



UNIVERSITE DE BOURGOGNE

UFR Sciences et Techniques, Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne

THESE

Présentée pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Bourgogne

Discipline: Sciences (spécialité Physique – Chimie)

par

Claire SORRIANO

le 28 novembre 2012

**Contribution à la modélisation de la corrosion microstructurale
des alliages d'aluminium : simulation numérique et
vérification expérimentale sur systèmes modèles**

Christine Blanc	Professeur, CIRIMAT, Toulouse	Rapporteur
Brahim Malki	Ingénieur de Recherche HDR, INP Grenoble	Rapporteur
Jean-Yves Hihn	Professeur, Institut UTINAM, Besançon	Examineur
Dominique Schuster	Ingénieur, EADS Innovation Works	Examineur
Olivier Néel	Ingénieur, CRV Constellium, Voreppe	Examineur
Lionel Péguet	Ingénieur, CRV Constellium, Voreppe	Examineur
Roland Oltra	Directeur de Recherche CNRS, Dijon	Directeur de thèse
Bruno Vuillemin	Professeur, LICB, Dijon	Co-encadrant de thèse
Alexandre Zimmer	Maître de Conférence, LICB, Dijon	Invité

Remerciements

Je tiens à remercier en premier lieu mon directeur de thèse Mr Roland Oltra, Directeur de recherche au CNRS, qui m'a permis de réaliser cette thèse dans son équipe Electrochimie Interfaciale et Corrosion. Son soutien et son expérience dans le domaine de la corrosion m'ont permis d'aller au bout de cette thèse. Je remercie également mon co-directeur de thèse Mr Bruno Vuillemin, professeur à l'université de Bourgogne et Mr Alexandre Zimmer, maître de conférences, pour leurs conseils et leur expertise dans les domaines de la corrosion et de la simulation numérique.

Je remercie Mr Olivier Néel, ingénieur d'étude au centre de recherche de Constellium à Voreppe pour m'avoir permis d'entreprendre ce projet de 3 ans. Les discussions lors des réunions m'ont aidé à avancer tout en sachant vers quoi je devais aller et bien que la tâche soit difficile, ses encouragements m'ont aidée à persévérer. Merci à Mr Lionel Péguet, successeur d'Olivier pour la partie corrosion à Voreppe, pour ses conseils et pour son écoute.

Un grand merci aux membres de l'équipe Electrochimie Interfaciale et Corrosion présents ou passés qui m'ont aidée et soutenue durant ces trois ans : Fabien Rechou pour le développement de l'outil SECM et pour ses conseils expérimentaux, Sandy Tricoit ma collègue de bureau durant presque 3 ans, je remercie Céline Borkowski pour la réalisation des essais SECM sur aluminium et merci beaucoup à Anh-Quang Vu pour son aide pour le démarrage de la partie expérimentale. Je n'oublie pas bien sûr ceux qui sont arrivés après moi : Antoine Marion, Thi My Linh Le, Fabienne Peltier que je remercie beaucoup pour son aide dans la relecture du manuscrit et pour la préparation de la soutenance, et enfin Maxime Vaufleury dernier arrivé en date.

Je voudrais remercier les membres du laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne qui m'ont aidé au cours de ma thèse. Merci à mes amis et ma famille toujours présents en cas de besoin. Merci également à tous ceux que je n'ai pas mentionné mais qui ont participé d'une façon ou d'une autre à l'aboutissement de ces trois années.

Enfin je ne remerciais jamais assez mes parents ainsi que mes deux frères pour leur soutien et leurs encouragements tout au long de mes études.

Table des matières

Introduction	1
Chapitre 1 : Mécanismes de la corrosion microstructurale des alliages d'aluminium.....	5
I. Généralités sur l'aluminium et ses alliages	5
I.1. Les alliages d'aluminium corroyés	5
I.1.i Composition des alliages corroyés	5
I.1.ii Propriétés mécaniques.....	7
I.1.iii Durcissement structural	8
I.2. Propriétés de l'aluminium et de ses alliages	10
I.2.i Passivité et couches d'oxydes	10
I.2.ii Dissolution de l'aluminium pur en milieu aqueux.....	10
I.2.iii Mécanismes de dissolution en fonction du pH.....	12
I.2.iv Données quantitatives sur la dissolution de l'aluminium pur	13
II. Corrosion localisée des alliages d'aluminium.....	15
II.1. Corrosion par piqûres	15
II.1.i Rôle de la microstructure dans l'amorçage des piqûres	15
II.1.ii Propagation.....	16
II.2. Corrosion microstructurale.....	17
II.2.i Corrosion intergranulaire	18
II.2.ii Corrosion feuilletante.....	18
II.2.iii Corrosion sous contrainte	19
II.3. Méthodes de protection	19
II.3.i Traitements de surface, revêtements et inhibiteurs de corrosion	19
II.3.ii Choix des traitements thermiques	21
III. Exemple de corrosion microstructurale sur un alliage à haute caractéristique mécanique : la corrosion intergranulaire de l'alliage 2024	22
III.1. Caractéristiques structurales de l'alliage 2024.....	23
III.1.i Structure métallurgique	23
III.1.ii Elaboration et microstructure.....	24
III.1.iii Exemple industriel de l'influence de la microstructure sur la corrosion microstructurale ...	26
III.2. Mécanismes de corrosion microstructurale de l'alliage 2024 en milieu aéré contenant des chlorures	27
III.2.i Amorçage en surface de la corrosion structurale	27
III.2.ii Transition endommagement de surface vers corrosion microstructurale de volume.....	30
III.2.iii Propagation de la corrosion microstructurale en volume	32
IV. Conclusion	35
Chapitre 2 : Modélisation et étude de la corrosion microstructurale	37
I. Modélisation de la corrosion intergranulaire.....	37
I.1. Approche probabiliste par la méthode des automates cellulaires	38
I.1.i Application à la propagation de la corrosion intergranulaire des alliages d'aluminium.....	38
I.1.ii Limitations du modèle par automates cellulaires.....	40
I.2. Approche déterministe des processus de transport et de réaction en corrosion	41
I.2.i Modèle d'Evans	43
I.2.ii Modèle de Laplace.....	44
I.2.iii Modèle de Nernst-Planck	46
I.3. Méthodes de simulations numériques.....	47
I.3.i Méthodes des éléments finis.....	48
I.3.ii Exemples d'application à la simulation de la corrosion microstructurale.....	49
II. Systèmes modèles et techniques analytiques locales : quels outils pour supporter la modélisation des phénomènes de corrosion bimétallique ?.....	51
II.1. Exemples de systèmes modèles pour représenter la microstructure.....	51

II.1.i Simplifier l'aspect géométrique et/ou l'aspect composition chimique des phases	52
II.1.ii Choix de la nature des électrodes.....	56
II.2. Description des techniques locales.....	57
II.2.i Microcellule électrochimique capillaire.....	58
II.2.ii Mesure locale du potentiel de surface.....	59
II.2.iii Mesure de la distribution de courant de couplage dans l'électrolyte	59
II.2.iv Mesure locale de l'évolution chimique du milieu	60
II.2.v Mesure de la topographie de la surface.....	62
III. Conclusion et synthèse des deux premiers chapitres.....	64
Chapitre 3 : Choix des conditions aux limites du modèle FEM de l'amorçage de la corrosion microstructurale.....	67
I. Présentation du modèle de base utilisé pour la simulation de la corrosion bimétallique par éléments finis	67
I.1. Modélisation du couplage galvanique : aspect purement électrique.....	67
I.1.i Donnée de sortie attendue d'une simulation d'un phénomène de corrosion	67
I.1.ii Comparaison modèle analytique – modèle numérique pour une distribution primaire	69
I.2. Modèle « Transport et Réaction » utilisant l'équation de Nernst-Planck	72
I.2.i Géométrie, maillage.....	72
I.2.ii Sous domaine, variables, constantes utilisées	73
I.2.iii Conditions limites aux frontières.....	74
I.2.iv Définition des Réactions	75
I.2.v Courbes de polarisation.....	75
I.3. Exploitation des données de sortie d'une simulation.....	76
I.3.i Données chimiques	76
I.3.ii Données électrochimiques	76
I.3.iii Calcul de l'endommagement	77
II. Conditions aux limites de l'IM pour le modèle « Transport et Réaction ».....	77
II.1. Modélisation de la réaction de réduction de l'oxygène sur les IM.....	77
II.1.i Influence de l'épaisseur d'électrolyte.....	79
II.1.ii Comparaison entre expérience électrochimique et simulation de la réaction cathodique	80
II.2. Autres réactions cathodiques possibles	81
II.2.i Réduction de l'eau en milieu neutre/ basique.....	82
II.2.ii Réduction du proton en milieu acide.....	83
III. Loi anodique pour la dissolution de l'aluminium.....	84
III.1. Définition des modèles de « Réaction » pour le processus se déroulant à l'anode (aluminium) ...	85
III.1.i Définition du modèle « $AlOH_3$ ».....	85
III.1.ii Définition du modèle « Al »	86
III.1.iii Vitesse de dissolution de l'aluminium.....	87
III.2. Détermination de la loi de dissolution pour le processus se déroulant à l'anode (aluminium)	87
III.2.i Loi de Tafel indépendante du pH.....	87
III.2.ii Calcul des coefficients de la loi de dissolution de l'aluminium	88
III.3. Test de la loi de dissolution de l'aluminium fonction du pH	90
III.3.i Comparaison entre les résultats obtenus par Armstrong et la simulation	90
III.3.ii Comparaison entre les résultats obtenus par une expérience réalisée avec la cellule de Lewis et la simulation.....	92
IV. Etude paramétrique.....	94
IV.1. Test du modèle « Transport et Réaction » avec la loi de dissolution de la matrice en aluminium indépendante du pH	94
IV.1.i Influence de la conductivité de l'électrolyte.....	95
IV.1.ii Influence de l'épaisseur de la couche de diffusion.....	95
IV.1.iii Influence de la géométrie de la cellule de corrosion bimétallique.....	96
IV.2. Test du modèle « Transport et Réaction » avec la loi de dissolution de la matrice en aluminium fonction du pH	98
IV.2.i Influence de l'épaisseur de la couche de diffusion.....	98
IV.2.ii Influence de la géométrie de la cellule de corrosion bimétallique.....	99
IV.3. Test du modèle « Transport et Réaction » selon le choix des réactions pour la dissolution de l'aluminium.....	101
V. Conclusion.....	103

Chapitre 4 : Simulation du comportement de systèmes modèles.....	107
I. Validation du modèle pour un système non coplanaire (SECM sur Al 200 nm) 109	
I.1. Principe de l'expérience SECM modifié et montage expérimental	109
I.1.i <i>Objectif : simuler la dissolution de Al induite par une alcalinisation locale.....</i>	109
I.1.ii <i>Aspects expérimentaux.....</i>	109
I.2. Résultats expérimentaux	111
I.2.i <i>Aspect phénoménologique</i>	111
I.2.ii <i>Analyse des réponses électrochimiques</i>	113
I.3. Simulation de l'endommagement	114
I.3.i <i>Modèle stationnaire</i>	114
I.3.ii <i>Modèle temporel.....</i>	118
II. Expérience de couplage sur une bi-électrode Al/Cu à l'échelle millimétrique.. 122	
II.1. Principe de l'expérience de couplage sur bi-électrode et montage expérimental	122
II.1.i <i>Objectif : simuler le courant de couplage galvanique.....</i>	122
II.1.ii <i>Montage et déroulement de l'expérience.....</i>	122
II.2. Résultats expérimentaux.....	124
II.2.i <i>Résultats des mesures de courant de couplage.....</i>	124
II.2.ii <i>Résultats des mesures d'endommagement.....</i>	126
II.3. Application du modèle « Transport et Réaction »	127
II.3.i <i>Conditions imposées.....</i>	127
II.3.ii <i>Résultats et comparaison avec l'expérience en milieu sulfate à pH = 12.....</i>	128
III. Dissolution de l'aluminium autour d'une particule de cuivre pur indentée mécaniquement..... 131	
III.1. Principe de l'expérience	131
III.1.i <i>Objectif : simuler le comportement du système modèle ③.....</i>	131
III.1.ii <i>Protocole expérimental.....</i>	131
III.2. Résultats expérimentaux	132
III.2.i <i>Mesures de potentiel libre (microcellule électrochimique capillaire)</i>	132
III.2.ii <i>Courbes de polarisation sur système modèle③</i>	133
III.2.iii <i>Mesures en potentiel imposé.....</i>	136
III.3. Simulation de l'endommagement	139
III.3.i <i>Conditions définies pour la simulation</i>	139
III.3.ii <i>Comparaison des données de sortie du modèle « Transport et Réaction » avec les résultats expérimentaux.....</i>	140
IV. Discussion : 142	
IV.1. Bilan des principaux résultats de simulation.....	142
IV.1.i <i>Bilan des résultats obtenus sur les systèmes modèles.</i>	142
IV.1.ii <i>Importance de la définition de la loi de dissolution pour la compréhension des mécanismes de corrosion microstructurale</i>	146
IV.2. Application du modèle « AlOH ₃ » au cas d'un réseau de précipités.....	148
IV.2.i <i>Possibilités d'expériences associées à une géométrie de simulation</i>	148
IV.2.ii <i>Simulation du comportement d'une électrode présentant une géométrie périodique par alternance d'électrodes selon une géométrie cartésienne.....</i>	151
IV.3. Influence de la définition des conditions d'écriture des différentes étapes de la simulation	152
IV.3.i <i>Influence de la précipitation.....</i>	153
IV.3.ii <i>Influence des réactions d'hydrolyse de l'aluminium sur le pH.....</i>	155
IV.3.iii <i>Influence du type de modèle utilisé sur le résultat du modèle « Transport et Réaction » en régime temporel avec frontières mobiles</i>	156
IV.3.iv <i>Influence des chlorures.....</i>	158
IV.4. Synthèse de la discussion.....	161
Conclusion..... 163	
Notations 167	
Glossaire..... 168	
Bibliographie..... 171	
Table des illustrations 177	

Liste des Tableaux.....	181
Annexes	183
Annexe 1 : Définitions des paramètres fondamentaux de la corrosion des métaux et simulation.....	184
Annexe 2 : Modélisation de la réduction de l’oxygène sur une électrode	187
Annexe 3 : Calcul des coefficients de la loi de dissolution de l’aluminium en fonction du pH en milieu alcalin.....	191
Annexe 4 : Calcul de l’épaisseur de la couche de diffusion en fonction de la vitesse de rotation de l’hélice de la cellule de Lewis.....	193
Annexe 5 : Essais de dissolution des dépôts PVD d’aluminium par microbalance à quartz (EQCM)	197
Annexe 6 : Comparaison des résultats expérimentaux complémentaires obtenus sur le système modèle 1 en milieu sulfate	201
Annexe 7 : Résultats expérimentaux et de simulation obtenus sur le système modèle 2 (bi-électrode Al/Cu).....	203
Annexe 8 : Résultats expérimentaux et de simulation pour le système modèle 3.....	207

Introduction

Quel est l'intérêt industriel de l'étude de la corrosion microstructurale des alliages d'aluminium ?

La corrosion microstructurale des alliages d'aluminium reste un sujet de recherche encore débattu actuellement car il est difficile d'éviter cette forme de corrosion pour certaines applications qui demandent des propriétés mécaniques élevées. Les alliages d'aluminium utilisés dans le domaine aéronautique sont particulièrement sujets à ce type de corrosion liée à la microstructure. En effet l'environnement aéronautique est un environnement sévère pour certaines zones du fuselage difficiles d'accès. Du fait de l'alternance des périodes de vol et des périodes de stationnement au sol, la condensation de l'humidité ambiante dans la cabine peut provoquer l'apparition de zones de corrosion dommageables pour l'appareil. Les coûts de maintenance et de réparation pourraient par exemple être diminués par une meilleure compréhension des mécanismes de corrosion des alliages légers. Les objectifs de l'étude de la corrosion microstructurale du point de vue industriel sont, entre autres, les suivants :

- 1/ la prévision de la vitesse de corrosion pour les alliages actuellement utilisés
- 2/ la création de traitements de surface efficaces pour prévenir ce type de corrosion
- 3/ la maîtrise du procédé de fabrication de l'alliage pour éviter la corrosion microstructurale en amont (éco - conception)

1/ Sur les avions actuellement en service, les alliages d'aluminium représentent une forte proportion des matériaux, environ 60% de la structure excepté pour l'A380. Sur les nouveaux avions, certaines parties en alliage d'aluminium ont été remplacées par des composites à base de fibres de verre (GFRP) ou de fibres de carbone (CFRP) qui permettent un gain de poids ainsi que des inspections plus espacées. Les assemblages « composite CFRP – alliage d'aluminium » sont des zones sensibles à la corrosion par couplage galvanique. De nouveaux alliages d'aluminium ont été développés. Ces alliages contiennent du lithium qui, bien qu'en quantité faible, permet d'améliorer les propriétés mécaniques des alliages à durcissement structural tout en améliorant leur compétitivité en termes de poids (l'ajout de lithium diminue la densité des alliages)¹. De plus ces alliages d'aluminium ont pu être désensibilisés à la corrosion microstructurale par des traitements thermiques appropriés, mais la cause de cette

¹ Ces nouveaux alliages sont à la base du développement de la stratégie industrielle de CONSTELLIUM sous la dénomination AIRWARE.

désensibilisation n'est pas encore bien comprise. Par conséquent, que ce soit pour la maintenance des appareils existants ou bien pour la conception des nouveaux avions, une meilleure connaissance des mécanismes de corrosion des alliages d'aluminium et la prédiction de leur vitesse de corrosion est un enjeu stratégique.

2/ De plus, les traitements de surface des alliages d'aluminium sont actuellement un important secteur de recherche car les revêtements existants contiennent du chrome hexavalent qui joue le rôle d'inhibiteur. L'emploi de cet inhibiteur est en examen dans le cadre de la législation européenne (directive REACH) car il est toxique pour la santé et pour l'environnement. Un enjeu important consiste donc à lui trouver un substituant qui soit au moins aussi efficace mais moins toxique.

3/ Lors de la conception des alliages, une connaissance complète des mécanismes de corrosion en fonction de la microstructure permettrait d'optimiser la conception de l'alliage, en ajustant sa composition chimique et les traitements thermiques utilisés lors de l'élaboration. Un compromis entre les propriétés mécaniques et la corrosion est à trouver. Des outils de simulation prédictifs des phénomènes de corrosion microstructurale ne sont pas encore disponibles pour la corrosion de l'aluminium. Cependant des développements sont en cours, notamment des modèles statistiques de prévision de la profondeur d'attaque. Le principe d'éco-conception est très important actuellement et l'ajustement prédictif de la microstructure en est un des enjeux car cela permettrait d'allonger le cycle de vie des produits.

La principale application des résultats qui seront présentés dans ce travail et qui sont relatifs aux alliages d'aluminium sensibles à la corrosion microstructurale, concerne l'aéronautique. Cependant l'analyse de la corrosion microstructurale proposée peut être étendue à d'autres domaines comme l'automobile, les emballages ou encore le bâtiment selon la sensibilité à la corrosion microstructurale de l'alliage considéré.

Tous ces aspects industriels montrent l'intérêt d'approfondir les études et analyses de la corrosion microstructurale de façon théorique et de développer des modèles de prévision. Le développement de la modélisation en mécanique en lien avec la microstructure a montré que cela était possible malgré la complexité des microstructures et des phénomènes associés aux propriétés mécaniques.

D'où vient la corrosion microstructurale des alliages d'aluminium ?

L'aluminium pur est peu sujet à la corrosion grâce à l'existence d'une couche d'oxyde protectrice et homogène. Les propriétés mécaniques de l'aluminium pur sont faibles mais peuvent être améliorées par l'ajout d'éléments d'alliages et différents mécanismes durcissants. Cependant, la présence d'hétérogénéités, telles que des phases intermétalliques, provoque l'apparition de zones de faiblesse dans l'oxyde en surface, ainsi que de zones de compositions hétérogènes dans le matériau ce qui entraîne une sensibilisation à la corrosion de l'alliage. Ces hétérogénéités ou éléments d'alliage peuvent se distribuer de différentes manières dans la structure cristalline, soit de manière grossière en l'absence de traitements thermiques appropriés, soit de manière très fine lorsque le durcissement structural intervient dans le processus de fabrication pour certains alliages comme ceux utilisés dans l'aéronautique. Cette structure fine présente un grand intérêt en terme de propriétés mécaniques, cependant elle peut induire des problèmes de corrosion microstructurale dans certains cas, par exemple lorsque les phases intermétalliques sont distribuées le long des joints de grain. En effet ces précipités sont susceptibles de jouer un rôle dans la propagation de la corrosion.

Quel est l'objectif de ce travail ?

Afin de comprendre et d'analyser les différentes étapes de la corrosion microstructurale, la simulation numérique apparaît comme un outil bien adapté car elle permet, après validation du modèle qui la sous-tend, de s'intéresser à des cas réels qui ne peuvent pas être étudiés par des essais de laboratoire. L'évaluation du vieillissement d'un matériau métallique dans des conditions réelles est un exemple. En effet pour estimer la durée de vie de nouveaux alliages ou bien d'un métal dans des conditions particulières (durée, température, pression), seuls des essais normalisés de corrosion accélérée peuvent être réalisés avant la mise en service du matériau. Pour reproduire les conditions réelles d'utilisation du matériau, la simulation numérique peut être utilisée de façon avantageuse en parallèle avec les essais de corrosion accélérée.

L'objectif principal de cette thèse est surtout un effort de compréhension des mécanismes d'initiation de la corrosion microstructurale par un modèle simplifié. Dans une première partie, une analyse des phénomènes de corrosion microstructurale pour les alliages sera présentée à partir des connaissances actuelles. Une deuxième partie sera consacrée à un ensemble de réflexions sur les techniques de simulations appliquées à la corrosion microstructurale et aux techniques expérimentales permettant de recueillir des données à une échelle adaptée aux phénomènes observés. Un modèle numérique sera ensuite défini par les

données d'entrée nécessaires à son fonctionnement (Figure 1 à gauche en vert) puis testé et validé par plusieurs expériences simulant la corrosion microstructurale, mais de manière simplifiée (Figure 1 à droite en bleu). Enfin, une discussion sera proposée sur la validité du modèle utilisé dans la thèse et sur les développements possibles.

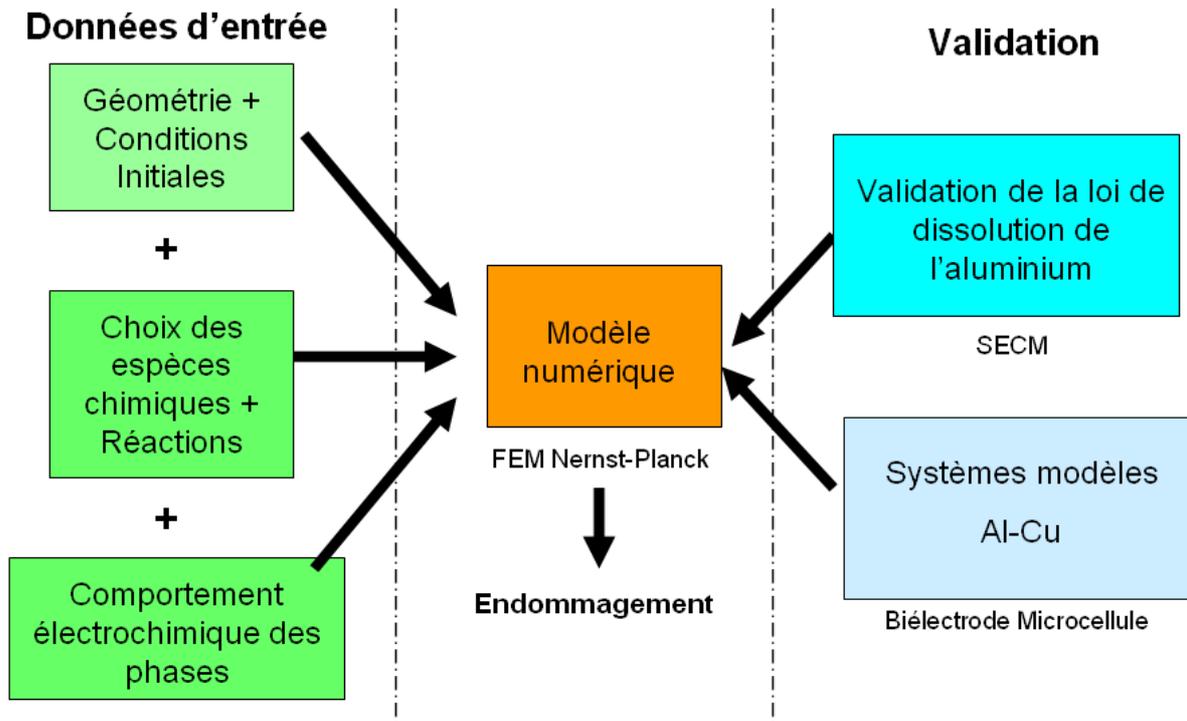


Figure 1 – Objectifs et démarche utilisée dans la thèse

Chapitre 1 : Mécanismes de la corrosion microstructurale des alliages d'aluminium

Grâce à l'ajout d'éléments d'alliages et différents traitements durcissants, les propriétés mécaniques des alliages d'aluminium peuvent être améliorées afin de concurrencer les aciers pour certaines applications comme les transports, où le gain de poids que permet l'aluminium est un atout important par rapport à l'acier. Cependant la résistance à la corrosion diminue avec l'addition d'éléments d'alliage [1]. Dans un premier temps, les étapes d'élaboration et les propriétés des alliages d'aluminium utiles à la compréhension de la corrosion microstructurale seront décrites. Puis la corrosion des alliages d'aluminium sera présentée de façon générale et enfin un exemple concret de corrosion microstructurale sur un matériau donné sera détaillé.

I. Généralités sur l'aluminium et ses alliages

I.1. Les alliages d'aluminium corroyés

I.1.i Composition des alliages corroyés

Les alliages d'aluminium sont classés en fonction de leur(s) élément(s) d'alliage majoritaire(s) (Tableau 1). Les alliages appartenant à une même famille présentent le même type de propriétés : soit de mise en forme (aptitude au filage, au moulage,...), soit de propriétés mécaniques ou encore de résistance à la corrosion. C'est pourquoi pour une utilisation donnée, une famille d'alliages est souvent plus indiquée que les autres. Les produits en aluminium à l'état final existent sous forme de produits moulés (désignation à 5 chiffres 1XXXX), ou sous forme de demi-produits corroyés c'est-à-dire sous forme de tôles ou de fils (désignation à 4 chiffres 1XXX). Nous étudierons ici seulement les alliages corroyés qui sont les plus répandus et les plus sujets à la corrosion microstructurale.

Huit familles d'alliages d'aluminium corroyés existent. Elles sont différenciées par leurs principaux éléments d'alliages (de 1 à 7% pour les alliages de corroyage) qui correspondent au premier chiffre de leur désignation : 1 pour aucun élément, 2 pour le cuivre, 3 pour le manganèse 4 pour le silicium, 5 pour le magnésium, 6 pour le magnésium et le silicium, 7 pour le zinc et 8 pour les autres éléments (fer et silicium). Un alliage comporte également des

éléments d'addition qui sont introduits en plus faible quantité (<1%) et qui permettent d'améliorer certaines propriétés comme la soudabilité (chrome, manganèse) ou la tenue à chaud (nickel). Enfin on trouve aussi des impuretés dans les alliages comme le fer et le silicium dont les teneurs sont de l'ordre de 1000-2000 ppm si l'alliage n'est pas raffiné.

Les éléments d'alliage qui permettent d'augmenter les caractéristiques mécaniques de l'aluminium en solution solide sans diminuer sa tenue à la corrosion sont le manganèse (famille 3XXX) et le magnésium (famille 5XXX).

Eléments d'alliage	Série	Résistance Mécanique Rm	Résistance à la corrosion	Exemples d'applications
Al = 99 %	1000	+	+++	Contact électrique
Cu	2000	+++	+	Aéronautique
Mn	3000	+	+++	Emballages, échangeurs thermiques
Si	4000	++	++	Soudure, Placage
Mg	5000	++	++	Marine, Emballage, Automobile
Mg Si	6000	++	+++	Contact électrique, Automobile, Bâtiment
Zn	7000	+++	+	Aéronautique
Fe, Si	8000	+	+++	Emballage

Tableau 1 - Familles d'alliages d'aluminium, propriétés relatives (+ : faible, ++ : moyenne, +++ forte) en bleu les familles d'alliage à durcissement par écrouissage et en rouge les alliages à durcissement structural [2] [3]

Plus récemment le lithium a par exemple été « réintroduit » en quantité faible dans des nouveaux alliages pour l'aéronautique. En effet l'idée d'alléger encore plus les structures en alliages d'aluminium avait, dans les années 1980, suscité le développement de nouveaux alliages enrichis en lithium mais leur utilisation s'était heurtée à des difficultés de mise au point de procédés de mise en forme. Plus récemment, et dans une politique globale de développement produit (dénommée stratégie Airware chez Constellium) il a pu être démontré que des ajouts de Li à faible teneur permettaient non seulement de diminuer la masse volumique, mais aussi d'améliorer considérablement les propriétés mécaniques par rapport aux alliages existants. L'introduction de 1% en masse de lithium dans un alliage au cuivre apporte une diminution de la densité de 3% et un gain du module d'Young de 10%. De plus

ces alliages d'aluminium ont pu être désensibilisés à la corrosion microstructurale par des traitements thermiques appropriés. La corrosion intergranulaire ou feuilletante a pu être ainsi ralentie voir inhibée pour ces alliages, cependant la cause de cette désensibilisation est encore mal comprise. Il faudrait pouvoir évaluer la contribution électrochimique de la microstructure sur les processus d'amorçage et de propagation afin de pouvoir comprendre l'origine de ce résultat expérimental très intéressant pour les industriels.

1.1.ii Propriétés mécaniques

Un métal est plus ou moins ductile selon sa capacité à être déformé plastiquement c'est-à-dire de façon irréversible avant de rompre. L'aluminium est un métal très ductile car il a une structure cubique à face centrée (cfc) qui possède de nombreuses directions de glissement du fait de sa symétrie. Cette structure cristallographique est une des plus favorables au passage des dislocations contrairement à la structure hexagonale compacte du magnésium par exemple qui en fait un métal fragile. La ductilité est une propriété utile pour la mise en forme du matériau, cependant les autres propriétés mécaniques de l'aluminium pur sont médiocres comme la dureté, la résistance, la rigidité et la ténacité.

Pour améliorer les propriétés mécaniques de l'aluminium il est nécessaire d'introduire des hétérogénéités dans sa structure cristalline afin de stopper ou ralentir la propagation des défauts cristallins, les dislocations. Pour cela il est possible de déformer le réseau cristallin par déformation à froid (laminage, extrusion, forgeage) ou bien par ajout d'éléments d'alliage en solution solide qui permettent de déformer la structure cristalline de la matrice. La troisième possibilité est de créer des obstacles aux dislocations sous forme de précipités intermétalliques. Les composés intermétalliques sont plus riches en éléments d'alliage et impuretés que la matrice, qui est une solution solide contenant l'élément d'alliage majoritaire. Ces possibilités de renforcement mécanique peuvent s'obtenir par différentes voies, comme par exemple le durcissement par écrouissage ou le durcissement structural. En pratique tous les alliages subissent un durcissement par écrouissage. Mais on appelle les alliages à durcissement par écrouissage, ceux qui ne sont pas susceptibles de subir un durcissement structural.

Le **durcissement par écrouissage** consiste à générer des déformations plastiques dans le matériau pendant le laminage ou l'étirage par exemple ou encore par pliage pendant la mise en œuvre. Ces déformations plastiques provoquent une accumulation d'énergie interne sous forme de défauts cristallins, principalement des dislocations. Plus un matériau est écroui, plus

sa dureté augmente car le mouvement des dislocations est plus difficile. Cependant le matériau devient aussi plus fragile, un compromis est à trouver entre dureté et fragilité par le choix des traitements thermiques. Les alliages à durcissement par écrouissage sont principalement les alliages des séries 3XXX et 5XXX (voir Tableau 1 en bleu).

Le **durcissement structural** est un durcissement provoqué par l'existence de précipités durcissants dans l'alliage. Les familles 2XXX, 6XXX et 7XXX sont des alliages à durcissement structural (voir Tableau 1 en rouge). Les mécanismes et les étapes du durcissement structural des alliages 2XXX sont détaillés dans la partie suivante.

La limite élastique est maximale pour une dispersion fine de précipités cohérents de taille 10 à 20 nm. Par contre le maximum du taux d'écrouissage est atteint pour des tailles de particules proches de celles des cellules de dislocations (1 μm). Cette consolidation est plus importante pour des particules aplaties ou allongées qu'équiaxes, par exemple les particules Al_2Cu dans les alliages de la famille 2XXX [4].

1.1.iii Durcissement structural

Les trois étapes principales permettant d'obtenir un durcissement structural sont :

- La **mise en solution à haute température** vers 400-500°C pendant le temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre thermodynamique. Cette étape permet de dissoudre totalement l'aluminium et tous les autres éléments (Figure 2, étape 1).
- La **trempe** : il s'agit d'un refroidissement rapide par immersion dans l'eau à température ambiante généralement. La trempe dépend de l'alliage. Pour un alliage contenant du cuivre, l'alliage doit être refroidi à une température de 200°C minimum en moins de 5 à 15 s. On obtient une solution solide sursaturée avec les atomes de soluté positionnés aléatoirement aux nœuds du réseau cristallin cfc en substitution.
- Le **maintien en température** soit à température ambiante que l'on appelle maturation, soit un maintien à température élevée appelé revenu (Figure 2, étape 2). Au cours de la maturation les propriétés mécaniques évoluent, la mise en forme devient de plus en plus difficile car la solution solide sursaturée n'est pas une phase d'équilibre et se décompose en formant des précipités cohérents de taille très faible (zones de Guinier-Preston dites GP). Seule une température suffisamment négative (inférieure à -10°C) permet de conserver durablement la solution solide sursaturée. C'est pourquoi toute étape de mise en forme doit être faite très rapidement (moins d'une heure pour l'alliage 2024) après la trempe. La maturation optimale à température ambiante prend

5 à 8 jours. Le revenu permet d'obtenir la structure finale de l'alliage plus rapidement avec une bonne stabilité dans le temps. La température de revenu se situe entre 150 et 200°C pour un temps de maintien entre 4 et 24h.

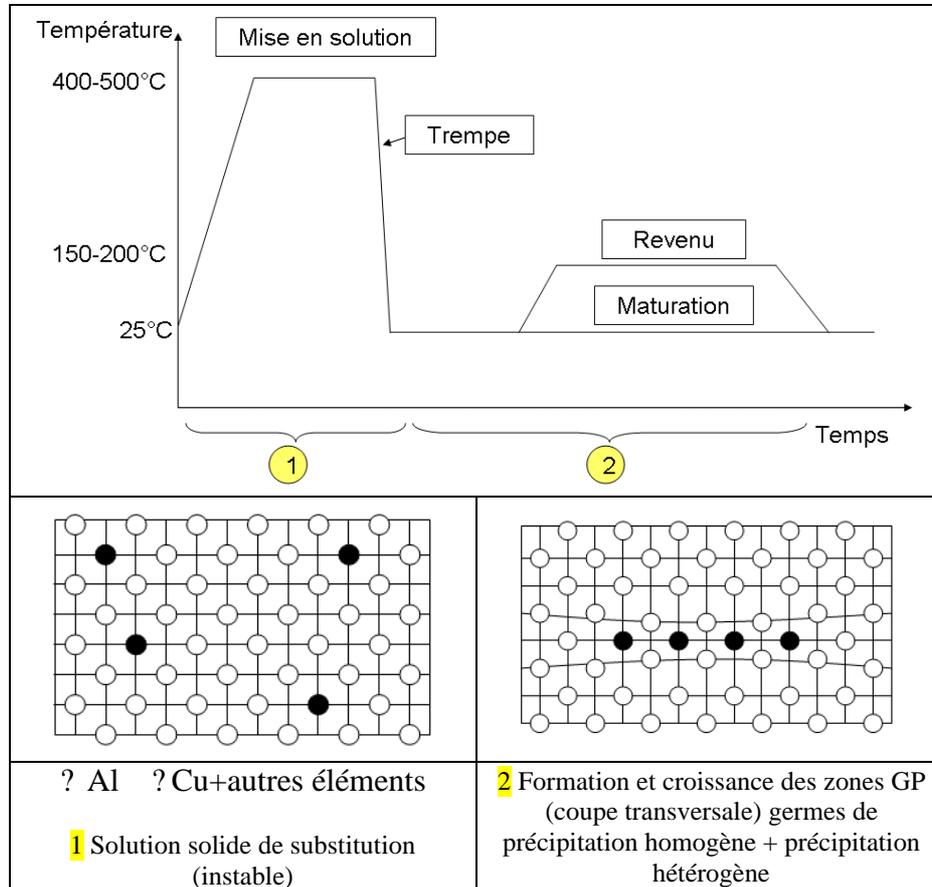


Figure 2 – Étapes du durcissement structural sur les alliages Al/Cu

L'état métallurgique de l'alliage permet de connaître la série de traitements thermiques subis par la nuance au cours de son élaboration. Cet état est décrit par des lettres et des chiffres, par exemple F signifie « état brut de fabrication », O « état recuit et recristallisé », H « état écroui » et T désigne un alliage ayant subi un durcissement structural. Le chiffre qui suit la lettre précise le traitement, par exemple l'état T3 désigne la suite d'étapes suivante : mise en solution, trempe, écrouissage et maturation. L'état T351 correspond à T3 avec une traction contrôlée à la place de l'écrouissage. Pour T4 les étapes sont les mêmes que pour T3 en enlevant l'étape d'écrouissage.

I.2. Propriétés de l'aluminium et de ses alliages

I.2.i Passivité et couches d'oxydes

L'aluminium pur est un métal naturellement passif, il se recouvre spontanément d'un film d'oxyde continu et uniforme en milieu oxydant (air, eau,...) qui forme une barrière entre le métal et le milieu extérieur. Ce film passif est en général constitué de deux parties : une partie amorphe et compacte au contact direct du métal appelée couche barrière. Celle-ci se forme quasi-instantanément même si la pression partielle d'oxygène est faible et son épaisseur est généralement de quelques nanomètres. La seconde partie du film passif est poreuse et croît en fonction du milieu extérieur. L'hydratation de l'oxyde donne lieu à la formation d'espèces hydratées comme la boehmite et la gibbsite.

L'existence d'un film passif entraîne un ralentissement des échanges. Des densités de courant « de passivité » de l'ordre de $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ sont donc observés sans qu'aucune dissolution ne soit visible. En effet la couche d'oxyde a une conductivité très faible pouvant limiter la vitesse de transfert de charges.

La dissolution des métaux passifs est un processus complexe qui met en jeu de nombreux phénomènes de transport et réactions. En effet pour être tout à fait rigoureux il faudrait tenir compte de la croissance de l'oxyde, des réactions d'oxydo-réduction à l'interface interne, dans l'oxyde et dans l'électrolyte. L'alumine Al_2O_3 est un semi-conducteur, la dissolution s'effectue donc par l'intermédiaire du transport des espèces ioniques et des électrons à travers les lacunes de la couche d'oxyde. La croissance et la rupture de la couche passive sont des mécanismes qui selon la théorie de Carl Wagner et le PDM (Point Defect Model) mettent en jeu le mouvement des lacunes cationiques et/ou anioniques dans la couche barrière [5].

La couche d'oxyde formée sur les alliages est plus sensible à une mise en défaut de son intégrité dès qu'on est en présence d'hétérogénéités métallurgiques de surface comme les précipités intermétalliques ou d'autres types de défauts.

I.2.ii Dissolution de l'aluminium pur en milieu aqueux

L'aluminium est un métal amphotère, c'est à dire qu'il peut se dissoudre aussi bien en milieu acide qu'en milieu alcalin. La couche d'oxyde d'aluminium est stable pour des pH compris entre 4 et 9 et se dissout de façon généralisée en milieu acide ($\text{pH} < 4$) pour donner des ions Al^{3+} et en milieu basique ($\text{pH} > 9$) pour donner des ions aluminates $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Pour les pH

compris entre 4 et 9 les vitesses de corrosion sont plus faibles mais des processus de corrosion localisée peuvent apparaître.

Des piqûres se forment quel que soit le pH pour des potentiels supérieurs au potentiel de rupture du film d'oxyde (-0,75 V/ECS pour l'aluminium pur en milieu NaCl 0,1 M à 25°C). On appelle piqûre, une forme de corrosion localisée due à la perte d'intégrité locale du film passif qui donne lieu à une zone de dissolution localisée et qui peut se propager à cause du confinement de l'électrolyte qui devient localement agressif.

La perte de masse en fonction du pH a été mesurée expérimentalement par Pryor et Keir dans un milieu NaCl 1 M aéré [6]. Sur la Figure 3, on voit que la perte de masse s'accroît dès que le pH est inférieur à 4 ou supérieurs à 9. Par contre, et ceci en accord avec la thermodynamique (stabilité de Al_2O_3) la perte de masse reste faible pour les pH compris entre 4 et 9.

Cette analyse de la dissolution de l'aluminium est une analyse globale et macroscopique uniquement mais reste assez utilisée comme donnée d'entrée des simulations des processus de corrosion d'alliages d'aluminium [7].

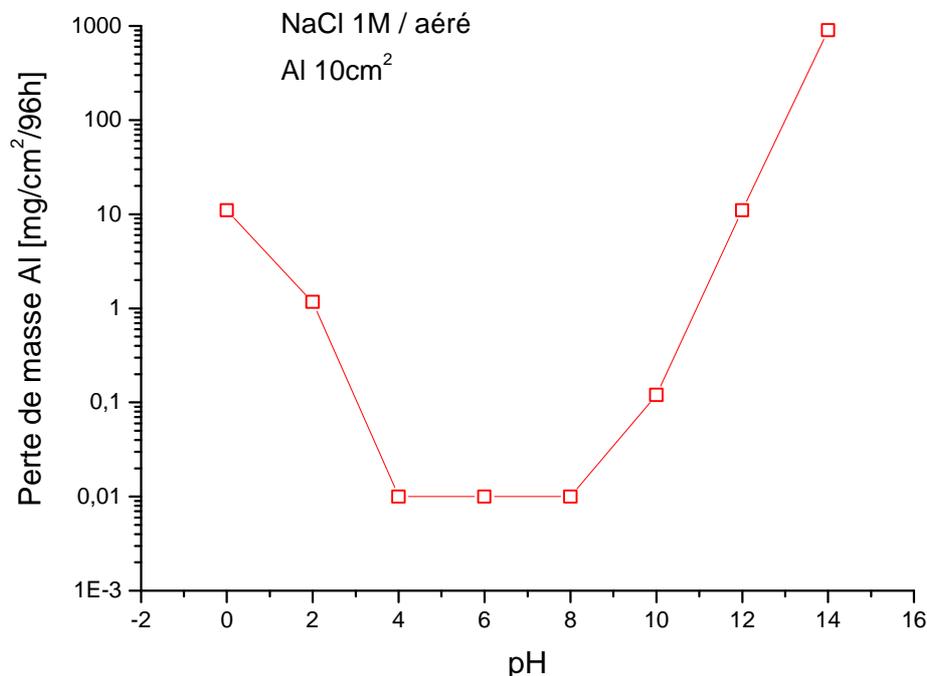


Figure 3 – Evolution de la vitesse de dissolution de l'aluminium non couplé dans NaCl 1 M d'après Pryor et Keir [6]. Essais réalisés sur des coupons en immersion pendant 96h

Pour choisir les données d'entrée des simulations numériques qui seront mises en place dans ce travail, il faut faire l'inventaire des équations bilan décrivant les mécanismes de dissolution, et les mécanismes des réactions élémentaires (intermédiaires de réaction et formation de complexes) que l'on peut trouver dans la littérature.

L'analyse cinétique des phénomènes de dissolution est rendue difficile à cause de la présence de la couche d'oxyde et les mécanismes sont encore mal maîtrisés. Cependant une approche très originale de ces mécanismes a été proposée par K. Ogle. Sur l'aluminium pur et différents alliages d'aluminium, des bilans de matière ont été faits lors d'essais potentiocinétiques afin d'illustrer les différents régimes de dissolution selon par exemple l'évolution du pH à la surface de l'électrode (méthode AES-EC pour « Atomic Emission SpectroElectroChemistry », SpectroElectrochimie d'émission atomique [8]).

1.2.iii Mécanismes de dissolution en fonction du pH

- Dissolution en milieu neutre et acide

Le mécanisme de dissolution est généralement localisé pour les milieux neutres et acides. L'aluminium se corrode dans la plupart des acides sauf l'acide nitrique concentré. En effet la nature de l'anion de l'acide a une influence sur la rupture du film selon sa capacité à migrer dans le film d'oxyde. L'agressivité d'un anion envers la couche d'oxyde dépend de son degré d'affinité avec l'eau [9]. Les mécanismes d'amorçage et de propagation du phénomène de piqûre sont décrits dans la partie II.1.

- Dissolution en milieu alcalin

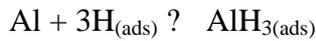
Le mécanisme le plus communément décrit dans la littérature est celui de la formation/dissolution d'une couche d'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ à l'interface aluminium/oxyde. Ceci se produit par adsorption d'ions OH^- dans le film pour la formation électrochimique de $\text{Al}(\text{OH})_3$ et par attaque des ions OH^- à l'interface oxyde/solution pour sa dissolution chimique [8],[10]. Les réactions bilan sont donc les suivantes :

- Formation électrochimique du film d'hydroxyde : $\text{Al} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{e}^-$
- Dissolution chimique du film d'hydroxyde : $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{OH}^- \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_4^-$

La réduction qui est associée à l'oxydation de l'aluminium métallique est la réduction de l'eau en milieu basique :

- Réduction de l'eau : $2 \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$

Un intermédiaire réactionnel, l'hydrure d'aluminium AlH_3 , a été détecté en milieu alcalin par des mesures SIMS en surface [11]. AlH_3 se forme par la réaction suivante à partir d'ions hydrogènes adsorbés sur la surface produits par la réduction de l'eau :



Dans la suite de ce travail on considérera seulement la réaction globale de formation du film ainsi que la dissolution chimique du film. Les anions de l'électrolyte autres que OH^- ralentissent la dissolution par incorporation dans le film d'oxyde [12]. C'est pourquoi on obtient une dissolution maximale dans une solution de soude pure.

1.2.iv Données quantitatives sur la dissolution de l'aluminium pur

Les mécanismes donnent une idée de la chronologie et de l'importance relative des différentes réactions mises en jeu dans la dissolution. Cependant le point important dans toute étude de corrosion d'un alliage (d'aluminium en l'occurrence) qui se veut prédictive, est de pouvoir évaluer la vitesse de corrosion. On parle ici de la vitesse de dissolution de l'aluminium pur mais les méthodes qui vont être présentées restent valables pour la mesure de celle des solutions solides. En effet, les cinétiques de dissolution de l'aluminium pur et de la solution solide sont très proches [7].

En termes de méthodes de mesure de la vitesse de dissolution, on a déjà présenté les mesures par perte de masse après immersion (voir travaux Pryor et Keir présentés Figure 3 [6]) mais on peut également disposer de bilans de matière permettant de faire des bilans faradiques en fonction des conditions électrochimiques imposées.

On a déjà évoqué la méthode AES-EC qui consiste à mesurer le flux des produits de corrosion relâchés dans l'électrolyte par analyse élémentaire en solution par ICP-AES (Inductive Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy). Des études ont été faites dans des milieux très alcalins [13] et pour différents pH [14]. L'avantage de cette méthode est qu'elle permet de définir un courant faradique calculé par la loi de Faraday équivalent à la quantité de matière émise lors de la dissolution et ainsi de valider ou non des mécanismes réactionnels.

Par la méthode AES-EC telle qu'elle est illustrée à la Figure 4 [8], on peut accéder aux mécanismes de dissolution :

- si la dissolution de l'aluminium est provoquée par la propagation de piqûres en milieu neutre, cette méthode montre clairement une oxydation à 3 électrons : $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$.
- si l'on impose un potentiel très négatif à l'électrode, le courant global est négatif à cause de la réduction de l'oxygène ou de l'eau mais conduit à une dissolution de l'aluminium car il y a alcalinisation à la surface de l'électrode. Le film d'oxyde est donc déstabilisé et la surface devient, comme prévu thermodynamiquement, active.

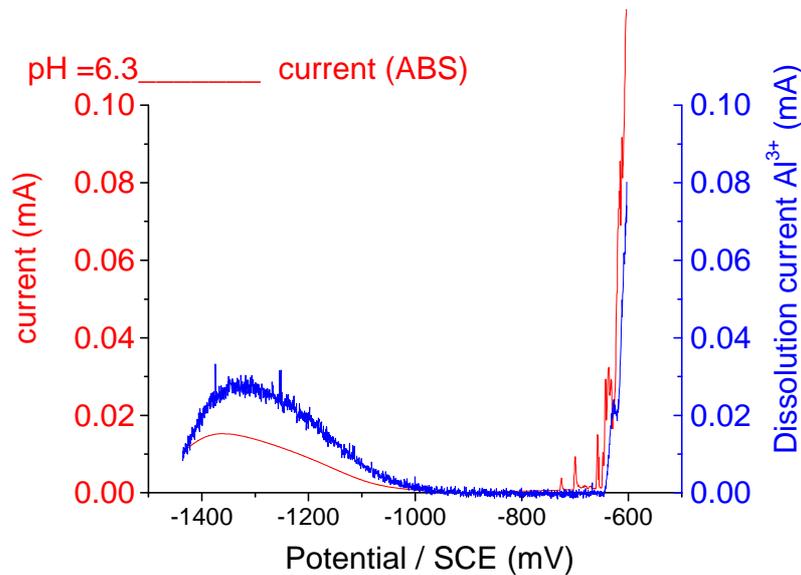


Figure 4 – Résultat illustrant l'intérêt de la méthode AES-EC permettant des bilans de matière et faradique – Al pur (1199) en milieu neutre NaCl 0,5M – on représente la valeur absolue du courant mesuré (courbe rouge) et le courant faradique déduit du bilan de matière (courbe bleue)[8]

Un bilan de masse peut aussi être réalisé in situ en mesurant la perte de masse par microbalance à quartz (EQCM). La mesure de la fréquence de résonance du quartz permet de connaître l'épaisseur du substrat et donc la perte de masse (relation de Sauerbrey). Cette méthode est utilisable pour des dépôts métalliques (métaux purs ou solutions solides) réalisés par dépôt physique (PVD) ou par voie électrolytique. On peut citer les travaux de Frankel [15] qui a montré le potentiel de cette méthode pour étudier les mécanismes de dissolution (et d'inhibition) non seulement de Al pur mais de différentes phases représentatives de la microstructure de l'alliage 2024.

Si l'équation de Sauerbrey est applicable a priori à tout le volume du dépôt réalisé à la surface du quartz vibrant, on sait calculer la réponse en fréquence du quartz si la dissolution est

localisée et il est donc possible de mesurer la vitesse de corrosion par exemple sur des piqûres modèles (sur le nickel [16]) ou sur l'aluminium [17]).

II. Corrosion localisée des alliages d'aluminium

L'aluminium et ses alliages sont intrinsèquement protégés de la corrosion humide par formation d'une couche d'oxyde très stable dans un domaine de pH assez large. Ces derniers sont donc principalement sensibles à des formes de corrosion localisée. Dans cette introduction on ne présentera que quelques éléments relatifs à la corrosion microstructurale et à la corrosion par piqûres qui peut être à l'origine de cette dernière.

II.1. Corrosion par piqûres

La corrosion par piqûres se caractérise par la formation de cavités à la surface du métal qui peuvent atteindre une profondeur de l'ordre du mm mais qui généralement ne dépassent pas plusieurs dizaines à quelques centaines de μm en diamètre. On observe cette forme de corrosion sur tous les métaux passifs dans des milieux suffisamment agressifs à partir d'un certain potentiel appelé potentiel de piqûre ou de rupture. La corrosion par piqûre se produit dans des milieux neutres, acides et basiques sur l'aluminium pur et sur les alliages d'aluminium en présence d'ions halogénures comme les ions Cl^- . La différence principale entre les piqûres observées sur aluminium pur et sur les alliages réside dans leur mode d'amorçage (notons que cette remarque est valable pour d'autres classes de matériaux comme le fer et le nickel et les alliages Fe-Cr-Ni comme les aciers inoxydables [18]).

II.1.i Rôle de la microstructure dans l'amorçage des piqûres

Pour l'aluminium pur, l'amorçage de la corrosion par piqûres se fait par adsorption des ions Cl^- sur des défauts dans le film d'oxyde [19].

