre une solution et un solide. Au niveau de cette interface, se produisent des échanges de matière, d'énergie conduisant à une croissance de la phase liquide au détriment de la phase solide. Interviennent également des modifications morphologiques de l'interface à l'échelle microscopique et macroscopique. Ces déformations de l'interface au cours de son déplacement ne sont possibles que si les vitesses de déplacement ne sont pas homogènes c'est à dire lorsqu'une des deux phases présente des anisotropies ou des hétérogénéités ou qu'il existe des gradients de paramètres intensifs au voisinage de l'interface causés par les réactions interfaciales, la diffusion ... Lorsque les modifications morphologiques sont spatialement localisées elles induisent alors une augmentation locale de la rugosité de l'interface qui est reliée dans la littérature à un phénomène de corrosion localisée.

Le comportement morphologique des interfaces métalliques en dissolution a été relativement bien étudié car il touche le polissage électrolytique des métaux qui a des répercussions économiques importantes [I.8-10]. Il a été ainsi montré que la vitesse d'aplanissement d'une surface métallique dépend de sa rugosité, de la présence de points anguleux et de la distribution du courant qui régit la dissolution. Il est aussi couramment admis qu'un métal soumis à une réaction électrochimique s'aplanit en dissolution et devient plus rugueux en dépôt. Mais E. Moleiro [I.8] qui a étudié les évolutions de morphologie au cours de la dissolution anodique du cuivre dans une solution ammoniacale, a montré expérimentalement, par microrugosimétrie, une augmentation de la rugosité du cuivre au cours de ce processus. Une modélisation analytique a permis d'attribuer ce comportement à des causes locales.

La prévision du comportement à long terme d'ouvrages métalliques (conteneurs de déchets radioactifs en situation de stockage géologique profond, armatures entourées dans des structures en béton armé ...) c'est à dire l'évaluation des dommages qu'ils sont susceptibles de subir dans le temps sous l'action de la corrosion représente un challenge important car la corrosion est une combinaison de multiples phénomènes. Afin de répondre à cette problématique, plusieurs voies sont possibles. La première voie consiste à développer des stratégies analytiques mettant en jeu des caractérisations électrochimiques pour appréhender les modifications de régime ou de vitesse de corrosion si les conditions oxydoréductrices du milieu changent mais aussi des techniques multiéchelles pour obtenir des informations élémentaires et structurales sur les produits de corrosion formés. Les données expérimentales sont ensuite extrapolées à des temps plus longs en

utilisant des lois empiriques. Les objets archéologiques constituent des échantillons intéressants dans une telle démarche car ils ont subi des processus de corrosion durant des temps longs même si on ne connaît pas exactement leur méthode d'élaboration et les évolutions de l'environnement durant leur vieillissement. La seconde voie consiste à développer des modélisations selon une approche dite mécaniste qui tend à décrire la corrosion sous forme d'enchaînements d'étapes physico-chimiques simples ou selon une approche dite probabiliste. Ces deux approches seront détaillées dans les paragraphes I.3 et I.4.

I.2. ÉTUDES EXPÉRIMENTALES DE LA CORROSION

Après avoir rappelé les méthodes électrochimiques les plus courantes de détection et suivis de la corrosion, nous donnerons les principaux résultats de la littérature sur la corrosion du zinc et par comparaison sur celle du fer.

I.2.1. METHODES EXPERIMENTALES

Afin d'étudier et quantifier les phénomènes de corrosion, les méthodes électrochimiques classiques globales ont été mises en œuvre : suivi du potentiel libre de corrosion, méthode de la résistance de polarisation, courbes courant-potentiel, spectroscopie d'impédance complexe, bruit électrochimique. Des suivis de masse par gravimétrie ou par microbalance à quartz, des analyses chimiques de la solution sont aussi utilisés afin de quantifier la perte de métal. Les méthodes citées ci-dessus donnent une mesure de courant instantané (méthode de résistance de polarisation) ou bien moyenné dans le temps (suivis de masse). La surface du métal est également examinée avec des méthodes de caractérisations physicochimiques (MEB, FTIR ...) afin de détecter et identifier la présence de produits de corrosion solides.

La mesure du potentiel libre de corrosion (et son suivi lors de l'exposition du métal à une solution agressive) est relativement facile à mettre en œuvre mais elle ne permet pas de conclure sur les évolutions relatives des réactions anodiques et cathodiques. Ainsi, une augmentation du potentiel est attribuable soit à une augmentation de la vitesse de la réaction cathodique soit à une diminution de la vitesse de la réaction anodique.

La méthode de la résistance de polarisation consiste à imposer une très faible polarisation autour du potentiel d'équilibre et à mesurer le courant correspondant. Dans le cas de systèmes simples obéissant à la loi de Butler-Volmer, sans autre réaction parasite et dans les conditions de simplification de la loi, le courant de corrosion est inversement proportionnel à la résistance de polarisation avec une constante de proportionnalité dans laquelle figurent les coefficients de Tafel des réactions anodiques et cathodiques. La spectroscopie d'impédance complexe conduit également

à la détermination de la résistance de polarisation sous réserve que l'on puisse faire la distinction entre cette résistance et la résistance de l'électrolyte ce qui nécessite dans la majorité des cas de travailler dans des électrolytes contenant un sel à forte concentration.

Le bruit électrochimique consiste à mesurer au cours du temps des fluctuations de potentiel et de courant de faible fréquence et de faible amplitude liées au processus de corrosion. Les mesures conduisent à une résistance inversement proportionnelle au courant de corrosion avec une constante dans laquelle figurent comme précédemment les coefficients de Tafel des deux réactions.

Il faut enfin souligner qu'ont été développées depuis une dizaine d'années des techniques permettant d'obtenir des informations à une échelle locale telles que la spectroscopie d'impédance locale, la technique de balayage avec une électrode vibrante ...

I.2.2. DONNEES EXPERIMENTALES

Il s'agit de rappeler ici les principaux résultats de la littérature relatifs à la corrosion du zinc et à la corrosion du fer qui est de loin avec les aciers le matériau dont la corrosion a été la plus étudiée. Les résultats sont souvent très dispersés d'une étude à l'autre car la corrosion est très fortement influencée par les conditions expérimentales (pH du milieu, nature et concentration des anions et des cations en solution, régime hydrodynamique, forme de l'électrode), l'état de surface du matériau qui dépend de la préparation choisie (nettoyage, polissage, traitement thermique ...).

Le tableau I.1 donne les densités de courants et les potentiels de corrosion pour le fer et le zinc dans différentes solutions acides ou neutres contenant des ions chlorures ou sulfates.

Il montre une influence importante du pH et des anions de la solution sur la densité de courant de corrosion. Cette influence est discutée plus en détail dans les paragraphes suivants.

I.2.2.a. Influence du pH

Hoar et Hurlen en 1959 ont montré une influence du pH sur la réaction de dissolution du fer et ont trouvé que la cinétique de cette réaction était d'ordre 1 par rapport à la concentration en ions hydroxydes [I.24].

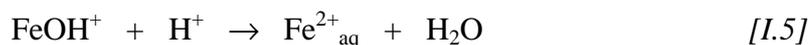
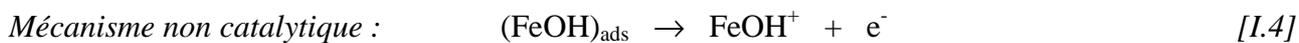
Les nombreuses études réalisées par la suite ont conduit leurs auteurs à proposer un mécanisme soit de type catalytique soit de type non catalytique [I.25, 18]. Après une première étape d'hydrolyse commune :



les étapes suivantes divergent selon le mécanisme :

Matériau	Solution	pH	E _{cor} (V/ECS)	J _{cor} mA.cm ⁻²	Références
Zinc	H ₂ SO ₄ 0.5 mol.l ⁻¹	0	- 0.98	3	[I.11]
	0.05 mol.l ⁻¹	1	- 1.07	0.91	[I.12]
Zinc	HCl 1 mol.l ⁻¹	0	- 1	400	[I.13]
	0.1 mol.l ⁻¹	1	- 1.02	1.8	[I.14]
Zinc	Na ₂ SO ₄ 1 mol.l ⁻¹	3.8	- 1.09	0.05	[I.15]
	0.1 mol.l ⁻¹	4	- 1.102		[I.16]
Zinc	NaCl 1 mol.l ⁻¹	3.08	- 1.1	0.014	[I.14]
	1 mol.l ⁻¹	5.8	- 1.09	0.009	[I.14]
	0.1 mol.l ⁻¹	6.3		0.088	[I.17]
Fer Armco 99,8%	HCl 1 mol.l ⁻¹	0		106.3	[I.18]
Fer Armco	HCl 1 mol.l ⁻¹ 1h	0	- 0.49	0.132	[I.19]
Fer	H ₂ SO ₄ 0.05 mol.l ⁻¹ 20 h	1		0.033	[I.20]
Fer	H ₂ SO ₄ 0.5 mol.l ⁻¹ 20 h, désaéré	0	- 0.525	0.20	[I.21]
	20 h, aéré	0	- 0.500	1.00	
Fer	3.5% NaCl (0.6 mol.l ⁻¹) 24 h		- 0.62	0.025	[I.22]
Fer	Na ₂ SO ₄ 0.5 mol.l ⁻¹ 0 h	7	- 0.525	0.5	[I.23]
	2 h	7	- 0.650	0.25	
	12 h	7	- 0.825	0.15	

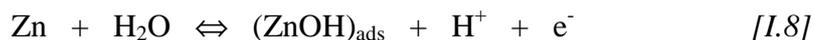
Tableau I.1 : Densité de courant et potentiel de corrosion du zinc et du fer dans différents milieux



En ce qui concerne la dissolution du zinc, le mécanisme suivant semble communément admis en milieu acide non complexant, la deuxième étape étant cinétiquement déterminante [I.15]:



En milieu neutre, les mécanismes proposés impliquent la formation d'une espèce oxyde adsorbée ZnO_{ads} . Le mécanisme en milieu neutre en présence de différents anions [I.26] est le suivant :



Enfin en milieu alcalin, des schémas mécanistiques multi-étapes sont avancés impliquant la dissolution du zinc sous forme de complexes hydroxydes pouvant aller jusqu'à quatre ligands $\text{Zn}(\text{OH})_4$ [I.27].

La figure I.5 montre les évolutions du potentiel de corrosion du zinc en fonction du pH, en présence de sulfate de sodium. En milieu très acide, la vitesse de corrosion du zinc est élevée et le potentiel est fixé par le processus anodique. A l'inverse, en milieu neutre ou basique, la corrosion est limitée par la réaction cathodique. Le changement de réaction limitante se traduit par un saut de potentiel dans le domaine de pH compris entre 4 à 6 correspondant à une limitation par la diffusion de l'hydrogène à la surface de l'électrode.

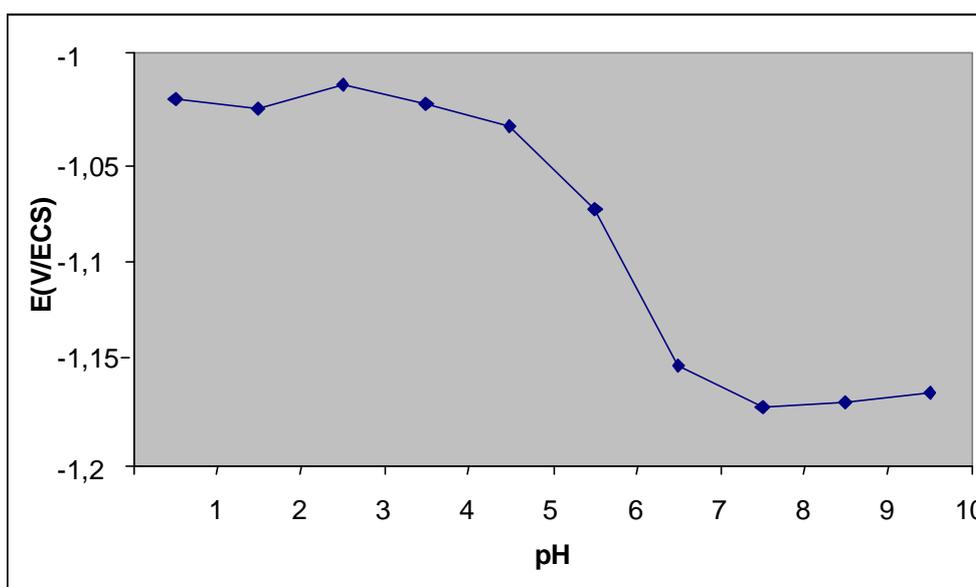


Figure I.5 : Potentiel de corrosion du zinc en fonction du pH dans une solution contenant Na_2SO_4 0.1 mol.l^{-1} [I.16]

La figure I.6 présente les variations de densité de courant de corrosion du zinc en fonction du pH; les observations sont proches de celles observées dans le cas de la variation du potentiel de corrosion. Les valeurs élevées de densité de courant de corrosion en milieu acide et basique ont été attribuées à des phénomènes de dépassivation du métal.

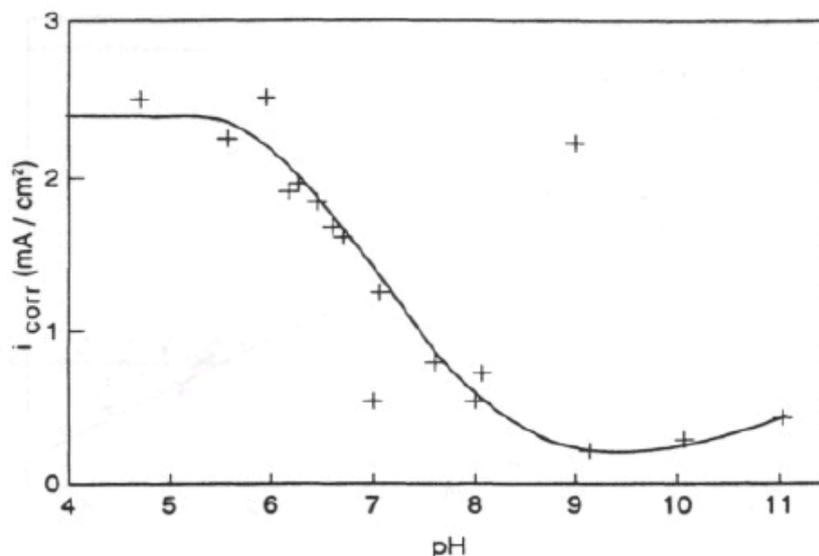


Figure I.6 : Evolution de la densité de courant de corrosion du zinc en fonction du pH dans une solution contenant Na_2SO_4 0.1 mol.l^{-1} et différents tampons [I.16]

I.2.2.b. Influence des anions

Il est généralement admis que les anions sulfates ne participent pas au mécanisme de corrosion du fer en milieu acide; par contre, quelques études proposent une influence de ces ions en milieu neutre sur la vitesse de dissolution du film hydroxyde lorsque le métal est à l'état prépassif [I.28].

L'action combinée des ions chlorures et des protons, sur la cinétique de corrosion du fer a été largement étudiée. Dans des solutions de pH supérieur à 0.6, une étape de dissolution catalysée par les ions chlorures a été proposée [I.25] :



Dans des solutions plus acides, la formation d'un complexe de type FeCl^+H^+ a été avancée pour interpréter l'effet accélérateur des protons sur la vitesse de dissolution du métal [I.25].

La figure I.7 montre les courbes de polarisation anodiques obtenues à une électrode de zinc dans des solutions contenant des ions chlorures ou sulfates ; ces courbes ont des allures relativement proches [I.29].

Gouda et al [I.30] ont proposé une loi empirique pour relier la diminution du potentiel de corrosion avec l'augmentation de la concentration en ions sulfates ou chlorures : $E_{cor} = a - b \log|A^-|$ où a et b sont des constantes et $|A^-|$ la concentration en anions. La valeur de b reste toujours égale à 33mV par décade quel que soit l'anion présent. La diminution du potentiel de corrosion avec l'augmentation de la concentration en anions est attribuée à la compétition entre la formation du film d'oxyde et sa destruction par les anions.

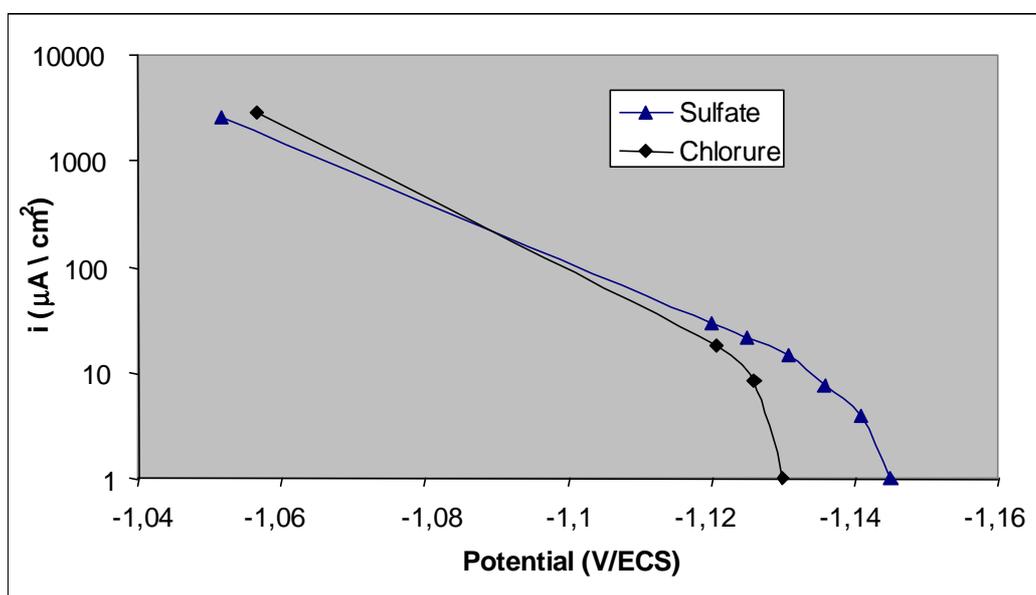


Figure I.7 : Courbe de polarisation anodique du zinc dans NH_4Cl et $(NH_4)_2SO_4$ 1 mol.l⁻¹ [I.29]

I.2.2.c. Dissolution anormale du métal : écart par rapport à la loi de Faraday

Dans certaines conditions expérimentales et pour certains métaux, des auteurs ont montré que la vitesse effective de corrosion pouvait être supérieure à celle calculée à partir de la loi de Faraday en prenant en compte une dissolution anodique du métal [I.25, 28]. Cet écart à la loi de Faraday a été attribué à trois causes distinctes :

- une dissolution du métal conduisant à des espèces avec une valence anormale différente de celle attendue. C'est le cas de la corrosion du zinc dans l'acide nitrique qui conduit à la formation de cations Zn^+ et non pas de cations Zn^{2+} comme c'est le plus souvent le cas en milieu acide [I.16],
- un effet de potentiel mixte où la réaction de réduction chimique coexiste avec la réaction

de dissolution anodique,

- un détachement de particules solides de métal appelé effet chunk

La figure I.8 illustre l'effet chunk qui a été mis en évidence pour le fer par Straumanis et al [I.31] et par Dražić et al [I.28], mais aussi pour le zinc par James et al [I.32]. L'hypothèse la plus souvent avancée pour justifier l'effet chunk est la désintégration mécanique de la surface du métal sous l'effet de l'hydrogène produit par la réaction cathodique [I.28, 31].

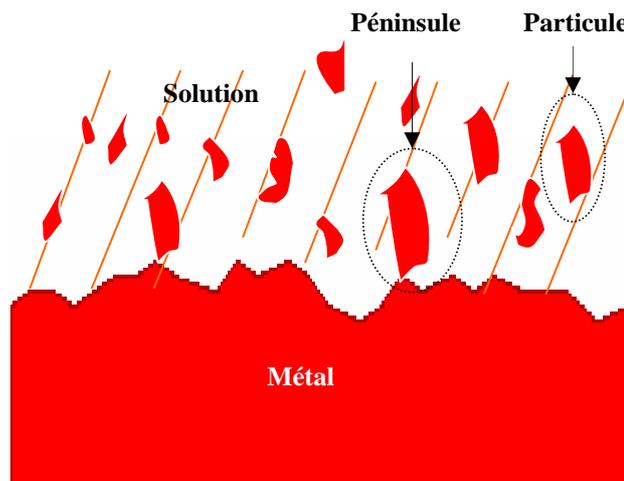


Figure I.8 : Schématisation de l'effet Chunk

I.3. MODELISATIONS MECANISTES

La modélisation mécaniste consiste à décrire la corrosion en combinant un enchaînement d'étapes physico-chimiques simples qui est basé sur les paramètres physico-chimiques pertinents c'est à dire ceux dont dépend directement l'évolution des phénomènes et qui sont donc utilisables dans une gamme de conditions plus large que celle des situations décrites par les lois empiriques.

I.3.1. BASES DES MODELISATIONS MECANISTES

La thermodynamique des équilibres fournit la base de la modélisation mécaniste puisqu'elle régit les états vers lesquels tendent nécessairement le système et ses différentes parties. En corrosion aqueuse, on représente les conditions d'équilibre thermodynamique par des diagrammes E-pH sur lesquels sont délimités les domaines de prédominance des espèces mises en jeu : l'eau, le métal, les

produits de corrosion solides ou liquides. Les deux paramètres-clés, le potentiel et le pH, permettent de prendre en compte l'équilibre des réactions acido-basiques et électrochimiques.

La cinétique est tout aussi importante puisqu'elle fournit les éléments prévisionnels de comportement c'est à dire la vitesse d'évolution vers l'état d'équilibre, vitesse qui dépend du mécanisme mis en jeu. La modélisation consiste à exprimer les vitesses des différentes étapes sous forme d'équations différentielles faisant intervenir les paramètres physico-chimiques locaux (concentrations, potentiel ...) en leur ajoutant d'autres équations (équations d'équilibre, équations bilan, équations d'électroneutralité, transport en solution aqueuse ...). La résolution rigoureuse de ces équations nécessite le recours aux méthodes numériques ; aussi, on effectue en général des simplifications physiques appuyées sur l'expérimentation qui permet de déceler les étapes-clés et des simplifications mathématiques pour ramener le système global complexe à une combinaison de sous systèmes plus simples afin de rendre possible cette résolution. On calcule ainsi les paramètres physico-chimiques locaux mais surtout la vitesse globale de corrosion en fonction des paramètres physico-chimiques globaux ou la propagation des piqûres.

I.3.2. EXEMPLES DE MODELISATIONS MECANISTES

D.D. Macdonald a établi un modèle, pour prévoir les phénomènes de corrosion généralisée appelé « Point Defect Model » qui repose sur le comportement d'espèces au sein d'une couche passive [I.33-35]. Il a ensuite développé différentes versions dont certaines s'appliquent aux phénomènes de corrosion localisée.

Dans le « Point Defect Model », la couche passive sur le métal est considérée comme un oxyde avec des défauts (cations interstitiels, lacunes d'oxygène, lacunes anioniques et cationiques ...). La concentration et le flux de ces défauts dans la couche passive sont liés à la vitesse de leur création et de leur disparition aux interfaces métal/couche et couche/solution et au champ électrique à l'intérieur de la couche car le transport des défauts est supposé se faire principalement par migration.

La figure I.9 [I.2] présente le mécanisme schématique des réactions aux interfaces métal/oxyde, oxyde/solution et transports d'espèces au sein de la couche d'oxyde.

Il s'agit alors d'établir et résoudre les équations relatives aux flux des défauts, au courant, aux profils de concentration des espèces dans la couche ... En admettant les conditions stationnaires établies (épaisseur de couche constante au cours du temps) et un profil linéaire pour le champ électrique,

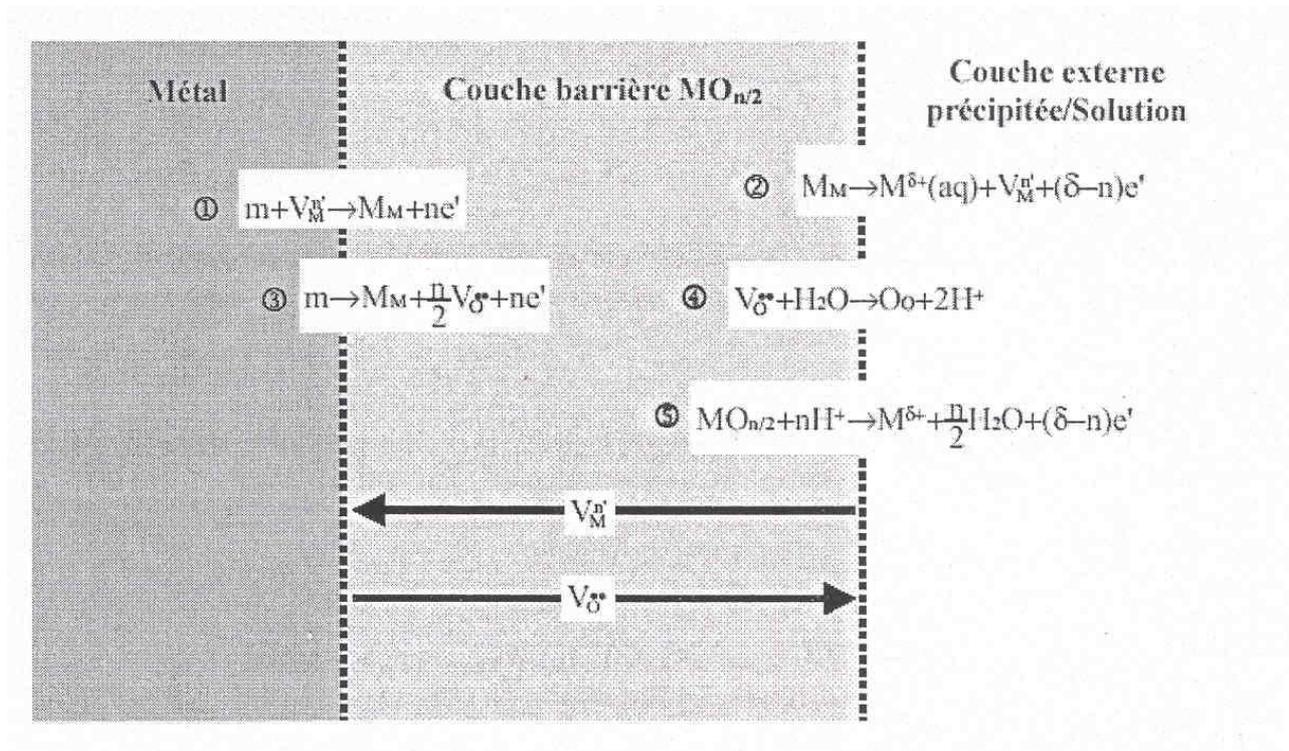


Figure I.9 : Mécanisme schématique des réactions aux interfaces métal/oxyde, oxyde/solution et transports d'espèces au sein de la couche d'oxyde

D.D. Macdonald a obtenu des données compatibles avec des résultats expérimentaux telles que des valeurs de potentiel de corrosion, de densité de courant de corrosion, de potentiel de transpassivation ... Le modèle prévoit aussi une relation linéaire entre certaines données (épaisseur de la couche, logarithme du courant à l'état stationnaire) et les conditions expérimentales (potentiel appliqué et pH). Les critères de diagnostic déduits de ce modèle pour identifier la nature des lacunes (cationiques ou anioniques) dans la couche et celle des processus interfaciaux ont été appliqués avec succès au cas des couches présentes sur le nickel et le tungstène dans une solution tampon à base de phosphates [I.36].

C. Bataillon a cherché à enrichir le modèle pour l'appliquer à la corrosion du fer et aciers faiblement alliés dans les conditions de stockage géologique des colis nucléaires. L'introduction de transports d'électrons dans la couche passive et la nécessité de traiter de manière générale le fait que les défauts contribuent à la charge des interfaces mais aussi disparaissent à ces interfaces ont conduit à des expressions mathématiques complexes à résoudre qui n'ont pas permis dans un premier temps d'aboutir à des solutions analytiques [I.37]. Une collaboration scientifique avec des mathématiciens a permis par la suite de développer une méthode théorique permettant à partir de la caractérisation quantitative des évolutions morphologiques de déterminer les cinétiques d'amorçage et de propagation des fissures [I.38].

N.J. Laycock a réalisé de nombreux travaux de modélisation [I.39-41] sur l'initiation et la propagation de piqûres ouvertes ou partiellement recouvertes par une couche dans le cas d'aciers. Le point de départ du modèle est une cavité créée par la dissolution d'une inclusion dans laquelle se met en place une chimie locale particulière liée à la forte concentration des protons et ions chlorures. Les réactions électrochimiques retenues sont la réduction du proton et l'oxydation du métal. Le modèle est basé sur l'oxydation d'un seul élément de l'acier, le maintien de la forme initiale de la cavité, une solution neutre en tout point. Les simulations de croissance de piqûres obtenues en mettant en œuvre la technique des éléments finis pour la résolution du système d'équations conduisent à des conclusions en accord avec certaines données expérimentales. Les principales conclusions sont : la formation d'une couche en surface de la piqûre (assimilée à un « couvercle ») causée par des modifications chimiques locales de la solution, le besoin de potentiels plus élevés pour assurer la propagation de piqûres totalement ouvertes (en fait pour maintenir la chimie particulière à l'intérieur), la présence d'un sel précipité en fond de piqûre qui limite la dissolution métallique par diffusion et conduit dans la majorité des cas à une croissance des piqûres en forme de disque.

D.D. Macdonald [I.42] s'est aussi intéressé à la vitesse de progression d'une piqûre dans le cas du fer en présence d'une solution à base d'ions chlorures à faible concentration. Il a considéré six espèces ioniques (Fe^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})^+$, Na^+ , Cl^- , H^+ et OH^-), l'oxydation du fer en Fe^{2+} , les transformations de Fe^{2+} en $\text{Fe}(\text{OH})^+$ et $\text{Fe}(\text{OH})^+$ en $\text{Fe}(\text{OH})_2$ au contact de l'eau et l'équilibre de dissociation de l'eau. En partant de l'hypothèse que la croissance d'une piqûre est limitée par les mêmes processus qu'une réaction électrochimique classique, il a écrit une série d'équations (conservation de masse, flux d'espèces à l'aide de la relation de Nernst-Planck, équation de Tafel pour l'oxydation du métal, chute ohmique ...) et effectué leurs résolutions. Il montre une prédominance de trois espèces dans la piqûre (Fe^{2+} , Na^+ , Cl^-) et une influence négligeable de certaines réactions chimiques comme par exemple l'hydrolyse du cation métallique. En simplifiant les équations à l'aide de ces deux résultats, il aboutit à une loi simple reliant la longueur de la piqûre (L) et le temps : $L = Kt^m$ qui était également établie empiriquement à partir de données expérimentales. Il démontre aussi que m est égal à 2/3 en cas de distribution non linéaire du potentiel à l'intérieur de la piqûre.

En conclusion, la modélisation mécaniste permet, à partir de la résolution des équations relatives aux paramètres physico-chimiques pertinents, de reproduire le comportement du système réel sauf dans les cas où l'interaction des « briques élémentaires » que sont les processus physico-chimiques, à une échelle donnée se traduit à l'échelle supérieure par un comportement global complexe qu'il est impossible de prévoir à partir de la connaissance individuelle des « briques élémentaires ».

I.4. MODELISATIONS VIA LES AUTOMATES CELLULAIRES

1.4.1 ASPECTS DETERMINISTES ET STOCHASTIQUES

Les expériences effectuées en électrochimie présentent pour certaines un caractère purement déterministe. Par exemple, une courbe courant-potentiel dont l'acquisition sera répétée dans des conditions expérimentales bien maîtrisées présentera une certaine reproductibilité. Par contre, la création d'une piqûre sur une surface est un phénomène aléatoire et la forme de cette piqûre peut être largement considérée comme résultant d'un processus stochastique. Dans le même ordre d'idées, le temps qu'il faut attendre pour que la piqûre atteigne un régime de développement stationnaire ou temps d'incubation apparaît expérimentalement comme une variable aléatoire dont on peut étudier la distribution en répétant par exemple la même expérience un grand nombre de fois. Enfin, la rugosité d'une surface apparaît comme résultant d'un processus aléatoire, même si l'étude de la rugosité peut révéler certains aspects réguliers. La méthode des automates cellulaires est une méthode de simulation bien adaptée pour faire apparaître simultanément des effets déterministes et stochastiques.

1.4.2. AUTOMATES CELLULAIRES

L'un des pères fondateurs de la méthode des automates cellulaires est Von Neumann qui est aussi le scientifique qui a écrit un ouvrage de référence « Les fondements mathématiques de la physique quantique ». Ce n'est pas un hasard que la même personne se soit intéressée à ces deux sujets. Pour éviter d'utiliser en mécanique quantique des mots qui avaient déjà une lourde connotation dans la vie quotidienne, Von Neumann a imaginé un moyen de décrire comment les systèmes évoluent sans entrer dans des interprétations. En développant cette idée, Von Neumann a conçu la logique qui devait donner naissance aux premiers ordinateurs. Fondamentalement à chaque étape, une partie d'un système (site dans un réseau) évolue au hasard en choisissant entre plusieurs états possibles qui sont conditionnés par son voisinage.

Un automate cellulaire est une société de cellules élémentaires (ou sites) dont chacune se transforme, étape par étape, en un des états possibles; cet état est influencé par l'état propre de la cellule qui doit évoluer et l'état d'un certain nombre de cellules voisines. Un automate cellulaire est défini par la disposition de ses cellules dans l'espace, par la connectivité de son réseau c'est à dire le nombre de cellules voisines qui ont un effet sur l'état de la cellule considérée et les règles locales qui définissent son évolution. Ces règles locales sont valables en tout lieu et à tout temps; même si elles ne mettent en jeu qu'un nombre donné de cellules voisines, elles ont un effet global et elles déterminent la dynamique de toute la société de cellules. D'un point de vue logique, il apparaît

comme naturel d'associer aux automates cellulaires une description à l'échelle mésoscopique. Tous les phénomènes apparaissant à l'échelle microscopique sont négligés à l'échelle mésoscopique mais ils sont à l'origine de l'évolution aléatoire que l'on observe.

Initiés dans le domaine de la physique quantique, les automates cellulaires apparaissent comme des outils très fondamentaux de la physique théorique; ils combinent localité et causalité. En 1983, Wolfram publia une série d'articles montrant comment des modèles d'automates cellulaires très simples peuvent conduire à des comportements complexes. Ce travail l'amena à prévoir que tous les phénomènes complexes de la physique pouvaient résulter d'une description en termes d'automates cellulaires [I.43].

I.4.3. PRESENTATION DE MODELISATION

Le tableau I.2 donne les espèces et les règles de transformations des principaux travaux de la littérature traitant de l'application de la méthode des automates cellulaires à la corrosion. Les informations du tableau correspondent en général à la première publication faite par l'auteur ;

les publications suivantes correspondent en général à des versions plus sophistiquées du modèle. Les principaux résultats sont rappelés ci dessous.

Après avoir appliqué les modèles bidimensionnels à la création de surfaces [I.44], Meakin les a ensuite utilisés pour la compréhension de la corrosion. Son premier modèle [I.45] prend en compte quatre sites et les points suivants : la diffusion de l'espèce chimique corrosive, des réactions de passivation et dépassivation des sites métalliques à l'interface solide-solution gouvernées par des probabilités dépendantes des constantes de vitesses de ces réactions, la présence de défauts dans une couche barrière « idéale » et le remplissage automatique des sites vides par la solution corrosive. Il a ainsi obtenu par simulation des morphologies des piqûres différentes selon les valeurs de probabilité des réactions de passivation et dépassivation : de faibles (fortes) valeurs de probabilité de passivation conduisent à des formes hémisphériques (irrégulières). Il a également obtenu des fluctuations de courant de corrosion qu'il a rapprochées de celles observées dans les études expérimentales, au cours de l'initiation, la croissance et la passivation de piqûres.

Sa seconde publication [I.46] avait pour objectif d'étayer les données de simulation par des résultats expérimentaux obtenus sur l'aluminium dans une cellule électrochimique quasi bidimensionnelle en milieu NaCl. Dans le modèle, sont pris en compte, une rupture de la couche oxydée superficielle par les anions agressifs de l'électrolyte, une oxydation par l'eau du métal en produits solubles ou solides, une diffusion dans la solution, des interactions coulombiennes liées à un potentiel qui donnent la possibilité d'étudier l'influence de la distribution de charges sur les transports d'ions.

Meakin a obtenu une bonne concordance entre les simulations et les données expérimentales : il obtient dans les deux cas, la création de piqûres individuelles ou celle de morphologies caractéristiques d'une corrosion généralisée ou d'un mélange de corrosion localisée ou généralisée liées à la coalescence des piqûres. Les photos montrent aussi une forte (faible) concentration ionique à l'intérieur de la piqûre lors de sa croissance (inactivation). Les dimensions fractales des fronts créés dans les simulations et dans les tests expérimentaux sont toutes deux proches de 1.1 mais aucune corrélation de temps et de dimension n'a été faite entre les deux séries de résultats.

Córdoba-Torres a aussi étudié les processus de corrosion à l'aide d'automates cellulaires en se basant sur un modèle mettant en jeu un nombre plus important de transformations. Ce modèle est basé sur les points principaux suivants : la présence d'espèces intermédiaires adsorbées issues de l'oxydation du métal ou de la réduction d'un cation de la solution, des conditions électrochimiques correspondant au potentiel de corrosion à courant nul, une cinétique de diffusion des espèces très rapide par rapport à la cinétique de l'échange électronique [I.47]. La nature des espèces chimiques n'est pas spécifiée afin de rendre le modèle plus général ; les transformations suivent des cinétiques hétérogènes et l'adsorption-désorption des espèces intermédiaires un isotherme de type Langmuir. Les probabilités de transformations sont fixées initialement et sont indépendantes de l'état des cellules voisines lorsqu'une cellule subit une transformation. Les simulations montrent la formation d'îlots métalliques qui se détachent du morceau de métal principal et passent dans l'électrolyte où ils sont déconnectés électriquement. La perte de masse métallique est alors supérieure à celle estimée à partir d'un simple processus de dissolution métallique. Cette perte supplémentaire appelée « dissolution anormale » a été aussi observée par Dražić [I.48] et mise en évidence expérimentalement par Balázs et Gouyet [I.49, 50]. Les données des simulations ont été exploitées en développant une série d'équations mésoscopiques relatives aux bilans de masse et de charge qui prennent aussi en compte les effets morphologiques. Les résultats montrent que l'interface métallique peut entrer dans un régime d'évolution très hétérogène à la fois chimiquement et morphologiquement, conduisant à une ségrégation des espèces. Un rôle-clé dans ce processus est joué par les espèces adsorbées et leur localisation sur le front de corrosion : à une localisation « masquée » de ces espèces, sont associées une rugosité et une production d'îlots importantes ; au contraire, une exposition de ces espèces à l'électrolyte conduit à une rugosité et une production d'îlots faibles. P. Córdoba-Torres indique également dans cette publication que la composition en espèces chimiques des îlots et du front est très différente.

Dans des publications ultérieures [I.51, 52] P. Córdoba-Torres a affiné les liens entre la morphologie et les différentes étapes du mécanisme électrochimique en gardant le même modèle basé sur les automates cellulaires.

Espèces ou sites considérés	Règles de transformation	Prise en compte de la diffusion – Marche aléatoire	Réfs.
S : Solution inerte S _{cor} : Solution corrosive M : Métal réactif P : Métal passif	$P \rightarrow S (P_d)$ $M \rightarrow P (P_p)$ P _d : probabilité de dissolution P _p : probabilité de passivation	$Scor + M \rightarrow S+S$ $Scor + S \rightarrow Scor + Scor$ $Scor + Scor \rightarrow Scor + Scor$ $Scor + P \rightarrow Scor + P$ Introduction de N sites S _{cor} à l'état initial Diffusion instantanée de tous les sites S _{cor} à l'instant t	Meakin et al [I.45]
∅ : Solution ou vide C ⁺ : Solution avec le cation métallique (II) C _{ads} : cation adsorbé intermédiaire M : Métal M(I) _{ads} : espèce métal oxydée intermédiaire	Anodique : $M \rightarrow M(I)_{ads}$ et $M(I)_{ads} \rightarrow C^+$ Cathodique: $M(I)_{ads} \rightarrow M$ et $M + C^+ \rightarrow M + C_{ads}$ (M + C _{ads}) est une espèce dormante $(M + C_{ads}) + C^+ \rightarrow M + C^+ + \emptyset$ Probabilité R _j affectée aux transformations Connectivité 8	$C^+ \rightarrow \emptyset$ $C^+ \rightarrow C^+$ $\emptyset \rightarrow \emptyset$ $M \rightarrow M$	Córdoba -Torres et al. [I.47]
S : Site surfacique (vide, occupé ou actif) C : Site électrolyte adjacent à un site S A : Site actif	Développement de la corrosion sur le réseau 2D. A chaque S, attribution d'une valeur c _{ij} reflétant l'agressivité locale de la solution. Nombre total de sites actifs fixés	Diffusion parallèle à la surface	Balázs et al. [I.49]
S : site vacant A : solution corrosive B : solution non corrosive M : métal F : film passif Rapport A/B fixé	$M + A \rightarrow S (d)$ $F \rightarrow F$ $M \rightarrow M$ si tous les voisins de type F ou M $M \rightarrow M$ si les voisins sont de type B ou A non orienté d: probabilité de dissolution	Chaque site A ou B est affecté d'une orientation : Site adjacent occupé ou vide mais entouré par une ou plusieurs particules : le site A ou B reste en place mais choisit une autre orientation au hasard Site adjacent vide et sans particules dans son voisinage : A ou B diffuse et choisit une orientation au hasard Connectivité 12	Malki et al. [I.53]
L : produit de corrosion précipité S : Solvant M : Métal W : Espèce métallique oxydée diffusante R : Métal réactif	$S + (\phi+1) R \rightarrow L + (\phi) W$ $\phi = 1$ ou 2 $\phi = 1$ ou 2 pour simuler contraintes stériques Transformations gouvernées par la probabilité P ou le nombre total d'étape de corrosion N _{cor}	Diffusion via une marche aléatoire de W Précipitation de W au contact de S : $W + S \rightarrow L$	Badiali et al. [I.54]

Tableau I.2 : Principales caractéristiques des automates cellulaires utilisés dans les travaux de la littérature portant sur la corrosion

Il relie la création d'une interface rugueuse à une différence de temps de vie des espèces présentes à l'interface dont l'origine est une dissolution métallique plus ou moins facile. Les sites dont la

dissolution est plus difficile forment des protubérances au niveau de l'interface à l'origine de la croissance de la rugosité de l'interface. Une des conclusions de ses recherches est la suivante : la différenciation dans l'espace a pour origine une différenciation dans le temps.