Pour les alliages d'aluminium, l'amorçage se fait généralement autour des précipités intermétalliques à la surface (phases grossières associées à l'élaboration métallurgique et non à la transformation par traitement thermique ou thermomécanique). Plus les éléments d'alliage et/ou impuretés produisent ces zones cathodiques (intermétalliques) par rapport à la matrice, plus le phénomène de piqûre sera sévère.

Dans les alliages, l'initiation des piqûres métastables peut résulter : soit d'une dissolution complète d'une particule intermétallique anodique par rapport à la matrice environnante, soit d'une dissolution de la matrice autour d'un précipité intermétallique cathodique par rapport à la matrice.

On comprend de mieux en mieux l'influence de la présence des précipités dits « cathodiques » (phases intermétalliques grossières) sur l'amorçage et sur la propagation de la piqûre. Park et al. ont suggéré un mécanisme d'amorçage en deux étapes : tout d'abord une étape de dissolution alcaline de la matrice autour du précipité provoquée par la nature cathodique du précipité par rapport à la matrice (il y a alcalinisation au voisinage de cette particule), puis une acidification de certaines de ces cavités, associée à la dissolution anodique alimentée en courant cathodique par la réduction de l'oxygène sur des précipités voisins, appelés « esclaves » dans le travail de ces auteurs [20].

II.1.ii Propagation

Comme l'illustre la Figure 5, on peut penser qu'une piqûre peut se propager ou bien s'arrêter en fonction de l'évolution chimique du milieu. Les explications données en regard de ce schéma, largement repris dans la littérature, reposent uniquement sur des hypothèses et non sur des preuves expérimentales confirmant par exemple qu'il existe bien un couplage galvanique à l'échelle proposée dans le schéma, ou qu'il y a effectivement une acidification sous le précipité d'hydroxyde. Cependant la conséquence de l'acidification en fond de piqûre est que la réduction de H^+ devient possible, ce qui provoque la production de H_2 sous forme de bulles. Seul ce dégagement gazeux en fond de piqûre, facilement observable a servi de preuve aux hypothèses avancées.

La réaction cathodique à la surface du métal contrôle la dissolution dans la cavité. Pour que la piqûre reste active, il faut que le courant cathodique soit suffisant pour entretenir une couche stable de complexes chlorurés (comme $AlCl_4^-$) ou hydroxychlorurés ($Al(OH)_2Cl$) en fond de piqûre. L'hydrolyse des ions Al^{3+} en sortie de piqûre provoque l'apparition d'un gradient de concentration en ions H^+ . En effet les réactions cathodiques en surface (réduction de l'oxygène et/ou réduction du proton) rendent le milieu extérieur plus alcalin. C'est pourquoi un précipité d'hydroxyde se forme au dessus de la piqûre, ce qui augmente encore le confinement. En fond de piqûre le milieu devient plus acide ($pH = 3 - 4$) à cause des réactions d'hydrolyse des espèces solubles chlorure/oxychlorure et c'est le transport des ions Cl^- qui assure l'électroneutralité car ce sont les ions les plus mobiles [21]. La combinaison milieu

acide et riche en chlorures crée un milieu suffisamment agressif pour que le film d'oxyde d'aluminium ne puisse pas se reformer et empêcher la dissolution du métal. Cependant la production de H_2 en fond de piqûre par réduction de H^+ crée une convection qui en plus de la diffusion limite le gradient de concentration dû au confinement.

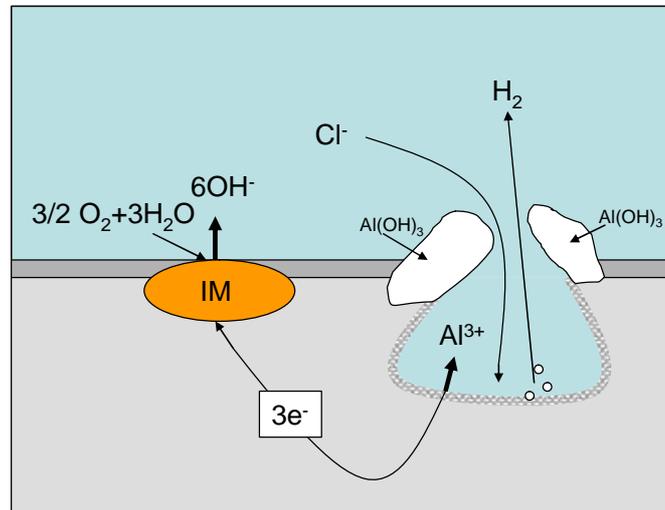


Figure 5 – Schéma simplifié des phénomènes électrochimiques et chimiques mis en jeu pour stabiliser la propagation d'une piqûre sur un alliage d'aluminium. Le couplage électrique est assuré entre une phase intermétallique (IM) plus noble que la matrice et la zone de corrosion. L'évolution chimique dans la cavité occluse par les produits de corrosion ($Al(OH)_3$) contrôle la propagation.

On verra dans la suite du mémoire, que le développement de ces piqûres va interférer avec la microstructure en volume de l'alliage : la piqûre se propageant peut rencontrer un joint de grain et ainsi constituer un réservoir d'électrolyte potentiellement agressif. Ceci nous amène à décrire brièvement les phénomènes de corrosion microstructurale.

II.2. Corrosion microstructurale

La corrosion microstructurale concerne la plupart des alliages d'aluminium pour lesquels des ségrégations se forment au cours de la transformation, ce qui crée des zones de dissolution préférentielle de la microstructure. Cette corrosion est difficile à combattre car elle consomme peu de matière et est donc difficilement détectable. De plus elle nécessite très peu de réserve d'électrolyte et peut s'initier à partir de défauts dans les revêtements. La seule façon de la prévenir efficacement serait d'effectuer des traitements thermiques pour réhomogénéiser la microstructure. Cependant, cette microstructure hétérogène est à l'origine des propriétés mécaniques nécessaires à l'emploi de ces alliages comme nous l'avons vu dans la partie

I.1.iii. Un compromis est donc à trouver afin de minimiser l'endommagement dû à la corrosion tout en conservant de bonnes propriétés mécaniques.

II.2.i Corrosion intergranulaire

La corrosion intergranulaire se développe le long des joints de grain des alliages à hautes caractéristiques mécaniques (2XXX au Cu, 6XXX au Mg+Si). Pour les alliages au cuivre, c'est la matrice autour des précipités aux joints de grain qui se dissout préférentiellement car elle est moins riche en soluté que la matrice des grains, on l'appelle PFZ (Precipitate Free Zone). La corrosion intergranulaire n'est pas exclusive aux alliages d'aluminium. Elle est rencontrée pour des alliages ferreux (aciers inoxydables par exemple) pour lesquels on a pu facilement clarifier les mécanismes. Les précipités jouent un rôle bien moins important (des carbures de chrome en général) et la propagation de la corrosion intergranulaire est expliquée par la dissolution de la zone appauvrie en chrome qui est analogue à la PFZ des alliages d'aluminium. On ne fait référence qu'à des mécanismes de dissolution préférentielle. On peut se demander si la nécessité de faire appel à des raisonnements beaucoup plus complexes dans le cas des alliages d'aluminium ne vient pas tout simplement d'un manque de connaissance des mécanismes de dissolution possibles de certains précipités et de la PFZ en milieu confiné. Il est en effet très difficile de valider par exemple les aspects de couplage galvanique dans le joint de grain par une simple transposition de l'analyse électrochimique faite à la surface d'un alliage d'aluminium. Devant ces interrogations qui ont suscité le travail décrit dans cette thèse, on détaillera uniquement sur un exemple décrit dans la suite de ce chapitre (III) les différents arguments avancés le plus souvent pour décrire ce type de corrosion localisée pour des alliages de la série 2xxx.

II.2.ii Corrosion feuilletante

La corrosion feuilletante ou exfoliante s'observe sur des alliages sensibles également à la corrosion intergranulaire. Elle résulte d'une microstructure étirée dans une direction particulière suite au procédé de laminage ou de filage. La dissolution de plans parallèles à la direction étirée provoque l'apparition de produits de corrosion qui par leur gonflement séparent les feuillets entre eux (c'est une des hypothèses avancées). La plupart des alliages sensibles à la corrosion intergranulaire sont sensibles à la corrosion feuilletante avec propagation le long des joints de grain. Pour certains alliages de la famille 7XXX (avec ou sans cuivre), une corrosion transgranulaire de ce type peut exister du fait de la précipitation

d'impuretés (Fe, Mn, Cr) durant l'homogénéisation qui déplace le potentiel des zones dépourvues de précipités vers les potentiels anodiques [22].

II.2.iii Corrosion sous contrainte

La corrosion sous contrainte est une forme particulière de corrosion intergranulaire pour les alliages d'aluminium. La contrainte appliquée accélère la vitesse de la corrosion intergranulaire et sa direction de propagation est perpendiculaire à la direction de la contrainte. Certains alliages ne sont pas sensibles à la corrosion intergranulaire mais sont sensibles à la corrosion sous contrainte (7XXX sans cuivre). Un autre mécanisme a donc été proposé et vérifié : la fragilisation par l'hydrogène. Il s'agit d'une accumulation d'hydrogène (sous forme atomique) par diffusion en pointe de fissure, à l'endroit où se concentre la déformation plastique. Ce mécanisme a été démontré indirectement par la sensibilisation d'un alliage du type Al-Zn-Mg en atmosphère humide puis sa désensibilisation par chauffage sous vide [22].

II.3. Méthodes de protection

L'aluminium et la plupart des alliages sont sensibles uniquement à une corrosion par piqûres qui s'étend peu en profondeur mais pose des problèmes d'aspect esthétique dans certains secteurs (bâtiment). Cependant cela n'affecte pas les propriétés mécaniques du matériau au cours du temps. Seuls les alliages à durcissement structural (séries 2000 et 7000) posent de réels problèmes de corrosion qui nécessitent une protection. Les principales méthodes de protection de l'aluminium et de ses alliages sont d'une part le renforcement de la couche d'oxyde naturelle par des traitements de surface, l'utilisation d'un revêtement pour isoler le métal du milieu extérieur et l'utilisation d'inhibiteurs pour modifier les propriétés du milieu corrosif. La prévention de la corrosion peut aussi être faite en amont par le choix des traitements thermiques afin de désensibiliser l'alliage à la corrosion structurale en optimisant la répartition des précipités.

II.3.i Traitements de surface, revêtements et inhibiteurs de corrosion

Avant tout traitement de surface, un dégraissage et un décapage sont toujours réalisés afin de supprimer tous les résidus et impuretés en surface, mais avec le risque de provoquer de nouvelles ségrégations comme peut le faire le décapage alcalin pour les alliages au cuivre sur

lesquels on peut observer un enrichissement en cuivre sous la couche d'oxyde produite durant le décapage [23].

Dans les acides sulfurique et chromique par exemple, il est possible de faire croître une couche d'oxyde par polarisation anodique, c'est le procédé d'**anodisation**. La vitesse de dissolution de l'oxyde étant inférieure à la vitesse de croissance, une couche d'oxyde poreuse plus épaisse que la couche native se développe. Si le traitement d'anodisation est mal contrôlé, la couche d'oxyde formée peut présenter de nombreux défauts tels que des cavités dues à la dissolution de particules solubles dans le milieu d'anodisation, des particules occluses dans le film d'oxyde et des structures de couche d'oxyde de nature et/ou de morphologie différentes de la couche formée sur la matrice de l'alliage. Toutes ces hétérogénéités peuvent influencer sur la résistance à la corrosion localisée [24]. La couche d'oxyde poreuse donne à l'aluminium un aspect particulier et peut être colorée par des pigments par imprégnation dans les pores de l'oxyde avant colmatage de ces pores dans l'eau bouillante.

Les **couches de conversion** sont obtenues dans des bains de phosphatation ou de chromatisation acide ou basique. Le traitement de conversion permet d'améliorer l'adhésion pour les peintures et permet une amélioration de la résistance à la corrosion. Les films produits se composent d'une couche d'oxydes complexes contenant de l'oxyde d'aluminium et des éléments contenus dans la solution de conversion. Compte tenu de la toxicité du chrome hexavalent et du coût de son élimination des bains de traitements de surface, les conversions chromiques doivent être remplacées malgré l'efficacité des chromates en tant qu'inhibiteur de corrosion.

Les **peintures et revêtements organiques** permettent de créer une barrière physique entre la surface de l'aluminium et l'environnement. Ces peintures peuvent aussi contenir des inhibiteurs de corrosion. Les chromates sont actuellement les plus utilisés pour la protection du fuselage des avions du fait de leur efficacité en cas de rayure de la peinture. Les chromates agissent par adsorption sur les surfaces non recouvertes d'oxyde (phases intermétalliques) et la réduction du Cr(VI) ou Cr(OH)₃ forme un film protecteur d'oxyde de chrome Cr₂O₃. De nouveaux inhibiteurs sont en cours de test pour remplacer les chromates (Vanadate [25], Cérium [26]).

II.3.ii Choix des traitements thermiques

L'étape des traitements thermiques lors du procédé d'élaboration de l'alliage peut être ajustée pour optimiser la résistance à la corrosion du produit fini. En effet même si la microstructure constitue l'héritage de l'ensemble de l'élaboration (coulée, corroyage), c'est durant ces étapes de traitements thermiques qu'une partie de la microstructure va se former. Il faut optimiser à la fois les propriétés mécaniques et la résistance à la corrosion pour chacune de ces étapes. Le sur-revenu consiste à chauffer la pièce à une température élevée (mais inférieure à la température de mise en solution du métal) pendant un certain temps, de l'ordre de quelques heures. Cette étape permet de rapprocher le potentiel des grains de celui des joints de grains. En règle générale, plus les potentiels des différentes phases de la microstructure sont homogènes, meilleure est la résistance à la corrosion. Les températures de laminage et d'extrusion ont également un impact important sur la résistance à la corrosion intergranulaire du produit final, surtout pour les alliages à durcissement par écrouissage (car ils ne subissent plus d'autres traitements thermiques après mise en forme). La vitesse de trempe est également un facteur clé de la sensibilité à la corrosion intergranulaire. Pour les alliages 2XXX la trempe doit être rapide et un revenu T6 est nécessaire pour les produits épais afin de désensibiliser le cœur du produit à la corrosion intergranulaire. Le vieillissement et le recuit sont des étapes qui permettent de dissiper les contraintes résiduelles et donc d'augmenter la ductilité de l'alliage. La corrosion y est également améliorée au détriment des propriétés mécaniques. Un compromis est donc à trouver entre propriétés mécaniques et sensibilité à la corrosion [2].

III. Exemple de corrosion microstructurale sur un alliage à haute caractéristique mécanique : la corrosion intergranulaire de l'alliage 2024

L'alliage 2024 (état métallurgique T3) présente l'avantage d'avoir une similitude entre sa microstructure de surface (celle qui sera apparente pour des essais électrochimiques sur une électrode plane) et sa microstructure aux joints de grain. En effet quelle que soit leur origine, élaboration pour la microstructure en surface ou traitement thermique pour la microstructure aux joints de grain, la composition chimique des composés intermétalliques est identique. Seule leur taille varie selon leur emplacement dans le matériau : micronique pour les phases apparentes en surface et nanométrique pour les phases aux joints des grains (Figure 6).

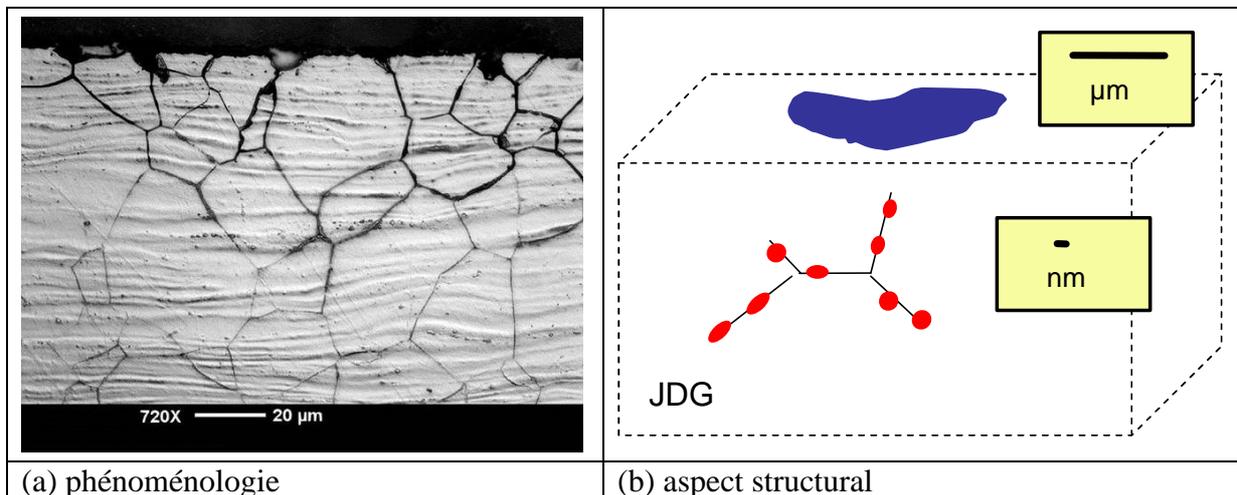


Figure 6 – Illustration de l'approche développée dans la thèse : l'étude du comportement des phases intermétalliques en surface permet de comprendre celui des phases dans leur environnement aux joints des grains, car leur composition chimique est identique.

En préambule, il faut indiquer que toute étude électrochimique macroscopique menée sur la surface d'un alliage restera impossible à analyser en termes de mécanismes car elle représente la réponse d'un ensemble de phases distribuées de façon statistique comme l'a établi un travail récent [27]. Il faut au moins essayer de sélectionner des zones critiques en utilisant des techniques locales, comme la microcellule électrochimique capillaire, susceptible d'isoler, à l'échelle de la dizaine de micromètres, des surfaces composées d'un nombre restreint de composés [28] [29].

III.1. Caractéristiques structurales de l'alliage 2024

III.1.i Structure métallurgique

L'alliage d'aluminium 2024 fait partie de la série 2XXX des alliages au cuivre mais il contient aussi une quantité importante de magnésium (voir Tableau 2) qui permet d'améliorer le durcissement structural. Il fait donc partie de la sous famille des alliages Al-Cu-Mg. Les autres éléments d'alliage (Mn, Fe et Si) permettent la précipitation de composés quaternaires qui améliorent les propriétés de la matrice.

% massique	Al	Cu	Mg	Mn	Fe	Si, Zn
2024	>93	4,4	1,5	0,6	0,2	0,1

Tableau 2 - Composition chimique de l'alliage 2024 [30]

L'alliage final est composé de la matrice Aluminium-Cuivre contenant des atomes de cuivre en substitution aux noeuds du réseau cubique faces centrées de façon aléatoire. La matrice contient peu de cuivre, environ 2% en masse (contre 4.4% pour l'alliage). L'alliage contient également un grand nombre de précipités intermétalliques de différents types selon leur mode de formation :

- les **précipités intermétalliques durcissants** de petite taille (1 nm - 50 nm) assurent les propriétés mécaniques de l'alliage. Ils sont cohérents ou semi-cohérents (Figure 7) avec la matrice permettant ainsi de freiner la propagation des dislocations. Ces précipités se forment à partir des éléments d'alliage (Cu, Mg) à basse température et peuvent être « facilement » remis en solution (1 h à 520°C).
- les **particules grossières intermétalliques**, de taille de l'ordre du micromètre, elles sont formées lors de la solidification dans le métal liquide. Elles ne peuvent pas être remises en solution mais peuvent être cassées lors des traitements thermiques.
- les **dispersoïdes** contiennent les éléments minoritaires (Mn, Fe, Si), ils mesurent entre 10 et 100 nm et sont totalement incohérents avec la matrice. Ils se forment à chaud et ne peuvent donc pas être dissous. Ils ne participent pas au durcissement de l'alliage, par contre ils peuvent jouer le rôle de sites pour la précipitation hétérogène.

La microstructure de l'alliage 2024-T3 a été récemment étudiée de façon plus précise dans une série d'articles [13,14] où neuf phases de compositions chimiques différentes ont été

analysées. Les phases précipitées sont par ordre décroissant de densité dans l'alliage [30] : $(Al,Cu)_93(Mn,Fe)_5(Si,Mg)_2$, $Al_{10}CuMg$, Al_2CuMg , Al_7Cu_2Fe , Al_8Fe_2Si , $Al_3(Cu,Fe,Mn)$ et Al_2Cu . De plus les particules intermétalliques sont souvent composées de plusieurs phases et une phase périphérique existe parfois autour des ces particules « multiphases ». Leur distribution est également très hétérogène d'où la présence de zones plus denses en particules appelées « clusters ».

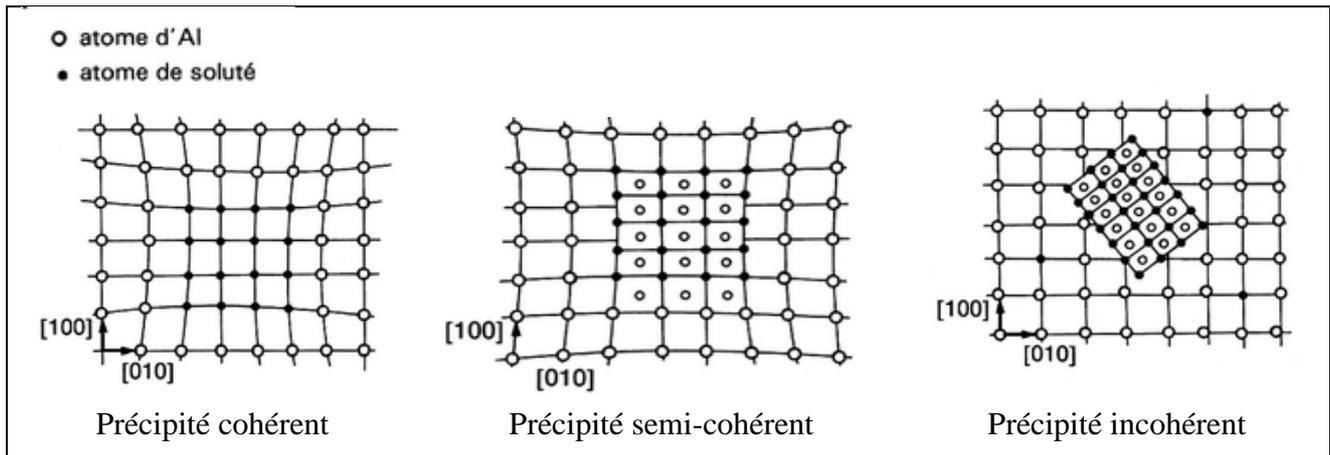


Figure 7 – Différents types de précipités selon leur cohérence avec la matrice[31]

Cette microstructure complexe a été formée durant l'élaboration de l'alliage. Les mécanismes de précipitation ont été décrits brièvement dans la partie I.1.iii et seront détaillés dans la partie suivante pour l'alliage 2024.

III.1.ii Elaboration et microstructure

L'alliage 2024 subit un traitement de durcissement structural après l'étape de mise en forme du matériau (laminage/extrusion) qui permet d'obtenir la microstructure caractéristique de ce type d'alliage décrite au paragraphe précédent.

La phase durcissante dans les alliages de type Al-Cu-Mg dépend de la quantité d'éléments d'alliage ainsi que des paramètres du durcissement structural. Si le rapport massique Cu/Mg est supérieur à 8, la phase durcissante est Al_2Cu . Si ce rapport est compris entre 4 et 8 deux types de précipités durcissants coexistent (Al_2Cu et Al_2CuMg). Enfin entre 1,5 et 4, Al_2CuMg est la seule phase durcissante. Le rapport Cu/Mg pour l'alliage 2024 est inférieur à 4 donc la phase précipitée est du type Al_2CuMg appelée aussi phase S. Cette phase d'équilibre se forme par plusieurs mécanismes et se présente sous forme d'aiguilles ou de plaquettes [31].

La séquence de précipitation pour les alliages du type Al-Cu-Mg passe par des étapes intermédiaires que nous ne détaillerons pas ici. La solution solide sursaturée en soluté est métastable et se décompose en de très nombreuses zones GPB (Guinier Preston Bagaryatskii) appelées ainsi pour être différenciées des zones GP des alliages binaires Al-Cu. Il s'agit d'une forme de précipitation homogène par opposition à la précipitation hétérogène sur les défauts cristallins (dislocations, joints de grain). Ces zones GPB sont cohérentes avec la matrice, et constituent des zones préférentielles pour la précipitation des composés d'équilibre cohérents et semi-cohérents (phase S).

De façon générale, tous les précipités intermétalliques peuvent jouer un rôle en corrosion, mais on connaît mal le rôle des précipités durcissants sur la corrosion des alliages d'aluminium du fait de leur faible taille de l'ordre du nanomètre, les mécanismes électrochimiques étant difficiles à suivre expérimentalement à cette échelle.

La création de zones dépourvues de précipités (PFZ) aux joints de grain est un paramètre clé pour la sensibilité à la corrosion intergranulaire. Deux mécanismes sont responsables de la formation de ces zones. Premièrement durant la mise en solution une sursaturation en lacunes est obtenue dans l'alliage, cette sursaturation est maintenue par la trempe sauf au voisinage des joints de grain. Les zones GPB ne peuvent se former que pour une concentration en lacunes supérieure à une concentration critique qui varie avec la température du revenu [31]. C'est pourquoi la germination homogène n'est pas possible à proximité du joint de grain en dessous d'une distance critique (voir Figure 8a). Le deuxième mécanisme est un appauvrissement en soluté au joint de grain dû à la diffusion du soluté vers le germe de précipitation en phase solide que constitue le joint de grain. La ségrégation du soluté autour des précipités existe seulement pour les précipités hétérogènes qui apparaissent lors du refroidissement après la trempe sur le joint de grain où la précipitation est favorisée (voir Figure 8b).

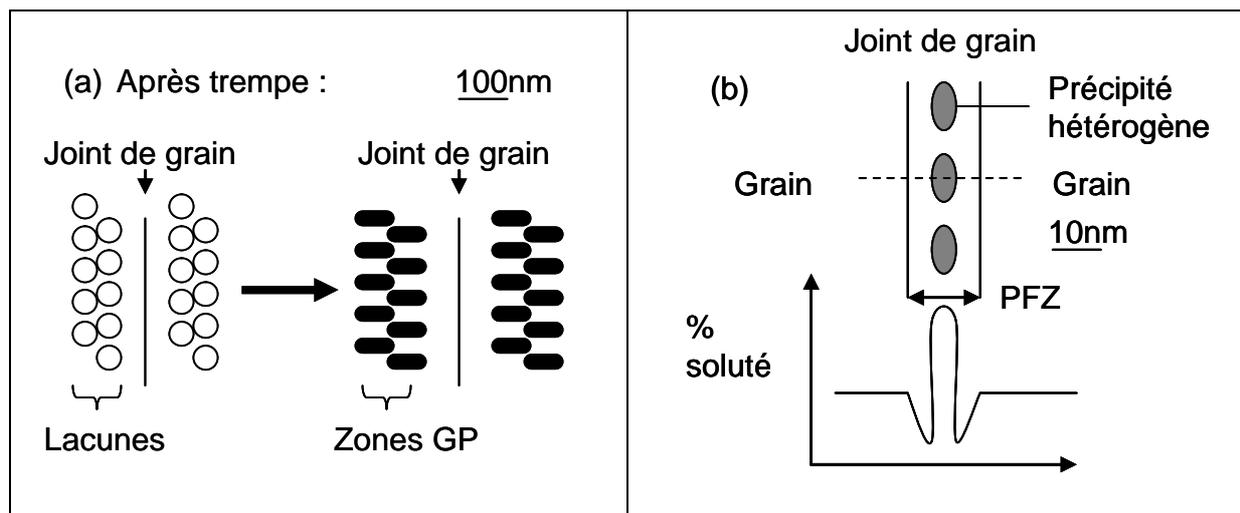


Figure 8 – Création de PFZ par appauvrissement en lacunes (a) et par précipitation hétérogène aux joints de grain (b)

III.1.iii Exemple industriel de l'influence de la microstructure sur la corrosion microstructurale

L'influence des changements de microstructure sur la corrosion sera illustrée dans cette partie par des exemples de procédés thermomécaniques : les procédés d'affinage des grains.

Les procédés mécaniques d'affinage des grains sont couramment utilisés afin de produire des matériaux plus performants mécaniquement. Une étude comparative de la corrosion sur un alliage 2024 ayant subi divers traitements mécaniques a montré que le meilleur compromis entre corrosion et propriétés mécaniques provenait du procédé ECAP (Equal Channel angular pressing). En effet l'échantillon ayant subi le procédé ECAP montre le courant de corrosion et le nombre de piqûres métastables les plus bas pour la dureté la plus élevée [32]. Ce procédé engendre par torsion une réorganisation de la microstructure qui forme des nouveaux joints de grain contenant moins de précipités de phase S. Le matériau est donc moins susceptible à la corrosion intergranulaire. La redistribution des précipités riches en cuivre est visible sur les images AES (« Auger Electron Spectroscopy ») [33]. Cette étude montre bien l'influence de la distribution des précipités riches en cuivre le long des joints de grain sur la nature de la corrosion. On peut cependant se demander quel facteur contrôle la propagation de la corrosion aux joints de grain : est-ce une distance critique entre précipités à l'origine d'une limite géométrique ou est-ce une distance critique de la portée d'un couplage galvanique ? En fait dans ce type d'articles on n'a jamais d'analyse critique des mécanismes : les conclusions reposent en général sur des associations d'hypothèses non justifiées, comme si l'électrochimie dans le volume du joint de grain en train de se dissoudre pouvait être considérée comme

identique à celle plus ou moins établie en surface (pour une électrode plane), ou bien n'est pas du tout évoquée.

III.2. Mécanismes de corrosion microstructurale de l'alliage 2024 en milieu aéré contenant des chlorures

III.2.i Amorçage en surface de la corrosion structurale

L'amorçage de la corrosion microstructurale est un sujet particulièrement étudié et débattu :

- étudié par différents types d'approches expérimentales : dans la majorité des études on privilégie l'observation de l'évolution de la surface d'une électrode constituée de l'alliage 2024. L'amorçage de la corrosion localisée sur l'alliage 2024 a été étudié expérimentalement en combinant des techniques d'analyses métallurgiques et chimiques, à l'échelle du micromètre. L'observation de la surface de l'alliage après immersion dans un milieu contenant des chlorures a permis d'identifier différents phénomènes qui se produisent successivement ou simultanément et qui ont été récemment détaillés par Boag et al. [34].
- débattu : ou du moins discuté sur la base du rôle des précipités intermétalliques à la surface des alliages qui sont à l'origine de l'amorçage de la corrosion microstructurale. En effet ces particules ont une composition différente de la matrice qui les entoure ce qui produit un gradient de propriétés électrochimiques en surface à l'origine de la création de piles de corrosion (du moins c'est ce que l'on est en droit d'attendre, mais il ne doit jamais être oublié que la mise en place d'un couplage n'obéit pas au simple fait que les phases concernées soient de nature différentes mais dépend aussi des conditions électriques dans l'électrolyte qui va assurer la conduction électrique).

Phénoménologiquement, on sait maintenant très bien décrire l'évolution de la corrosion au voisinage d'une phase intermétallique grossière. Par exemple l'article indiqué précédemment [34], rend compte des différentes étapes observables lors de l'amorçage de la corrosion localisée sur l'alliage 2024 en milieu NaCl 0,1 M. Dans un premier temps, des dépôts de produit de corrosion composés des éléments Al, Cl, et Mg sont observés sur les particules de phase S [34]. Ces particules de composition Al_2CuMg ont un comportement initialement anodique par rapport à la matrice et subissent une dissolution sélective : seuls les éléments Al et Mg se dissolvent, entraînant un enrichissement en cuivre du précipité (Figure 9 étape 1).

Cette étape est bien connue [35], [36], la particule devient ainsi plus cathodique par rapport à la matrice environnante. En effet, l'enrichissement en cuivre de la particule entraîne une augmentation du courant de réduction de l'oxygène sur celle-ci ce qui produit des ions hydroxydes localement. Cette alcalinisation locale sur les précipités provoque la dissolution de la matrice adjacente que l'on appelle « trenching » (Figure 9 étape 3) ainsi que la dissolution des produits de corrosion issus de la dissolution sélective observés précédemment par les auteurs. Seul le Mg est encore observé après un certain temps, ce qui confirme l'alcalinisation locale car cet élément est peu soluble en milieu basique. Les particules de type AlCuFeMn et $(AlCu)_x(FeMn)_ySi$ subissent aussi les mêmes phénomènes de dissolution sélective et de « trenching », cependant cela se produit dans un deuxième temps ce qui peut s'expliquer par le fait que ces particules soient de compositions différentes et ne sont donc pas actives en même temps.

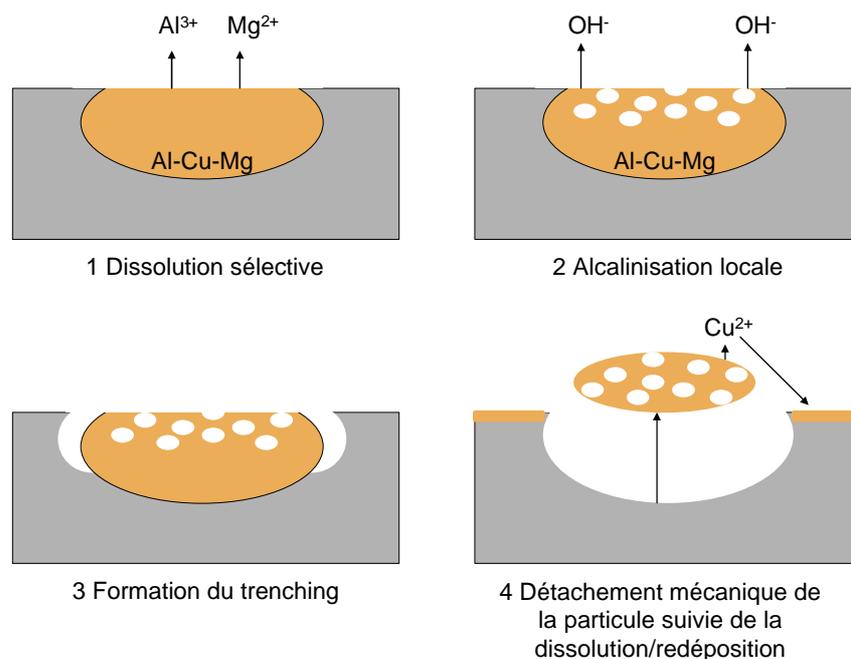


Figure 9 – Mécanisme d'amorçage de la corrosion microstructurale des alliages d'aluminium au cuivre [34]

Cette description de l'amorçage associée à une alcalinisation locale est donc généralement admise par la plupart des auteurs. Vukmirovic a pu mesurer des valeurs de pH proches de 10 près de particules Al-Cu-Mg sur un alliage 2024 dans un milieu NaCl 0,1 M [36]. Des études menées sur l'alliage 2024 en présence d'inhibiteurs de la réactivité des particules intermétalliques riches en cuivre à la réduction de l'oxygène, ont permis de montrer leur rôle

dans l'amorçage de la corrosion [37]. Des essais en solution tampon borate neutre sur des solutions solides Al/Cu et sur un alliage 2024 ont montré que la dissolution autour des précipités ne pouvait pas avoir lieu dans ce milieu. En effet l'alcalinisation provoquée par la réduction de l'oxygène est inhibée dans le milieu tampon ce qui laisse plus de courant cathodique pour alimenter la propagation des piqûres [26,27].

Cependant l'alcalinisation seule ne permet pas d'expliquer certains phénomènes comme l'influence des ions chlorures sur l'initiation de la dissolution à la périphérie des phases. En complément de l'effet chimique induit par l'alcalinisation, il convient de ne pas oublier que le processus obéit aux lois de couplage électrique à l'échelle locale [40].

La question qui se pose donc est la suivante : Un couplage galvanique entre la matrice et le précipité intervient-il dans la dissolution de l'aluminium ou bien cette dissolution est-elle induite seulement par un effet chimique ?

Schneider [40] a proposé un modèle de dissolution contrôlée anodiquement par le couplage galvanique entre le précipité IM qui constitue la cathode de la pile de corrosion et la matrice d'aluminium qui constitue l'anode. Ce modèle « anodique » est destiné à combler les lacunes du modèle « alcalin » qui ne tient compte que de la seule dissolution alcaline de la matrice de façon purement chimique.

Sur le schéma représenté Figure 10, on fait l'hypothèse que l'alcalinisation provoque la déstabilisation du film d'oxyde qui permet la mise en place du couplage électrique (couplage galvanique). La question posée (celle qui a guidé ce travail de thèse) est donc de déterminer si le couplage galvanique et l'alcalinisation que l'on peut appeler aussi « couplage chimique » interagissent et si oui quelles sont les paramètres critiques qu'il faut définir (portée du couplage électrique, portée du couplage chimique, influence du pH sur la loi de dissolution,...) pour prévoir l'amplitude de l'endommagement de la matrice de l'alliage.

Le schéma (Figure 10) représente un état stationnaire de l'attaque de la matrice en périphérie d'un précipité intermétallique (dite « trenching »).

Si on s'intéresse à la dynamique du processus on doit considérer l'évolution dans le temps de l'endommagement («trenching») et essayer de comprendre comment une forme de corrosion stable peut s'initier à partir de celui-ci. En effet, une fois que l'endommagement par « trenching » s'est développé tout autour du précipité, celui-ci se sépare de la matrice et ne produit donc plus d'alcalinisation locale pour entretenir la dissolution de la matrice comme on

peut le voir dans l'étape 4 de la Figure 9 [34]. L'alcalinisation est stoppée et le précipité peut se dissoudre complètement dans le milieu. La corrosion « stable » (piqûres, IGC, crevasse, etc...) s'initie plutôt à partir de zones d'accumulation de précipités appelés « clusters » où les précipités sont suffisamment proches pour que la réaction cathodique soit suffisante pour fournir les charges nécessaires à la dissolution de la matrice [34].

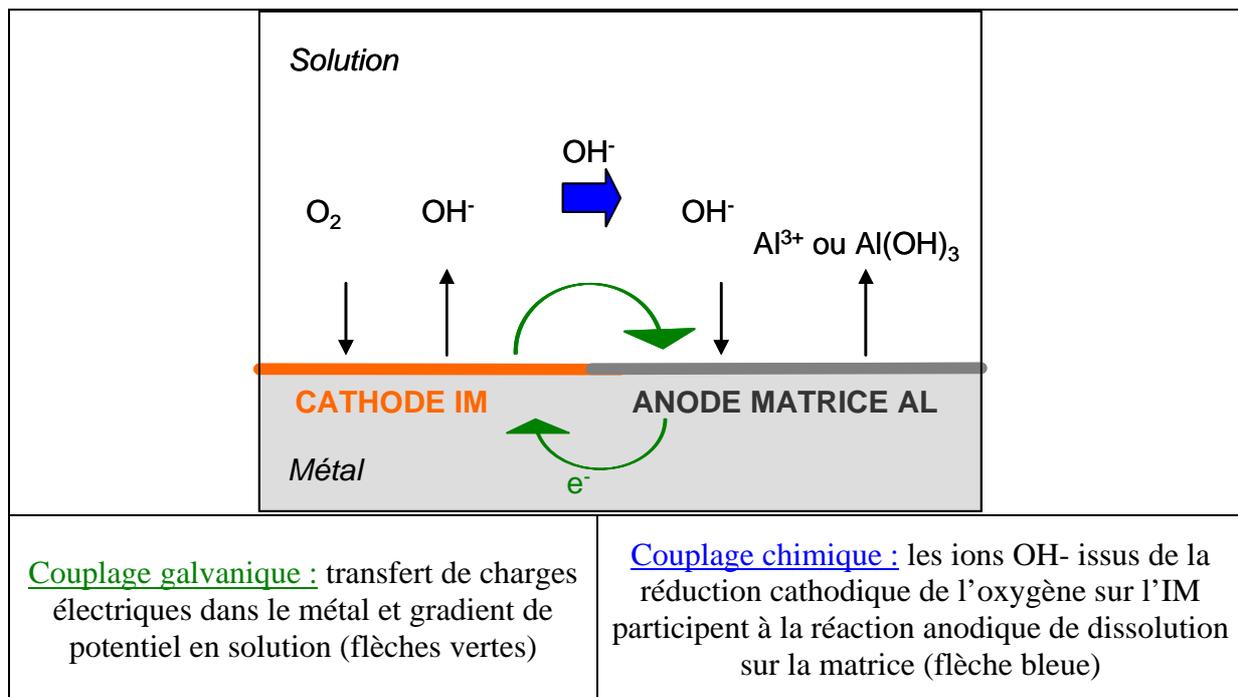


Figure 10 – Couplage galvanique et couplage chimique : possible ou non et si oui à quelles échelles critiques ?

L'observation de formation de clusters de cuivre autour des attaques par « trenching » peut également contribuer à maintenir la réaction cathodique [23]. Ce phénomène de dissolution / redéposition est à relier à la dissolution sélective des précipités de type Al_2CuMg , qui génèrent des clusters de cuivre qui peuvent se détacher de la structure poreuse du précipité déallié, puis se dissoudre et se redéposer à la surface du métal (Figure 9 étape 4) [35].

III.2.ii Transition endommagement de surface vers corrosion microstructurale de volume

A partir des attaques localisées autour des précipités intermétalliques, différents types de corrosion en volume peuvent se développer.

Autour des précipités isolés des piqûres métastables peuvent se développer une fois que le précipité est séparé de la matrice puis dissout complètement. Cependant pour qu'une attaque autour d'un précipité soit stable, il faut qu'elle dispose de suffisamment de courant

cathodique. Ce courant peut être fourni par des réactions sur des particules voisines appelées esclaves par certains auteurs [20]. Ce phénomène est également appelé corrosion coopérative [41].

Cet aspect coopératif peut provenir de différents types d'interaction soit entre les particules, avec la matrice ou bien les deux. Les surfaces cathodiques sont les particules intermétalliques, la surface anodique varie en fonction du temps et de la profondeur d'attaque. Les étapes de la corrosion coopérative sont schématisées Figure 11. Les sites de corrosion coopérative se caractérisent par des anneaux de produits de corrosion (100 - 200 μm) qui commencent à apparaître dès les premières minutes de l'immersion (5 min). A l'intérieur de ces anneaux, on peut observer des dépôts ainsi que des « halos » de produits de corrosion situés à proximité des clusters de particules. Les phénomènes précédant l'apparition de ces anneaux sont le dégagement de H_2 et la dissolution des particules de phase S (après isolement), ces phénomènes sont localisés dans le futur anneau [41].

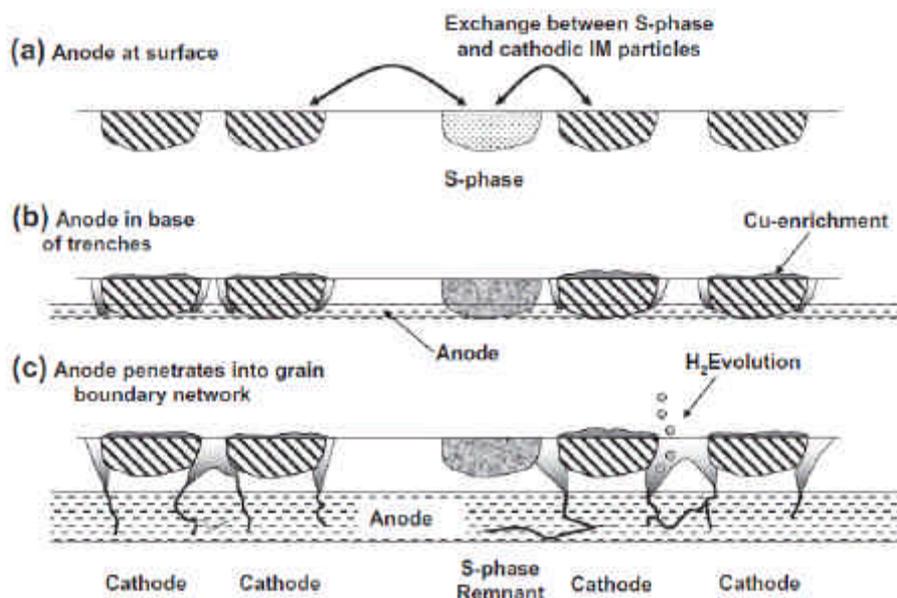


Figure 11 – Mécanisme de corrosion coopérative pour l'amorçage de la corrosion microstructurale [41]

La transition vers la corrosion intergranulaire est observée au bout d'environ 2 h à l'intérieur de ces anneaux, elle peut s'étendre à 30 - 40 μm de profondeur (mesuré sur images MEB après découpe par ultramicrotomie) [42]. La corrosion intergranulaire se développe à partir des cavités formées autour des précipités lorsque l'attaque atteint le joint de grain (Figure

11c). La présence de la PFZ aux joints de grain dont l'origine est détaillée dans la partie III.1.ii provoque la dissolution du joint de grain de façon préférentielle.

III.2.iii Propagation de la corrosion microstructurale en volume

L'analyse des mécanismes de propagation qui fait référence est celle de Galvele de 1970 qui propose différentes hypothèses sur les conditions nécessaires à l'apparition de la corrosion intergranulaire (IG) dans les alliages Al/Cu [43]. Le raisonnement repose sur le fait que la corrosion IG se produit uniquement en présence de certains anions (halogénures), et pour une gamme de potentiels très restreinte. La PFZ le long des joints de grain joue le rôle d'anode tandis que le grain et les particules intermétalliques Al_2Cu jouent le rôle de cathode, ce qui donne un système composé d'une petite anode (PFZ) en contact avec une grande cathode (grain+ Al_2Cu). Des mesures électriques (mal documentées par ailleurs dans l'article en question) montrent que la différence de potentiel entre l'anode et la cathode serait de l'ordre de 100 mV (Figure 12). Il est important de noter que ces approches ont pu être affinées depuis par des mesures électrochimiques locales sur des phases modèles [44].

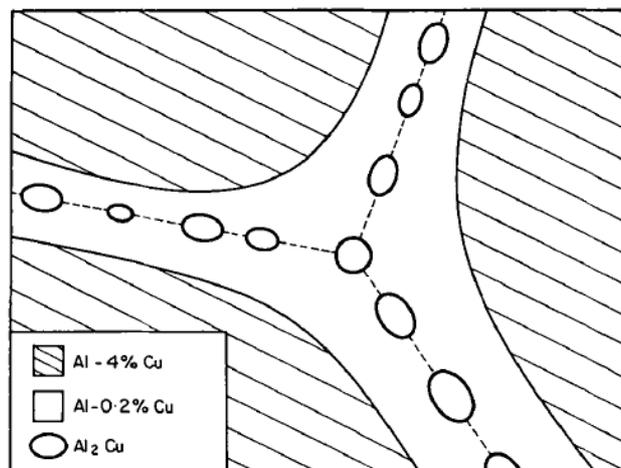


FIG. 1. Schematic representation of the microstructure of an aged Al-4%Cu alloy.

TABLE 1. TYPE OF ATTACK OF AGED Al-4%Cu IN 1M DEAERATED NaCl SOLUTION

Heat treatment	Potential		
	Below - 0.52 V(nhe)	Between - 0.52 and - 0.40 V(nhe)	Over - 0.40 V(nhe)
Solubilized	Passive	Passive	Pitting
Aged	Passive	Intergranular	Generalized*
Over-aged	Passive	Pitting	Pitting

*The attack is a mixture of pitting plus intergranular corrosion.

Figure 12 – Résultats de l'article de Galvele sur un échantillon vieilli d'Al4%Cu en milieu NaCl 0,1 M désaéré [43]

Selon Galvele on observe une corrosion intergranulaire lorsque l'échantillon Al4%Cu vieilli est soumis à un potentiel compris entre le potentiel de piqûre de la PFZ et celui des précipités intermétalliques. Seul le potentiel « de corrosion »² des différentes phases serait donc utile pour prévoir la corrosion microstructurale.

Cette analyse implique donc, pour l'auteur, d'établir la série galvanique de toutes les phases présentes dans l'alliage pour déterminer l'évolution de la corrosion.

Récemment, des mesures de potentiel de surface (par sonde de Kelvin couplée à une pointe AFM) ont par exemple été proposées pour réaliser cette approche en dehors de l'électrolyte de façon à bien montrer le lien entre métallurgie et corrosion [45]. Cependant ces considérations purement thermodynamiques ne permettent pas de prévoir la cinétique de la propagation de la corrosion intergranulaire, ni l'influence de la microstructure ou du milieu sur celle-ci. Seules les approches électrochimiques locales permettent a priori³ de s'en approcher [29][46].

Mais plusieurs questions ne sont pas résolues dans l'article de Galvele qui ne fait que mettre en parallèle des phénomènes métallurgiques, électriques, électrochimiques pour des géométries très éloignées de la réalité physique du joint de grain.

On ne sait pas décrire avec précision les mécanismes de dissolution de la PFZ :

² On rapporte ici de manière neutre les propos contenus dans l'article cité en référence.

³ L'analyse locale n'échappe pas aux difficultés de caractériser les phénomènes de dissolution soit des phases, soit des matrices étudiées. Ceci n'est pas bien pris en compte dans l'article cité en référence [29]

- il est difficile de dire dans quelle condition chimique va se produire cette dissolution (milieu alcalin, acide, anoxique)
- quelle est la portée du couplage électrique entre la zone de dissolution (pointe du joint) et la zone où va se produire la réduction cathodique : le joint de grain peut-il être assimilé à une cellule occluse ou y a-t-il échange électrique avec la surface extérieure (réduction de l'oxygène en surface)
- l'évolution chimique du milieu dans le joint de grain est-elle influencée par la dissolution préférentielle des précipités IM aux joints de grain ?

Les réponses à ces questions sont actuellement très partielles cependant on peut citer à titre d'exemple l'étude de Svenningsen [47] sur un alliage AlMgSi(Cu) contenant une faible quantité de cuivre. Le rôle du cuivre dans le mécanisme de la corrosion IG a pu être mis en évidence par cartographie EDX (« Energy Dispersive X-ray Spectroscopy ») effectué avec un Microscope Electronique à Transmission dans les joints de grain révélant un film de cuivre continu d'épaisseur nanométrique en plus des précipités Q ($\text{Al}_4\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_7$) Mg_2Si . La continuité de ce film de cuivre semble intervenir dans un processus de micro-couplage galvanique dans le joint de grain à l'origine de la dissolution de la PFZ (Figure 13). En effet lorsque ce film devient discontinu au cours du vieillissement de l'alliage, on n'observe plus de corrosion IG, ce qui illustre la relation microstructure-corrosion, mais qui ne donne aucune piste concrète pour la quantification des phénomènes électrochimiques supposés exister : les auteurs parlent bien de micro-couplage mais n'en apportent pas la preuve.

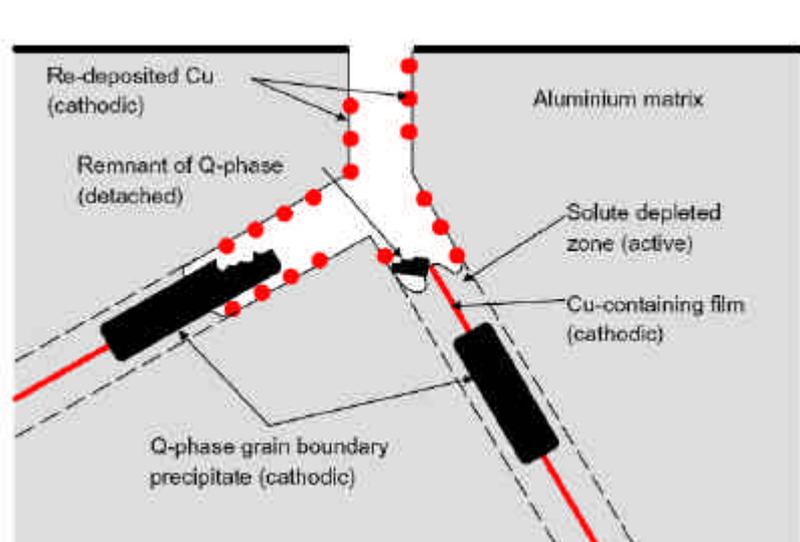


Figure 13 - Schéma du mécanisme de corrosion IG dans un alliage AlMgSi(Cu) [47]

IV. Conclusion

Dans ce chapitre, la phénoménologie de la corrosion microstructurale des alliages d'aluminium a été ponctuellement examinée à travers quelques exemples concernant les **alliages à durcissement structural riches en cuivre**. Les relations entre la microstructure et les phénomènes de corrosion ont été illustrées sur la base des analyses proposées par les auteurs, mais qui en général n'apportent pas de réponses quantitatives sur les phénomènes chimiques et électrochimiques mis en jeu.

Qualitativement les mécanismes de base de la corrosion microstructurale, qu'on peut résumer par la combinaison d'une phase intermétallique et de sa matrice riche en aluminium, et qui sont bien illustrés par le phénomène de dissolution dit de « trenching », sont assez bien et largement décrits dans la littérature. Mais l'analyse des processus élémentaires, si on reste sur l'exemple de la brique élémentaire, ou de la PFZ si on se projette dans le cas de la corrosion aux joints de grain, se heurte à un manque de données sur les aspects de couplage galvanique en présence d'une modification chimique qui prend toute son importance dans le cas de l'aluminium vu son caractère amphotère.

Ce manque de données est dû au fait que les conditions de corrosion en surface et dans le milieu confiné que constitue le joint de grain sont contrôlées par les processus de transport et par les règles de conduction électrique.

De façon à progresser dans la quantification des phénomènes, on propose dans un premier temps de décomposer les phénomènes électriques et chimiques coopératifs sur des systèmes modèles représentatifs des conditions de corrosion en surface de façon à simuler les effets de la chimie combinés aux mécanismes de couplage galvanique à des échelles équivalentes à celles de la microstructure apparente en surface d'alliages d'aluminium.

L'analyse proposée couplera à la fois des moyens expérimentaux et des moyens de simulation numérique. Ces deux types d'approches seront présentés au chapitre suivant. Les approches expérimentales serviront à la fois à alimenter en données d'entrée les modèles à la base de la simulation et à valider les données de sortie des simulations.

Chapitre 2 : Modélisation et étude de la corrosion microstructurale

La corrosion intergranulaire se propage localement à l'échelle du joint de grain (nm) où se forme donc un milieu confiné contenant un volume d'électrolyte très faible. L'objectif de ce chapitre est de montrer comment simuler ce phénomène et de quels moyens expérimentaux on dispose pour alimenter en données d'entrée ces simulations et vérifier leurs prévisions.

Compte tenu que l'on s'intéresse à la simulation du comportement d'électrodes métalliques caractérisées par leur microstructure qui va très fortement convoluer les lois de comportement électrochimiques, pour aborder la simulation il est nécessaire de simplifier les systèmes tests, en allant vers les phénomènes élémentaires. C'est la démarche développée dans ce travail de façon à exploiter au mieux le potentiel des **techniques locales** utilisées pour obtenir des données électrochimiques et chimiques sur la corrosion de ces systèmes modèles.

I. Modélisation de la corrosion intergranulaire

Il existe peu d'exemples de simulation de la propagation de la corrosion microstructurale pour les alliages d'aluminium. Deux méthodes de simulation seront plus particulièrement abordées dans cette partie :

- une première méthode, qui s'appuie sur la théorie mathématique des automates cellulaires et qui consiste à définir un **modèle statistique** à partir de données expérimentales. Il s'agit d'une modélisation empirique et probabiliste.
- une seconde méthode, « **déterministe** », qui s'appuie quant à elle sur la simulation des processus de transport et de réactions en milieu électrolytique (très utilisée dans le domaine du génie chimique et électrochimique) et qui est adaptée pour traiter la modélisation de la physicochimie de la corrosion microstructurale en prenant en compte le couplage galvanique (aspect électrique) ainsi que le transport de matière par la méthode des éléments finis (FEM). Cette méthode de simulation repose sur des modèles cinétiques des réactions se produisant à l'interface métal-solution.

Ces deux approches sont complémentaires car les données d'entrée du modèle statistique pourraient être calculées par un modèle déterministe suffisamment développé, mais aucune tentative de ce type n'a été décrite dans la littérature.

1.1. Approche probabiliste par la méthode des automates cellulaires

Un automate cellulaire est constitué d'une grille régulière de taille variable composée d'un ensemble de cellules. Une cellule représente une partie d'un système qui peut être représenté globalement par un état. L'état de chaque cellule est défini initialement parmi plusieurs états dans un ensemble fini. Au temps $t+1$ chaque cellule va évoluer simultanément en fonction de règles qui dépendent du voisinage de la cellule au temps t (en général les premiers voisins). L'opération est renouvelée à chaque nouvelle « génération ».

Un automate cellulaire est un système dynamique mais discret dans l'espace et dans le temps. L'avantage par rapport à la méthode de Monte Carlo (MC) est un gain de temps de calcul car toutes les cellules sont évaluées en même temps, alors que pour la méthode MC, les sites sont mis à jour aléatoirement de manière séquentielle.

Cette méthode mathématique permet de modéliser des situations complexes à l'aide de règles simples. Ces règles peuvent être définies en utilisant des probabilités ce qui en fait un modèle statistique.

1.1.i Application à la propagation de la corrosion intergranulaire des alliages d'aluminium

L'application la plus proche de notre sujet d'étude est celle des automates cellulaires appliqués à la prévision de la propagation de la corrosion intergranulaire des alliages au cuivre [48]. L'avancée du front de corrosion aux joints de grain est modélisée à l'échelle du grain pour une géométrie 2D avec un maillage en petits espaces de l'ensemble du volume concerné (chacun des éléments faisant penser à une brique élémentaire, ce type de modèle a été dénommé « Brick wall model » en anglais). L'algorithme mathématique qui va être employé pour décrire la propagation d'un phénomène repose sur la définition des états possibles pour les cellules qui sont (dans l'exemple choisi) : B pour le joint de grain, G pour le Grain, S pour l'électrolyte, L pour la couche d'oxyde en surface, et E pour un espace vide (Figure 14). Tous les éléments sont simultanément transformés en fonction de leurs plus proches voisins à chaque temps incrémenté. Trois paramètres de probabilité sont définis : P_{grain} , P_{bound} et P_{layer} , qui représentent respectivement la probabilité de se corroder du joint de grain en bordure de grain, du joint de grain en lui-même et de la couche d'oxyde.

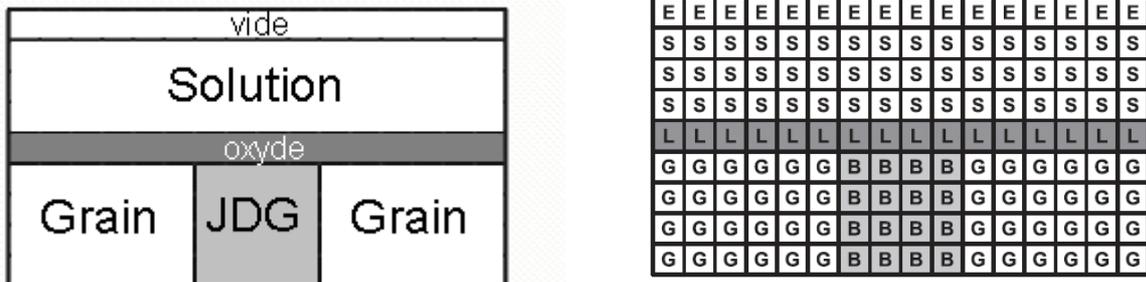
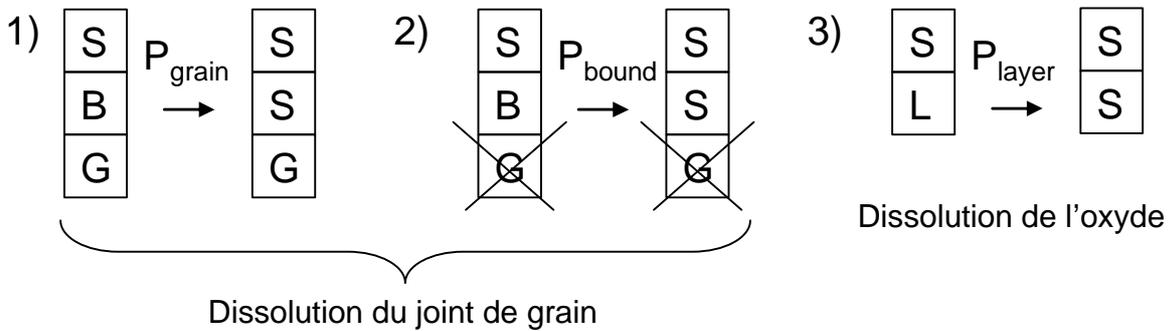


Figure 14 - Automates cellulaires pour la propagation de la corrosion intergranulaire [48]

Deux types de règles sont définis en fonction des voisins de type Moore (8 premiers voisins) :

- 1^{er} cas : sans produit de corrosion

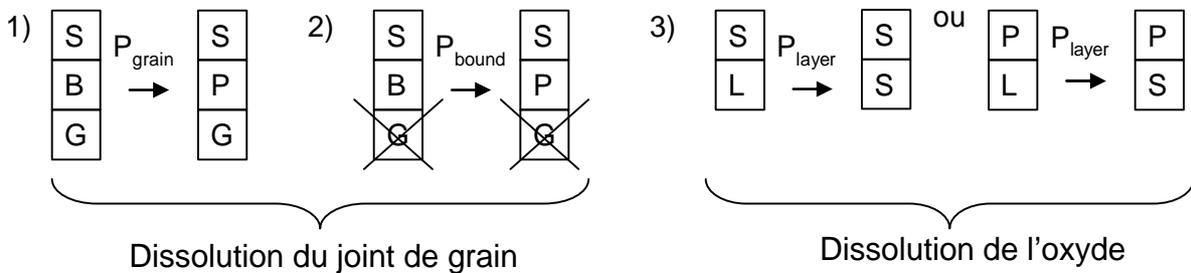


Si B est en contact avec au moins un S et un G, B se change en S avec une probabilité P_{grain} .

Si B est en contact avec au moins un S et s'il n'est en contact avec aucun G, B se change en S avec une probabilité P_{bound} .

Si L est en contact avec au moins un S, L se change en S avec une probabilité P_{layer} .

- 2^{ème} cas : avec les produits de corrosion P comme état supplémentaire



Si B est en contact avec au moins un S et un G, B se change en P avec une probabilité P_{grain} .

Si B est en contact avec au moins un S et s'il n'est en contact avec aucun G, B se change en P avec une probabilité P_{bound} .

Si L est en contact avec au moins un S ou un P, L se change en S avec une probabilité P_{layer} .

Les règles sont identiques au premier cas mais la dissolution donne un produit de corrosion P, ce n'est plus une dissolution/disparition. La diffusion est introduite comme une étape supplémentaire de mouvement aléatoire des produits de corrosion P après chaque étape de l'automate cellulaire. Un des voisins de P est choisi de façon aléatoire, s'il s'agit d'électrolyte S, les cellules sont échangées, s'il s'agit d'une case vide E, P devient S et s'il s'agit d'un état autre que S ou E, les cellules restent inchangées.

Les données expérimentales sont utilisées pour connaître les paramètres du modèle (probabilités). Ce type de modèle est appelé par l'auteur une « boîte grise » car la physique du phénomène n'est pas complètement connue et peu de paramètres sont utilisés pour décrire le modèle. Cependant une compréhension partielle du phénomène est nécessaire par rapport à un modèle de type « boîte noire ».

Le modèle décrit précédemment a été amélioré dans d'autres publications pour la propagation de la corrosion dans le matériau aux intersections de joints de grain [49]. En effet plusieurs situations sont possibles à une intersection de joints de grain : soit la corrosion se propage dans toutes les directions, soit à une seule intersection, soit la propagation de la corrosion peut repartir vers la surface au prochain « croisement ».

1.1.ii Limitations du modèle par automates cellulaires

Le modèle d'automates cellulaires utilisé pour la propagation de la corrosion microstructurale nécessite de connaître les probabilités de corrosion des différentes composantes du matériau (oxyde, grains et joints de grain). Ces probabilités dépendent de nombreux paramètres comme par exemple la composition de l'alliage et surtout de l'historique de l'élaboration du matériau. Au vu de la complexité de ces alliages, ces paramètres sont choisis afin de reproduire les données expérimentales fournies par des tests de corrosion intergranulaire. Par conséquent, ce type de démarche ne peut pas être généralisé, ni être utilisé pour définir les conditions d'élaboration qui permettront d'éviter la propagation de la corrosion intergranulaire. C'est pourquoi les études sur le comportement électrochimique des phases qui interviennent dans le

phénomène de corrosion intergranulaire se justifie pour pouvoir relier les probabilités de dissolution des phases avec des données métallurgiques (composition) et électrochimiques (cinétiques).

De plus la géométrie reste le plus souvent limitée à une géométrie en deux dimensions, une géométrie en trois dimensions permettrait un résultat plus proche de la réalité comme le montre les travaux récents de l'équipe de R.A. Akid [48].

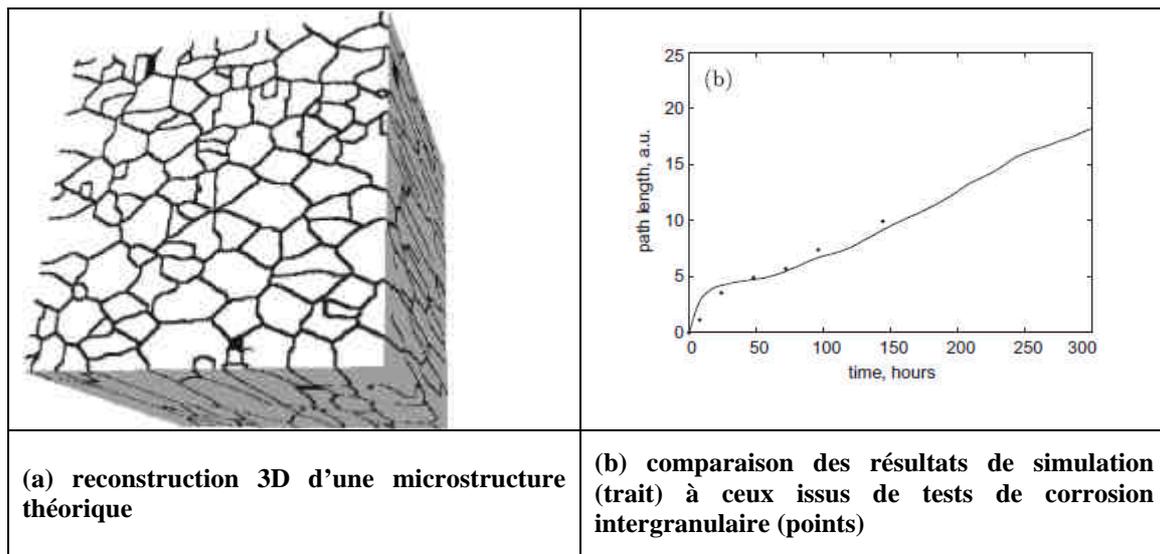


Figure 15 - Exemple d'application d'une analyse en 3D du modèle des automates cellulaires - les résultats expérimentaux sont en fait plus limités puisqu'ils expriment des profondeurs maximales mesurées sur des coupes métallographiques pour des essais interrompus [48].

I.2. Approche déterministe des processus de transport et de réaction en corrosion

Par essence tout phénomène de corrosion met en jeu un couplage galvanique. Dans le cadre de ce travail, pour mieux préciser et intégrer le rôle de la microstructure d'un matériau métallique, il est nécessaire d'associer ce couplage galvanique à la phénoménologie induite par cette microstructure. Cette microstructure se caractérise par la co-existence de phases (matériau composite) de natures physiques et chimiques différentes qui vont fixer les règles de couplage. C'est en ce sens que la modélisation abordée dans cette partie se distingue de l'approche précédente : les facteurs impliqués, outre ceux associés à la microstructure (on reviendra sur ces derniers au paragraphe I.2.iii) sont déterministes.

De façon à fixer les idées, on peut dire que la corrosion microstructurale est une forme de corrosion bimétallique si on accorde le plus de poids à la nature chimique des phases (métallurgie). Pour résumer, quand on écrit de façon très simplifiée les réactions bilans mises en jeu lors d'un phénomène de corrosion :

Métal $\rightarrow M^{n+} + ne^{-}$ (réaction anodique correspondant à la dissolution du métal)

Oxydant + $ne^{-} \rightarrow$ une forme réduite (réaction cathodique correspondant à la réduction d'une espèce présente en solution)

On ne précise en rien si ces réactions peuvent se localiser. C'est ce que l'on va exprimer si on applique cette notion de corrosion bimétallique. Dans sa description conventionnelle, cette notion permet de prédire qu'un métal moins noble va se corroder au profit du métal plus noble qui sera protégé. En effet le métal le plus noble est dénommé cathode car il est le siège (majoritairement) des réactions de réduction, et le métal le moins noble constitue l'anode où se produit majoritairement une réaction d'oxydation (généralement une dissolution du métal). Ceci entraîne la mise en place d'un courant en solution entre les sites cathodiques et anodiques et une distribution de potentiel s'établit dans la solution, qui caractérise le couplage galvanique à l'échelle de l'ensemble de la cellule électrochimique.

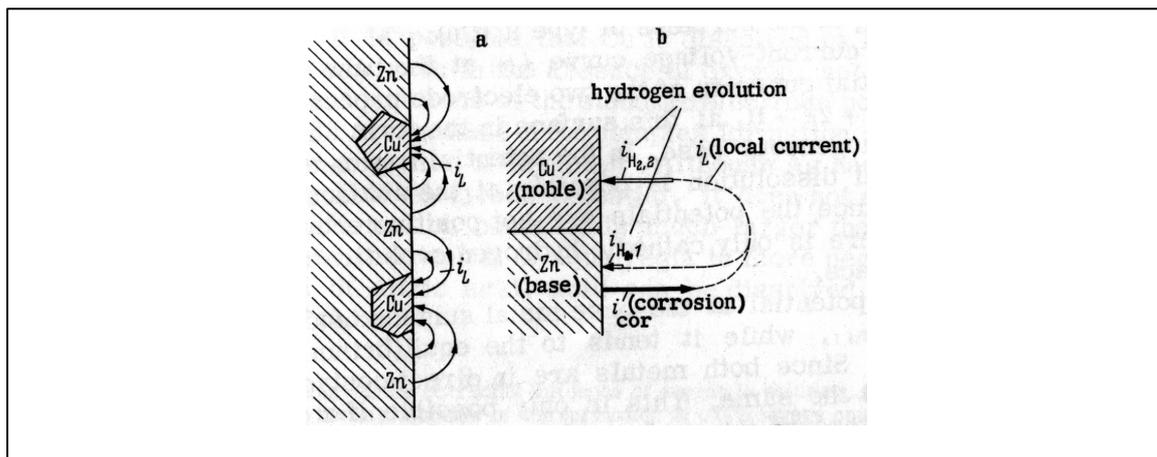


Figure 16 - Représentation schématique de l'application de la notion de corrosion bimétallique à la corrosion microstructurale [50].

Ce type de description concerne un grand nombre de situations réelles de corrosion : celles des assemblages hétérogènes (métal-composite par exemple), celles de matériaux composites (alliages renforcés par des fibres de carbone par exemple). C'est aussi sur ce concept que l'on s'appuie pour concevoir des stratégies de protection sacrificielle par l'utilisation de revêtements (acier galvanisé) ou la mise en place d'anodes sacrificielles (anodes en zinc, aluminium ou magnésium pour les coques de bateau en acier ou la protection des ouvrages enterrés comme les canalisations par exemple).

A l'échelle de la microstructure on va retrouver cette même approche mais on mettra l'accent sur l'aspect dimensionnel de la cellule de corrosion comme l'illustre la représentation schématique proposée par Vetter (Figure 16) [50].

Tout l'enjeu est d'être en mesure non pas de prévoir le comportement global du système mais de pouvoir connaître la distribution de courant à l'aplomb de chaque partie de la microstructure (dans ce cas celle de la phase de cuivre dans une matrice de zinc). En particulier, il faudrait pouvoir calculer la vitesse locale de dissolution de la matrice en zinc et surtout le gradient de dissolution en fonction de la distance par rapport à l'interface phase – matrice.

1.2.i Modèle d'Evans

Afin de savoir quelle électrode est la plus noble dans un milieu donné, il existe des échelles relatives de potentiels de corrosion, appelées séries galvaniques. L'aluminium est un métal passif ce qui rend son comportement électrochimique très dépendant des espèces chimiques présentes dans le milieu. Une description purement thermodynamique est donc peu adaptée à l'étude de la réactivité des alliages d'aluminium.

Une description cinétique prenant en compte l'influence du milieu sur les lois de courant anodique et cathodique sera donc de préférence utilisée. Chaque électrode est caractérisée par une relation reliant l'intensité du courant global au potentiel à la surface de l'électrode (théorie du potentiel mixte) dans un milieu donné dont l'expression est donnée en Annexe 1. Pour un milieu suffisamment conducteur, le diagramme d'Evans définit le point de fonctionnement du couple bimétallique comme le point d'intersection des courbes courant - potentiel des deux électrodes en valeur absolue (Figure 17). Le potentiel de couplage et le courant de couplage sont les coordonnées de ce point. Pour un milieu peu conducteur, le potentiel n'est pas constant sur la surface des électrodes, il existe une distribution de potentiel à la surface des électrodes. On définit la chute ohmique par la différence entre les potentiels de chacune des électrodes, E_a pour le potentiel sur l'anode et E_c pour le potentiel sur la cathode (Figure 17). En milieu conducteur, on a $E_{\text{couplage}} = E_a = E_c$.

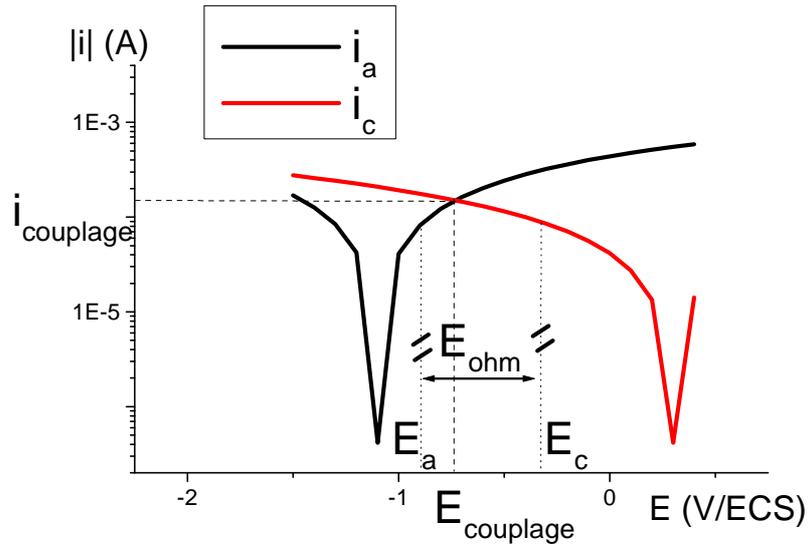


Figure 17 - Diagramme d'Evans avec point de fonctionnement ($E_{couplage}$, $i_{couplage}$) en milieu conducteur [51] et chute ohmique ($E_{ohm} = E_c - E_a$) en milieu peu conducteur

Dans le cas où il y a des interactions chimiques entre les deux électrodes comme par exemple si une espèce créée sur une électrode vient réagir sur l'autre, il est très difficile de prévoir le comportement du système par le simple tracé de courbes courant - potentiel des deux électrodes prises séparément. C'est pourquoi l'établissement d'un modèle tenant compte à la fois de l'aspect électrique du couplage galvanique et de la chimie est nécessaire à la compréhension et à la prévision des phénomènes. Dans la suite de ce chapitre, l'aspect purement électrique sera décrit dans un premier temps, puis nous verrons comment prendre en compte le transport des espèces en solution.

1.2.ii Modèle de Laplace

Toute forme de corrosion bimétallique se caractérise par une distribution de courant et de potentiel dans l'électrolyte qui varie en fonction :

- de paramètres dimensionnels : les dimensions des électrodes, leur positionnement dans l'espace, l'épaisseur d'électrolyte.
- de paramètres électrochimiques : la caractéristique courant – potentiel de chaque électrode, la conductivité de la solution.

L'équation de Laplace décrit la distribution de potentiel dans un milieu de conductivité homogène (absence de gradients de concentration). Cette hypothèse est valable dans des

milieux très convectifs et/ou en présence d'un électrolyte support suffisamment concentré c'est-à-dire lorsque l'on peut négliger les variations de la conductivité.

L'équation de Laplace s'écrit :

$$\nabla^2 \mathbf{f} = 0 \quad (2.1)$$

Avec \mathbf{f} le potentiel en solution en V (défini en Annexe 1)

Les travaux fondateurs de Waber et Wagner ont permis de résoudre l'équation de Laplace analytiquement pour des distributions de courants dans des systèmes d'électrode coplanaires dans différentes situations : par exemple pour une électrode infiniment grande par rapport à l'autre [52], pour des épaisseurs d'électrolyte définies [53], et pour des épaisseurs d'électrolyte très faibles [53]. Wagner a également résolu l'équation de Laplace pour des cellules électrolytiques [54] [55]. L'hypothèse de paramètres de polarisation égaux sur les deux électrodes est obligatoire pour obtenir une solution analytique de l'équation de Laplace. Dans chacune de ces études les outils mathématiques utilisés pour établir la distribution de potentiels sont la méthode des transformations conformes, la méthode de séparation des variables et des approximations numériques de séries de Fourier.

Le nombre de Wagner W_a est un nombre adimensionnel qui permet de différencier le type de distribution de courants d'un système bimétallique. C'est le rapport entre la résistance interfaciale ou de polarisation R_p et la résistance ohmique liée à la conductivité de la solution R_{ohm} le tout divisé par la longueur caractéristique de la cellule de corrosion L [56]. La longueur caractéristique L peut être la dimension de la cathode ou de l'anode (rayon, longueur), l'épaisseur d'électrolyte ou la distance entre les électrodes. On choisit la dimension la plus petite en général [52].

$$W_a = \frac{R_p}{R_{ohm} L} = \frac{s}{L} \left| \frac{d\Delta E_i}{dJ_i} \right| \quad (2.2)$$

On distingue trois types de distributions de courant :

- Si W_a est supérieur à 1, la distribution de courant/potentiel est homogène. La surtension peut alors être négligée, on parle de comportement « microscopique » ou de distribution de courant primaire.
- Si W_a est inférieur à 1, le potentiel sur l'électrode est hétérogène, la surtension ne peut plus être négligée, il faut donc utiliser une relation courant - potentiel pour modéliser les vitesses de réaction en tout point de l'électrode. On parle alors de comportement « macroscopique » ou de distribution de courant secondaire.
- Une distribution de courant tertiaire tient compte à la fois de la surtension électrique et du gradient de concentration. On parle alors de contrôle mixte, un modèle uniquement électrique (équation de Laplace) ne peut pas décrire une distribution de ce type. C'est pourquoi un modèle prenant en compte le transport des espèces chimiques ainsi que les réactions chimiques et électrochimiques est utilisé pour modéliser ce type de système complexe.

1.2.iii Modèle de Nernst-Planck

On distingue trois modes de transport des espèces en solution : le transport par *migration* qui résulte du mouvement des espèces selon le champ électrique, le transport par *diffusion* qui provient des gradients de concentration en solution, et le transport par *convection*, soit naturelle soit forcée qui est engendré par un déplacement de matière (provoqué par une hausse de température ou par un mélangeur par exemple en mécanique des fluides). Dans notre étude, on ne tient pas compte du transport par convection. En tout point de l'électrolyte on peut écrire le flux de l'espèce i N_i (mol/m²/s) de la manière suivante :

$$N_i = -D_i \nabla c_i - z_i u_i F c_i \nabla \Phi \quad (2.3)$$

Avec D_i le coefficient de diffusion de l'espèce i (m²/s),
 c_i la concentration de l'espèce i en solution (mol/m³),
 z_i la charge de l'espèce i ,

$$u_i = \frac{D_i}{RT} \text{ la mobilité de l'espèce } i \text{ (s.mol/kg),}$$

F la constante de Faraday ($F=96500$ C/mol)

et Φ le potentiel dans l'électrolyte en V.

L'équation de conservation de la masse ou **équation de Nernst-Planck** s'écrit donc pour chaque espèce i :

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} - \nabla N = R_i \quad (2.4)$$

L'expression de R_i , le terme source (création-disparition d'espèces par réaction chimique), sera détaillée dans la partie I.2.iv du Chapitre 3 p. 75.

Dans la suite de ce travail, l'analyse des phénomènes de corrosion associés à la microstructure sera traitée donc comme un cas de corrosion bimétallique (à différentes échelles) de façon à bien identifier au cours de la simulation, les composantes électrique (couplage bimétallique) et chimique (transport et réaction en phase liquide) qui contribuent à l'endommagement.

I.3. Méthodes de simulations numériques

Pour calculer la distribution de courant, il existe des méthodes *analytiques* et des méthodes *numériques*. Les méthodes analytiques ont été utilisées pour résoudre l'équation de Laplace (voir partie I.2.ii) avec des hypothèses simplificatrices permettant d'obtenir facilement une solution.

Pour résoudre des problèmes complexes, on utilise les techniques numériques afin de réduire un système avec une infinité de degrés de liberté en un système à nombre de degré de liberté fini.

Les méthodes numériques peuvent être utilisées pour résoudre des problèmes plus complexes avec par exemple des conditions limites non linéaires aux frontières du type Butler-Volmer.

Plusieurs techniques numériques existent, les principales sont la méthode des différences finies et la méthode des éléments finis. Pour ces deux techniques, le domaine et la frontière du système sont discrétisés en une série de noeuds sur lesquels on va résoudre les équations. La différence entre ces deux méthodes réside dans la possibilité de traiter des problèmes avec des géométries plus complexes pour la méthode des éléments finis. En effet la méthode des différences finies utilise un système de coordonnées pour le maillage, alors que les éléments finis peuvent être définis de façon plus complète pour des géométries complexes (voir Figure

18). C'est pourquoi la méthode FEM est la plus utilisée malgré sa plus grande complexité mathématique.

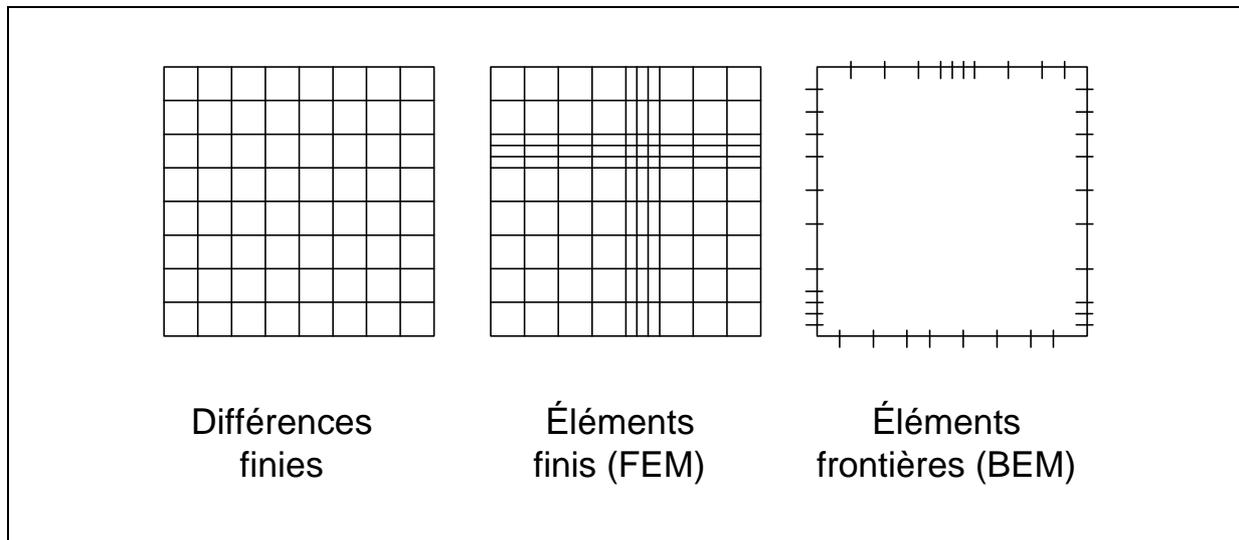


Figure 18 - Types de maillage des différentes méthodes numériques

La méthode des éléments frontières (BEM) peut être utilisée pour simplifier la résolution dans un système où seul le résultat sur les frontières présente un intérêt ce qui est le cas par exemple pour la résolution de l'équation de Laplace [57].

Toutes ces méthodes de résolution doivent être confrontées à l'expérience mais en l'absence de données expérimentales il est possible de valider les résultats des méthodes numériques en les comparant aux résultats des méthodes analytiques.

1.3.i Méthodes des éléments finis

Les principes de base de la méthode des éléments finis sont d'une part la discrétisation de l'espace sur lequel on veut résoudre les équations en éléments finis et d'autre part l'approximation des fonctions par interpolation. La discrétisation de l'espace consiste à décomposer le domaine spatial en un ensemble d'éléments de forme et de taille à choisir par l'utilisateur. Les règles importantes de cette définition de maillage (ou grille) sont que les éléments ne doivent pas se chevaucher ni laisser des zones non couvertes. Le contour de l'espace est approximé par un polygone dont le nombre de côté est fonction de la taille de maille choisie. Les éléments peuvent être de différentes formes, triangulaires ou carrées par exemple. Dans ces éléments sont définis les nœuds du maillage sur lesquels sera effectuée la résolution numérique.

Les fonctions d'interpolation permettent d'approximer l'évolution continue d'une variable par un nombre fini de valeurs. Ce sont ces fonctions qui permettent de passer du système discret créé par le maillage au système réel continu. C'est la raison pour laquelle il faut toujours faire en sorte que le maillage soit le plus adapté à la dimension du système que l'on étudie mais surtout à la dimension des gradients des variables que l'on veut connaître.

1.3.ii Exemples d'application à la simulation de la corrosion microstructurale

Les résultats obtenus par méthodes numériques dans le cadre de la corrosion microstructurale restent peu nombreux comparés à ceux publiés dans des domaines comme la mécanique par exemple.

Bucaille [57] a utilisé une méthode des éléments frontières (BEM) pour étudier le couplage galvanique entre une solution solide Al4%Cu et de l'aluminium pur. Cette étude a permis d'obtenir des résultats satisfaisants en terme de prévision de l'endommagement. Cependant, l'expérience de couplage a été réalisée dans une cellule à écoulement qui permet le renouvellement de la solution et l'évacuation des produits de corrosion. Dans un cas de corrosion réelle, la chimie locale varie fortement au cours du temps. C'est pourquoi l'hypothèse de système homogène ne peut pas être faite et la méthode des éléments finis est plus appropriée à la résolution de ce type de modèle.

D'une façon assez similaire, en milieu sulfate peu conducteur (c'est-à-dire sans tenir compte des effets d'interaction chimique), Jorcin [58] a mesuré la distribution de potentiel à l'aplomb d'une bi-électrode composée d'un cylindre de cuivre pur embouti dans un cylindre percé d'aluminium. Un modèle FEM de l'équation de Laplace permet de calculer la distribution de courant et de potentiel au sein de l'électrolyte. Dans ce travail un dépôt de cuivre a pu être observé sur l'électrode d'aluminium au cours d'un essai de couplage en milieu sulfate. Ce résultat a probablement été causé par l'existence d'une crevasse entre le disque de cuivre et la couronne en aluminium, résultant du mode de fabrication de l'électrode par emboutissage en force du cuivre dans l'aluminium. En effet le cuivre ne peut pas se dissoudre dans les conditions de l'expérience en l'absence de crevasse.

Morris et Smyrl [59] ont utilisé la méthode FEM afin de calculer la distribution de courant associée à la corrosion affectant une microstructure créée artificiellement. Les courants

galvaniques calculés par la méthode FEM varient avec le périmètre des précipités, c'est à dire le périmètre entre régions cathodiques et anodiques. On peut donc réduire le système étudié à un système 2D pour lequel la frontière entre surface cathodique et anodique sera un point. Ceci constitue un résultat très important qui confirme que la distribution des courants anodiques et cathodiques va être très localisée et que par conséquent la corrosion (dissolution anodique) va affecter la frontière entre zone anodique et zone cathodique.

Thebault [60] a utilisé la simulation par FEM pour étudier l'influence des éléments d'addition sur la protection à la corrosion d'un acier revêtu par du zinc. Le calcul de la distribution du pH et des produits de corrosion par FEM a permis de mieux comprendre les mécanismes d'inhibition de la corrosion des aciers galvanisés.

Une simulation FEM du comportement électrochimique des précipités IM de l'alliage 2024 a été réalisée dans le cadre du projet européen SICOM (Simulated Corrosion Management) [29]. Dans ces travaux, les données d'entrée utilisées sont issues des courbes tracées par microcellule électrochimique dont les paramètres électrochimiques sont extraits par ajustement de la courbe simulée par rapport à la courbe expérimentale. L'inconvénient de ce type de raisonnement pour la simulation FEM est que l'on utilise, en fait de la même façon qu'on a pu le voir pour la simulation de la corrosion intergranulaire par automates cellulaires, des données d'entrée issues de l'expérience qui vont conditionner le résultat qui ne sera pas généralisable. En quelque sorte le résultat du modèle se trouve déjà dans les données d'entrée. C'est pourquoi les données d'entrée choisies doivent dépendre avant tout de la mise en équation des vitesses des réactions associées aux phénomènes observés (réactions élémentaires) comme par exemple la réduction de l'oxygène sur le précipité IM désallié. C'est seulement ensuite lorsque l'on applique le modèle « Transport et Réaction » que le flux de courant calculé se voit limité par la diffusion de l'oxygène (voir Chapitre 3).

II. Systèmes modèles et techniques analytiques locales : quels outils pour supporter la modélisation des phénomènes de corrosion bimétallique ?

II.1. Exemples de systèmes modèles pour représenter la microstructure

Comme nous l'avons montré dans la partie III.2.i du premier chapitre, la complexité des phénomènes mis en jeu lors de l'amorçage de la corrosion localisée sur les alliages d'aluminium est directement liée à la difficulté d'intégrer dans tout modèle de comportement la distribution des phases apparentes à la surface d'une électrode prélevée dans un alliage d'aluminium (2024 en l'occurrence, voir Figure 19) [27]. En effet la distribution des phases influe sur le pH à la surface du métal qui sera plus ou moins homogène selon la taille des phases et leur espacement.

Il est donc nécessaire de mettre en place les bases d'une simulation sur un système simplifié représentatif de cette complexité métallurgique en isolant la « brique » élémentaire métallurgique qui contrôle le comportement électrochimique d'un alliage.

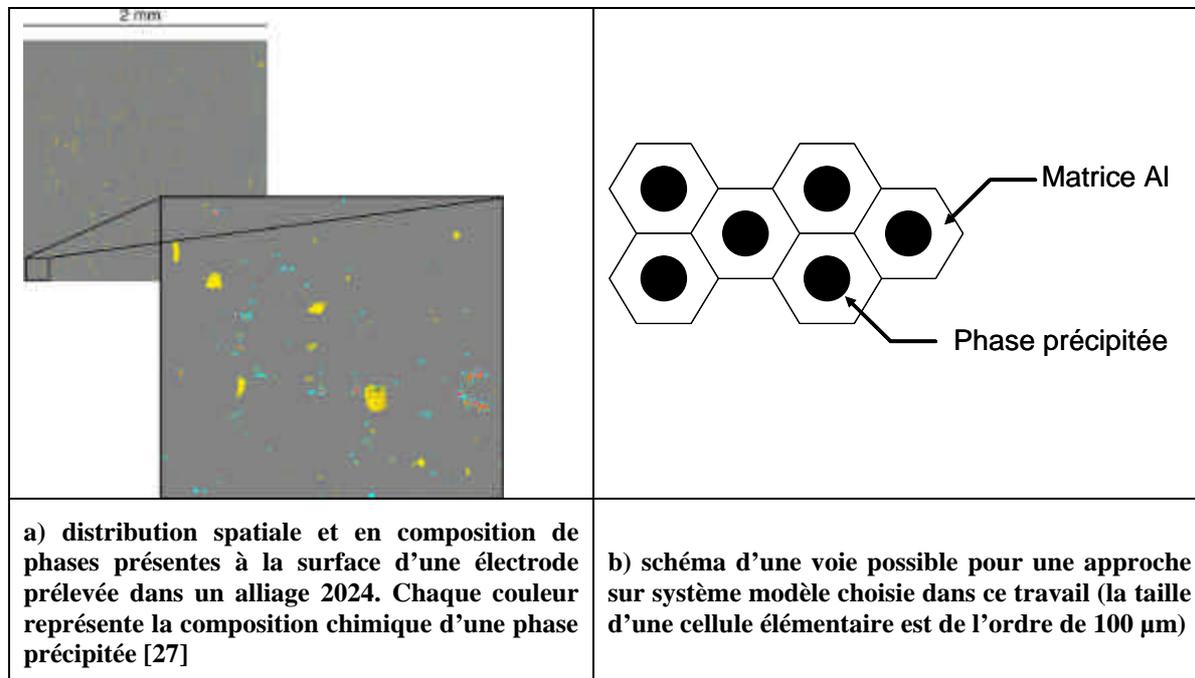


Figure 19 – Transition du système réel vers le système modèle

Simplifier l'aspect géométrique revient à associer deux électrodes en contrôlant l'interface entre ces deux électrodes : on pense ici aux difficultés rencontrées (mais rarement mentionnées) lors de l'assemblage de bi-électrodes, concentriques en particulier [58].

Simplifier l'aspect chimique de la microstructure revient à faire l'hypothèse que la phase ou la matrice sont le siège d'une réaction bien identifiable et donc que l'on peut représenter leur comportement par celui de métaux purs.

II.1.i Simplifier l'aspect géométrique et/ou l'aspect composition chimique des phases

Il est difficile de séparer dans cette revue bibliographique, les aspects géométriques des aspects composition métallurgique (chimie), aussi les différents exemples qui suivent illustrent à la fois ces deux voies d'investigation. La représentation géométrique simplifiée de la microstructure la plus proche est celle présentée Figure 19. Ce type d'échantillons sous forme de réseaux périodiques de microélectrodes a d'ailleurs été plusieurs fois proposé dans la littérature :

- ❖ pour **étudier le régime de réaction cathodique** sur un alliage 2024 : par exemple ce type de réseaux peut être fabriqué par photolithographie de dépôts de microélectrodes circulaires de cuivre [61]. Les réseaux de microélectrodes ont aussi été utilisés pour étudier la dissolution/redéposition du cuivre durant le processus de corrosion de l'alliage 2024 [36]. En effet, selon l'article, deux sources sont possibles pour le cuivre redéposé : le cuivre détaché mécaniquement lors de la dissolution sélective des précipités et le cuivre dissous avec la solution solide lors du « trenching ». Un réseau de microélectrodes de cuivre pur est déposé sur une solution solide Al1%Cu de composition proche de la matrice de l'alliage 2024, cet échantillon permet de reproduire le phénomène de redéposition du cuivre lié à la dissolution de la matrice. Plus la distance entre les microélectrodes et leur taille est faible, plus la surface couverte par le cuivre est importante et donc plus la réaction cathodique de réduction de l'oxygène est favorisée. Selon les auteurs, l'importance de la redéposition du cuivre provenant de la matrice est donc équivalente à celle du cuivre détaché mécaniquement des précipités.

- ❖ pour **mesurer les changements de pH** à l'aplomb des spots de cuivre déposés par PVD (Physical Vapor Deposition) sur de l'aluminium pur déposé également par PVD. Missert et al. [61] ont étudié des réseaux de microélectrodes de dimensions variables

($\varnothing=5-100 \mu\text{m}$ et espacement de 10 à 1000 μm) par fluorescence dans un milieu NaCl dilué (0,05 M). L'alcalinisation sur le cuivre est observée par fluorescence et permet la dissolution de la matrice adjacente aux plots de cuivre. Aucune acidification n'est visible, cependant elle peut se produire en milieu confiné dans la cavité sans que cela ne soit détectable.

- ❖ pour **suivre par mesure de perte de masse l'influence du maillage du réseau** sur la corrosion d'électrodes composées de plots de cuivre déposés sur de l'aluminium. Schneider [17] a ainsi montré par microbalance à quartz que le dépôt des produits de corrosion sur la surface (Figure 20) varie selon l'espacement entre les plots. La corrosion se développe soit au bord de l'échantillon, soit autour de chaque microélectrode de cuivre. L'auteur l'explique par l'évolution des gradients de pH en fonction de la périodicité des plots. En dessous d'une distance limite entre les plots, la disparition des anneaux de produits de corrosion (Figure 20b) signifie que la distribution de pH est plus homogène à la surface et que les particules ne sont plus « isolées » (Figure 20a). La vitesse de corrosion dépend aussi de l'espace entre les plots de cuivre, plus la distribution de précipités nobles par rapport à la matrice est fine, plus la vitesse de corrosion de la matrice augmente.

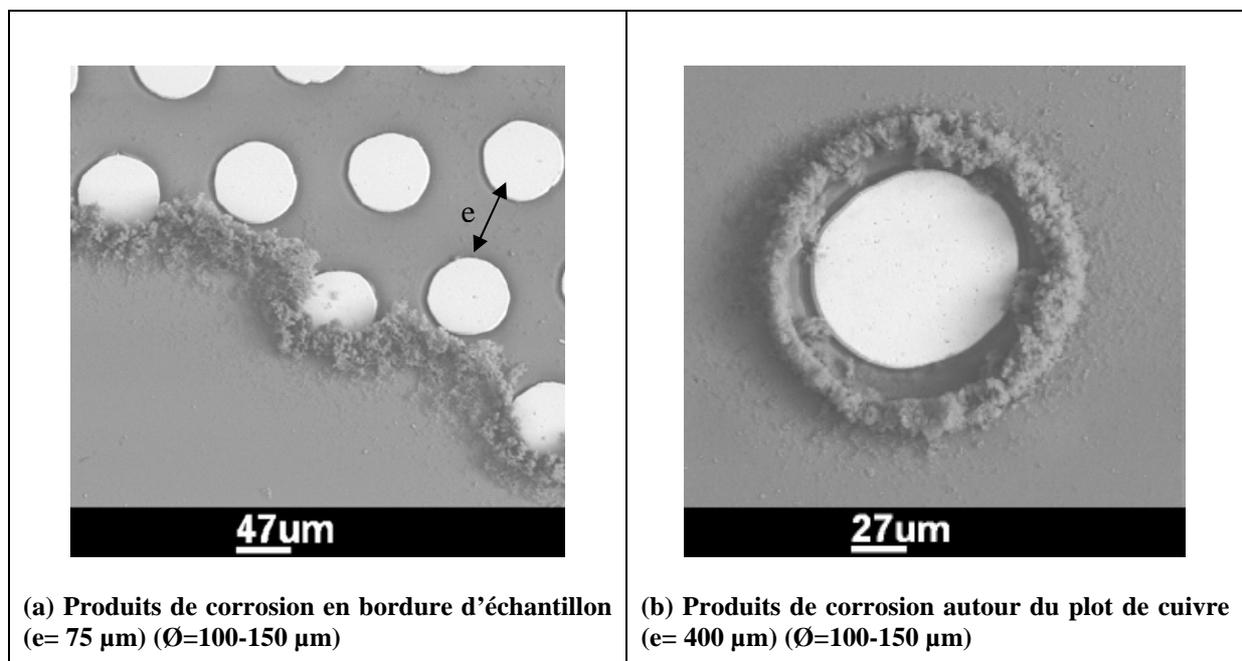


Figure 20 – Images prises au MEB d'échantillons composés de plots de cuivre déposés sur de l'aluminium pur avec différentes distributions et tailles de plots [17]

L'ultime simplification est d'isoler une maille du réseau, ceci peut par exemple se faire :

- ❖ sur une microstructure réelle en isolant des intermétalliques à l'aide de **masques** déposés par photolithographie permettant de réaliser des bilans de perte de matière par microscopie AFM [62].

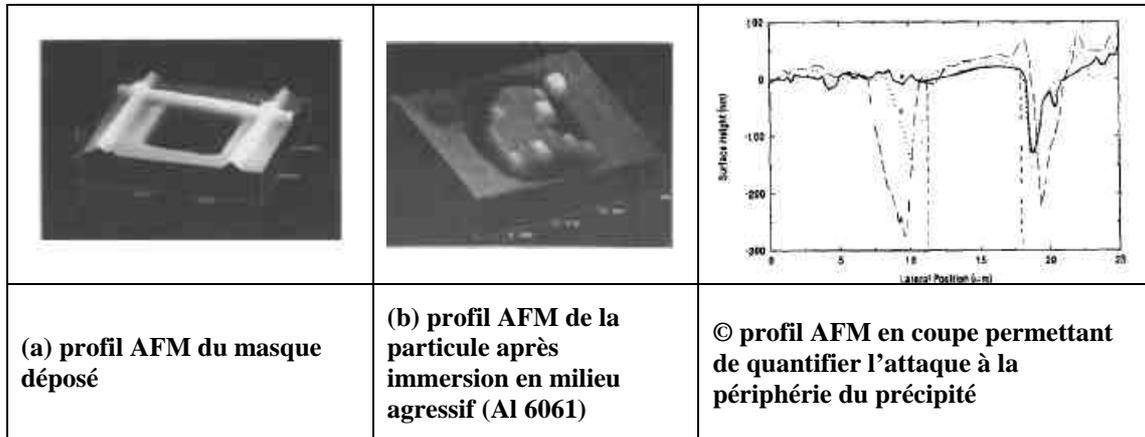


Figure 21 – Résultats obtenus sur des phases intermétalliques isolées riches en Fer d'un alliage 6061-T6 dans un milieu NaCl 0,6 M

- ❖ Sur une microstructure réelle, en utilisant la **microcellule électrochimique capillaire** : par exemple, pour étudier le rôle de l'aération sur les processus de dissolution sélective [63], il est possible d'isoler sous un capillaire de faible diamètre (50 µm par exemple) un intermétallique Al₂Cu (de composition nominale at%67Al–33Cu) et un anneau d'une surface correspondant à la matrice environnante.

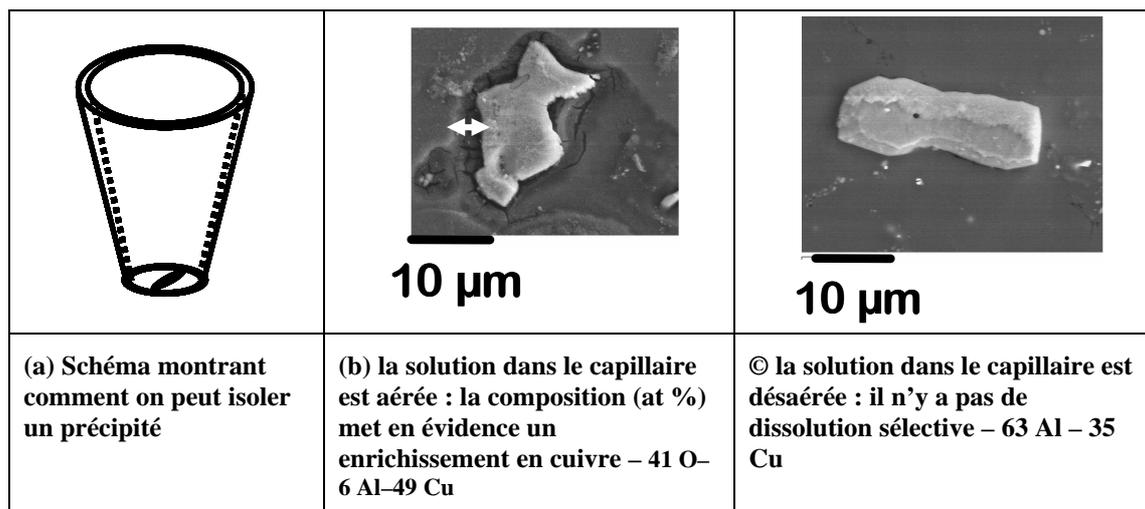


Figure 22 – Evaluation de la dissolution sélective par analyse chimique EDX après maintien au potentiel libre

- ❖ En indentant des particules actives dans une matrice d'aluminium et en suivant leur endommagement lors d'essais à potentiel imposé : c'est une des voies originales qui sera décrite dans la partie moyens expérimentaux de ce travail (Chapitre 4).

- ❖ D'autres approches plus proches des études sur des tranches de matériaux revêtus, ont été réalisées sur des sections de films minces de métaux séparés ou non par un isolant afin de mesurer le courant de couplage circulant entre les électrodes. Une étude sur un couple Al/Cu constitué de deux électrodes isolées à l'aide de techniques locales (mesure de pH par fluorescence, AFM, voir II.2.iv et II.2.v) a ainsi permis de montrer l'alcalinisation sur le cuivre et l'acidification sur l'aluminium, ainsi que la topographie de l'attaque [64]. Les électrodes peuvent aussi être constituées d'alliages modèles afin de simplifier la microstructure. Par exemple, Murer a réalisé des mesures SVET (voir II.2.iii) sur une bi-électrode composée de Al4%Cu et d'aluminium pur séparés par un isolant [65] dans un milieu tampon phosphate à pH = 6 en présence de HF afin d'activer la surface d'aluminium. Les résultats de ces essais ont été comparés à un modèle FEM de l'équation de Laplace et un modèle utilisant l'équation de Nernst-Planck.