Malki et Baroux [I.53] ont eux aussi utilisé les simulations numériques basées sur les techniques de Monte Carlo et des automates cellulaires pour expliquer la croissance des piqûres. A l'aide de la technique de Monte Carlo, ils ont étudié la dissolution métallique à partir d'un défaut, en utilisant un réseau bidimensionnel en se plaçant dans des conditions de potentiel imposé (la réaction cathodique n'est pas prise en compte dans un tel modèle) et en fixant la probabilité de repassivation du métal entre 0 et 1. Leurs simulations montrent que le courant de dissolution du métal, appréhendé par la perte de cellules métalliques du réseau bidimensionnel par unité de temps, croît avec le potentiel imposé et décroît lorsque la probabilité de repassivation augmente. Ce courant suit une loi de la forme $I = f(t^n)$ avec n qui évolue rapidement de 0.5 à 2 pour une très faible variation de la probabilité de dissolution. Ils ont également élaboré un modèle basé sur les automates cellulaires dans lequel ils font intervenir quatre espèces, une composition de l'électrolyte variable en espèces réactives et non réactives, une probabilité de dissolution du métal qui dépend de la profondeur dans la piqûre pour inclure l'effet de la chute ohmique, observé au cours des études expérimentales. Leurs simulations montrent une influence importante de la chute ohmique sur les phénomènes de corrosion : le défaut passe d'une forme hémisphérique à une piqûre et le courant passe d'une loi parabolique à une loi linéaire avec le temps lorsque la chute ohmique augmente (figure I.10 [I.53]).

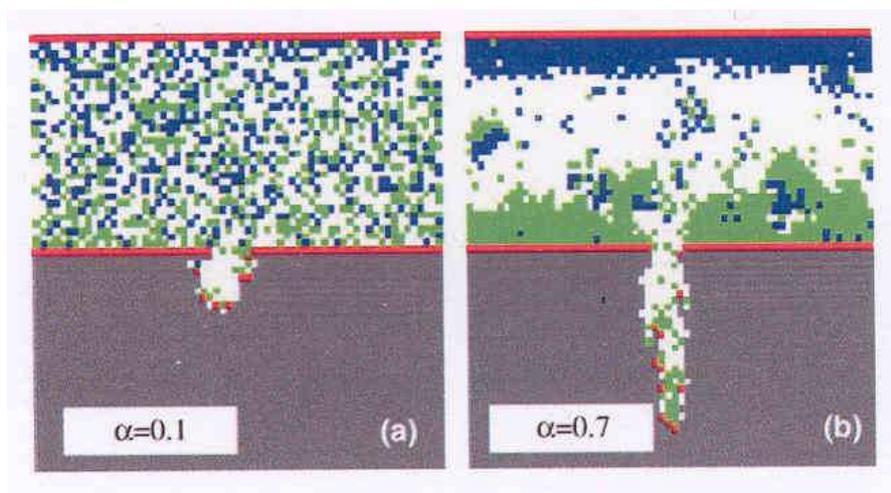


Figure I.10 : Formes de corrosion obtenues avec une augmentation du gradient de chute ohmique dans le modèle.

Les automates cellulaires ont été également utilisés par Badiali pour mieux comprendre les phénomènes mis en jeu au cours de la corrosion métallique. Ses premiers travaux sont relatifs à la formation d'une couche passive sur un métal ;

le modèle prend en compte trois processus principaux : la corrosion du métal, la réduction d'une espèce de l'électrolyte et la distribution des espèces produites au front de corrosion vers le front de croissance de la couche via un phénomène de diffusion. Sont également introduits deux facteurs : un premier stérique lié à une variation de volume entre le métal et le produit de corrosion, un second qui rend compte de la cinétique de corrosion. Les simulations [I.54] montrent les deux points suivants : un couplage des fronts de corrosion et de croissance qui obéissent tous deux à des lois d'échelle différentes et une distribution inhomogène des espèces diffusantes au sein de la couche passive. La diffusion des espèces est ainsi quasi nulle à l'endroit où elles sont produites et maximale au niveau du front de croissance où elles sont détruites. L'ajout de contraintes stériques entre espèces diffusantes [I.55] induit une diminution de la vitesse de corrosion et conduit à des fronts de corrosion et de croissance plus lisses. Dans ses derniers travaux [I.56, 57], une analyse exhaustive de la croissance de la couche de passivation a été faite : l'épaisseur totale de cette couche croît avec le temps en suivant une loi parabolique que s'il existe des interactions stériques entre espèces diffusantes; les conditions chimiques initiales ne s'appliquent plus et un comportement universel limité par la diffusion est alors obtenu.

I.5. CONCLUSION

La corrosion aqueuse a fait l'objet de nombreux travaux tant expérimentaux que théoriques car elle est difficile à étudier et correspond à des enjeux économiques très importants. La plupart des études expérimentales sont généralement détaillées et riches en renseignements mais elles présentent souvent l'inconvénient de ne s'appliquer correctement qu'à un couple matériau métallique-solution. En ce qui concerne les travaux de modélisation, les auteurs ont généralement adopté deux attitudes: soit ils font peu d'hypothèses simplificatrices et obtiennent alors à des solutions complexes où il est difficile de distinguer l'influence des divers paramètres sur le processus de corrosion, soit ils se placent dans des conditions simplifiées comme celles prises avec les automates cellulaires mais se heurtent alors aux correspondances avec les « systèmes réels ».

Nous avons choisi dans cette étude, de conserver une approche basée sur les automates cellulaires car nous pensons qu'elle prend en compte les aspects déterministes et stochastiques. Tout en conservant la démarche choisie par Badiali, nous avons établi un modèle mésoscopique dont les points forts sont les suivants : une corrosion à potentiel à courant nul c'est à dire un couplage dans le temps des réactions d'oxydation du métal et de réduction de l'électrolyte, une influence de

l'environnement local sur la transformation envisagée c'est à dire un couplage entre les produits de la réaction précédente et l'échange électronique suivant, une diffusion des espèces en solution. Même si la charge des espèces ne sera pas prise en compte explicitement dans ce modèle, l'électroneutralité est par contre toujours conservée lors du fonctionnement du modèle. Dans le chapitre II, après avoir présenté les bases physico-chimiques retenues dans le modèle, nous préciserons les conditions de fonctionnement de l'automate cellulaire puis les résultats de simulation.

I.6 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [I.1] D. Landolt, *Traité des Matériaux, Corrosion et Chimie de Surfaces des Métaux*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, (1993).
- [I.2] M. Reffass, *Thèse de Doctorat, La corrosion localisée des aciers en milieu NaHCO₃/NaCl et son inhibition par les ions NO₂⁻ et HPO₄²⁻ : rôle des composés à base de FE(II)*, Université de la Rochelle, (2006).
- [I.3] N. Sato, *Electrochem. Acta.* 16 (1971) 1683.
- [I.4] N. Sato, K. Kudo, T. Noda, *Electrochem. Acta* 16 (1971) 1909.
- [I.5] N. Sato, *J. Electrochem. Soc.* 129 (1982) 261.
- [I.6] M. Datta, D. Landolt, *Electrochem. Acta.* 25 (1980) 1255.
- [I.7] J.W. Schultze, M.M. Lohrengel, *Electrochim. Acta*, 45 (2000) 2499.
- [I.8] E. Moleiro, *Thèse de Doctorat, Evolution de la morphologie interfaciale au cours de la dissolution anodique du cuivre dans une solution aqueuse ammoniacale*, Ecole Nationale Supérieure de Mines de Saint-Etienne, (1998).
- [I.9] D. Landolt, *Electrochimica Acta* 32 (1987) 1.
- [I.10] M.D. Pritzker, T.Z Fahidy, *Electrochimica Acta* 37 (1992) 103.
- [I.11] L. Allegra, N. Berke, H. Townsend, *Resistance of galvanized, Aluminium-coated and 55% Al-Zn coated steel sheet to atmospheric corrosion involving standing water: Atmospheric corrosion*, W. H. Ailor, John Wiley and Sons, New York, (1982) 595.
- [I.12] C. Fiaud, S. Bensarsa, I. Des Aulnois, M. Tzinmann, *Br. Corros.* 22 (1987) 109.
- [I.13] N. Berke, J. Friel, *Applications of electrochemical techniques in screening metallic-coated steels for atmospheric use: Laboratory tests and standards*, STP 866, American Society for testing and materials, Philadelphia (1985) 143.
- [I.14] M. Abdel-Aal, Z. Ahmed, M. Hassan, *J. Appl. Electrochem.* 22 (1992) 1104.
- [I.15] L. Baugh, *Electrochim. Acta* 24 (1979) 657.
- [I.16] X. Zhang, *Corrosion and electrochemistry of Zinc*, Plenum Press, New York, (1996).

- [I.17] K. Boto, L. Williams, J. Electrochem. Soc. 124 (1977) 656.
- [I.18] B. Laveissiere, Thèse de Doctorat, Contribution à l'étude de la corrosion du fer en milieu chlorure, Université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand, (1987).
- [I.19] K. Benchekroum, F. Dalard, J.J. Rameau, A. ElGhazali, New Journal of Chemistry 26 (2002) 153.
- [I.20] H.J. Cleary, N.D. Greene, Corrosion Science 9 (1969) 3.
- [I.21] W.J. Lorenz, F. Mansfeld, Corrosion Science 21 (1981) 647.
- [I.22] E. McCafferty, J. Electrochem. Soc. 121 (1974) 1007.
- [I.23] M.A. Morsi, Y.A. Elewadi, P. Lorbeer, W.J. Lorenz, Werkstoffe und Korrosion. 31 (1980) 108.
- [I.24] T.P. Hoar, T. Hurlen, Proc. VIII Meeting CITCE, Madrid, 1956, Butterworths, London, (1959) 445.
- [I.25] P. Marcus, J. Oudar, Corrosion mechanisms in theory and practice, Marcel Dekker Inc. New York, Basel, Hong Kong, (1995).
- [I.26] J.W. Johnson, Y.C. Sun, W.J. James, Corros. Sci. 11 (1971) 153.
- [I.27] V.S. Muralidharan, K.S. Rajagopalan, J. Electroanal. Chem. 94 (1978) 21.
- [I.28] D.M. Dražić, Modern Aspects of Electrochemistry, B.E. Conway, J. O'M. Bockris, R.E. White, Plenum Press, New York and London 19 (1990).
- [I.29] M. Dattilo, J. Electrochem. Soc. 132 (1985) 2557.
- [I.30] V. Gouda, M. Khedr, A. Shams El Din, Corr. Science 7 (1967) 221.
- [I.31] M. Straumanis, G. Welch, W. James, J. Electrochem. Soc. 111 (1964) 1292.
- [I.32] W.J. James, M.E. Straumanis, J.W. Johnson, Corrosion 23 (1967) 15.
- [I.33] D.D. Macdonald, M. Urquidi-Macdonald, J. Electrochem. Soc. 137 (1990) 2395.
- [I.34] D.D. Macdonald, S. R. Biaggio, H. Song, J. Electrochem. Soc. 139 (1992) 170.
- [I.35] D.D. Macdonald, European Federation of Corrosion Publications:
D. Féron, D.D. Macdonald, Maney publishing 36 (2003) 75.
- [I.36] C.Y. Chao, L.F. Lin, D.D. Macdonald, J. Electrochem. Soc. 128 (1981) 1187.
- [I.37] C. Bataillon, European Federation of Corrosion Publications:
D. Féron, D.D. Macdonald, Maney publishing 36 (2003) 154.
- [I.38] G. Santarini, Canadian Journal of Chemical Engineering 76 (1998) 1027.
- [I.39] N.J. Laycock, S.P. White, J.S. Noh, P.T. Wilson, R.C. Newman, J. Electrochem. Soc. 145 (1998) 1101.
- [I.40] S.P. White, G. J. Weir, N.J. Laycock, Corrosion Science 42 (2000) 605.
- [I.41] N.J. Laycock, S.P. White, J. Electrochem. Soc. 148 (2001) B264.

- [I.42] G. Engelhardt, M. Urquidi-Macdonald, D.D. Macdonald, *Corrosion Science* 39 (1997) 419.
- [I.43] S. Wolfram, *A New Kind of Science*, Champaign IL Wolfram media, (2002).
- [I.44] P. Meakin, J.M. Deutch, *J. Chem. Phys.* 85 (1986) 2320.
- [I.45] P. Meakin, T. Jøssang, J. Feder, *Physical Review E* 48 (1993) 2906.
- [I.46] T. Johnsen, A. Jøssang, T. Jøssang, P. Meakin, *Physica A* 242 (1997) 356.
- [I.47] P. Córdoba-Torres, R.P. Nogueira, L. de Miranda, L. Brenig, J. Wallenborn, V. Fairén, *Electrochimica Acta* 46 (2001) 2975.
- [I.48] D.M. Dražić, *Modern Aspects of Electrochemistry*, B.E. Conway, J. O'M. Bockris, R.E. White, Plenum Press, New York and London 19 (1990).
- [I.49] L. Balázs, J.F. Gouyet, *Physica A* 217 (1995) 319.
- [I.50] L. Balázs, *Phys. Rev. E* 54 (1996) 1183.
- [I.51] P. Córdoba-Torres, R.P. Nogueira, V. Fairén, *J. Electroanal. Chem.* 529 (2002) 109.
- [I.52] P. Córdoba-Torres, R.P. Nogueira, V. Fairén, *J. Electroanal. Chem.* 560 (2003) 25.
- [I.53] B. Malki, B. Baroux, *Corrosion Science* 47 (2005) 171.
- [I.54] A. Taleb, J. Stafiej, A. Chaussé, R. Messina, J.P. Badiali, *J. Electroanal. Chem.* 500 (2001) 554.
- [I.55] A. Taleb, A. Chaussé, M. Dymitrowska, J. Stafiej, J.P. Badiali, *J. Phys. Chem.* 108 (2004) 952.
- [I.56] J. Saunier, A. Chaussé, J. Stafiej, J.P. Badiali, *J. Electroanal. Chem.* 563 (2004) 239.
- [I.57] J. Saunier, M. Dymitrowska, A. Chaussé, J. Stafiej, J.P. Badiali, *J. Electroanal. Chem.* 582 (2005) 267.

Chapitre II

MODELISATION MESOSCOPIQUE DE LA CORROSION AQUEUSE

II.1. PRESENTATION DU MODELE

Le travail présenté ci-dessous est basé sur les trois points suivants : une description à l'échelle mésoscopique nécessitée par la complexité des systèmes étudiés, une vision physico-chimique de la corrosion et un choix de processus considérés comme fondamentaux ou tout du moins généraux, l'utilisation de la méthode des automates cellulaires.

La mécanique statistique traditionnelle constitue la voie royale pour décrire le comportement des systèmes physiques. On part des interactions entre particules que l'on peut calculer à partir de la mécanique quantique puis par des méthodes de type Monte Carlo ou de dynamique moléculaire on peut passer de l'échelle microscopique aux propriétés macroscopiques. Cette démarche qui s'est montrée particulièrement utile pour décrire les propriétés à l'équilibre et la dynamique des gaz rares devient inefficace en présence de systèmes complexes. Cette difficulté a amené les hydrodynamiciens à introduire le concept de « particule fluide » [II.1]. La particule fluide représente un ensemble de particules dont on considère les propriétés moyennes puis on associe ces propriétés à un point de l'espace. Le système est ainsi caractérisé par des champs de densité et de vitesse en chaque point. Cette approche suppose implicitement l'existence de deux échelles de distances très différentes. Elle a été également adoptée par de Gennes pour l'étude des polymères [II.2]. En effet, si on s'intéresse à l'organisation à longues distances des polymères - celle qui détermine les propriétés élastiques des polymères - il n'est pas nécessaire de se préoccuper de la composition chimique des monomères. En se focalisant sur certains aspects généraux, en oubliant les spécificités microscopiques, on suit une approche à l'échelle mésoscopique. Mais, il est bien évident que les approches microscopiques et mésoscopiques sont complémentaires car les spécificités chimiques des monomères déterminent aussi certaines propriétés des polymères.

En résumé, une approche mésoscopique repose sur une moyenne spatiale associée à un certain nombre de particules; cette moyenne sera ensuite distribuée dans l'espace, soit de façon continue, soit sur un réseau. Cette moyenne ne pourra être faite explicitement que dans un petit nombre de cas comme le mouvement brownien [II.3]. Il faut souligner qu'une étude à l'échelle mésoscopique permettra de dégager des points essentiels du comportement de systèmes mais en contre partie, ne donnera pas la possibilité de décrire le comportement spécifique d'un système. C'est la démarche que nous avons choisie de développer dans ce travail.

Nous allons maintenant présenter les ingrédients qui nous semblent déterminants dans les phénomènes de corrosion (bases physico-chimiques du modèle) puis nous passerons à la construction explicite du modèle mésoscopique avec l'emploi d'une méthode d'automates cellulaires (présentation des états et des règles de transformations des cellules (ou sites) du réseau).

Nous détaillerons nos résultats de simulations dans le cas de réactions électrochimiques localisées et délocalisées puis nous conclurons en positionnant nos données par rapport à celles de la littérature.

II.1.1. BASES PHYSICOCHIMIQUES DU MODELE

A partir de l'analyse bibliographique faite dans le chapitre I, nous avons sélectionné un petit nombre de processus physico-chimiques que nous avons jugés les plus pertinents car ils ont un rôle déterminant dans les phénomènes de corrosion pour une majorité de métaux au contact d'un électrolyte aqueux désaéré.

La nature chimique et physique des réactifs et produits engagés dans les réactions d'oxydoréduction dépend du pH de la solution. Nous avons donc retenu deux réactions d'oxydation et de réduction correspondant au milieu basique-neutre et au milieu acide.

En milieu basique ou neutre, l'oxydation du métal s'accompagne d'une précipitation du composé oxydé en surface qui peut induire une passivation plus ou moins importante du métal sous jacent :



En milieu acide, l'oxydation est associée à une hydrolyse du cation métallique qui conduit à la formation d'un complexe soluble noté $\text{MeOH}_{\text{aqueux}}$:



Dans les deux milieux, l'oxydation du métal conduit à une diminution du pH de la solution par consommation d'ions OH^- ou par production d'ions H^+ .

La réduction concerne les protons en milieu acide



et l'eau, en milieu basique ou neutre

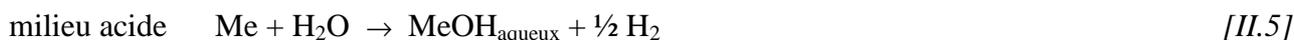


Dans les deux milieux, la réduction de l'électrolyte conduit à une augmentation du pH de la solution, par consommation des ions H^+ ou par production d'ions OH^- .

Etant donné que la corrosion métallique résulte de la combinaison d'une oxydation et d'une réduction entre un métal et une espèce présente dans l'électrolyte, on peut envisager que la perte et le gain d'électrons se produisent en un même point de la surface du métal ou à des endroits

différents à condition que le transfert d'électrons au sein du métal soit possible. Nous avons pris en compte ces deux possibilités dans notre modélisation et nous appellerons respectivement ces échanges électroniques, réactions électrochimiques localisées et réactions électrochimiques délocalisées, dans la suite de ce travail. La notion de réactions localisées et de réactions délocalisées est liée directement à l'échelle choisie pour la modélisation; ainsi, des réactions localisées peuvent devenir des réactions délocalisées lorsque l'échelle du modèle est plus petite et inversement.

Pour des réactions électrochimiques localisées, les réactions d'oxydation et de réduction doivent être écrites pour le même milieu et les deux réactions globales ([II.2] et [II.3] ou [II.1] et [II.4]) sont les suivantes :



Pour les réactions électrochimiques délocalisées, les réactions d'oxydation et de réduction ont lieu à des endroits différents et donc dans des milieux qui peuvent être différents conduisant à quatre écritures différentes pour la réaction globale de corrosion.

Outre ces échanges électroniques, nous avons considéré une réaction chimique correspondant à la dissolution de l'espèce $\text{MeOH}_{\text{précipité}}$ en milieu acide et neutre :



Nous avons enfin envisagé la diffusion des ions H^+ et OH^- de l'électrolyte et leur neutralisation :



Nous allons maintenant montrer comment ces processus peuvent être introduits et schématisés dans une approche mésoscopique.

II.1.2. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DU MODELE

Une approche mésoscopique suppose l'introduction d'une échelle sur laquelle on fait une moyenne (« coarse graining ») puis on affecte cette moyenne aux différents points de l'espace. Une façon de réaliser cette opération consiste à distribuer ces propriétés moyennes sur les points d'un réseau régulier. Pour des points situés à des distances inférieures à la taille du réseau nous ne posséderons aucune information. Nous supposons ici que la maille du réseau est de l'ordre de la dizaine de nanomètres.

Différentes espèces chimiques sont présentes à l'interface métal-solution à l'échelle microscopique mais sur chaque site du réseau, nous ne considérons que l'espèce majoritairement présente. De plus, dans une approche mésoscopique, nous ne prenons en compte que les zones de l'interface dont la taille est nanoscopique et dans lesquelles des transformations décrites ci-dessus se passent en moyenne. Pour illustrer cette démarche, considérons par exemple la vision mésoscopique de la réaction ([II.2])



Une certaine zone de métal se trouve en contact d'une zone de la solution qui est globalement acide. Une partie du métal va former un composé soluble. Ainsi, le résultat global de cette réaction est qu'un certain nombre d'atomes de métal est injecté dans la solution. Cette dissolution prend un temps moyen qui est beaucoup plus long que le temps associé aux processus microscopiques mais à notre échelle, nous ne faisons pas figurer un ensemble de phénomènes qui peuvent exister à l'échelle microscopique comme par exemple une dissolution plus complexe en plusieurs étapes.

Le transport des produits de la réaction (H^+ , OH^-) est également considéré à l'échelle mésoscopique. Ainsi, nous supposons par exemple qu'un « paquet » d'ions H^+ se comporte comme une quasi particule de grosse taille (particule fluide), qui va évoluer suivant un mouvement aléatoire (« random walk ») dont on sait qu'il simule un processus de diffusion. On pourrait imaginer comme dans [II.4] des processus plus complexes tel que le scindement du « paquet » de H^+ en plusieurs « sous-paquets » qui évoluent chacun d'entre eux selon un mouvement aléatoire. Dans un souci de simplicité, nous ne considérons ici que l'évolution d'un seul paquet.

A ce stade, nous avons constitué un réseau dans lequel chaque site est occupé par l'espèce qui est majoritaire en ce point et nous avons précisé les modalités de transport des produits de réaction.

Bien que la solution soit un système ionique, nous ne nous préoccupons pas de distributions d'ions et d'électroneutralité en solution dans la mesure où pour des concentrations de l'ordre de 1 mol.l^{-1} ($10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$) les distances d'écrantage de l'ordre de 0.3 nm (3 nm) sont inférieures à l'échelle mésoscopique sur laquelle nous nous focalisons. Par contre, nous contrôlons toujours que les réactions d'oxydation et réduction vérifient strictement les conditions d'électroneutralité.

Pour décrire l'évolution du système nous avons choisi de mettre en œuvre une méthode d'automates cellulaires. A chaque instant, le système choisit entre un nombre donné d'évolutions possibles suivant un processus aléatoire. Ceci nous semble compatible avec une approche mésoscopique dans laquelle un certain nombre de phénomènes ont été moyennés. La mise en œuvre des automates cellulaires requiert l'utilisation d'un générateur de nombres pseudo-aléatoires dont le fonctionnement est décrit succinctement en annexe.

Nous allons à présent détailler le modèle.

II.1.2.1. Définition et nature des sites

Les sites ont des dimensions à l'échelle mésoscopique (10 à 100 nm) et sont dénommés en fonction de l'espèce majoritaire présente. Afin de simplifier la problématique, nous avons volontairement limité le nombre de types de sites nécessaires à la description du système à sept : trois sites solides pour le matériau métallique, trois pour la solution, un pour la couche polymère protectrice qui peut entourer le métal (sites W).

Les trois types de sites relatifs au matériau métallique sont:

- les sites métalliques non surfaciques notés M; ces sites ne sont pas en contact avec l'électrolyte et ne sont donc pas impliqués dans les réactions d'oxydoréduction. Ils peuvent par contre assurer le transfert d'électrons au sein du métal.
- les sites métalliques au contact de l'électrolyte, notés R : ils ont au moins un site voisin qui est un site solution; ces sites sont donc des sites réactifs. Dans le modèle, les réactions électrochimiques localisées sont représentées par un transfert électronique entre l'électrolyte et le métal (réduction et oxydation) qui se produit au niveau d'un site unique R. Au contraire, dans le cas des réactions électrochimiques délocalisées, les réactions d'oxydation et de réduction couplées sont modélisées sur des sites différents; les sites R sont le siège d'un transfert électronique correspondant soit à une oxydation soit à une réduction ; ils sont nommés respectivement sites anodiques et sites cathodiques. Lorsqu'ils sont sites anodiques, les sites R sont transformés. A l'inverse, s'ils sont sites cathodiques, ils ne sont pas modifiés par le transfert électronique
- les sites où le métal est sous une forme oxydée à l'état précipité notés P. Ces sites passivent le métal sous jacent. Ils assurent la conduction des électrons qui servent à réduire l'espèce oxydante en solution, H^+ ou H_2O . Les sites P sont donc l'un des deux types de sites cathodiques des réactions électrochimiques délocalisées.

Trois types de sites correspondent à l'électrolyte : les sites E, les sites A et les sites B. Les sites E sont des sites solutions qui ont conservé la même composition en H^+ et OH^- que la solution initiale (neutre dans les conditions de ce travail). Les sites A sont des sites solutions plus acides que la solution initiale. Les sites B sont des sites solutions plus basiques que la solution initiale.

La figure II.1 présente la correspondance entre la couleur et la nature des sites du réseau bidimensionnel qui sera respectée dans toutes les figures présentées dans ce mémoire.

Les autres espèces telles que les ions chlorures ou le gaz dihydrogène ne figurent pas explicitement dans le modèle même s'il est établi qu'elles peuvent jouer un rôle important dans les processus de

corrosion. De même, l'espèce produite par la corrosion du métal en milieu acide, $\text{MeOH}_{\text{aqueux}}$, n'est pas répertoriée dans le modèle; on admet qu'elle s'incorpore dans la solution.

A	B	E	M	R	P	W

Figure II.1 : Correspondance entre la nature des sites et la couleur choisie pour les symboliser.

II.1.2.2. Règles de transformations

Avant de préciser les règles de transformations, nous devons définir les notions de connectivité, d'échelle de pH et de probabilité.

Chaque site du réseau bidimensionnel est connecté avec les sites présents dans son voisinage. La modélisation avec des automates cellulaires donne la possibilité de prendre quatre ou huit sites voisins connectés avec un site donné. La figure II.2 illustre la notion de connectivité 4 et 8.

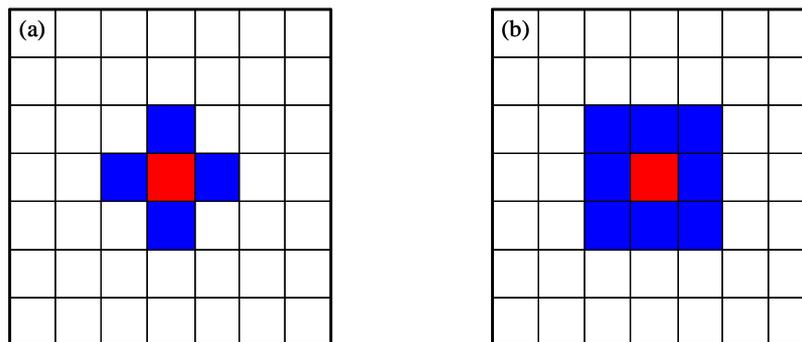


Figure II.2 : Connectivité 4 dite de Von Neumann (a), connectivité 8 dite de Moore (b) [II.5].

Seuls les sites connectés sont pris en compte dans les règles de transformation qui touchent un site considéré. Nous avons mentionné dans le paragraphe II.1.1 que la nature des réactions d'oxydation et de réduction dépendait du milieu local. Afin de prendre en considération ce paramètre, nous utilisons une échelle de pH définie à l'aide de la variable N^{exc} de la manière suivante : on compte le nombre de sites A et B connectés avec le site considéré. N^{exc} est la différence entre le nombre de sites A et de sites B. Si le nombre de sites A (B) est supérieur au nombre de sites B (A) $N^{\text{exc}} > 0$ ($N^{\text{exc}} < 0$), l'environnement local est dit acide (basique). Si les sites A et les sites B sont en nombre identique N^{exc} est égal 0 et l'environnement local est dit neutre.

La figure II.3 présente un exemple d'environnement local acide et basique dans le cas d'une connectivité 8.

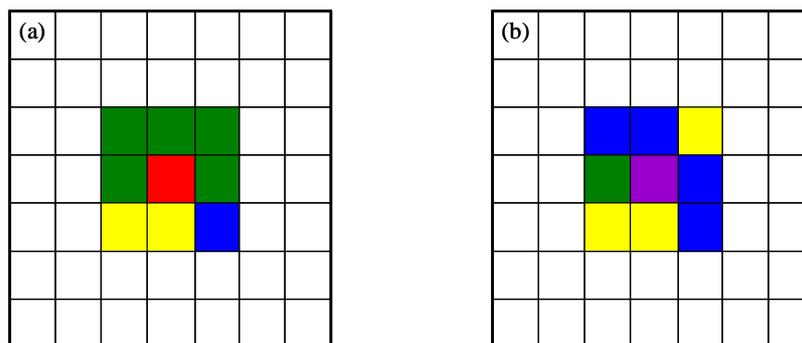


Figure II.3 : Environnement acide ($N^{exc} = 4$) au voisinage d'un site réactif R (a) et environnement basique ($N^{exc} = -3$) au voisinage d'un site P (b), dans le cas d'une connectivité 8.

Les transformations touchant le site solide considéré et un des sites solution voisins sont différentes selon le pH local et elles seront explicitées ci- après.

Les transformations des sites du réseau bidimensionnel qui schématisent les réactions chimiques ou électrochimiques ne se produisent pas nécessairement à chaque tirage aléatoire; leur déroulement est sous le contrôle d'une probabilité dont la valeur est choisie en début de simulation ; pour les transformations schématisant les réactions localisées, cette valeur peut évoluer en fonction de l'acidité locale du site considéré.

Non seulement l'espace mais aussi le temps est discrétisé dans les modélisations basées sur les automates cellulaires. On introduit la notion de pas de temps de simulation noté t de durée δt . A chaque pas de temps, le programme informatique associé au modèle effectue les opérations dans l'ordre précis suivant : en premier, les transformations schématisant les réactions électrochimiques délocalisées, en second les transformations schématisant les réactions électrochimiques localisées et la réaction chimique de dissolution, et en dernier la marche aléatoire des sites solution acides et basiques.

II.1.2.2.a. Transformations schématisant les réactions électrochimiques délocalisées

Une liste de sites R et une liste de sites P sont établies au début du pas de temps (liste 1 et 2 respectivement). Le générateur de nombres pseudo-aléatoires effectue tout d'abord le tirage d'un site R (site anodique) dans la liste 1 puis celui d'un site R ou P (site cathodique) dans les listes 1 ou 2 qui sont connectés électriquement au premier site tiré. La connexion électrique existe entre deux sites s'ils sont voisins dans le réseau bidimensionnel (connexion avec quatre ou huit voisins) ou s'ils sont reliés entre eux par une suite continue de sites R, M ou P. L'échange électronique entre les sites anodique et cathodique est ainsi découplé dans l'espace mais toujours couplé dans le temps comme le veut la corrosion à circuit ouvert. Les transformations schématisant les réactions

électrochimiques délocalisées sont gouvernées par la probabilité notée P_{sse} dont la valeur est fixée en début de simulation.

Dans un environnement acide ou neutre ($N^{exc} \geq 0$) le site R (site anodique) devient un site solution A selon la transformation suivante qui symbolise la réaction d'oxydation [II.2] :



La figure II.4 illustre la transformation décrite ci-dessus.

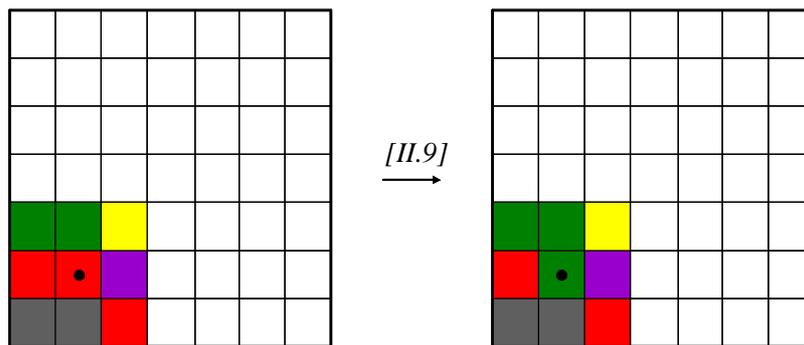


Figure II.4 : Transformation du site R en un site A pour modéliser la réaction d'oxydation d'une réaction électrochimique délocalisée dans un environnement acide dans le cas d'une connectivité 4.

Certains sites M sont mis en contact avec la solution à la suite de cette transformation et ils sont alors automatiquement transformés en sites réactifs R comme le montre la figure II.5

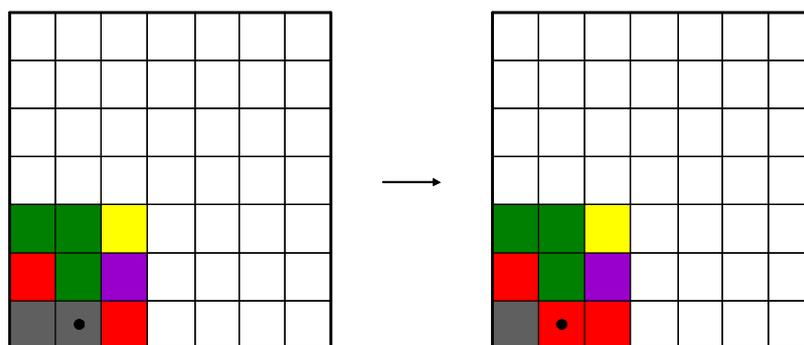
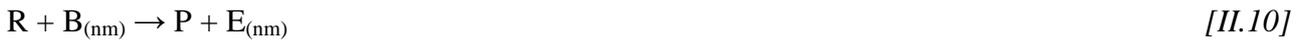


Figure II.5 : Mise à jour des sites réactifs R dans le cas d'une connectivité de 4.

Le nombre de sites M transformés dépend de la configuration locale du réseau bidimensionnel. Le nombre est au maximum de 3 (7) pour une connectivité 4 (8). Cette mise à jour des sites R se fait à la fin du pas de temps considéré.

En environnement basique ($N^{exc} < 0$), le site R (site anodique) est transformé en un site P, selon la transformation suivante qui symbolise la réaction d'oxydation [II.1] :



L'indice nm désigne un des voisins connectés au site B. La figure II.6 illustre cette transformation.

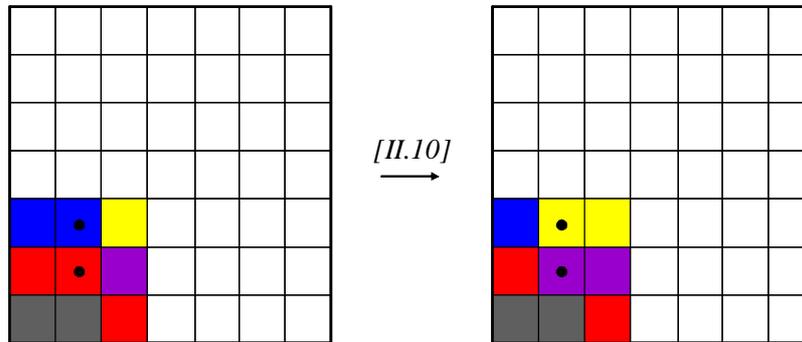


Figure II.6 : Transformation du site R en un site P et du site B voisin en site E pour modéliser la réaction d'oxydation d'une réaction électrochimique délocalisée dans un environnement basique dans le cas d'une connectivité 4.

Les nouveaux sites R et P ne participent pas aux réactions dans le pas de temps où ils sont créés mais dans le pas de temps suivant. Cette condition dans le modèle suppose donc que les étapes de dissolution du métal en $MeOH_{aqueux}$ ou de transformation en $MeOH_{précipité}$ sont cinétiquement plus lentes que les réactions électrochimiques ou la diffusion des espèces H^+ et OH^- .

Associées à l'une de ces deux transformations anodiques, on effectue l'une des deux transformations cathodiques suivantes qui schématisent, dans notre modèle, les réactions de réduction [II.3] et [II.4] respectivement :



La transformation [II.12] nécessite obligatoirement l'existence d'un site E voisin sur lequel sera placé le site B nouvellement créé. En effet, si tous les sites voisins sont de type B, la transformation ne se produira pas car les règles de fonctionnement de notre modèle excluent la possibilité de mettre une espèce sur un site déjà occupé par cette même espèce (règle d'exclusion stérique).

Les figures II.7 et II.8 illustrent les transformations décrites ci-dessus.

Les sites R et P de ce premier tirage aléatoire sont retirés automatiquement des listes 1 et 2 et la suite des opérations décrites précédemment est recommencée autant de fois qu'il y a de sites R dans la liste 1.

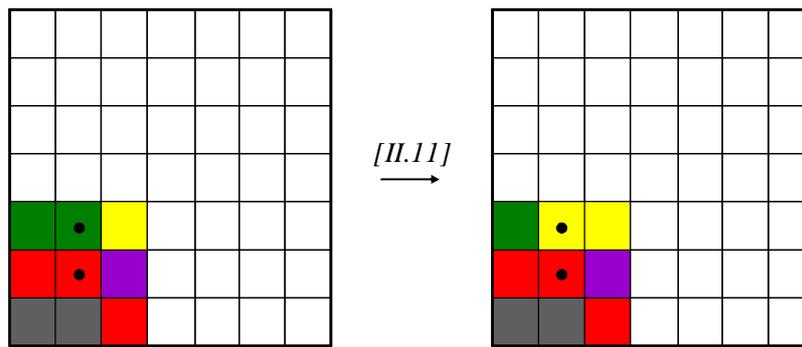


Figure II.7 : Transformation d'un site A en un site E au voisinage du site réactif R pour modéliser la réaction de réduction d'une réaction électrochimique délocalisée dans un environnement acide dans le cas d'une connectivité 4.

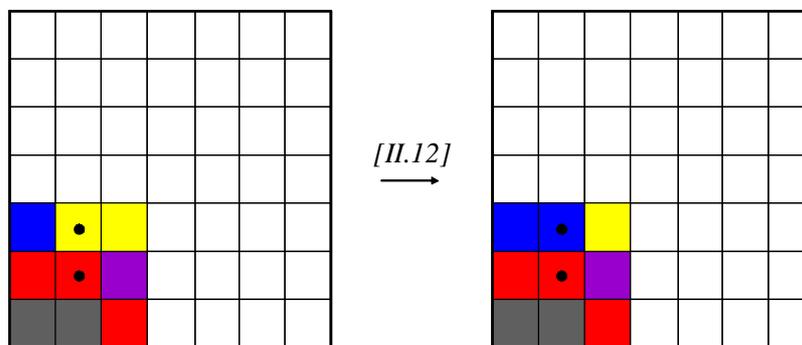


Figure II.8 : Transformation d'un site E en un site B au voisinage du site réactif R pour modéliser la réaction de réduction d'une réaction électrochimique délocalisée dans un environnement neutre dans le cas d'une connectivité 4.

II.1.2.2.b. Transformations schématisant les réactions électrochimiques localisées et la réaction chimique de dissolution

Le front de corrosion est défini comme l'interface entre les sites métalliques et les sites solutions; il est donc constitué des sites R et P connectés à la pièce métallique principale constituée de sites M. La liste des sites présents sur le front de corrosion est établie par le programme informatique lorsque les transformations correspondant aux réactions électrochimiques délocalisées ont été effectuées. Cette liste comprend tous les sites R et P qui n'ont pas réagi dans l'étape précédente. Ces sites ont tous au moins un voisin qui est un site E, A ou B.

Le générateur de nombres pseudo-aléatoires tire un site au hasard dans la liste. Si le site est R, il y a possibilité d'effectuer, en fonction de l'environnement local, les deux transformations suivantes qui modélisent les réactions électrochimiques localisées :



correspondant respectivement aux réactions [II.5] et [II.6].

Les probabilités associées aux réactions électrochimiques localisées sont respectivement égales à : $P_{RE} * N^{exc}$ en milieu acide, P_{RP} en milieu neutre et 1 en milieu basique. Les valeurs de P_{RE} et P_{RP} sont choisies en début de simulation.

Les figures II.9 et II.10 illustrent ces transformations.

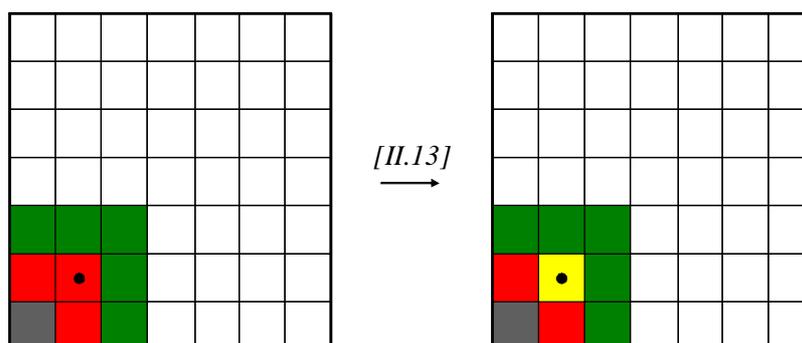


Figure II.9 : Transformation d'un site R en un site E pour modéliser une réaction électrochimique localisée dans un environnement acide dans le cas d'une connectivité 4.

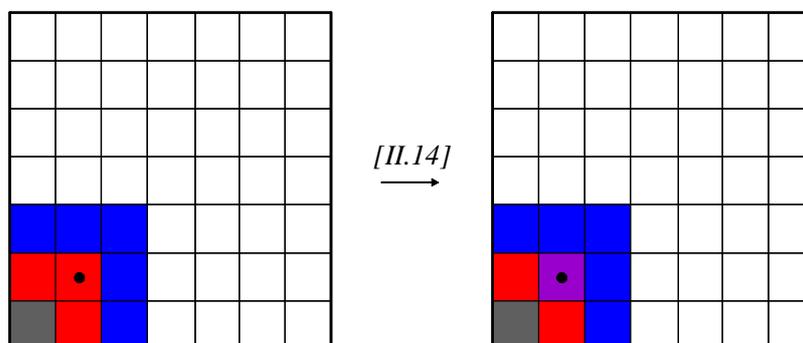


Figure II.10 : Transformation d'un site R en un site P pour modéliser une réaction électrochimique localisée dans un environnement basique, dans le cas d'une connectivité 4.

Certains sites métalliques sont mis en contact avec la solution à la suite de cette transformation et ils sont alors automatiquement transformés en sites réactifs R, comme nous l'avons déjà explicité au dessus.

Par contre, si le générateur aléatoire tire un site de type P, ce site peut subir la transformation suivante qui modélise la réaction de dissolution chimique [II.7] :



La figure II.11 illustre cette transformation avec mise au contact de la solution de sites M qui deviennent automatiquement des sites R, comme nous l'avons déjà explicité au dessus.

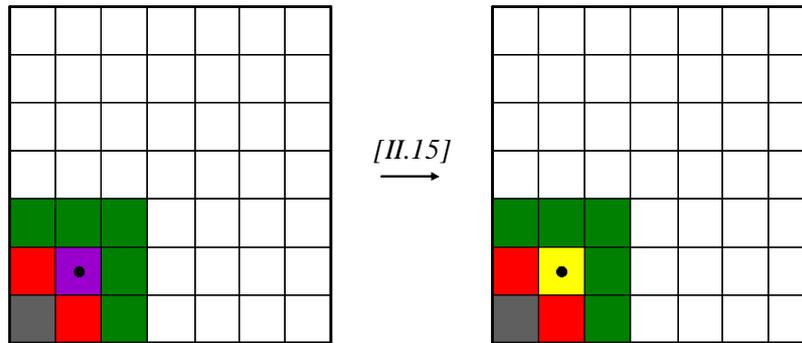


Figure II.11 : Transformation d'un site P en un site E pour modéliser la réaction de dissolution dans le cas d'une connectivité 4.

La probabilité associée à cette transformation prend les valeurs de $0.25 * N^{exc}$ en environnement acide, P_{PE} (fixée en début de simulation) en environnement neutre et 0 en environnement basique. Tous les sites R et P de la liste doivent être tirés une et une seule fois.

II.1.2.2.c. Marche aléatoire des sites solutions acides et basiques

Durant un pas de temps t , chaque site de type A et B est susceptible d'effectuer un nombre donné de marches aléatoires ou étapes de diffusion, noté par la suite N_{dif} sur le réseau bidimensionnel. Lorsqu'on fixe N_{dif} à des valeurs supérieures à 1, on admet implicitement que la diffusion est plus rapide que l'échange électronique ou la réaction chimique de dissolution.

Durant une étape de diffusion, un site A ou B est tiré aléatoirement dans la liste des sites A et B; un site voisin connecté dit « cible » sur lequel doit se déplacer ce site est tiré aléatoirement. La figure II.12 visualise les possibilités de marche aléatoire d'un site A dans le cas d'une connectivité de 4 ou de 8.

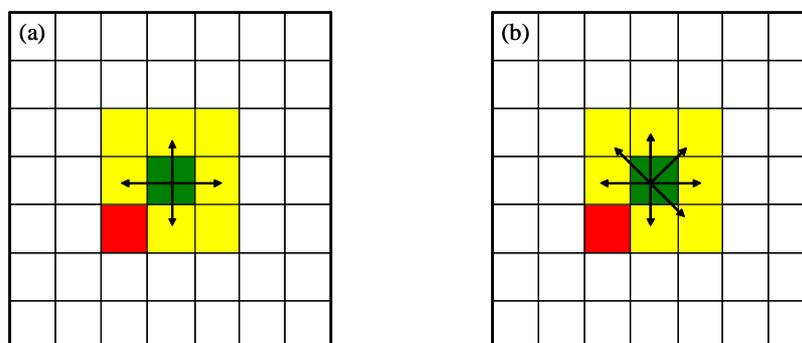


Figure II.12 : Marche aléatoire d'un site acide A sur le réseau dans le cas d'une connectivité de 4 (a) ou d'une connectivité 8 (b).

Les déplacements doivent obéir à la loi d'exclusion stérique qui règle notre modèle. Si le tirage conduit au déplacement du site A ou B sur un site qui est un site M, P ou R, le déplacement est annulé c'est le cas aussi lorsque le tirage conduit au déplacement sur un site de même nature (A vers A ou B vers B). Les déplacements des sites A et B vers des sites solutions de type E sont par contre possibles. La figure II.13 illustre un tel déplacement.

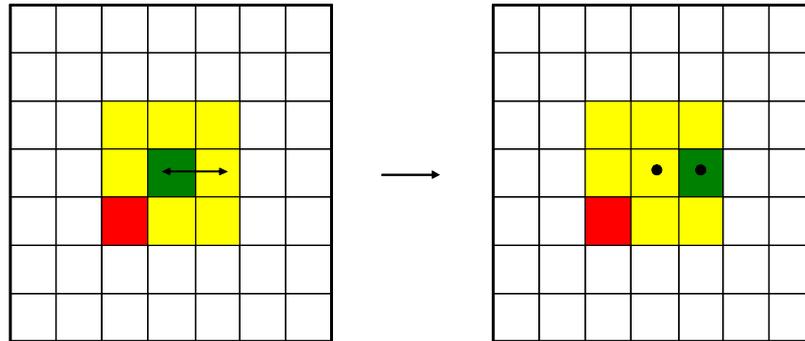
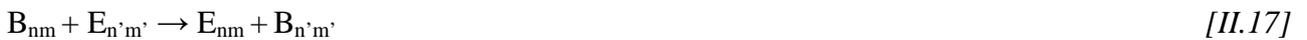


Figure II.13 : Marche aléatoire d'un site acide A sur un site solution E.

Ces déplacements correspondent à des échanges simples symbolisés par :



Lorsque le tirage conduit au déplacement d'un site A sur un site B (ou vice-versa), il y a neutralisation des deux sites (modélisation de l'équation [II.8]) avec création de deux sites E selon :



La figure II.14 illustre cette transformation.

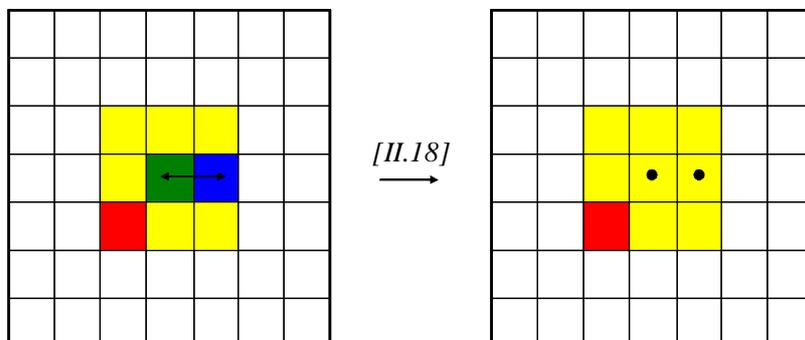


Figure II.14 : Marche aléatoire d'un site de type A sur un site de type B avec création de deux sites E modélisant une réaction de neutralisation.

Chaque site A ou B de la liste 3 subit la procédure décrite ci-dessus. L'opération est ensuite répétée N_{dif} fois pour que le processus de diffusion soit achevé.

L'examen des transformations présentées ci-dessus montre que seules celles modélisant les réactions électrochimiques délocalisées génèrent des sites de type A ou B; elles changent l'environnement local et ont donc une influence sur la nature des transformations ou sur la probabilité des transformations qui se produisent dans le pas de temps suivant. Par ailleurs, si un site R est transformé en site A ou E ou si un site P est transformé E, il y a mise au contact de la solution de sites métalliques M qui deviennent des sites R. Le nombre de sites R créés dépend de la connectivité et de la morphologie du front. Cette mise à jour des sites R a une grande influence sur le pas de temps suivant.

Il est évident que la procédure décrite ci-dessus constitue une partie importante du modèle. Nous supposons que le processus le plus lent, celui qui détermine le pas de temps, correspond aux restructurations au sein du métal ; ainsi, ce n'est que lorsque nous reprenons une étape de corrosion que les nouveaux sites réactifs sont mis à jour. A l'opposé, les processus électrochimiques et aussi chimiques sont supposés extrêmement brefs en comparaison de ceux associés à la restructuration du métal. Toutefois ces processus ne sont pas simultanés et se produisent dans un certain ordre que nous choisissons de façon aléatoire. Entre les processus chimiques ou électrochimiques et ceux associés à la restructuration du métal nous devons situer les processus diffusifs qui ont lieu dans la solution. Nous supposons ici que les différents produits de la réaction n'ont pas le temps de diffuser entre deux processus chimiques ou électrochimiques. Ceci correspond à un certain choix qui nous semble raisonnable au moins dans un certain nombre de cas.

II.1.3. ETATS INITIAUX DU SYSTEME

Il existe un choix d'états initiaux en début de simulation afin de prendre en compte certaines formes de corrosion répertoriées dans la littérature.

Un premier état initial correspond à un métal recouvert totalement par une couche de sites P (figure II.15).

Le métal est à l'état passivé sans contact direct avec la solution extérieure. La corrosion ne peut se produire que lorsqu'il y a dépassivation locale du métal c'est à dire lorsqu'un ou plusieurs sites P subissent une transformation modélisant une réaction de dissolution chimique. La mise à nu du métal qui génère des sites de type R se produit avec la même probabilité pour tout site P en surface. Sur tous les sites P restants, on peut effectuer les transformations [II.11] ou [II.12] correspondant aux réductions couplées à l'oxydation du métal dans le cas des réactions électrochimiques délocalisées.

Les transformations schématisant les réactions localisées sont également possibles dans la zone où le métal est dépassivé.

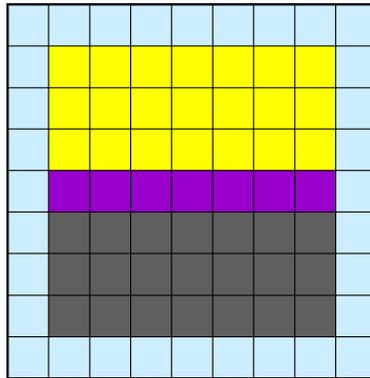


Figure II.15 : Etat initial correspondant à un métal à l'état passif.

Le deuxième état initial possible est celui correspondant à un métal protégé en surface par une couche isolante (sites de type W non conducteurs électroniques). Cette couche présente un défaut laissant six sites de type R au contact de la solution (figure II.16). Toutes les transformations sont localisées au niveau de ce défaut en début de corrosion puis ensuite à l'intérieur de la cavité créée par la consommation du métal. Le modèle suppose la présence de la solution en quantité illimitée; cette solution remplit au fur et à mesure la cavité lors de sa croissance qui est liée à la disparition de sites solides.

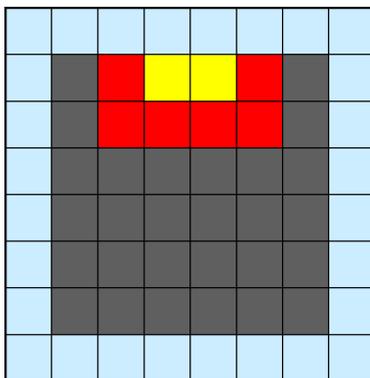


Figure II.16: Etat initial constitué d'un métal recouvert d'une couche isolante non conductrice électronique avec un défaut ponctuel.

Un dernier état initial est constitué par un métal passivé en surface par une couche de sites P avec un défaut initial laissant au contact direct de la solution six sites métalliques de type R (figure II.17).

Au tout début, la corrosion se produit préférentiellement au niveau du défaut et les sites P externes constituent une surface importante pour réaliser les transformations [II.11] ou [II.12] correspondant

à la réduction des protons ou de l'eau dans le cas des réactions électrochimiques délocalisées. La transformation [II.15] modélisant la dissolution chimique de la couche passivante dans un environnement acide ou neutre concerne les sites P présents à l'état initial et ceux créés dans le défaut au cours de la corrosion du métal. Le programme donne la possibilité de choisir des valeurs de probabilités différentes pour cette transformation selon la localisation - en surface ou à l'intérieur du défaut- du site P tiré. La dissolution au cours du temps de sites P externes donne naissance à d'autres zones d'attaque préférentielle du métal. Par ailleurs, le programme donne la possibilité de choisir des valeurs de probabilités différentes pour les transformations [II.11] ou [II.12] selon la localisation - en surface ou à l'intérieur du défaut- du site P tiré. Ainsi, si on choisit une valeur élevée (faible) de probabilité pour les transformations [II.11] ou [II.12] lorsque les sites P sont en surface (à l'intérieur du défaut) et une valeur de probabilité faible pour les transformations [II.13] et [II.14] (réactions électrochimiques localisées), on tend à modéliser une corrosion localisée avec formation de piqûres. Enfin, pour éviter le blocage des simulations, nous avons imposé que la dissolution chimique des sites P se fasse obligatoirement à partir des sites P voisins du défaut.

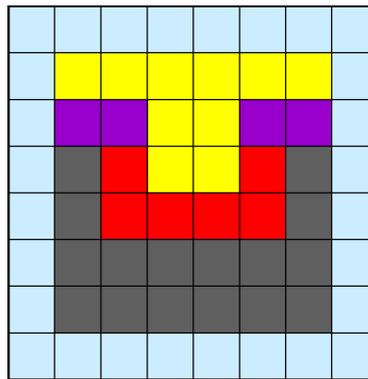


Figure II.17: Etat initial constitué d'un métal recouvert d'une couche de passivation présentant un défaut ponctuel.

Dans la suite de ce travail, les versions des programmes de simulation seront référencées par rapport à l'état initial du métal : programme 1, métal à l'état passivé - programme 2, métal recouvert avec une couche isolante présentant un défaut initial - programme 3, métal avec une couche de passivation présentant un défaut initial.

II.1.4. PARAMETRES ET DONNEES DE SIMULATION

Avant de lancer une simulation, il est nécessaire de choisir la taille du réseau bidimensionnel (appelée également taille de la boîte) et les valeurs des paramètres de simulation.

Les tailles des réseaux dans nos études sont généralement de 1500 sites sur 1500 sites pour les programmes 1 et 2 ou 1500 sites sur 2250 sites pour le programme 3. Ces tailles permettent, tout en gardant des temps de simulation acceptables, de faire fonctionner les programmes informatiques sur des ordinateurs classiques. A l'intérieur du réseau, chaque site est positionné par deux indices (i, j), i correspondant à la colonne et j à la ligne.

Le tableau II.1 répertorie les paramètres dont les valeurs sont à fixer avant de lancer une simulation. Les trois dernières colonnes de ce tableau précisent si ces paramètres sont actifs ou inactifs dans le programme utilisé.

Les paramètres inhérents au déroulement du programme informatique sont donnés en annexe A2.

Le choix des valeurs des différents paramètres est très important car il permet de favoriser certains processus par rapport à d'autres. Ainsi, si on fixe N_{dif} à des valeurs supérieures à 1, on admet que la diffusion est plus rapide que l'échange électronique et la réaction de dissolution. De même, donner une faible valeur à P_{RP} et P_{RE} par rapport à celle attribuée à P_{sse} revient à favoriser les réactions électrochimiques délocalisées par rapport aux réactions électrochimiques localisées.

La simulation s'arrête lorsque le front de corrosion atteint l'un des côtés de la boîte de simulation.

Le programme informatique donne accès à des données brutes à partir desquels sont calculés des paramètres qui caractérisent le métal corrodé. Les données brutes sont listées dans le tableau II.2; elles permettent de connaître, en fonction du nombre de pas de temps de simulation, le nombre de sites de chaque type.

Il convient de souligner que ces données brutes prennent en compte l'existence d'îlots métalliques constitués de sites solides de type M, R et/ou P qui sont détachés totalement de la pièce métallique principale. Les îlots sont créés lors de la dissolution chimique d'un site P ou de la dissolution électrochimique d'un site R comme le montre la figure II.18.

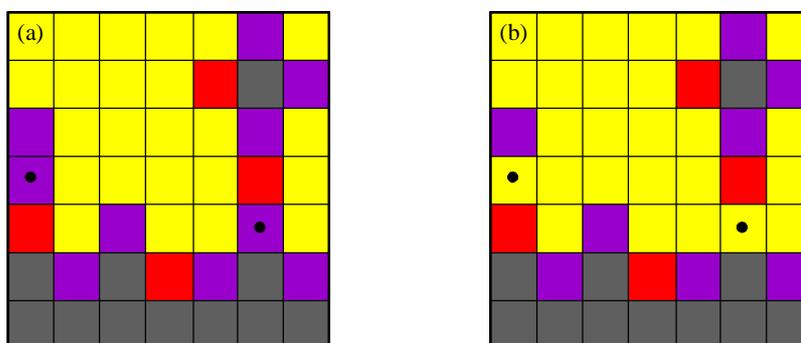


Figure II.18 : Création d'îlots métalliques dans le cas de la dissolution chimique de sites P (figure a) en sites solutions E (figure b).

Ces îlots sont isolés électroniquement de la pièce métallique principale; en conséquence, la réaction électrochimique délocalisée dans un îlot ne peut se produire qu'au niveau de deux sites R ou P connectés au sein du même îlot. Le programme permet d'obtenir le nombre d'îlots I en fonction du pas de temps de simulation.

Abréviations	Signification des paramètres	P ₁	P ₂	P ₃
N _{dif}	Nombre de pas de diffusion par pas de temps de simulation	X	X	X
Lx, Ly	Taille de la boîte	X	X	X
hM	Dernière ligne de métal, « délimite la hauteur de solution dans le programme 3 »			X
P _{PE}	Probabilité associée à la transformation [II.15] (modélisation de la dissolution chimique de la couche passivante)	X	X	X
P _{RP}	Probabilité associée à la transformation [II.14] (modélisation des réactions électrochimiques localisées en milieu basique ou neutre)	X	X	X
P _{RE}	Probabilité associée à la transformation [II.13] (modélisation des réactions électrochimiques localisées en milieu acide)	X	X	X
P _{sse}	Probabilité associée aux transformations [II.9] à [II.12] (modélisation des réactions électrochimiques délocalisées)	X	X	X
P _{left}	Probabilité associée à la transformation [II.15] pour des sites P à la surface du métal			X

Tableau II.1 : Liste des paramètres à fixer en début de simulation.

Le nombre de sites de type M, R ou P dans les îlots est accessible à partir de l'une des trois relations suivantes :

$$\text{Nombre de sites M dans les îlots : } N_{\text{îlots}}^M = N^M - N_{\text{bulk}}^M$$

$$\text{Nombre de sites R dans les îlots : } N_{\text{îlots}}^R = N^R - N_{\text{front}}^R$$

Nombre de sites P dans les îlots : $N_{ilots}^P = N^P - N_{front}^P$

Nombre de sites total dans les îlots : $N_{ilots} = N_{ilots}^M + N_{ilots}^R + N_{ilots}^P$

On peut alors calculer le nombre total de sites solides dans les îlots et ainsi en déduire leur taille moyenne γ à partir de la relation suivante :

$$\gamma = \frac{N_{ilots}^M + N_{ilots}^R + N_{ilots}^P}{I} \quad [II.19]$$

Abréviations	Signification des données
N_t	Nombre de pas de temps atteint en fin de simulation
t	temps de simulation
N^M	Nombre total de sites de type M
N_{bulk}^M	Nombre de sites de type M dans la pièce métallique principale
N^R	Nombre total de sites métalliques réactifs de type R
N_{front}^R	Nombre de sites métalliques réactifs R du front
N^P	Nombre total de sites de type P
N_{front}^P	Nombre de sites de type P du front
A	Nombre de sites solution de type acide A
B	Nombre de sites solution de type basique B
E	Nombre de sites solution de type E
W	Nombre de sites de la couche isolante de type polymère
I	Nombre total d'îlots
N_{apparu}^R	Nombre de sites métalliques réactifs R apparus au pas de temps considéré
$N_{passive}^P$	Nombre de sites passivés P au pas de temps considéré

Tableau II.2 : Données brutes obtenues en fin de simulation.

Le nombre de sites corrodés $N_{\text{corrodés}}$ est défini comme le nombre total de sites de type M, R ou P dissous ou détachés de la pièce métallique principale. Il est obtenu par différence entre le nombre total de sites solides à l'instant initial et le nombre total de sites solides de la pièce métallique principale à l'instant t. Le calcul est donné en annexe pour les trois programmes.

Dans le cas des programmes 2 et 3, le front de corrosion a généralement la forme d'un demi-cercle ce qui conduit au calcul d'un rayon équivalent R_{eq} à l'aide de la relation suivante :

$$R_{\text{eq}} = (2 * N_{\text{corrodés}} / \pi)^{1/2} \quad [\text{II.20}]$$

Dans le cas du programme 1, on définit une hauteur moyenne du front de corrosion H_{eq}

$$H_{\text{eq}} = Ly - N_{\text{corrodés}} / Lx \quad [\text{II.21}]$$

Nous calculons aussi une rugosité chimique, r, qui caractérise la morphologie du front de corrosion à l'aide d'une des relations suivantes:

$$\text{Programme 1 : } r = \frac{N_{\text{front}}^R + N_{\text{front}}^P}{Lx} \quad [\text{II.22}]$$

$$\text{Programme 2 : } r = \frac{N_{\text{front}}^R + N_{\text{front}}^P}{\pi * R_{\text{eq}}} \quad [\text{II.23}]$$

$$\text{Programme 3 : } r = \frac{N_{\text{front}}^R + N_{\text{front}}^P - Lx + 4}{\pi * R_{\text{eq}}} \quad [\text{II.24}]$$

Enfin on note n_A , n_B et n_E les compositions relatives de la solution en sites A, B et E respectivement. Par construction du programme, la solution reste toujours globalement neutre et par conséquent le nombre de sites de type A et B est identique.

II.2. CORROSION AVEC REACTIONS ELECTROCHIMIQUES LOCALISEES

Dans le paragraphe précédent, nous avons précisé que le modèle prenait en compte des transferts électroniques entre l'électrolyte et le métal qui se produisaient sur un même site (réactions électrochimiques localisées) ou sur des sites différents (réactions électrochimiques délocalisées) ainsi que des réactions de dissolution chimique. La modélisation est intéressante car, à l'inverse de

l'expérimentation, elle donne la possibilité de sélectionner certains processus afin d'étudier leur influence spécifique. Dans cette partie, nous avons choisi de ne prendre en compte que les réactions électrochimiques localisées et les réactions de dissolution chimique. Après avoir précisé les conditions de simulations, nous donnerons les résultats obtenus, puis nous montrerons que certains de ces résultats peuvent être retrouvés par le calcul.

II.2.1. CONDITIONS DE SIMULATIONS

Afin de désactiver les réactions électrochimiques délocalisées, la probabilité P_{sse} qui gouverne les transformations associées à ces réactions dans le modèle est fixée à 0 dans toutes les simulations. L'absence des transformations [II.9] à [II.12] se traduit par la non-production de sites A et B et le maintien de la solution, en tout point, dans son état initial sous forme de sites E.

La solution initiale étant supposée neutre dans ce travail, seules seront actives les transformations correspondant aux réactions électrochimiques localisées et à la réaction chimique dans ce milieu à savoir les transformations [II.14] et [II.15] avec les probabilités associées P_{RP} et P_{PE} . La transformation [II.13] ne se produit pas, quelle que soit la valeur de la probabilité P_{RE} qui lui est associée car elle nécessite un milieu acide.

Cette étude concernera donc l'influence des probabilités P_{RP} et P_{PE} sur la corrosion en partant de deux états initiaux du métal (un métal recouvert d'une couche isolante avec un défaut et un métal recouvert d'une couche passivante correspondant respectivement aux programmes 2 et 1), en prenant une taille de boîte de 1000*1000 sites et deux connectivités (4 ou 8). Après avoir étudié le cas particulier où les deux probabilités sont égales à 1, nous nous placerons dans le cas où P_{PE} est variable et P_{RP} égale à 1 puis dans celui où les deux probabilités sont variables.

II.2.2. RESULTATS

II.2.2.1. Cas avec les probabilités P_{RP} et P_{PE} égales à 1

Lorsque les probabilités sont fixées à 1, les transformations correspondant aux réactions électrochimiques localisées ou à la réaction chimique de dissolution ont lieu systématiquement lorsque le site est tiré et il est alors possible de préciser, à priori, les évolutions de front de corrosion au cours du temps. L'objectif de cette étude a été de valider que les évolutions de front de corrosion déduites des simulations étaient en accord avec les prévisions.

II.2.2.1.a. Cas du métal recouvert d'une couche isolante avec un défaut

L'état initial correspond à six sites métalliques réactifs R en contact avec l'électrolyte; les autres sites métalliques en position extrême sont recouverts de sites W qui les isolent de l'électrolyte. Au pas de temps t , les six sites ont subi la transformation correspondant à la réaction électrochimique localisée et sont devenus des sites de type P. Au pas de temps suivant ($2t$), tous les sites P créés subissent une transformation correspondant à une réaction de dissolution et ils deviennent des sites E. Cette dissolution met au contact de la solution les sites métalliques sous-jacents qui deviennent des sites de type R. La situation est alors analogue à celle de l'état initial et les deux étapes de transformations peuvent se produire à nouveau et, de manière continue, jusqu'à la disparition du métal. On peut donc prévoir à partir de ce raisonnement que la partie métallique corrodée doit avoir la forme d'un triangle ou d'un rectangle c'est-à-dire que le front de corrosion a la forme d'un V ou d'un U si la connectivité est égale à 4 ou 8 respectivement.

Les simulations réalisées confirment ces prévisions comme le montrent les photos présentées sur la figure II.19.

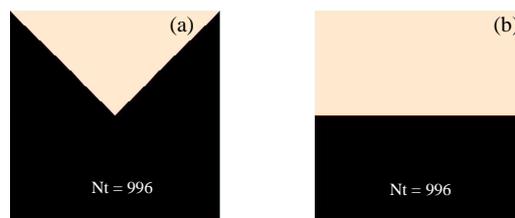


Figure II.19 : Photos du métal corrodé dans le cas d'une connectivité 4 (a) et 8 (b). Les couleurs noires et jaunes symbolisent le métal restant et l'électrolyte respectivement.

Ces simulations ne mettent pas en évidence la formation d'îlots détachés de la pièce métallique principale.

Le tableau II. 3 donne les expressions théoriques de la rugosité chimique et du rayon équivalent en répartissant les sites métalliques corrodés dans une surface équivalente à un demi-disque.

	Connectivité 4	Connectivité 8
Rugosité chimique (r)	$(2/\pi)^{1/2} \approx 0.79$	$(4/\pi)^{1/2} \approx 1.12$
Rayon équivalent ($R_{eq}(t)$)	$t/(2\pi)^{1/2}$	$t/(\pi)^{1/2}$

Tableau II.3 : Expressions théoriques de r et $R_{eq}(t)$ dans le cas d'une connectivité 4 et 8, avec P_{RP} et P_{PE} égales à 1.

On montre, à partir des simulations, que $R_{eq}(t)$ évolue linéairement avec le temps, quelle que soit la valeur de la connectivité, en accord avec les expressions théoriques (figure II.20). Les valeurs de la rugosité sont strictement constantes pour chacune des connectivités et sont de 0.8 et 1.1 respectivement pour une connectivité 4 et 8. Ces valeurs sont en accord avec celles calculées théoriquement du tableau II.3.

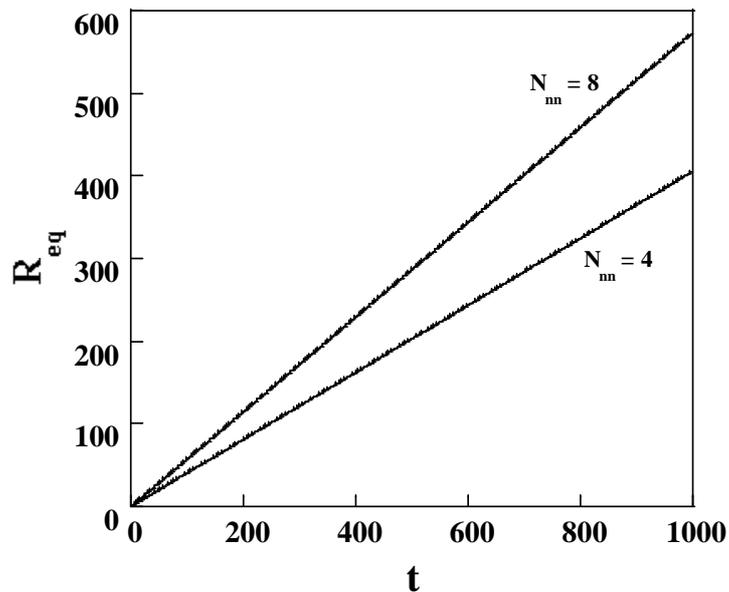


Figure II.20 : Variation du rayon équivalent en fonction du temps, dans le cas d'une connectivité 4 et 8, avec P_{RP} et P_{PE} égales à 1.

II.2.2.1.b. Cas du métal recouvert d'une couche passivante

Au temps initial, le métal est totalement recouvert d'une couche constituée de sites de type P. Au pas de temps t , tous ces sites ont subi la transformation correspondant à la réaction de dissolution et sont devenus des sites de type E. Cette dissolution met au contact de la solution des sites métalliques sous-jacents qui deviennent des sites de type R. Au pas de temps suivant ($2t$), tous les sites R créés subissent une transformation correspondant à la réaction électrochimique localisée et deviennent de sites P. La situation devient analogue à celle de l'état initial et les deux étapes de transformations peuvent se produire à nouveau et, de manière continue, jusqu'à la disparition du métal.

La corrosion s'effectue de manière parfaitement uniforme sur toute la surface du métal. On peut donc prévoir que la rugosité chimique reste toujours égale à 1 et que la hauteur du front de corrosion ($H_{eq}(t)$) obéit à la relation suivante :

$$H_{eq}(t) = 998 - t/2$$

[II.25]

dans laquelle 998, correspond à la position de la couche de sites P à t initial. Cette relation est identique pour les deux connectivités.

La figure II.21 montre que la hauteur du front de corrosion déduite des simulations suit bien une évolution linéaire avec le temps avec une pente, $-1/2$, identique à celle prévue. Les variations de la H_{eq} sont parfaitement superposables pour la connectivité 4 et 8.

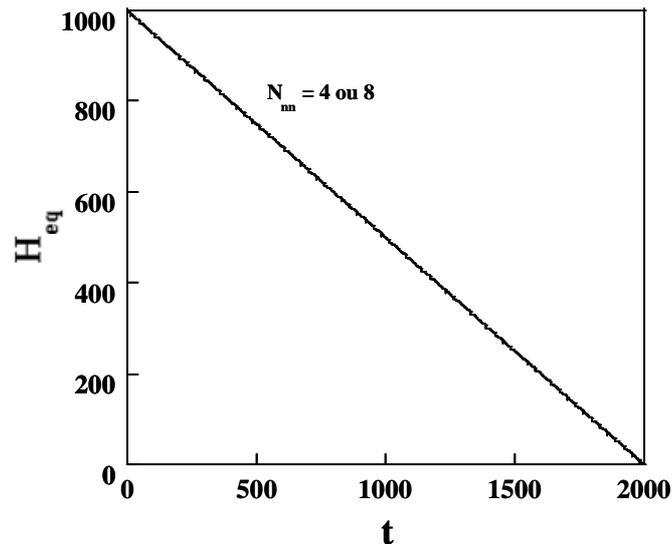


Figure II.21 : Variation de la hauteur équivalente en fonction du temps dans le cas d'une connectivité 4 et 8, avec P_{RP} et P_{PE} égales à 1.

En conclusion, les simulations obtenues avec les probabilités P_{RP} et P_{PE} égales à 1 correspondent à un cas extrême pour lequel toutes les propriétés peuvent être prévues analytiquement; nous avons montré un très bon accord entre les prévisions et les résultats de simulation ce qui valide le programme informatique.

II.2.2.2. Cas avec la probabilité P_{RP} égale à 1 et P_{PE} variable

Fixer la probabilité P_{RP} à 1 suppose que l'oxydation du métal s'accompagne obligatoirement de la formation d'une espèce oxydée précipitée sur le métal. Cette espèce oxydée peut être présente sur le métal pendant des temps plus ou moins longs c'est à dire qu'elle ne subit pas systématiquement au pas de temps suivant, une réaction chimique de dissolution. Cette notion de temps est transposable dans notre modèle sous forme de différentes valeurs données à la probabilité P_{PE} .

II.2.2.2.a. Cas du métal recouvert d'une couche isolante avec un défaut

La figure II.22 montre les photos obtenues pour différentes valeurs de P_{PE} .

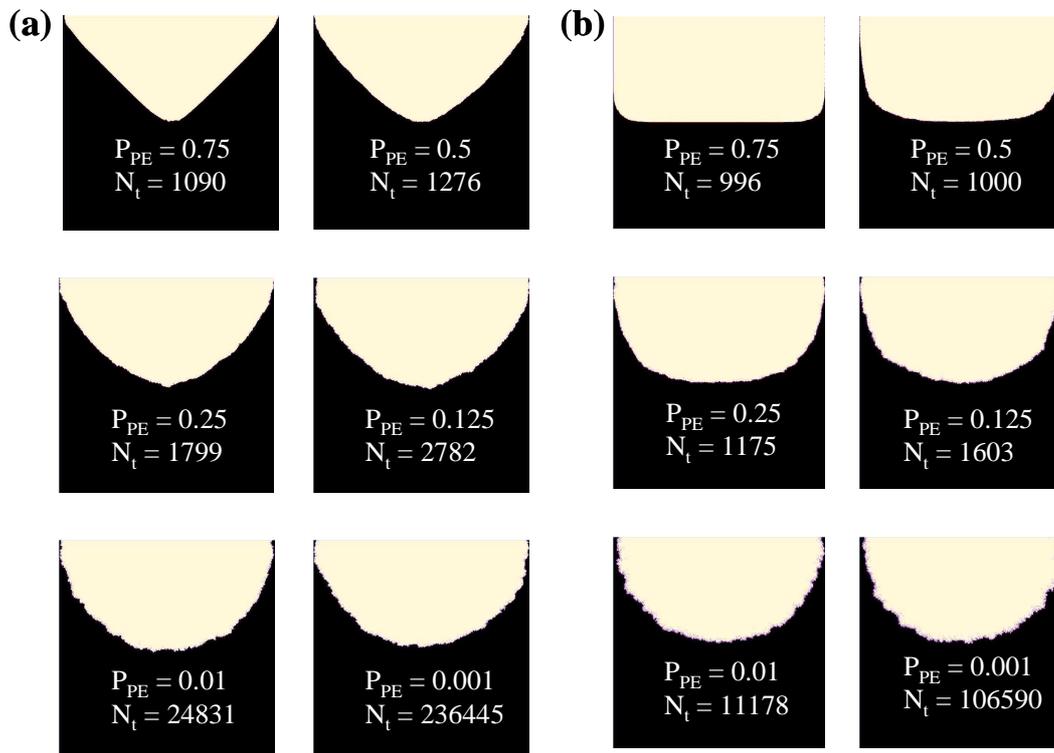


Figure II.22 : Photos obtenues avec la probabilité P_{RP} égale à 1 et différentes valeurs de la probabilité P_{PE} dans le cas d'une connectivité 4 (a) et 8 (b). Les couleurs noires et jaunes symbolisent le métal et la solution respectivement.

Le front de corrosion garde une forme en V (connectivité 4) ou en U (connectivité 8) tant que la probabilité P_{PE} reste supérieure à 0.5. Par contre, lorsqu'elle est inférieure à 0.5, le front de corrosion prend la forme d'un demi-cercle, quelle que soit la valeur de la connectivité. Cette forme en demi-cercle est justifiable à partir des conditions de simulations : les sites sont situés dans un environnement identique et subissent un tirage statistique ; lorsque la probabilité P_{PE} est faible la mémoire de l'état initial s'estompe rapidement et pour des raisons de symétrie le front de corrosion prend la forme d'un demi-cercle.

Les valeurs de N_t (temps final de simulation c'est à dire le temps où le front de corrosion atteint un des bords de la boîte) sont environ deux fois plus grandes dans le cas d'une connectivité 4. Ceci signifie que la vitesse de corrosion double pratiquement lorsque la connectivité double.

Un examen des photos à une échelle plus petite montre que la diminution de P_{PE} , au-delà de 0.125, conduit à une augmentation de la rugosité du front de corrosion et à une production d'îlots plus importante.

La figure II.23 présente les évolutions du rayon équivalent R_{eq} en fonction du temps de simulation pour différentes valeurs de la probabilité P_{PE} .

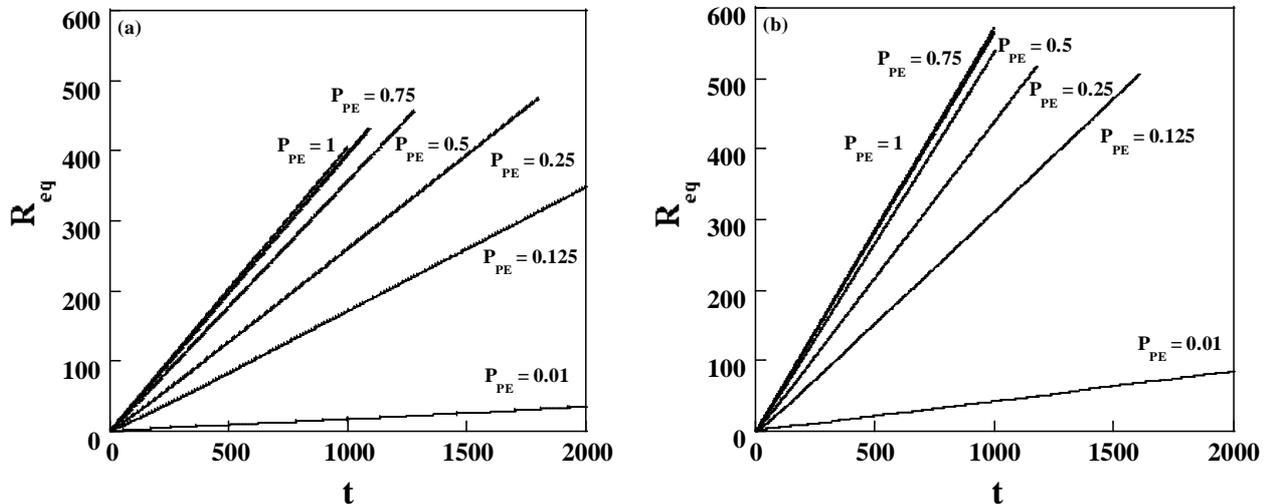


Figure II.23 : Evolutions du rayon équivalent R_{eq} en fonction du temps de simulation t avec la probabilité P_{RP} égale à 1 et différentes valeurs de la probabilité P_{PE} dans le cas d'une connectivité 4 (a) et 8 (b).

$R_{eq}(t)$ évolue linéairement avec le temps de simulation quelle que soit la valeur de la probabilité; la pente des droites est assimilable à une vitesse de corrosion. Cette vitesse de corrosion est d'autant plus grande que la valeur de P_{PE} est élevée.

Ce résultat s'explique simplement si on admet qu'il existe un lien entre la probabilité P_{PE} et la cinétique de la réaction de dissolution : plus cette probabilité est faible, plus la cinétique de dissolution est lente et plus le métal est à l'état passivé c'est à dire recouvert d'une couche de passivation (sites P) qui constitue une barrière entre le métal et l'électrolyte. Par contre, il n'existe pas un rapport simple entre $R_{eq}(t)$ et P_{PE} ; une analyse plus détaillée des données sera nécessaire (cf. paragraphe II.2.3.)

Nous avons choisi de nous intéresser au rapport $N^R(t)/N^P(t)$ - nombre de sites de type R sur - nombre de sites de type P, car il rend compte à la fois de la composition du front mais aussi de la composition des îlots. Les données extraites des simulations montrent que ce rapport devient très rapidement indépendant du temps, quelles que soient les valeurs prises pour P_{PE} et pour la connectivité. La composition relative en sites R et P est alors constante et la corrosion atteint ainsi un régime stationnaire. La valeur du rapport $N^R(t)/N^P(t)$ est alors très proche de celle de la probabilité P_{PE} (cf tableau II.4).

Les sites de type R et P appartiennent à la pièce métallique principale mais aussi aux îlots détachés de la pièce principale. Le rapport $N^R(t)/N^P(t)$ est décomposable, si on prend en compte cette formation d'îlots de la manière suivante:

$$\frac{N^R(t)}{N^P(t)} = \frac{N_{front}^R(t)}{N_{front}^P(t)} \left[\frac{1 + (N_{ilots}^R(t)/N_{front}^R(t))}{1 + (N_{ilots}^P(t)/N_{front}^P(t))} \right] \quad [II.26]$$

La figure II.24 présente les évolutions du nombre de sites R du front N_{front}^R en fonction du nombre de sites P du front N_{front}^P obtenues à partir des simulations; elle montre une relation linéaire entre les nombres de sites R et P du front de la pièce métallique principale, pour toutes les conditions de simulations.

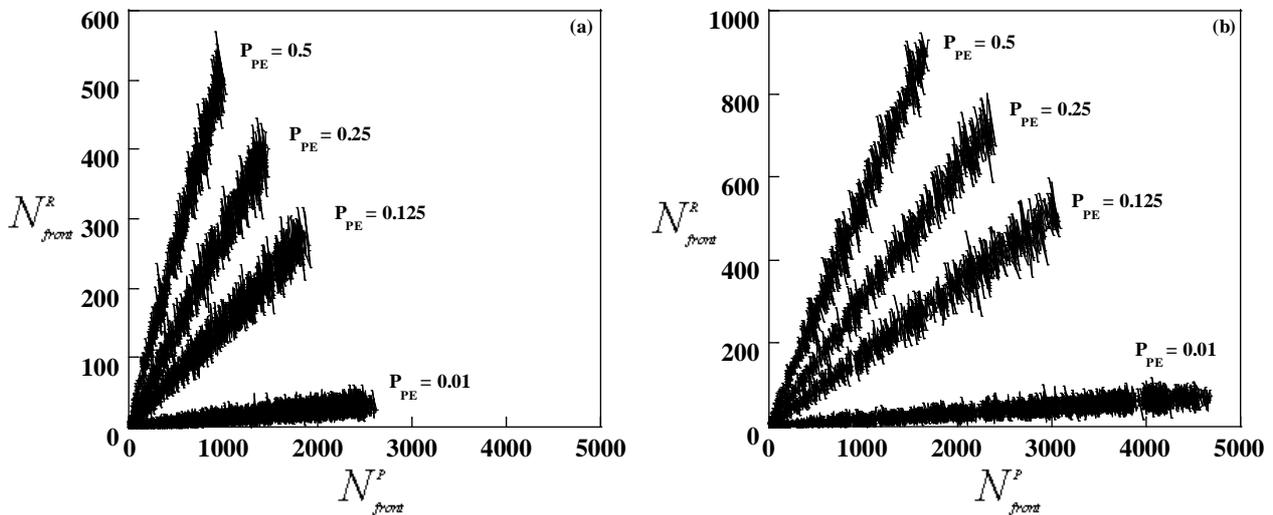


Figure II.24 : Evolutions du nombre de sites R du front en fonction du nombre de sites P du front avec la probabilité P_{RP} égale à 1 et différentes valeurs de la probabilité P_{PE} , dans le cas d'une connectivité 4 (a) et 8 (b).

Le tableau II.4 donne les valeurs des rapports $N^R(t)/N^P(t)$, et $N_{front}^R(t)/N_{front}^P(t)$ et de la rugosité obtenus à partir des simulations pour différentes valeurs de la probabilité P_{PE} et dans le cas des deux connectivités, lorsque la corrosion a atteint un régime stationnaire.

Les rapports de $N^R(t)/N^P(t)$ sont toujours très proches de la valeur de la probabilité P_{PE} . Par contre, les rapports $N_{front}^R(t)/N_{front}^P(t)$ sont systématiquement plus élevés que la probabilité P_{PE} en particulier lorsque sa valeur est faible. Cet écart est vraisemblablement lié à un détachement d'îlots comme nous le montrerons ultérieurement dans la discussion (cf. II.2.3). La différence entre les valeurs des

rappports $N^R(t)/N^P(t)$ et $N^R_{front}(t)/N^P_{front}(t)$ suggère qu'il doit exister une légère différence entre la composition du front et celle des îlots.