II.1.ii Choix de la nature des électrodes

L'objectif de ce travail étant la modélisation de la corrosion bimétallique entre précipité et matrice, le système modèle retenu tient compte du fait que les précipités intermétalliques dans les alliages 2xxx comme les phases S ou θ subissent une dissolution sélective de l'aluminium et du magnésium qui les rend plus riches en cuivre en surface que la matrice environnante. On suppose que cet enrichissement en cuivre est total et que nous pouvons représenter chimiquement toute phase S ou θ par du **cuivre pur**. Il est important de noter que le fait que la dissolution sélective conduise à des structures poreuses n'est pas pris en compte.

En ce qui concerne la matrice aluminium dans les alliages type 2024, elle contient environ 2% en masse de cuivre et a donc un comportement électrochimique très proche de celui de l'aluminium pur. De plus, lorsque l'on se place dans les joints de grain comme nous l'avons vu dans le Chapitre 1 partie III.1.ii, la PFZ contient encore moins de cuivre que la matrice dans le grain. Le choix de **l'aluminium pur** est donc encore plus approprié dans ce cas. La Figure 23 résume les choix effectués en termes chimiques pour les systèmes modèles qui seront présentés dans le Chapitre 4 (partie II bi-électrode et partie III particule de cuivre indentée dans l'aluminium pur).

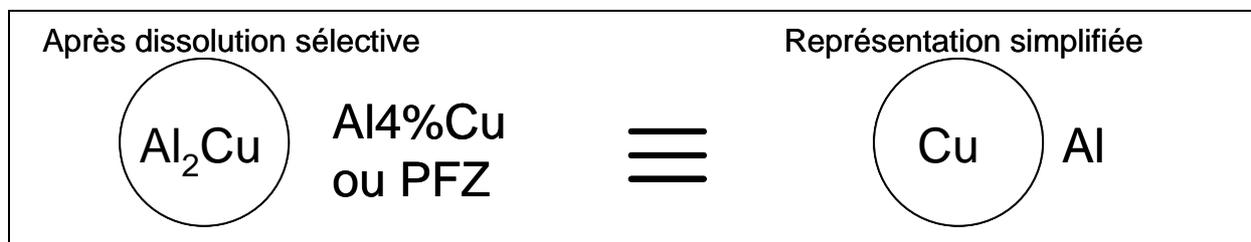


Figure 23 – Représentation simplifiée du couple générique qui sera étudié dans ce travail : un précipité intermétallique de type Al_2Cu ou Al_2CuMg après dissolution sélective est considéré comme une électrode de cuivre au contact ou couplé électriquement à une électrode en aluminium pur.

II.2. Description des techniques locales

Dès lors où l'on étudie un des systèmes modèles décrits précédemment (réseaux de micro-électrodes ou phase isolée sur une microstructure réelle), il est **important de travailler à une des échelles caractéristiques de la microstructure**. L'aspect dimensionnel est un facteur clé dans la résolution des équations décrivant le couplage des processus électriques et chimiques comme cela a été évoqué lors de la description par exemple du nombre de Wagner.

Pour que cette échelle soit accessible expérimentalement il est raisonnable de se fixer comme échelle critique celle des phases dites grossières, soit la dizaine de micromètres. Expérimentalement, on est dans le domaine des sondes locales microniques qui peuvent être utilisées pour recueillir des informations locales, qu'elles soient électriques (courant, potentiel), chimique (pH) ou topographique (profondeur corrodée).

Différents ouvrages offrent des vues synthétiques de l'application de ces sondes locales à l'analyse de la corrosion localisée [66]. Seuls quelques points spécifiques relatifs à l'analyse des couplages locaux sont détaillés dans la suite de ce document. Certaines de ces techniques locales sont développées au laboratoire et seront donc décrites de façon plus précise.

Le Tableau 3 récapitule le potentiel propre à chaque sonde locale décrite par la suite.

<i>Technique</i>	<i>Paramètre mesuré</i>	<i>Information</i>	<i>Résolution</i>
Microcellule électrochimique capillaire	Potentiel ou courant	Comportement électrochimique local	Spatiale : 20 μm Courant : fA
SKPFM (Scanning Kelvin Probe Force Microscopy)	Potentiel de contact entre la pointe et l'échantillon	Potentiel de Volta	Spatiale : nm Potentiel : 5 mV
SVET (Scanning Vibrating Electrode Technique)	Différence de potentiel local	Densité de courant locale	Spatiale: 10 μm Courant: $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
CLSM (Confocal Laser Scanning Microscopy)	Quantité de photons émis par la forme anionique de la fluorescéine	pH local	Spatiale : verticale 0,1-0,2 μm , latérale 0,5 μm , pH 0,1 unité de pH
SIET (Scanning Ion Selective Techniques)	Potentiel local	pH local	Spatiale : 2 μm pH 0,01 unité de pH
SECM (Scanning ElectroChemical Microscopy)	Courant stationnaire provenant de l'électrolyse d'espèces en solution	Réactivité d'hétérogénéités locales vis-à-vis d'une réaction choisie	De l'ordre du μm suivant la taille de la sonde
AFM (Atomic Force Microscopy)	Position de la sonde AFM	Topographie de la surface	Spatiale : verticale 1 ? , latérale 10 nm

Tableau 3 - Récapitulatif des techniques expérimentales présentées dans cette partie

II.2.i Microcellule électrochimique capillaire

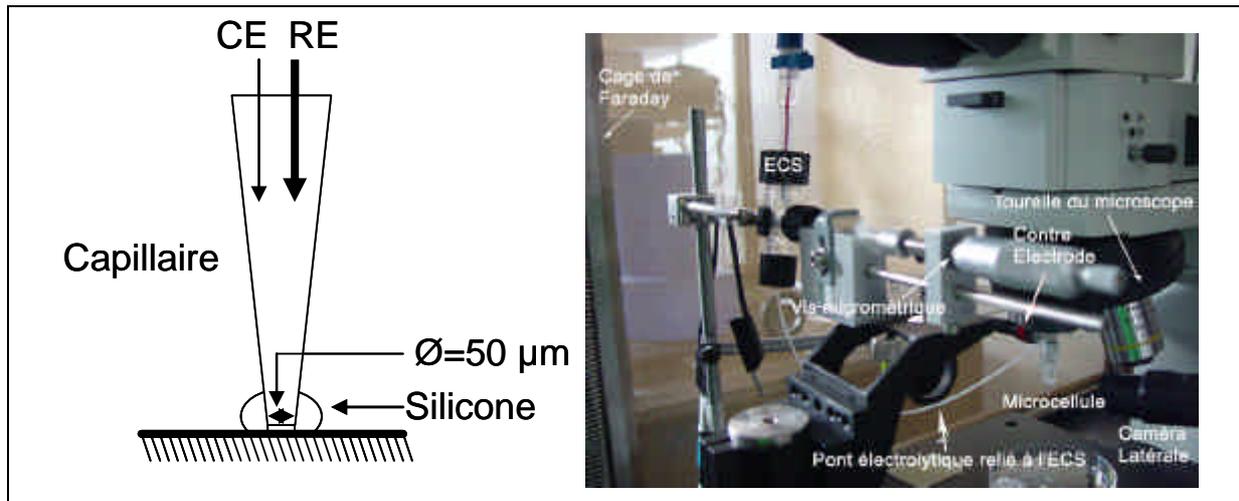


Figure 24 – Schéma d'une microcellule électrochimique et photo du montage

La microcellule électrochimique capillaire est une technique qui permet de mesurer localement le comportement électrochimique d'un métal dans un électrolyte donné. Il s'agit d'une cellule électrochimique classique à 3 électrodes. Les dimensions de la zone de métal étudiée dépendent du diamètre du capillaire étiré qui constitue la zone de contact entre l'électrolyte et la surface. Ce diamètre est compris généralement entre 10 et 50 μm . Le principe de cette technique est résumé Figure 24. Plusieurs modes d'utilisation sont possibles : le potentiel libre du métal peut être mesuré dans la solution contenue dans la microcellule et la réponse en courant de la surface en contact avec l'électrolyte peut être mesurée durant sa polarisation par un potentiostat adapté à la mesure de courants très faibles allant jusqu'au pA. Pour limiter le bruit au cours de la mesure un calibrateur indépendant est utilisé pour piloter la différence de potentiel entre l'électrode de travail et la référence. De plus une cage de Faraday est utilisée pour limiter les perturbations électromagnétiques. Le courant mesuré à la sortie du système est filtré, amplifié et envoyé à un multimètre haute précision relié à l'ordinateur. Un microscope optique est utilisé afin de repérer la zone d'étude avec précision et le capillaire est fixé sur la tourelle de ce microscope (Nikon Eclipse, voir Figure 24).

Grâce à cette technique il est possible d'étudier le comportement des phases pures dans les alliages. Suter et Alkire ont étudié le comportement électrochimique des intermétalliques de l'alliage 2024 [28]. Les différents précipités et la matrice ont pu être différenciés par leur potentiel de piqûre mesuré par microcellule électrochimique. Birbilis et Buchheit ont réalisé

une étude sur le comportement électrochimique des intermétalliques des alliages d'aluminium à haute résistance qui répertorie les potentiels de corrosion et les potentiels de piqûre mesurés par microcellule pour différentes concentrations en chlorures [44].

II.2.ii Mesure locale du potentiel de surface

La méthode **SKPFM** (Scanning Kelvin Probe Force Microscopy) est une technique AFM (Atomic Force Microscopy voir II.2.v) qui permet de mesurer le potentiel de surface d'un conducteur (potentiel de Volta). La pointe AFM est utilisée dans un mode particulier à sa fréquence de résonance mais est pilotée par une tension sinusoïdale. Le potentiel électrique mesuré dépend des phénomènes physico-chimiques de surface (adsorption d'espèces sur l'oxyde, piégeage de charge en surface). Les potentiels des différentes phases à la surface des alliages mesurés à l'air ont pu être reliés au potentiel de corrosion en milieu aqueux en particulier pour l'alliage 2024 [67] [68]. Cette technique permet d'établir une cartographie de la réactivité des particules intermétalliques par rapport à la matrice mais aussi entre les particules dans un alliage. La force motrice du couplage peut être évaluée par cette méthode, cependant la limite de cette technique est qu'elle ne peut pas être utilisée in situ au cours de la corrosion mais seulement dans l'air après avoir retiré l'électrolyte de la surface. Les phénomènes physico-chimiques en solution ne peuvent donc pas être pris en compte en temps réel mais seulement a posteriori. De plus l'information fournie par la méthode SKPFM ne permet pas de mesurer la vitesse de la dissolution des phases mais seulement leur réactivité relative, il s'agit donc d'une information plutôt thermodynamique.

II.2.iii Mesure de la distribution de courant de couplage dans l'électrolyte

La technique **SVET** (Scanning Vibrating Electrode Technique) permet de mesurer la densité de courant locale dans un électrolyte à l'aplomb d'une surface métallique. La distribution de courant peut être mesurée à une certaine distance de la surface (minimum 100 μm pour éviter de polluer la pointe avec des produits de corrosion) avec un pas minimum de 0,5 μm . La pointe SVET est constituée d'une microélectrode de platine/iridium recouverte d'un dépôt de noir de platine à son extrémité. Cette microélectrode vibre entre deux points de la solution ce qui permet de mesurer la différence de potentiel entre ces deux points qui peut être reliée à la densité de courant par la loi d'Ohm locale. La vibration de la pointe selon deux directions distinctes (tangentielle et normale à la surface) permet de réaliser des cartographies 3D de densité de courant locale que l'on peut relier au flux des espèces ioniques. Des mesures SVET

ont été faites à la surface d'une WBE (Wire Beam Electrode) composée de fils d'Al et de Cu enrobés dans une résine isolante [69]. Cette étude confirme que les phénomènes majeurs qui contrôlent le comportement en surface d'un alliage 2024 peut être représenté par un couplage entre des électrodes constituées d'aluminium pur et de cuivre pur.

II.2.iv Mesure locale de l'évolution chimique du milieu

Connaître l'évolution de la chimie locale au voisinage des sites de corrosion localisée permet de mieux comprendre les étapes du mécanisme de corrosion. Parmi toutes les données chimiques le pH local est une information essentielle pour connaître les zones potentiellement anodiques car l'acidification ou l'alcalinisation locale d'une surface passive comme l'aluminium peut activer sa dissolution.

Deux types de méthodes sont utilisés pour mesurer le **pH local à l'aplomb d'une surface** :

-Les **mesures optiques** par utilisation d'un indicateur coloré ou de fluorescéine. La fluorescéine est une substance chimique qui émet une lumière réfléchie de fluorescence lorsqu'elle est excitée par des rayons ultraviolets. La microscopie laser confocale **CLSM** (Confocal Laser Scanning Microscopy) en mode fluorescence est une méthode issue de la biologie qui permet de visualiser les changements de pH à la surface pour une résolution verticale de 0,1 à 0,2 μm et une résolution latérale de 0,5 μm . Alodan et Smyrl ont utilisé la microscopie par fluorescence in situ sur des alliages 2024 et 6061 en milieu KCl 0,1 M à pH = 4 afin d'améliorer la détection de l'alcalinisation. Pour les deux alliages 6061 et 2024, Mg se dissout à partir des particules contenant du Mg après 5 min d'exposition et emprisonne la fluorescéine dans les produits de corrosion. Pour l'alliage 2024, les particules de type Al-Cu et Al-Cu-Fe-Mn présentent un anneau fluorescent au bout de 10 min qui peut être attribué à l'emprisonnement de la fluorescéine dans les produits de corrosion issus du «trenching» car la fluorescéine est toujours présente après rinçage de l'échantillon [70]. Copeland et al. ont également testé cette technique sur des alliages 2024-T3 [71]. Des zones alcalines et acides plus ou moins persistantes ont été détectées localement («trenching», piqûres) mais aussi de façon plus homogène dans certains cas (effet de réseau de microélectrode). Missert et al. ont aussi utilisé cette technique sur des réseaux d'ilôts de cuivre mais ils n'ont pas pu observer l'acidification attendue à cause de la dissolution de l'aluminium (voir II.1.i.) [61]. Deux explications sont proposées : la vitesse d'hydrolyse locale n'est pas assez élevée pour

modifier le pH ou bien l'acidification a lieu dans une zone occluse par des produits de corrosion.

Panova et al. ont utilisé un faisceau de fibres optiques fonctionnalisées par le greffage d'une molécule fluorescente (la morine) attachée à la fibre qui permet d'éviter que le colorant interfère avec les produits de corrosion par exemple [72]. Des fibres optiques sensibles aux ions aluminium ont également été utilisées afin de suivre la dissolution au cours du temps. Ces méthodes ont été appliquées au suivi de la corrosion d'un couple galvanique Al/Cu séparé par un isolant au cours du temps (voir II.1.i.) [64].

-Les **sondes locales de pH**, faisant partie des SIET (Scanning Ion Selective Techniques), permettent de mesurer le pH à l'aplomb d'une surface au cours du temps. Par exemple, un capillaire étiré rempli d'un composé liquide ionophore peut être utilisé. Le composé ionophore est une membrane échangeuse d'ions H^+ en contact à la fois avec la solution extérieure et avec une solution de référence à l'intérieur du capillaire de concentration connue et de pH fixe (milieu tampon). La différence de potentiel à travers la membrane échangeuse d'ions mesurée par rapport à une électrode de référence peut être reliée au pH. Cette technique a été utilisée pour mettre en évidence le mécanisme d'initiation de la piqûre sur l'alliage 6061 autour des intermétalliques Al_3Fe en milieu chloruré [20].

Des mesures SVET couplées à une microélectrode de pH ont été faites pour étudier la corrosion locale sur des composites MMC (Metal Matrix composite) à base d'alliage d'aluminium 6092 renforcé par des particules de B_4C , SiC et Al_2O_3 en milieu sulfate 0,5 M [73]. Ces mesures ont permis de mettre en évidence l'acidification des régions anodiques et l'alcalinisation des régions cathodiques ainsi que le couplage galvanique entre les particules B_4C et SiC et la matrice qui provoque une dissolution locale de la matrice comparable au phénomène de «trenching» autour des particules IM des alliages d'aluminium [74].

Enfin, la **microscopie électrochimique** ou technique SECM (Scanning Electrochemical Microscopy) est une technique développée par Bard [75] dont le principe est d'utiliser une ultramicroélectrode (UME) afin de mesurer l'activité électrochimique à l'aplomb d'une surface. Deux modes sont disponibles : le mode « feedback » utilise un médiateur chimique et permet par exemple de mesurer la conductivité locale de la surface du substrat par oxydation du médiateur sur la pointe ($E_{imp(1)} > E_{redox}(\text{médiateur})$) et réduction du médiateur sur le substrat ($E_{imp(2)} < E_{redox}(\text{médiateur})$). Si le substrat est isolant le courant de la pointe diminue, s'il est conducteur le courant de l'UME augmente. Un bipotentiostat est utilisé pour contrôler les potentiels de l'UME et du substrat. Une autre utilisation possible de la

microscopie électrochimique avec médiateur est d'utiliser un médiateur qui complexe l'espèce émise à la surface du métal. Dans le mode « génération/collection », l'espèce qui réagit à la surface de l'UME est une espèce produite à la surface du métal. Ce mode permet d'identifier les espèces chimiques produites et de mesurer des cinétiques de réactions d'oxydoréduction. Un exemple de ce mode d'utilisation sur une microstructure est utilisé afin d'étudier la réactivité des inclusions de MnS dans les aciers inoxydables [76]. En effet la technique SECM a permis de confirmer le rôle des espèces soufrées dans le mécanisme de corrosion par piqûre des aciers inoxydables associé à la dissolution des inclusions MnS.

II.2.v Mesure de la topographie de la surface

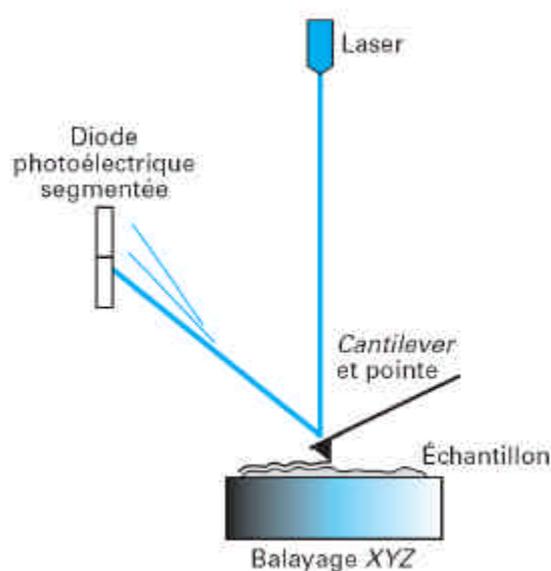


Figure 25 – Schéma du principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique (AFM) [77]

La microscopie à force atomique (AFM) est une technique qui utilise les interactions (attraction/répulsion) entre les atomes d'une sonde locale et les atomes de la surface afin de déterminer la topographie de la surface. Le montage expérimental est présenté Figure 25.

La sonde locale est composée d'une pointe très fine (extrémité de l'ordre du nm) et d'un support sur lequel la pointe est fixée appelé cantilever. Les mouvements de la pointe sont mesurés par la déviation d'un faisceau laser réfléchi par l'extrémité du cantilever. La pointe AFM peut être statique (mode contact) ou mise en mode oscillant (mode résonnant ou mode tapping) grâce à une pastille piézo-électrique en contact avec son support.

Cette technique est souvent utilisée pour visualiser les attaques locales sur les alliages métalliques. Sur l'alliage d'aluminium 6061, la formation de cavités progressivement circulaires autour des particules riches en fer a été suivie in situ en milieu NaCl 0,6 M [62] (voir Figure 21 p.54). L'électrolyte est remplacé toutes les deux heures pour éviter son évaporation. Cette étude sur trois types d'inclusions de formes différentes (isolées par des masques photorésistants) a mis en évidence l'influence de la géométrie sur la formation de la cavité : les premières zones qui se dissolvent sont les parties concaves et la partie de la matrice qui se trouve entre deux inclusions. Sur l'alliage 2024, les mesures AFM couplées à des mesures SKPFM ont permis d'étudier la réactivité des particules IM et en particulier de voir l'influence de l'oxyde sur la dissolution [68]. Un quadrillage a été effectué par la pointe AFM en mode contact in situ sur de l'aluminium pur et sur les précipités IM d'un alliage 2024. Cette «scarification» de l'oxyde provoque une dissolution accélérée de l'aluminium dans les deux cas alors qu'une période d'incubation était observée préalablement pour la dissolution sélective des particules AlCuMg par exemple. Une étude ajoutant la technique SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) aux techniques AFM et SKPFM couplées a permis de mesurer la composition atomique de la surface et donc de confirmer le mécanisme de dissolution/déposition du cuivre [45].

III. Conclusion et synthèse des deux premiers chapitres

Dans le premier chapitre, on s'est surtout intéressé à la corrosion microstructurale des alliages d'aluminium et plus particulièrement à celle des alliages au cuivre de type 2024. Ce type de corrosion met en jeu des interactions électriques et chimiques entre différentes phases formées au cours de l'élaboration de l'alliage par des mécanismes métallurgiques complexes. La structure métallurgique particulière des joints de grain est à l'origine de la corrosion intergranulaire en raison de la présence de précipités riches en cuivre et de la PFZ.

De l'analyse bibliographique présentée, il apparaît plus simple d'étudier dans un premier temps **l'amorçage** car il s'agit de l'étape la plus accessible (du point de vue analytique) du processus de corrosion microstructurale. De plus, par la création d'un milieu concentré et confiné dans les cavités formées autour des précipités (transition entre amorçage et propagation), cette étape est très importante car elle conditionne la propagation.

Schématiquement, dans le type d'alliage étudié (série 2000), on peut dire que l'amorçage met en jeu une **phase intermétallique (ayant subi une dissolution sélective)** et la **matrice métallique (aluminium)** à sa périphérie qui peuvent être représentés de façon simplifiée par un système modèle constitué de **cuivre pur** et d'**aluminium pur**. La question est de savoir quelle contribution aura d'une part le couplage électrique entre phase IM et matrice, et d'autre part le couplage chimique en solution.

L'un des objectifs de cette thèse est de parvenir à reproduire les conditions de l'amorçage de la corrosion microstructurale sur des systèmes simplifiés (*systèmes modèles*) afin de mieux comprendre le rôle de chaque type de couplage évoqué précédemment et surtout de développer une modélisation de l'endommagement en fonction de différents paramètres (géométrie, composition du milieu).

Les connaissances actuelles sur la modélisation de la corrosion microstructurale ont été résumées dans la première partie du deuxième chapitre. Si la propagation de la corrosion intergranulaire a pu être représentée par une simulation statistique par automates cellulaires, les paramètres clés des modèles proposés doivent être calculés d'après des données expérimentales. Le point le plus délicat est qu'il n'y a aucune donnée métallurgique, relative à

l'élaboration ou à la transformation (traitements thermiques), qui puisse permettre de relier les données d'entrée du modèle à la composition de l'alliage et à son histoire métallurgique.

Afin de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu lors de la corrosion microstructurale, il est nécessaire de s'intéresser au comportement électrochimique des phases de l'alliage et aux relations qui existent entre ces phases en solution. Pour étudier les phénomènes physico-chimiques de couplage galvanique et de transport des espèces en solution, les modèles utilisant des techniques de résolution par éléments finis (FEM) semblent les mieux adaptés car ils permettent de tenir compte des phénomènes électrochimiques et chimiques réels à travers des équations de comportement (Laplace, Nernst-Planck). L'inconvénient de ces méthodes est qu'il est parfois difficile de fixer les données d'entrée de façon réaliste. La validation expérimentale des données de sortie est indispensable. Elle ne peut se faire que sur des *systèmes modèles* simplifiés et à l'aide de techniques locales, comme cela a été décrit dans la deuxième partie du second chapitre.

Dans le chapitre qui suit, la définition des données d'entrée des modèles retenus sera présentée sur la base de la caractérisation du comportement d'électrodes (cuivre pur, aluminium pur) représentatives des deux éléments majeurs du couple IM-matrice métallique. Toutes les conditions choisies dans l'écriture des modèles seront explicitées et justifiées. Les résultats (gradient de pH, densité locale de courant de dissolution, ..) obtenus par simulation numérique pour différentes configurations du couple IM-matrice métallique seront comparés à des données expérimentales afin de valider les données d'entrée et donc la confiance que l'on peut accorder aux modèles retenus.

Chapitre 3 : Choix des conditions aux limites du modèle FEM de l'amorçage de la corrosion microstructurale

Les données d'entrée du modèle dénommé « Transport et Réaction » sont décrites précisément dans ce chapitre. Ce modèle représente le modèle de base utilisé dans la thèse dont les variables sont le potentiel électrique en solution (Φ) défini en Annexe 1 et les concentrations des espèces considérées dans le modèle.

L'outil de modélisation par éléments finis utilisé dans cette thèse est le logiciel COMSOL Multiphysics. La version la plus utilisée est la version 4.2a. La démarche est cependant toujours la même quelle que soit la version ou le logiciel de simulation utilisé. (Avec les informations données dans ce chapitre, il est possible de reproduire tous les résultats présentés dans la thèse (partie I.2 et Tableau 11 et 12 à la fin du chapitre)).

I. Présentation du modèle de base utilisé pour la simulation de la corrosion bimétallique par éléments finis

I.1. Modélisation du couplage galvanique : aspect purement électrique

Dans ce premier paragraphe, on décrit comment on peut utiliser un modèle numérique basé sur la résolution de l'équation de Laplace (introduite au Chapitre 2) pour décrire la distribution de courant et de potentiel dans une cellule électrochimique composée de deux électrodes. Ces deux électrodes (anode et cathode) sont le siège respectivement d'une réaction anodique et d'une réaction cathodique. C'est sur ce système simple que le modèle numérique sera validé par comparaison aux résultats obtenus par un modèle analytique issu de la littérature. Cette approche permet d'illustrer le potentiel des simulations numériques qui contrairement aux modèles analytiques nécessitent moins d'hypothèses simplificatrices.

I.1.i Donnée de sortie attendue d'une simulation d'un phénomène de corrosion

Ce qui est attendu d'une simulation (numérique ou analytique) c'est de pouvoir décrire en tout point de la surface des électrodes (dans le cas d'une corrosion bimétallique) la distribution de

courant qui permettra par application de la loi de Faraday de connaître, pour l'anode, son endommagement.

Comme cela a été rappelé au Chapitre 2, il peut exister trois types de distributions de courant à la surface d'une électrode :

- Une distribution primaire correspond à une distribution homogène, c'est-à-dire à un courant constant sur la surface de l'électrode.
- Une distribution secondaire correspond à une distribution de courant qui dépend uniquement de la surtension, c'est-à-dire que ce type de distribution peut être décrit par une relation courant – potentiel qui permet de caractériser une électrode.
- Une distribution tertiaire qui tient compte à la fois de la surtension électrique et du gradient de concentration.

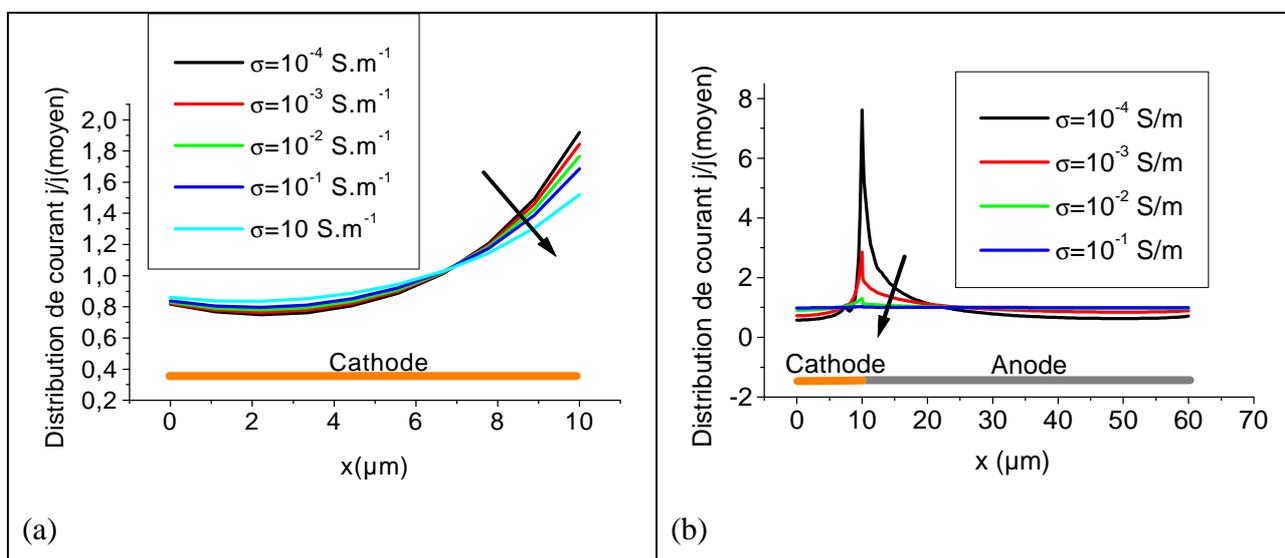


Figure 26 – Exemple d'évolution de la distribution du courant en fonction de la conductivité de l'électrolyte (modèle électrique décrit en Annexe 2) :

- (a) : une seule électrode
- (b) : deux électrodes coplanaires couplées (corrosion bimétallique)

Seuls les deux premiers types de distribution peuvent être décrits par l'équation de Laplace. La distribution primaire ou « microscopique » peut être modélisée très simplement par un courant constant sur toute la surface de l'électrode.

La distribution secondaire ou « macroscopique » peut être représentée par une relation courant – potentiel spécifique à l'électrode considérée. Un exemple de variation de la distribution de courant secondaire en fonction de la conductivité de l'électrolyte est présenté Figure 26 pour un modèle uniquement électrique (voir Annexe 2) et pour deux géométries.

Plus la conductivité augmente et plus la distribution du courant calculée par le rapport entre la densité de courant à l'abscisse x sur la densité de courant moyennée sur toute la surface, est homogène. Cette évolution correspond à l'évolution du nombre de Wagner :

$W_a = \frac{S}{L} \left| \frac{d\Delta E_i}{dJ_i} \right|$ qui est inférieur à 1 pour une distribution secondaire et supérieur à 1 pour une distribution primaire.

Un point important, bien connu cependant, mérite d'être souligné : le courant sera très **localisé à l'interface entre la cathode et l'anode**. C'est un phénomène qui contribuera aux effets d'endommagement qui seront décrits sur des systèmes métallurgiques réels.

Par contre si on est dans les conditions où la donnée de sortie de la simulation est une distribution de courant tertiaire, par exemple si on considère le comportement de la cathode sur laquelle on fait l'hypothèse que la réaction cathodique est la réduction de l'oxygène, c'est que l'on aura introduit dans le modèle électrique (résolution de l'équation de Laplace) un couplage avec une loi de transport permettant de calculer en tout point de la surface la concentration en oxygène (en l'occurrence). Dans ce cas on peut aussi résoudre l'équation de Nernst-Planck (introduite au Chapitre 2).

A titre d'exemple, de façon à expliquer ce que représente l'équation de Nernst-Planck, les résultats obtenus par simulation pour une électrode qui serait le siège d'une réaction de réduction de l'oxygène qui dépend donc de la concentration en oxygène dans l'électrolyte (gradient de concentration), sont exposés en Annexe 2. On montre dans cette annexe comment un modèle de diffusion de l'oxygène (équation de Fick) peut être couplé au modèle purement électrique (équation de Laplace) pour obtenir le même résultat.

De façon à couvrir l'ensemble des situations, dans la suite de cette étude seule l'équation de Nernst-Planck sera utilisée, étant entendu que l'équation de Laplace est incluse dans l'équation de Nernst-Planck et suffit parfois à la modélisation des phénomènes de corrosion lorsque la chimie n'intervient pas dans les processus électrochimiques. C'est pourquoi ces études paramétriques sont utiles pour une meilleure compréhension des modèles de corrosion.

1.1.ii Comparaison modèle analytique – modèle numérique pour une distribution primaire

Le modèle analytique choisi est identique à celui présenté dans un article de Wagner de 1951 [55]. Une cathode et une anode de même taille $2a$ sont placées parallèlement à une distance D l'une de l'autre (Figure 27).

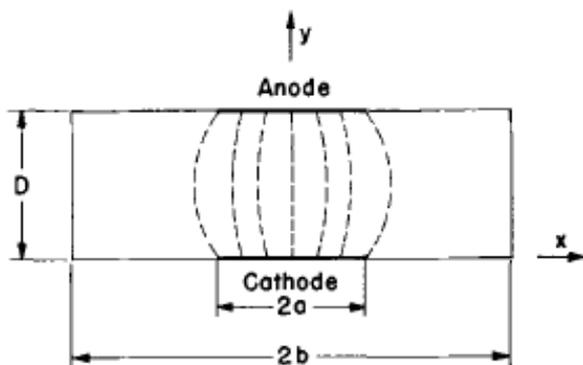


Figure 27 – Lignes de courant entre deux électrodes parallèles [55]

L'hypothèse principale du modèle analytique est qu'une relation linéaire existe entre le potentiel de polarisation des électrodes et la densité de courant. Pour connaître les coefficients de l'équation linéaire, la tangente T à la courbe $E_c=f(J)$ au point P est tracée (Figure 28). Les coefficients suivants sont obtenus par cette méthode :

$$E_c + \Delta E_c \approx E'_c + J \left(\frac{d\Delta E_c}{dj} \right) = E'_c - h_c j \quad (3.5)$$

avec h_c la pente et E'_c l'ordonnée à l'origine de la tangente au point P de la courbe $E_c=f(J)$.

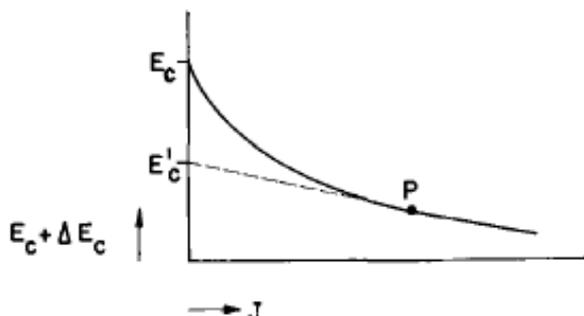


Figure 28 – Courbe de polarisation cathodique sur une électrode seule ($E_c=f(J)$) [55]

Dans les travaux de Wagner [55] le paramètre k_c est défini afin de caractériser la distribution de courant. Ce paramètre est égal au produit de la conductivité de l'électrolyte s par la pente h_c . Le nombre de Wagner est égal à k_c sur la longueur caractéristique du système L . L peut être la distance entre les électrodes D ou bien la longueur des électrodes, soit $2a$.

Seul le premier cas de l'article a été comparé à la simulation numérique :

1^{er} cas : $D \gg a$ et $b \gg a$

La solution pour la distribution de courant à la cathode avec $\eta = x/a$ est donnée par :

$$\frac{J}{J_{av}} = \frac{g_1^*(\mathbf{x})}{\int_0^1 g_1^*(\mathbf{x}) d\mathbf{x}} \quad (3.6)$$

avec

$$g_1^*(\mathbf{x}) \cong \frac{1}{1 + (a/pk_c)[2 - (1+x)\ln(1+x) - (1-x)\ln(1-x)]} \quad (3.7)$$

Cette approximation est valable avec une précision de moins de 3% si $\frac{a}{pk_c} < \frac{1}{2}$ ou $\frac{k_c}{a} > 0.6$

[55].

Deux cas sont étudiés :

-Cas 1 : D=1 mm b=100 μm a=10 μm

-Cas 2 : D=10 mm b=10 mm a=10 μm

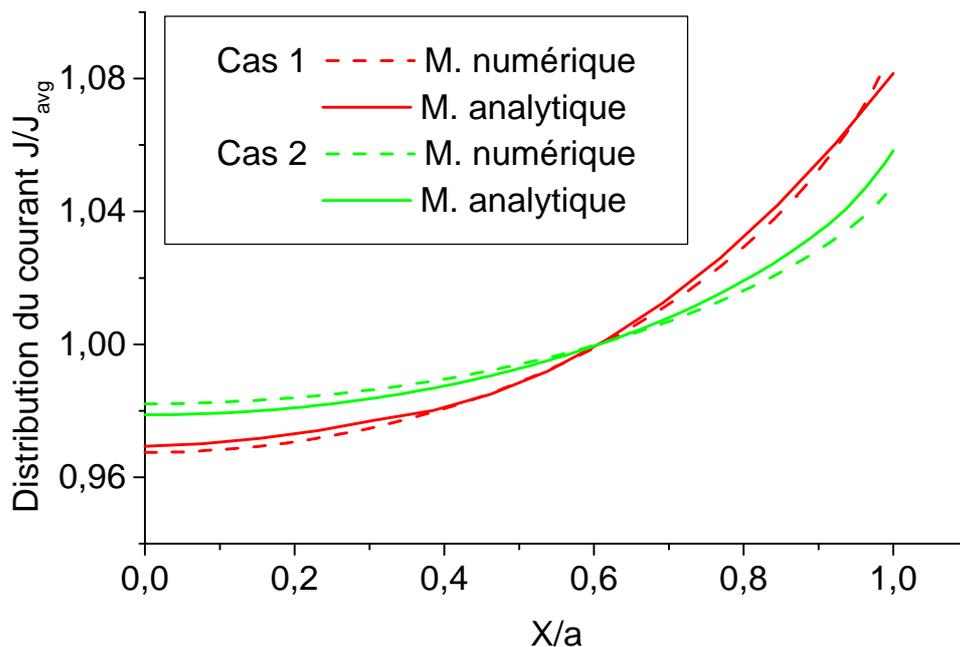


Figure 29 – Distributions de courant calculées avec modèle numérique et modèle analytique

Les résultats sont rassemblés sur la Figure 29. Le calcul de k_c/a pour les deux cas donne bien un résultat supérieur à 0,6, l'approximation du modèle analytique est donc vérifiée. L'écart entre les résultats issus des simulations numériques et analytiques est compris entre 0,2 et 0,3% pour le cas 1 et entre 0,5 et 1% pour le cas 2.

Cet exemple permet de mieux comprendre pourquoi les approches ou simulations numériques sont préférées aux approches analytiques. En effet pour résoudre un modèle analytique même pour un système plutôt simple comme celui-ci, il est nécessaire de faire des approximations pour pouvoir résoudre les équations. C'est pourquoi l'utilisation des outils numériques est privilégiée pour tout type d'applications et en particulier pour les systèmes complexes de corrosion nécessitant la prise en compte de la chimie du système en plus de l'aspect électrique.

I.2. Modèle « Transport et Réaction » utilisant l'équation de Nernst-Planck

Le modèle parfois appelé « Transport et Réaction » est basé sur les lois de conservation de la matière et intègre des processus chimiques et électrochimiques. Dans cette partie, la résolution de l'équation de Nernst-Planck par une méthode de calcul numérique aux éléments finis (FEM en anglais) sera présentée de façon générale sur un cas simple de corrosion bimétallique afin de décrire avec précision les éléments importants de la simulation. La combinaison d'électrodes (voir Figure 30) est choisie pour rester proche du cas métallurgique traité dans cette thèse, mais la description présentée reste valable pour tout type d'électrode composite. Les données d'entrée seront particulièrement détaillées et leur choix sera expliqué. Les variables sont les concentrations des espèces chimiques en solution et le potentiel électrique en solution F exprimé en Volt (voir Annexe 1). Les éléments principaux et récurrents du modèle (maillage, définition des sous-domaines et du transport, définition des conditions aux frontières et des réactions) sont explicités dans cette partie afin de familiariser le lecteur avec le vocabulaire et les techniques de la simulation numérique. Seules les différences avec ce modèle « de base » seront précisées par la suite.

1.2.i Géométrie, maillage

La géométrie utilisée dépend de la symétrie du système étudié. L'intérêt d'avoir une géométrie présentant une ou plusieurs symétries est de pouvoir simplifier la résolution de l'équation de Nernst-Planck. Par exemple pour une géométrie présentant une symétrie axiale comme un précipité isolé de forme circulaire, on choisira une géométrie 2D avec symétrie axiale (Figure 30). Ce type de géométrie est appelé une géométrie disque – anneau.

Le maillage de la géométrie est une étape critique de la simulation. En effet il faut connaître les zones d'intérêt qui correspondent souvent aux zones de gradient de variables (interfaces,

milieux confinés), afin d'optimiser la taille du maillage. La taille des éléments de maillage doit être suffisamment faible et le moins hétérogène possible pour obtenir un résultat réaliste. Cependant, le temps de calcul doit aussi être minimisé, un compromis satisfaisant doit donc être trouvé (exemple de maillage Figure 30).

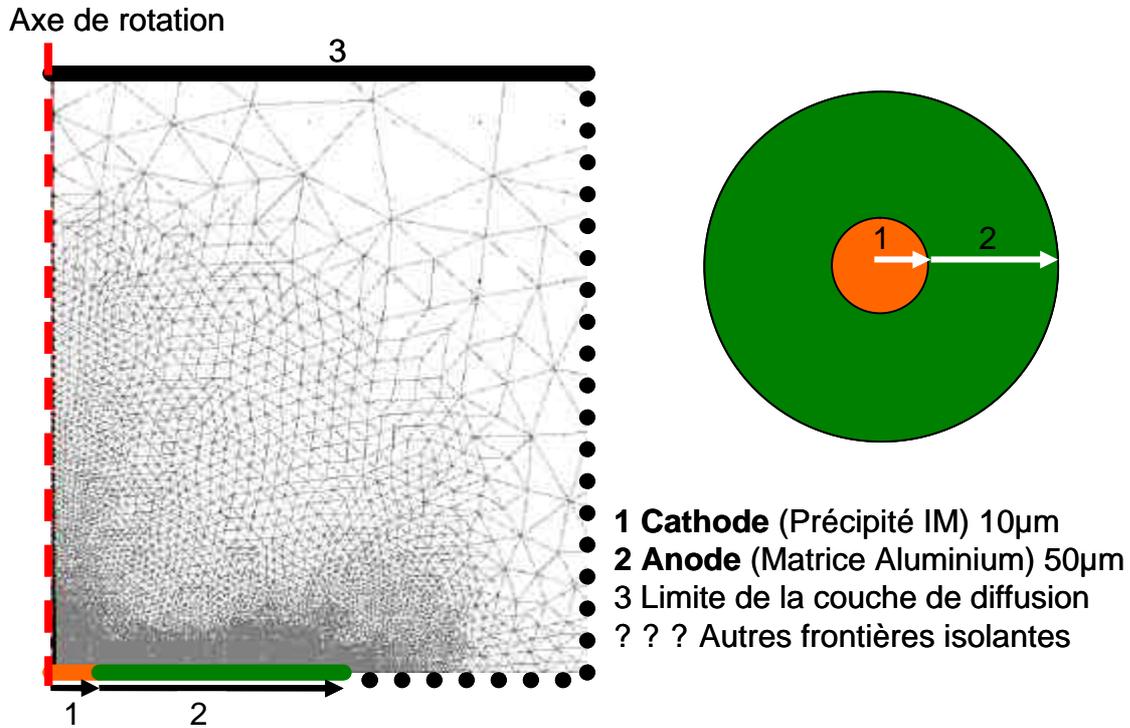


Figure 30 – Géométrie 2D et maillage avec symétrie axiale pour un précipité isolé dans une matrice aluminium (géométrie disque – anneau)

1.2.ii Sous domaine, variables, constantes utilisées

Dans le modèle « Transport et Réaction », on définit les espèces chimiques en solution, qu'elles interviennent ou non dans les processus électrochimiques par leur coefficient de diffusion, leur mobilité et leur charge. La mobilité électrochimique u_i est donnée par la loi de Nernst-Einstein :

$$u_i = \frac{D_i}{RT}$$

Les espèces chimiques récurrentes qui seront utilisées dans toutes les simulations en milieu aéré sont les suivantes : Na^+ et Cl^- pour l'électrolyte support, OH^- et H^+ pour les ions présents dans l'eau et l'oxygène O_2 dissous lorsque le milieu est aéré. Les constantes utilisées pour ces

espèces afin de définir le sous-domaine dans le module Nernst-Planck de COMSOL (nœud « Convection Diffusion et Migration ») sont récapitulées dans le Tableau 4.

Espèces	Coefficient de diffusion D_i (10^{-9} m ² /s)	Concentration initiale C_{i0} (mol/m ³)	Charge z_i
Cl ⁻	2,0	10^2	-1
Na ⁺	1,3	10^2	+1
H ⁺	9,3	10^{-4}	+1
OH ⁻	5,3	10^{-4}	-1
O ₂	2,4	0,26	0

Tableau 4 – Constantes du sous-domaine pour les cinq espèces chimiques de base

1.2.iii Conditions limites aux frontières

Pour résoudre l'équation de Nernst-Planck, il faut définir des conditions aux limites sur les frontières du domaine. Les notations utilisées seront φ pour la variable concernée par la condition aux limites et son flux sera noté j_φ . a et b sont des paramètres du modèle.

Une condition de type **Neumann** correspond à un flux imposé sur la frontière ($j_\varphi = a$ constant). Si ce flux est nul ($j_\varphi = 0$), on parle alors d'une condition de Neumann homogène, aucun flux ne traverse la frontière, elle est donc « isolée ». Pour définir une condition essentielle ou de **Dirichlet**, il faut spécifier la valeur de la variable elle-même. Une condition dite de **Cauchy** ou mixte équivaut à donner une relation linéaire entre le flux et la variable ($j_\varphi + a\varphi = b$ avec a et b constants).

Si les paramètres a et/ou b sont des valeurs constantes fixées ou si elles sont fonction de l'espace et/ou du temps, la condition aux limites est linéaire. Si ces paramètres dépendent de la variable φ ou d'une autre variable du modèle, la condition aux limites est non linéaire. [78]

Il existe plusieurs types de conditions aux frontières pour le modèle « Transport et Réaction » : soit la frontière est isolante c'est-à-dire qu'aucun flux ni aucun courant ne circule à travers cette frontière, soit le flux d'espèces à travers cette frontière est imposé ainsi que le courant, cela permet de simuler le comportement d'une surface métallique non isolante.

Un autre type de frontière très important est la couche de diffusion qui sépare la partie de l'électrolyte où les concentrations sont constantes (« bulk ») et la zone de diffusion des espèces chimiques. Sur cette frontière, on impose donc une condition de type Dirichlet c'est-à-dire des concentrations constantes égales aux concentrations initiales.

1.2.iv Définition des Réactions

Les réactions chimiques sont introduites dans le modèle par le biais du terme source de l'équation de Nernst-Planck (voir Chapitre 2 partie I.2.iii) qui correspond à la vitesse R_i de production/consommation de chaque espèce i . Pour chaque espèce i , une variable globale est créée afin de calculer ce terme de réaction en fonction de la concentration des espèces chimiques et de constantes cinétiques trouvées dans la littérature ou bien choisies arbitrairement. La vitesse de réaction R_j pour chaque réaction j est calculée par la formule suivante pour une réaction du type :

$$\sum_m e_m E_m \left[\frac{k_f}{k_b} \right] \sum_n p_n P_n \quad (3.8)$$

avec E_m les réactifs et P_n les produits de la réaction j , e_m et p_n leurs coefficients stoechiométriques respectifs.

$$R_j = k_f \prod_m [E_m]^{e_m} - k_b \prod_n [P_n]^{p_n} \quad (3.9)$$

Les termes R_i pour chaque espèce i sont ensuite calculés selon la formule suivante avec m_{ij} le coefficient stoechiométrique relatif de l'espèce i dans la réaction j :

$$R_i = \sum_j m_{ij} R_j \quad (3.10)$$

(Voir exemple d'expression dans la partie III.1.i)

1.2.v Courbes de polarisation

Afin de vérifier la validité des données d'entrée, des courbes de polarisation peuvent être tracées pour être comparées à des données expérimentales comme nous le verrons dans les parties II et III de ce chapitre.

Les courbes de polarisation sont tracées en faisant varier le paramètre V_m grâce à un module ajouté au solveur permettant de faire une étude paramétrique. On trace ensuite la moyenne de

la densité de courant sur la surface en fonction de $V_m-\Phi$ pour obtenir une courbe de polarisation (exemples Chapitre 3 parties II.1.ii, II.2.i et III.3).

I.3. Exploitation des données de sortie d'une simulation

Dans cette partie les résultats obtenus par simulation d'un cas de corrosion bimétallique seront analysés afin de déterminer le type d'expériences (voir Chapitre 2) qu'il sera nécessaire de mettre en œuvre pour valider le modèle.

I.3.i Données chimiques

Les concentrations des espèces sont les données les plus facilement accessibles dans les résultats de la simulation. Les mesures de concentration locale qui ont été évoquées dans le Chapitre 2 partie II.2.iv, peuvent être comparées aux profils de concentration simulés calculés à une certaine distance de la surface. Les profils de concentration à l'interface ne sont pas connus expérimentalement, cependant ils peuvent être utilisés pour mieux comprendre ce qui se passe à l'interface métal/solution. Le profil de pH à l'interface est représenté lorsque les mécanismes électrochimiques dépendent du pH et influent donc beaucoup sur sa valeur. Ce profil à l'interface est un bon moyen de comparer les hypothèses des différents modèles comme cela sera fait dans la suite de ce Chapitre dans la partie IV.

I.3.ii Données électrochimiques

Le profil de densité de courant à la surface peut être calculé dans le but de connaître la distribution de la densité de courant à la surface dont dépend directement l'endommagement. De façon à soutenir les mesures de profil d'endommagement (pas toujours simples à réaliser, même avec des sondes optiques ou AFM), des profils de densité de courant à une certaine distance de la surface peuvent aussi être comparés à des mesures SVET. Cependant pour l'aluminium et ses alliages, les mesures SVET sont difficiles à mettre en œuvre car la dissolution de l'aluminium est localisée. Seul le courant global sera donc comparé entre l'expérience et la simulation.

1.3.iii Calcul de l'endommagement

La modélisation en régime stationnaire est possible lorsqu'il n'y a aucun terme qui dépend du temps dans l'équation de Nernst-Planck. En effet il n'est pas utile de connaître l'évolution temporelle du système si un régime permanent est rapidement atteint. Dans la réalité, la corrosion ne peut pas être décrite par une modélisation stationnaire. Cependant pour un système suffisamment simple, elle peut servir de première approche (exemple Chapitre 4 partie I.3.i).

La simulation en régime temporel avec frontières mobiles permet de suivre l'évolution de l'endommagement en temps réel, cependant la mise en œuvre de cette méthode est difficile en raison du maillage qui se déforme au cours de l'évolution de l'endommagement. Un module permettant un remaillage automatique lorsque le maillage devient trop déformé est utilisé afin de réaliser des simulations à temps long.

II. Conditions aux limites de l'IM pour le modèle « Transport et Réaction »

Tout modèle de simulation numérique nécessite de fixer très précisément les conditions aux limites, en particulier dans le cas qui nous intéresse, celles à la surface des deux éléments qui constituent le couple bimétallique. Ces conditions aux limites vont définir quelle sont les cinétiques des réactions mises en jeu respectivement sur l'une et l'autre des électrodes, en l'occurrence celle représentant une phase intermétallique modèle (II) et l'autre représentant la matrice en aluminium qui l'entoure (III).

II.1. Modélisation de la réaction de réduction de l'oxygène sur les IM

Les particules intermétalliques ont généralement un comportement cathodique par rapport à la matrice aluminium à cause de leur composition chimique initiale (phase ?) ou bien après dissolution sélective (phase S) comme vu au Chapitre 1 partie III.2.i. Les réactions cathodiques sur ces particules peuvent être de plusieurs types selon l'électrolyte en contact avec celles-ci. En milieu neutre aéré il s'agit de la réduction de l'oxygène et de la réduction de l'eau pour les potentiels inférieurs à -1 V/ECS. En milieu désaéré et selon le pH, la réduction de l'eau aura lieu préférentiellement en milieu neutre et basique et la réduction du proton en milieu acide.

Le courant cathodique de réduction de l'oxygène sur un métal a été étudié depuis les années 60 grâce à l'étude du comportement électrochimique de métaux en contact avec des couches minces d'électrolyte [79] [80]. Dans un électrolyte d'épaisseur supérieure à la couche de diffusion, la réduction de l'oxygène est contrôlée par le transfert de masse à l'interface. Le courant limite de diffusion de l'oxygène dépend alors de l'épaisseur de la couche de diffusion d et de la concentration en oxygène du bulk $c_{O_2,b}$ [51] :

$$i_{l,O_2} = -n F D_{O_2} \frac{c_{O_2,b}}{d} \quad (3.11)$$

Dans ce cas il est possible de décrire la réduction de l'oxygène par une concentration en oxygène nulle à l'interface métal/solution, et un courant constant égal au courant limite de diffusion (qui n'a pas besoin d'être introduit dans les hypothèses du modèle). En effet le potentiel standard de réduction de l'oxygène est bien supérieur aux potentiels considérés pour la corrosion de l'aluminium (-0,8 à -1,5 V/ECS). On est donc toujours a priori dans une situation de limitation du courant cathodique par la diffusion de l'oxygène (voir exemple en Annexe 2).