N_{nn}	4	4	4	4	4	4	8	8	8	8	8	8	8
P_{PE}	5.00×10^{-4}	5.00×10^{-3}	1.00×10^{-2}	1.25×10^{-1}	2.50×10^{-1}	5.00×10^{-1}	5.00×10^{-4}	1.00×10^{-3}	5.00×10^{-3}	1.00×10^{-2}	1.25×10^{-1}	2.50×10^{-1}	5.00×10^{-1}
r	1.67	1.64	1.63	1.38	1.24	1.04	2.97	2.99	2.93	2.91	2.21	1.88	1.52
$\frac{N^R_{front}}{N^P_{front}}$	6.36×10^{-4}	6.28×10^{-3}	1.26×10^{-2}	1.46×10^{-1}	2.75×10^{-1}	5.18×10^{-1}	7.73×10^{-4}	1.55×10^{-3}	8.16×10^{-3}	1.56×10^{-2}	1.70×10^{-1}	3.08×10^{-1}	5.45×10^{-1}
$\frac{N^R}{N^P}$	5.04×10^{-4}	4.98×10^{-3}	1.01×10^{-2}	1.26×10^{-1}	2.51×10^{-1}	5.01×10^{-1}	4.95×10^{-4}	0.99×10^{-3}	5.26×10^{-3}	1.01×10^{-2}	1.26×10^{-1}	2.51×10^{-1}	5.00×10^{-1}

Tableau II.4 : Rappports $N^R(t)/N^P(t)$, et $N^R_{front}(t)/N^P_{front}(t)$ et rugosité à l'état stationnaire pour différentes valeurs de la probabilité P_{PE} dans le cas des connectivités 4 et 8, avec une configuration initiale du métal correspondant à celle de la figure II.16.

La figure II.25 présente les évolutions de la rugosité chimique en fonction du temps pour différentes valeurs de probabilité P_{PE} .

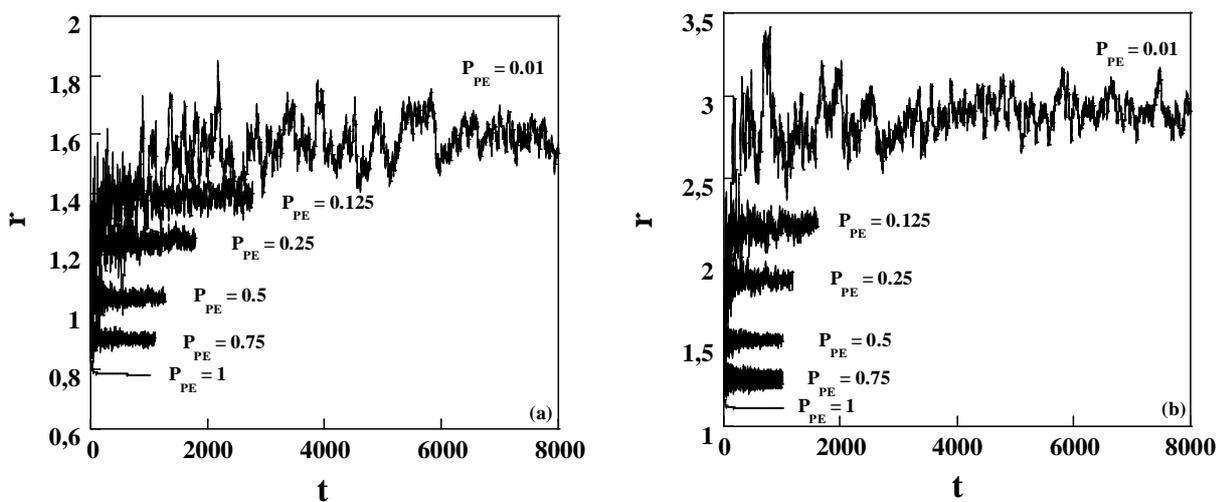


Figure II.25 : Evolutions de la rugosité chimique r en fonction du temps de simulation t avec la probabilité P_{RP} égale à 1 et différentes valeurs de P_{PE} , dans le cas d'une connectivité 4 (a) et 8 (b).

La rugosité chimique prend une valeur constante lorsque le régime stationnaire est atteint. Cette valeur limite est d'autant plus élevée que la probabilité P_{PE} est faible à condition que cette dernière reste supérieure à 0.01. Au-delà de ce seuil, la rugosité chimique atteint une valeur limite maximale de 1.7 dans le cas de la connectivité 4 et de 3 dans le cas de la connectivité 8.

L'augmentation de la valeur limite de la rugosité avec la baisse de la probabilité P_{PE} est justifiable simplement à l'aide de la figure II.26.

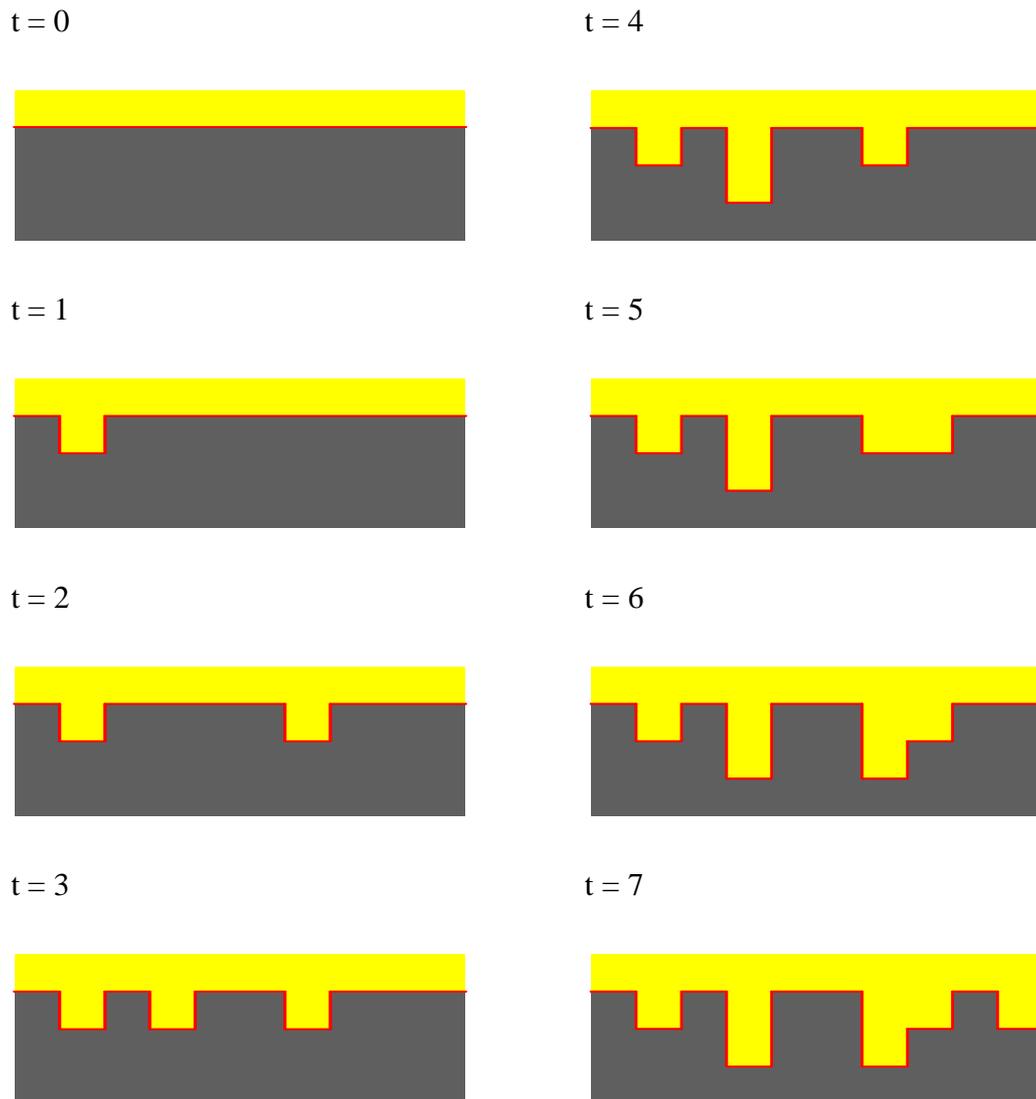


Figure II.26 : Evolutions de la rugosité du front pour une faible valeur de la probabilité P_{PE} pour différents pas de temps t . Le front est représenté en rouge, les sites solides en gris et les sites solutions en jaune.

Pour les faibles valeurs de P_{PE} , la probabilité de dissoudre un site P est faible et en moyenne, la distance entre deux sites P dissous est grande; la dissolution conduit donc plutôt à deux cavités séparées, ce qui a pour conséquence d'augmenter la rugosité de surface. Au contraire, pour les valeurs de P_{PE} proches de un, la probabilité de dissoudre un site P est grande et les cavités formées par deux sites P adjacents fusionnent avec une tendance au détachement des sites P ligne par ligne. Il est par contre plus difficile, de justifier la valeur maximale limite de r à partir d'arguments simples.

Quand la rugosité est élevée, le front de corrosion est irrégulier; il présente localement des péninsules et des cavités profondes. Si les péninsules sont liées à la pièce métallique principale par un seul site de type P, la dissolution de ce site provoque une déconnexion d'une partie du métal du front et la formation d'un îlot dans la solution (figure II.18). Les sites des îlots et du front de corrosion principal subissent les mêmes transformations mais de manière indépendante.

La figure II.27 présente les évolutions du nombre d'îlots $I(t)$ en fonction du rayon $R_{eq}(t)$ pour différentes valeurs de la probabilité P_{PE} .

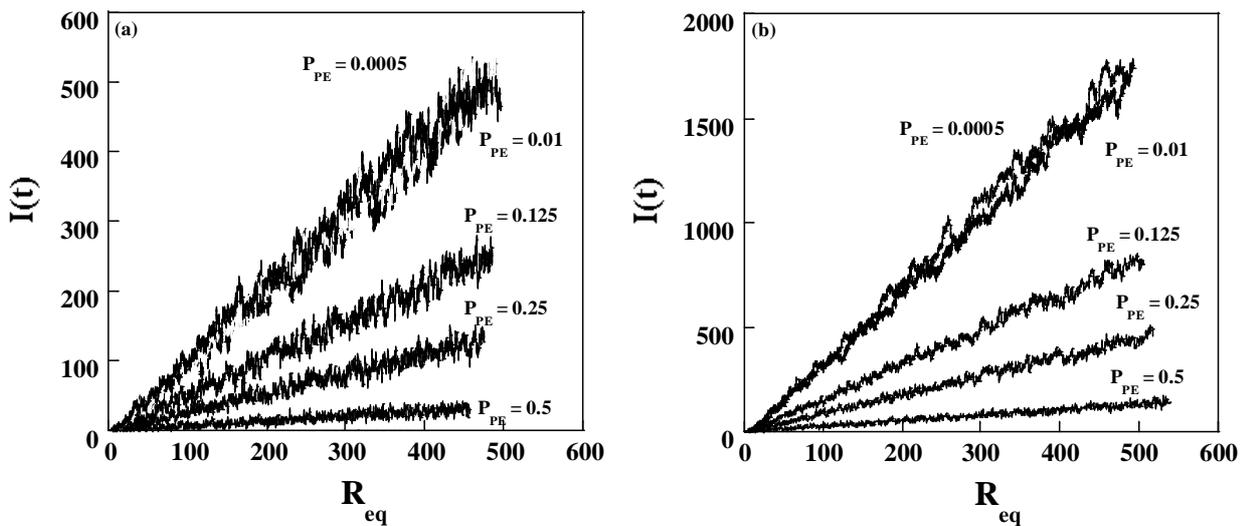


Figure II.27 : Evolutions du nombre d'îlots $I(t)$ en fonction du rayon équivalent R_{eq} avec la probabilité P_{RP} égale à 1 et différentes valeurs de P_{PE} , dans le cas d'une connectivité 4 (a) et 8 (b).

Le nombre d'îlots évolue linéairement avec le rayon équivalent pour une valeur de P_{PE} donnée ; il reste donc identique par unité de surface (πR_{eq}) au cours du processus de corrosion. Les îlots sont en général constitués en moyenne d'un ou deux sites, essentiellement de type P.

A R_{eq} identique, la production d'îlots est d'autant plus importante que la valeur de la probabilité P_{PE}

est faible. Par contre, lorsque cette valeur devient inférieure à 0.01, la production d'îlots devient indépendante de la valeur de P_{PE} .

II.2.2.2.b. Cas du métal recouvert d'une couche passivante

Les simulations effectuées à partir de cet état initial conduisent à des évolutions des grandeurs extensives (nombre total de sites corrodés, nombre de sites R et P du front, nombre d'îlots) et des grandeurs intensives (rugosité chimique r , composition du front et des îlots) caractéristiques du système, semblables à celles obtenues à partir d'un métal recouvert d'une couche isolante avec un défaut. Cette similitude est d'autant plus remarquable que selon l'état initial choisi pour le métal, le front de corrosion n'a pas la même forme initiale et subit une évolution différente. Avec l'état initial choisi ici, le front de corrosion correspond à toute la surface supérieure et il se déplace jusqu'à ce que la corrosion soit totale et atteigne la surface inférieure de la boîte. Dans l'étude précédente, le front de corrosion était confiné au départ par le défaut et était limité par la largeur de la boîte.

Nous avons regroupé les principales données de simulation dans le tableau II.5.

N_{nn}	4	4	4	4	4	4	4	8	8	8	8	8	8
P_{PE}	5.00×10^{-4}	1.00×10^{-3}	5.00×10^{-3}	1.00×10^{-2}	2.50×10^{-1}	5.00×10^{-1}	7.50×10^{-1}	5.00×10^{-4}	1.00×10^{-3}	1.00×10^{-2}	2.50×10^{-1}	5.00×10^{-1}	7.50×10^{-1}
r	1.69	1.70	1.68	1.66	1.30	1.15	1.06	3.00	3.01	2.91	1.82	1.42	1.16
$\frac{N_{front}^R}{N_{front}^P}$	6.27×10^{-4}	1.24×10^{-4}	6.47×10^{-3}	1.26×10^{-2}	2.75×10^{-1}	5.15×10^{-1}	7.52×10^{-1}	8.03×10^{-4}	1.57×10^{-3}	1.56×10^{-2}	3.08×10^{-1}	5.42×10^{-1}	7.59×10^{-1}
$\frac{N^R}{N^P}$	4.94×10^{-4}	9.81×10^{-4}	5.11×10^{-3}	1.00×10^{-2}	2.50×10^{-1}	4.99×10^{-1}	7.49×10^{-1}	5.10×10^{-4}	9.94×10^{-4}	1.00×10^{-2}	2.50×10^{-1}	5.00×10^{-1}	7.50×10^{-1}

Tableau II.5 : Rapports $N^R(t)/N^P(t)$, et $N_{front}^R(t)/N_{front}^P(t)$ et rugosité à l'état stationnaire pour différentes valeurs de la probabilité P_{PE} dans le cas des connectivités 4 et 8, avec une configuration initiale du métal correspondant à celle de la figure II.15.

La rugosité chimique atteint une valeur maximale limite de 1.7 dans le cas de la connectivité 4 et de 3 dans le cas de la connectivité 8 et le rapport $N^R(t)/N^P(t)$ est du même ordre de grandeur que la probabilité P_{PE} .

II.2.2.3. Cas avec les deux probabilités P_{RP} et P_{PE} variables

La similitude des résultats obtenus en partant de deux états initiaux différents du métal nous a conduit à ne présenter qu'une partie de l'étude; nous avons fait le choix de ne présenter que les résultats correspondant à un métal recouvert d'une couche protectrice isolante avec un défaut.

La variation des deux probabilités P_{RP} et P_{PE} ne modifie pas fondamentalement les évolutions qualitatives des grandeurs caractéristiques du système; un régime stationnaire est toujours obtenu. Les valeurs obtenues à cet état stationnaire sont regroupées dans le tableau II.6.

N_{nn}	4	4	4	4	4	8	8	8	8	8	8	8	8	
P_{RP}	1.00×10^{-2}	1.00×10^{-1}	2.50×10^{-1}	1.00×10^{-1}	1.00×10^{-2}	1.00×10^{-2}	1.00×10^{-1}	1.00×10^{-1}	1.00×10^{-1}	1.00×10^{-1}	2.50×10^{-1}	1.00×10^{-2}	1.00×10^{-1}	1.00×10^{-2}
P_{PE}	1.00×10^{-1}	1.00×10^{-1}	1.00×10^{-1}	2.50×10^{-1}	1.00×10^{-2}	1.00×10^{-1}	1.00×10^{-2}	1.00×10^{-1}	2.50×10^{-1}	1.00×10^{-1}	1.00×10^{-2}	1.00×10^{-3}	1.00×10^{-3}	
r	1.52	1.31	1.32	1.33	1.34	2.54	2.57	2.13	2.13	2.13	2.23	2.90	2.58	
$\frac{N_{front}^R}{N_{front}^P}$	101.1 0×10^{-1}	10.80 $\times 10^{-1}$	4.50 $\times 10^{-1}$	26.10 $\times 10^{-1}$	11.00 $\times 10^{-1}$	104.0 0×10^{-1}	1.50 $\times 10^{-1}$	12.20 $\times 10^{-1}$	5.20 $\times 10^{-1}$	27.7 $\times 10^{-1}$	12.40 $\times 10^{-1}$	964.00 $\times 10^{-1}$	15.00 $\times 10^{-2}$	
$\frac{N^R}{N^P}$	99.10 $\times 10^{-1}$	10.00 $\times 10^{-1}$	4.00 $\times 10^{-1}$	24.90 $\times 10^{-1}$	10.10 $\times 10^{-1}$	99.50 $\times 10^{-1}$	1.00 $\times 10^{-1}$	10.10 $\times 10^{-1}$	4.00 $\times 10^{-1}$	24.90 $\times 10^{-1}$	10.00 $\times 10^{-1}$	976.00 $\times 10^{-1}$	10.00 $\times 10^{-2}$	

Tableau II.6 : Rapports $N^R(t)/N^P(t)$, et $N_{front}^R(t)/N_{front}^P(t)$ et rugosité à l'état stationnaire pour différentes valeurs des probabilités P_{PE} et P_{RP} dans le cas des connectivités 4 et 8, avec une configuration initiale du métal correspondant à celle de la figure II.16.

Les rapports $N^R(t)/N^P(t)$ et $N_{front}^R(t)/N_{front}^P(t)$ sont du même ordre de grandeur que le rapport des probabilités P_{PE}/P_{RP} quelle que soit la connectivité La rugosité chimique r atteint toujours des valeurs maximales limites identiques à celles obtenues lorsque la probabilité P_{RP} était égale à 1 à savoir 1.7 et 3 pour les connectivités 4 et 8.

II.2.3. ANALYSES THEORIQUES DES DONNEES

Après avoir présenté les données de simulations dans le paragraphe II.2.2, nous allons maintenant les analyser par une approche théorique de type cinétique chimique afin de mieux extraire l'ensemble des informations apportées par la modélisation.

II.2.3.1. Régime stationnaire et caractéristiques du front

Les analyses qualitatives des simulations montrent l'établissement d'un régime stationnaire pour lequel les rapports $N^R(t)/N^P(t)$ et $N^R_{front}(t)/N^P_{front}(t)$ gardent une valeur constante au cours du temps. Analysons tout d'abord le rapport $N^R(t)/N^P(t)$ en utilisant une théorie de champ moyen dans laquelle on suppose qu'en moyenne tous les sites sont considérés comme équivalents et qu'il n'existe pas de corrélation entre deux sites. A partir des transformations [II.14] et [II.15], on décrit l'évolution du nombre de sites R et P entre t et t+ δt , à l'aide des deux équations différentielles suivantes :

$$\frac{dN^R(t)}{dt} = qP_{PE}N^P(t) - P_{RP}N^R(t) \quad [II.27]$$

$$\frac{dN^P(t)}{dt} = P_{RP}N^R(t) - P_{PE}N^P(t) \quad [II.28]$$

Le premier terme prend en compte la formation de ces sites, le second leur disparition. L'équation [II.27] introduit la variable q qui représente le nombre moyen de sites réactifs R mis à jour quand un site P est dissous. Le taux de renouvellement des sites réactifs R est assimilé au produit q x P_{PE} car dans une théorie de champ moyen, comme nous l'avons déjà noté ci-dessus, nous négligeons la corrélation entre la dissolution du site P et son voisinage.

Les équations précédentes peuvent être réarrangées sous les formes suivantes :

$$\frac{1}{N^R(t)} \frac{dN^R(t)}{dt} = -P_{RP} + q \frac{P_{PE}N^P(t)}{N^R(t)} \quad [II.29]$$

et

$$\frac{1}{N^R(t)} \frac{dN^P(t)}{dt} = P_{RP} - \frac{P_{PE}N^P(t)}{N^R(t)} \quad [II.30]$$

En régime stationnaire, les pentes $dN^P(t)/dt$ et $dN^R(t)/dt$ sont constantes et donc les premiers membres des équations tendent vers zéro comme $1/N^P(t)$ ou $1/N^R(t)$; ainsi pour des temps importants, les valeurs du rapport $N^R(t)/N^P(t)$ sont constantes. A partir de l'équation [II.30] nous déduisons que $N^R(t)/N^P(t)$ est égal à P_{PE}/P_{RP} ou à P_{PE} si P_{RP} est égale à 1. Nous retrouvons donc par le calcul, les conclusions tirées des simulations. Pour rendre compatibles les équations [II.29], et [II.30], il faut que q soit égal à 1. Cela signifie en moyenne que, lorsqu'un site P se dissout, un seul site réactif R est mis à jour.

Afin de valider q est égal à 1, nous avons extrait à partir du programme informatique, pour chaque valeur de temps, les valeurs du nombre total de sites P dissous et du nombre total de sites réactifs R mis à jour par cette dissolution pour les simulations que nous avons réalisées. Le rapport entre le

nombre de sites P dissous et le nombre de sites réactifs R mis à jour représente la valeur moyenne de q à l'instant t considéré notée $\langle q \rangle$.

La figure II.28 présente les évolutions de $\langle q \rangle$ au cours du temps pour une simulation réalisée avec la probabilité P_{PE} égale à 0.005.

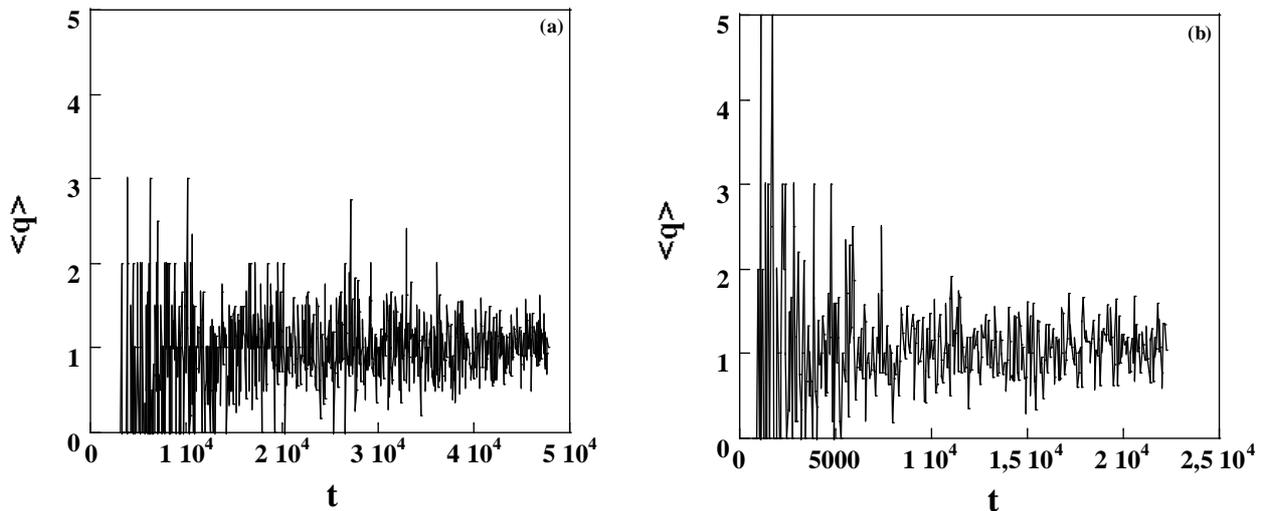


Figure II.28 : Valeurs moyennées $\langle q \rangle$ du nombre de sites réactifs R produits dans la dissolution d'un site P avec P_{RP} égale à 1 et P_{PE} égale à 0.005.

Les valeurs moyennées $\langle q \rangle$ de q sont très différentes de 1 pour les temps faibles mais elles se stabilisent autour de 1 pour les temps longs, confirmant ainsi notre résultat théorique. Ce résultat est d'autant plus remarquable que pour cette valeur de P_{PE} , le front de corrosion est rugueux.

La disparition de matériau de la pièce métallique principale se fait par la dissolution de sites P, et elle est amplifiée par la production d'îlots via la dissolution de sites P liés à des péninsules. On note $\alpha \cdot N_{front}^P(t)$, le nombre de sites P qui servent de liaison entre une péninsule et la pièce métallique principale et $(1-\alpha) \cdot N_{front}^P(t)$, le nombre de sites P du front non connectés à une péninsule. Quand ces sites subissent la réaction chimique de dissolution, ils deviennent des sites E avec détachement de la péninsule qui devient un îlot composé de γ sites.

Nous rappelons que γ est le nombre de sites moyen dans les îlots. La composition relative des sites solides R, P et M dans la péninsule ou dans les îlots sera notée respectivement γ_R , γ_P et γ_M . Lorsque le régime stationnaire est atteint la composition relative du front devient constante; les valeurs de α et de γ sont alors indépendantes du temps car elles sont directement liées aux sites P du front et aux sites P et R respectivement.

Le nombre total de sites de type R sur le front N_{front}^R varie avec le temps selon :

$$\frac{dN_{front}^R(t)}{dt} = -P_{RP} N_{front}^R(t) + N_{front}^P(t) P_{PE} [q_f - \alpha \gamma_R] \quad [II.31]$$

avec :

$P_{RP} \cdot N_{front}^R(t)$, le nombre de sites R disparus du front entre t et t+ δt par la transformation [II.14]

$P_{PE} \cdot N_{front}^P(t) \cdot q_f$, le nombre de sites R mis à jour à cause de la dissolution des sites P du front entre l'instant t et t+ δt

$P_{PE} \cdot N_{front}^P(t) \cdot \alpha \gamma_R$, le nombre de sites R présents dans les péninsules qui se détachent du front entre l'instant t et t+ δt

Parallèlement, le nombre total de sites P localisés sur le front varie avec le temps selon :

$$\frac{dN_{front}^P(t)}{dt} = P_{RP} N_{front}^R(t) - N_{front}^P(t) P_{PE} [1 + \alpha \gamma_P] \quad [II.32]$$

avec :

$P_{RP} \cdot N_{front}^R(t)$, le nombre de sites P apparus sur le front entre t et t+ δt par la transformation [II.14]

$P_{PE} \cdot N_{front}^P(t)$, le nombre de sites P disparus du front par dissolution (transformation [II.15]) entre l'instant t et t+ δt

$P_{PE} \cdot N_{front}^P(t) \cdot \alpha \gamma_P$, le nombre de sites P présents dans les péninsules qui se détachent du front entre l'instant t et t+ δt

En reprenant les arguments déjà utilisés pour les équations [II.29] et [II.30], lorsque l'état stationnaire est établi, les équations [II.31] et [II.32] conduisent à :

$$\frac{N_{front}^R(t)}{N_{front}^P(t)} = \frac{P_{PE}}{P_{RP}} [q_f - \alpha \gamma_R] \quad [II.33]$$

et

$$\frac{N_{front}^R(t)}{N_{front}^P(t)} = \frac{P_{PE}}{P_{RP}} [1 + \alpha \gamma_P] \quad [II.34]$$

$$D'où q_f = [1 + \alpha \gamma [\gamma_R + \gamma_P]] \quad [II.35]$$

Pour évaluer le rapport $N_{front}^R(t)/N_{front}^P(t)$, on fait deux hypothèses. La première consiste à poser, à partir de la taille moyenne des îlots (1 à 2 sites) trouvée expérimentalement que γ_M est négligeable devant γ_R et γ_P . Il est en effet peu probable que des sites de type M existent dans les îlots dans la mesure où ils ne doivent pas être en contact avec l'électrolyte. La seconde revient à admettre que la péninsule et le front ont des compositions moyennes proches car ils ont une origine commune.

Ces deux hypothèses conduisent à simplifier les expressions de γ_R et γ_P de la manière suivante :

$$\gamma_R = \frac{N_{front}^R(t)}{N_{front}^R(t) + N_{front}^P(t)} \quad [II.36]$$

$$\gamma_P = \frac{N_{front}^P(t)}{N_{front}^R(t) + N_{front}^P(t)} \quad [II.37]$$

La somme $\gamma_R + \gamma_P$ est égale à 1.

La relation [II.35] se réduit donc à :

$$q_f = 1 + \alpha\gamma \quad [II.38]$$

A partir de la relation [II.37] on obtient la relation suivante :

$$\frac{1}{\gamma_P} = 1 + \frac{N_{front}^R(t)}{N_{front}^P(t)} \quad [II.39]$$

En combinant les équations [II.34] et [II.39] on obtient l'équation quadratique donnant le rapport $N_{front}^R(t)/N_{front}^P(t)$:

$$\left[\frac{N_{front}^R(t)}{N_{front}^P(t)} \right]^2 + \left[\frac{N_{front}^R(t)}{N_{front}^P(t)} \right] \left[1 - \frac{P_{PE}}{P_{RP}} \right] - \frac{P_{PE}}{P_{RP}} [1 + \alpha\gamma] = 0 \quad [II.40]$$

dont la solution est :

$$\frac{N_{front}^R(t)}{N_{front}^P(t)} = \frac{1}{2} \left[\left[\left(1 + \frac{P_{PE}}{P_{RP}} \right)^2 + 4\alpha\gamma \frac{P_{PE}}{P_{RP}} \right]^{1/2} + \frac{P_{PE}}{P_{RP}} - 1 \right] \quad [II.41]$$

Pour calculer le rapport $N_{front}^R(t)/N_{front}^P(t)$, il faut connaître les valeurs de γ et de α . γ est accessible à partir des données de simulation. α nécessite d'étudier l'évolution des îlots au cours d'un pas de temps.

II.2.3.2. Caractérisation des îlots

A l'instant t , le nombre total de sites dans les îlots est égal à :

$$N_{ilots}(t) = N_{ilots}^R(t) + N_{ilots}^P(t) + N_{ilots}^M(t) \quad [II.42]$$

où $N_{ilots}^M(t)$ est le nombre total de sites M contenus dans les îlots, $N_{ilots}^P(t)$ le nombre total de sites P contenus dans les îlots et $N_{ilots}^R(t)$ le nombre total de sites R contenus dans les îlots. $N_{ilots}^M(t)$ est négligeable car nous avons posé l'hypothèse un peu plus haut que γ_M est négligeable devant γ_R et γ_P .

A un pas de temps donné noté t , le nombre d'îlots créés est égal à $P_{PE} \cdot \alpha \cdot N_{front}^P(t)$ et le nombre de sites du front partant dans les îlots $N_{ilots}(t)$ est égal à $\gamma \cdot P_{PE} \cdot \alpha \cdot N_{front}^P(t)$. Durant ce même pas de temps, certains sites R des îlots subissent une réaction électrochimique localisée et sont transformés en sites P; parallèlement, certains sites P des îlots subissent la réaction chimique de dissolution et sont transformés en sites E. Le nombre total d'îlots créés $I(t)$ n'est pas affecté par ces deux transformations. Par contre, la dissolution des sites P conduit à une diminution du nombre de sites dans les îlots d'une quantité $P_{PE} \cdot N_{ilots}^P(t)$, que l'on peut exprimer de la manière suivante :

$$P_{PE} N_{ilots}^P(t) = P_{PE} N_{ilots}(t) \frac{N_{ilots}^P(t)}{N_{ilots}^R(t) + N_{ilots}^P(t)} \quad [II.43]$$

Si on admet que les îlots et le système global ont une composition relative en sites P voisine, on obtient alors, en passant par la relation inverse, l'égalité suivante :

$$\frac{N_{ilots}^P(t)}{N_{ilots}^P(t) + N_{ilots}^R(t)} = \frac{N^P(t)}{N^P(t) + N^R(t)} = \frac{P_{RP}}{P_{RP} + P_{PE}} \quad [II.44]$$

La relation [II.43] peut alors s'écrire :

$$P_{PE} N_{ilots}^P(t) = P_{PE} N_{ilots}(t) \frac{P_{RP}}{P_{RP} + P_{PE}} \quad [II.45]$$

La variation du nombre de sites dans les îlots est donnée par :

$$\frac{dN_{ilots}(t)}{dt} = \gamma \cdot P_{PE} \cdot \alpha \cdot N_{front}^P(t) - P_{PE} N_{ilots}(t) \frac{P_{RP}}{P_{RP} + P_{PE}} \quad [II.46]$$

Le premier terme correspond au nombre de sites issus des îlots créés à l'instant t et le second au nombre de sites dans les îlots perdus par la dissolution de sites P.

On peut déduire de l'équation [II.46] l'évolution du nombre d'îlots, noté I(t), car

$$I(t) = \frac{N_{ilots}(t)}{\gamma} \quad [II.47]$$

Le nombre d'îlots est une fonction linéaire de t (cf. figure II.27). On en déduit donc que :

$$\frac{dI(t)}{dt} = P_{PE} \cdot \alpha \cdot N_{front}^P(t) - P_{PE} \cdot I(t) \frac{P_{RP}}{P_{RP} + P_{PE}} \quad [II.48]$$

En régime stationnaire, l'équation [II.48] conduit à :

$$\alpha = \left[\frac{P_{RP}}{P_{RP} + P_{PE}} \right] \cdot \frac{I(t)}{N_{front}^P(t)} \quad [II.49]$$

Cette relation nous permet de calculer α , la fraction moyenne de sites P conduisant à la formation d'îlots en utilisant les valeurs I(t) et $N_{front}^P(t)$ extraites des simulations. Les calculs de α sont regroupés dans les tableaux du paragraphe II.2.3.4.

II.2.3.3. Taux effectif de corrosion

$R_{eq}(t)$ évolue linéairement avec le temps t lorsque le système atteint un état stationnaire.

Nous avons admis que la pente des droites est équivalente à une vitesse de corrosion calculable à partir de la relation [II.20]. On obtient alors l'expression suivante:

$$\frac{dN_{corrodes}(t)}{dt} = \pi \cdot R_{eq}(t) \frac{dR_{eq}(t)}{dt} = P_{PE} \left[(1 - \alpha) N_{front}^P(t) + \alpha \cdot N_{front}^P(t) + \alpha \cdot \gamma \cdot N_{front}^P(t) \right] \quad [II.50]$$

$\frac{dN_{corrodes}(t)}{dt}$ équivaut à la somme des sites P dissous et des sites solides (P, R et M) intégrés dans les îlots lors de leur formation dont les trois termes correspondent respectivement à :

$P_{PE} \cdot (1 - \alpha) \cdot N_{front}^P(t)$, nombre de sites P du front dissous à l'instant t ne générant pas d'îlots.

$P_{PE} \cdot \alpha \cdot N_{front}^P(t)$, nombre de sites P du front dissous à l'instant t et générant des îlots.

$P_{PE} \cdot \alpha \cdot \gamma \cdot N_{front}^P(t)$, nombre de sites solides de type P, R ou M se détachant du front à l'instant t lors de la production des îlots.

En combinant cette relation avec les relations [II.23] et [II.38] on obtient :

$$\frac{dR_{eq}(t)}{dt} = (1 + \alpha\gamma) \cdot r \cdot P_{PE} \frac{1}{\left(1 + \frac{N_{front}^R(t)}{N_{front}^P(t)}\right)} = q_f \cdot r \cdot P_{PE} \frac{1}{\left(1 + \frac{N_{front}^R(t)}{N_{front}^P(t)}\right)} \quad [II.51]$$

La vitesse $dR_{eq}(t)/dt$ représente le taux effectif de corrosion des processus considérés prenant donc en compte non seulement la valeur de la probabilité mais aussi les effets de la rugosité et de la production des îlots.

Cette suite de calculs est applicable au cas où le métal est recouvert, à l'état initial, d'une couche constituée de sites P ; elle conduit à l'expression suivante pour H_{eq} :

$$\frac{dH_{eq}(t)}{dt} = -(1 + \alpha\gamma) \cdot r \cdot P_{PE} \frac{1}{\left(1 + \frac{N_{front}^R(t)}{N_{front}^P(t)}\right)} = -q_f \cdot r \cdot P_{PE} \frac{1}{\left(1 + \frac{N_{front}^R(t)}{N_{front}^P(t)}\right)} \quad [II.52]$$

dans laquelle r est calculée avec la relation [II.22].

Nous avons pu développer dans ce paragraphe une théorie de champ moyen qui devrait nous permettre de déterminer par le calcul la composition du front à l'aide de la relation [II.41] ou encore le taux effectif de corrosion (relation [II.51] et [II.52]). Cependant, l'ensemble de ces relations ne suffit pas pour prédire tous les résultats de simulations; il n'est pas possible de déduire par exemple les valeurs de la rugosité chimique r ou encore la taille moyenne des îlots à partir des paramètres du modèle.

II.2.3.4. Comparaison des prévisions théoriques et des données de simulation

Nous allons maintenant vérifier la validité des relations déterminées au paragraphe précédent en les confrontant aux résultats des simulations. Le tableau II.7 présente, à titre comparatif, les valeurs issues des simulations (composition du front N_{front}^R/N_{front}^P , taux effectif de corrosion dR_{eq}/dt , nombre moyen de sites dans les îlots γ et les valeurs calculées avec les équations [II.41] et [II.51] (composition du front $(N_{front}^R/N_{front}^P)_{cm}$) et taux effectif de corrosion $(dR_{eq}/dt)_{cm}$). Les données sont relatives à une configuration initiale correspondant au métal recouvert d'une couche isolante avec un défaut. D'une manière générale, les valeurs calculées de composition du front et de taux effectif

de corrosion sont proches des valeurs issues des simulations (erreur relative inférieure à 9% et 5% respectivement).

Le tableau II.8 présente des résultats similaires pour une configuration initiale correspondant au métal recouvert d'une couche passivante; le taux effectif de corrosion est maintenant représenté par dH_{eq}/dt pour les valeurs issues des simulations et par $(dH_{eq}/dt)_{cm}$ pour les valeurs calculées avec l'équation [II.52]. Nous retrouvons là aussi une très bonne corrélation entre les valeurs issues des simulations et les valeurs calculées à l'aide de relations déduites de la théorie de champ moyen développée au paragraphe précédent.

Il faut également souligner la grande similitude entre les valeurs caractéristiques obtenues à partir des deux états initiaux différents du métal; ceci suggère une faible influence, dans nos conditions de simulations, de l'état initial du métal.

La bonne cohérence des données montre que les relations [II.41], [II.51] et [II.52] décrivent correctement la combinaison des processus considérés dans le modèle.

Une analyse un peu plus fine montre que pour les taux effectifs de corrosion faibles (< 0.3) les valeurs calculées sont quasi-identiques à celles des simulations (erreur relative inférieure à 3% pour les 2 grandeurs). C'est un résultat remarquable car il s'applique à des situations où les valeurs de $N_{front}^R(t)/N_{front}^P(t)$ et de taux effectifs de corrosion variant de plusieurs ordres de grandeurs.

La relation [II.51] montre que le taux effectif de corrosion $dR_{eq}(t)/dt$ est constitué en fait de trois termes. Le premier terme P_{PE} est directement lié à la probabilité de dissolution des sites P, décrivant la chimie du système (terme chimique). Le second terme $N_{front}^R(t)/N_{front}^P(t)$ prend en compte la composition relative du front. Le dernier terme $S = (1+\alpha)r = q_f \cdot r$ représente l'influence des réarrangements de surface qui conduisent d'une part à une rugosité chimique et d'autre part à la formation d'îlots. Cette influence se traduit par un taux effectif de corrosion qui peut être deux fois (quatre fois) supérieur à celui prévu à partir de la chimie initiale pour la connectivité 4 (8). A titre d'exemple, on peut citer le cas où les probabilités P_{RP} et P_{PE} sont fixées respectivement à 1 et 0.01, α est alors égal à 0.20 et 0.37 pour les connectivités 4 et 8 (Tableau II.7). Ceci signifie qu'en moyenne 20% (40%) des sites P du front sont liés à une péninsule pour la connectivité 4 (8) et les taux effectifs de corrosion sont alors de 0.02 (0.044) soit 2 fois (4.4 fois) supérieurs à ceux provenant uniquement du terme chimique soit 0.01.

Lorsque la probabilité P_{PE} est faible, S est déterminé à la fois par r et par q_f . Par contre, la contribution de r devient prépondérante lorsque la probabilité P_{PE} devient plus élevée (> 0.25) car la production d'îlots est faible ($\alpha < 0.1$).

P_{RP}	P_{PE}	N_{nn}	$N_{front}^R / N_{front}^P$	$(N_{front}^R / N_{front}^P)_{cm}$	γ	α	dR_{eq}/dt	$(dR_{eq}/dt)_{cm}$
1	5.00×10^{-4}	4	6.40×10^{-4}	6.40×10^{-4}	1.40	0.20	1.03×10^{-3}	1.07×10^{-3}
1	1.00×10^{-3}	4	1.30×10^{-3}	1.28×10^{-3}	1.40	0.20	2.08×10^{-3}	2.12×10^{-3}
1	5×10^{-3}	4	6.30×10^{-3}	6.38×10^{-3}	1.39	0.20	1.02×10^{-2}	1.04×10^{-2}
1	1.00×10^{-2}	4	1.26×10^{-2}	1.24×10^{-2}	1.23	0.20	1.97×10^{-2}	2.00×10^{-2}
1	1.25×10^{-1}	4	1.40×10^{-1}	1.40×10^{-1}	1.25	0.12	1.74×10^{-1}	1.74×10^{-1}
1	2.50×10^{-1}	4	2.70×10^{-1}	2.70×10^{-1}	1.17	0.07	2.62×10^{-1}	2.64×10^{-1}
1	5.00×10^{-1}	4	5.20×10^{-1}	5.10×10^{-1}	1.07	0.02	3.57×10^{-1}	3.49×10^{-1}
1	7.50×10^{-1}	4	7.50×10^{-1}	7.50×10^{-1}	1.02	0.00	3.96×10^{-1}	3.86×10^{-1}
1	5.00×10^{-4}	8	7.73×10^{-4}	7.81×10^{-4}	1.48	0.38	2.33×10^{-3}	2.32×10^{-3}
1	1.00×10^{-3}	8	1.55×10^{-3}	1.56×10^{-3}	1.49	0.38	4.68×10^{-3}	4.68×10^{-3}
1	5.00×10^{-3}	8	8.10×10^{-3}	7.72×10^{-3}	1.48	0.37	2.26×10^{-2}	2.25×10^{-2}
1	1.00×10^{-2}	8	1.60×10^{-2}	1.52×10^{-2}	1.44	0.37	4.40×10^{-2}	4.40×10^{-2}
1	1.25×10^{-1}	8	1.70×10^{-1}	1.58×10^{-1}	1.27	0.24	3.13×10^{-1}	3.08×10^{-1}
1	2.50×10^{-1}	8	3.08×10^{-1}	2.86×10^{-1}	1.16	0.16	4.39×10^{-1}	4.26×10^{-1}
1	5.00×10^{-1}	8	5.45×10^{-1}	5.21×10^{-1}	1.05	0.06	5.37×10^{-1}	5.23×10^{-1}
1	7.50×10^{-1}	8	6.94×10^{-1}	7.54×10^{-1}	1.01	0.01	5.67×10^{-1}	5.72×10^{-1}
1.00×10^{-1}	1.00×10^{-1}	4	10.80×10^{-1}	10.80×10^{-1}	1.23	0.13	6.95×10^{-2}	7.30×10^{-2}
2.50×10^{-1}	1.00×10^{-1}	4	4.50×10^{-1}	4.38×10^{-1}	1.23	0.11	1.02×10^{-1}	1.04×10^{-1}
1.00×10^{-1}	2.50×10^{-1}	4	26.10×10^{-1}	27.29×10^{-1}	1.22	0.28	1.02×10^{-1}	1.23×10^{-1}
1.00×10^{-1}	1.00×10^{-2}	8	1.50×10^{-1}	1.41×10^{-1}	1.37	0.34	3.28×10^{-2}	3.28×10^{-2}
2.50×10^{-1}	1.00×10^{-1}	8	5.20×10^{-1}	4.86×10^{-1}	1.23	0.26	1.80×10^{-1}	1.85×10^{-1}
1.00×10^{-2}	1.00×10^{-2}	8	12.40×10^{-1}	12.06×10^{-1}	1.26	0.36	1.33×10^{-2}	1.45×10^{-2}
1.00×10^{-2}	1.00×10^{-3}	8	1.48×10^{-1}	1.41×10^{-1}	1.38	0.34	3.30×10^{-3}	3.30×10^{-3}

Tableau II.7 : Grandeurs caractéristiques obtenues à l'état stationnaire pour différentes valeurs des probabilités P_{PE} et P_{RP} dans le cas des connectivités 4 et 8, avec une configuration initiale du métal correspondant à celle de la figure II.16 correspondant au programme 2 .

N_{nn}	P_{PE}	$N_{front}^R / N_{front}^P$	$(N_{front}^R / N_{front}^P)_{cm}$	γ	α	$ dH_{eq}/dt $	$ (dH_{eq}/dt)_{cm} $
4	5.00×10^{-4}	6.27×10^{-4}	6.45×10^{-4}	1.40	0.21	1.08×10^{-3}	1.09×10^{-3}
4	1.00×10^{-3}	1.24×10^{-3}	1.28×10^{-3}	1.39	0.20	2.17×10^{-3}	2.18×10^{-3}
4	5.00×10^{-3}	6.47×10^{-3}	6.41×10^{-3}	1.39	0.20	1.06×10^{-2}	1.07×10^{-2}
4	1.00×10^{-2}	1.26×10^{-2}	1.27×10^{-2}	1.38	0.20	2.08×10^{-2}	2.09×10^{-2}
4	2.50×10^{-1}	2.75×10^{-1}	2.70×10^{-1}	1.15	0.09	2.80×10^{-1}	2.81×10^{-1}
4	5.00×10^{-1}	5.15×10^{-1}	5.10×10^{-1}	1.04	0.03	3.90×10^{-1}	3.91×10^{-1}
4	7.50×10^{-1}	7.52×10^{-1}	7.52×10^{-1}	1.00	0.00	4.55×10^{-1}	4.56×10^{-1}
8	5.00×10^{-4}	8.03×10^{-4}	7.91×10^{-4}	1.49	0.39	2.37×10^{-3}	2.37×10^{-3}
8	1.00×10^{-3}	1.57×10^{-3}	1.58×10^{-3}	1.49	0.39	4.79×10^{-3}	4.74×10^{-3}
8	1.00×10^{-2}	1.56×10^{-2}	1.55×10^{-2}	1.47	0.38	4.50×10^{-2}	4.46×10^{-2}
8	2.50×10^{-1}	3.08×10^{-1}	2.94×10^{-1}	1.16	0.20	4.28×10^{-1}	4.27×10^{-1}
8	5.00×10^{-1}	5.42×10^{-1}	5.28×10^{-1}	1.04	0.08	4.98×10^{-1}	4.99×10^{-1}
8	7.50×10^{-1}	7.59×10^{-1}	7.56×10^{-1}	1.01	0.01	5.00×10^{-1}	5.01×10^{-1}

Tableau II.8 : Grandeurs caractéristiques obtenues à l'état stationnaire pour différentes valeurs de la probabilité P_{PE} , $P_{RP} = 1$, dans le cas des connectivités 4 et 8, avec une configuration initiale du métal correspondant à celle de la figure II.15 correspondant au programme 1.

Enfin S devient proche de un c'est à dire que le taux effectif de corrosion est uniquement gouverné par la chimie du système quand la probabilité P_{PE} tend vers un. L'approximation de champ moyen adoptée [II.51] est valide dans toutes les conditions.

En conclusion, nous venons de montrer que le taux effectif de corrosion est déterminé par des contributions stochastiques par le biais du facteur S dans lequel interviennent la rugosité chimique du front et la production d'îlots.

La production d'îlots induit une perte supplémentaire de métal qui peut se produire lorsqu'on travaille dans des conditions de circuit ouvert ou avec une imposition de potentiel ou de courant. Dans ce dernier cas, la production d'îlots doit se traduire par une déviation par rapport à la loi de Faraday c'est à dire par une consommation de métal supérieure à celle calculée à partir de la simple

loi de Faraday. Cette surconsommation appelée effet Chunk prévue dans notre modélisation (figure II.18) intervient essentiellement pour des valeurs de P_{PE} faibles avec un front de corrosion rugueux.

II.2.4. CONCLUSION

Dans cette partie, nous avons réalisé des simulations en utilisant un modèle dans lequel ne sont prises en compte que les réactions électrochimiques localisées et les réactions de dissolution chimique avec deux configurations initiales, un métal recouvert d'une couche isolante présentant un défaut et un métal recouvert d'une couche passivante.

Après avoir exploité les résultats des simulations en terme de rugosité chimique du front, de composition du front et de production d'îlots, nous avons développé et validé une théorie de champ moyen nous permettant de décrire les grandeurs caractéristiques du système en termes de composition du front et taux effectif de corrosion. La configuration initiale du métal a peu d'influence sur les résultats obtenus. Aussi, dans la partie suivante, nous avons choisi de travailler uniquement avec une configuration initiale correspondant à un métal recouvert d'une couche présentant un défaut.

II.3. CORROSION AVEC REACTIONS ELECTROCHIMIQUES DELOCALISEES

II.3.1. INTRODUCTION

Dans le paragraphe II.2, nous avons simulé, à l'aide de notre modèle basé sur les automates cellulaires, un processus de corrosion métallique mettant en jeu des réactions électrochimiques localisées et des réactions chimiques de dissolution. La notion de réactions électrochimiques localisées revient à admettre qu'à l'échelle considérée, les réactions anodique et cathodique associées se produisent sur des distances qui sont inférieures au pas du réseau ; dans cette description on pourra dire que les réactions anodiques et cathodiques se produisent sur le même site. Cette localisation des réactions électrochimiques n'induit aucune modification de la composition de la solution d'un point de vue acidité ou basicité.

L'objectif de l'étude présentée ici est au contraire de considérer des réactions électrochimiques délocalisées et des réactions chimiques de dissolution. A la différence des réactions électrochimiques localisées, la réaction anodique de dissolution du métal et la réaction cathodique de réduction d'une espèce de l'électrolyte s'effectuent ici sur des sites qui sont considérés comme spatialement séparés à l'échelle choisie; tous les sites sont par contre localisés à l'intérieur de la cavité créée par la consommation du métal. La séparation spatiale des sites induit une acidification

de la solution au voisinage des sites anodiques et une basification de cette même solution au niveau des sites cathodiques.

On peut penser que la diffusion des sites A et B de la solution joue alors un rôle déterminant sur la suite du processus de corrosion. En effet, si la diffusion est un phénomène lent par rapport aux échanges électroniques, ces sites A et B nouvellement créés restent vraisemblablement proches du lieu de leur production et leur disparition par neutralisation est faible. A l'inverse, si la diffusion est un phénomène rapide par rapport aux échanges électroniques, il est plus probable qu'il y ait une homogénéisation de la solution et une neutralisation des sites A et B. Il devrait être ainsi possible, selon la cinétique de la diffusion, de maintenir voire d'amplifier, au fur et à mesure que la corrosion se produit, les zones acides et les zones basiques dans la solution. Cette hétérogénéité de la solution devrait à son tour, avoir des répercussions au niveau du front de corrosion.

Afin de valider ces hypothèses, nous avons réalisé des simulations avec notre modèle en faisant varier la cinétique de diffusion par rapport à celles de l'échange électronique.

Les paramètres de simulation ont donc été choisis de façon à favoriser les réactions électrochimiques délocalisées par rapport aux réactions électrochimiques localisées. La probabilité P_{sse} qui gouverne les transformations correspondant aux réactions électrochimiques délocalisées a été ainsi fixée à la valeur maximale de 1. A l'inverse, les valeurs des probabilités P_{RP} et P_{RE} qui gouvernent les transformations correspondant aux réactions électrochimiques localisées ont été fixées à la valeur minimale de 0. L'état initial choisi pour le métal est celui décrit dans la figure II.16 c'est à dire un métal recouvert par une couche isolante présentant un défaut laissant six sites métalliques au contact de la solution. Il faut aussi rappeler que le modèle prend en compte l'environnement local autour du site qui subit la transformation correspondant à la réaction chimique de dissolution ; la probabilité P_{PE} est dépendante du nombre respectif de sites A et B et elle prend les valeurs de $0.25 * N^{exc}$ en environnement acide et 0 en environnement neutre ou basique.

L'ensemble des résultats acquis ont fait l'objet d'une publication qui est acceptée à Corrosion Science et dont le texte est donné dans le paragraphe II.3.2. Les noms des paramètres et les numéros des figures ont été modifiés dans le texte de la publication pour garder une cohérence dans le mémoire

II.3.2. RESULTATS

Numerical simulations of spatial heterogeneity formation in metal Corrosion

C. Vautrin-Ul¹, H. Mendy¹, A. Taleb², A. Chaussé¹, J. Stafiej³ and J.P. Badiali²

1-Laboratoire Analyse et Modélisation pour la Biologie et l'Environnement, UMR 8587, Université d'Evry Val d'Essonne, Bd F. Mitterrand, 91025 Evry, France

2-Laboratoire d'Electrochimie et Chimie Analytique, ENSCP et Université P. et M. Curie, UMR 7575, 4. Place Jussieu, 75005 Paris, France.

3-Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences, ul. Kasprzaka 44/52, Warsaw 01-224, Poland

Abstract

We use a cellular automata model to describe an example of pitting corrosion process. The process is initiated by a local damage of the protective layer covering the material. For several properties we observe a transition between two regimes. A stationary regime is followed by a diffusion limited regime. A separation of acidic and basic zones is observed in the solution. These zones are respectively associated with smooth and rough part on the internal pit surface. We show that the disposition of these zones is a stochastic event that governs the morphology of the pit. This later grows as a smooth hemispheric surface at the early stage of the process and switches to a more complex morphology in the diffusion limited regime. The mechanisms behind this roughening transition are analysed.

Keywords: cellular automata, corrosion, pitting morphology, roughness, islands.

1. Introduction

In the literature devoted to corrosion processes a large part is concerned with the localized corrosion leading to the formation of pits or crevices [1-3]. Pitting corrosion has been studied in detail for many years but crucial phenomena remain unclear [1]. Typical examples of pit formation are related to stainless steel or Al alloys covered by a passive film. Fundamental studies have focused on different stages of the pit formation going from the earliest stages of passive film breakdown to the growth of metastable or large stable pits.

It is well known that the pit morphology is related with both the structure of the metal and the properties of the aggressive ionic solution in contact with it [1]. The relation between the

crystallographic properties of the corroded metal and the pitting processes was investigated for instance in [4-6] and mainly explained in term of metal atom bonds. At a crystal defect there are a given number of broken bonds that renders the material more reactive [4-6]. Pitting corrosion is also extremely sensitive to the properties of the ionic solution inside the pit, these properties can be very different (in concentration and pH) from those of the bulk solution [7-12]. The concentration of aggressive ions is a strong determining parameter. When a piece of stainless steel is put in contact with a dilute chloride solutions it is observed that the pit grows in semicircle shape, the radius of the cavity increases as the square root of time suggesting a process controlled by diffusion [8]. In contrast, for concentrated salt solutions the semicircle shape is limited to the beginning of the process, later a more elongated asymmetrical shape such as bottle or flask has been observed [7-8]. In this case, it is difficult to characterize the pit geometry, for instance the ratio pit depth / pit width becomes time dependent and temperature dependent [7, 8]. During the pitting process it is possible to observe the formation of a lacy metal cover over a growing pit [7-12]. The cover provides a diffusion barrier which stabilizes the pit growth in the early stage by keeping the pit bottom in active dissolution favored by the local chemistry. The lacy metal formation is assumed to be responsible for the change in pit shape from semicircle to elongated shape [7, 8]. When the pit grows enough the depth of the pit can provide its own diffusion barrier to sustain its propagation (stabilization) and the cover is no longer necessary.

In the case of Al thin layers in contact with an acidic medium in a two dimensional cell (see for instance [13] and references cited therein), a "mixed" morphology is observed in which the pit perimeter can be divided into subsections with more or less uniform morphologies; in some parts it is seen a smooth front while other parts exhibit a rough structure characterized by a fractal dimension [14]. In standard three dimensional experiments the fractal character of the pit perimeter has been analyzed by STM measurements [15].

From these typical experimental results we see that a rich class of pit morphologies can be observed. Moreover the morphology evolves during the various steps of the pit growth and the pit geometry cannot be characterized in a simple way. In this theoretical work our main goal consists in describing the pit morphology and its evolution from the initiation stage to the growth of a stable pit.

To understand and reproduce these results different theoretical approaches can be considered depending on which scale in space and time we focus. A first principle atomic scale approach is important to describe the basic processes that are involved in a specific interface. However the elementary processes are not directly observable in general but they are mixed with many other phenomena like transport phenomena, for instance, that may depend on boundary conditions creating a strong coupling between microscopic and macroscopic levels.

Another approach of growth and corrosion processes has been developed by physicists (see for instance [13-15]). In this case the authors focus on the general aspects of the processes, this leads to analyze the results in terms of universality class and scaling law. These models allow investigating the morphology of the surface (roughness, dendrites formation, etc). Besides these rather recent approaches a huge literature that we call electrochemical to be short, has been developed. It is based on models combining a set of electrochemical and chemical reactions coupled with transport phenomena and an electric potential distribution. These models lead to solve a set of partial differential equations that are purely deterministic and a given shape (hemispheric or cylindrical) of the pit is assumed. Hereafter we want to develop an approach that is intermediate between the one developed by physicists and the one corresponding to the traditional electrochemical literature. Thus, our main goal is to investigate the evolution of the morphology related to stochastic processes but starting from a realistic electrochemical point of view. However, we do not want to describe a specific system but rather to analyze how the combination of small number of basic processes very well accepted by electrochemists might determine general features in the pitting formation and growth. Since we do not consider all the processes that may have an important role for a specific system we work at a mesoscopic scale in which a coarse graining is performed on processes at a microscopic scale. Hereafter we will comment with more details what we mean by mesoscopic scale.

After deciding to work at a mesoscopic scale we have to choose a method for describing interfacial processes. Different theoretical techniques were developed such as Cellular Automata (CA) [16-25] and Monte Carlo (MC) [25, 26]. Hereafter we combine a mesoscopic description with a cellular automata model. In our previous works we have shown that the CA model is a simple and convenient way to describe some general aspects of corrosion processes. This kind of model has been used for describing the properties of the corrosion front in the case of a generalized corrosion for ideal materials [16, 17] or in presence of defects [18]. In our first model leading to the cavity formation [19], it has been assumed that cathodic and anodic reactions are separated in space but take place inside the cavity. For this model it is possible to define an incubation time resulting from a set of passivation-depassivation processes [20]. The scaling laws associated with this incubation time have been described in [21]. In the present work we mainly investigate the evolution in the morphology of the pit for the model parameters favouring strongly anodic dissolution of the metal.

The paper is organized as follows. In section 2 we develop what we mean by mesoscopic scale. In Section 3 we summarize the physicochemical ingredients of the model. In section 4 we describe the model in a cellular automata framework. In section 5 we present the results. In section 6 we discuss them and compare our approach to others. In the final section we summarize the discussion and give some conclusions.

2. The mesoscopic scale

Two archetypal examples are used to elaborate our description of pitting corrosion at a mesoscopic scale. The first one is the Brownian motion [27]. To investigate the motion of an ion in a solution we may forget the detailed dynamics associated with the solvent molecules provided the ion mass is much larger than the one of a solvent molecule. Then focusing on the ionic dynamics the solvent gives rise to the sum of a frictional and a random force. In our approach, we retain only a given number of processes that are treated explicitly; others generate the stochastic evolution. As in the case of Brownian motion we assume that the neglected processes have a characteristic time much smaller than the ones on which we focus. The second example that we have in mind is the ferromagnetism [28]. The spins responsible of the magnetism are localized on the sites of a lattice for which the order of magnitude of the lattice spacing is few angstroms. However if we focus on the long range structure of the system – near a critical point for instance – we forget the microscopic structure, we replace the spins by larger entities the so called spin block that are localized on a super lattice for which the lattice spacing is few nanometers. The same idea is used here; instead of the chemical or electrochemical reactions that take place on the metal sites when we are at a microscopic level we consider that an effective process reminiscent of what happens at a microscopic scale but localized on the sites of a lattice for which the lattice spacing is at a mesoscopic scale.

In addition to chemical and electrochemical reactions we introduce a mass redistribution. Some quasi-particles essentially of metallic origin are detached from the surface are injected on the solution where they continue to evaluate. We assume that the ionic species essentially formed of H^+ and OH^- created near the surface perform a random walk that mimics a diffusion process. A similar description of the diffusion has been investigated in several papers and the results can be considered as very significant justifying the approximation.

A mesoscopic approach is efficient to discover some general tendencies or the coupling between several phenomena. However the weak points of this approach concern the coarse graining procedure that it supposes and the connection with the microscopic scale. In general we are not able to perform this coarse graining explicitly. In the case of Brownian motion [27] it can be performed analytically because it is assumed that the ion mass is infinitely large compare to the solvent mass. In some cases it is possible to have a mapping between simulations and experimental results then we may estimate the size of the lattice spacing and to check the consistency of the approach. This has been done in one of our paper [24] in which we have predicted the law of growth of a layer on a surface. This is much more difficult in the present paper in which the main goal is to describe some general tendencies concerning the morphologies of the pit. Nevertheless a tentative will be

presented in paragraph 6.2. In the next Section we will consider the reactions that we assume at the origin of the dissolution kinetics and in section 4 we will give their mesoscopic version.

3. The Model

The model for dissolution kinetics we use hereafter has been already presented elsewhere [19, 20, 22]. We recall here the points which are important for understanding of the new results obtained in this work.

We consider a piece of metal with a flat surface covered by an insulating layer. Due to a mechanical reason for instance we assume that a single punctual damage is performed in this layer putting in contact the metal with an aggressive environment. Then the role of the layer is to impose open circuit conditions with strict anodic and cathodic reaction balance inside the developing corrosion cavity. The metal corrosion is governed by a set of surface local chemical and electrochemical reactions followed by diffusion processes and reactions in the bulk solution. We list them below. There is metal anodic dissolution followed by metal cation hydrolysis in acidic or neutral medium,



with corrosion products detached from the surface. The reaction ([II.2]) exhibits the very well known autocatalytic effect that is associated with pitting [1]. Metal anodic oxidation in basic medium,



leads to the formation of corrosion products on the metal surface. They are associated to cathodic reactions which correspond to reduction of the hydrogen ion or water



depending on the acidity of the environment. When the oxidation and reduction are spatially separated, thereafter named SSE reactions, anodic reactions (cathodic reactions) increase the acidity (basicity) of the environment. This may lead to pH inhomogeneity in the solution.

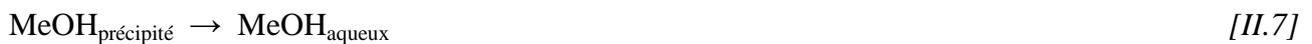
In contrast, when occurring simultaneously at the same place or at a distance below a certain length scale both electrochemical reactions compensate with no net acidity or basicity change,



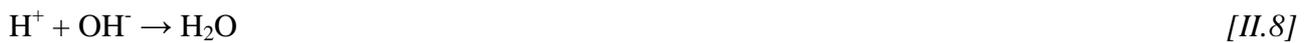


where the occurrence of reactions [II.5] or [II.6] depends on acidity of the medium. We refer to the above reactions as localized electrochemical reactions (LE reactions). Note that considering the LE reactions or SSE reactions depends on the length scale selected for the modeling. In our previous work [19, 20] we have studied the influence of the LE reactions on the corrosion process. The present study is devoted to the effect of prevailing SSE reactions on the corrosion process.

We assume that the presence of aggressive anions that we do not take into account explicitly may induce dissolution of $\text{MeOH}_{\text{précipité}}$



It is likely to occur especially in acidic medium. In the following we consider $\text{MeOH}_{\text{aqueux}}$ as an implicit part of the environment solution. The ions H^+ and OH^- generated in the solution by SSE reactions diffuse and when they encounter neutralization occurs:



The previous processes are very well accepted in corrosion science; however we may point out some differences with more traditional investigations. Hereafter we consider that the corrosion is initiated by an external factor and we do not investigate the processes producing a breakdown in the protective film. Second we assume that the concentration of aggressive ions is large enough and that their diffusion is not a determining process. Here we analyse the role of diffusion processes on the local solution pH. This kind of investigation is absent in many works in which it is assumed that the cathodic reaction does not take place inside the cavity but at the external surface of the material.

4. The cellular automata model

In Section 3 we have presented a set of reactions that are assumed to exist at a microscopic scale. They involve metallic atoms localized on the site of the metallic lattice. At a mesoscopic scale we assume that the surface is covered by small regions – of nanometer size – in which reactions similar to the previous ones can take place. In doing that we consider as a basic event the dissolution of a small piece of metal with a size corresponding to few nanometers. On the same footing we consider that it exists in the solution some regions of similar size that are mainly acidic or basic.

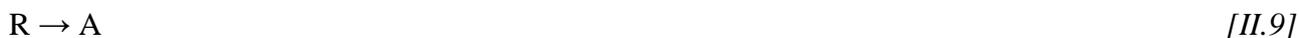
4.1 Sites on the lattice

As indicated in Section 2 we introduce a discrete lattice. Each site of this lattice is labeled according to the species that occupies it predominantly. There are seven such species in our model denoted M, R, P, E, A, B and W. E stands for the solution sites having the original pH level. A (B) stands for the solution sites with increased acidity (basicity). M, R and P stand for bulk metal, surface reactive and passive metal sites. Bulk metal sites cannot have E, A and B sites as nearest neighbours, in the square lattice that we consider the number of nearest neighbours is four. Surface metal sites are those that have at least one solution site as a nearest neighbour. Reactive sites, R, can undergo anodic dissolution while the passive sites, P, cannot as will be explained in the following. Finally W are the isolating covering layer sites which remain unchanged during the system evolution.

4.2 Sites transformations

The transformation rules and probabilities associated with a given transformation path in our model depend on the local chemistry of the site. To characterize this local chemistry we use a simplified acidity scale – the difference of the numbers of acidic and basic sites, $N^{\text{exc}} = N_A - N_B$, in the nearest neighborhood. Consequently we speak about acidic, neutral and basic environment for $N^{\text{exc}} > 0$, $N^{\text{exc}} = 0$ and $N^{\text{exc}} < 0$, respectively.

The anodic reactions [II.2] or [II.1] are now represented by:



where reaction [II.9] occurs when $N^{\text{exc}} \geq 0$ and reaction ([II.10]) otherwise. The "(nm)" indicates the nearest neighbour of the site transformed.

It is important to note that the consequence of an anodic reaction is more complicated than [II.9] for two reasons. First when the reactive site moves to the solution after the formation of a soluble species like $\text{MeOH}_{\text{aqueux}}$ a given number of metallic sites are put in contact with the solution and accordingly they are transformed from M into R. Since [II.9] is realized at random on the surface the production of fresh reactive sites R is also realized at random. Second, due to the random dissolution of reactive sites the corrosion exhibits a given roughness. The analysis of the corrosion front shows the formation of peninsula i.e. the formation of pieces of metal connected with the bulk metal by only one site, and the dissolution of this site introduces a cluster into the solution. This is precisely the origin of the chunk effect in our model; this effect exists as a non trivial consequence of [II.9].

The anodic reaction is possible if the site R is connected with another surface site S ($S = R, P$) by a path of nearest neighbours of types M, R or P so that the cathodic counterpart of the reaction is possible according to one of the schemes corresponding to reactions [II.3] and [II.4] respectively



where reaction [II.11] occurs when $N^{exc} \geq 0$ and reaction [II.12] otherwise. If all neighbor sites are of type B the cathodic reaction cannot occur because we do not admit multiple B species on the same site and limit placing of the B site created in the nearest neighbor shell.

The reactions [II.9]-[II.11] correspond to SSE reactions. In our model we assume that these reactions occur with an a priori probability $p_{sse} = 1$. It can be lower due to the blocking of cathodic reaction discussed above.

We assume that the LE reaction,



occurs with the probability $p_{RP} = 1$ in basic medium and in this study we assume it does not occur otherwise. Finally we can mimic the dissolution of $MeOH_{précipité}$ [II.7] as



The probability of this reaction is taken as $p_{PE} = 0.25 N^{exc}$ if $N^{exc} \geq 0$ and $p_{PE} = 0$ otherwise. Similarly to equation [II.9] the equation [II.15] implies that after the dissolution of a P sites some M sites which are in contact with the solution become fresh R sites. To account for diffusion B and A sites created in the SSE reactions execute random walk. The target site is selected at random from the nearest neighbours of the walker. If the target site is E the walker is swapped to it. If the walker is B and the target site is occupied by the walker A or vice versa neutralization occurs that we mimic by the reaction [II.8],



In any other case the random walker remains in its initial position. We regulate the diffusion rate with respect to the corrosion rate with N_{dif} being an integer parameter indicating the number of steps random walk we perform for each time step of corrosion. We expect that N_{dif} plays an important role in the corrosion evolution as diffusion tends to smooth out the pH inhomogeneities created by SSE reactions.

4.3 Ordering the transformations

Among the processes associated with [II.9]-[II.18] some of them correspond to a change in the solid, others take place on the corrosion front but on the liquid side and the last ones appear in the bulk solution. To these different phenomena are associated different time scales. The estimation of these different characteristic times ratio leads to a given ordering in the algorithm associated with the processes. This represents an important part of the model but it is also a quite general problem unavoidable in any theoretical description. For instance, in standard deterministic approaches we have to deal with a series of differential equations each one being characterized by a given time. Then from physical arguments we may compare the characteristic times and select the processes that are relevant for a given time scale. In what follows we assume that the longer time is related to the transformation of fresh metal sites M into reactive metal site R, δt is the time needed to produce this transformation of the solid. The characteristic time associated with chemical or electrochemical reactions is assumed to be vanishingly small in comparison with δt . On the same way we assume that the interfacial processes producing H^+ or OH^- are very short. Finally, we assume that an elementary diffusion step takes a time $\delta t / N_{\text{dif}}$ or that N_{dif} diffusion steps can be performed during δt . We may illustrate this procedure like this. Exploring at random the list of surface sites, we find that for the site i the reaction [II.2] can be realized. Then the reactive metal site is transformed in $MeOH_{\text{aqueux}}$ that disappears instantaneously in the solution and the site i is replaced by H^+ that immediately changes the acidity in the interface i.e. the transformation of a site in the neighbourhood of i is now dependent of what happened in i . When all the possibilities of chemical or electrochemical reactions have been explored the diffusion of H^+ or OH^- and their eventual recombination takes place. Only when we restart a new time step we consider the fresh reactive site created during the previous step. The ordering of events considered in our algorithm describes a physical chemistry picture of a given number of metal corroded systems. However, others choices of ordering can be considered. For instance we may introduce a more sophisticated coupling between reactions and diffusion.

The simulation box sizes used in this work are from 1000 x 1000 to 1500 x 1500. Simulation runs of up to several thousands time steps are sufficient for a characterization of the evolution in the probability ranges considered in this paper.

5. Results

As mentioned above in this study we choose the parameters of the model so that the following reactions occur: SSE reactions, LE reactions in basic medium (with $p = 1$) and dissolution of $MeOH_{\text{précipité}}$ in acidic medium. The SSE reactions induce local pH inhomogeneities which in turn

modify the corrosion process. The diffusion of H^+ and OH^- ions and their neutralization tends to reimpose homogeneity of the solution. The present study is devoted to the influence of diffusion rate of H^+ and OH^- ions on the observed corrosion phenomena.

5.1 Snapshots

In figure II.29 we present snapshots obtained at $N_{dif} = 6000$ as a function of the time steps. The solution remains locally neutral and the corrosion front is characterized by a uniform roughness with hemispherical shape in the initial stage of the simulation (figure II.29a). We observe the separation of the solution into acidic and basic zones with an intermediate neutral zone after relatively few hundred simulations time steps (figure II.29b). The corrosion front is simultaneously separated into smooth and rough surface zones corresponding respectively to acidic and basic zones in the solution side (figure II.29c). The smooth surface zone follows the lattice symmetry and the rough surface zone has an irregular form (figure II.29c). We observe the transition from a homogeneous state to an inhomogeneous one concerning the solution and the corrosion front for every N_{dif} value in the investigated range 100 to 10000. The smaller N_{dif} is the earlier this transition appears. This suggests that for each N_{dif} value there exists a critical size of the corrosion cavity. Below this critical size the diffusion of A and B species is efficient enough to ensure the neutralization of all of them. Above this critical size the diffusion is too slow for A and B species to neutralize completely. We will discuss this in more detail later. The smooth and rough zones of the corrosion front can be justified as follows. The part of the corrosion front in contact with the basic solution contains P sites as the predominant species. P sites cannot be dissolved in the basic medium and can only be used for cathodic reaction. However, for the P sites with totally basic environment the cathodic reactions can not take place on it. Consequently the corrosion practically stops there. In contrast, the part of the corrosion front in contact with the acidic solution can undergo the anodic reaction. Because the probability of this reaction $p_{sse} = 1$ is high the metal corrosion is rapidly developed there leading to a smooth front as already shown [17]. It is already interesting to notice that the coexistence of two or more regions that we may qualify by smooth or rough has been observed in experiments with Al [13, 14].

The stochastic character of the phenomena occurring during the corrosion process can be observed in the figures II.30a-d where we present the snapshots corresponding to a same choice of probabilities, $N_{dif} = 100$ and approximately the same number of time steps. In figure II.30a we observe a deep cavity developing downwards in contrast to the cavities of figures II.30c and II.30d developing sideways. In figure II.30c and II.30d we can observe that the single anodic zone develops the corrosion either to the right side or to the left side respectively depending on some

initial asymmetry created by the fluctuations. We observe two anodic zones separated by one cathodic zone in figure II.30b. The evolution of this form leads practically to a double cavity and the two cavities develop sharing the same cathodic zone. The coalescence of these cavities can be expected.

The figure II.29 and II.30 show that a large class of morphology is already obtained and that it is difficult of characterizing the pit geometry in a simple way.

5.2 Equivalent radius and critical radius

For a given number of corroded sites, N_{corrodes} , we define an equivalent radius $R_{\text{eq}} = (2 \cdot N_{\text{corrodes}} / \pi)^{1/2}$, representing the radius of the semicircle that we would have if the N_{corrodes} sites were placed in it. This radius R_{eq} is just a quantitative quantity that allows a comparison of different results corresponding to very different underlying geometries. From our previous results it appears that R_{eq} is a simple quantity that depends linearly on time and can be interpreted in a simple way [22].

In figure II.31 we present R_{eq} , as a function of simulation time steps, t , for several values of N_{dif} . In the initial stage of the corrosion all the curves coincide and form a straight line characterized by a common universal slope whatever the N_{dif} value. After this initial stage the slope decreases: the smaller N_{dif} the earlier the decrease is obtained. This decrease occurs simultaneously to the appearance of zones in the solution and at the corrosion front.

In figure II.32 we present the relative concentration of A sites, n_A , with respect to all the solution sites as a function of the time steps. A and B sites are created by an SSE reaction as a pair and disappear in pairs in the neutralization reaction. Consequently the number of A sites is equal to that of B sites. We observe that the fraction of A sites is practically negligible until a certain time step where it begins to grow. The larger N_{dif} is the later this occurs. The time step where the fraction of A sites grows corresponds to the time step on which the solution stops to be homogeneous and also to time where R_{eq} *versus* t changes its slope (figure II.31). All these results illustrate the existence of a critical radius, R_c , separating two regimes in the pit growth.

At the beginning of the process we have a stationary regime for which at each time step we start with a neutral solution. When $R_{\text{eq}} > R_c$ we have a diffusion controlled regime, the diffusion cannot ensure the complete neutralization of A and B sites. As seen in figure II.29 the A and B sites survive in the solution forming acidic and basic zones in the globally neutral solution. The fraction of A sites is smaller in the case of large N_{dif} because the critical cavity size is smaller and contains already more E sites. Two other quantities can illustrate the existence of the transition at R_c .

5.3 Chemical roughness

To characterize the surface of the pit we introduce the ratio

$$r = \frac{N_{front}}{\pi R_{eq}}$$

Which measures the number of front sites N_{front} relatively to R_{eq} . We can say that r is a representation of the chemical roughness of the front. It differs from the usual roughness, measured as the front width, σ , estimated as the mean squared deviation from the mean position of the front. The quantity, r , is more relevant in chemistry than σ that is a more related to a topographic description of the surface. Although r and σ are not independent yet it is difficult to establish a quantitative relation between them [18].

In figure II.33 we present the evolution of r for several values of N_{dif} . We see that r reaches rapidly the level of about 1.5 after that, depending on N_{dif} we enter into the diffusion limited regime in which r increases. The value of 1.5 has already been reported as the common asymptotic roughness value for the corrosion-passivation processes where only LE reactions occurred [22].

In the diffusion limited regime the cavity shape deviates strongly from a semicircle and smooth and rough zones appear at the corrosion front. These features are not well characterized by the overall roughness as we have defined. Nevertheless it is useful because such roughness characterizes the global surface exposed to the solution.

5.4 Island production

In figure II.34 we present the island production, I as a function of the time step for several values of N_{dif} . The formation of islands results from the dissolution of sites that link peninsulas to the bulk substrate « mainland ». We have shown that the formation of islands is a quite general process, present even for ideal metal, and we use it to explain some deviations from the Faraday law [18, 22]. In this study disappearance of islands formed of one site can only occur in an acidic medium by dissolution of the P sites or in a basic medium by LE reactions. For small t we observe a parabolic increase of the island number but when passing to the diffusion limited regime a slow down of this increase is observed for small values of N_{dif} (figure II.34). For a large value of N_{dif} at the transition the island number decreases and increases again after (figure II.34). This decrease is caused by the appearance of acid and basic sites and in the modified environment the islands can disappear.

The average island size is generally of about 2 sites [18]. This value is slightly higher than that found when only LE reactions occur [22]. However, for $N_{dif} = 100$ there is a stochastic behaviour discussed below. In figure II.35 we present results of 10 runs with the same set of parameters. One

of them is particular in that after an increase of roughness much above the level of the other runs (figure II.35a) there is an instantaneous drop to the level of other runs. In figure II.35b for the same run and at the same time step we see a sudden increase of the average island size. We conclude that the increase of roughness corresponds to a formation of a fairly large peninsula.

The peninsula contour contributes to the increase of roughness as far as it is attached to the main front. After the last site providing link to the mainland is corroded the island is detached from the mainland. The island front no more contributes to the mainland front roughness which results in the sudden drop. The island just detached is large enough to result in a sudden rise of the island average size. It is particularly striking that we observe detachment of rather large islands more than 4000 sites and never of the intermediate size down to the usual small island production.

The two phenomena of small and large island production seem well separated both in time and length scales. The small island production is relatively frequent and seen at a small time scale - practically at each time step. The large island production is relatively scarce and seen in a large time scale.

6. Discussion

6.1 Transition from the stationary regime to the diffusion limited regime

The most peculiar and interesting behaviours predicted by the present model are associated with the transition from what we call the stationary regime to diffusion limited regime characterized by the coexistence of rough and smooth zones. As already mentioned in the introduction a similar result has been observed by Balázs for the case of aluminium dissolution [13]. He refers to it as a roughening transition from an initially small and smooth circular cavity in an aluminium layer to a form with a roughened perimeter in the zones where dissolution is slower resembling our rough zones next to basified solution and smooth perimeter where dissolution is faster. The author keeps open circuit conditions just as we postulated in our model and explain the observed continuous transition from smooth to rough surface coastline along the pit perimeter within the framework of spreading percolation model with trapping. Balázs considers that at the beginning of the corrosion process the probability to corrode the surface site is higher which means that corroded sites coalesce and form a smooth surface. Due to the trapping of some surface sites, this probability decreases leading to gradual surface roughening and finally to the cessation of the metal dissolution. Here a different model is used to explain similar findings but we think that the physics behind the phenomena is more simply explained in our model as we do not need to consider sites trapping.

Here the peculiarity of the transition consists in the combination of two processes. First we have seen that the reaction in the equation [II.2] is of autocatalytic type; it means that when a reaction

such [II.2] appears in one place of the surface it favours the appearance of a similar reaction in its neighbourhood. These spatial correlations of chemical origin, initiate zones with homogeneous properties. Second, if the diffusion of H^+ and OH^- cannot perform a homogenisation of the solution during one time step, i.e. after N_{dif} steps, these zones survive and may grow. Of course the distribution of these zones resulting from stochastic processes determines the pit geometry. Note that in the diffusion regime the size of the pit is three orders of magnitude larger than of the initial damage. Thus we can say that our simulations are able to describe the passage from a mesoscopic to a macroscopic scale.

Here we have an example illustrating the fact that the coupling of a surface autocatalytic reaction with a diffusion process may generate a symmetry breaking leading to spatial inhomogeneities at a macroscopic level. Similar phenomena have been extensively investigated by the Prigogine and his coworkers (see for instance [29]) and we are in qualitative agreement with their physical predictions. However we cannot describe quantitatively our results from the equations used in [29] based on traditional methods of chemical kinetics, so to say on a mean field approach. The ordering of the processes defined in 3.3 shows that the stationary regime corresponds to the formation of a small system in which we have strong correlations between the events that take place on nearest neighbour sites. This is clearly outside the scope of a mean field approach. Undoubtedly our description of corrosion processes is realistic, even though only a part of the complicated phenomena is represented in the initiation of a pit and its evolution. We illustrate that to describe the beginning of a pit formation leads to consider a small volume where strong correlation exist between the reactants. It seems that so far we do not have a theory to describe such evolution and accordingly only simulations can give an insight about the beginning of the pit formation.

It is generally well accepted that a diffusion controlled regime tends to produce a smoothing of the surface. This has been observed in a model of generalized corrosion [16, 17] where

diffusion across a passive layer leads to a smoothing of the corrosion front. Here the diffusion rate is not sufficient to reduce the spatial inhomogeneities and there is a growing zone of high roughness producing a global increase in the effective roughness. This is accompanied by a reduction of the corrosion rate as observed by the decreased slope of the equivalent radius R_{eq} with time (figure II.31). For N_{dif} varying from 100 to 10^4 , the slope is reduced by a ratio 0.65 showing that 35% of the surface acts as a passive layer.

6.2 Estimation of the transition radius and transition time

The figures II.31, II.32, II.33, and II.34 show clearly the existence of two regimes in the pit evolution. Figure II.31 seems the most reliable to define in a quantitative way a critical radius

although there is not a unique definition of R_c . Hereafter we decide to fit R_c versus t according to two straight lines corresponding to the stationary regime or to the diffusion limited regime. We define the critical point by the coordinates (R_c, T_c) of the crossing point between the two straight lines. In figure II.36 we show the behaviour of R_c as a function of N_{dif} . We may use a simple model to analyse these results. First, it seems obvious that larger is N_{dif} larger might be the value of R_c . Second, it is clear that R_c must depend on a characteristic length λ that we have to cover by diffusion in order to favour the occurrence of the neutralization via [II.18], smaller is λ larger might be R_c . To estimate λ two limiting mechanisms can be considered in which the neutralization take place. The neutralization process can take place near the surface or in the bulk of the cavity. For the first time (t) of the simulation, N_{create} represents the number of ions H^+ and OH^- created during this time step and, in the stationary regime, the only H^+ and OH^- ions present in the solution are those produced during the considered simulation time step. The number N_{create} is proportional to r time the value of the effective radius at time t . If the neutralization takes place on the surface the distance λ is the mean distance between ions on the surface, we have $\lambda \sim R / N_{create}$ this is just a pure number depending on geometrical factor and we may expect $R_c \sim N_{dif}$. If the neutralization occurs in the bulk solution we may imagine a mechanism in one or two steps: the ions H^+ and OH^- diffuse into the bulk of the solution where they are neutralized or to reach by diffusion the solution bulk where they are uniformly distributed is not sufficient to the occurrence of the neutralization and additional time is needed to their collisions and neutralization. The first process leads to $\lambda \sim R_c$ leading to $R_c \sim N_{dif}^{1/2}$. If λ is determined by the mean distance between H^+ and OH^- when the homogenization is done we have $\lambda \sim (\pi R^2 / N_{create})^{1/2} \sim R^{1/2}$ leading to $R_c \sim (N_{dif} / R_c^{1/2})$ or $R_c \sim N_{dif}^{2/3}$. The simulation results show that a surface neutralization ($R_c \sim N_{dif}$) is excluded but we cannot decided between the two power laws $R_c \sim N_{dif}^{1/2}$ or $R_c \sim N_{dif}^{2/3}$, it is satisfactory to note that for each of these law the order of magnitude of the prefactor is 1.

The linear dependence between R_{eq} and t up to R_c suggests that the same power law must relate the critical time T_c and N_{dif} . Indeed we have verified that it is so. Thus the very crude description that we have proposed is certainly a part of simulation result.