Par contre dans le cas d'une couche mince d'électrolyte d'épaisseur inférieure à la couche de diffusion de l'ordre de quelques micromètres, la réduction de l'oxygène est contrôlée par le transfert de charge [81]. C'est pourquoi l'option choisie dans cette étude est d'utiliser une relation du type Butler-Volmer pour décrire la réaction cathodique de réduction de l'oxygène dans la simulation car elle permet de représenter de façon plus complète le contrôle mixte par transfert de masse dans une couche de diffusion normale et le contrôle par transfert de charge pour les faibles couches de diffusion. La relation suivante est choisie, les coefficients présentés ici sont valables pour le fer pur, on suppose qu'ils sont identiques pour le cuivre pur [82].

$$j_{O_2} = -4Fk_{O_2}[O_2]\exp\left(-\frac{Vm - f - E_{O_2}^0}{b_{O_2}}\right) \quad (3.12)$$

Avec $k_{O_2} = 10^{-5} m.s^{-1}$, $F = 96500 C/mol$ et $b_{O_2} = 0,05 V$, $E_{O_2}^0 = 0.16 V$

II.1.i Influence de l'épaisseur d'électrolyte

Sur une électrode isolée, on utilise la relation de Butler-Volmer définie au paragraphe précédent pour modéliser la réduction de l'oxygène. Sur la Figure 31a, on remarque que plus l'épaisseur d'électrolyte augmente (100 μm à 1 mm), plus le pH à l'interface diminue et plus la densité de courant diminue ce qui est cohérent avec l'expression du courant limite de diffusion (équation 3.11). Dans ce cas, le courant cathodique est contrôlé par le transfert de masse. Si on compare maintenant les courbes de polarisation de réduction pour une couche de diffusion d'épaisseur 500 μm et une d'épaisseur 1 μm (Figure 31b), il est clair qu'il y a un changement de régime entre les deux. Lorsque l'épaisseur de la couche de diffusion est très faible (1 μm dans l'exemple choisi) le courant n'est plus contrôlé par transfert de masse mais par transfert de charge. La courbe tracée pour $h = 10 \mu\text{m}$ présente un contrôle mixte. Ce changement de régime peut être modélisé par la relation de Butler-Volmer décrite au paragraphe précédent.

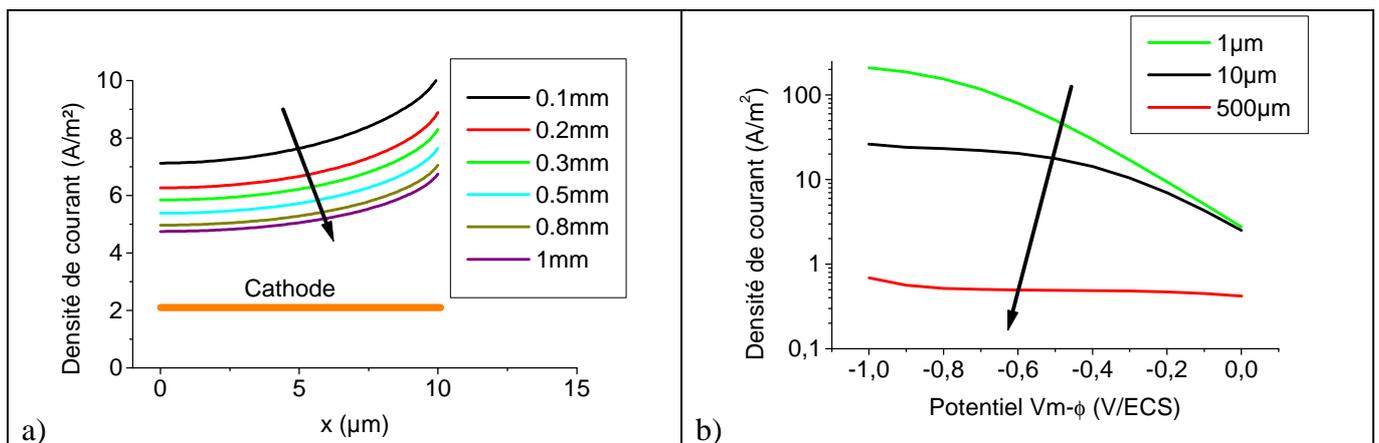


Figure 31 – Influence de l'épaisseur de la couche de diffusion h sur :

- (a) la densité de courant à l'interface
- (b) les courbes de polarisations tracées par simulation avec contrôle par transfert de masse ($h = 500 \mu\text{m}$), par transfert de charge ($h = 1 \mu\text{m}$) ou mixte ($h = 10 \mu\text{m}$)

II.1.ii Comparaison entre expérience électrochimique et simulation de la réaction cathodique

Des essais de microcellule ont été réalisés sur du cuivre pur en milieu aéré et désaéré afin de pouvoir valider le choix de la loi courant – potentiel pour la réduction de l’oxygène. Des courbes de polarisation en milieu NaCl et Na₂SO₄ 0,1 M sont tracées. Les résultats de ces essais sont présentés sur la Figure 32 en traits pleins, seule la partie cathodique est conservée pour la présentation des résultats. Le diamètre du capillaire utilisé est de 25 µm environ.

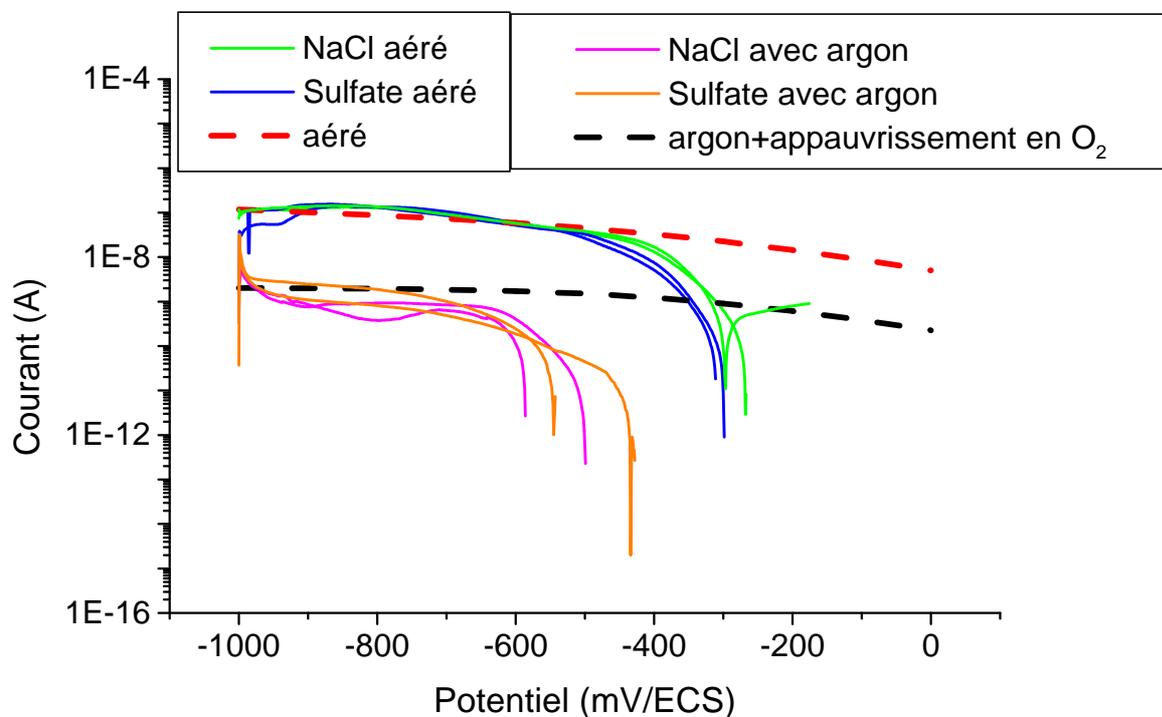


Figure 32 – Courbes de polarisations tracées par microcellule électrochimique capillaire sur du cuivre pur (trait plein) et courbes simulées de réduction de l’oxygène en milieu aéré (pointillés rouges) et désaéré par l’argon avec appauvrissement en oxygène (pointillés noirs)

Pour simuler l’expérience de microcellule, une géométrie 2D avec symétrie axiale a été utilisée (Figure 33). L’influence du dépôt de silicone est prise en compte par la frontière latérale (en bleu sur le schéma) qui représente le silicone. En milieu aéré on impose la même concentration d’oxygène que sur la couche de diffusion sur cette frontière. En milieu désaéré on impose une concentration nulle en oxygène qui permet de représenter l’appauvrissement en oxygène provoqué par le flux d’argon sur le capillaire. A partir de cette géométrie, les

paramètres importants sont : le rayon du capillaire r_c , la hauteur de la couche de diffusion z et l'épaisseur de silicone s .

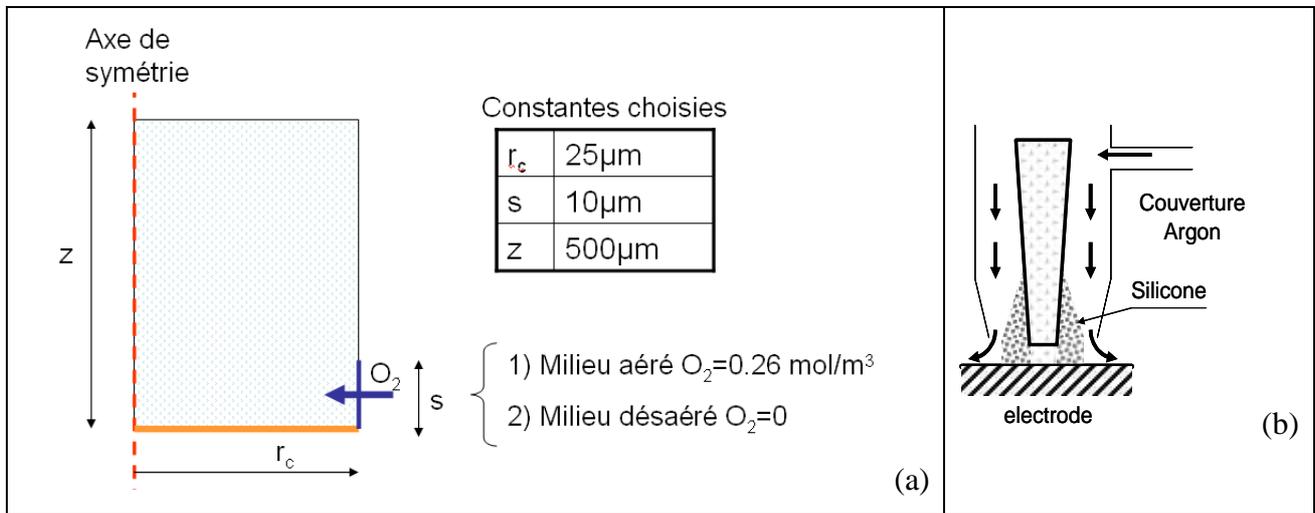


Figure 33 – Schéma montrant (a) la géométrie 2D avec symétrie axiale utilisée pour la simulation de la microcellule et (b) le principe de contrôle de l'aération dans le capillaire

Les paramètres choisis dans la simulation sont $r_c = 25 \mu\text{m}$, $s = 10 \mu\text{m}$ et $z = 500 \mu\text{m}$. La surface concernée de cuivre correspond à 2.10^{-3} mm^2 . Les courbes de polarisation simulées et expérimentales réalisées par microcellule sur du cuivre pur sont représentés sur la Figure 32 .

La simulation permet de différencier le cas en milieu aéré avec un apport latéral d'oxygène et le cas avec un flux latéral d'argon qui provoque un appauvrissement de la solution en oxygène et donc une diminution importante du palier de réduction de l'oxygène d'environ deux ordres de grandeur.

II.2. Autres réactions cathodiques possibles

Les réactions de réduction du proton ou de l'eau sont importantes à prendre en compte pour prévoir la propagation de la corrosion. En effet, si on s'intéresse à la simulation de la corrosion intergranulaire on peut penser que lorsque l'attaque aura atteint une certaine profondeur, l'oxygène ne sera plus présent en quantité suffisante pour alimenter le couplage galvanique si on suppose que la « brique élémentaire » représentée par l'association bimétallique modèle retenue soit représentative de la cellule élémentaire qui pilote le processus de propagation intergranulaire.

II.2.i Réduction de l'eau en milieu neutre/ basique



Cette réaction électrochimique est utilisée en milieu neutre ou alcalin pour des potentiels inférieurs au potentiel standard -1 V/ECS du couple H₂O/H₂.

La loi de Tafel utilisée pour la réduction de l'eau est la suivante :

$$j_{\text{H}_2\text{O}} = -2Fk_{\text{H}_2\text{O}} \exp\left(-\frac{Vm - f - E_{\text{H}_2\text{O}}^0}{b_{\text{H}_2\text{O}}}\right) \quad (3.13)$$

avec $k_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-6} \text{ mol/m}^2/\text{s}$, $E_{\text{H}_2\text{O}}^0 = -1 \text{ V/ECS}$ et $b_{\text{H}_2\text{O}} = 0,1 \text{ V}$

Les coefficients $k_{\text{H}_2\text{O}}$ et $b_{\text{H}_2\text{O}}$ ont été déterminés par le tracé d'une courbe de polarisation sur une électrode de cuivre pur en milieu NaCl 0,1 M avec une vitesse de balayage de 1 mV/s. Figure 34, les courbes de polarisation expérimentales sont comparées avec la courbe tracée par simulation avec la loi définie dans ce paragraphe pour la réduction de l'eau et la loi pour la réduction de l'oxygène définie au paragraphe précédent.

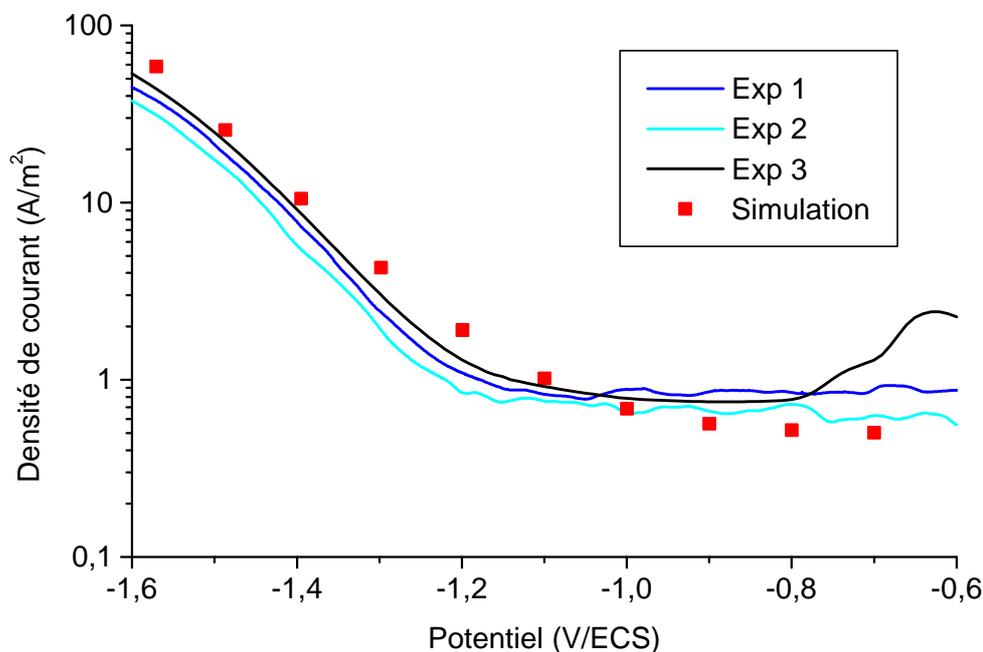


Figure 34 – Courbes de polarisation macroscopiques sur du cuivre pur comparés avec une courbe tracée par simulation numérique

II.2.ii Réduction du proton en milieu acide

Reduction de H^+ : $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$

$$j_{H^+} = -2Fk_{H^+} [H^+] \exp\left(-\frac{Vm - f - E_0^{H^+}}{b_{H^+}}\right) \quad (3.14)$$

avec $k_{H^+} = 10^{-14}$ A.m/mol, $E_{H^+} = -0.24$ V/ECS et $b_{H^+} = 0.05$ V à 25°C

Dans un milieu suffisamment acide cette réaction pourrait avoir lieu et provoquer un dégagement gazeux d'hydrogène comme on peut l'observer dans les zones de dissolution à la surface des alliages d'aluminium.

III. Loi anodique pour la dissolution de l'aluminium

Les conditions aux limites sont définies sur les frontières du domaine dans lequel est résolu en chaque nœud du maillage l'équation de Nernst-planck. Outre les conditions aux limites, il est important de définir pour ce modèle « Transport et Réaction » le devenir des produits issus des réactions choisies comme conditions aux limites. Ceci est d'autant plus important pour la réaction anodique et en particulier pour le cas qui nous intéresse pour lequel on sait que la spéciation des espèces aluminium est relativement complexe.

Aussi afin de définir le terme « Réaction » pour l'électrode en Aluminium (anode), de la manière la plus simple possible, on se base sur des données thermodynamiques dans un premier temps. On suppose que les espèces prédominantes en présence d'ions Al^{3+} à l'équilibre sont $\text{Al}(\text{OH})_3$ et $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ pour des pH allant de 6,5 à 12 selon le diagramme de prédominance (Figure 35) tracé avec le logiciel Hydra Medusa (Royal Institute of Technology of Stockholm (KTH)).

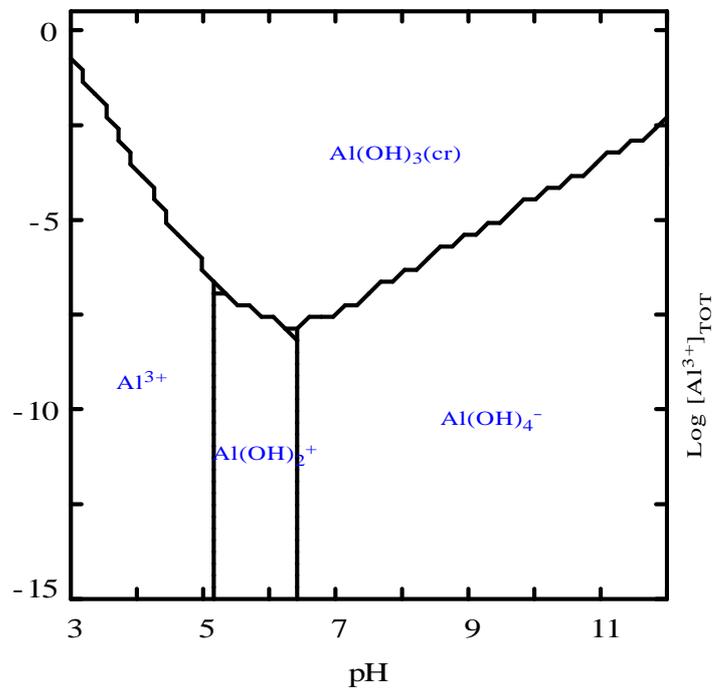


Figure 35 – Diagramme de prédominance des composés de l'aluminium en fonction du pH (source : Hydra-Medusa (Royal Institute of Technology of Stockholm (KTH)))

III.1. Définition des modèles de « Réaction » pour le processus se déroulant à l'anode (aluminium)

Pour simplifier le système au maximum, un premier modèle appelé modèle « AlOH3 » prend en compte uniquement les espèces $\text{Al}(\text{OH})_3$ et $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (Figure 36a). Un modèle comportant plus de composés d'aluminium est décrit sur la Figure 36b. Ce modèle est appelé modèle « Al » pour le différencier du modèle « AlOH3 ».

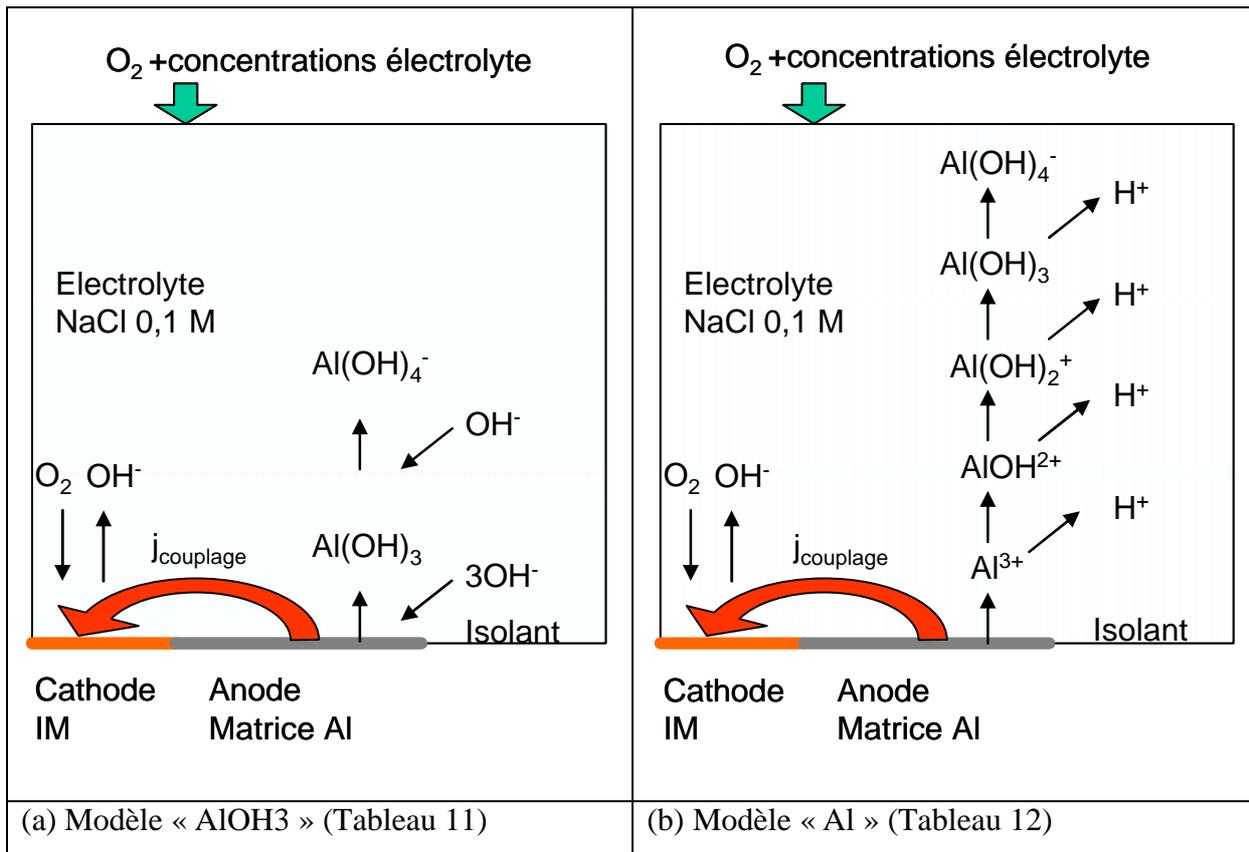


Figure 36 – Réactions de dissolution de l'aluminium du modèle « AlOH3 » et du modèle « Al »

III.1.i Définition du modèle « AlOH3 »

La réaction anodique de dissolution pour le modèle « AlOH3 » est la formation électrochimique de l'hydroxyde d'aluminium solide : $\text{Al} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{e}^-$

Cette réaction est suivie en milieu suffisamment alcalin de la dissolution chimique de ce solide : $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{OH}^- \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_4^-$

La vitesse de réaction d'hydrolyse se calcule de la manière suivante (voir partie I.2.iv Chapitre 3) :

$$R_1 = k_{1f} [\text{Al}(\text{OH})_3] [\text{OH}^-] - k_{1b} [\text{Al}(\text{OH})_4^-]$$

La constante cinétique de formation k_{1f} est choisie arbitrairement et la constante de dissociation k_{1b} est calculée par le produit de la constante d'équilibre d'hydrolyse sur la constante de formation $k_{1b} = K_1 / k_{1f}$ avec $K_1 = 10^{8.2}$ L/mol [83].

Une description complète des coefficients et hypothèses du modèle « AlOH3 » est rappelée dans le Tableau 11 à la fin du chapitre p. 104.

III.1.ii Définition du modèle « Al »

La réaction anodique de dissolution pour le modèle « Al » est la formation électrochimique de l'ion Al^{3+} en solution : $Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^-$

Cette réaction est suivie d'une succession de réactions d'hydrolyse et d'une réaction de précipitation qui est simulée indépendamment des réactions d'hydrolyse.

La réaction de précipitation de $Al(OH)_3$ s'écrit : $Al^{3+} + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_3$

La vitesse de précipitation est calculée par la formule suivante : $R_s = k_s * ([Al^{3+}][OH^-]^3 - K_s)$

Avec k_s la constante cinétique de précipitation arbitraire, choisie de façon à obtenir une précipitation rapide et la constante de précipitation de l'hydroxyde d'aluminium amorphe $K_s = 10^{-31}$ (mol⁴/L⁴)[83].

Réactions chimiques			
Réaction	Constantes		
	Constante d'équilibre K à 25°C [83]	Constante cinétique dans le sens aller k_f	k_b
$H_2O = H^+ + OH^-$	$10^{-8} \text{ mol}^2 \cdot \text{m}^{-6}$	$1 \text{ mol/m}^3/\text{s}$	10^8 b
$Al^{3+} + H_2O \rightarrow AlOH^{2+} + H^+$	$10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$	$4,2 \cdot 10^4 \text{ a}$	$4,4 \cdot 10^6 \text{ b}$
$AlOH^{2+} + H_2O \rightarrow Al(OH)_2^+ + H^+$	$10^{-5.1} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$	$4,2 \cdot 10^4 \text{ a}$	$3,6 \cdot 10^6 \text{ b}$
$Al(OH)_2^+ + H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + H^+$	$10^{-6.8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$	$5,6 \cdot 10^4 \text{ a}$	$2,8 \cdot 10^6 \text{ b}$
$Al(OH)_3 + OH^- = Al(OH)_4^-$	$10^{5.2} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	1 b	$6,3 \cdot 10^{-6} \text{ a}$
$Al^{3+} + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_3$	$10^{-19} (\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})^4$	10^9 c	

Tableau 5 - Réactions chimiques dans le sous domaine et constantes cinétiques pour le modèle « Al » (unités : a = s⁻¹, b = m³.mol⁻¹.s⁻¹, c = m⁹.mol⁻³.s⁻¹)

Il est utile de simuler cette précipitation indépendamment de la réaction d'oxydation si le milieu n'est pas homogène en pH. En effet en cas d'acidification du milieu lors de la propagation de la corrosion en milieu confiné, les ions Al^{3+} seront présents. Les méthodes et

résultats de la simulation de la précipitation seront détaillés dans la partie IV du Chapitre 4. Pour les premières simulations, un coefficient de diffusion plus faible sera utilisé pour représenter le précipité $\text{Al}(\text{OH})_3$ afin de se rapprocher du cas réel qui correspond à un coefficient de diffusion nul car un précipité est une espèce immobile dans une phase liquide.

Toutes les constantes utilisées pour les réactions chimiques homogènes et la réaction de précipitation sont rassemblées dans le Tableau 5 ci-dessus. Les valeurs des constantes cinétiques des réactions d'hydrolyse sont issues du programme européen SICOM (Simulation Corrosion Management) [29].

Une description complète des coefficients et hypothèses du modèle « Al » est rappelée dans le Tableau 12 à la fin du chapitre p.105.

III.1.iii Vitesse de dissolution de l'aluminium

En tant que métal passif, l'aluminium se corrode à des vitesses faibles pour des pH compris entre 4 et 8, et de façon très localisée (c'est-à-dire sans changement de masse important). Pryor et Keir ont montré que la vitesse de dissolution de l'aluminium dépendait du pH (Figure 3).

III.2. Détermination de la loi de dissolution pour le processus se déroulant à l'anode (aluminium)

III.2.i Loi de Tafel indépendante du pH

La loi de dissolution de l'aluminium a été choisie dans un premier temps comme une loi de Tafel ne dépendant que du potentiel électrique en surface ($V_m - f$). Les coefficients de la loi ont été choisis par rapport à une courbe de polarisation sur l'aluminium obtenue en milieu neutre (Figure 37a). La solution mathématique donne des pentes cathodiques et anodiques égales semblables à celles obtenues pour un couple rapide d'oxydo-réduction.

$$ja = i_0 \left(\exp\left(\frac{Vm - \Phi - E_0^{Al}}{b_a}\right) - \exp\left(-\frac{Vm - \Phi - E_0^{Al}}{b_c}\right) \right) \text{ avec } \begin{matrix} i_0 = 0.1 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2} \\ E_0^{Al} = -1.38 \text{ V} / \text{ECS} \\ b_a = b_c = 0.3 \text{ V} \end{matrix} \quad (3.15)$$

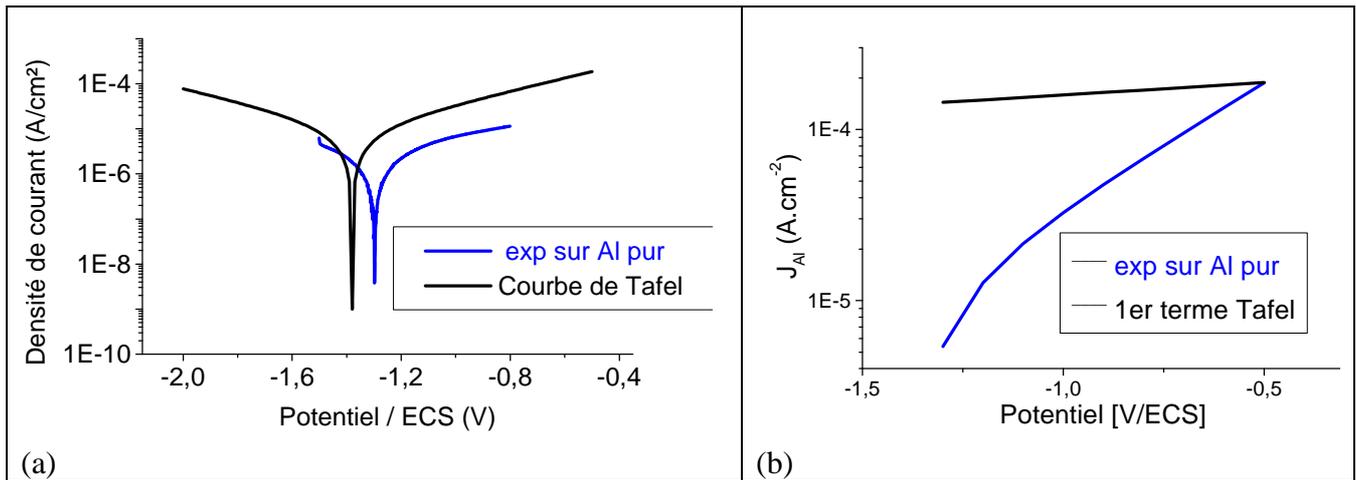


Figure 37 – Courbes de polarisation sur l'aluminium pur en milieu NaCl 0,1 M

(a) comparaison entre courbe expérimentale en milieu neutre et modélisation de Tafel (relation comparée à la courbe de Tafel selon l'équation (3.15))

(b) comparaison entre branche anodique expérimentale et celle obtenue par l'équation (3.16)

Par contre, seul le premier terme de l'expression (partie anodique) :

$$j_a = i_0 \exp\left(\frac{Vm - \Phi - E_0^{Al}}{b_a}\right) \quad (3.16)$$

a été effectivement utilisé pour les simulations ce qui donne un courant anodique presque constant égal à environ 1 A/m² (Figure 37 b).

Il s'agit d'une donnée d'entrée choisie dans un premier temps car on ne dispose pas de loi comportementale pour la dissolution de l'aluminium dans la littérature.

III.2.ii Calcul des coefficients de la loi de dissolution de l'aluminium

Les travaux d'Armstrong [84] ont permis de mettre en évidence expérimentalement que la partie anodique de la loi de dissolution de l'aluminium dépendait du pH en milieu alcalin. En effet sur la Figure 38, on constate que lorsque le pH augmente le courant anodique mesuré sur l'aluminium augmente.

Les conditions de l'expérience présentée dans l'article sont les suivantes : une électrode tournante en aluminium pur (99.999%) subit une abrasion mécanique continue dans un milieu désaéré et ne contenant pas d'ions chlorures. Une contre électrode en platine et une électrode de référence à goutte de mercure sont utilisées pour mesurer le courant sur l'électrode tournante d'aluminium. Des courbes de polarisation en milieu tampon de différents pH sont

réalisées sur ce système avec une vitesse de balayage lente de 10 mV/min. Le résultat est présenté sur la Figure 38.

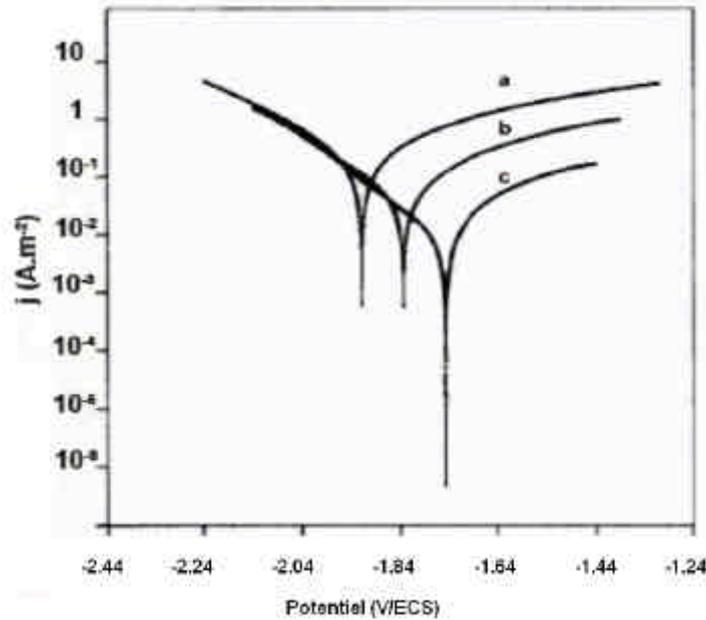


Figure 38 – Courbes de polarisation réalisée sur électrode tournante d'aluminium avec abrasion dans des milieux tampons et désaérés à pH = 11 (a), 10 (b) et 9 (c) [84]

Ces courbes de polarisation peuvent être simulées numériquement par des lois de type Butler-Volmer pour la réduction de l'eau et l'oxydation de l'aluminium et le modèle « AlOH₃ » sera utilisé avec une loi de dissolution pour l'aluminium (équation 3.17) qui dépend de la concentration en ions OH⁻ afin de prendre en compte la dépendance au pH observée sur les courbes de la Figure 38. La loi de réduction utilisée correspond à la réduction de l'eau dont l'expression a été donnée dans la partie II.2.i de ce chapitre (équation 3.18).

$$ja = i_0 [OH^-] \exp\left(\frac{Vm - \Phi - E_0^{Al}}{b_a}\right) \quad (3.17)$$

$$\text{et } j_{H_2O} = -2Fk_{H_2O} \exp\left(-\frac{Vm - f - E_0^{H_2O}}{b_{H_2O}}\right) \quad (3.18)$$

	b_a (V)	i_0 (A.m.mol ⁻¹)	b_{H_2O} (V)	k_{H_2O} (m.s ⁻¹)
Valeurs calculées	0,095	84,6	0,08	$9,52 \cdot 10^{-12}$
Valeurs précédentes	0,3	0,1	0,05	10^{-5}

Tableau 6 - Résultats des calculs des coefficients des lois de Butler Volmer (voir Annexe 3 pour les calculs)

Les coefficients des lois de réduction et de dissolution k_{H_2O} , b_{H_2O} , i_0 et b_a ont été fixés afin de reproduire les résultats expérimentaux d'Armstrong. Le détail des calculs se trouve en Annexe 3 et les résultats sont donnés dans le Tableau 6 ci-dessus.

III.3. Test de la loi de dissolution de l'aluminium fonction du pH

La pertinence du choix de la loi de dissolution fonction du pH définie dans la partie précédente a été testée par le biais d'une simulation 1D comparée à des résultats expérimentaux issus soit de la littérature (travaux Armstrong – Figure 38) ou d'essais réalisés au laboratoire sur aluminium pur en milieu sulfate 0,1 M (Figure 40) et en milieu NaCl 0,1 M (Figure 41).

III.3.i Comparaison entre les résultats obtenus par Armstrong et la simulation

Pour des raisons de symétrie, une géométrie 1D est utilisée afin de simplifier le système, le modèle « AlOH3 » est utilisé avec la réduction de l'eau (option C2 dans le Tableau 11) pour la simulation en milieu désaéré et la loi anodique (option A1) dont les coefficients ont été calculés dans la partie précédente. Pour la simulation en milieu aéré seule la réduction de l'oxygène est à ajouter.

Les conditions expérimentales de convection peuvent être reproduites par la simulation par le calcul de l'épaisseur de la couche de diffusion en régime de convection forcée. L'épaisseur de la couche de diffusion est calculée par l'équation de Levich pour l'électrode tournante :

$$\delta = 1,61 * D_{(OH^-)}^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2} \quad (3.19)$$

avec :

ν , la viscosité cinématique $\nu = 0,01 \text{ cm}^2/\text{s} = 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ (eau)

ω , la vitesse de rotation en rad/s, $\omega = 100 \text{ rad/s}$

D , le coefficient de diffusion de l'espèce concernée, en l'occurrence $D_{(OH^-)} = 5,3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$

Avec les paramètres choisis, on obtient pour la géométrie considérée dans le modèle, la valeur de 28 μm pour δ . Le résultat de la comparaison entre les courbes expérimentales obtenues par

Armstrong et la simulation est présenté sur la Figure 39. La courbe à pH = 11 semble présenter un contrôle par transfert de charge contrairement aux autres pH. L'écart entre modèle et expérience est faible à pH = 9 et pH = 10 et la simulation surestime le courant à pH = 11.

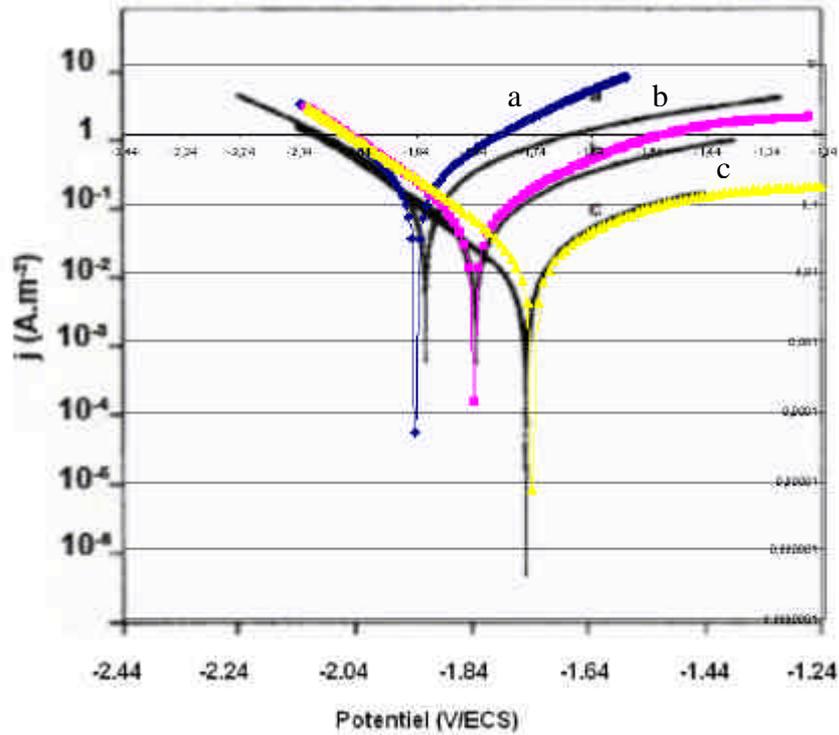


Figure 39 – Comparaison entre les courbes de l'article d'Armstrong et les courbes obtenues par simulation 1D à pH = 11 (a bleu), pH = 10 (b rose) et pH = 9 (c jaune) [84]

III.3.ii Comparaison entre les résultats obtenus par une expérience réalisée avec la cellule de Lewis et la simulation

Les matériaux utilisés pour tracer les courbes sont des feuilles d'aluminium d'épaisseur 100 μm placées dans une cellule électrolytique avec agitation de type cellule de Lewis (schéma en Annexe 4). Afin de calculer l'épaisseur de la couche de diffusion dans les conditions d'agitation, des courbes de polarisation à différentes vitesses ont été réalisées en milieu NaCl 0,1 M contenant des hexacyanoferrates III et II. Les résultats de ces courbes ont permis de déterminer que l'épaisseur de la couche de diffusion pour une vitesse de 600 rpm était de 15 μm (voir Annexe 4).

Figure 40 et Figure 41, les courbes de polarisation simulées pour différents pH avec cette valeur de la couche de diffusion sont comparées aux parties anodiques des courbes expérimentales. Pour des pH compris entre 10 et 11, la courbe simulée présente une bonne approximation par rapport à l'expérience. Pour des pH plus élevés (pH = 12) ou plus faibles (pH = 9) les courbes expérimentales et simulées ne correspondent pas tout à fait, probablement pour des raisons de stabilité de pH pour la solution à pH = 9 car on n'utilise pas de milieux tampons. Le courant simulé est surestimé par rapport à l'expérience, pour les courbes tracées à pH = 12.

La mesure de dissolution de l'aluminium par microbalance à quartz a été réalisée sur des échantillons d'aluminium déposé par PVD sur un cristal de quartz (électrode en or). Cependant, des problèmes de dissolution localisée du dépôt d'aluminium n'ont pas permis d'obtenir un résultat exploitable dans la simulation (les résultats et interprétation seront néanmoins présentés en Annexe 5).

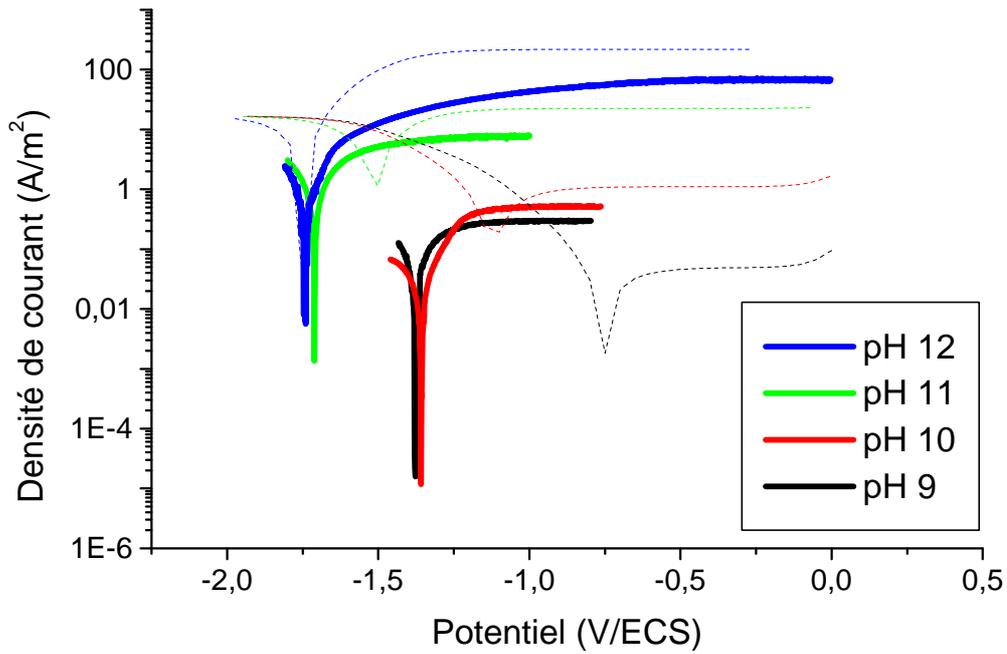


Figure 40 – Courbes de polarisation sur aluminium pur en milieu sulfate 0,1 M à différents pH (expérience en traits pleins, simulation en pointillés)

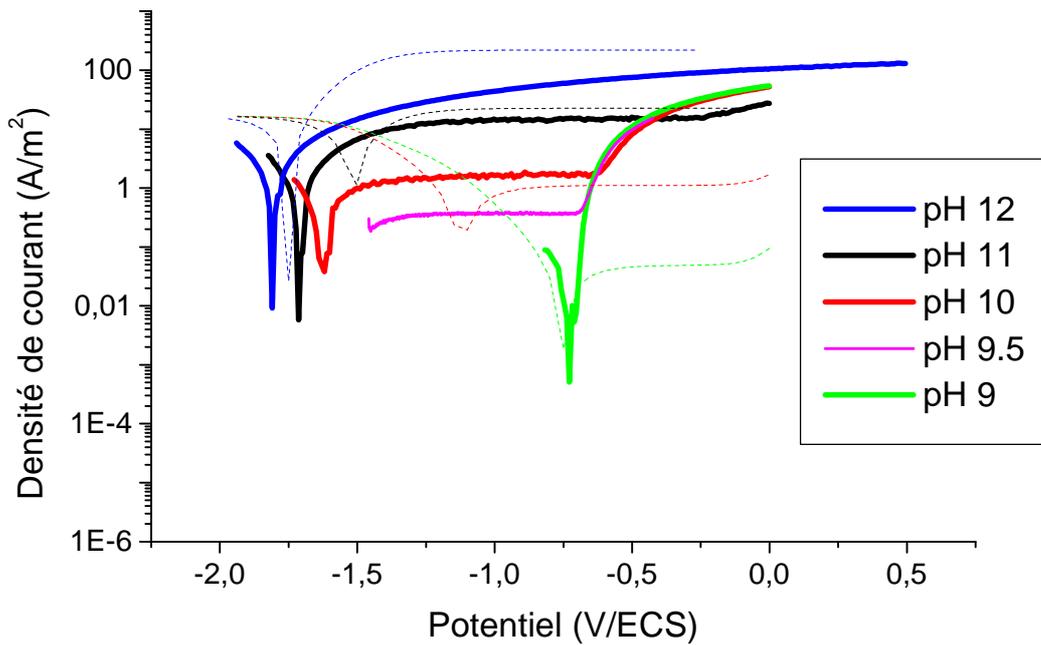


Figure 41 – Courbes de polarisation sur aluminium pur en milieu NaCl 0,1 M à différents pH (expérience en traits pleins, simulation en pointillés)

IV. Etude paramétrique

Le modèle « Transport et Réaction » a été testé à travers une étude paramétrique en faisant varier les paramètres importants du système : la conductivité de la solution, la taille des électrodes et l'épaisseur de la couche de diffusion.

Ces comparaisons ont pour but d'une part de tester le modèle en fonction de certains paramètres initiaux (conductivité) et de valider le choix des lois décrivant les conditions aux limites pour, en particulier, l'anode (matrice en aluminium dans l'exemple choisi). Dans un premier temps, une loi anodique indépendante du pH est utilisée et puis on montre en quoi les résultats de simulation semblent plus réalistes si la loi de dissolution est fonction du pH (voir Tableau 11 option A1 p. 104).

IV.1. Test du modèle « Transport et Réaction » avec la loi de dissolution de la matrice en aluminium indépendante du pH

Les éléments constituant le modèle qui est éprouvé dans cette partie sont détaillés dans le Tableau 11. La loi anodique utilisée est notée option A2 dans le Tableau 11 et correspond à une loi de Tafel indépendante du pH. La réduction sur la cathode est la réduction de l'oxygène uniquement.

Afin d'étudier l'influence de certains paramètres physiques fixés initialement dans le modèle sur le couplage électrique et sur le couplage chimique, on compare les profils de densité de courant et le pH à la surface des électrodes.

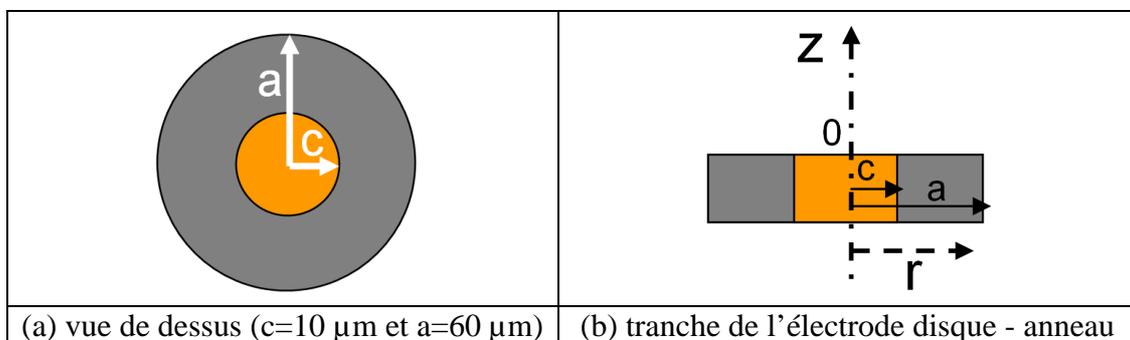


Figure 42 – Géométrie de l'électrode de type disque – anneau (IM en orange et la matrice aluminium en gris) : (a) vue du dessus et (b) tranche

La géométrie 2D avec symétrie axiale utilisée pour toutes les simulations est représentative du problème de corrosion bimétallique qui est au cœur de ce travail de thèse. L'assemblage (anode-cathode) schématisé Figure 42 est censé représenter une maille élémentaire d'une microstructure théorique telle qu'on l'a décrite au Chapitre 2.

IV.1.i Influence de la conductivité de l'électrolyte

La conductivité n'est pas une donnée d'entrée dans le module Nernst-Planck, pour la faire varier il faut agir sur la concentration des espèces chimiques en solution et plus particulièrement la concentration en électrolyte support. La densité de courant anodique varie très faiblement en fonction de la conductivité (Figure 43).

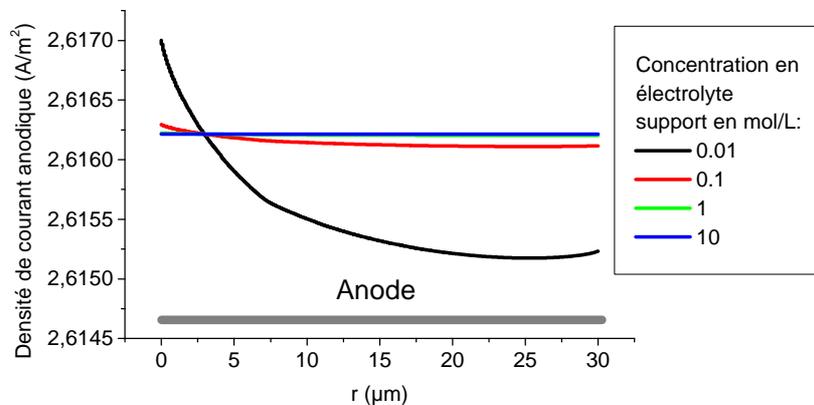


Figure 43 – Profil de densité de courant anodique à la surface de l'anneau

IV.1.ii Influence de l'épaisseur de la couche de diffusion

L'épaisseur de la couche de diffusion influence à la fois le profil de pH et le profil de densité de courant à la surface de l'électrode. En effet plus cette épaisseur augmente, plus l'alcalinisation s'étend sur l'anode et plus la densité de courant sur la cathode est répartie de façon hétérogène comme on peut le voir sur la Figure 44. Cependant à partir d'une épaisseur de couche de diffusion de 100 µm, la variation de pH ou de densité de courant devient très faible.