At this level it is tempting to analyze the coherence of the model by trying a mapping between our results and the real world. This task is not easy because our quantitative result is the couple (R_c, T_c) for which we have no experimental result. If our transition time T_c indicates the time after which we observe the growth of a stable regime we cannot associate T_c with the duration of a nucleation phenomena considered in [7] since the phenomena determining T_c are not taken into account explicitly in [7]. Nevertheless it seems tempting to assume that the transition appears after $T_c = 1$ second and that the radius R_c is approximately 1 μm . Let assume that the magnitude of the diffusion

coefficient D of the species A and B is about $10^{-5} \text{ cm}^2\text{sec}^{-1}$ as usually in liquid medium. In our simulation the expression of our diffusion coefficient is $D = 4a^2 / \delta t$ in which a is the lattice spacing and δt the duration of an elementary diffusion step. In the approximation $\lambda \sim R_c \sim 1 \mu\text{m}$ we have $R_c^2 \approx D N_{\text{dif}} \delta t$. From figure II.31 we choose the case $N_{\text{dif}} = 6000$ for which we get $\delta t \approx (1/6) 10^{-6}$ second and $a \approx 10$ nanometers. This approximate calculation gives just orders of magnitude and shows the coherence of our approach provided the chemical and electrochemical reaction have a characteristic time much smaller than 1microsecond. In parallel we deduce that the time for metal restructuring is $6000 \delta t \approx 10^{-3}$ second.

6.3 Island detachment

The remarkable feature of the island detachment is its multiscale characteristics. There is a process of continuous small island detachment well separated in size and time from the detachment of large islands which is scarce. The production of small island size is more connected to the corroded surface roughness. The properties of these islands are dependent on the roughness variation of the corrosion front. For example their size increases with the increasing of the corrosion front roughness and their number increases with the increasing of the coastline of the corrosion front perimeter. The large islands are often formed next to the upper cover of the simulation box. Their detachment resembles then the lacy cover formation in anodic pit development on stainless steel [7] which contributes to the pit widening. This scarce event can be of crucial process in the pit life. In fact this large island detachment can provokes the opening of the corroded space cavity which will induce the solution homogenisation inside the pit and thus the pit instability in most case. In the other case due to this detachment event we can have a transition from localized corrosion to generalized corrosion.

6.4 Comparison with other theoretical approaches

The model we have developed in this work present some analogies and also strong differences with other approaches. We may consider [30] as an example. The two models based on simplified description with still physically realistic picture of the corrosion processes that occur within the corroded cavities. In [30] the main goal is to calculate the dimension of the cavity as a function of several parameters including the electric potential. The electrochemical reactions are similar to ours but the cathodic reaction occurs in the external environment. The species H^+ and OH^- have no a relevant role and the authors focused on the diffusion and concentration of the aggressive species near the metal surface within the cavity described by a Nernst-Planck equation.

In our approach we do not use such a kind of equation. Diffusion of H^+ and OH^- is mimicked by a random walk i.e. a self diffusion process. In contrast with [30] we work in an open circuit but anodic and cathodic are driven by the local acidity of the solution. This is equivalent to introduce locally an overpotential. However we may consider this difference as not basic.

Our main difference with standard approaches is related to the fact that we use a stochastic approach in which the shape of the pit (hemisphere or cylinder) is not prescribed. Due to this the surface roughness appears in a natural way as well as the production of islands which may play a crucial role in some corrosion processes [18, 22].

7. Conclusions

By using a simple mesoscopic approach based on cellular automata model, we reproduce different morphologies of pitting corrosion and we observe the existence of a wall pit roughening transition. The simulations allow for a passage from a mesoscopic to a macroscopic scale. The different properties that we have investigated show a transition from a stationary regime to diffusion limited regime. This transition is characterized by a morphology changing from a semicircular to an elongated shape. This change is accompanied by the appearance of a non uniform distribution in the wall roughness and by the coexistence of zones having different acidity in the solution. The pit surface is divided into two regions, in which anodic surface is smooth and cathodic one is rough, and these two regions are in contact respectively in the solution side with acidic and basic zones. Thus a global description of the surface neglecting these inhomogeneities will give a very poor description of the pitting corrosion.

The roughening transition is characterized by a critical radius R_c depending on the number of diffusion steps N_{dif} during one simulation time step. By a simple analysis we have established several power laws which characterize quite well the critical behaviour observed in the simulation results. This shows that the correlations between different processes involved in our system are well understood. From our analysis, we can say that the neutralization of ions H^+ and OH^- does not take place on the surface of the pit.

The model that we have investigated is characterized by a set of electrochemical and chemical reactions that are commonly invoked in corrosion science. Of course the model is crude and can be improved but it seems that the combination of an autocatalytic reaction with a diffusion process is unavoidable in pitting corrosion. In this respect, the model developed here can be relevant in order to describe pitting corrosion although a given number of phenomena have not been taken into account such as: adsorption of some species, surface diffusion... In addition, it is important to note that at the first stage of the pit formation we have to deal with a small system in which there are

strong correlations between the processes. The traditional mean field approaches as that of the chemical kinetics cannot be used. At present it seems that only simulations are able to describe the first time of the pitting process.

Acknowledgement

The collaboration of our laboratories has been financially supported within PAN-CNRS project no. 14470.

References

- [1] G.S. Frankel, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 2186.
- [2] Z. Szklarska-Smialowska, *Pitting and Crevice Corrosion*, NACE International (2005).
- [3] D. Landolt, *Traité des Matériaux. Corrosion et Chimie de Surfaces des Métaux*. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne (1993).
- [4] H. Kaesche, *Werkstoffe Korr.* 39 (1988) 152.
- [5] M. Baumgartner, H. Kaesche, *Corros. Sci.* 29 (1989) 363.
- [6] R.S. Lillard, *Electrochem. Solid-state Lett.* 6 (2003) B29.
- [7] P. Ernst, R.C. Newman, *Corros. Sci.* 44 (2002) 927.
- [8] P. Ernst, R.C. Newman, *Corros. Sci.* 44 (2002) 943.
- [9] J. Mankowski, Z. Szklarska-Smialowska, *Corros. Sci.* 15 (1975) 493.
- [10] J.R. Galvele, *J. Electrochem. Soc.* 123 (1976) 464.
- [11] R.C. Alkire, K.P. Wong, *Corros. Sci.* 28 (1988) 411.
- [12] W. Schwenk, *Corrosion* 20 (1964) 129.
- [13] L. Balázs, *Phys. Rev E* 54 (1996) 1183.
- [14] L. Balazs, J.F. Gouyet, *Physica A* 217 (1995) 319.
- [15] L. Vazquez, J.M. Vara, P. Herrasti, P. Ocon, R.C. Salvarezza, A.J. Arvia, *Chaos, Solitons & fractales* 6 (1995) 569.
- [16] A. Taleb, J. Stafiej, A. Chaussé, R. Messina, J.P. Badiali, *J. Electroanal. Chem.* 500 (2001) 554.
- [17] A. Taleb, A. Chaussé, M. Dymitrowska, J. Stafiej, J.P. Badiali, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 952.
- [18] A. Taleb, J. Stafiej, J.P. Badiali, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 9086.
- [19] C. Vautrin-UI, A. Chaussé, J. Stafiej, J.P. Badiali, *Polish Journal of chemistry* 78 (2004) 1795.
- [20] J. Stafiej, A. Taleb, C. Vautrin-UI, A. Chaussé, J.P. Badiali, *Passivation of Metals and semiconductors, and Properties of Thin oxide Layers: P. Marcus, V. Maurice,*

Elsevier, Paris (2006) 667.

- [21] F.D.A. Aarao Reis, J. Stafiej, J.P. Badiali, J. Phys.Chem. B 110 (2006) 17554.
- [22] C. Vautrin-UI, A. Taleb, A. Chaussé, J. Stafiej, J.P. Badiali, Electrochem. Acta 52 (2007) 5368.
- [23] P. Córdoba-Torres, R.P. Nogueira, L. de Miranda, L. Brenig, J. Wallenborn, V. Fairén, Electrochimica Acta 46 (2001) 2975.
- [24] J. Saunier, M. Dymitrowska, A. Chaussé, J. Stafiej, J.P. Badiali, J. Electroanal. Chem. 582 (2005) 267.
- [25] M. Malki, B. Baroux, Corros. Sci. 47 (2005) 171.
- [26] R. Reigada, F. Sagués, J.M. Costa, J. Chem. Phys. 101 (1994) 2205.
- [27] P. Mazur, I. Oppenheim, Physica 50 (1970) 241.
- [28] M. Le Bellac, G. Barton, Quantum and Statistical Field Theory, Portland, OR: Booknews (1988).
- [29] P. Glansdorff, I. Prigogine, Structure Stabilité et Fluctuation, Masson et Cie, Paris (1971).
- [30] G. Endelhardt, M Urquidi-McDonald, D.D. McDonald, Corros. Sci. 39 (1997) 419.

Notations

A: Solution sites with increased acidity.

B: Solution sites with increased basicity.

E: Solution sites with original pH level.

M: Bulk metal sites.

N_{corrodes} : The number of corroded Metal sites.

N_{create} : The number of ions H^+ and OH^- created during this time steps.

N_{dif} : The number of diffusion steps we perform for each time step of corrosion.

N_{front} : The number of front sites.

t: The number of simulation time step equal to $N \times \delta t$

n_A : The number of A sites.

n_B : The number of B sites.

P: Passive metal sites.

Psse: Probability to have anodic and cathodic reactions at separated sites on the surface.

R: Reactive surface sites.

R_{eq} : equivalent radius.

R_c : The critical radius separating the stationary regime and the diffusion limited regime.

T_c : The critical simulation time steps in which the transition from stationary regime to diffusion limited regime takes place.

W : The isolating covering layer sites.

δt : The simulation time step.

N_t : The final simulation time step.

λ : The characteristic length we have to cover by diffusion to favor the neutralization.

Figures

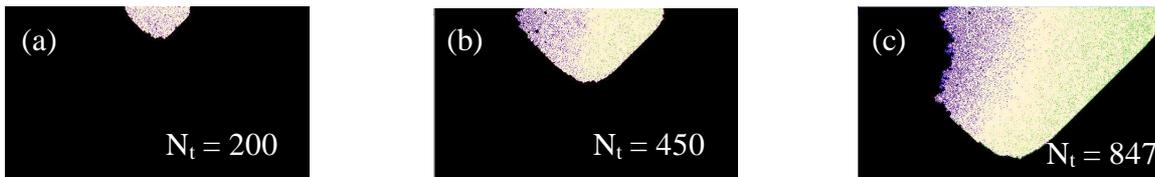


Figure II.29 : Snapshots corresponding to the number of diffusion step $N_{dif} = 6000$ and indicated simulation time steps (t). The green, blue and white colours correspond respectively to acidic, basic and neutral zones.

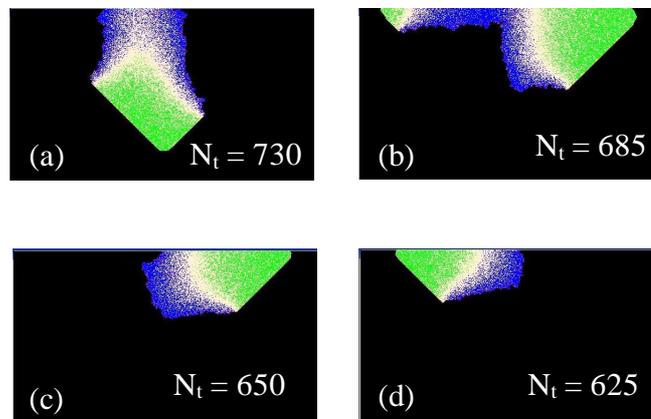


Figure II.30 : Snapshots corresponding to the number of diffusion step $N_{dif} = 100$ and indicated simulation time steps (t). The green, blue and white colours correspond respectively to acidic, basic and neutral zones.

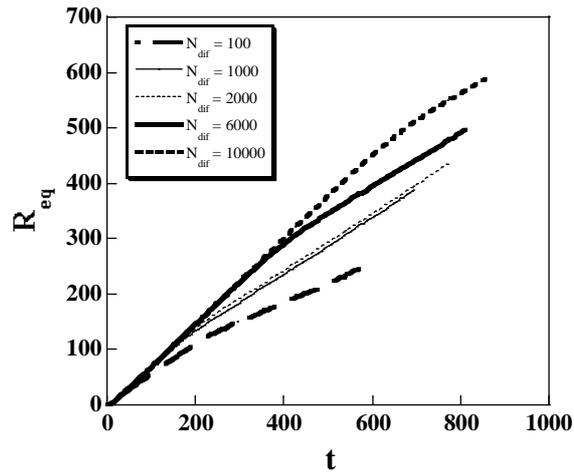


Figure II.31 : Evolution of the equivalent radius, (R_{eq}) versus the simulation time steps (t) for indicated number of diffusion step (N_{dif}).

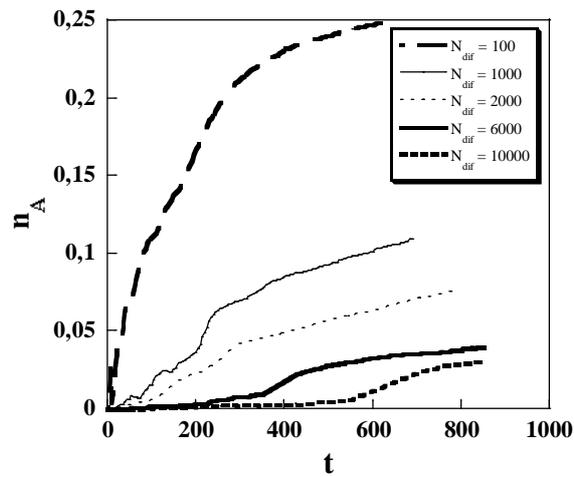


Figure II.32 : The evolution of the fraction of the acidic sites A (n_A) versus the simulation time steps (t) for indicated number of diffusion step (N_{dif}).

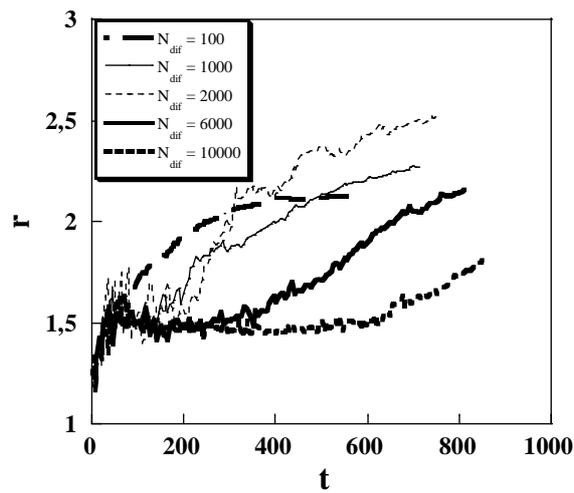


Figure II.33 : Variation of the surface roughness (r) versus the simulation time steps (t) for indicated number of diffusion step (N_{dif}).

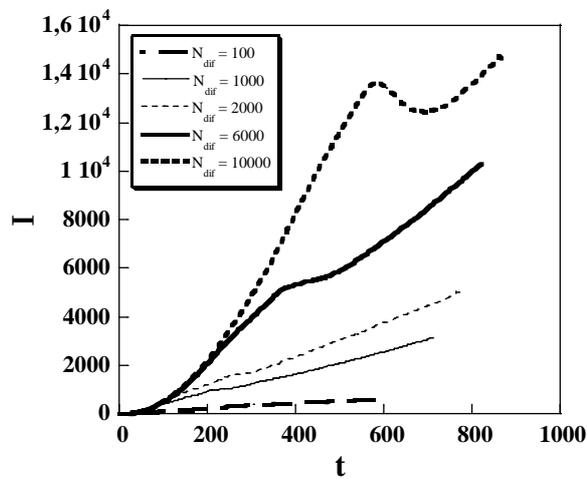


Figure II.34 : Variation of the number of islands (I) versus the simulation time steps (t) for indicated number of diffusion step (N_{dif}).

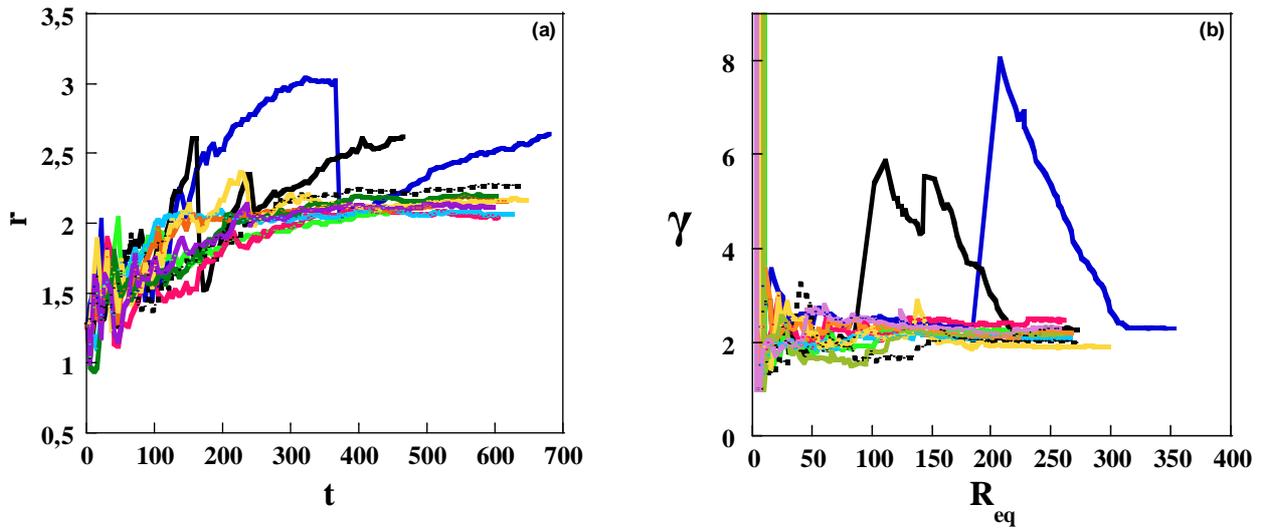


Figure II.35 : Different simulation runs for $N_{dif} = 100$, (a) Variation of the surface roughness (r) versus the simulation time steps (t), (b) Variation of the islands size (γ) versus the equivalent radius (R_{eq}).

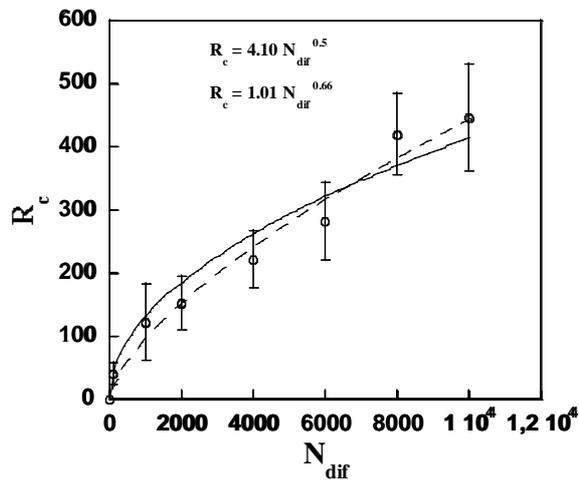


Figure II.36 : Evolution of the critical radius, (R_c), versus the diffusion step (N_{dif}).
 (—) the simulation data, (o) the calculation result.

II.3.3. PRINCIPALES CONCLUSIONS

Le résultat majeur de ce travail est la mise en évidence d'une transition entre un régime initial et un régime limité par la diffusion. Cette transition entre deux régimes est visible sur les courbes montrant les évolutions du rayon équivalent (R_{eq}), de la composition en site acide A (n_A), de la rugosité chimique (r), ou du nombre d'îlots (I) en fonction du temps de simulation.

Le régime initial est caractérisé par un front de corrosion lisse, de forme hémisphérique et par une solution neutre. La vitesse de corrosion est la même quelle que soit la valeur de N_{dif} , la rugosité chimique reste constante et la croissance des îlots évolue avec le carré de R_{eq} . La rugosité chimique atteint une valeur moyenne de 1.6 c'est à dire proche de celle trouvée dans le paragraphe II.2 lorsque seules les réactions électrochimiques localisées étaient prises en compte.

Le régime limité par la diffusion est par contre caractérisé par la présence de zones acides et basiques dans la solution à proximité du front auxquelles correspondent des zones anodiques lisses et des zones cathodiques rugueuses sur le front. La transition entre les deux régimes est associée à une diminution de la vitesse de corrosion, une augmentation brutale de la rugosité chimique et un ralentissement de la production d'îlots. Cette transition est observée pour toute la gamme de vitesses de diffusion des sites A et B explorée dans ce travail mais elle intervient pour des temps d'autant plus courts que la vitesse de diffusion de ces sites est faible. Cette constatation nous a conduit à introduire la notion de taille critique de la cavité de corrosion pour chaque vitesse de diffusion N_{dif} . En dessous de cette taille critique, la diffusion des sites A et B est suffisante pour que leur neutralisation soit assurée. Au dessus de cette taille critique, la diffusion des sites A et B est trop lente pour que leur neutralisation soit assurée et on aboutit à la création de zones acides et basiques en solution. A cette taille critique de cavité a été associé un rayon critique R_c .

Nos résultats ont également mis en évidence le caractère stochastique des processus de corrosion; pour un même jeu de paramètres de simulation, on obtient en effet des morphologies de cavités corrodées totalement différentes lorsqu'on recommence plusieurs fois les simulations (figure II.35). Dans ce cas, il y a production de péninsules de taille élevée dont le détachement de la pièce métallique principale conduit à une chute brutale de la rugosité et à la production d'îlots de taille très importante (4000 sites).

II.4. ANALYSES COMPARATIVES DES DIFFERENTES MODELISATIONS

Nous allons tenter maintenant de positionner notre étude vis à vis d'études similaires utilisant des modèles basés sur les automates cellulaires. Cette comparaison n'est pas facile à réaliser dans la

mesure où chaque équipe choisit d'établir son modèle à partir d'un mécanisme réactionnel plus ou moins complexe, prenant en compte des espèces chimiques différentes. Les mécanismes réactionnels choisis par ces équipes ont été précisés dans la partie bibliographique. Nous comparerons ici les automates cellulaires utilisés en termes de type de sites, règles de transformation, diffusion puis nous mettrons en parallèle les principaux résultats obtenus.

II.4.1. AUTOMATES CELLULAIRES

Tous les modèles des études évoquées dans ce paragraphe sont basés sur des réseaux bidimensionnels ; celui de Balázs et al [II.6] présente la particularité de représenter, non pas une coupe du matériau, mais une surface. L'échelle est mésoscopique; le métal et la solution sont divisés en différents sites correspondant à l'élément majoritaire.

II.4.1.1. Sites mésoscopiques

Les sites solutions sont dans tous les modèles à l'origine de la corrosion lorsqu'ils sont en contact avec le métal. Mais, mis à part les travaux de Badiali et al [II.4, 7-10] qui ne considèrent qu'un seul type de site solution, tous les autres travaux prennent en compte des sites solution de nature différente. Ainsi, Meakin et al [II.11, 12] et Malki et al [II.13] distinguent des sites solution corrosifs au sein de sites solution non corrosifs; ces sites corrosifs sont assimilables pour ces auteurs à des anions agressifs comme les chlorures. Córdoba-Torres et al [II.14-18] considèrent des sites solution avec la même réactivité vis à vis du métal mais certains d'entre-eux sont riches en produits de corrosion (métal oxydé dissous) et sont susceptibles de subir une réduction. Dans ce travail, la solution est composée au départ uniquement de sites E mais la mise en place des réactions électrochimiques délocalisées conduit à la création de sites A (sites B) plus acides (plus basiques) que les sites E qui sont à l'origine de changements locaux de réactivité de la solution vis à vis du métal ou du métal oxydé précipité. Contrairement à Córdoba-Torres et al [II.14-18], nous ne prenons pas en compte les produits de corrosion du métal solubles; de plus, comme le modèle de cette étude est basé sur une seule étape d'oxydation monoélectronique du métal, cela exclut d'envisager des réactions d'oxydoréductions faisant intervenir une espèce métallique à un degré d'oxydation intermédiaire. Enfin les espèces agressives comme les anions n'interviennent pas explicitement ici même si elles peuvent être présentes dans les sites solutions A, B et E à l'état minoritaire.

Les sites métalliques de surface en contact avec la solution sont dans la majorité des études distingués de ceux de la pièce métallique principale car ils sont considérés comme les sites susceptibles de subir la réaction de corrosion [II.4, 7-10], [II.6] et [II.19]. Outre les sites métalliques, il existe d'autres sites relatifs à une forme oxydée du métal : forme précipitée [II.4, 7-10], espèce

métallique adsorbée au degré I [II.14-18], espèce non définie mais considérée comme passive [II.11, 12] et [II.13], espèce dormante correspondant à un site métallique bloqué par une espèce adsorbée de la solution [II.14-18].

II.4.1.2. Règles de transformations

Dans la plupart des modèles proposés, les règles de transformation s'appliquent à la réaction anodique. Malki et al [II.13] conditionnent la dissolution directe du métal en contact avec la solution à une bonne orientation de la solution vers le site métallique considéré (en effet après la marche aléatoire les sites solutions choisissent une des quatre directions définissant le sens de la marche aléatoire suivante), Meakin et al [II.11, 12] proposent, en plus du processus de corrosion, un processus de dissolution des sites passifs, avec une probabilité affectée à la règle de transformation. Balázs et al [II.6] attribuent à chaque site surfacique métallique un coefficient de réactivité qui évolue au cours de la simulation en fonction de l'environnement du site considéré. Badiali et al [II.4, 7-10] font intervenir dans leurs différents modèles une précipitation de produit de corrosion solide gouvernée soit par une probabilité, soit par le nombre total de sites corrodés.

Les modèles proposés par Córdoba-Torres et al [II.14-18] sont les plus riches car ils font intervenir plusieurs règles de transformations correspondant à des réactions anodiques et des réactions cathodiques. La notion de réactions d'oxydation et réduction couplées est ainsi présente dans leurs modèles. La dissolution du métal se fait en deux étapes monoélectroniques; la réaction d'échange du premier électron est réversible et conduit à une espèce adsorbée. Les réactions cathodiques mettent en jeu la réduction du solvant et peuvent conduire à la création d'espèces dormantes. Chaque règle de transformation est gouvernée par une probabilité.

Dans cette étude, nous avons fait le choix de considérer des réactions couplées anodiques et cathodiques, spatialement séparées ou localisées, mettant en jeu un seul électron et une réaction de dissolution chimique. Les probabilités affectées aux règles de transformation régissant les réactions électrochimiques localisées évoluent au cours de la simulation en fonction de l'environnement local des sites solides.

II.4.1.3. Diffusion

La diffusion est modélisée par une marche aléatoire des sites. Chaque site peut réaliser une ou plusieurs marches aléatoires par pas de temps. Ainsi Meakin et al [II.11, 12] choisissent de faire diffuser tous les sites de la solution à chaque pas de temps. Dans les travaux de Badiali et al [II.4, 7-10] les sites relatifs aux produits de corrosion du métal diffusent jusqu'au moment où ils entrent en

contact avec un site relatif au solvant ce qui induit leur transformation en sites solides. Balázs et al [II.6] font diffuser les sites solutions dans le plan au dessus de la surface métallique, lorsqu'un site surfacique entre en contact avec un site solution sa susceptibilité à se corroder est incrémentée jusqu'à un seuil où il pourra alors être. Córdoba-Torres et al [II.14-18] choisissent dans leurs modèles de faire diffuser tous les sites solutions mais avec une probabilité différente selon la nature du site solution. Malki et al [II.13] introduisent en plus la notion d'orientation de la diffusion qui a une influence importante pour l'étape de transformation suivante. Dans notre modèle, tous les sites solutions (A, B ou E) sont susceptibles de subir le même nombre d'étapes de marches aléatoires par pas de temps (vitesse de diffusion N_{dif} définie en début de simulation). Par ailleurs, la marche aléatoire d'un site A (B) sur un site B (A) conduit à une neutralisation des sites et à leurs transformations en sites E.

II.4.2. COMPARAISON DES RESULTATS

II.4.2.1. Morphologie du front

La morphologie du front de corrosion est une caractéristique importante car elle conditionne la réactivité métallique et elle constitue un paramètre important dans les études expérimentales quand il s'agit de rapporter la valeur mesurée à une surface.

Balázs et al [II.6] obtiennent des morphologies de piqûres très rugueuses qu'ils relient à des données expérimentales mais le choix de leur réseau ne permet pas de corrélation pertinente avec nos résultats. Les publications de Meakin et al. [II.11, 12] présentent des « photos » de métaux corrodés avec des morphologies de front lisses (rugueuses) lorsque la probabilité de passivation est faible (élevée) devant celle de dissolution mais sans aucune quantification de la rugosité. Les morphologies de front présentées sont comparables à celles que nous obtenons lors de simulations avec des vitesses de dissolution faibles.

Les travaux de Badiali et al [II.4, 7-10] sur la croissance de couches de passivation montrent, pour une faible probabilité de corrosion, une évolution de la rugosité géométrique avec la puissance 1/3 du nombre de sites corrodés, en accord avec le modèle d'Eden. Córdoba-Torres et al [II.14-18] considèrent plusieurs grandeurs qu'ils relient à la rugosité dont la longueur du front de corrosion. A partir de cette longueur, nous pouvons accéder par le calcul à une grandeur assimilable à la rugosité chimique r de nos études. Les valeurs obtenues sont beaucoup plus élevées que les nôtres, de l'ordre de 14 [II.14]. Toutefois, il convient de souligner que dans les deux derniers travaux cités, les fronts de corrosion sont très épais puisque, dans les premiers [II.4, 7-10] il y a accumulation continue des produits de corrosion et dans le second cas [II.14-18] il y a comptabilisation de sites correspondant à

des espèces adsorbées et des espèces dormantes. Dans nos études, ne sont comptabilisés dans le front de corrosion que les sites correspondant à des espèces métalliques réactives ou passivées conduisant à des fronts de corrosion plus fins et des rugosités plus faibles (de l'ordre de 3 maximum).

II.4.2.2. Production d'îlots

Les travaux de Balázs et al [II.6] mettent en évidence la production d'îlots déconnectés électriquement de la pièce principale et une évolution de la masse de ces îlots en fonction du rayon de giration R_g de la piqûre. Les travaux de Meakin et al [II.11, 12] et de Malki et al [II.13] ne mentionnent pas la production d'îlots. Par contre, dans leurs articles, Córdoba-Torres et al [II.14-18] constatent une perte de sites solides ne provenant pas directement de la dissolution des sites métalliques qu'ils attribuent à la production d'îlots. Les îlots (sites métalliques au degré 0 ou 1 et cations adsorbés) ne sont pris en compte dans leurs simulations qu'au moment de leur production. Ils mettent en évidence une composition chimique différente des îlots et du front liée à une ségrégation des espèces sur le front qui résulte d'un couplage entre la cinétique chimique et la morphologie du front. Dans nos études, les îlots produits sont en général de petite taille (en moyenne un à deux sites) et de composition voisine de celle du front principal. Dans le cas particulier de production de très gros îlots (chap II.3.), le front de l'îlots est composé principalement de sites passivés ce qui provient de la ségrégation sur le front principal des sites R et P.

II.4.2.3. Influence de la diffusion

L'influence de la diffusion des espèces (réactifs ou produits de la réaction) sur les phénomènes de corrosion a été mise en évidence à la fois par des études expérimentales et des simulations. Ainsi, Meakin et al [II.11, 12] ont montré que le courant de corrosion, calculé à partir du nombre total de sites dissous via la réaction anodique, atteint une limite liée à la diffusion des espèces corrosives. Cette limitation est également observée dans nos études dans le cas de réactions électrochimiques spatialement séparées lorsque la diffusion est trop faible si bien qu'il y a accumulation des espèces produites (H^+ et OH^-) au niveau du front de corrosion.

Badiali et al [II.4, 7-10] se sont intéressés à la diffusion d'espèces dans la couche de passivation et non pas dans la solution. En absence de diffusion, ils ont montré que la croissance des deux fronts de la couche de passivation (un front à l'interface métal/couche, un front à l'interface couche/solution) suivait une loi de type Eden. Mais l'introduction de processus de diffusion dans la couche de passivation induit un couplage entre les deux fronts et une croissance parabolique de la couche de passivation avec le temps.

II.4.2.4. Théorie de champ moyen

Córdoba-Torres et al [II.14-18] développent, comme dans cette étude, une théorie de champ moyen pour déterminer la composition du front de corrosion. En se basant sur la stationnarité de certaines grandeurs caractéristiques du système, ils établissent un lien entre la composition du front, les différentes probabilités associées aux réactions, la production d'îlots et un facteur de mise à nu des sites métalliques assimilable au facteur q introduit ici. Dans cette étude, nous utilisons la théorie de champ moyen non seulement pour retrouver la composition du front mais aussi pour déterminer la vitesse de corrosion.

II.4.3. CONCLUSION

Le résumé des travaux montre la diversité des espèces chimiques et des règles de transformations retenues dans les modèles mais aussi la richesse des informations déduites des simulations obtenues. Un des points les plus remarquables est l'obtention de données relativement proches, quel que soit le modèle initial choisi ce qui suggère qu'une modélisation basée sur l'emploi des automates cellulaires est capable de mettre en évidence les phénomènes les plus généraux tels qu'une surconsommation de métal liée à la production d'îlots, une obtention de fronts de corrosion rugueux pour des vitesses de corrosion faibles, une influence de la diffusion sur la morphologie du front etc. Ce point est particulièrement vérifié si on regarde les travaux de Córdoba-Torres et al [II.14-18] et nos travaux. Les processus retenus à la base du modèle sont très différents : oxydation en deux étapes monoélectroniques avec une espèce intermédiaire adsorbée susceptible de redonner le métal dans un cas, oxydation du métal en une seule étape mettant en jeu selon le milieu une espèce oxydée précipitée dans le second cas. Le développement d'une théorie de champ moyen pour exploiter les résultats de simulations conduit par contre à des conclusions relativement proches même si les grandeurs des paramètres sont différentes (voir l'exemple de la rugosité citée ci-dessus).

L'originalité du modèle de cette étude réside dans les trois points suivants : délocalisation possible des réactions électrochimiques, prise en compte de l'évolution de la composition locale de l'électrolyte au fur et à mesure de l'avancée de la corrosion, développement de la corrosion à partir d'un défaut. Notre modèle donne en effet la possibilité de réaliser la réduction et l'oxydation sur un même site du réseau bidimensionnel ou sur des sites différents -à condition qu'ils soient connectés électriquement -tout en maintenant la simultanéité des échanges électroniques qui garantit l'électroneutralité globale. Les réactions électrochimiques délocalisées conduisent à des modifications chimiques locales de la solution (création de sites acides et basiques) dont les conséquences sont sous la dépendance de la diffusion. Une diffusion trop lente conduit à la création

de zones acides et basiques dans la solution en lien avec des zones anodiques et cathodiques sur le front de corrosion. La prise en compte des évolutions locales de la solution via la valeur de probabilité affectée aux transformations constitue un des points originaux de notre modèle. Enfin la majorité des études de la littérature s'intéresse à un processus de corrosion se développant à partir d'un métal ayant un front de corrosion plat. Dans certaines de nos études, nous partons d'un métal recouvert d'une couche isolante qui interdit toute connexion électrique avec l'électrolyte sauf au niveau d'un défaut initial créé au niveau de la couche. Le développement de la corrosion s'effectue alors au niveau de ce défaut si bien que le front de corrosion est toujours en expansion contrairement aux études où le front de corrosion est plat initialement. Notre modèle est facilement adaptable aux études de corrosion par piqûres. Il suffit en effet d'attribuer des valeurs de probabilités différentes au processus d'oxydation du métal selon que le site métallique réactif se trouve en surface ou à l'intérieur d'un défaut pour favoriser sur la surface externe le processus de réduction de l'électrolyte. Les premiers tests réalisés avec ces règles de transformation (correspondant au programme 3) conduisent à des données de simulation proches de ceux présentés dans le paragraphe II.3.

II.5. CONCLUSION

A partir d'un modèle basé sur un petit nombre de processus (oxydation à un électron du métal, précipitation-dissolution du métal oxydé selon l'environnement chimique local, localisation ou délocalisation des réactions électrochimiques) et des règles de transformations dont certaines dépendent de l'environnement chimique local, nous avons pu obtenir des informations générales sur la corrosion métallique.

Nous avons ainsi montré dans le cas des réactions électrochimiques localisées où la composition chimique de l'électrolyte reste identique, que le taux effectif de corrosion dépend de trois termes : un premier lié à la probabilité de dissolution des sites métalliques oxydés solides (sites P), un second lié à la composition relative du front en sites R et P, un troisième lié à la physique du front (rugosité). Un front rugueux conduit à une augmentation du taux effectif de corrosion et à une surconsommation du métal via la production d'îlots.

Nous avons également montré dans le cas des réactions électrochimiques délocalisées le lien entre le phénomène de diffusion et la création de zones acides et basiques en solution auxquelles correspondent des zones anodiques et cathodiques sur le front de corrosion.

Afin de valider la pertinence des données acquises (et donc de notre modèle et du type de modélisation choisie), nous devrions confronter ces données avec les résultats expérimentaux de la

littérature en regardant si les effets d'un paramètre sont les mêmes dans les deux cas. Par exemple, il faudrait regarder si un taux de corrosion initial faible conduit bien à un front de corrosion rugueux. Nous avons fait le choix dans la suite de ce travail de mettre en évidence par voie expérimentale une des données de cette partie à savoir la surconsommation de métal. C'est l'objet du chapitre III.

II.6. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [II.1] D. Massignon, Mécanique statistique des fluides, fluctuations et propriétés locales, Travaux et Recherches Mathématiques, Dunod, Paris, (1957).
- [II.2] P.G. de Gennes, Scaling concepts in polymer physics, Cornell University Press, (1979).
- [II.3] P. Mazur, I. Oppenheim, Physica 50 (1970) 241.
- [II.4] J. Saunier, M. Dymitrowska, A. Chaussé, J. Stafiej, J.P. Badiali, J. Electroanal. Chem. 582 (2005) 267.
- [II.5] B. Chopard, M. Droz, Cellular automata modelling of Physical Systems, Cambridge University Press, (1998).
- [II.6] L. Balázs, J.F. Gouyet, Physica A 217 (1995) 319.
- [II.7] J. Saunier, A. Chaussé, J. Stafiej, J.P. Badiali, J. Electroanal. Chem. 563 (2004) 239.
- [II.8] A. Taleb, J. Stafiej, A. Chaussé, R. Messina, J.P. Badiali, J. Electroanal. Chem. 500 (2001) 554.
- [II.9] A. Taleb, A. Chaussé, M. Dymitrowska, J. Stafiej, J.P. Badiali, J. Phys. Chem. B 108 (2004) 952.
- [II.10] A. Taleb, J. Stafiej, J.P. Badiali, J. Phys. Chem. C 111 (2007) 9086.
- [II.11] P. Meakin, T. Jøssang, J. Feder, Physical Review E 48 (1993) 2906.
- [II.12] T. Johnsen, A. Jøssang, T. Jøssang, P. Meakin, Physica A 242 (1997) 356.
- [II.13] B. Malki, B. Baroux, Corrosion Science 47 (2005) 171.
- [II.14] P. Córdoba-Torres, R.P. Nogueira, L. de Miranda, L. Brenig, J. Wallenborn, V. Fairén, Electrochimica Acta 46 (2001) 2975.
- [II.15] P. Córdoba-Torres, R.P. Nogueira, V. Fairén, J. Electroanal. Chem. 529 (2002) 109.
- [II.16] P. Córdoba-Torres, R.P. Nogueira, V. Fairén, J. Electroanal. Chem. 560 (2003) 25.
- [II.17] P. Córdoba-Torres, K. Bar-Eli, V. Fairén, J. Electroanal. Chem. 571 (2004) 189.
- [II.18] P. Córdoba-Torres, R.P. Nogueira, Electrochimica Acta 53 (2008) 4805.
- [II.19] C. Vautrin-UI, H. Mendy, A. Taleb, A. Chaussé, J. Stafiej, J.P. Badiali, Corrosion Science 50 (2008) 2149.

Chapitre III

MISE EN EVIDENCE EXPÉRIMENTALE DE DEVIATIONS A LA LOI DE FARADAY

INTRODUCTION

Nous avons vu dans le chapitre précédent portant sur la simulation de la corrosion que la production d'îlots assimilables à des particules solides qui se détachent du métal a pour conséquence une augmentation de la vitesse de corrosion. Ce phénomène est à relier à l'effet chunk et à des déviations à la loi de Faraday qui ont été tous deux observés expérimentalement. Nous avons choisi, dans ce chapitre de mettre en évidence expérimentalement les déviations à la loi de Faraday dans le cas du zinc, métal pour lequel ce phénomène a été peu étudié dans la littérature [III.1]. Afin d'exacerber les phénomènes, nous avons choisi de travailler avec une électrode tournante de forme cylindrique en milieu acide sulfurique.

III.1. MISE AU POINT DE LA DEMARCHE EXPERIMENTALE

Après avoir brièvement rappelé le mécanisme d'oxydation du zinc en milieu acide, nous définirons une entité accessible expérimentalement qui caractérisera les déviations à la loi de Faraday.

III.1.1. MECANISME D'OXYDATION DU ZINC

L'oxydation du zinc en milieu acide non complexant met en jeu deux électrons et conduit à la formation d'ions Zn^{2+} en solution [III.1]. Le mécanisme proposé pour cette oxydation comprend deux étapes de transfert de charge consécutives :



L'étape 2 est l'étape cinétiquement déterminante et Zn^+ est un intermédiaire adsorbé et/ou soluble en solution. Ce mécanisme conduit à des droites de Tafel anodiques dont la pente est voisine de $2,3.2.RT/3F$ soit environ 40 mV.

Aux faibles surtensions, la concentration en espèces adsorbées étant faible, la réaction de dissolution peut être considérée comme une réaction en une seule étape mettant en jeu deux électrons :



C'est ainsi qu'elle est très souvent décrite dans la littérature ; toutefois pour des surtensions élevées, l'espèce Zn^+ peut devenir non négligeable.

La réaction cathodique principale en milieu acide sulfurique est la réduction du proton :



Il n'existe pas de réaction de précipitation notable entre les ions sulfates et les ions Zn^{2+} générés par la réaction de dissolution du zinc ($K_D(\text{ZnSO}_4) = 10^{-2.3}$ [III.2]).

III.1.2. QUANTIFICATION DES DEVIATIONS A LA LOI DE FARADAY

Soit W_t la perte de masse totale de l'électrode de zinc soumise à un processus d'oxydation. Cette perte s'écrit sous la forme d'une somme de deux termes :

$$W_t = W_F + W_{\text{Chunk}} \quad [\text{III.5}]$$

le premier terme, W_F , correspond à la perte de masse due à la réaction d'oxydation et le second terme, W_{Chunk} , est la perte de masse liée à un arrachement du métal sous forme de particules (effet Chunk). Les déviations à la loi de Faraday proviennent de ce second terme.

Si on admet qu'en milieu acide sulfurique, le zinc se corrode selon la réaction anodique globale [III.3], W_F est calculable à l'aide de la loi de Faraday :

$$W_F = M_{\text{Zn}} \cdot i_a \cdot t / 2F \quad [\text{III.6}]$$

avec M_{Zn} la masse molaire du zinc ($65.4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), i_a le courant anodique imposé, F le Faraday ($96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$) et t la durée d'imposition du courant.