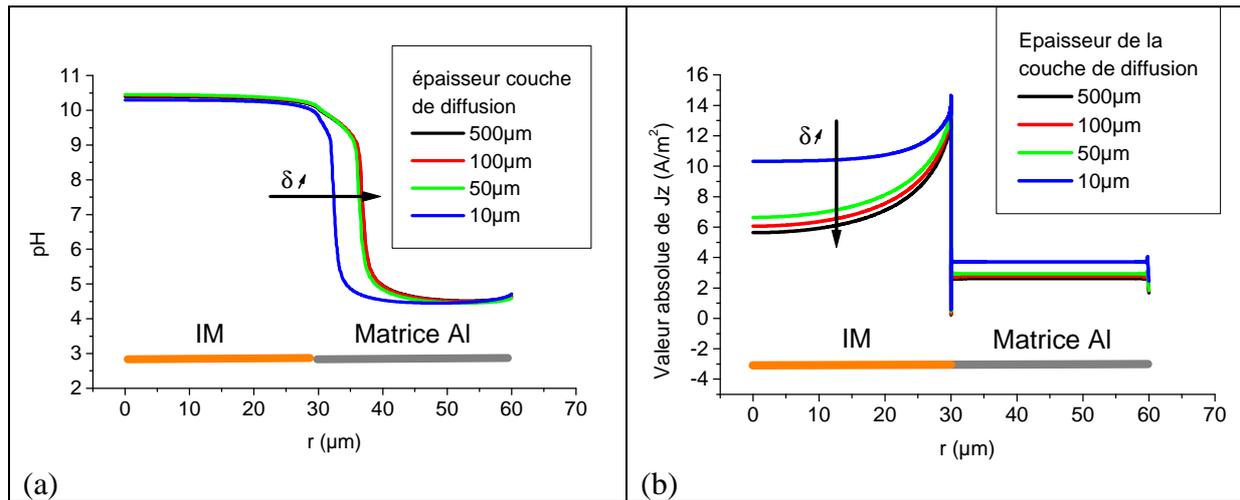


Figure 44 – Influence de l'épaisseur de la couche de diffusion imposée pour une électrode de géométrie disque - anneau ($c = 30 \mu\text{m}$ $a = 60 \mu\text{m}$) sur :

(a) le profil de pH

(b) le profil de la densité de courant normale à la surface du métal en valeur absolue

IV.1.iii Influence de la géométrie de la cellule de corrosion bimétallique

L'influence des paramètres géométriques des électrodes constituant la cellule de corrosion bimétallique (Figure 45) a été étudiée pour une géométrie 2D axisymétrique en faisant varier les rayons de la cathode (c) et de l'anode (a).

Rayon cathode c (μm)	10	20	30	40	50
Rayon anode a (μm)	60	60	60	60	60
Rapport surface $c^2/(a^2 - c^2)$	0,03	0,13	0,33	0,80	2,27

Tableau 7 - Paramètres géométriques choisis pour l'électrode disque - anneau

Plus le rayon de la cathode augmente par rapport à celui de l'anode, plus la zone de pH alcalin sur la matrice est restreinte (Figure 45a). Ceci s'explique par le fait que la loi anodique ne dépend pas du pH. Les ions OH^- diffusent donc plus loin que l'interface. En ce qui concerne le courant, plus le rapport surface cathodique sur surface anodique ($c^2/(a^2 - c^2)$) augmente plus le courant s'homogénéise sur la cathode et plus le courant anodique augmente (Figure 45b). Lorsque le rapport de surface devient plus grand que 1 pour un rayon de cathode égal à $50 \mu\text{m}$ (Tableau 7), la densité de courant anodique locale devient supérieure à la densité de courant cathodique locale.

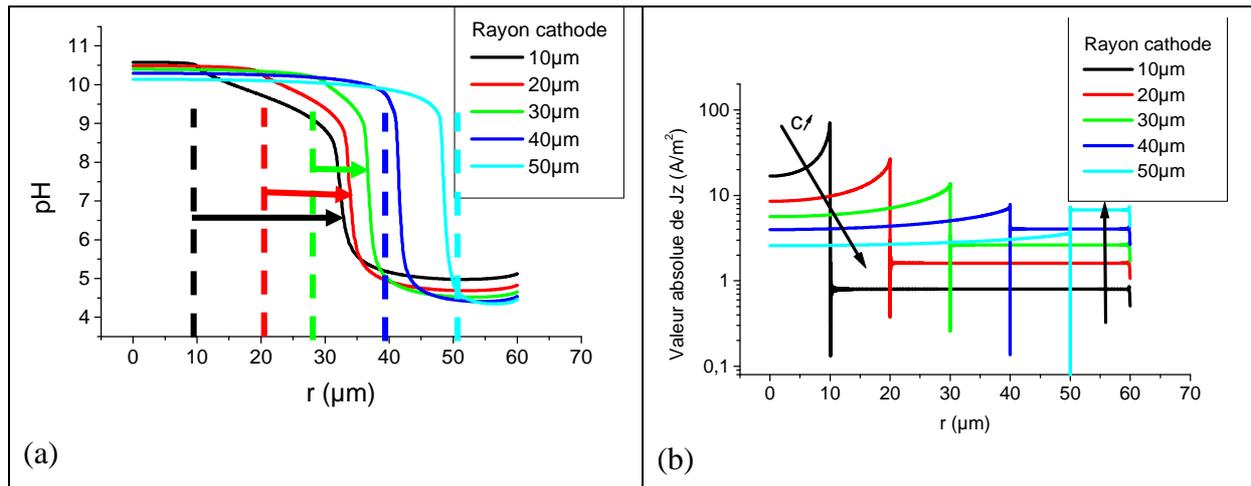


Figure 45 – Influence de la géométrie de l'électrode bimétallique pour une électrode de géométrie disque - anneau ($c = 10, 20, 30, 40, 50 \mu\text{m}$ $a = 60 \mu\text{m}$) sur :

- (a) le profil de pH (en pointillés l'interface IM - matrice Al)
- (b) le profil de la densité de courant normale à la surface du métal (en valeur absolue)

Le Tableau 8 ci-dessous résume les effets des paramètres géométriques et de la conductivité sur le couplage galvanique.

Paramètres	Distribution de la densité de courant	pH
Conductivité ?	? faible	? faible
Epaisseur de la couche de diffusion ?	?	?
Taille de la cathode ?	?	?

Tableau 8 - Bilan des effets de l'influence des paramètres sur le pH et la densité de courant à la surface pour la loi de Tafel sans dépendance au pH

Signification des flèches :

- ? vers une égalisation des courants ou du pH
- ? augmentation des gradients en courant ou de pH
- ? ? position par rapport à l'interface géométrique de la localisation de la transition pH basique vers pH acide

On remarque que les paramètres géométriques affectent la localisation de la transition du pH, qui passe de basique à l'aplomb de la surface cathodique à acide sur la surface périphérique (anode), sans que les valeurs maximale et minimale soient modifiées.

Par contre, on trouve un profil correspondant à une distribution primaire pour le courant anodique.

IV.2. Test du modèle « Transport et Réaction » avec la loi de dissolution de la matrice en aluminium fonction du pH

Afin d'évaluer l'effet d'une dépendance au pH de la loi anodique, une loi fonction du pH a été testée par comparaison avec la loi de Tafel, en gardant les mêmes coefficients et en

multipliant l'expression de Tafel par $\frac{[OH^-]}{[OH^-]_0}$, $[OH^-]_0$ étant la concentration initiale en solution (option A3 du Tableau 11).

IV.2.i Influence de l'épaisseur de la couche de diffusion

La taille de la couche de diffusion a une influence sur le résultat de la simulation en dessous d'un certain seuil. En effet à partir de 100 μm les profils de densité de courant et de pH sont quasiment superposés comme nous l'avons vu pour la loi de Tafel. Plus l'épaisseur de la couche de diffusion diminue, plus la densité de courant est hétérogène à la surface de l'anode et plus le gradient de pH diminue.

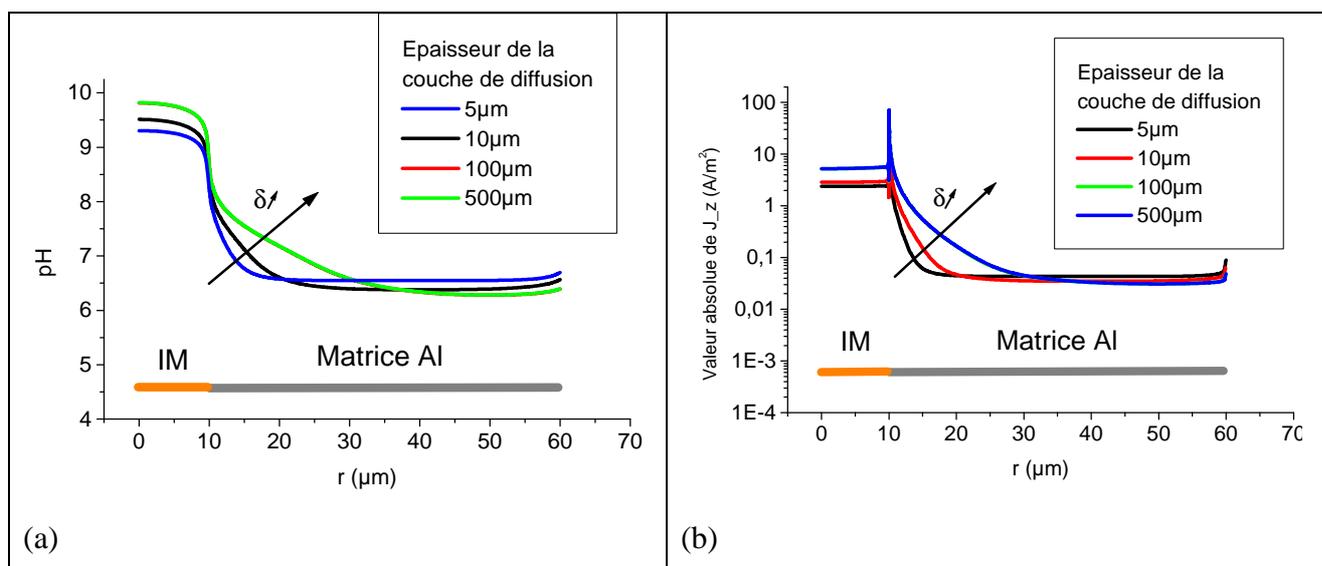


Figure 46 – Influence de l'épaisseur de la couche de diffusion imposée pour une électrode de géométrie disque - anneau ($c = 10 \mu\text{m}$ $a = 60 \mu\text{m}$) sur :

(a) le profil de pH

(b) le profil de la densité de courant normale à la surface du métal (en valeur absolue)

IV.2.ii Influence de la géométrie de la cellule de corrosion bimétallique

Tout comme au paragraphe IV.1.iii l'influence des paramètres géométriques des électrodes constituant la cellule de corrosion bimétallique (Figure 47 et Figure 48) a été étudiée.

Rayon cathode c(μm)	1	5	10	20	30	40	50	10	10	10
Rayon anode a(μm)	60	60	60	60	60	60	60	40	100	200
Rapport surface $c^2/(a^2-c^2)$	3.10^{-4}	0.007	0,03	0.125	0,33	0.8	2,27	0,07	0,01	0,003

Tableau 9 - Paramètres géométriques choisis pour l'électrode disque - anneau

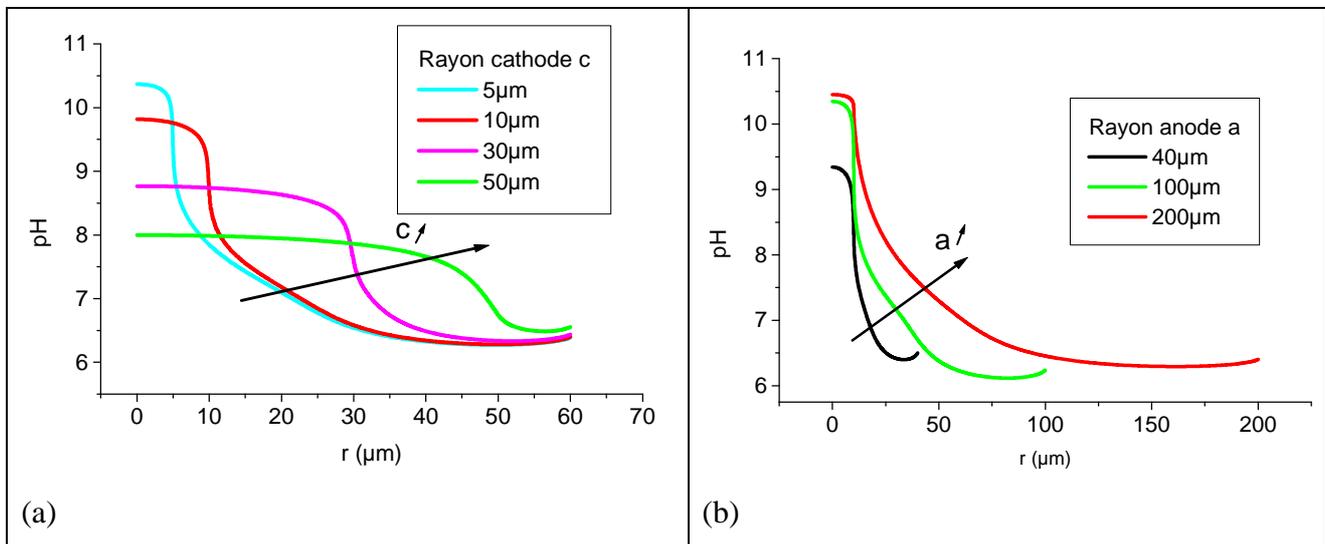


Figure 47 – Influence des dimensions relatives de la cellule bimétallique sur la variation du pH à la surface de l'ensemble de l'électrode de géométrie disque - anneau en fonction de :

(a) la taille de la cathode (c = 5, 10, 30, 50 μm ; a = 60 μm)

(b) la taille de l'anode (c = 10 μm ; a = 40, 100, 200 μm)

Tout d'abord, comme le montrent les valeurs dans le tableau, les rayons de la cathode et de l'anode ont été modifiés successivement.

Plus le rayon de la cathode est grand, plus le pH diminue, et plus la densité de courant à la surface diminue (Figure 47a et Figure 48a). Cette influence de la taille de la cathode est très logique, en effet la surface cathodique augmente par rapport à la surface anodique, c'est pourquoi le courant cathodique diminue et comme le pH dépend de la réaction cathodique, il diminue aussi.

Quand seul le rayon de l'anode augmente, l'effet est inverse, la densité de courant devient plus hétérogène et le pH augmente à la cathode. Le rapport des surfaces cathodique sur

anodique est donc un paramètre important du modèle qui va déterminer l'intensité du couplage à la fois chimique et galvanique car les deux sont liés dans ce modèle.

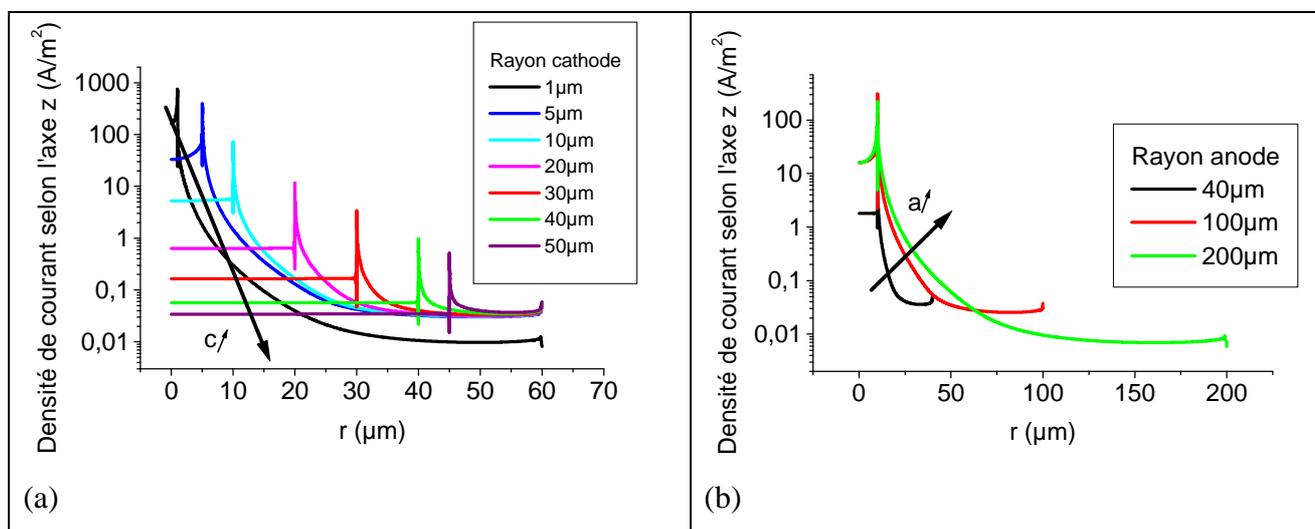


Figure 48 – Influence des dimensions relatives de la cellule bimétallique sur la densité de courant normale en valeur absolue à la surface en fonction de :

(a) la taille de la cathode ($c = 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50 \mu\text{m}$; $a = 60 \mu\text{m}$)

(b) la taille de l'anode ($c = 10 \mu\text{m}$; $a = 40, 100, 200 \mu\text{m}$)

Les résultats de l'influence des paramètres étudiés sur le pH et la distribution de courant sont résumés dans le Tableau 10.

Paramètres	Distribution de la densité de courant	pH
Conductivité ?	? faible	? faible
Epaisseur de la couche de diffusion ?	?	?
Taille de la cathode ?	?	?
Taille de l'anode ?	?	?

Tableau 10 - Bilan des effets de l'influence des paramètres sur le pH et la densité de courant à la surface

Signification des flèches :

? Vers une égalisation des courants ou du pH

? Augmentation des gradients en courant ou de pH

En comparant ces tendances à celles résumées dans le Tableau 8, l'influence des paramètres géométriques sur les résultats de la simulation du couplage IM/Matrice est différente selon la

loi de dissolution choisie. On remarque que l'influence de la loi fonction du pH n'est sensible que pour les profils de pH lorsque l'on modifie l'épaisseur de la couche de diffusion ou le rapport de surface.

IV.3. Test du modèle « Transport et Réaction » selon le choix des réactions pour la dissolution de l'aluminium

Ce paragraphe aborde plus spécifiquement l'aspect « Réaction » du modèle. Comme la stabilité des complexes d'aluminium dépend du pH du milieu et que l'on a vu dans les paragraphes précédents toute l'importance de l'effet du pH, on se devait de tester le modèle pour différents schémas réactionnels décrivant la dissolution à l'anode (matrice aluminium).

De façon à évaluer effectivement les différences entre les données de sortie du modèle selon que l'on choisisse de décrire la réaction d'oxydation par une équation bilan (Figure 36a) ou en faisant intervenir différents intermédiaires réactionnels en phase homogène (espèces aqueuses) et avec précipitation (Figure 36b), les profils de pH et de densité de courant normale à la surface seront tracés pour chaque schéma réactionnel.

Les données de sortie obtenues pour le modèle « Al » comportant toutes les étapes d'hydrolyse de l'ion Al^{3+} sont comparées à celles du modèle « $AlOH_3$ » afin de déterminer si la différence entre ces deux modèles est significative ou non pour le cas considéré. Un même potentiel est imposé (-0,8 V/ECS) dans les deux simulations afin de pouvoir les comparer de façon plus rigoureuse. En effet le potentiel de couplage est très variable en fonction des conditions choisies, c'est pourquoi le choix est fait de travailler en potentiel imposé.

De la même façon que précédemment (paragraphes IV.1 et IV.2), on compare les profils de pH et de densité de courant à la surface en conservant par ailleurs les mêmes paramètres géométriques (Figure 49). Les profils de densité de courant (Figure 49b) sont très proches sauf à l'extrémité de l'anneau (matrice aluminium) qui n'est pas une partie importante du système car c'est l'interface disque - anneau (IM/matrice aluminium) qui représente la zone critique et non la périphérie. Si on examine plus en détail les profils de pH, on remarque qu'avec le modèle « Al » le pH est plus acide sur l'anneau (matrice aluminium) et présente un minimum à l'interface disque - anneau (IM/matrice aluminium). Par ailleurs le pH sur le disque (IM) est quasiment identique avec les deux modèles.

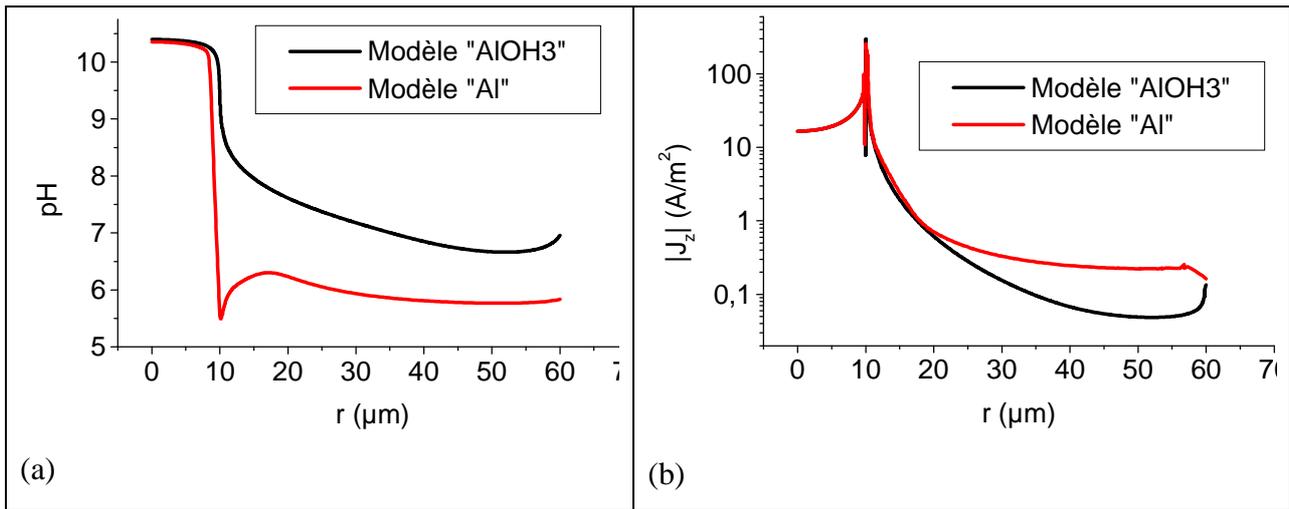


Figure 49 – Influence de la nature des espèces considérées dans le modèle sur le pH à la surface (a) et sur la valeur absolue de la densité de courant normale à la surface (b)

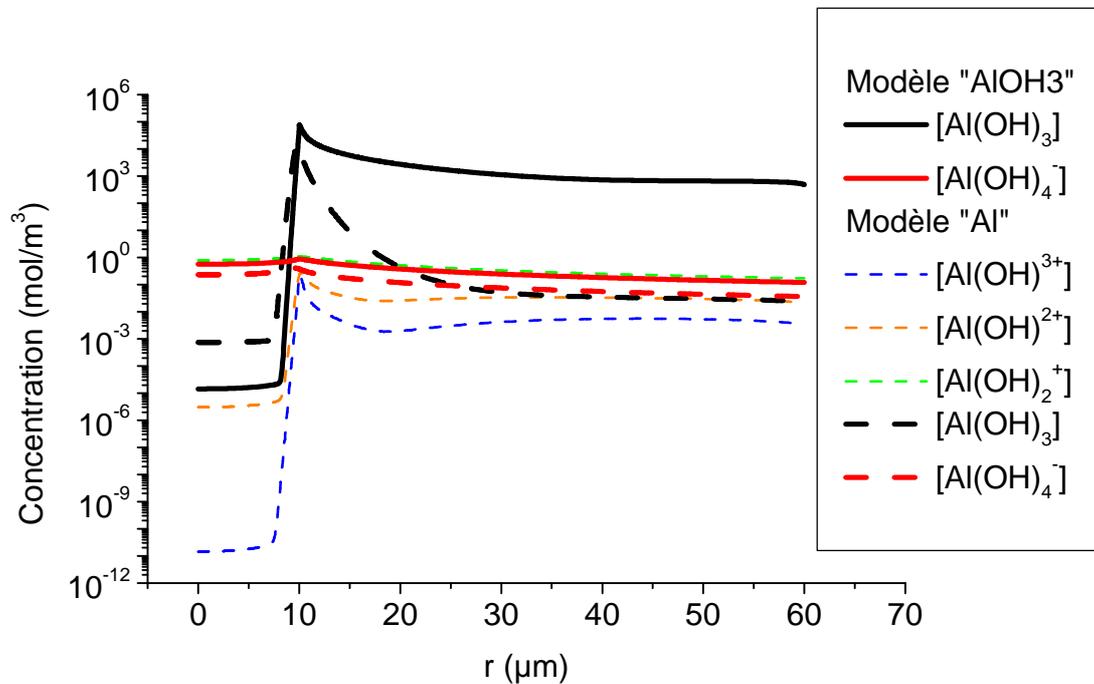


Figure 50 – Influence de la nature des espèces considérées dans le modèle sur les concentrations des composés de l'aluminium à la surface

Figure 50 on a représenté les profils de concentration des espèces impliquées dans les réactions homogènes et hétérogènes en solution (à la surface de l'ensemble de l'électrode bimétallique) pour les deux modèles. La différence majeure concerne la concentration en hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ qui est plus homogène à la surface de l'anode pour le modèle « AlOH3 » que pour le modèle « Al ».

Il en résulte que les résultats obtenus par ces deux types de modèles sont assez similaires dans le cas de la simulation en milieu aéré du couplage galvanique pour une électrode bimétallique coplanaire représentative de l'amorçage de la corrosion microstructurale associée aux phases grossières de la microstructure d'un alliage de la série 2xxx. Nous verrons dans la dernière partie du Chapitre 4 l'utilité du modèle « Al » pour étudier la propagation de la corrosion microstructurale.

V. Conclusion

Dans ce chapitre, les **paramètres d'entrée du modèle ont été définis et validés** par des expériences simples comme le tracé de courbes de polarisation macroscopiques (oxydation de l'aluminium en milieu alcalin et réduction de l'eau sur le cuivre) ou par microcellule électrochimique capillaire dans des conditions données (réduction de l'oxygène en milieu aéré et desaéré).

Le test du modèle « Transport et Réaction » a permis de définir les possibilités de combinaison de paramètres en se focalisant principalement sur le **rôle du pH**, sur les **conditions aux limites** associées aux réactions hétérogènes en surface des électrodes et aux réactions homogènes impliquées dans les schémas réactionnels homogènes possibles.

Cette comparaison permet de définir comme le plus pertinent, le modèle dénommé **Modèle « AlOH3 »**, qui est un modèle du type « Transport et Réaction » (ses composantes sont résumées dans le Tableau 11).

Dans le chapitre suivant, ce modèle sera mis en œuvre pour simuler plusieurs cas concrets de façon à quantifier le comportement de systèmes métallurgiques modèles.

Tableau 11 - Récapitulatif des données d'entrée du modèle "AlOH3"

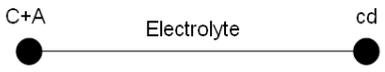
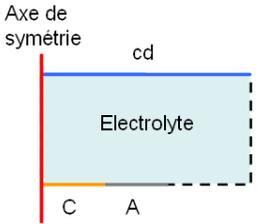
Nom du modèle	Modèle « Al(OH)3 »	Réactions aux électrodes		Système ionique				
Géométrie	C : cathode A : anode cd : couche de diffusion iso : isolant	Cathode : ? C1/ Si présence d'O ₂ et E<0,16V/ECS ? réduction de l'oxygène ? C2/ Si E<-1V/EVS ? réduction de l'eau	C1/ O ₂ +2H ₂ O+4e ⁻ ? 4OH ⁻ C2/ 2H ₂ O + 2e ⁻ ? H ₂ + 2OH ⁻	Espèces	Coefficient de diffusion Di (10 ⁻⁹ m ² /s)	Concentration du bulk C _{i0} (mol/m ³)		
<p>1D</p>  <p>2D</p>  <p>2D axisymétrique</p> 	<p>C1/ $j_{O_2} = -4Fk_{O_2}[O_2]\exp(-\frac{Vm-V-E_0^{O_2}}{b_{O_2}})$</p> <p>C2/ $j_{H_2O} = -2Fk_{H_2O}\exp(-\frac{Vm-V-E_0^{H_2O}}{b_{H_2O}})$</p>	<p>$k_{O_2} = 10^{-5} m \cdot s^{-1}$</p> <p>C1/ $b_{O_2} = 0,16V$</p> <p>$E_0^{O_2} = 0,16V / ECS$</p> <p>$E_0^{H_2O} = -1V / ECS$</p> <p>C2/ $k_{H_2O} = 10^{-6} m \cdot s^{-1}$</p> <p>$b_{H_2O} = 0,1V$</p>	Cl ⁻	2,0	10 ²			
	<p>Anode :</p> <p>Al+3OH⁻? Al(OH)₃+3e⁻</p>	Al(OH) ₃	10 ⁻⁶	0				
	<p>A1/ loi qui dépend du pH et du potentiel</p> <p>$j_a = i_0[OH^-]\exp(\frac{Vm-V-E_0^{Al}}{b_a})$</p> <p>A2/ loi de Tafel</p> <p>$ja = i_0 \exp(\frac{Vm-V-E_0^{Al}}{b_a})$</p> <p>A3/ pour comparaison avec A2</p> <p>$ja = i_0 \frac{[OH^-]}{[OH^-]_0} \exp(\frac{Vm-V-E_0^{Al}}{b_a})$</p>	<p>A1/ $i_0 = 84.6 A \cdot m^{-2}$</p> <p>$E_0^{Al} = -1,38V / ECS$</p> <p>$b_a = 0,095V$</p> <p>A2/ $i_0 = 0,1 A \cdot m^{-2}$</p> <p>$E_0^{Al} = -1,38V / ECS$</p> <p>$b_a = 0,3V$</p> <p>A3/ idem 2/ $[OH^-]_0 = 10^{-4} mol / m^3$</p>	Al(OH) ₄ ⁻	1,0	0			
Régime de corrosion	? Potentiel libre ? Potentiel imposé : V=0 sur la frontière cd			H ⁺	9,3	10 ⁻⁴		
				OH ⁻	5,3	10 ⁻⁴		
				O ₂	2,4	0,26		
				Réactions homogènes		K _{eq}	k _f	k _b
				Dissociation de l'eau H ₂ O = H ⁺ + OH ⁻		10 ⁻⁸	1	$\frac{K_{eq}}{k_f}$
				Hydrolyse de Al(OH) ₃ Al(OH) ₃ +OH ⁻ =Al(OH) ₄ ⁻		10 ^{5,2}	1	

Tableau 12 - Description des données d'entrée spécifiques du modèle « Al » (différences avec le modèle « AlOH3 » en gras)

Réactions aux électrodes		Système ionique			
Cathode :	Réduction de l'oxygène $O_2+2H_2O+4e^- \rightarrow 4OH^-$ Réduction de l'eau idem	Espèces	Coefficient de diffusion D_i ($10^{-9} m^2/s$)	Concentration du bulk C_{i0} (mol/m ³)	
? si présence d'oxygène et $E < 0,16V/ECS$? réduction de l'oxygène ? Si $E < -1V/EVS$? réduction de l'eau	$k_{o_2} = 10^{-5} m \cdot s^{-1}$ $b_{o_2} = 0,16V$ $E_0^{O_2} = 0,16V / ECS$	Cl^-	2,0	10^2	
		Na^+	1,3	$-\sum (-[Cl^-]_0 + [H^+]_0 - [OH^-]_0 - [Al(OH)_4^-]_0)$	
Anode :	$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^-$	Al^{3+}	1,0	0	
		$Al(OH)^{2+}$	1,0	0	
		$Al(OH)_2^+$	1,0	0	
		$Al(OH)_3$	10^{-6}	0	
		$Al(OH)_4^-$	1,0	0	
		H^+	9,3	10^{-4}	
		OH^-	5,3	10^{-4}	
		O_2	2,4	0,26	
		Réactions homogènes	K	kf	kb
		$H_2O = H^+ + OH^-$	$10^{-8} mol^2 m^{-6}$	1	10^8
		$Al^{3+} + H_2O \rightarrow AlOH^{2+} + H^+$	$10^{-5} mol m^{-3}$	$4,2 \cdot 10^4$	$4,4 \cdot 10^6$
		$AlOH^{2+} + H_2O \rightarrow Al(OH)_2^+ + H^+$	$10^{-5,1} mol m^{-3}$	$4,2 \cdot 10^4$	$3,6 \cdot 10^6$
		$Al(OH)_2^+ + H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + H^+$	$10^{-6,8} mol m^{-3}$	$5,6 \cdot 10^4$	$2,8 \cdot 10^6$
		$Al(OH)_3 + OH^- = Al(OH)_4^-$	$10^{5,2} m^3 mol^{-1}$	1	$6,3 \cdot 10^{-6}$
		$Al^{3+} + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_3$	$10^{-19} mol^4 m^{-12}$	10^9	/
1/ loi qui dépend du pH et du potentiel $j_a = i_0 [OH^-] \exp\left(\frac{Vm - V - E_0^{Al}}{b_a}\right)$	$i_0 = 84,6 A \cdot m^{-2}$ $1/E_0^{Al} = -1,38V / ECS$ $b_a = 0,095V$				

Chapitre 4 : Simulation du comportement de systèmes modèles

Du chapitre précédent il ressort que le modèle « Transport et Réaction » peut conduire à des évaluations du comportement d'une électrode bimétallique du type « phase IM – matrice d'aluminium », différentes selon la définition des conditions aux limites relatives aux réactions hétérogènes en surface des électrodes (surtout la réaction de dissolution de l'aluminium qui peut ou non être contrôlée par le pH) et la définition des réactions homogènes en solution qui conditionnent le schéma réactionnel de cette même réaction de dissolution.

Dans une première partie de ce chapitre, on a choisi d'éliminer l'effet d'interface géométrique entre les deux parties de toute électrode bimétallique (voir Figure 51 système modèle ①) dont on a vu au Chapitre 3 l'importance dans la simulation numérique. La même remarque peut être faite du point de vue expérimental car, comme on l'a signalé au Chapitre 2, un certain nombre de difficultés ont été rencontrées lors de l'élaboration des électrodes composites pour garantir une interface géométrique sans aucune influence parasite sur le comportement de l'électrode (on pense ici au risque de crevasse lors d'un assemblage disque – anneau).

L'intérêt de cette approche qui comme on le verra dans la suite du document repose sur une technique parfaitement validée (la microscopie électrochimique ou technique SECM) est de pouvoir clairement statuer sur le choix des conditions aux limites pour la loi de dissolution de la matrice en aluminium.

Puis dans les deux parties suivantes de ce chapitre, on revient à deux études menées sur des électrodes coplanaires : c'est-à-dire qui présentent une interface géométrique.

La première étude est représentative d'une situation de couplage électrique pour laquelle on impose la chimie en solution (voir Figure 51 système modèle ②). On maintient l'activation de l'électrode en aluminium en fixant un pH basique comme condition initiale.

Alors que dans la dernière expérience (voir Figure 51 système modèle ③), tout en se rapprochant du cas métallurgique réel, on a choisi de fixer les conditions électriques (assez proches de celles attendues en situation réelle de couplage compte tenu du fait que les électrolytes sont toujours assez conducteurs). Dans cette expérience menée sur une brique élémentaire représentative d'une microstructure réelle, on impose un potentiel proche du

potentiel de couplage de façon à tester le modèle « Transport et Réaction » pour montrer que le modèle ainsi défini (partie I) pouvait décrire parfaitement le phénomène de dissolution sélective de la matrice d'aluminium et surtout son caractère localisé.

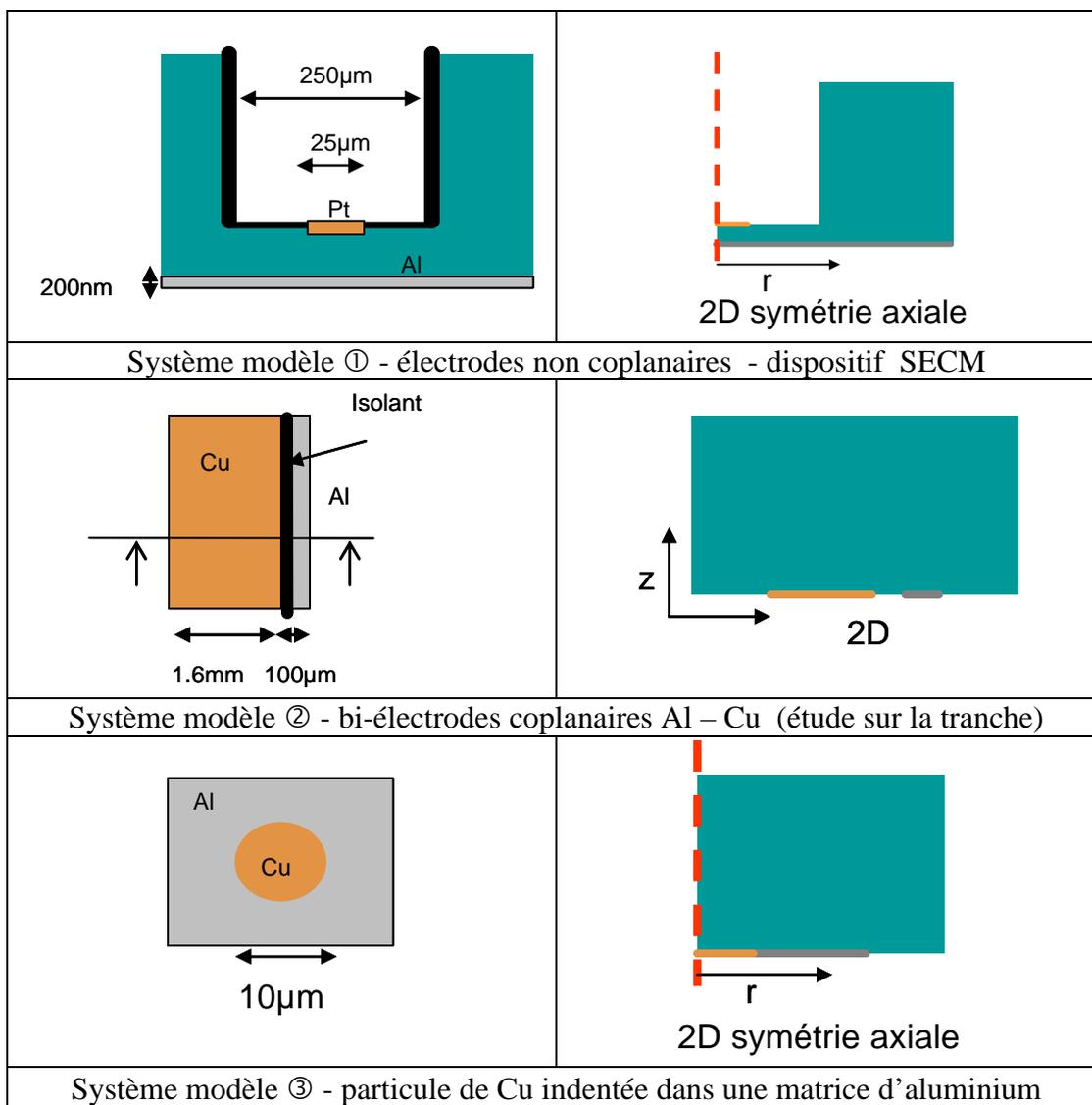


Figure 51 – Description schématique des électrodes bimétalliques testées pour valider la simulation par le modèle « Transport et Réaction »

Pour chacun des systèmes représentés Figure 51, il existe une symétrie qui permet de travailler avec une géométrie à deux dimensions (2D) lors de la simulation numérique de leur comportement électrochimique. En effet le système modèle ① qui repose sur un dispositif SECM présente une symétrie axiale par rapport à l'axe de rotation de l'électrode, de même pour le système modèle ③. Le système modèle ② peut être représenté par une coupe transversale car la longueur de la bi-électrode est dix fois plus grande que sa largeur. Les effets de bord peuvent donc être négligés.

Le facteur d'échelle est étudié à travers ces trois exemples car la dimension du système va du mm pour le système modèle ② au μm pour les systèmes modèles ① et ③. De plus, l'expérience sur le système modèle ① utilisant un dispositif SECM permet d'approcher un cas de propagation en milieu confiné.

I. Validation du modèle pour un système non coplanaire (SECM sur Al 200 nm)

I.1. Principe de l'expérience SECM modifié et montage expérimental

I.1.i Objectif : simuler la dissolution de Al induite par une alcalinisation locale

Le principe de cette expérience est décrit Figure 52. Comme cela a été expliqué dans le Chapitre 1, l'amorçage de la corrosion microstructurale est lié à l'alcalinisation locale autour des précipités intermétalliques dans la matrice aluminium environnante (Figure 52a). L'objectif de cette expérience est de reproduire cette alcalinisation locale par réduction de l'oxygène sur une Ultra MicroElectrode (UME) approchée à 25-30 μm de la surface (Figure 52b).

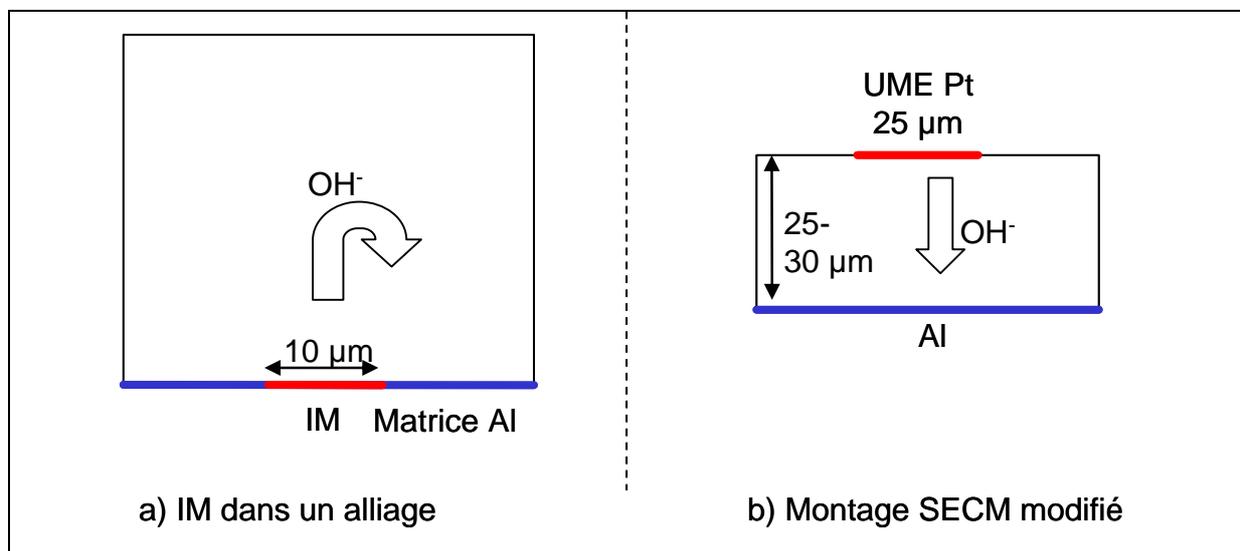


Figure 52 - Comparaison schématique de la configuration IM/matrice (a) au montage SECM modifié (b)

I.1.ii Aspects expérimentaux

Le montage SECM modifié est représenté Figure 53. La cellule est constituée d'un bloc de polymère permettant de maintenir en position parfaitement horizontale, la plaque de verre sur

laquelle a été déposé un dépôt PVD d'aluminium pur. La première électrode de travail (WE1) est une Ultra Micro Electrode (UME) de Platine qui va être approchée de la surface de l'aluminium par un système de positionnement en xyz jusqu'à une distance de 25 - 30 μm . L'approche de la pointe SECM s'effectue par le même protocole que celui suivi lors d'une mesure SECM : on réalise une courbe d'approche par mesure du courant de réduction de l'oxygène sur l'UME dans une solution d'eau distillée. Le diamètre de l'UME est de 25 μm pour une garde de 250 μm de diamètre (Figure 51), ce qui donne un rapport RG (rayon de la garde sur rayon de l'UME) de 10. Sur cette UME on simule le comportement cathodique d'un intermétallique c'est-à-dire la réduction de l'oxygène qui est censée provoquer la dissolution de l'aluminium par une alcalinisation locale.

La deuxième électrode de travail (WE2) est constituée d'un film d'aluminium pur de 200 nm d'épaisseur obtenu par dépôt en phase vapeur (PVD) sur un substrat de verre (fourni par ACM). Ce dépôt PVD d'aluminium pur représente plus une zone PFZ que la matrice d'un alliage d'aluminium.

La totalité de la surface du dépôt PVD d'aluminium est trempée avant essai dans un bain de soude (NaOH à 0,25 mM) pendant 3 s afin de préparer la surface et ainsi stabiliser le courant de passivation (conditionnement par rinçage alcalin). De plus l'extrémité du dépôt PVD est décappée également pendant 60 s dans un bain de soude plus concentré (NaOH à 25 mM) afin d'assurer un bon contact électrique de l'électrode.

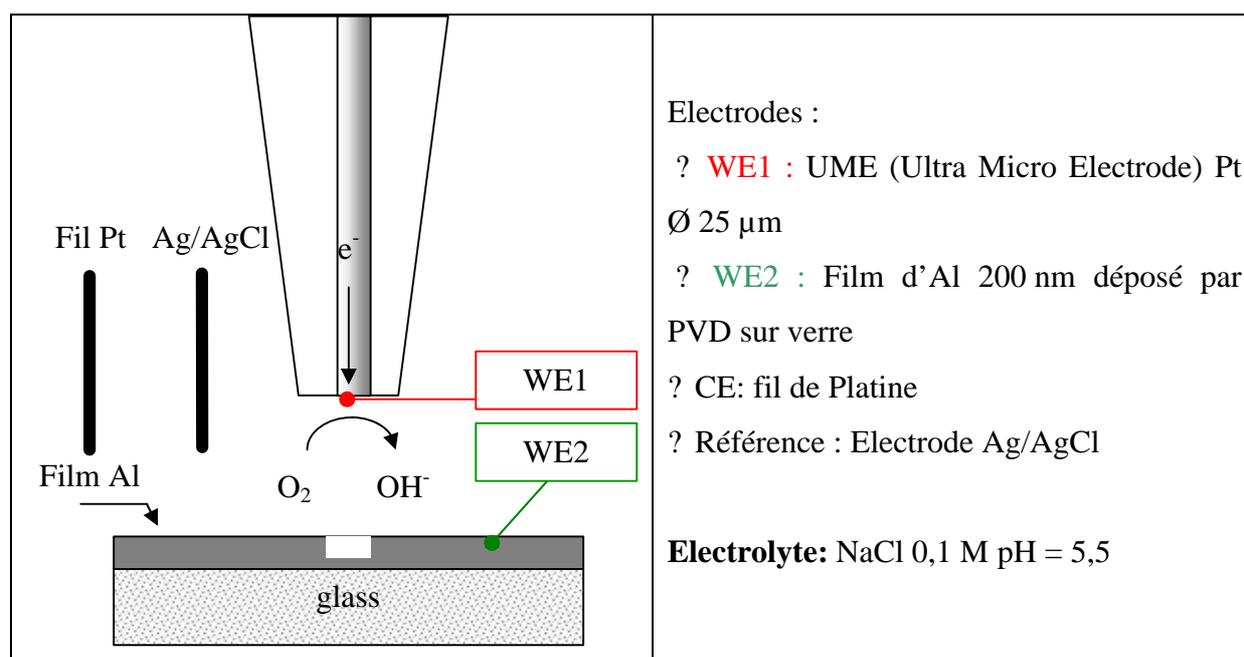


Figure 53 - Schéma du montage expérimental SECM modifié

L'électrolyte choisi est dans un premier temps NaCl 0,1 M. Des essais en milieu Na₂SO₄ 0,1 M ont été réalisés également dans un deuxième temps pour montrer que les effets observés ne dépendent pas de la présence des chlorures mais seulement de l'alcalinisation (voir Annexe 6). Un bipotentiostat est utilisé dans cette expérience afin de polariser simultanément deux électrodes de travail. La contre électrode est un fil de Platine et l'électrode de référence est une électrode Ag/AgCl contenue dans une allonge en verre contenant du KCl saturé.

Une première étape (étape #1) de prépolarisation à -800 mV, par rapport à Ag/AgCl, du dépôt PVD d'aluminium est effectuée afin de stabiliser le courant de passivation très fluctuant qui est enregistré. Le temps de prépolarisation noté t_1 est généralement 10 000 s pour le milieu NaCl 0,1 M.

La deuxième étape (étape #2) consiste au maintien de la polarisation de l'aluminium à -800 mV simultanément à la polarisation de l'UME à -800 mV par rapport à Ag/AgCl pendant un temps t_2 . Ce potentiel se trouve dans le domaine de potentiel de réduction de l'oxygène sur l'UME de Platine tout en évitant la réduction de l'eau à environ (-1 V/Ag/AgCl).

1.2. Résultats expérimentaux

1.2.i Aspect phénoménologique

Plusieurs expériences ont été réalisées avec différents temps t_2 pour l'étape #2. Chaque échantillon d'aluminium est observé avant et après chaque essai avec un microscope optique avec un grossissement X100. Des images sont réalisées des deux côtés de la plaque de verre afin de confirmer la forme cylindrique du dommage et son aspect perforant.

Un trou circulaire débouchant est observé à différents temps entouré d'anneaux colorés de différentes tailles (Figure 54). Les anneaux colorés correspondent probablement à une pollution de la surface d'oxyde associée à l'alcalinisation sous la pointe dans le volume confiné. La taille des trous circulaires augmente au cours du temps de façon régulière ce qui montre que ce système présente une évolution monotone que l'on peut a priori relier à l'état stationnaire qu'atteint le courant de réduction sur l'UME. L'endommagement observé Figure 54 présente une symétrie axiale de même axe que le montage SECM modifié. C'est pourquoi la simulation de cette expérience a pu être réalisée pour une géométrie 2D avec symétrie axiale.

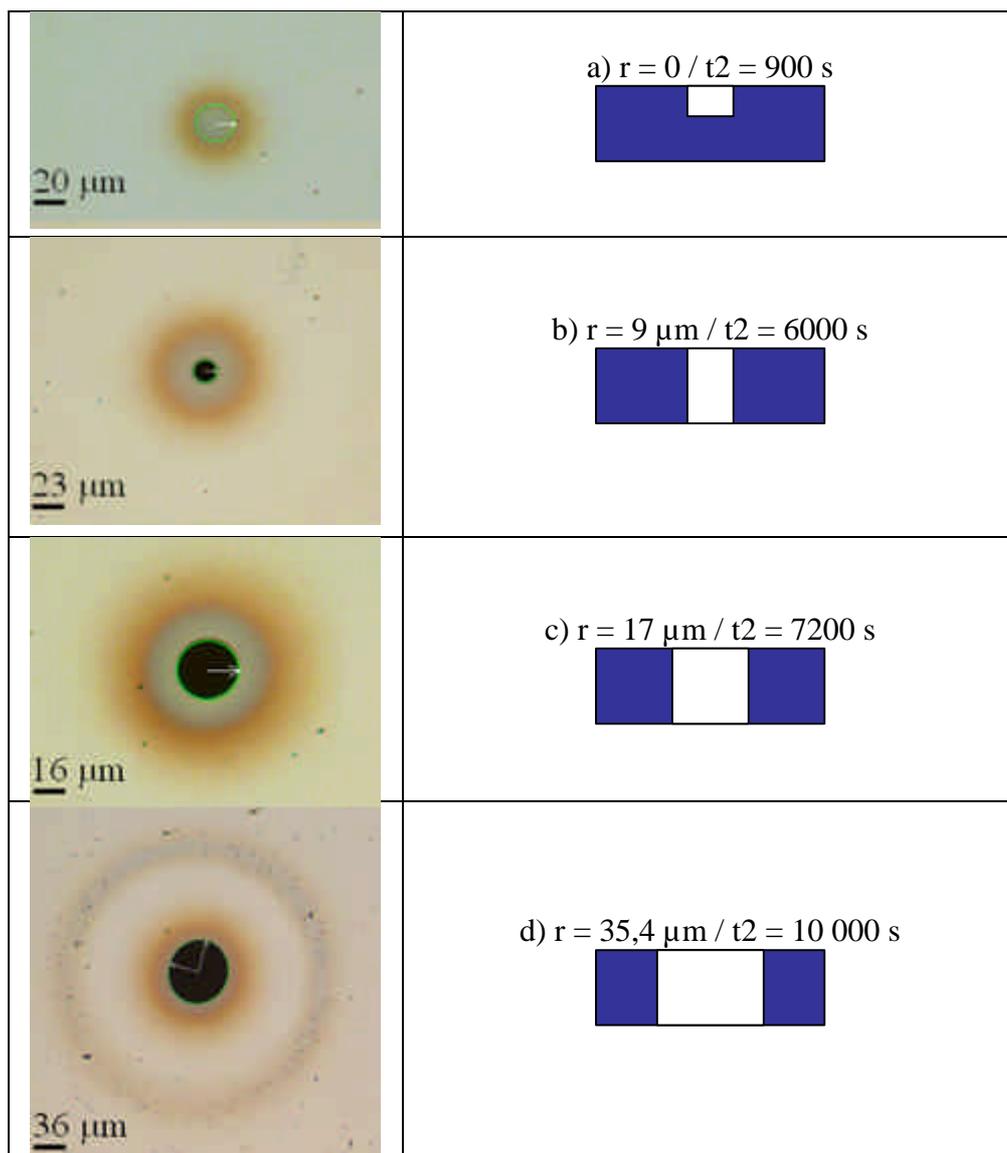


Figure 54 - Observation par microscopie optique après 4 essais interrompus à différents temps t_2 en milieu NaCl 0,1 M (le schéma à droite de chaque image correspond à une vue schématique de la section du dépôt PVD)[85]

I.2.ii Analyse des réponses électrochimiques

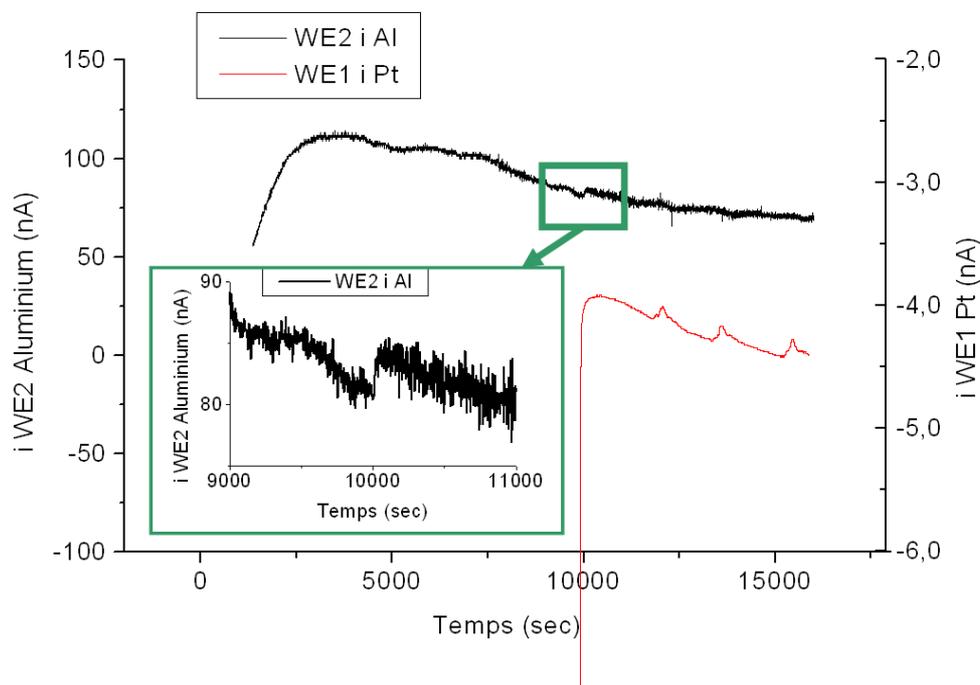


Figure 55 - Courants mesurés par le bipotentiostat sur WE1 Pt (échelle à droite, courbe rouge) et WE2 Al (légende à gauche, courbe noire)+ zoom sur le courant sur l'aluminium quand WE1 commence à être polarisée

La variation des courants sur les deux électrodes de travail en fonction du temps est présentée Figure 55 pour l'essai correspondant à $t_2 = 6000$ s (voir dommage Figure 54b). Le courant de passivité sur l'aluminium est bruité et l'on n'observe qu'une très faible fluctuation du courant d'environ 5 nA lorsque l'UME est polarisée à $t = 10\,000$ s (zoom encadré en vert). De plus le courant relatif à la dissolution du volume mesuré calculé par la loi de Faraday est de l'ordre du nA ce qui explique qu'il ne soit pas ou peu visible sur les courbes de courant mesuré sur l'aluminium. Il a donc été extrêmement difficile voire impossible de définir un incrément de courant anodique correspondant à la dissolution électrochimique de l'aluminium.

Le courant de réduction de l'oxygène mesuré sur l'UME est environ égal à 4 nA. La valeur de ce courant dépend beaucoup de l'état de surface de la pointe. En effet il a été observé des valeurs de courant allant de -2.5 à -6 nA. C'est pourquoi l'UME de Pt est nettoyée par un décapage électrochimique avant chaque expérience dans une solution HClO_4 10^{-2}M en effectuant un balayage cyclique de potentiel entre -1.75 V et +2 V à 10 mV/s pendant plusieurs minutes (15 balayages).

I.3. Simulation de l'endommagement

I.3.i Modèle stationnaire

La méthode FEM utilisant les conditions définies au Chapitre 3 a été appliquée à cette nouvelle géométrie.

Dans cette partie, où on le rappelle l'effet d'interface géométrique est supprimé, les frontières et le maillage utilisés dans le modèle numérique sont décrits Figure 56. La frontière #1 est l'UME de Pt sur laquelle on impose les flux d'espèces correspondant à la réduction de l'oxygène. Le potentiel imposé est dans le cadre de la simulation défini comme la variable V_{m1} . La frontière #2 correspond au dépôt PVD d'aluminium sur lequel un potentiel V_{m2} est imposé. La frontière #3 correspond à la couche de diffusion pour laquelle toutes les concentrations des espèces sont égales aux concentrations initiales.

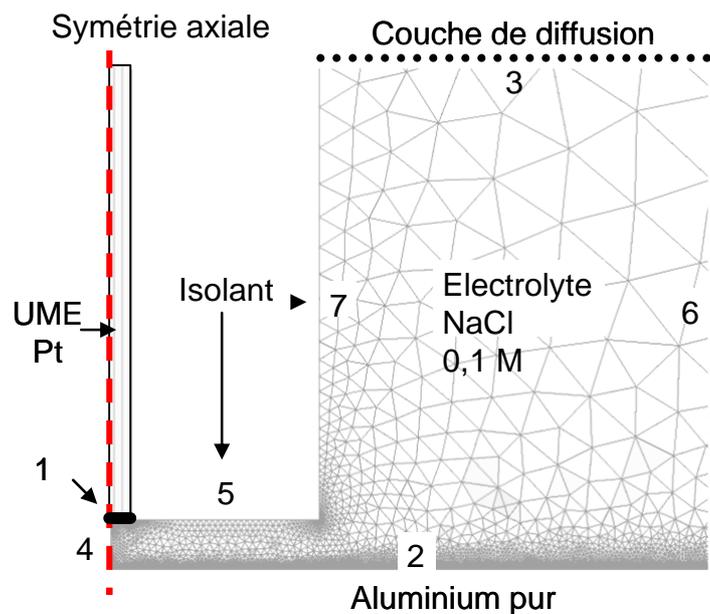


Figure 56 - Frontières (1 UME Pt, 2 Aluminium, 3 couche de diffusion, 4, 5, 6 isolant) et maillage de la géométrie 2D avec symétrie axiale utilisée pour modéliser le montage SECM modifié

L'objectif majeur de cette validation expérimentale est de clarifier les options proposées au Chapitre 3 surtout en termes de loi de dissolution. On fixe par ailleurs les conditions aux limites pour les réactions homogènes comme celles définies dans le modèle « $AlOH_3$ » avec l'option C1 pour la réduction cathodique (voir Tableau 11 p. 104)

On rappelle les deux options qui sont testées par la suite :

- Option A2 (Tableau 11 p. 104) : la cinétique de dissolution ne dépend pas du pH

$$j_a = i_0 \exp\left(\frac{V_m - V - E_0^{Al}}{b_a}\right)$$

- Option A1 (Tableau 11 p. 104) : la cinétique de dissolution dépend du pH

$$j_a = i_0 [OH^-] \exp\left(\frac{V_m - V - E_0^{Al}}{b_a}\right)$$

Le résultat des deux simulations est confronté à l'expérience : c'est-à-dire que l'on cherche à voir quelle option reflètera le caractère localisé de la dissolution de l'aluminium lorsqu'on approche suffisamment une surface (UME) sur laquelle peut se dérouler la réaction cathodique de l'oxygène dissous dans l'espace compris entre les deux électrodes (UME et Al). Il est important de noter que la distance entre les électrodes est voisine de la taille des précipités dits grossiers dans une microstructure réelle (ceci consolide la pertinence de l'approche proposée).

Si on utilise la loi anodique de Tafel qui ne dépend pas du pH, on obtient comme le montre la Figure 57, une densité de courant constante et un pH homogène (acide) sur la surface d'aluminium. La simulation ne permet donc pas de représenter l'attaque locale de l'électrode d'aluminium.

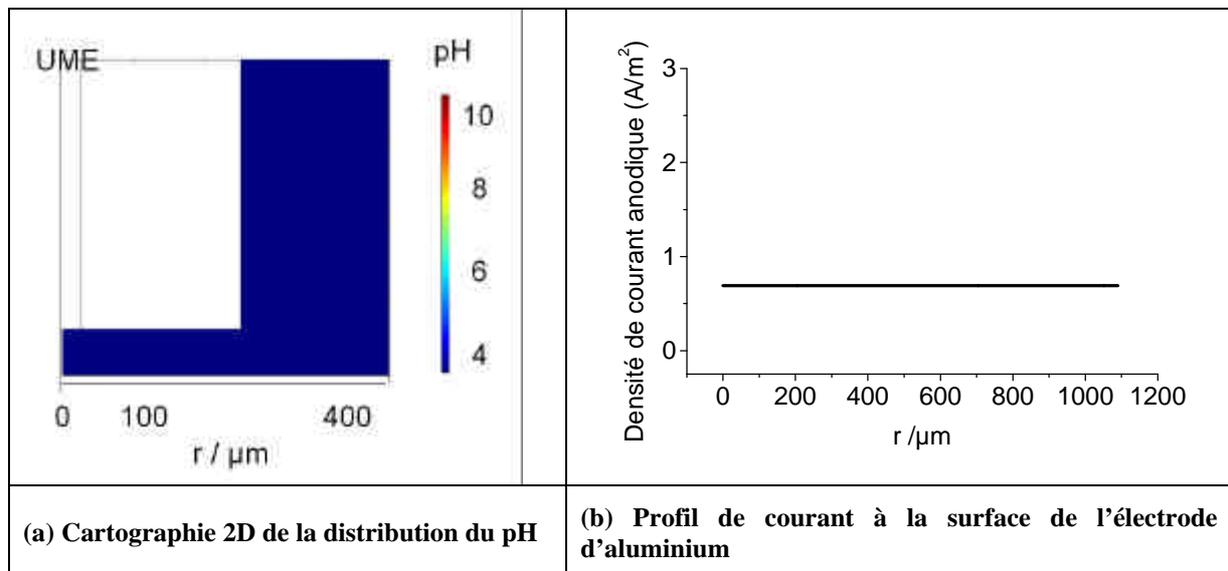


Figure 57 - Résultat de la simulation avec une loi de dissolution ne dépendant pas du pH (option A2 Tableau 11 p. 104 modèle « Transport et Réaction » type « AlOH3 »)

Par contre si on utilise la seconde option (option A1 du Tableau 11 p. 104), on constate (Figure 58) que l'augmentation de pH concerne une zone plus restreinte autour du centre de la microélectrode (UME) et qu'il existe un gradient de pH, très prononcé dans le volume isolé sous la garde de l'UME.

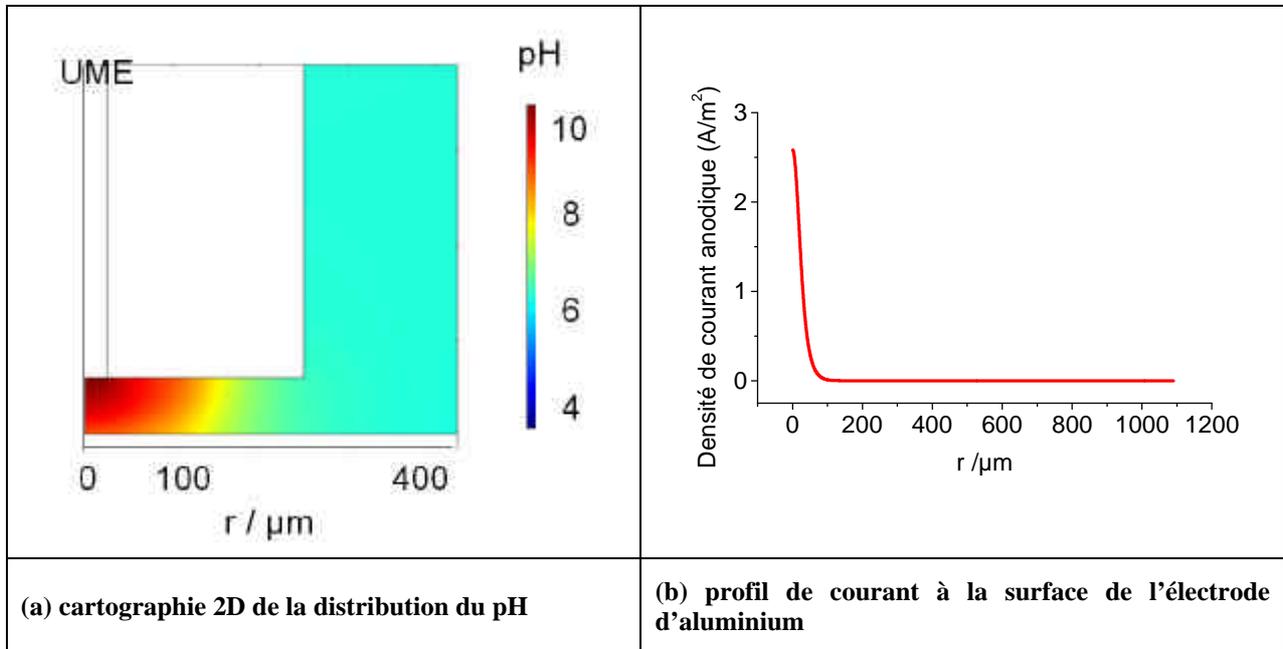


Figure 58 - Résultat de la simulation avec une loi de dissolution dépendant du pH (option A1 Tableau 11 p. 104 modèle « Transport et Réaction » type « $\text{Al}(\text{OH})_3$ »)

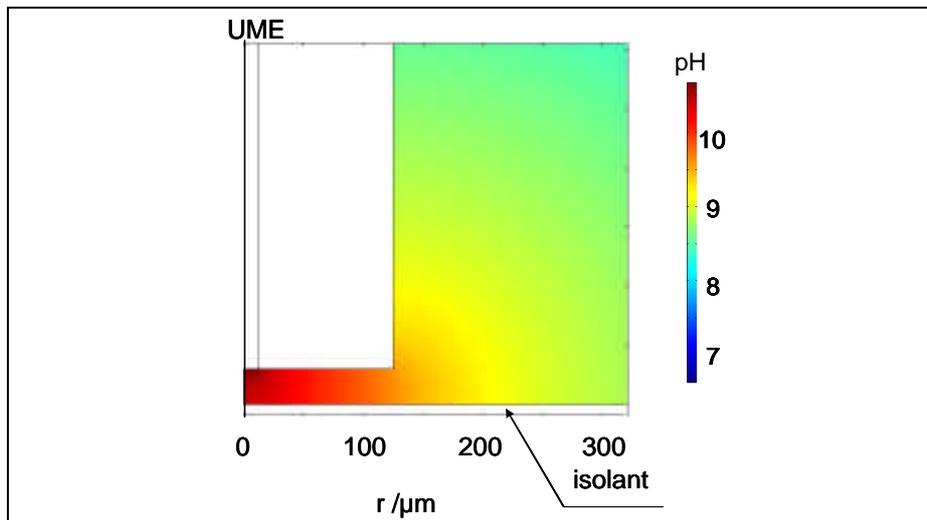


Figure 59 - cartographie 2D de la distribution du pH pour une surface isolante

On a pu vérifier que ce gradient correspond bien à la compétition entre alcalinisation par réduction de l'oxygène sur l'UME et consommation des ions hydroxydes par la complexation des ions Al^{3+} . Comme le montre la Figure 59, si la microélectrode est polarisée dans les

mêmes conditions mais positionnée de façon identique en face d'une surface **isolante**, la variation de pH s'étend au delà de la garde de l'électrode et le pH dans le volume est également modifié.

L'alcalinisation très localisée est cohérente avec l'évolution observée de l'endommagement (Figure 54) qui se propage latéralement à l'aplomb de la garde de l'UME et qui présente bien une symétrie de révolution. Le courant à la surface de l'électrode peut être extrait des données de sortie de la simulation dans le second cas (Figure 58b) et on peut ainsi calculer par la loi de

$$\text{Faraday : } v_{diss} = \frac{j_a M_{Al}}{3F r_{Al}} \text{ en m/s (t=200 nm/v}_{diss} \text{ et } V = p \cdot r^2 \cdot 200 \text{ nm, le volume dissous).}$$

Pour comparer les valeurs expérimentales obtenues en fin des différents essais interrompus à la loi d'endommagement que l'on déduit par la loi de Faraday, on fait l'hypothèse dans la représentation proposée Figure 60 que les valeurs simulées ne sont représentatives que de la phase de propagation. Le temps d'incubation qui correspond probablement au temps de dissolution de l'oxyde autorisant le début de la dissolution du métal sous-jacent n'est pas calculable de façon simple et n'est pas pris en compte dans la simulation.

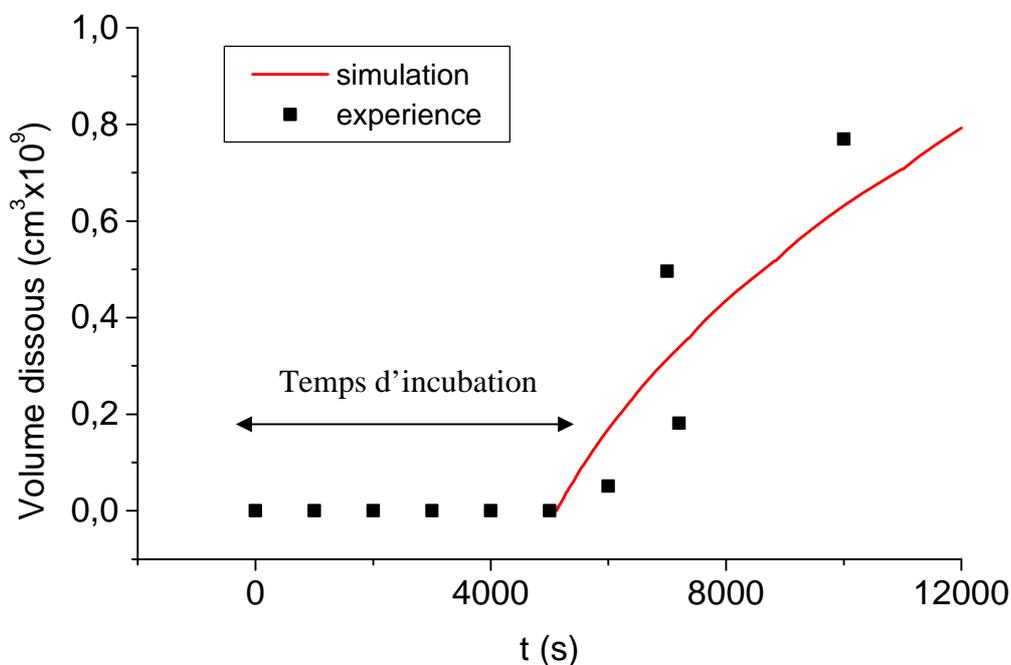


Figure 60 - Comparaison du volume dissous en fonction du temps mesuré par l'expérience (■) et calculé par la simulation numérique (trait plein rouge)

Afin d'améliorer ce premier modèle stationnaire, un modèle temporel a été réalisé afin de prendre en compte l'évolution temporelle du dommage.

1.3.ii *Modèle temporel*

Résolution temporelle avec frontières mobiles

Dans un premier temps, le module « moving mesh » de COMSOL est utilisé pour modéliser la dissolution du film de 200 nm d'aluminium pur. Deux représentations de la géométrie réelle du défaut (trou) sont évaluées (Figure 61):

- (a) la première très proche de la géométrie réelle
- (b) la seconde en négligeant l'épaisseur du film ($e=200\text{ nm}$) par rapport au diamètre de l'électrode ($d=25\text{ }\mu\text{m}$), $e \ll d$.

Le déplacement des frontières du maillage provoque une déformation importante, ce qui nécessite un remaillage à intervalle régulier (Le module « automatic remeshing » permet de faire cette opération automatiquement à condition de bien définir le critère de remaillage). La difficulté dans ce type de modèle est de bien définir le maillage initial afin d'optimiser le remaillage et la résolution au cours du temps. En raison de difficultés rencontrées avec le logiciel COMSOL® en mode « moving mesh » une solution alternative à l'utilisation de frontières mobiles a été trouvée.

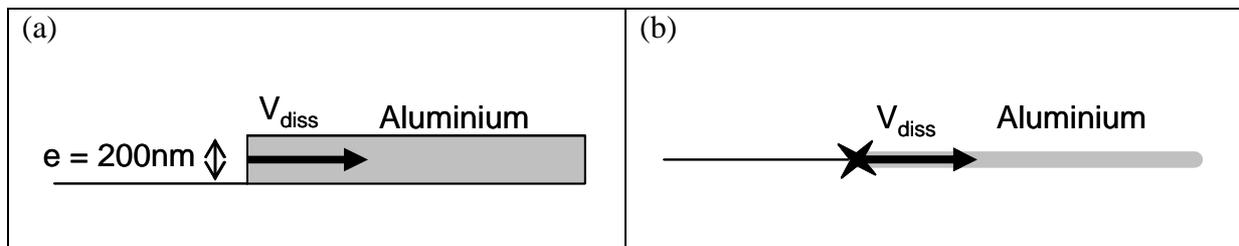


Figure 61 - Types de géométries adoptées pour le maillage de la cellule correspondant à la propagation du défaut obtenu lors d'une expérience type SECM pour une résolution temporelle avec frontières mobiles :

- (a) avec prise en compte de l'épaisseur d'aluminium e
- (b) en négligeant l'épaisseur d'aluminium e

Résolution temporelle avec condition sur le courant

La géométrie (b) avec frontières mobiles est équivalente à une géométrie fixe avec une condition sur la frontière de l'aluminium. Afin de modéliser la formation du trou dans l'aluminium déposé par PVD, une condition sur le courant anodique est définie afin d'imposer un courant nul à la surface lorsque l'aluminium a été totalement dissous. Autrement dit on impose les conditions limites qui correspondent à une surface isolante

lorsque la totalité des 200 nm d'épaisseur d'aluminium a été dissous pour une même abscisse de la surface d'aluminium.

Les conditions imposées au flux et au courant sur la surface d'aluminium sont les suivants et sont schématisés sur la Figure 62 :

- Si $v_{diss} * t \leq 200 \text{ nm}$? dissolution anodique ? courant anodique et flux
- Si $v_{diss} * t > 200 \text{ nm}$? isolant ? courant et flux nuls

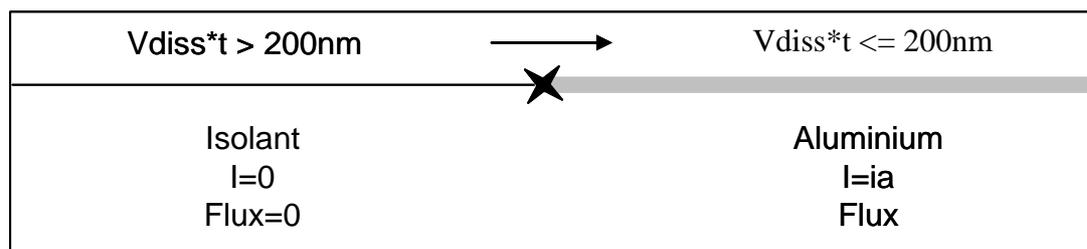


Figure 62 - Schéma explicatif de la méthode de résolution temporelle avec condition sur le courant anodique

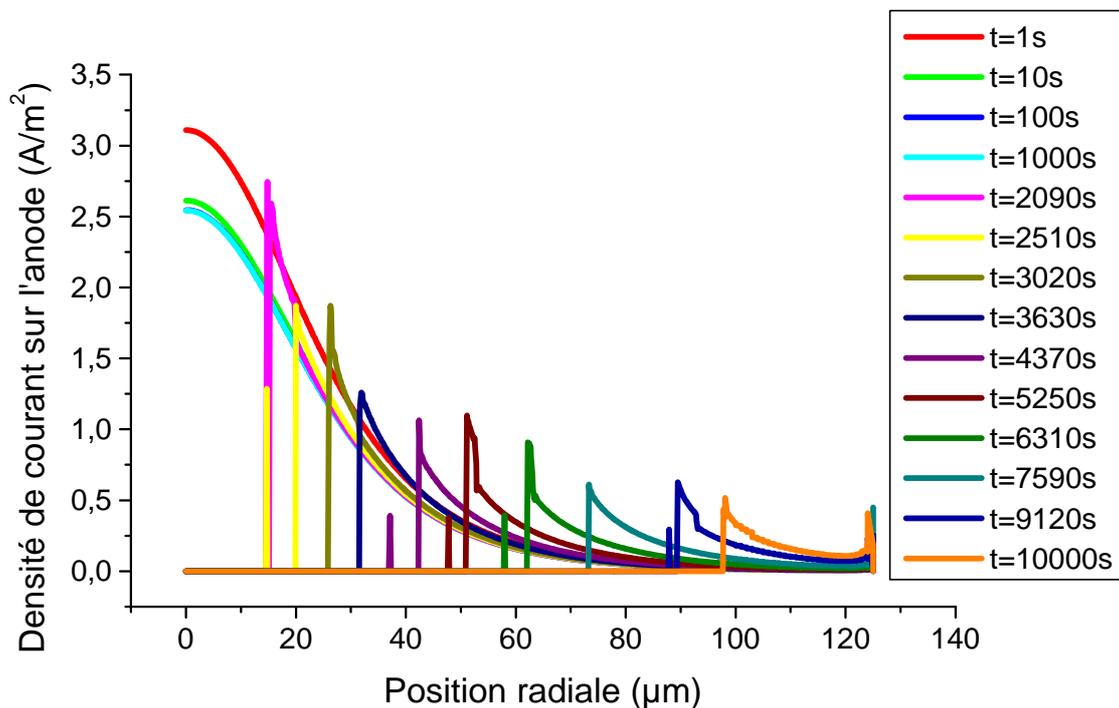


Figure 63 - Densité de courant sur la frontière 2 (dépôt PVD d'aluminium) pour différents temps

La résolution temporelle du modèle « Transport et Réaction » permet de suivre l'évolution des paramètres au cours du temps. Par exemple, pour la densité de courant anodique sur la surface du dépôt PVD, on voit Figure 63 qu'à partir d'environ 2000 s, la condition

$V_{\text{diss}} * t > 200 \text{ nm}$ est remplie, la densité de courant anodique devient donc nulle. Une cavité de rayon $10 \mu\text{m}$ se forme puis on observe une croissance latérale avec quelques irrégularités dans les profils probablement dues au maillage.

Le rayon calculé correspondant à la surface dissoute est comparé au rayon trouvé par l'expérience. Comme le montre la Figure 64, un bon accord est observé entre les deux (courbe en bleu simulation temporelle). La courbe en régime stationnaire est proche d'une loi parabolique (courbe rouge) alors qu'en régime temporel, la variation du rayon de dissolution en fonction du temps est linéaire. Cette différence est due à l'évolution simultanée du temps et de la géométrie en régime temporel.

La vitesse d'oxydation semble donc être surestimée en régime temporel. La simulation en régime temporel est plus éloignée des résultats expérimentaux que la simulation en stationnaire dans ce cas. La simulation stationnaire apporte des informations utiles et proches de la réalité pour un temps de calcul réduit. On peut dire que la cartographie de pH (Figure 58a) correspond plus particulièrement aux premiers instants de la simulation temporelle jusqu'à ce qu'il y ait formation de l'endommagement.

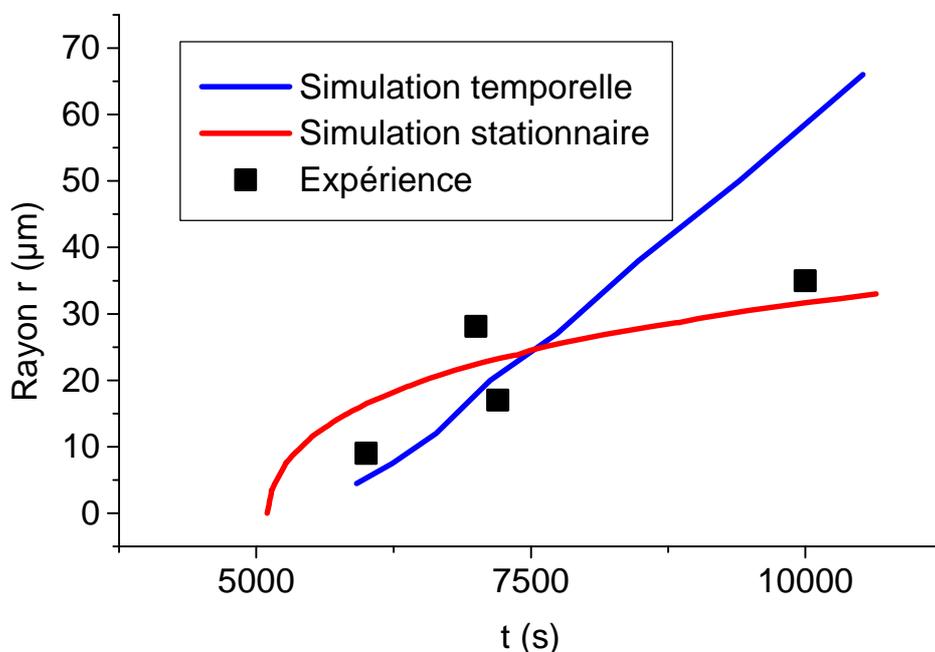


Figure 64 - Comparaison du rayon correspondant à l'endommagement expérimental et simulé avec le modèle en régime stationnaire et avec le modèle en régime temporel

La différence essentielle entre le modèle stationnaire et le modèle temporel est que l'on peut observer l'évolution des variables au cours du temps comme la densité de courant anodique (Figure 63) ou bien encore le pH ou la concentration des espèces. Cependant on a vu dans cet exemple que la simulation en régime stationnaire peut être suffisante à la description d'un système simple et qui évolue peu dans le temps, en effet la taille de l'endommagement ne dépasse pas le diamètre de l'électrode de Pt dans le temps de l'expérience.

En conclusion de cette première partie, il ressort que l'expérience SECM sur aluminium pur a pu être simulée numériquement (méthode de calcul FEM) par un modèle « Transport et Réaction » **seulement si on suppose que la loi anodique de dissolution de l'aluminium fonction du pH est prise comme conditions aux limites**. Pour une géométrie à l'échelle de celle d'une microstructure réelle, ce type d'expérience confirme qu'il est possible d'activer chimiquement la surface d'aluminium par une alcalinisation provenant de la réduction de l'oxygène sur une particule adjacente à la matrice aluminium.

Dans les expériences suivantes, nous tenterons de nous rapprocher des conditions réelles d'initiation de la corrosion microstructurale (électrodes coplanaires) pour voir s'il est possible, premièrement de simuler le courant de couplage, puis de calculer le profil d'un endommagement en régime de potentiel imposé (pour un potentiel identique au potentiel de couplage).

II. Expérience de couplage sur une bi-électrode Al/Cu à l'échelle millimétrique

II.1. Principe de l'expérience de couplage sur bi-électrode et montage expérimental

II.1.i Objectif : simuler le courant de couplage galvanique

L'objectif de cette expérience est de mesurer simultanément le courant de couplage, le potentiel de couplage ainsi que l'endommagement résultant de la dissolution anodique d'une électrode d'aluminium couplée avec une électrode de cuivre. Le système choisi est une bi-électrode de dimension millimétrique correspondant à une situation de couplage macroscopique entre une électrode de cuivre pur représentant le comportement d'une phase intermétallique, et une électrode d'aluminium pur représentant le comportement de la matrice aluminium.

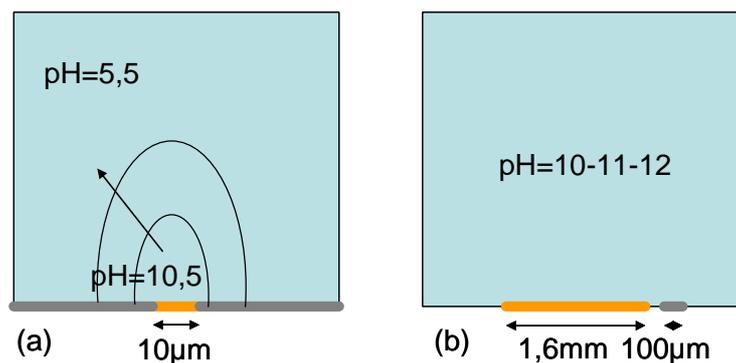


Figure 65 – Schéma comparatif entre (a) le couple IM/matrice et (b) le système modèle ② - bi-électrodes coplanaires Al – Cu (étude sur la tranche)

Les conditions expérimentales ont été choisies de façon à éviter la formation de piqûres sur l'aluminium pur, c'est-à-dire en choisissant un milieu dépourvu d'ions chlorures, et de façon à promouvoir la dissolution alcaline de l'aluminium par un milieu riche en ions hydroxydes (pH alcalin).

II.1.ii Montage et déroulement de l'expérience

Le système étudié est une bi-électrode composée d'une feuille de cuivre pur d'épaisseur 1,6 mm (Cu 99,99% Goodfellow) et d'une feuille d'aluminium pur de 100 µm d'épaisseur (fournie par Constellium) séparées par un isolant. La longueur des deux électrodes est égale à 1 cm. Une couche de peinture cataphorétique est appliquée sur chacune des électrodes afin de

les isoler l'une de l'autre. Après enrobage dans une résine, l'espace entre les deux électrodes est de l'ordre de 100 μm .

Le polissage mécanique de la bi-électrode Al/Cu est délicat à réaliser. En effet le cuivre étant plus dur que l'aluminium, et les deux métaux étant très proches, une pollution de la surface d'aluminium par des particules de cuivre est observée après le polissage. Un polissage mécanique au papier SiC jusqu'au grade 2500 a donc été réalisé avec une attention particulière pour minimiser la temps de polissage. Puis un polissage électrolytique a été effectué sur l'électrode d'aluminium uniquement, pendant 15 s, dans un bain d'éthylène glycol contenant 10% en volume d'acide perchlorique thermostaté à +5°C et avec un potentiel appliqué de 38 V.

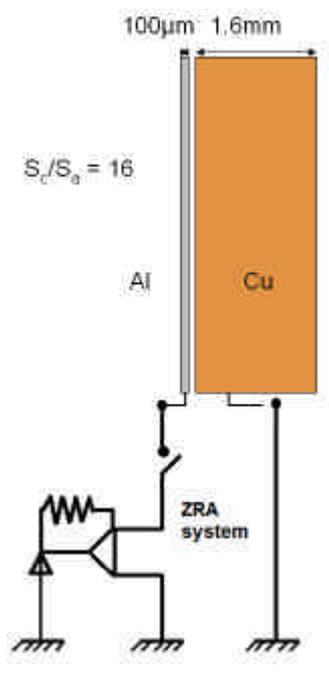


Figure 66 - Montage ZRA pour l'étude du comportement de la bi-électrode Al/Cu (système modèle ②)

Un montage ZRA (Zero Resistance Ammeter) est utilisé afin de mesurer le courant de couplage ainsi que le potentiel de couplage (Figure 66). Le principe de ce montage est d'utiliser un Amplificateur Opérationnel afin de minimiser la résistance à l'entrée du système de mesure du courant ($R_e \sim 0$), pour mesurer le couplage galvanique en le perturbant le moins possible.

II.2. Résultats expérimentaux

II.2.i Résultats des mesures de courant de couplage

Des essais de couplage à différents pH (alcalins) en milieu Na_2SO_4 0,1 M ont été réalisés. Le choix de l'électrolyte a été motivé dans ce cas par le fait que l'on souhaite mesurer un endommagement homogène sur l'aluminium. Les chlorures sont donc à éviter pour promouvoir la dissolution alcaline et homogène de l'aluminium pur. Une comparaison a cependant été effectuée et est décrite en Annexe 7. Le premier pH choisi est celui qui se rapproche le plus du pH que l'on suppose exister à l'aplomb d'une phase intermétallique au bout d'un certain temps du fait de la réduction de l'oxygène. Le pH à l'aplomb du précipité se situe généralement entre 10 et 11 dans les calculs dont on dispose dans la littérature [59]. Cependant des essais préliminaires ont montré que des essais réalisés à $\text{pH} = 10$ et $\text{pH} = 11$ conduisent à une instabilité du potentiel et donnent un courant de couplage très faible, de l'ordre de quelques μA (voir Annexe 7). La variabilité du potentiel de couplage s'explique facilement lorsque l'on trace les courbes de polarisation sur chaque électrode séparément par exemple dans un milieu sulfate 0,1 M à $\text{pH} = 11$ et $\text{pH} = 10$ (Figure 67).

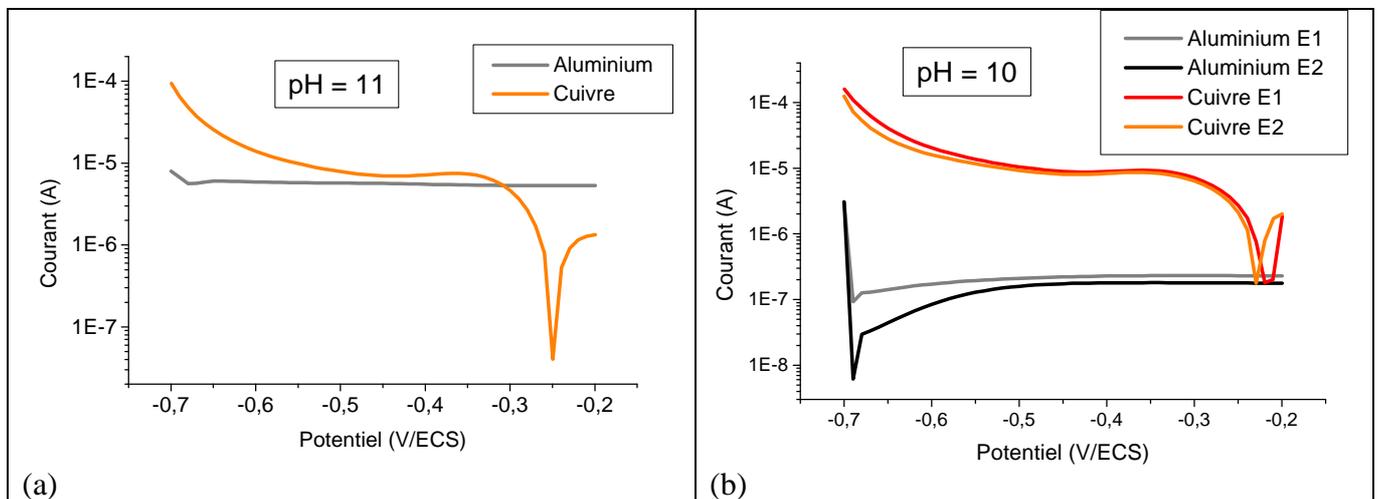


Figure 67 - Courbes de polarisation sur l'électrode de cuivre pur (orange) et sur l'électrode d'aluminium pur (gris) en milieu sulfate à : (a) $\text{pH} = 11$ et (b) $\text{pH} = 10$

En effet la valeur du courant du palier de réduction de l'oxygène est identique en valeur absolue au courant correspondant au palier anodique observé sur la courbe de polarisation de l'aluminium (schéma Annexe 7). C'est pourquoi le potentiel de couplage de la bi-électrode varie très facilement au cours de l'essai à $\text{pH} = 11$, par exemple lorsque le courant anodique

diminue. Par contre dans le cas de l'essai à pH = 10, le courant anodique sur l'aluminium est très faible par rapport au courant de réduction sur le cuivre, ce qui provoque un courant de couplage très faible et un potentiel de couplage égal au potentiel de corrosion du cuivre dans ce milieu (voir courbes en Annexe 7 et Figure 67).

Un essai à pH = 12 a donc été réalisé dans le but d'obtenir à la fois un courant élevé et un potentiel de couplage constants pendant la durée de l'essai et un courant de dissolution de l'aluminium suffisant pour pouvoir mesurer l'évolution de l'endommagement par profilométrie optique pour des essais courts.

Les essais de couplage réalisés dans un milieu sulfate 0,1 M dont le pH est ajusté à 12 par ajout de solution NaOH 0,1 M sont présentés à la Figure 68.

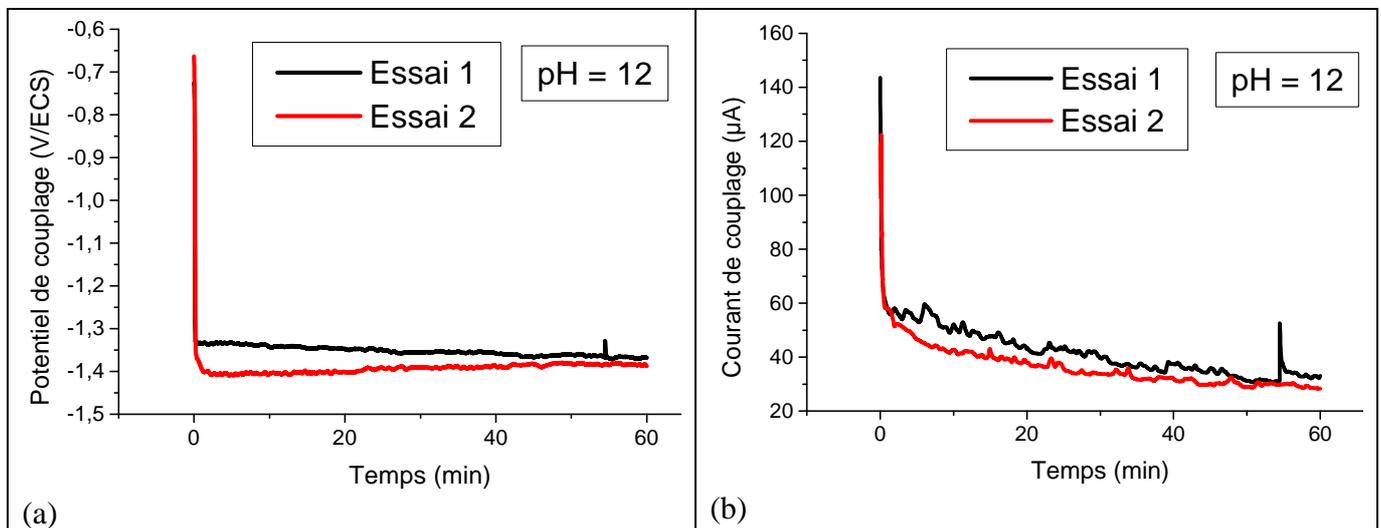


Figure 68 - Essais de couplage sur le système modèle ② en milieu sulfate pH = 12 - Evolution en fonction du temps :

- (a) du potentiel de couplage
- (b) du courant de couplage

Le potentiel de couplage est stable au cours des deux essais de 1h qui ont été effectués successivement sur le même échantillon avec mesure de profilométrie avant essai, et après chacun des deux essais. Le courant de couplage diminue au cours du temps mais de façon plus faible que pour les essais réalisés aux pH inférieurs à 12. Les résultats de mesure d'endommagement sont présentés dans la partie II.2.ii.

Afin d'améliorer les essais à pH = 11 et pH = 10, une deuxième bi-électrode (*système modèle ②bis*) a été testée avec une surface d'aluminium dix fois plus grande ($e = 1 \text{ mm}$ au lieu de $100 \mu\text{m}$) afin d'augmenter le courant de dissolution de l'aluminium et donc le courant de couplage ($Sc/Sa=1.6$ au lieu de 16).

Figure 69, le potentiel de couplage de la bi-électrode Al/Cu est tracé en fonction du temps pour deux essais dans un milieu sulfate 0,1 M ajusté à pH = 11. Le potentiel de couplage varie en fonction du temps, pendant les 30 - 40 premières minutes il est égal à -1,2 V/ECS puis il augmente brusquement jusqu'à une valeur de -0,4 V/ECS. Par contre le courant de couplage diminue de façon régulière au cours du temps de 30 μA à une dizaine de μA en fin d'essai. Les mêmes essais réalisés en milieu NaCl 0,1 M à la place du milieu Na_2SO_4 sont montrés en Annexe 7, les résultats de couplage sont similaires, sauf pour le potentiel de couplage final. Le brusque changement de potentiel de couplage est provoqué par le même phénomène que pour les précédents essais de couplage à pH = 11. Cependant la diminution du courant de couplage au cours du temps, probablement provoquée par une diminution du pH interfacial, a représenté une difficulté lors de la simulation de cet essai.

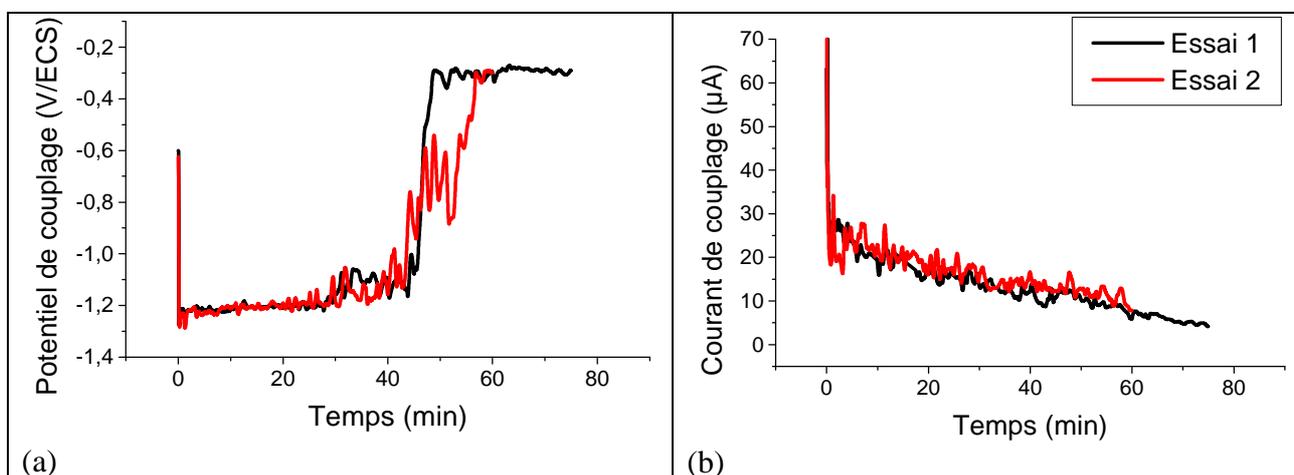


Figure 69 - Essai de couplage sur le système modèle @bis en milieu sulfate pH = 11 - Evolution en fonction du temps :

(a) du potentiel de couplage

(b) du courant de couplage

En conclusion des essais de couplage, l'essai en milieu sulfate ajusté à pH = 12 a permis d'obtenir un courant et un potentiel de couplage moins dispersés au cours du temps. Des mesures de profilométrie optique présentées dans la partie suivante ont été réalisées pour cet essai.

II.2.ii Résultats des mesures d'endommagement

Il faut noter que le polissage électrolytique utilisé pour préparer la partie aluminium de l'échantillon ne permet pas d'obtenir un profil plan initial pour l'électrode d'aluminium (on a des effets de bord liés à la distribution primaire du courant de polissage). Le profil initial est

donc caractérisé par des attaques plus marquées sur les parois isolées ($t=0$ Figure 70). Les profils sont mesurés au milieu de l'échantillon afin de limiter les effets de bord. Au cours du temps la morphologie du profil n'évolue pas : le maillage qui sera utilisé dans la simulation prendra en compte cette morphologie.

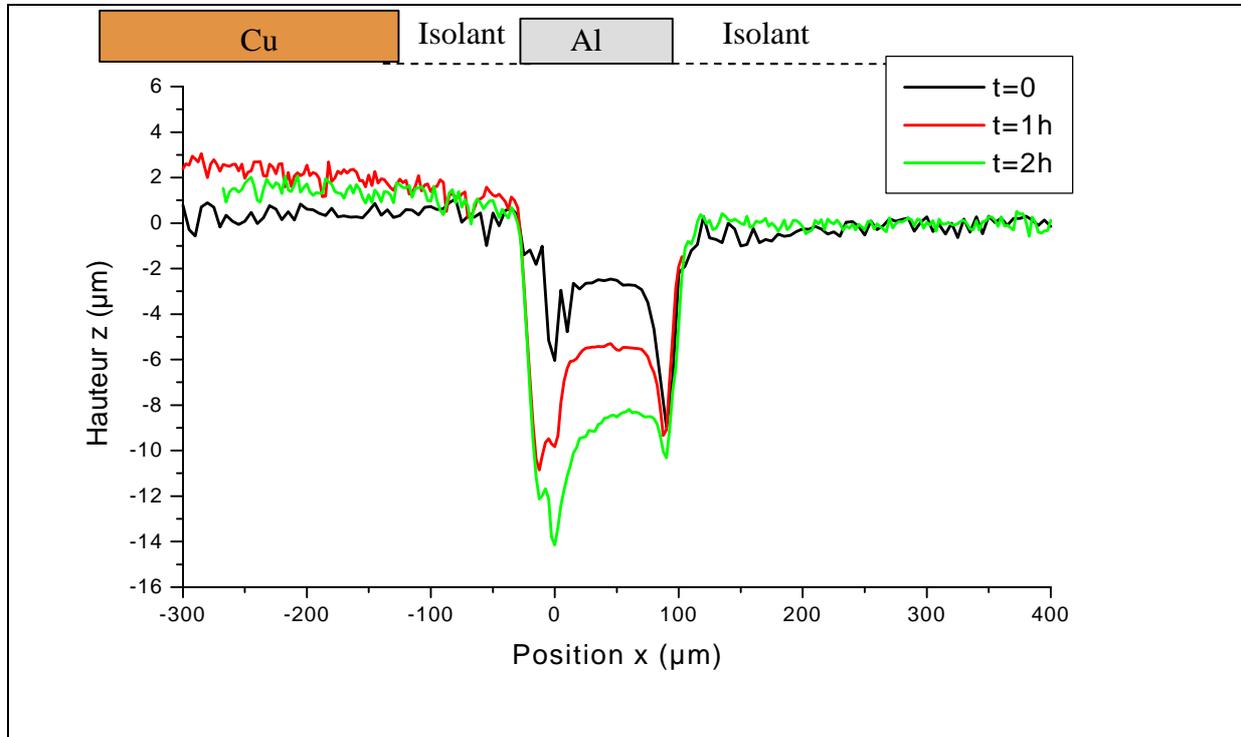


Figure 70 - Profils 1D de l'évolution de l'endommagement constaté sur l'électrode d'aluminium pur d'épaisseur $100\ \mu\text{m}$ (système modèle ② en milieu sulfate pH = 12).

II.3. Application du modèle « Transport et Réaction »

II.3.i Conditions imposées

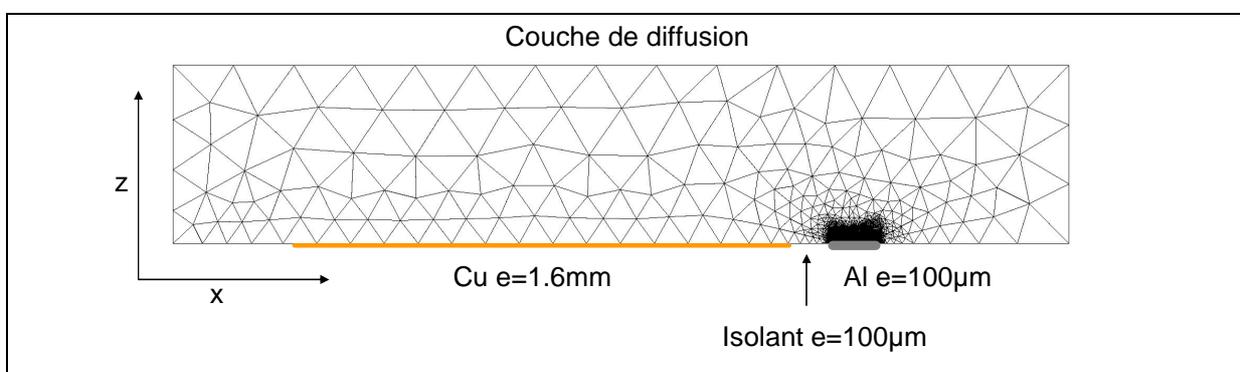


Figure 71 - Maillage et géométrie du modèle 2D pour le système modèle ②

La géométrie utilisée est représentée Figure 71 ; il s'agit d'une géométrie 2D que l'on peut utiliser dans ce cas du fait de la symétrie plane qui existe pour les tranches des électrodes sous forme de tôles ou de feuilles.

Pour la surface d'aluminium, la géométrie initiale tient compte des effets d'attaque préférentielle des parois lors du polissage électrolytique. Le profil mesuré à $t=0$ de la Figure 70 est donc utilisé pour définir la géométrie initiale de l'électrode d'aluminium (Figure 72).