Le rapport W_t / W_F est représentatif de déviation à la loi de Faraday. Ce rapport est égal à un (supérieur à un) en absence d'effet chunk (avec effet chunk). Ce rapport sera connu si on est capable de déterminer, de manière fiable et reproductible, les quantités W_t mises en jeu au cours de l'oxydation et W_F .

III.2. CONDITIONS D'ETUDE

Il ressort de l'examen de la littérature que la reproductibilité et la fiabilité des résultats dans les études de corrosion sont difficiles à obtenir. Nous avons donc réalisé une étude préliminaire afin de définir les conditions expérimentales nous permettant d'atteindre au mieux ces objectifs de reproductibilité et fiabilité.

III.2.1. DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Les oxydations ont été réalisées dans une cellule électrochimique à trois électrodes. L'électrode de travail est une électrode de zinc cylindrique dont la surface de travail est de 1.5 cm^2 ; cette électrode est couplée à un appareillage permettant de réguler sa vitesse de rotation entre 0 et 10000 tours.min⁻¹. L'électrode de référence est une électrode au sulfate mercureux saturée (ESM, $E_{\text{ref}} = 0.658 \text{ V/ENH}$) et la contre électrode une grille de platine. L'électrolyte est une solution d'acide sulfurique, H_2SO_4 , 0.1 mol.l^{-1} de volume 200mL. Les expériences ont été réalisées en se plaçant dans les conditions de potentiel en circuit ouvert de l'électrode de zinc, ou en imposant à cette électrode une polarisation anodique par chronoampérométrie ou par chronopotentiométrie.

Les techniques expérimentales, les caractéristiques du matériel utilisé, la pureté et les références des produits ont été détaillées en annexe expérimentale.

III.2.2. DETERMINATION DU COURANT DE CORROSION

Le courant de corrosion est déterminé à partir des courbes de polarisation tracées entre -300 mV et $+300 \text{ mV}$ par rapport au potentiel libre de l'électrode de zinc (figure III.1) à l'aide de l'extrapolation dite de Tafel.

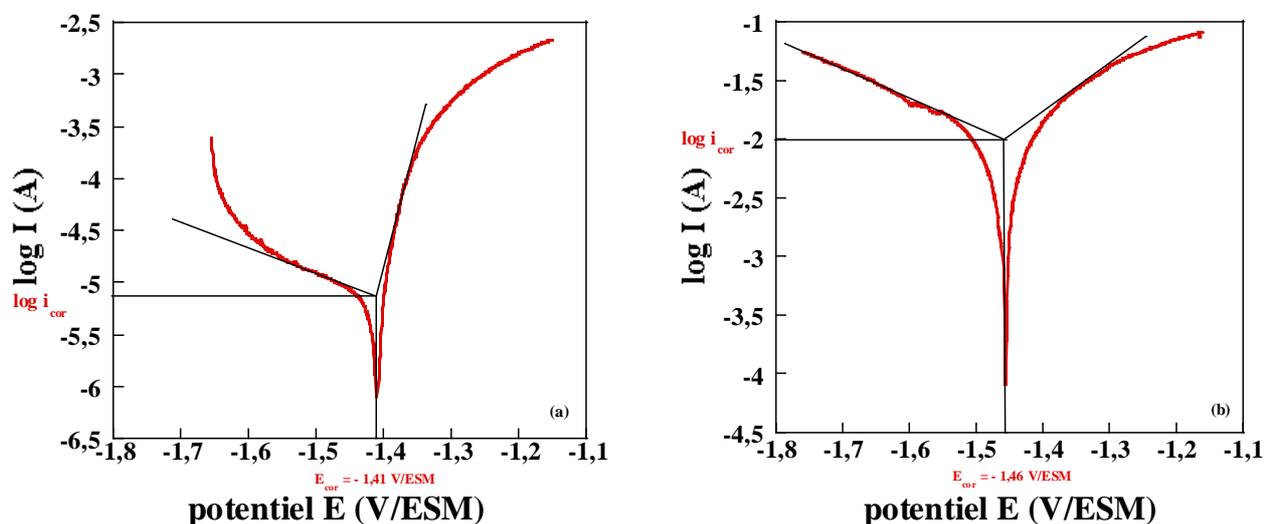


Figure III.1 : Courbes de polarisation obtenues pour une vitesse de balayage des potentiels de 1 mV.s^{-1} avec (a) une électrode de zinc de type disque horizontal tournant à une vitesse de 1000 tours.min⁻¹, (b) une électrode de zinc cylindrique tournant à la vitesse de 2500 tours.min⁻¹.

L'inverse de la pente de droite anodique représente le coefficient de Tafel anodique β_a . Les courbes de polarisation tracées (figure III.1 (a)) avec une électrode de zinc de type disque horizontal

tournant à une vitesse de 1000 tours.min⁻¹ et donc étant soumise à un régime d'écoulement laminaire conduit à un coefficient de Tafel anodique ($\beta_a = 42$ mV) dont la valeur est très proche de celles données dans la littérature. Par contre, dans le cas de l'électrode de zinc choisie dans notre étude et soumise à une vitesse de rotation de 2500 tours.min⁻¹, la valeur du coefficient de Tafel anodique obtenu à partir de la courbe présentée figure III.1 (b) ($\beta_a = 238$ mV) est beaucoup plus importante que celle donnée dans la littérature à cause du régime d'écoulement auquel l'électrode de zinc est soumise dans nos études à savoir un régime turbulent (cf paragraphe III.3.2.b).

III.2.2.a. Choix de la vitesse de balayage en potentiel

Le choix de la vitesse de balayage des potentiels pour le tracé de courbes de polarisation fait l'objet d'une polémique dans la littérature : certains auteurs préconisent une valeur de 1 mV.s⁻¹ [III.3], d'autres auteurs une valeur de 0.1 mV.s⁻¹ [III.4]. Afin de connaître l'influence de ce paramètre dans nos études, nous avons déterminé le courant de corrosion à partir de courbes de polarisation tracées à ces deux vitesses de balayage. Les valeurs des courants de corrosion varient d'un facteur 1.5 selon la vitesse de balayage des potentiels choisies (Tableau III.1). Cet écart est à relier vraisemblablement à la nature différente de l'interface générée au cours du tracé des courbes de polarisation ; la durée de ce tracé est en effet dix fois plus importante pour la vitesse de balayage la plus faible.

Vitesse de balayage (mV.s ⁻¹)	0.1	1
i_{cor} (mA)	17.2 ± 1.2	10.3 ± 3.0

Tableau III. 1 : Courants de corrosion, obtenus par extrapolation de Tafel (moyenne sur 5 mesures) à partir de courbes de polarisation obtenues à deux vitesses de balayage de potentiel. Temps de conditionnement de l'électrode dans la solution de H₂SO₄ 0.1 mol.l⁻¹ 3 minutes, vitesse de rotation de l'électrode 5000 tours.min⁻¹.

Nous avons choisi de travailler avec une vitesse de balayage des potentiels de 1 mV.s⁻¹ dans la suite de cette étude.

III.2.2.b. Préparation de l'électrode

Les paramètres importants à maîtriser pour obtenir une reproductibilité des mesures sont l'état de surface de l'électrode et son conditionnement. Pour toutes les expériences de cette étude, les électrodes ont été soumises à un même cycle de nettoyage et de polissage détaillé dans l'annexe expérimentale.

La durée de conditionnement de l'électrode de zinc dans la solution avant de la soumettre à une imposition électrochimique a été choisie à partir des évolutions de son potentiel libre en fonction du temps (figure III.2). Une stabilisation du potentiel intervient après soixante minutes de contact de l'électrode avec la solution. La légère dérive qui subsiste au-delà de cette durée peut être liée à l'évolution du pH (pH = 0.7 à t=0 et pH = 1.0 à t = 900 min).

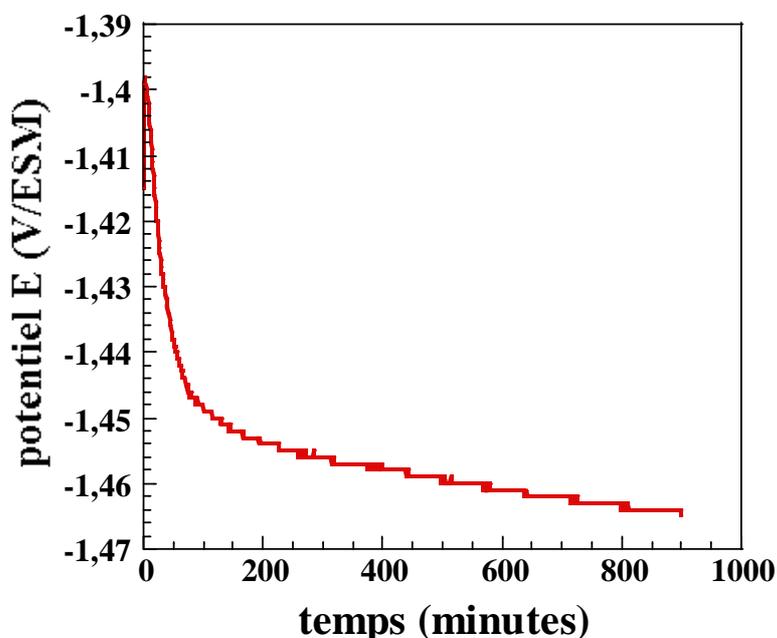


Figure III.2 : Evolution du potentiel de l'électrode de zinc plongée dans une solution de H₂SO₄ 0.1 mol.l⁻¹ en fonction du temps pour une vitesse de rotation de l'électrode de 1000 tours.min⁻¹.

Nous avons tracé les courbes de polarisation après 3 minutes, 1 heure et 3 heures de conditionnement de l'électrode dans la solution et déduit les valeurs de courant et de potentiel de corrosion (tableau III.2). Le potentiel de corrosion semble se stabiliser au bout d'une heure de conditionnement ; le courant de corrosion garde une valeur constante quel que soit le temps de conditionnement choisi.

Dans la suite de cette étude, la durée de conditionnement de l'électrode avant toute mesure électrochimique a été fixée à une heure. Cette attente correspond par ailleurs à la durée de la plupart des expériences de gravimétrie, comme nous le verrons par la suite.

III.2.2.c. Reproductibilité des mesures

Afin de valider la reproductibilité de nos mesures, les courbes de polarisation ont été tracées cinq fois dans les mêmes conditions expérimentales ; le courant de corrosion et le potentiel de corrosion ont été ensuite déterminés par extrapolation de Tafel (tableau III.3.)

Durée de Conditionnement	3 minutes	1 heure	3 heures
E_{cor} (V/ESM)	-1.40 ± 0.01	-1.44 ± 0.02	-1.44 ± 0.00
i_{cor} (mA)	10.3 ± 3.0	10.1 ± 2.4	07.9 ± 2.3

Tableau III.2 : Courant et potentiel de corrosion, obtenus par extrapolation de Tafel, en fonction de la durée de conditionnement de l'électrode dans la solution de H_2SO_4 0.1 mol.l^{-1} . Vitesse de balayage des potentiels 1 mV.s^{-1} , vitesse de rotation de l'électrode $5000 \text{ tours.min}^{-1}$. i_{cor} et E_{cor} sont moyennés sur 5 mesures.

	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4	Essai 5	Moyenne
E_{cor} (V/ESM)	-1.42	-1.46	-1.43	-1.45	-1.46	-1.44 ± 0.02
i_{cor} (mA)	13.8	09.1	10.7	07.4	09.5	10.1 ± 2.4

Tableau III.3 : Courant et potentiel de corrosion obtenus par extrapolation de Tafel, vitesse de balayage des potentiels 1 mV.s^{-1} , vitesse de rotation de l'électrode $5000 \text{ tours.min}^{-1}$.

Les valeurs de potentiel de corrosion sont très proches. La reproductibilité est moins bonne sur les valeurs de courants de corrosion, mais elle reste satisfaisante par rapport aux reproductibilités reportées dans la littérature [III.5]. Les courants de corrosion indiqués dans la suite de ce travail correspondront à une moyenne de cinq mesures et seront notés \bar{i}_{cor} .

III.2.3. DETERMINATION DE LA CONCENTRATION EN IONS Zn^{2+} DANS LA SOLUTION CORROSIVE

La réaction d'oxydation du zinc en milieu sulfurique [III.3], conduit à la formation d'ions Zn^{2+} dans la solution dont la concentration peut être déterminée par dosages complexométriques ou dosages acido-basiques.

III.2.3.a. Dosages complexométriques des ions Zn^{2+} par l'EDTA

Nous avons choisi de déterminer la concentration des ions Zn^{2+} en utilisant comme complexant l'acide éthylène diamine tétra-acétique disodique, noté Na_2H_2Y . La figure III.3 donne le diagramme de prédominance de l'EDTA en fonction du pH.

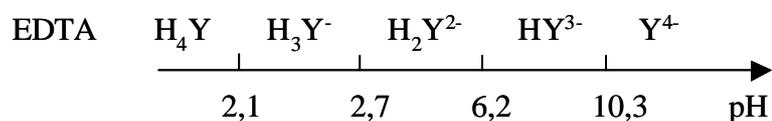
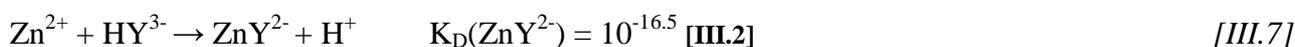


Figure III.3 : Différentes formes de l'EDTA en fonction du pH

La complexation est la plus quantitative entre pH 6.2 et 10.3 lorsque la forme HY^{3-} est prédominante. Dans ce domaine de pH, la réaction de complexation s'écrit :



K_D représente la constante de dissociation cumulative du complexe.

Cette réaction libère des protons ce qui nécessite de tamponner le pH de la solution afin de rester dans le domaine de prédominance de la forme HY^{3-} . Le dosage est suivi par colorimétrie à l'aide du Noir d'Eriochrome T, noté NET. Les détails du dosage sont donnés en annexe expérimentale.

III.2.3.b. Dosages acido-basiques des ions Zn^{2+} par la soude

L'addition de soude à une solution contenant des ions Zn^{2+} conduit à la précipitation de $Zn(OH)_2$ ($pK_s = 17$ ($25^\circ C$) [III.6]) et permet ainsi la détermination de la concentration de ces ions.

La figure III.4 présente la courbe de dosage de la solution d'acide sulfurique après oxydation de l'électrode de zinc. Le dosage est suivi par potentiométrie à l'aide d'une électrode de verre ; les détails des dosages sont donnés en annexe expérimentale.

La courbe présente deux sauts de pH, un premier relatif à la neutralisation des protons de la solution et un second correspondant à la précipitation de l'hydroxyde de zinc :



La quantité de protons consommés par la réaction cathodique (deux pour une mole de zinc transformées en ions Zn^{2+}) est évaluée à partir du volume de soude versé au premier saut de pH.

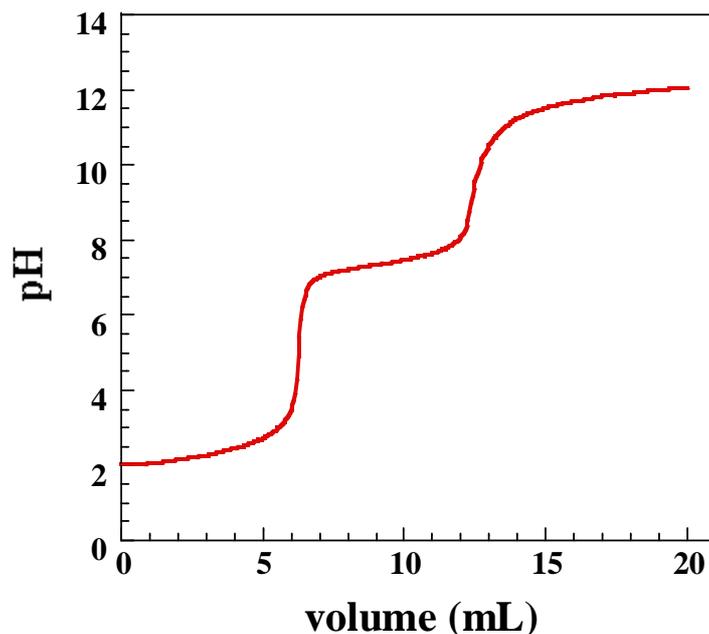


Figure III.4 : Courbe de dosage de 5 ml d'une solution de H_2SO_4 par $NaOH$ 0.1 mol.l^{-1} après oxydation de l'électrode de Zinc par chronopotentiométrie, $j_{imp} = 2 \text{ mA.cm}^{-2}$, $t = 6$ heures, vitesse de rotation de l'électrode $5000 \text{ tours.min}^{-1}$.

III.2.4. DETERMINATION DES DEVIATIONS A LA LOI DE FARADAY

Comme nous l'avons explicité dans le paragraphe III.1, les déviations à la loi de Faraday sont quantifiées par le rapport W_t/W_F .

La perte de masse totale W_t est mesurée par gravimétrie et la perte de masse W_F est calculée à l'aide de la loi de Faraday à partir du courant global d'oxydation noté i_a selon la relation [III.6]:

$$W_F = M_{Zn} \cdot i_a \cdot t / 2F \quad [III.6]$$

avec
$$i_a = \bar{i}_{cor} + i_{imp} \quad [III.10]$$

\bar{i}_{cor} est le courant de corrosion moyen déterminé dans les conditions décrites au paragraphe III.2.2. et i_{imp} le courant imposé à l'électrode lors de la polarisation anodique.

Lors des expériences de corrosion au potentiel de circuit ouvert de l'électrode, i_{imp} est nul, lors des oxydations par chronoampérométrie, i_{imp} est déduit de l'intégration des chronoampérogrammes ; enfin dans le cas des expériences menées par chronopotentiométrie i_{imp} est directement égal au courant imposé.

III.2.5. CHOIX DE LA TECHNIQUE D'OXYDATION

Des expériences préliminaires d'oxydation de l'électrode de zinc ont été faites avec une vitesse de rotation de 5000 tours.min⁻¹ sur une durée d'une heure par chronoampérométrie en imposant un potentiel anodique de -1.37 V/ESM ou par chronopotentiométrie en imposant une densité de courant de 2mA.cm⁻², elles ont été répétées 5 fois. Les résultats ont été regroupés dans le tableau III.4.

	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4	Essai 5	Moyenne	Incertitude
Chronoampérométrie							
E _{libre} (mV/ESM)	-1.38	-1.39	-1.42	-1.42	-1.41	-1.40	± 0.02
W _t (mg)	44.2	43.4	39.7	39.5	50.2	43.8	± 5.1
Q (C)	50.9	47.7	40.2	39.2	83.5	52.3	± 18.1
Chronopotentiométrie							
E _{libre} (mV/ESM)	-1.39	-1.39	-1.39	-1.39	-1.39	-1.39	± 0.00
W _t (mg)	22.3	25.1	18.2	19.9	18.3	20.7	± 2.9

Tableau III.4 : Oxydation par chronoampérométrie (E_{imp}=-1.37 V/ESM) ou par chronopotentiométrie (j=2mA.cm⁻²), durée : 1 h, vitesse de rotation : 5000 tours.min⁻¹. E_{libre} potentiel de circuit ouvert à t=0 ; W_t perte de masse totale de l'électrode de Zinc ; Q quantité d'électricité obtenue par intégration des chronoampérogrammes.

La dispersion des résultats sur la quantité d'électricité mise en jeu et sur la perte de masse est beaucoup plus importante lorsque l'oxydation est réalisée par chronoampérométrie. La quantité d'électricité est la même pour toutes les expériences (Q = 11.2 C) lorsque l'oxydation est réalisée par chronopotentiométrie car elle est fixée par l'expérimentateur ce qui explique sans doute la plus grande reproductibilité des résultats sur les pertes de masse. Dans la suite de cette étude, nous avons choisi de réaliser l'oxydation du zinc par chronopotentiométrie et afin d'améliorer la fiabilité des résultats, chaque expérience d'oxydation est répétée cinq fois et la perte de masse est la moyenne des cinq résultats obtenus.

III. 3. RESULTATS ET DISCUSSION

Après avoir précisé notre démarche expérimentale, nous allons maintenant valider la formation d'ions Zn^{2+} lors de l'oxydation électrochimique du zinc puis nous préciserons l'influence de paramètres expérimentaux tels que la durée d'oxydation, la vitesse de rotation de l'électrode et la densité de courant imposé sur les déviations à la loi de Faraday. Nous examinerons enfin les corrélations entre les rugosités de la surface des électrodes de zinc et les déviations à la loi de Faraday constatées lors des oxydations.

III.3.1. VALIDATION DE LA FORMATION D'IONS Zn^{2+}

La quantification des écarts à la loi de Faraday repose sur l'hypothèse que l'oxydation du zinc en milieu acide sulfurique conduit à la formation d'ions Zn^{2+} selon la réaction [III.3]. Nous nous sommes attachés dans cette partie à valider cette hypothèse.

Le tableau III.5 donne les concentrations en ions Zn^{2+} de solutions dans lesquelles ont été oxydées, pendant des temps variables des électrodes de zinc par chronopotentiométrie avec une densité de courant imposée de 2 mA.cm^{-2} . La concentration dans chaque solution a été déterminée à l'aide de deux méthodes de dosage (dosage complexométrique et dosage acido-basique) et par calcul à partir de la perte en masse de l'électrode de zinc.

Temps/h	$ Zn^{2+} /W_t$	$ Zn^{2+} /EDTA$	$ Zn^{2+} /OH^-$	$ H^+ ^{c*}$
0.5	$7.5 \times 10^{-4} \pm 4.0 \times 10^{-4}$ mol.l ⁻¹	$6.5 \times 10^{-4} \pm 2.0 \times 10^{-4}$ mol.l ⁻¹	$8.2 \times 10^{-4} \pm 1.5 \times 10^{-4}$ mol.l ⁻¹	$1.7 \times 10^{-3} \pm 1.4 \times 10^{-3}$ mol.l ⁻¹
1	$1.3 \times 10^{-3} \pm 3.5 \times 10^{-4}$ mol.l ⁻¹	$1.5 \times 10^{-3} \pm 4.7 \times 10^{-4}$ mol.l ⁻¹	$2.0 \times 10^{-3} \pm 2.0 \times 10^{-4}$ mol.l ⁻¹	$2.5 \times 10^{-3} \pm 7.2 \times 10^{-4}$ mol.l ⁻¹
2.8	$4.5 \times 10^{-3} \pm 5.0 \times 10^{-4}$ mol.l ⁻¹	$4.7 \times 10^{-3} \pm 7.5 \times 10^{-4}$ mol.l ⁻¹	$4.0 \times 10^{-3} \pm 2.5 \times 10^{-4}$ mol.l ⁻¹	$7.5 \times 10^{-3} \pm 0.00$ mol.l ⁻¹
6	$1.3 \times 10^{-2} \pm 2.5 \times 10^{-3}$ mol.l ⁻¹	$1.4 \times 10^{-2} \pm 1.0 \times 10^{-3}$ mol.l ⁻¹	$1.3 \times 10^{-2} \pm 2.5 \times 10^{-4}$ mol.l ⁻¹	$2.7 \times 10^{-2} \pm 2.5 \times 10^{-3}$ mol.l ⁻¹

Tableau III.5 : Concentrations en ions Zn^{2+} obtenues par gravimétrie (W_t) par dosage complexométrique (EDTA) et par dosage acido-basique (OH^-) et concentration en ions H^+ de solutions dans lesquelles ont été oxydées des électrodes de zinc par chronopotentiométrie avec une densité de courant imposée de 2 mA.cm^{-2} et divers temps d'oxydation. $5000 \text{ tours.min}^{-1}$.

N.B : la concentration en ions H^+ est obtenue par dosage acido-basique. $|H^+|^{c*}$ est la concentration de H^+ consommés par la réaction.

Quel que soit le temps d'imposition du courant, les concentrations en ions Zn^{2+} déterminées à l'aide des trois méthodes sont proches. Ceci suggère que l'oxydation du zinc se produit bien selon la

réaction [III.3] et qu'elle conduit à la formation d'ions Zn^{2+} . L'hypothèse d'une valence anormale du zinc ou celle de la formation d'une couche solide à la surface de l'électrode sont à exclure à partir de nos résultats.

Enfin, il faut noter que le dosage acido-basique des solutions dans lesquelles ont été réalisées les oxydations des électrodes de zinc conduisent à des valeurs de concentrations en ions H^+ consommés présentant de très grandes incertitudes. Ceci est lié au fait que la quantité de protons consommés par rapport à celle présente initialement dans la solution est très faible. Toutefois il existe toujours un facteur de l'ordre de 2 entre la quantité de protons consommés et la quantité d'ions zinciques produits ce qui nous permet de conclure que la réaction cathodique prédominante est la réduction du proton tant que la solution reste acide. Au delà d'une durée d'imposition du courant de six heures, la consommation de protons devient trop importante et conduit à des variations importantes de pH ce qui a pour conséquence la formation de nouvelles espèces ($ZnSO_4$) et un changement de nature des réactions redox.

III.3.2. DEVIATIONS A LA LOI DE FARADAY

Toute déviation à la loi de Faraday est attribuée dans cette étude à l'effet chunk qui conduit à un détachement de particules de zinc métal dans la solution qui s'oxydent très rapidement sous forme d'ions Zn^{2+} . Nous allons maintenant étudier l'influence de certains paramètres expérimentaux sur les déviations à la loi de Faraday

III.3.2.a. Influence de la durée d'oxydation

La figure III.5 présente les évolutions de perte de masse globale W_t (mesurée par gravimétrie) et de perte de masse W_F (calculée à partir de la relation de Faraday ([III.6]) en fonction du temps d'imposition d'un courant d'oxydation à des électrodes de zinc.

Les pertes de masse évoluent linéairement avec le temps d'imposition du courant d'oxydation et conduisent à une valeur de déviation moyenne par rapport à la loi de Faraday de l'ordre de 1.2.

La même série d'expériences a été refaite en laissant les électrodes de zinc à leur potentiel de circuit ouvert ($j_{imp} = 0$) durant des temps variables. Les pertes de masse W_t et W_F évoluent également linéairement au cours du temps et elles conduisent à une valeur de déviation moyenne par rapport à la loi de Faraday de l'ordre de 1.5. Ce résultat montre donc que l'effet chunk existe aussi lorsque l'électrode de zinc n'est soumise à aucune imposition électrochimique extérieure.

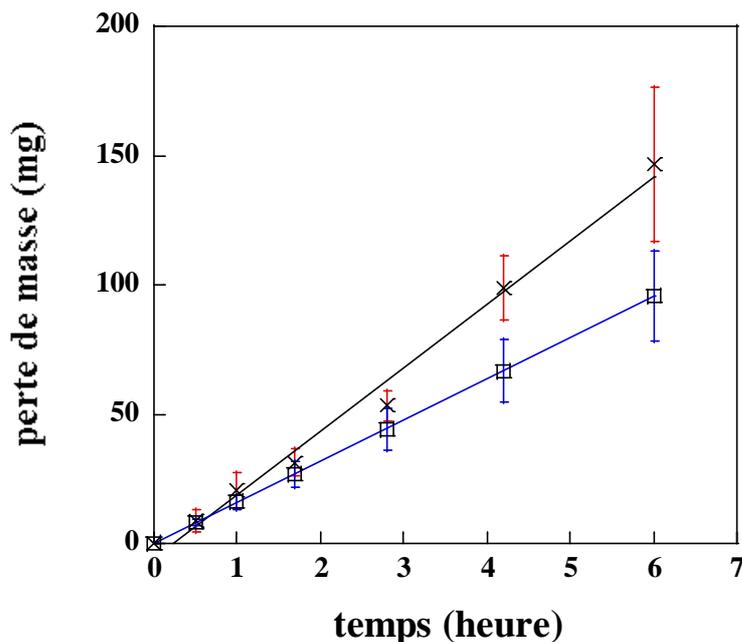


Figure III.5 : Evolutions de la perte de masse totale W_t et de la perte de masse W_F en fonction du temps d'imposition d'un courant d'oxydation ($j_{imp} = 2\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) à des électrodes de zinc dans une solution d'acide sulfurique. Vitesse de rotation de l'électrode : $5000\text{ tours}\cdot\text{min}^{-1}$.

III.3.2.b. Influence de la vitesse de rotation de l'électrode

Avant d'étudier l'influence de la vitesse de rotation de l'électrode sur la déviation à la loi de Faraday, il est nécessaire d'identifier le régime hydrodynamique auquel l'électrode est soumise chaque vitesse de rotation imposée.

Le nombre de Reynold's correspond à une vitesse d'écoulement adimensionnelle et il caractérise le régime hydrodynamique d'un fluide. Pour un système concentrique cylindrique, il est estimé à l'aide de l'équation suivante [III.7] :

$$R_e = (r_i \cdot \Omega \cdot d) / \nu \quad [III.11]$$

avec r_i le rayon interne du cylindre en m (dans notre cas le rayon de l'électrode de zinc), d la différence entre les rayons interne et externe du cylindre en m (dans notre cas la paroi de la cellule), Ω la vitesse angulaire ($2\pi \cdot V_{rotation} / 60$ en $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$ avec $V_{rotation}$ la vitesse de rotation de l'électrode en $\text{tours}\cdot\text{min}^{-1}$) et ν la viscosité cinématique en m^2/s de la solution ($\nu \approx 10^{-6} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ pour une solution aqueuse).

Dans nos conditions, r_i et r_{ext} sont respectivement égaux à 6 et 35 mm ce qui conduit à la relation suivante : $R_e = 18.2 V_{rotation}$.

Dans le tableau III.6, ont été reportées les valeurs du nombre de Reynold's calculées pour des vitesses de rotation de l'électrode comprises entre 0 et 10000 tours.min⁻¹.

$V_{rotation}$ (tours.min ⁻¹)	0	1000	2500	3500	5000	7500	10000
R_e	0	1.8×10^4	4.5×10^4	6.4×10^4	9.1×10^4	1.4×10^5	1.8×10^5

Tableau III.6 : Valeur de R_e pour différentes vitesses de rotation de l'électrode.

Le régime d'écoulement est considéré comme turbulent lorsque le nombre de Reynold's est supérieur à 1000 [III.3].

L'examen du tableau III.6 montre l'existence de ce régime dans nos conditions expérimentales dès que la vitesse de rotation de l'électrode est supérieure à 55 tours.min⁻¹. Ce régime turbulent existera donc dans toutes les études présentées dans le cadre de ce travail.

Le tableau III.7 rassemble les valeurs des courants de corrosion moyen de l'électrode de zinc soumise à différentes vitesses de rotation à son potentiel à courant nul.

$V_{rotation}$ tours.min ⁻¹	0	2500	5000	7500	10000
\bar{i}_{cor} (mA)	02.9 ± 0.5	09.0 ± 1.4	10.1 ± 2.4	10.5 ± 0.7	09.8 ± 2.5

Tableau III.7 : Courants de corrosion moyens mesurés pour différentes vitesses de rotation de l'électrode au potentiel de circuit ouvert.

Les valeurs de courant restent voisines de 10 mA, quelle que soit la vitesse de rotation imposée à l'électrode. Cette invariance est attribuable au fait que le régime d'écoulement est toujours turbulent et par conséquent, l'oxydation du zinc n'est jamais limitée par la diffusion. En absence de rotation de l'électrode, la valeur du courant de corrosion moyen est beaucoup plus faible. Plusieurs causes peuvent être à l'origine de cette valeur plus faible : une limitation du transfert de l'oxydant (H⁺) vers l'électrode, la formation de bulles d'hydrogène à la surface de l'électrode qui diminue la

surface en contact avec la solution. Ces bulles proviennent de la réduction des protons et n'ont pas la possibilité d'être évacuées lorsque l'électrode est statique.

Les déviations par rapport à la loi de Faraday ont été ensuite calculées à partir de ces résultats (figure III.6).

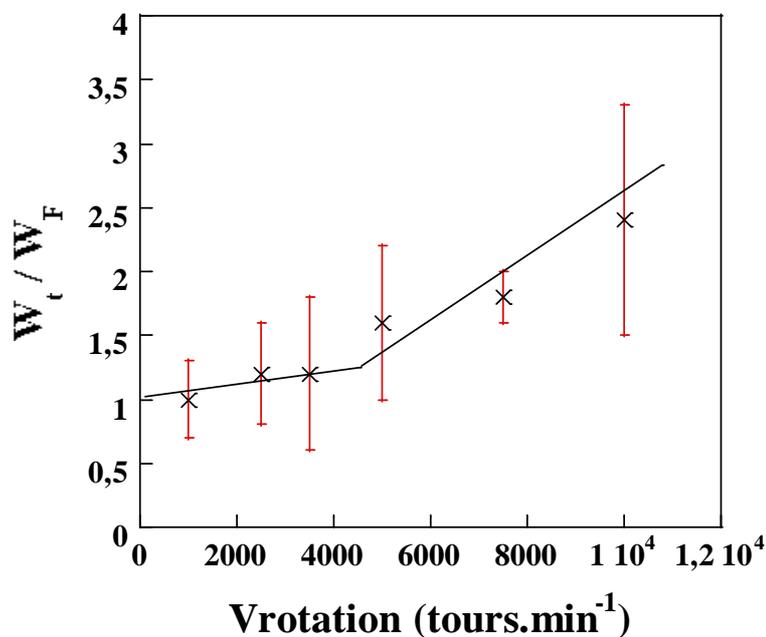


Figure III.6 : Déviations à la loi de Faraday (W_t / W_F) en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode de zinc. Durée : 1 h ; densité de courant imposé $j = 0 \text{ mA.cm}^{-2}$.

On montre deux évolutions distinctes :

- pour des vitesses de rotation inférieures à $4000 \text{ tours.min}^{-1}$ les déviations à la loi de Faraday sont quasi nulles puisque le rapport W_t/W_F reste voisin de 1.15
- pour des vitesses de rotation plus élevées, les déviations à la loi de Faraday évoluent linéairement avec la vitesse de rotation de l'électrode avec une pente de l'ordre de $2.5.10^{-4} \text{ min.tours}^{-1}$

Ces résultats sont comparables à ceux obtenus par Guo et al [III.7] dans le cas d'électrodes en acier au carbone cylindrique en milieu $\text{Na}_2\text{SO}_4 0.1 \text{ mol.l}^{-1}$.

III.3.2.c. Influence du courant d'oxydation

La figure III.7 présente les évolutions de la déviation à la loi de Faraday en fonction de la densité de courant imposée à l'électrode de zinc pendant une heure. La déviation est maximale pour les

faibles valeurs de densité de courant imposée (inférieures ou égales à 0.25 mA.cm^{-2}) puis elle diminue lorsque les valeurs de densité de courant augmentent pour se stabiliser autour de 1.7. Cette allure de courbe a déjà été rapportée dans la littérature [III.7] dans le cas de l'oxydation d'acier au carbone.

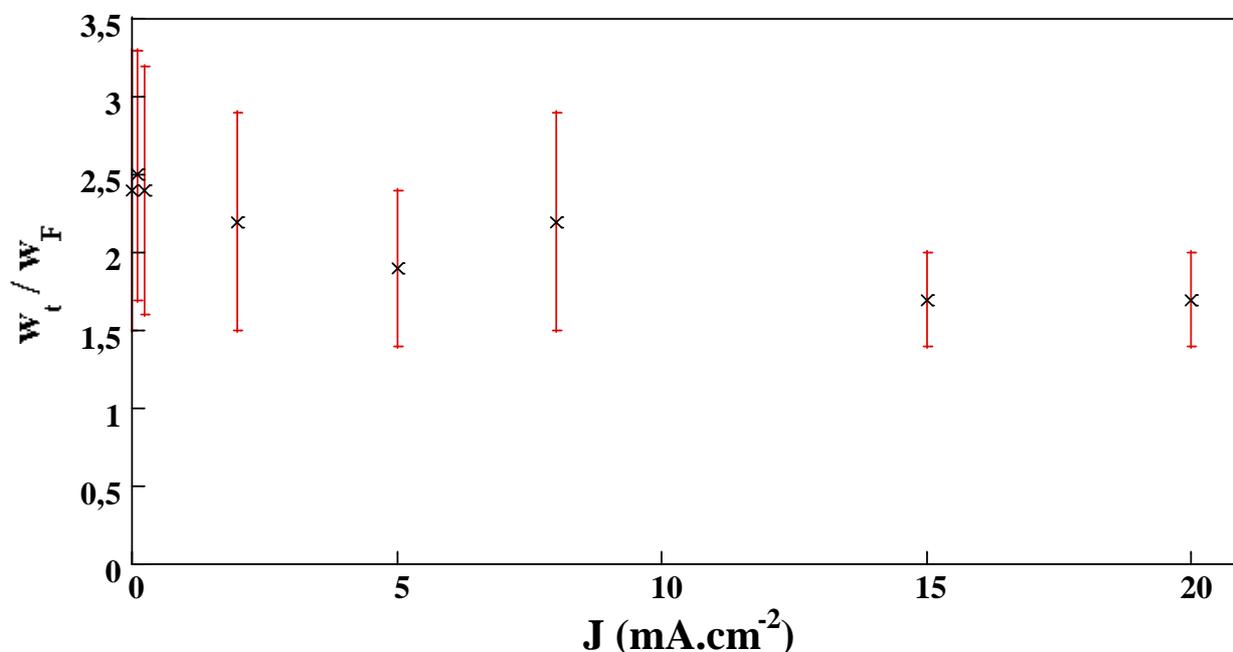


Figure III.7 : Déviations à la loi de Faraday (W_t / W_F) en fonction de la densité de courant imposée à l'électrode de zinc durant une heure; vitesse de rotation de l'électrode $10000 \text{ tours.min}^{-1}$.

III. 3.3. RELATION ENTRE RUGOSITE DE LA SURFACE ET DEVIATION A LA LOI DE FARADAY

Nous avons vu dans le chapitre II relatif aux simulations que la rugosité influençait fortement la vitesse de corrosion et la production d'îlots ; c'est pourquoi il nous a semblé intéressant de faire, parallèlement aux études sur les déviations à la loi de Faraday, des mesures de rugosité sur les électrodes de zinc. Les mesures ont été faites à l'aide d'un profilomètre mécanique et les rugosités ont été calculées à l'aide de la formule suivante :

$$R_q = \sqrt{\left(\frac{1}{L} \int_0^L z^2(x) dx\right)} \quad [III.12]$$

avec L la longueur de balayage de la pointe, z la variation de la hauteur de la pointe par rapport à sa position initiale. Les détails de l'appareillage et des conditions de mesure sont donnés en annexe expérimentale.

Un exemple de profils d'électrodes de zinc est donné sur la figure III.8 De faibles variations de l'amplitude sont observées dans le cas d'une électrode non corrodée après traitement et polissage ; la valeur de rugosité R_q calculée est de l'ordre de $0.19 \mu\text{m}$. L'électrode est ensuite soumise à une oxydation (densité de courant de $2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ pendant 1 h - essai 7 du tableau III. 8). Une comparaison des profils, avant et après oxydation, montre que les irrégularités initiales n'existent plus sur l'électrode oxydée. Par conséquent, il n'y a pas d'effet mémoire de la surface. Ce résultat a été confirmé sur d'autres électrodes de zinc.

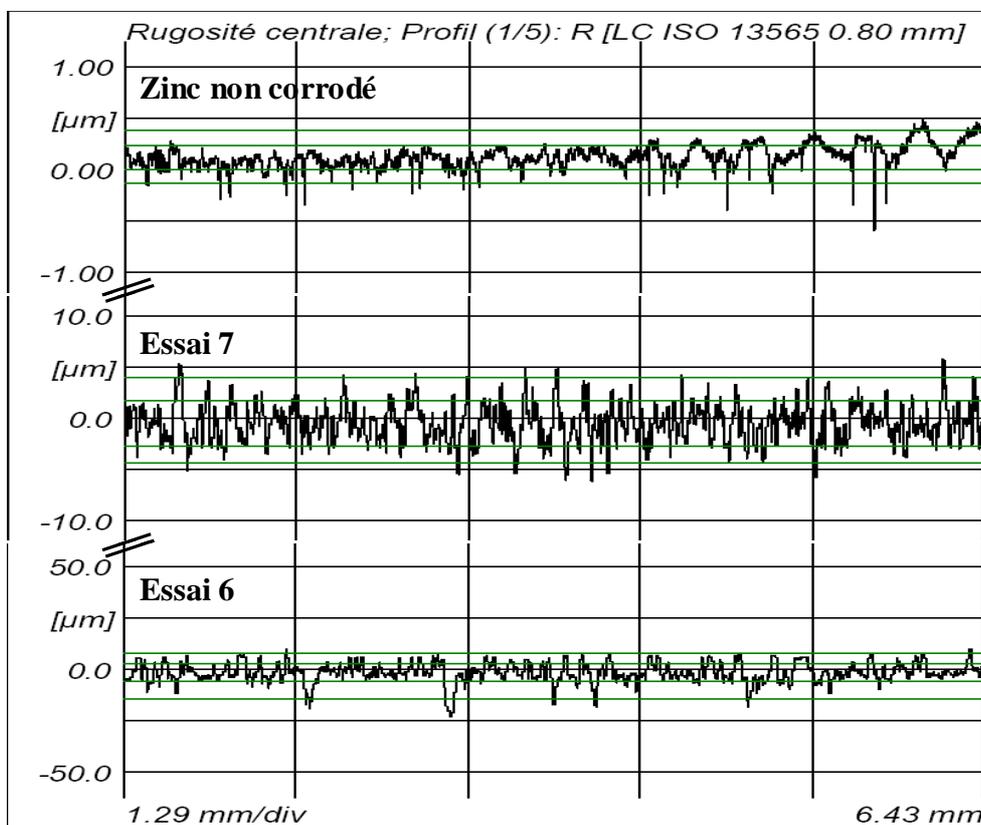


Figure III.8 : Profils d'électrodes de zinc non corrodée et corrodées dans différentes conditions d'oxydation précisées dans le tableau III.8.

Les valeurs de rugosité R_q et celles de déviation à la loi de Faraday ont été reportées dans le tableau III.8

	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4	Essai 5	Essai 6	Essai 7	Essai 8
j_{imp} (mA.cm ⁻²)	0	0	0	0	0	0.1	2	20
Vitesse de rotation (tours.min ⁻¹)	0	2500	5000	7500	10000	10000	10000	10000
Rugosité (μm)	0.2	2.4	2.9	2.7	2.4	4.2	2.2	0.6
Déviaton à la loi de Faraday W_t/W_F	0.5	1.2	1.6	1.8	2.4	2.5	2.2	1.7

Tableau III.8 : Rugosité et déviation à la loi de Faraday pour des électrodes de Zinc corrodées dans différentes conditions d'oxydation pendant 1h.

Il semble exister une corrélation entre une rugosité élevée et une déviation à la loi de Faraday importante. La rugosité maximale (4.2) est obtenue pour la déviation la plus élevée (2.5).

Lorsque la densité de courant imposée est élevée, la dissolution importante du zinc conduit à une surface corrodée relativement lisse et à une rugosité faible. A l'inverse, une densité de courant imposée faible ou nulle, conduit à une rugosité importante (figure III.8, densité de courant de 0.1 mA.cm⁻² pendant 1 h - essai 6 du tableau III.8); cette rugosité importante favorise la production de particules solides en fragilisant la surface et en la rendant plus sensible aux sollicitations mécaniques ce qui engendre une déviation importante par rapport à la loi de Faraday. Ce phénomène est proche de la corrosion-érosion en milieu liquide évoquée dans la littérature [III.7, 8].

III.4. CONCLUSION

Cette étude met clairement en évidence l'existence de déviations à la loi de Faraday lors de

l'oxydation du zinc en milieu acide sulfurique. Nous avons montré que ces déviations à la loi de Faraday sont d'autant plus importantes que le courant d'oxydation imposé est faible et que la vitesse de rotation de l'électrode est élevée.

Enfin les mesures de rugosité des surfaces oxydées ont permis de montrer un lien entre la rugosité des surfaces et les déviations à la loi de Faraday.

III.5. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [III.1] X. Zhang, Corrosion and electrochemistry of Zinc, Plenum Press, New York, (1996).
- [III.2] J. Tonneau, Tables de Chimie, un mémento pour le laboratoire, De Boeck Université, Bruxelles, (2000).
- [III.3] D. Landoldt, Traité des Matériaux. Corrosion et Chimie de Surfaces de Matériaux. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, (1993).
- [III.4] P. Marcus, J. Oudar, Corrosion mechanisms in theory and practice, Marcel Dekker Inc. New York, Basel, Hong Kong, (1995).
- [III.5] B. Laveissiere, Thèse de Doctorat, Contribution à l'étude de la corrosion du fer en milieu chlorure, Université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand, (1987).
- [III.6] J. Sarrazin, M. Verdaguer, L'oxydoreduction, Concepts et expériences, Ellipses, Paris, (1991).
- [III.7] H.X Guo, B.T Lu, J.L Luo, Electrochimica Acta 51 (2006) 5341.
- [III.8] A. Neville, T. Hodgkiess, H. Xu, Wear, 233-235 (1999) 523.

CONCLUSION GENERALE

ET PERSPECTIVES

Nous avons choisi dans le cadre de ce travail d'aborder les problématiques de la corrosion métallique en adoptant une démarche basée sur les automates cellulaires, en se plaçant à une échelle mésoscopique. Cette démarche est complémentaire de deux autres démarches couramment rapportées dans la littérature : une basée sur une exploitation et extrapolation de données expérimentales (électrochimiques et physicochimiques) obtenues à diverses échelles et sur des échantillons d'âges différents, une autre basée sur une approche mécaniste des phénomènes mis en jeu. Notre choix a été guidé par le fait que la démarche basée sur les automates cellulaires nous semblait la plus appropriée pour prendre en compte les effets d' « autoorganisation » du système et ses conséquences sur le devenir du système.

Nous avons posé les règles de fonctionnement de l'automate cellulaire en nous basant sur une description simplifiée des phénomènes physicochimiques mis en jeu dans la corrosion métallique. Les points forts de notre modèle sont : (1) la prise en compte de la nature de l'environnement (acide, basique ou neutre) sur la nature et la probabilité de réalisation des transformations anodiques et cathodiques mises en jeu, (2) la possibilité de réaliser des transferts d'électrons au même endroit ou à des endroits différents de la surface métallique sous réserve qu'ils soient connectés électriquement. Nous avons ainsi abordé via le choix de l'état initial du métal (métal recouvert d'une couche passive susceptible de se dissoudre ou métal recouvert d'une couche isolante avec un défaut mettant à nu ponctuellement le métal) les problématiques de corrosion d'un métal passivé ou d'une corrosion localisée dans laquelle l'oxydation du métal et la réduction d'une espèce de l'électrolyte se produisent toutes deux au niveau du défaut.

Une première partie de notre étude concernait les réactions électrochimiques localisées sur un même site mésoscopique, dans ce cas la solution reste homogène. Une théorie de champ moyen a été développée nous permettant de décrire certaines grandeurs caractéristiques du système comme la composition du front et le taux effectif de corrosion. Il a pu ainsi être montré que le taux effectif de corrosion dépend de trois termes : un premier lié à la probabilité de dissolution des sites métalliques oxydés solides (sites P) – terme cinétique, un second lié à la composition relative du front en sites R et P – nature chimique de la surface, un troisième lié à la rugosité du front – morphologie de la surface. Un front rugueux conduit à une augmentation du taux effectif de corrosion et à une surconsommation du métal via la production d'îlots. Cette augmentation du taux effectif de corrosion est à rapprocher des observations expérimentales rapportées dans la littérature sur les déviations à la loi de Faraday et est attribuable dans notre cas à une production de particules solides qui peut être assimilable au fait expérimental connu sous le nom de l'effet Chunk.

Dans une seconde partie, nous avons pris en compte les réactions électrochimiques spatialement séparées et nous nous sommes intéressés plus particulièrement à l'influence de la diffusion des espèces acido-basiques dans l'électrolyte. Deux régimes ont été mis en évidence, un régime initial où la solution reste homogène suivi d'un régime limité par la diffusion où apparaissent à l'échelle mésoscopique des hétérogénéités : hétérogénéités chimiques comme la nature des sites du front (zones acides et basiques) ou la composition de la solution (zones anodiques et cathodiques) qui engendrent des hétérogénéités physiques comme la taille, la forme et la rugosité du front. Les résultats ont clairement mis en évidence un couplage entre les phénomènes chimiques et les phénomènes morphologiques. Enfin il faut signaler le caractère stochastique de la forme du front de corrosion et la production de gros îlots obtenues dans le cas de simulations avec des vitesses de diffusion faibles.

Nous avons simplement abordé dans le cadre de ce travail le cas d'un métal recouvert d'une couche passivante (sur laquelle se produit la réaction cathodique qui touche l'électrolyte) avec un défaut au sein duquel a lieu l'oxydation du métal. Cette situation correspond le mieux au cas de la corrosion dite localisée mais les premiers résultats sont relativement proches de ceux obtenus lorsque l'oxydation et la réduction se produisent au sein du défaut.

A l'issue de ce travail, on peut s'interroger sur le lien entre les données de corrosion et les résultats de modélisation basée sur les automates cellulaires. Le lien n'est pas direct car il faut considérer que la modélisation ne peut apporter que des informations sur la relation entre les phénomènes pris en compte dans le modèle et les données obtenues (morphologie du front, composition de la solution...). Mais à ce titre, elle peut, probablement, aider l'expérimentateur à sélectionner les processus prédominants pour exploiter ses données expérimentales en fonction du faciès de corrosion obtenu et mieux appréhender ainsi les phénomènes mis en jeu.

A l'état actuel, notre modèle pourrait être enrichi de diverses manières. L'une d'entre elles consisterait à introduire une probabilité de corrosion du métal qui dépende non seulement de son environnement proche mais aussi de la position du site corrodé par rapport au front de corrosion. La probabilité serait d'autant plus faible que le site serait éloigné du front de corrosion. Il faudrait valider que l'introduction de cette nouvelle contrainte dans notre modèle puisse nous permettre de retrouver à la fois les différentes morphologies de cavités rencontrées sur des échantillons réels et les lois empiriques de croissance des piqures avec le temps. De même, il pourrait être intéressant de travailler sur un modèle tridimensionnel (la dimension bidimensionnelle pourrait, peut être, favoriser l'influence de certains paramètres) et de prendre en compte l'existence d'un champ

électrique à l'intérieur de la cavité (même si ce paramètre est implicitement pris en compte via une variation locale de la probabilité de la corrosion du site métallique).

L'étude expérimentale sur la corrosion du zinc en milieu acide sulfurique nous a permis de conforter un des résultats de simulation à savoir une surconsommation de métal liée à la production d'îlots lorsque la rugosité de l'électrode est élevée c'est à dire pour des régimes d'oxydation faibles. Il conviendrait, bien sûr, de poursuivre l'étude afin de mettre en évidence ces îlots métalliques. La difficulté réside dans leur durée de vie qui doit être très courte une fois qu'ils sont séparés du bloc métallique. On peut envisager de mettre en solution une espèce chimique qui les stabilise mais la question restera toujours de savoir si la présence de cette espèce modifie ou ne modifie pas la nature et la vitesse de la corrosion métallique. L'étude peut également être poursuivie en travaillant dans des solutions neutres en présence de chlorures et de microbille de silice pour se rapprocher de conditions existantes dans les milieux marins.

ANNEXES

ANNEXE A

MODELISATION ET SIMULATION

A.1. Générateur de nombres aléatoires

Un générateur de nombres pseudo-aléatoires, *pseudorandom number generator* (PRNG) est un algorithme qui génère une séquence de nombres présentant certaines propriétés du hasard. Les nombres sont supposés être approximativement indépendants les uns des autres, et il est potentiellement difficile de repérer des groupes de nombres qui suivent une certaine règle (comportements de groupe). Cependant, les sorties d'un tel générateur ne sont pas entièrement aléatoires ; elles s'approchent seulement des propriétés idéales des sources complètement aléatoires.

La raison pour laquelle on se contente de générateurs pseudo-aléatoires est : d'une part qu'il est difficile d'obtenir de « vrais » nombres aléatoires et que, dans certaines situations, il est possible d'utiliser des nombres pseudo-aléatoires, en lieu et place de vrais nombres aléatoires ; d'autre part, que ce sont des générateurs particulièrement adaptés à une implémentation informatique donc plus facilement et plus efficacement utilisables.

Tous les algorithmes PRNG ont besoin d'une valeur initiale appelée germe (*seed*). On doit prendre soin du caractère aléatoire de cette donnée (dans notre cas RANDSEED de Mandrake). Les suites générées toutefois ne peuvent être que périodiques, avec une période cependant extrêmement grande. On considère par exemple qu'il est suffisant que la période puisse être de 2^{128} [A.1].

[A.1] W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, B.P. Flannery, Numerical Recipes in C, The Art of Scientific Computing, Cambridge University Press, (1988), (1992).

A.2. Présentation du fichier de données

Programme 1

L _x	L _y	T _{max}		
1500	1500	1000000		
P _{PE}	P _{RP}	P _{RE}	P _{sse}	N _{dif}
0.0	0.0	0.0	1.0	100

Fichiers « génériques » du front

Intervalle de temps de sauvegarde des fichiers histfil

Temps de sauvegarde des résultats

5 résultats → *les fichiers résultats sont sauvegardés tous les 5 pas de temps*

Intervalle de temps de sauvegarde des fichiers restart

a restart 1250 restart 10

→ Si a = 0 le programme démarre à partir de t = 0, une sauvegarde du fichier restart est faite tous les 10 pas de temps

→ Si a = 1 le programme démarre à partir du fichier restart 1250

Abréviations	Signification des données	P₁	P₂	P₃
histfil	Fichier généré durant la simulation et non exploité dans les traitements	X	X	X
restart	Fichier de stockage d'informations, de données d'exécution du programme (simulation)	X	X	X
T _{max}	Temps de simulation maximal	X	X	X

Programme 3

Lx	Ly	hM	Tmax		
1500	2250	1500	1000000		
P _{PE}	P _{RP}	P _{RE}	P _{sse}	P _{left}	N _{dif}
0.0	0.0	0.0	1.0	0.0	100

Fichiers « génériques » du front

Intervalle de temps de sauvegarde des fichiers histfil

Temps de sauvegarde des résultats

5 résultats → *les fichiers résultats sont sauvegardés tous les 5 pas de temps*

Intervalle de temps de sauvegarde des fichiers restart

a restart 1250 restart 10

→ Si a = 0 le programme démarre à partir de t = 0, une sauvegarde du fichier restart est faite tous les 10 pas de temps

→ Si a = 1 le programme démarre à partir du fichier restart 1250

A.3. Calcul de N_{corrodes} dans le cas des programmes 1, 2 et 3

Programme 1 : métal à l'état passivé

$$N_{\text{corrodes}} = (N^M + Lx) - (N_{\text{bulk}}^M + N_{\text{front}}^R + N_{\text{front}}^P)$$

Programme 2 : métal recouvert d'une couche isolante non conductrice électronique avec un défaut ponctuel

$$N_{\text{corrodes}} = (N^M + 8) - (N_{\text{bulk}}^M + N_{\text{front}}^R + N_{\text{front}}^P)$$

Programme 3 : métal recouvert d'une couche de passivation présentant un défaut ponctuel

$$Lx = hM = 1500 \quad Ly = 2250$$

$$N_{\text{corrodes}} = (N^M + 1496 + 8) - (N_{\text{bulk}}^M + N_{\text{front}}^R + N_{\text{front}}^P)$$

ANNEXE B

PARTIE EXPERIMENTALE

INTRODUCTION

Cette annexe expérimentale comporte trois parties : la première partie est consacrée à la description des électrodes de zinc utilisées (électrode de zinc cylindrique et électrode à disque tournant), et de leurs caractérisations électrochimiques. La deuxième partie décrit les techniques électrochimiques d'oxydation des électrodes de zinc, de leurs protocoles de polissage. La cellule électrochimique et la méthode gravimétrique sont présentées ainsi que le dosage des ions Zn^{2+} par l'EDTA et la soude. La troisième partie présente la technique de caractérisation du zinc après oxydation électrochimique avec un profilomètre mécanique.

B.1. Caractéristiques des électrodes de zinc

Description des électrodes

Le zinc est un élément chimique de symbole Zn, de numéro atomique 30, de masse molaire atomique 65.39 g.mol^{-1} . Le zinc appartient à la série chimique des métaux de transition ; de couleur gris-bleu et de valence 2, il cristallise dans le système hexagonal.

Les études de corrosion ont été menées sur une électrode de Zinc cylindrique (GoodFellow ZN007936 – pureté 99.9%). La surface de travail de l'électrode est la surface latérale ($\sim 1.5 \text{ cm}^2$), les parties inactives du zinc sont isolées par une couche de résine époxyde. La figure ci-dessous représente le schéma de l'électrode.

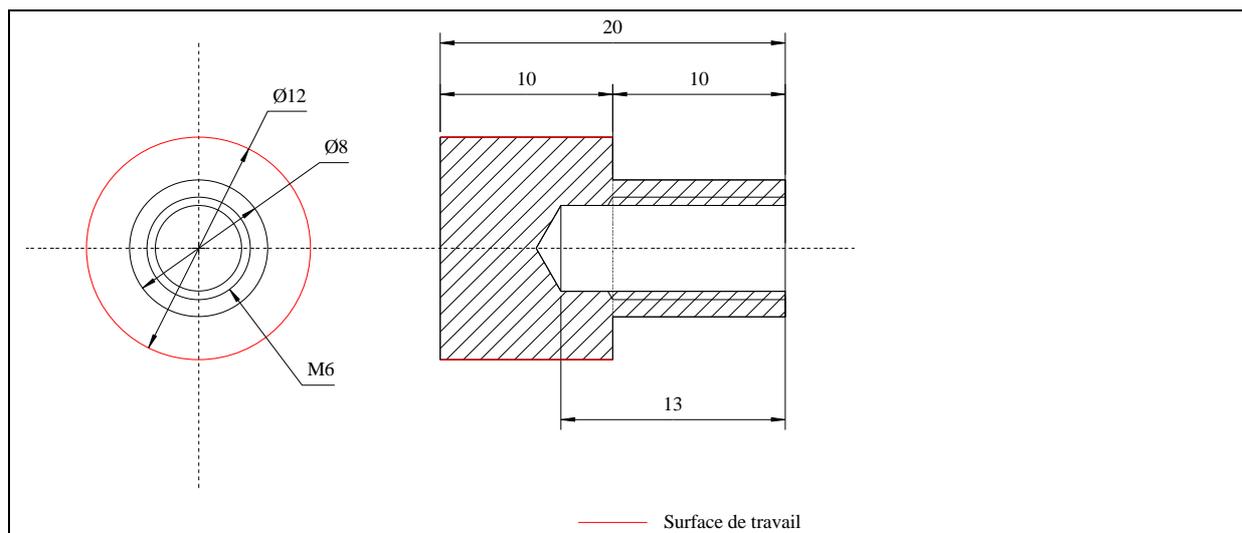


Figure B.1 : Schéma de l'électrode de zinc

Dans certaines études préliminaires, nous avons utilisé une électrode classique à disque tournant dont la surface de travail était de $3.1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ (GoodFellow ZN007902 – pureté 99.99%).

Caractérisation électrochimique des électrodes

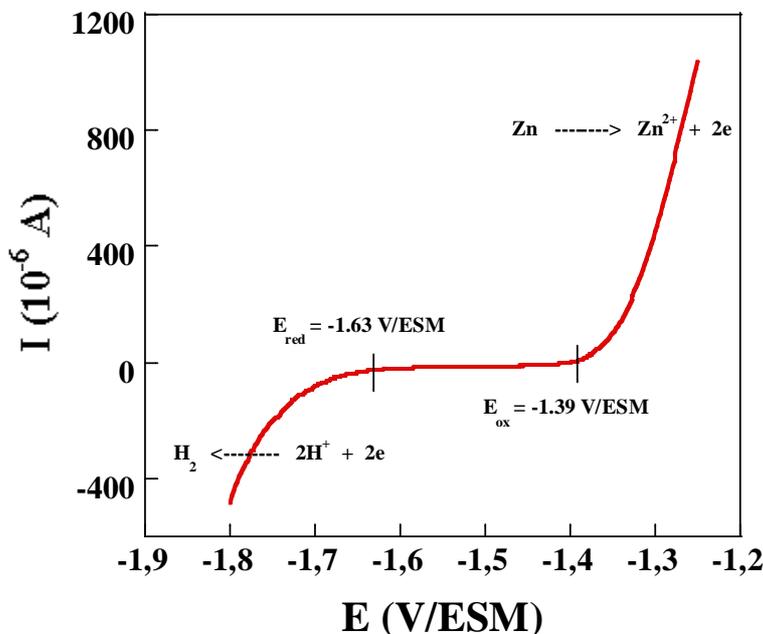


Figure B.2 : Courbe représentative du domaine d'électroactivité de l'électrode à disque de zinc. Voltamétrie cyclique dans H_2SO_4 0.1 mol.l^{-1} , vitesse de balayage 100 mV.s^{-1} , vitesse de rotation de l'électrode $1000 \text{ tours.mn}^{-1}$.

B.2. Technique électrochimique – Oxydation des électrodes

Protocole de polissage des électrodes de zinc :

L'état de surface joue un rôle très important dans les manipulations de corrosion, c'est pourquoi les électrodes de zinc sont polies avant chaque manipulation afin d'obtenir une surface de travail reproductible dépourvues d'impuretés.

L'électrode cylindrique est polie successivement avec des papiers abrasifs 220, 1200 et 4000. L'électrode est ensuite rincée avec de l'eau permutée et avec de l'éthanol.

On peut visualiser sur la figure suivante l'aspect de l'électrode de zinc après et avant polissage.



Figure B.3 : Electrode cylindrique de zinc après et avant polissage

Cellule électrochimique :

Une cellule de travail à trois électrodes a servi pendant les manipulations. Elle est constituée de l'électrode de travail en Zinc, montée sur une électrode tournante (Radiometer Analytical, A35A605, MO 10000), dont la vitesse maximale est de $10000 \text{ tours.mn}^{-1}$. La contre électrode est constituée d'une grille circulaire de platine (diamètre 6 cm et hauteur 5 cm) et l'électrode de référence est au sulfate mercureux ($E_{\text{ref}} = 0.65 \text{ V/ENH}$). Le tout est relié à un potentiostat-galvanostat (EG&G - PAR273 A). Le schéma du montage expérimental est représenté ci-dessous ainsi qu'une photo du dispositif.

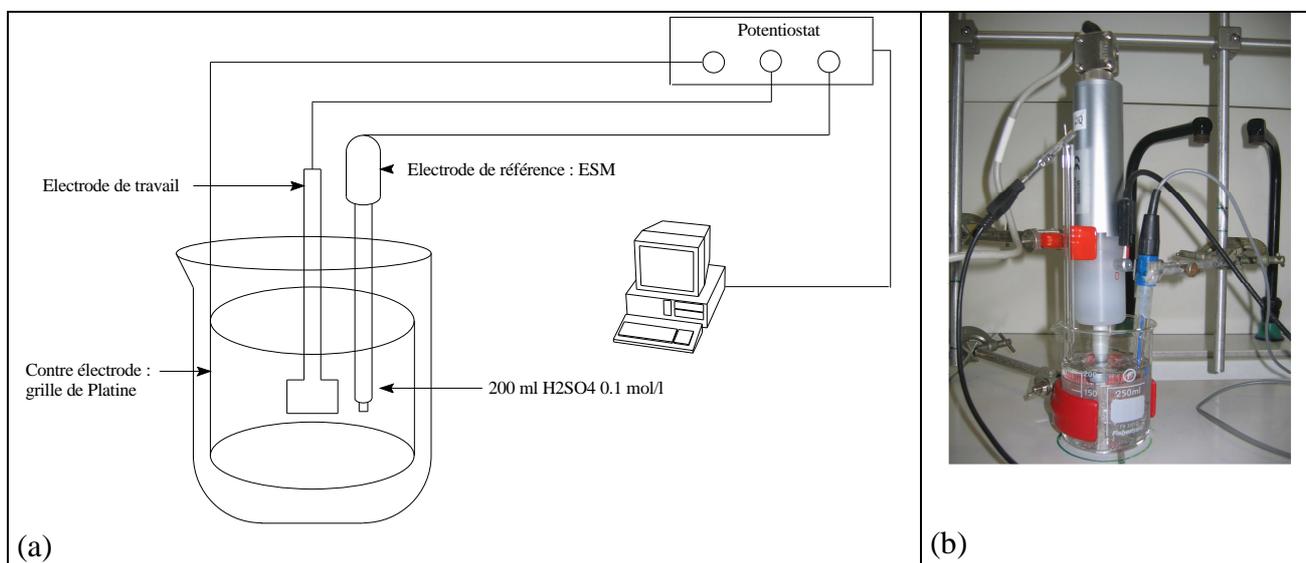


Figure B.4: Schéma du montage expérimental à trois électrodes (a) et photo de la cellule (b)

L'acide sulfurique 0.1 mol.l^{-1} est la solution de travail, elle a été préparée par dilution à partir d'une solution commerciale d'acide sulfurique standard (Aldrich, 35276) de concentration 1.000 ± 0.001

mol.l⁻¹. L'hydroxyde de sodium (1 mol.l⁻¹) commercial, (Aldrich, 35256) a été utilisée pour les dosages acido-basiques et l'EDTA, l'acide éthylène diamine tétra-acétique disodique et dihydraté (Aldrich, ED2SS) a été utilisé pour les dosages complexométriques.

L'électrode de zinc est oxydée électrochimiquement soit par chronoampérométrie ou par chronopotentiométrie, dans de l'acide sulfurique 0.1 mol.l⁻¹. A la fin des oxydations la quantité des ions Zn²⁺ dissous en solution est déterminée par dosage acido-basique ou par dosage complexométrique sur des prélèvements de 5 ml ; la perte de masse des électrodes est mesurée par gravimétrie.

Les mesures de pH sont effectuées avec un pH mètre standard (Radiometer Analytical, pHM210).

Méthode gravimétrique :

Toutes les pesées ont été effectuées avec une balance (Explorer Pro, modèle EP 214 C), de précision 10⁻⁴g.

Dosage complexométrique par l'EDTA

50 mL d'eau permutée sont ajoutés au prélèvement de la solution à doser. La solution incolore est mise sous agitation modérée, on y ajoute 20 ml d'un mélange tampon borate (Na₂B₄O₇.10H₂O, Aldrich, S9640) puis le pH est ajusté à 9 avec une solution de soude molaire. Quelques gouttes d'indicateurs colorés, le Noir d'Eriochrome T (NET), ($K_D(\text{Zn}(\text{NET})_2) = 10^{-20}$) sont ensuite introduites, la solution devient violette, couleur du complexe Zinc-EDTA (ZnY²⁻). Le dosage est effectué à l'aide d'une solution d'EDTA (Aldrich, ED2SS) 10⁻¹ mol.l⁻¹ ou 10⁻² mol.l⁻¹, la fin du dosage est caractérisée par l'apparition d'une teinte bleue qui persiste au-delà de 3 min.

Dosage acido-basique par la soude

On ajoute 55 ml d'eau permutée au prélèvement de la solution à doser. Les dosages sont effectués par de la soude (10⁻¹ mol.l⁻¹) manuellement ou à l'aide d'une burette automatique (Metrohm, 702 SM Titrino). La solution est initialement incolore, un précipité blanc apparaît en cours de dosage traduisant la formation du précipité de Zn(OH)₂.

Barres d'erreurs et incertitudes

Tous les calculs d'incertitudes ont été effectués avec un intervalle de confiance de 70%.

B.3. Détermination de la rugosité des électrodes

Les mesures de rugosité ont été effectuées avant et après oxydation électrochimique à l'aide d'un profilomètre mécanique (Perthometer concept) dont les caractéristiques sont les suivantes :

Tête de mesure : PGK 20

Longueur de palpation maximum 20 mm

Palpeur : MFW 450

Résolution en z : de l'ordre du nm

Résolution en x : 1 μm

La technique est basée sur l'action mécanique de la pointe sur l'échantillon. En fait la pointe parcourt la surface de l'électrode de zinc et mesure les variations de hauteur sur une distance de 9 mm et le calcul de la rugosité de surface se fait avec le logiciel associé via le paramètre R_q explicité ci-dessous.

$$R_q = \sqrt{\left(\frac{1}{L} \int_0^L z^2(x) dx\right)}$$

Les mesures ont été faites sur une cartographie de 5 balayages de 9 mm.

LISTE DES NOTATIONS ET ABRÉVIATIONS

LISTE DES NOTATIONS ET ABREVIATIONS

MEB : Microscope Electronique à Balayage

FTIR : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

E-pH : Diagramme de Pourbaix ou diagramme potentiel-pH

E_{cor} (V/ECS) : Potentiel de Corrosion en Volts par rapport à l'Electrode au Calomel Saturé

E_{cor} (V/ESM) : Potentiel de Corrosion en Volts par rapport à l'Electrode au Sulfate Mercureux

i_{cor} (mA) : Courant de Corrosion en mA

J_{cor} (mA.cm⁻²) : Densité de Courant de Corrosion en mA par cm²

E_{imp} : Potentiel imposé

J_{imp} : Densité de courant imposé

N_{dif} : Nombre de pas de diffusion par pas de temps de simulation

L_x, L_y : Taille de la boîte

hM : Dernière ligne de métal, « délimite la hauteur de solution dans le programme 3 »

P_{PE} : Probabilité associée à la transformation [II.15] (modélisation de la dissolution chimique de la couche passivante)

P_{RP} : Probabilité associée à la transformation [II.14] (modélisation des réactions électrochimiques localisées en milieu basique ou neutre)

P_{RE} : Probabilité associée à la transformation [II.13] (modélisation des réactions électrochimiques localisées en milieu acide)

P_{sse} : Probabilité associée aux transformations [II.9] à [II.12] (modélisation des réactions électrochimiques délocalisées)

P_{left} : Probabilité associée à la transformation [II.15] pour des sites P à la surface du métal (programme 3)

N_t : Nombre de pas de temps atteint en fin de simulation

t : temps de simulation

N^M : Nombre total de sites de type M

N_{bulk}^M : Nombre de sites de type M dans la pièce métallique principale

N^R : Nombre total de sites métalliques réactifs de type R

N_{front}^R : Nombre de sites métalliques réactifs R du front

N^P : Nombre total de sites de type P

N_{front}^P : Nombre de sites de type P du front

N_{front}^R/N_{front}^P : composition du front

Liste des Notations et Abréviations

$(N_{front}^R/N_{front}^P)_{cm}$: composition du front calculée avec l'approximation du champ moyen

A : Nombre de sites solution de type acide A

B : Nombre de sites solution de type basique B

E : Nombre de sites solution de type E

W : Nombre de sites de la couche isolante de type polymère

N^{exc} : Différence entre le nombre de sites A et de sites B

Nnn : Connectivité

$B_{(nm)}$ ou $B_{(n'm')}$: indice nm ou n'm' désignant un site voisin connecté au site B

I : Nombre total d'îlots

N_{apparu}^R : Nombre de sites métalliques réactifs R apparus au pas de temps considéré

$N_{passive}^P$: Nombre de sites passivés P au pas de temps considéré

$N_{îlots}^M$: Nombre de sites M dans les îlots

$N_{îlots}^R$: Nombre de sites R dans les îlots

$N_{îlots}^P$: Nombre de sites P dans les îlots

$N_{îlots}$: Nombre de sites total dans les îlots

γ : Taille moyenne des îlots

γ_R : Composition relative des sites solides R dans la péninsule ou dans les îlots

γ_P : Composition relative des sites solides P dans la péninsule ou dans les îlots

γ_M : Composition relative des sites solides M dans la péninsule ou dans les îlots

$N_{corrodés}$: Nombre de sites corrodés

R_{eq} : Rayon équivalent du front de corrosion

dR_{eq}/dt : Vitesse représentant le taux effectif de corrosion des processus considérés (programme 2)

$(dR_{eq}/dt)_{cm}$: Vitesse représentant le taux effectif de corrosion des processus considérés, calculée dans l'approximation du champ moyen (programme 2)

H_{eq} : Hauteur moyenne (ou équivalente) du front de corrosion (programme 1)

dH_{eq}/dt : Vitesse représentant le taux effectif de corrosion des processus considérés (programme 1)

$(dH_{eq}/dt)_{cm}$: Vitesse représentant le taux effectif de corrosion des processus considérés, calculée dans l'approximation du champ moyen (programme 1)

r : Rugosité chimique

n_A : Composition relative de la solution en sites acides A

n_B : Composition relative de la solution en sites basiques B

n_E : Composition relative de la solution en sites solutions E

q : nombre moyen de sites réactifs R mis à jour quand un site P est dissous

$q \times P_{PE}$: Taux de renouvellement des sites réactifs R

Liste des Notations et Abréviations

q_f : Taux de renouvellement des sites réactifs R calculé au niveau du front

$\langle q \rangle$: Rapport entre le nombre de sites P dissous et le nombre de sites réactifs R mis à jour ; représente la valeur moyenne de q à l'instant t considéré.

α : la fraction moyenne de sites P conduisant à la formation d'îlots

LISTE DES FIGURES

LISTE DES FIGURES

- Figure I.1 : Principales formes de corrosion localisée,
piqûre profonde (a), piquûre occluse (b), piquûre hémisphérique (c)
- Figure I.2 : Amorçage des piquûres par pénétration d'ions agressifs (a),
rupture du film passif (b), adsorption d'ions agressifs (c)
- Figure I.3 : Oscillations de courant sur une courbe courant-potentiel correspondant à
la formation des piquûres métastables
- Figure I.4 : Processus de propagation d'une piquûre
- Figure I.5 : Potentiel de corrosion du zinc en fonction du pH dans une solution contenant
 Na_2SO_4 0.1 mol.l^{-1}
- Figure I.6 : Evolution de la densité de courant de corrosion du zinc en fonction du pH
dans une solution contenant Na_2SO_4 0.1 mol.l^{-1} et différents tampons
- Figure I.7 : Courbe de polarisation anodique du zinc dans NH_4Cl et $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1 mol.l^{-1}
- Figure I.8 : Schématisation de l'effet Chunk
- Figure I.9 : Mécanisme schématique des réactions aux interfaces métal/oxyde, oxyde/solution
et transports d'espèces au sein de la couche d'oxyde
- Figure I.10: Formes de corrosion obtenues avec une augmentation du gradient de
chute ohmique dans le modèle
- Figure II.1 : Correspondance entre la nature des sites et la couleur choisie pour les symboliser
- Figure II.2 : connectivité 4 dite de Von Neumann (a), connectivité 8 dite de Moore (b)
- Figure II.3 : Environnement acide ($N^{\text{exc}} = 4$) au voisinage d'un site réactif R (a)
et environnement basique ($N^{\text{exc}} = -3$) au voisinage d'un site P (b),
dans le cas d'une connectivité 8
- Figure II.4 : Transformation du site R en un site A pour modéliser la réaction d'oxydation
d'une réaction électrochimique délocalisée dans un environnement acide
dans le cas d'une connectivité 4
- Figure II.5 : Mise à jour des sites réactifs R dans le cas d'une connectivité de 4
- Figure II.6 : Transformation du site R en un site P et du site B voisin en site E pour modéliser
la réaction d'oxydation d'une réaction électrochimique délocalisée
dans un environnement basique dans le cas d'une connectivité 4
- Figure II.7 : Transformation d'un site A en un site E au voisinage du site réactif R pour modéliser
la réaction de réduction d'une réaction électrochimique délocalisée
dans un environnement acide dans le cas d'une connectivité 4
- Figure II.8 : Transformation d'un site E en un site B au voisinage du site réactif R pour modéliser

la réaction de réduction d'une réaction électrochimique délocalisée dans un environnement neutre dans le cas d'une connectivité 4

Figure II.9 : Transformation d'un site R en un site E pour modéliser une réaction électrochimique localisée dans un environnement acide dans le cas d'une connectivité 4

Figure II.10 : Transformation d'un site R en un site P pour modéliser une réaction électrochimique localisée dans un environnement basique dans le cas d'une connectivité 4

Figure II.11 : Transformation d'un site P en un site E pour modéliser la réaction de dissolution dans le cas d'une connectivité 4

Figure II.12 : Marche aléatoire d'un site acide A sur le réseau dans le cas d'une connectivité de 4 (a) ou d'une connectivité 8 (b)

Figure II.13 : Marche aléatoire d'un site acide A sur un site solution E

Figure II.14 : Marche aléatoire d'un site de type A sur un site de type B avec création de deux sites E modélisant une réaction de neutralisation

Figure II.15 : Etat initial correspondant à un métal à l'état passif

Figure II.16 : Etat initial constitué d'un métal recouvert d'une couche isolante non conductrice électronique avec un défaut ponctuel

Figure II.17: Etat initial constitué d'un métal recouvert d'une couche de passivation présentant un défaut ponctuel

Figure II.18 : Création d'îlots métalliques dans le cas de la dissolution chimique de sites P (figure a) en sites solutions E (figure b)

Figure II.19 : Photos du métal corrodé dans le cas d'une connectivité 4 (a) et 8 (b). Les couleurs noires et jaunes symbolisent le métal restant et l'électrolyte respectivement

Figure II.20 : Variation du rayon équivalent en fonction du temps, dans le cas d'une connectivité 4 et 8, avec P_{RP} et P_{PE} égales à 1

Figure II.21 : Variation de la hauteur équivalente en fonction du temps, dans le cas d'une connectivité 4 et 8, avec P_{RP} et P_{PE} égales à 1

Figure II.22 : Photos obtenues avec la probabilité P_{RP} égale à 1 et différentes valeurs de la probabilité P_{PE} dans le cas d'une connectivité 4 (a) et 8 (b). Les couleurs noires et jaunes symbolisent le métal et la solution respectivement

Figure II.23 : Evolutions du rayon équivalent R_{eq} en fonction du temps de simulation t avec la probabilité P_{RP} égale à 1 et différentes valeurs de la probabilité P_{PE} dans le cas d'une connectivité 4 (a) et 8 (b)

Figure II.24 : Evolutions du nombre de sites R du front en fonction du nombre de sites P

du front avec la probabilité P_{RP} égale à 1 et différentes valeurs de la probabilité P_{PE} , dans le cas d'une connectivité 4 (a) et 8 (b)

Figure II.25 : Evolutions de la rugosité chimique r en fonction du temps de simulation t avec la probabilité P_{RP} égale à 1 et différentes valeurs de P_{PE} , dans le cas d'une connectivité 4 (a) et 8 (b)

Figure II.26 : Evolutions de la rugosité du front pour une faible valeur de la probabilité P_{PE} pour différents pas de temps t . Le front est représenté en rouge, les sites solides en gris et les sites solutions en jaune

Figure II.27 : Evolutions du nombre d'îlots $I(t)$ en fonction du rayon équivalent R_{eq} avec la probabilité P_{RP} égale à 1 et différentes valeurs de P_{PE} , dans le cas d'une connectivité 4 (a) et 8 (b)

Figure II.28 : Valeurs moyennées $\langle q \rangle$ du nombre de sites réactifs R produits dans la dissolution d'un site P avec P_{RP} égale à 1 et P_{PE} égale à 0.005

Figure III.1 : Courbe de polarisation obtenue pour une vitesse de balayage des potentiels de 1 mV.s^{-1} avec (a) une électrode de zinc de type disque horizontal tournant à une vitesse de $1000 \text{ tours.min}^{-1}$, (b) une électrode de zinc cylindrique tournant à la vitesse de $2500 \text{ tours.min}^{-1}$.

Figure III.2 : Evolution du potentiel de l'électrode de zinc plongée dans une solution de H_2SO_4 0.1 mol.l^{-1} en fonction du temps pour une vitesse de rotation de l'électrode de $1000 \text{ tours.min}^{-1}$

Figure III.3 : Différentes formes de l'EDTA en fonction du pH

Figure III.4 : Courbe de dosage de 5 ml d'une solution de H_2SO_4 par NaOH 0.1 mol.l^{-1} après oxydation de l'électrode de Zinc par chronpotentiométrie, $j_{imp} = 2 \text{ mA.cm}^2$, $t = 6 \text{ h}$, Vitesse de rotation de l'électrode $5000 \text{ tours.min}^{-1}$

Figure III.5 : Evolutions de la perte de masse totale W_t et de la perte de masse W_F en fonction du temps d'imposition d'un courant d'oxydation ($j_{imp} = 2 \text{ mA.cm}^{-2}$) à des électrodes de zinc dans une solution d'acide sulfurique. Vitesse de rotation de l'électrode : $5000 \text{ tours.min}^{-1}$.

Figure III.6 : Déviations à la loi de Faraday (W_t / W_F) en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode de Zinc. Durée : 1 h ; densité de courant imposé $j = 0 \text{ mA.cm}^{-2}$.

Figure III.7 : Déviations à la loi de Faraday (W_t / W_F) en fonction de la densité de courant imposée à l'électrode de Zinc durant une heure ; vitesse de rotation de l'électrode $10000 \text{ tours.min}^{-1}$

Figure III.8 : Profils d'électrodes de Zinc non corrodée et corrodées dans différentes conditions d'oxydation précisées dans le tableau III.8.

Liste des Figures

Figure B.1. Schéma de l'électrode de zinc

Figure B.2 : Courbe représentative du domaine d'électroactivité de l'électrode à disque de zinc. Voltamétrie cyclique dans H_2SO_4 0.1 mol.l^{-1} , vitesse de balayage 100 mV.s^{-1} , vitesse de rotation de l'électrode $1000 \text{ tours.mn}^{-1}$.

Figure B.3 : Electrode cylindrique de zinc après et avant polissage

Figure B.4: Schéma du montage expérimental à trois électrodes (a) et photo de la cellule (b)

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Densité de courant et potentiel de corrosion du zinc et du fer dans différents milieux

Tableau I.2 : Principales caractéristiques des automates cellulaires utilisés dans les travaux de la littérature portant sur la corrosion

Tableau II.1 : Liste des paramètres à fixer en début de simulation

Tableau II.2 : Données brutes obtenues en fin de simulation

Tableau II.3 : Expressions théoriques de r et $R_{eq}(t)$ dans le cas d'une connectivité 4 et 8, avec P_{RP} et P_{PE} égales à 1

Tableau II.4 : Rapports $N^R(t)/N^P(t)$, et $N^R_{front}(t)/N^P_{front}(t)$ et rugosité à l'état stationnaire pour différentes valeurs de la probabilité P_{PE} dans le cas des connectivités 4 et 8, avec une configuration initiale du métal correspondant à celle de la figure II.16

Tableau II.5 : Rapports $N^R(t)/N^P(t)$, et $N^R_{front}(t)/N^P_{front}(t)$ et rugosité à l'état stationnaire pour différentes valeurs de la probabilité P_{PE} dans le cas des connectivités 4 et 8, avec une configuration initiale du métal correspondant à celle de la figure II.15

Tableau II.6 : Rapports $N^R(t)/N^P(t)$, et $N^R_{front}(t)/N^P_{front}(t)$ et rugosité à l'état stationnaire pour différentes valeurs des probabilités P_{PE} et P_{RP} dans le cas des connectivités 4 et 8, avec une configuration initiale du métal correspondant à celle de la figure II.16

Tableau II.7 : Grandeurs caractéristiques obtenues à l'état stationnaire pour différentes valeurs des probabilités P_{PE} et P_{RP} dans le cas des connectivités 4 et 8, avec une configuration initiale du métal correspondant à celle de la figure II.16 correspondant au programme 2

Tableau II.8 : Grandeurs caractéristiques obtenues à l'état stationnaire pour différentes valeurs de la probabilité P_{PE} , $P_{RP} = 1$, dans le cas des connectivités 4 et 8, avec une configuration initiale du métal correspondant à celle de la figure II.15 correspondant au programme 1

Tableau III.1 : Courants de corrosion, obtenus par extrapolation de Tafel (moyenne sur 5 mesures) à partir de courbes de polarisation obtenues à deux vitesses de balayage de potentiel. Temps de conditionnement de l'électrode dans la solution de H_2SO_4 0.1 mol.l⁻¹ 3mn, vitesse de rotation de l'électrode 5000 tours.min⁻¹.

Tableau III.2 : Courant et potentiel de corrosion, obtenus par extrapolation de Tafel, en fonction de la durée de conditionnement de l'électrode dans la solution de H_2SO_4 0.1 mol.l⁻¹. Vitesse de balayage des potentiels 1 mV.s⁻¹, vitesse de rotation de l'électrode 5000 tours.min⁻¹. i_{cor} et E_{cor} sont moyennés sur 5 mesures

Tableau III.3 : Courant et potentiel de corrosion obtenus par extrapolation de Tafel, vitesse de balayage des potentiels 1 mV.s^{-1} , vitesse de rotation de l'électrode $5000 \text{ tours.min}^{-1}$.

Durée de trempe de l'électrode dans la solution de H_2SO_4 0.1 mol.l^{-1} 1h

Tableau III.4 : Oxydation par chronoampérométrie ($E_{\text{imp}}=-1,37 \text{ V/ESM}$) ou par chronopotentiométrie ($j=2\text{mA.cm}^{-2}$), durée : 1 h, vitesse de rotation : $5000 \text{ tours.min}^{-1}$. E_{libre} potentiel de circuit ouvert à $t=0$; W_t perte de masse totale de l'électrode de Zinc ; Q quantité d'électricité obtenue par intégration des chronoampérogrammes

Tableau III.5 : Concentrations en ions Zn^{2+} obtenues par gravimétrie (W_t) par dosage complexométrique (EDTA) et par dosage acido-basique (OH^-) et concentration en ions H^+ de solutions dans lesquelles ont été oxydées des électrodes de zinc par chronopotentiométrie avec une densité de courant imposée de 2 mA.cm^{-2} et divers temps d'oxydation. $5000 \text{ tours.min}^{-1}$. NB : la concentration en ions H^+ est obtenue par dosage acido-basique. $|\text{H}^+|^{c*}$ est la concentration de H^+ consommés par la réaction.

Tableau III.6 : Valeur de R_e pour différentes vitesses de rotation de l'électrode

Tableau III.7 : Courants de corrosion moyens mesurés pour différentes vitesses de rotation de l'électrode au potentiel de circuit ouvert.

Tableau III.8 : Rugosité et déviation à la loi de Faraday pour des électrodes de Zinc corrodées dans différentes conditions d'oxydation pendant 1 h.