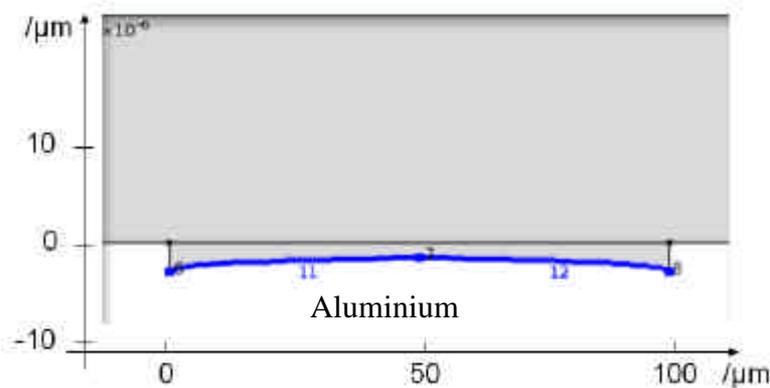


Figure 72 - Zoom sur la frontière aluminium dans la géométrie 2D pour le système modèle ②

Les conditions aux limites représentant la réaction de dissolution de l'électrode d'aluminium, sont fixées par la loi dépendant du pH (Option A1 Tableau 11 p. 104). Mais puisque le potentiel libre évolue vers des potentiels très négatifs (l'essai de déroule à $\text{pH} = 12$), la loi de réduction de l'eau définie dans le Chapitre 3 (Option C2 Tableau 11 p. 104) qui peut se dérouler à la surface de l'aluminium est également utilisée afin d'être plus représentatif du potentiel de couplage mesuré.

Le modèle est résolu en stationnaire et l'endommagement est calculé à partir de la vitesse d'oxydation en m/s calculée par la loi de Faraday.

II.3.ii Résultats et comparaison avec l'expérience en milieu sulfate à $\text{pH} = 12$

Le pH obtenu par la simulation est identique dans toute la cellule de corrosion et égal à 12 sauf à l'aplomb de l'aluminium où le pH diminue jusqu'à une valeur de 9.6 en régime stationnaire (Figure 73). Le potentiel et le courant de couplage sont calculés par intégration respectivement de $V_m - \Phi$ et de la densité de courant sur la largeur de la tranche puis multipliés

par la longueur totale de l'électrode qui est ici de 1 mm. Les résultats sont donnés dans le Tableau 13 par comparaison avec l'expérience. La simulation sous estime un peu la valeur du courant mais il faut bien voir que la simulation représente un cas idéal et stationnaire. Les résultats sont donc assez proches de la réalité en ce qui concerne le courant et le potentiel.

Couplage	Expérience	Simulation
Courant	40 μ A	35 μ A
Potentiel	-1,3-1,4 V/ECS	-1,2 V/ECS

Tableau 13- Comparaison des courants et potentiels de couplage mesurés et simulés - (système modèle ② en milieu sulfate pH = 12).

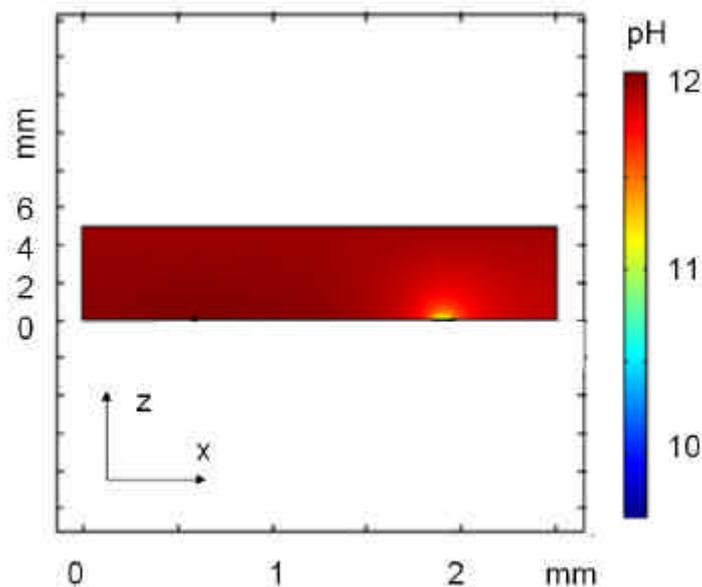


Figure 73 - Cartographie 2D de pH pour le système modèle ② en milieu sulfate pH = 12 en régime stationnaire

L'endommagement mesuré avec le profilomètre optique présenté au paragraphe précédent est comparé aux profils d'endommagement calculés par simulation à la Figure 74 (Loi de Faraday). Les résultats de la simulation sont assez intéressants. On constate en effet que la morphologie de l'attaque initiée par le polissage électrolytique est bien maintenue si l'on regarde les profils d'attaque obtenus par simulation calculés à $t = 1$ h et $t = 2$ h qui présentent bien une évolution attendue alors que le profil d'attaque expérimental ne semble pas trop évoluer (sur les bords) pour l'essai à $t = 2$ h par rapport à l'essai à $t = 1$ h (Figure 74).

Les effets de bords sont semble-t-il plus prononcés dans la simulation. Cette différence pourrait s'expliquer par la méthode de mesure par profilométrie optique qui ne peut pas mesurer avec précision la profondeur d'une cavité trop fermée (formation de crevasses).

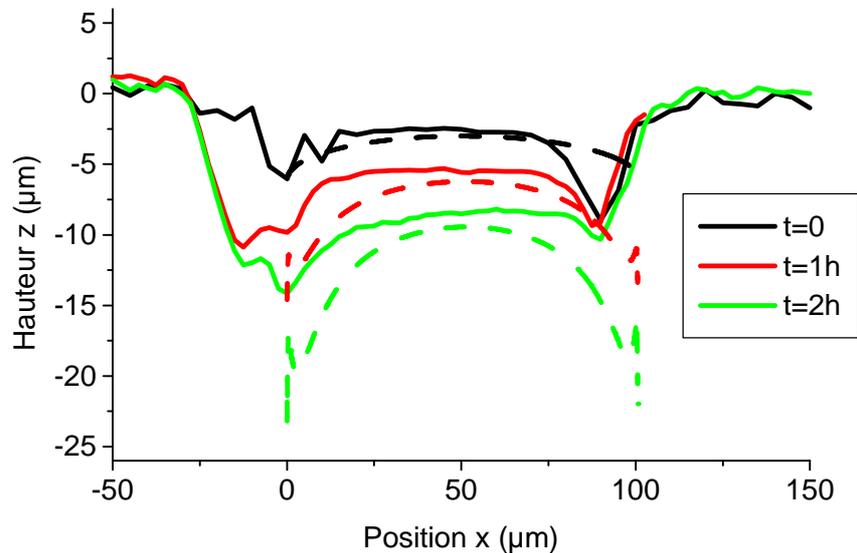


Figure 74 - Profils 1D d'attaque de l'électrode d'aluminium pour le système modèle ② - Profils mesurés par profilométrie optique (—) et calculés par simulation (---)

En conclusion, la simulation par le modèle « Transport et Réaction » qui a été réalisée pour le système modèle ② en milieu sulfate à pH = 12 a montré qu'il était **possible de prévoir l'endommagement d'une électrode d'aluminium couplée à une électrode de cuivre** sensée représenter une phase intermétallique ayant un comportement « cathodique ». Malheureusement, la préparation de l'électrode par polissage électrolytique empêche de mettre en évidence la localisation attendue de la dissolution aux frontières isolantes séparant les électrodes.

III. Dissolution de l'aluminium autour d'une particule de cuivre pur indentée mécaniquement

III.1. Principe de l'expérience

III.1.i Objectif : simuler le comportement du système modèle ③

Dans cette partie, l'objectif est de se rapprocher au mieux de la géométrie relative à un précipité intermétallique affleurant à la surface, dans une matrice d'aluminium. Le comportement d'une particule de cuivre isolée entourée d'aluminium pur est étudié grâce à la microcellule. On évite ainsi les interactions entre particules et on obtient un système simple simulable numériquement par une géométrie 2D avec symétrie axiale.

III.1.ii Protocole expérimental

Au cours du polissage mécanique de la bi-électrode Aluminium pur/Cuivre pur de la partie précédente (*système modèle* ② dimensions Cu 1.6 mm - Al 100 μm) des particules de cuivre peuvent s'incruster dans l'aluminium pur. Si on laisse l'électrode d'aluminium en l'état, on crée donc une électrode composite Al/Cu constituée de fines particules de cuivre indentées que l'on définit comme le *système modèle* ③. Une procédure spécifique de polissage est appliquée afin d'obtenir des tailles de particules de cuivre suffisantes pour réaliser des mesures électrochimiques en microcellule et des mesures d'endommagement par AFM c'est-à-dire avec une empreinte comprise entre 5 μm et 10 μm .

La microcellule électrochimique capillaire est utilisée afin d'isoler chaque particule. Le diamètre de l'extrémité du capillaire est d'environ 50 μm . Il suffit donc que chaque particule de l'échantillon soit séparée des autres particules d'environ 50 μm pour pouvoir réaliser un essai microélectrochimique. Des mesures AFM en mode contact sont faites après chaque essai (et parfois avant) sur chaque particule de cuivre.

Un exemple montrant une particule de cuivre indentée est présenté à la Figure 75 avant et après immersion dans une goutte de solution NaCl 0,1 M pendant quelques minutes. Une attaque à la périphérie de la particule de cuivre est visible après l'essai (Figure 75b) et présente une coloration verte à orangée.

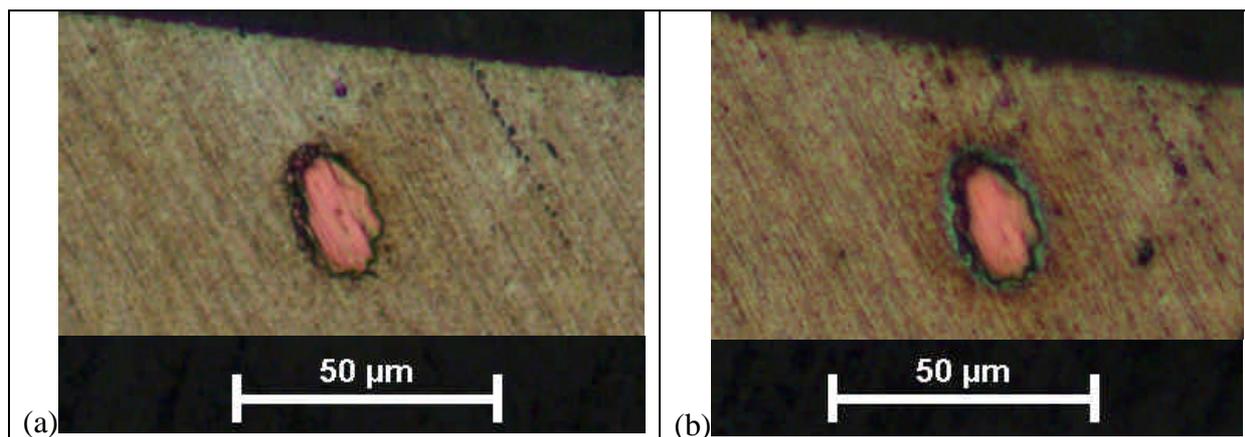


Figure 75 - Observation par microscopie optique d'une particule de cuivre indentée dans une matrice d'aluminium et immergée dans une goutte de NaCl 0,1 M :

(a) aspect initial avant immersion

(b) aspect après immersion de 10 min

III.2. Résultats expérimentaux

III.2.i Mesures de potentiel libre (microcellule électrochimique capillaire)

Des essais en potentiel libre ont été réalisés sur plusieurs particules de cuivre en milieu sulfate et en milieu chloruré de concentration 0,1 M.

Les résultats de ces essais montrent qu'en milieu sulfate la surface d'aluminium reste passive et qu'aucun endommagement n'apparaît pendant des essais de durée maximale 30 min. Le potentiel mesuré est égal à -0.35 -0.40 V/ECS ce qui correspond à un comportement passif de l'aluminium (Figure 76b et d).

Par contre en milieu chloruré, un endommagement est observé autour de la particule et des piqûres sont aussi parfois visibles (Figure 76a et c). Le potentiel de corrosion mesuré en milieu NaCl 0,1 M est présenté Figure 76a et se situe entre -0,75 et -0,6 V/ECS. La durée de ces essais était courte (5 min), cependant, pour des essais plus longs, on distingue de nombreux pics correspondants à l'amorçage des piqûres métastables (voir Annexe 8). Cette instabilité due à la présence des ions chlorures est problématique pour pouvoir obtenir un endommagement homogène et donc simulable. De plus on n'observe aucun endommagement en potentiel libre en milieu sulfate (ceci est à rapprocher des temps d'incubation très longs observés sur le système modèle ①).

C'est pourquoi des essais à potentiel imposé ont été envisagés.

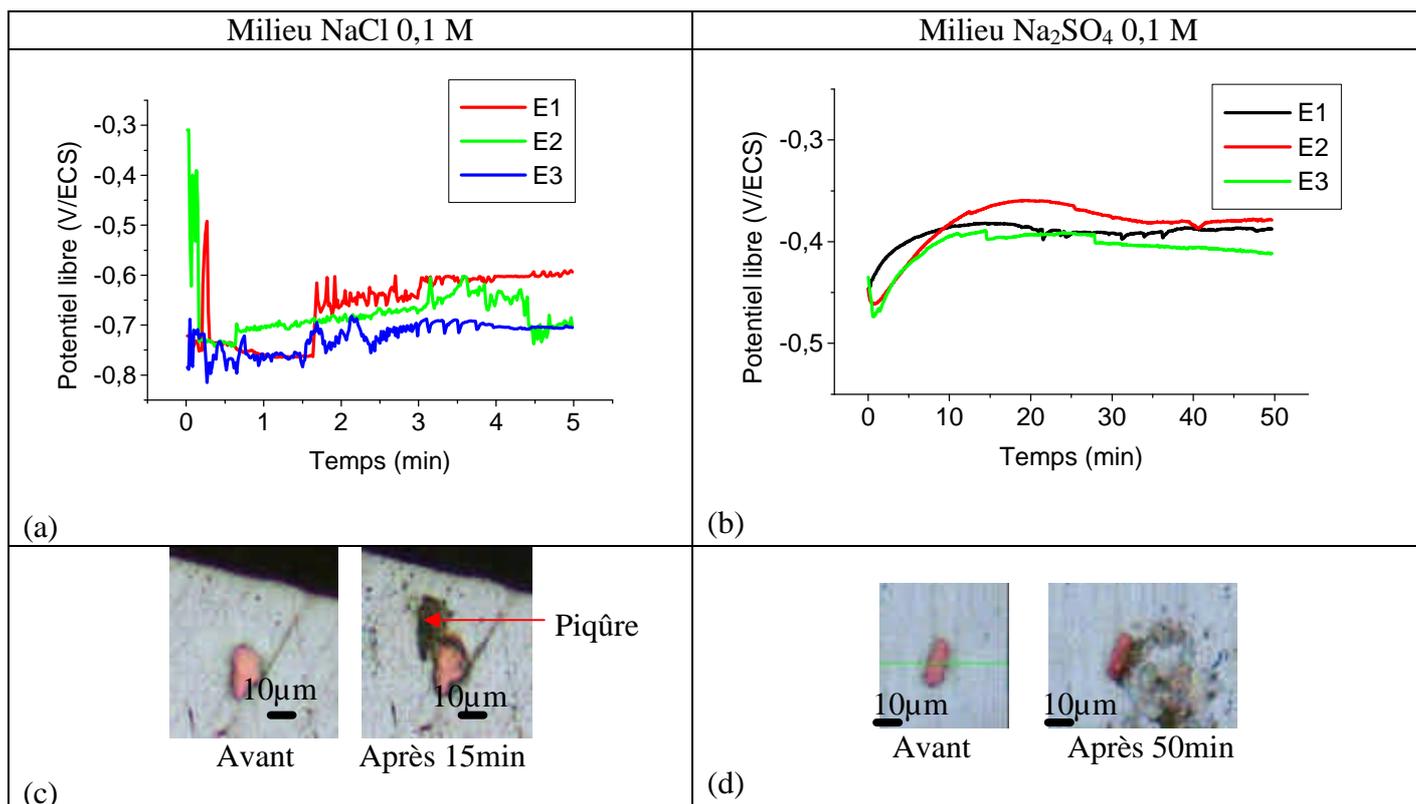


Figure 76- Essais de microcellule électrochimique sur système modèle ③ - Variation du potentiel libre en fonction du temps et observations par microscopie optique (X100) :

(a) et (c) : en milieu NaCl 0,1 M

(b) et (d) : en milieu Na₂SO₄ 0,1 M

III.2.ii Courbes de polarisation sur système modèle ③

Une étude microélectrochimique, en milieu sulfate et en milieu chlorure 0,1 M, a été réalisée sur des particules de cuivre indentées dans l'aluminium afin de mieux comprendre le comportement de celles-ci en fonction du milieu réactionnel.

Le courant mesuré peut être interprété comme provenant des deux parties de la surface : le courant cathodique provient du cuivre sur lequel la réduction de l'oxygène a lieu majoritairement. La réaction d'oxydation est la dissolution de l'aluminium localisée à proximité de l'interface Cu/Al ou bien dans les piqûres en milieu contenant des chlorures.

En milieu sulfate, la courbe de polarisation est reproductible et montre un pic de courant à un potentiel environ égal à +0,2 V/ECS (Figure 77). La chute de courant est vraisemblablement provoquée par le déchaussement de la particule de cuivre lorsque tout l'aluminium adjacent a été dissous ce qui a été vérifié par observation au microscope optique (voir photos des essais E2 et E3 sur la Figure 77).

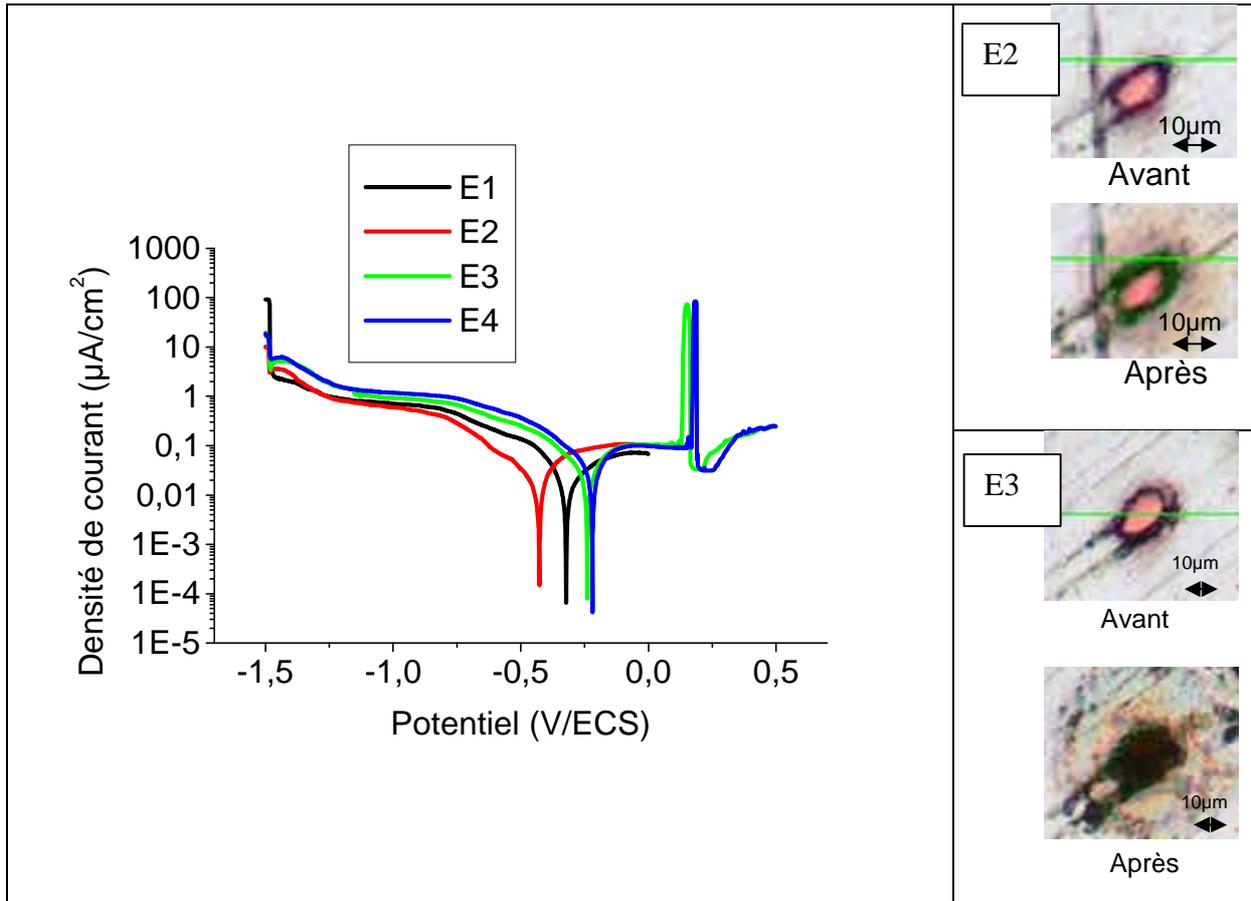


Figure 77 - Courbes de polarisation tracées en microcellule électrochimique capillaire en milieu sulfate 0,1 M sur des particules de cuivre indentées dans de l'aluminium pur(système modèle^③).

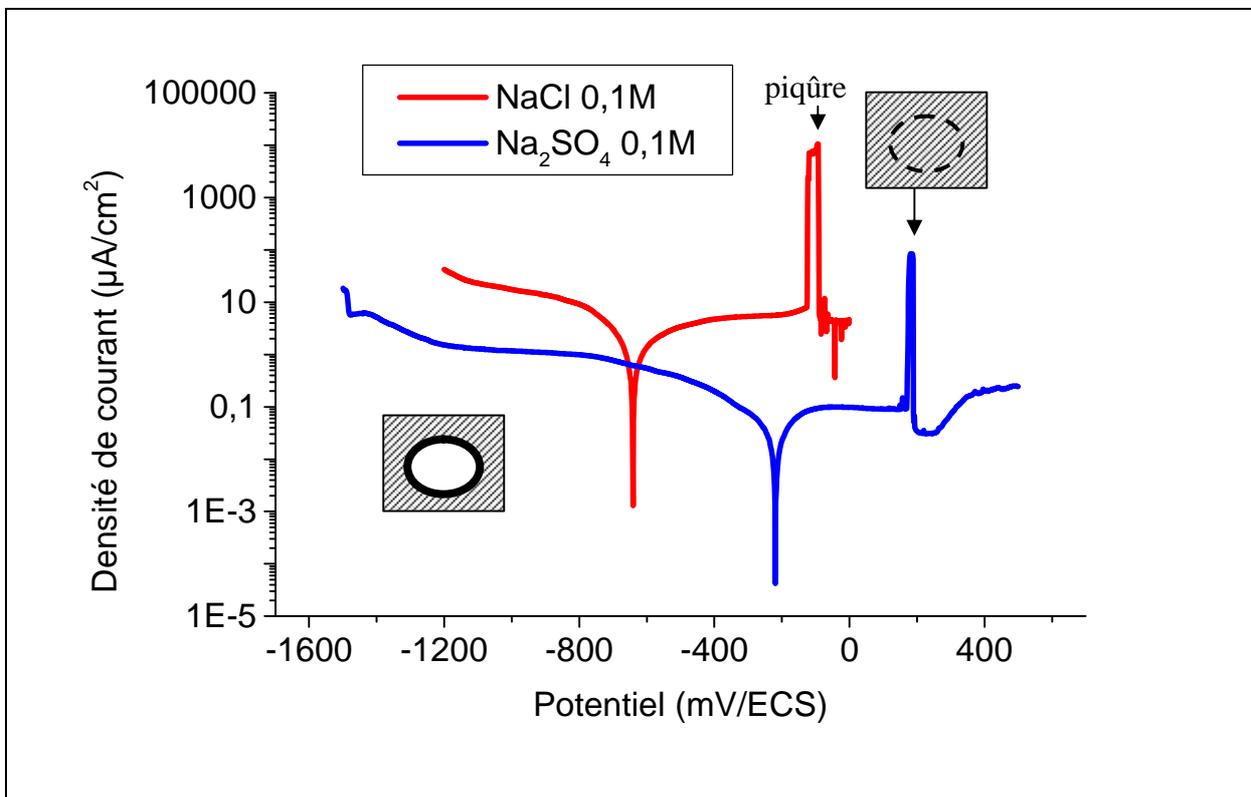


Figure 78 - Courbes de polarisation sur le système modèle ③ en milieu NaCl 0,1 M et Na_2SO_4 0,1 M

Figure 78, on observe que la courbe de polarisation présente une allure semblable tant en milieu sulfate qu'en milieu chloruré mais que les courbes sont décalées en courant et en potentiel. Cela peut signifier que les mêmes phénomènes électrochimiques existent avec une différence d'ordre de grandeur due à la nature de l'anion de l'électrolyte. En effet la nature de l'anion influence la dissolution de l'aluminium car les ions Cl^- déstabilisent la couche d'oxyde d'aluminium. Par contre l'influence sur la réduction de l'oxygène est plus discutable car la solubilité de l'oxygène varie très peu entre ces deux milieux (NaCl 0,1 M $[\text{O}_2] = 0,255 \text{ mol/m}^3$ et Na_2SO_4 0,1 M $[\text{O}_2] = 0,275 \text{ mol/m}^3$ [86]). On observe un potentiel de piqûre élevé en milieu NaCl (-200 mV/ECS). En milieu sulfate, la brusque montée du courant anodique vers +200m V/ECS correspond au détachement de la particule de cuivre de la surface.

Les courbes de polarisation en milieu sulfate montrent que l'aluminium se dissout à cause de l'alcalinisation sur le cuivre due à la réduction de l'oxygène dans ce milieu également. Des courbes de réduction ont été tracées en milieu sulfate sur du cuivre pur (Figure 79). Les courbes étant rapportées à la surface de cuivre concernée, on observe que la densité de courant de réduction est identique au courant de réduction sur les particules. La majeure partie du courant mesuré est donc attribuée au cuivre. L'aluminium étant passif sur la plus grande partie de sa surface à l'exception de l'interface Al/Cu.

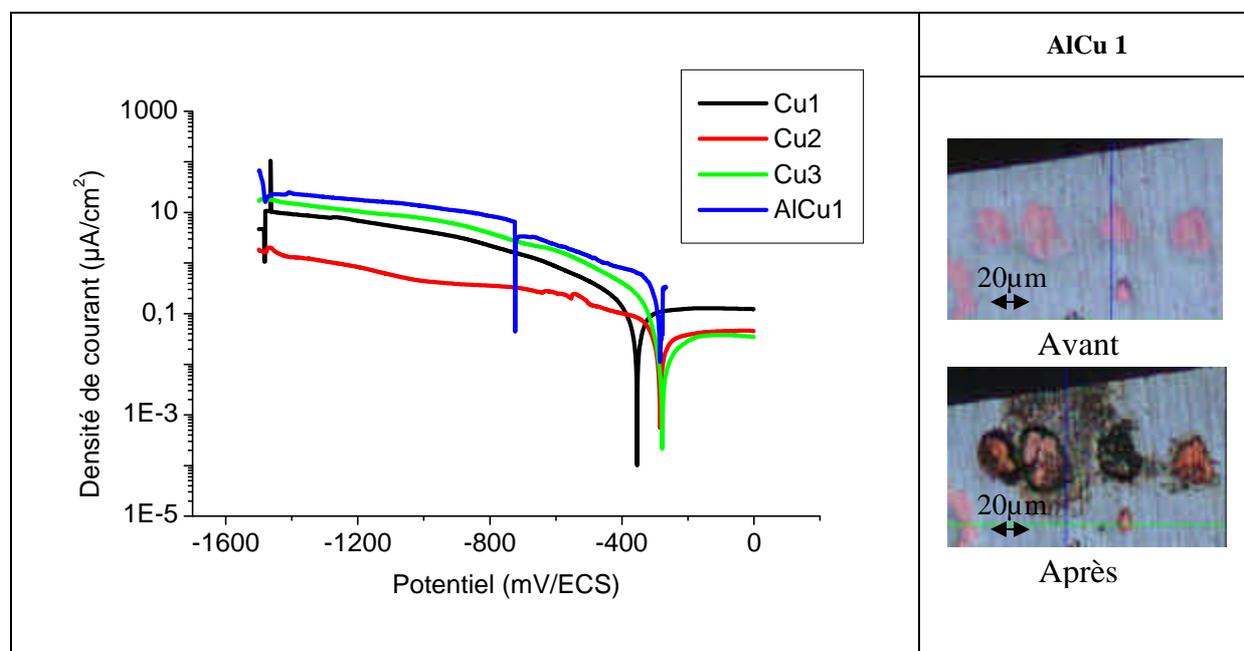


Figure 79 - Courbes de polarisation tracées par microcellule électrochimique capillaire sur le système modèle ③ et sur du cuivre pur en milieu Na_2SO_4 0,1M

C'est pourquoi des essais à potentiel imposé fixé à $-0,8$ V/ECS ont été réalisés en milieu sulfate $0,1$ M ainsi qu'en milieu NaCl $0,1$ M afin de comparer les résultats.

III.2.iii Mesures en potentiel imposé

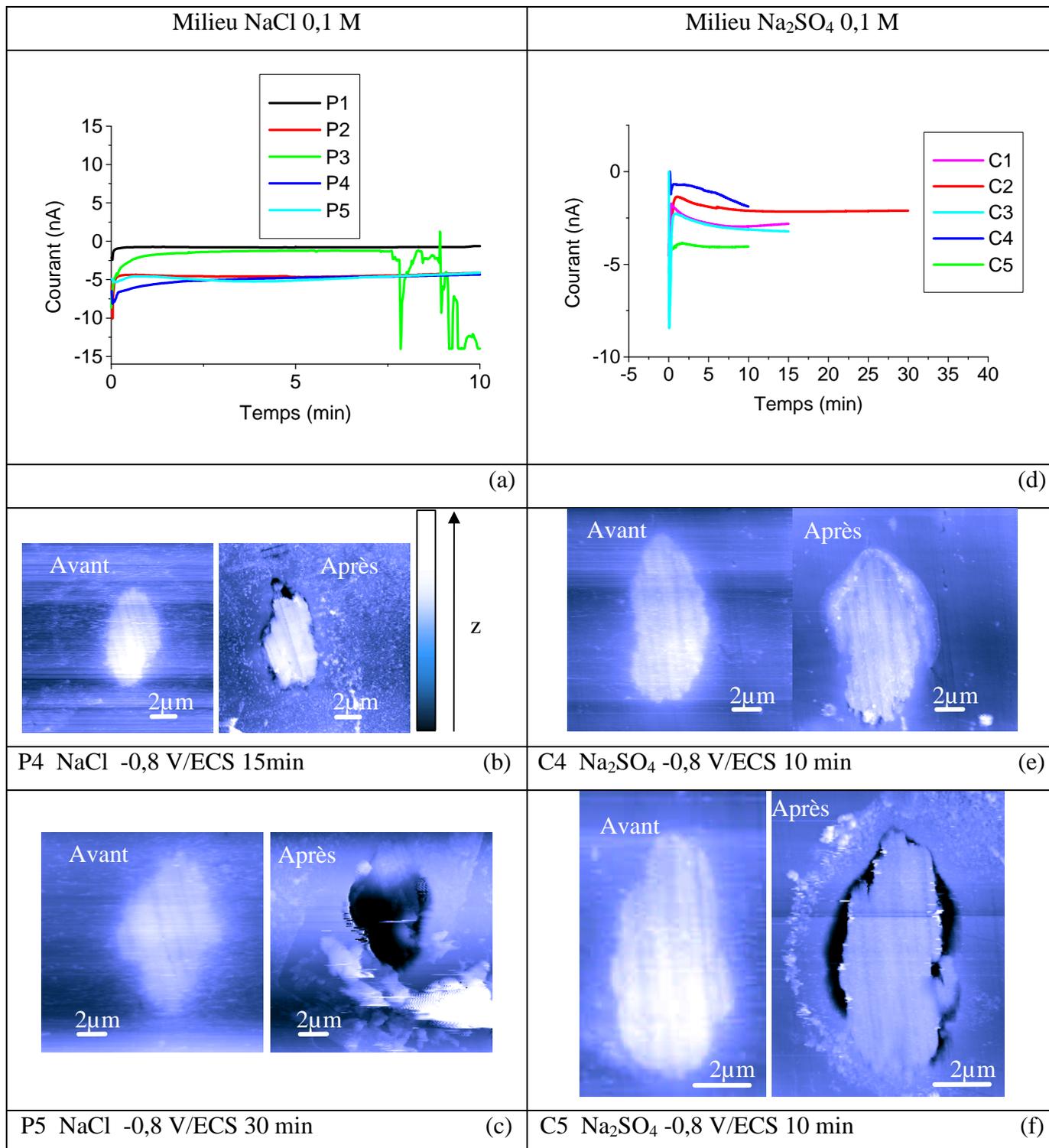


Figure 80 - Essais potentiostatiques à $-0,8$ V/ECS – variation du courant et exemples d'images AFM réalisées sur le système modèle ©

/(a)/(b)/(c) : NaCl $0,1$ M et (d)/(e)/(f) : milieu Na₂SO₄ $0,1$ M

Dans le but d'obtenir des résultats reproductibles, des essais à potentiel imposé ont été réalisés en milieu chloruré et en milieu sulfate. Des exemples de mesures de courant en fonction du temps et de mesures AFM sur les particules de cuivre indentées dans Al avant et après l'essai potentiostatique sont présentés sur la Figure 80. Le courant mesuré est cathodique et de l'ordre de quelques nA (<10 nA) dans les deux milieux. En milieu NaCl 0,1 M, le courant mesuré est stable dans les 10 premières minutes puis des instabilités apparaissent (voir la courbe complète en Annexe 8). En milieu Na_2SO_4 0,1 M, le courant mesuré est beaucoup plus stable.

On observe en potentiel imposé, que ce soit en milieu NaCl ou en milieu Na_2SO_4 , la formation d'un endommagement à l'interface entre le cuivre et l'aluminium. Cependant pour un temps d'essai de 10 min en milieu sulfate, on observe la formation d'un précipité autour de la particule plutôt que l'endommagement (Figure 80e particule C4). Ce phénomène est également observé en milieu chlorure, il est probablement dû à la précipitation d'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ en milieu alcalin. Un endommagement apparaît ensuite dans un deuxième temps (Figure 81). Ce précipité empêche probablement de voir l'évolution de l'endommagement dans les premiers temps où le milieu est encore très alcalin à l'interface. Le même type de remarque a été faite par Schneider [17] quand il a utilisé les réseaux de plots de cuivre déposés sur un substrat d'aluminium (voir Chapitre 2 II.1.i Figure 20). A partir du moment où le pH diminue à cause de la dissolution de l'aluminium, il y a probablement dissolution du précipité.

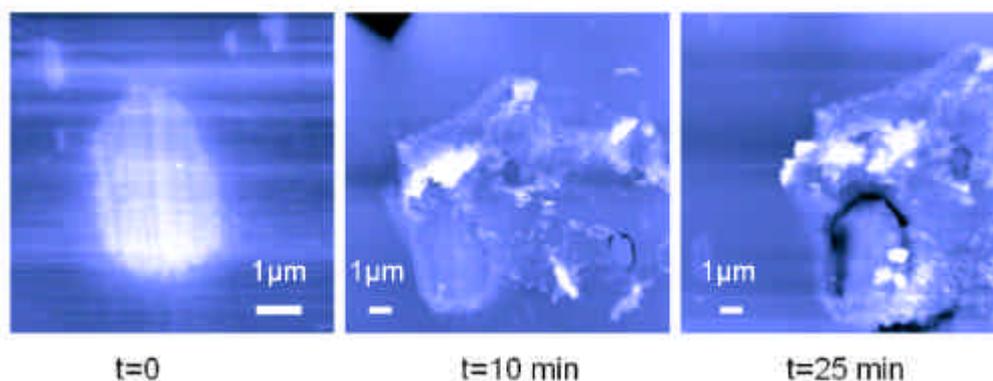


Figure 81 - Essais successifs en milieu sulfate 0,1 M sur la particule C6 (t=10 min et t=25 min)

Un essai de ce type en milieu sulfate sera utilisé dans la partie suivante, en raison de la plus grande stabilité du courant et de la formation de « trenching » plus reproductible qu'en milieu NaCl, afin de comparer avec la simulation.

Grâce à la configuration de la microcellule développée au laboratoire (voir Chapitre 2 Figure 24) on contrôle parfaitement la désaération dans le capillaire au moyen d'une couverture externe d'argon. Des mesures sous argon ont été faites et aucun endommagement n'est visible lors d'un essai potentiostatique sous argon en milieu chloruré ou non chloruré (Figure 82c).

Ceci confirme les observations faites dans une goutte, où des travaux menés au laboratoire ont clairement montré qu'au centre d'une goutte déposée sur un alliage d'aluminium 2011 (alliage modèle) on n'observait aucune attaque des phases intermétalliques (Figure 82b et d)[46]. Ceci valide le choix du système modèle ③ qui n'est activé qu'en présence d'oxygène.

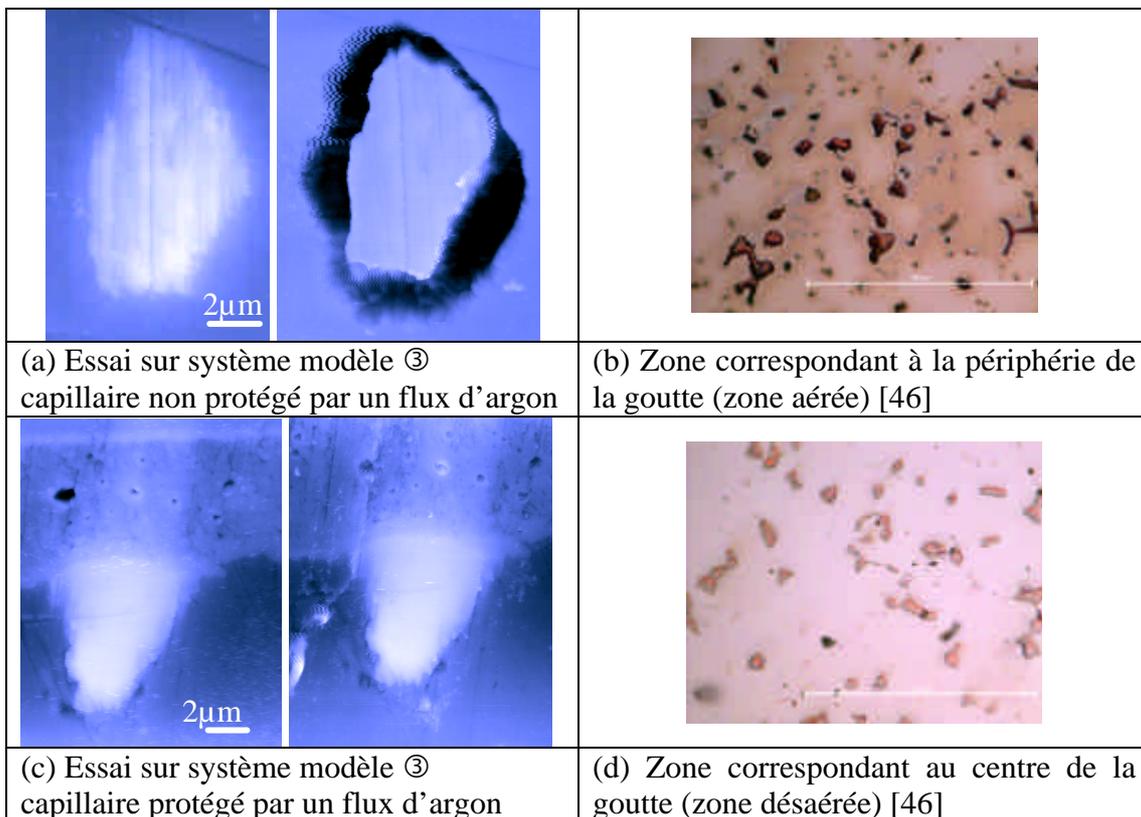


Figure 82 - Validation du choix du système modèle ③ en milieu sulfate 0,1 M aéré

III.3. Simulation de l'endommagement

III.3.i Conditions définies pour la simulation

Les conditions utilisées dans le modèle « Transport et Réaction » pour les frontières cathode C (cuivre) et anode A (aluminium) sont identiques à celles utilisées dans la simulation du comportement du système modèle ① avec les lois de comportement A1 et C1 correspondant au modèle « AlOH3 » (Tableau 11 p. 104).

La géométrie définie pour le maillage de la microcellule est présentée Figure 83. La cathode (particule de cuivre) est placée 200 nm au dessus de la surface de l'anode d'aluminium car c'est ce que l'on observe, en moyenne, par mesure AFM sur l'échantillon avant essai (voir Figure 84a).

La frontière verticale correspondant à la cathode peut être de trois types : soit cathode, soit anode ou bien isolant. Deux cas extrêmes sont considérés afin d'encadrer le résultat expérimental : cathode (Cas n°1) ou isolant (Cas n°2) (car le cas anode pose problème pour définir des frontières mobiles). Le cas n°1 avec une frontière latérale sous forme de cathode est le cas le plus réaliste, en effet la particule est indentée dans le volume du substrat en aluminium et elle sera donc toujours active lorsque la cavité va se creuser.

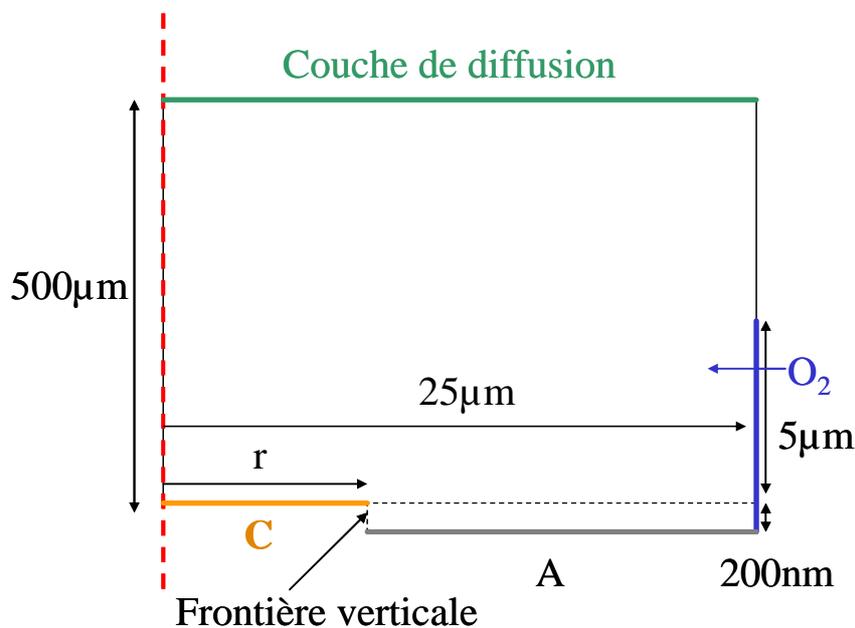


Figure 83 - Schéma de la géométrie utilisée pour la simulation de la particule de cuivre incrustée dans l'aluminium

De la même façon que dans la partie II.1.ii du Chapitre 3 le silicone du capillaire est pris en compte dans la simulation par une frontière latérale où un flux d'oxygène entre dans le système (frontière bleue à droite sur la Figure 83).

La résolution des équations du modèle « Transport et Réaction » se fait en régime temporel avec des frontières mobiles et sera présentée plus en détail dans la partie IV de ce chapitre pour comparer les modèles « AlOH3 » et « Al ».

III.3.ii Comparaison des données de sortie du modèle « Transport et Réaction » avec les résultats expérimentaux

Pour valider la simulation du comportement d'une électrode correspondant au système modèle ③ en milieu sulfate 0,1 M, on se base sur la mesure de l'endommagement réel par profilométrie AFM, pour une particule au comportement représentatif (Figure 84).

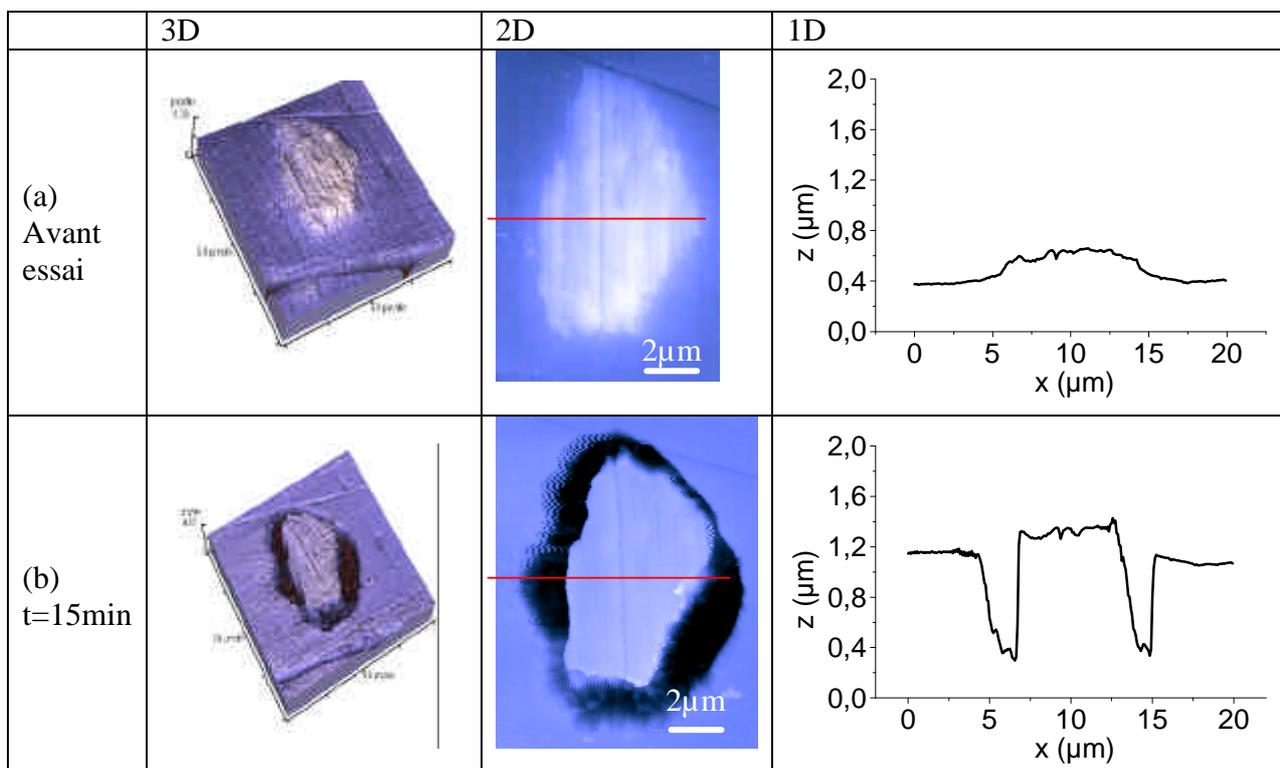


Figure 84 - Mesures AFM sur une particule de cuivre (notée P3) :

a) avant l'essai

b) après un essai de microcellule en mode potentiostatique à -0,8 V/ECS de 15 min en milieu sulfate 0,1 M

La simulation associée à la géométrie propre de cette particule, a été réalisée pour une particule de rayon équivalent à la taille moyenne de la particule, ici 2,5 μm , avec les conditions correspondant au cas n°1 et au cas n°2.

Figure 85, on constate que le profil d'attaque le plus proche de celui mesuré expérimentalement correspond aux conditions du cas n°2, c'est-à-dire au cas où la frontière verticale est isolante. Dans le cas n°1, la profondeur de dissolution est surestimée par rapport aux résultats expérimentaux. Cela peut s'expliquer par le fait que l'on surestime légèrement la vitesse d'oxydation dans le modèle par rapport à la réalité.

Une cartographie 2D de pH à $t=1000$ s est présentée également Figure 85b. Le pH est clairement alcalin sur la particule de cuivre mais aussi dans la cavité, ce qui montre qu'il n'y a pas d'acidification de la cavité avec ce modèle. Cependant la dissolution du précipité observé dans l'expérience ne peut se faire qu'en milieu suffisamment acide, c'est pourquoi dans la partie IV, un modèle plus complet sera envisagé pour prendre en compte toutes les réactions d'hydrolyse et la précipitation.

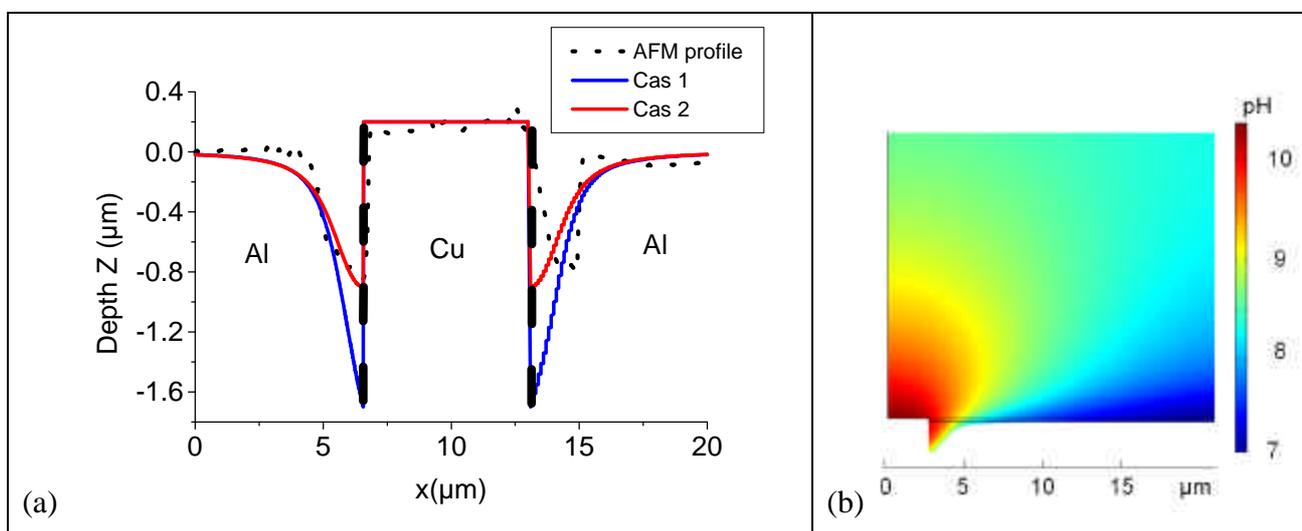


Figure 85 – Bilan de l'étude sur le système modèle ③ - Comparaison entre simulation et expérience pour une durée de l'essai fixée à 15 min (conditions : microcellule électrochimique capillaire en mode potentiostatique – E imposé = -0,8 V/ECS - milieu sulfate 0,1 M) :

(a) pour le profil d'attaque à l'interface Cu - Al – la distinction entre cas n°1 et n°2 est liée à la condition aux limites sur la face d'extrusion de la particule par rapport à la surface plane d'aluminium

(b) pour la distribution du pH dans la cellule électrochimique

En conclusion , le système modèle ③ a permis de se rapprocher de la **situation réelle d'un IM dans une matrice aluminium du point de vue géométrique**. Le modèle « Transport et Réaction » a permis de reproduire l'endommagement observé autour des particules de cuivre incrustées dans l'aluminium pur lors d'un essai potentiostatique à -0,8 V/ECS en milieu sulfate 0,1 M.

IV. Discussion :

La simulation de l'amorçage de la corrosion microstructurale a été présentée au Chapitre 3 puis comparée à des résultats expérimentaux sur des « systèmes modèles » dans les précédentes parties du Chapitre 4. Dans cette partie « Discussion », un bilan sera fait sur l'étude de la corrosion microstructurale par le modèle « AlOH₃ » qui a été validé sur les systèmes modèles. On discutera principalement du bien fondé du choix des hypothèses ou données d'entrée utilisées dont la plus importante est la loi de dissolution anodique, choisie en l'occurrence comme une fonction du pH. Des améliorations dans la définition des composantes du modèle mécaniste qui est à la base des simulations proposées seront abordées afin de voir en quoi cette approche par simulation peut être jugée réaliste vis-à-vis des processus physico-chimiques qui se mettent en place sur une microstructure réelle représentative d'alliages industriels.

IV.1. Bilan des principaux résultats de simulation

IV.1.i Bilan des résultats obtenus sur les systèmes modèles.

Dans cette partie les résultats obtenus sur les systèmes modèles ①, ② et ③ étudiés dans ce chapitre sont comparés afin d'expliquer comment ils se complètent pour valider le modèle numérique « AlOH₃ » défini au Chapitre 3. On propose un bilan sous forme de tableau (Tableau 14) afin de mettre en parallèle les résultats expérimentaux obtenus sur ces trois « systèmes modèles » et ceux obtenus par la simulation numérique.

L'objectif qui a guidé le choix des « systèmes modèles » était d'analyser la réponse d'une électrode bimétallique constituée d'une cathode (Cu, Pt) et d'une anode en aluminium en jouant sur la géométrie de leur association.

Les différents comportements observés dans tous les cas résumés dans le Tableau 14, ont tous pu être simulés par le même modèle « Transport et Réaction » applicable en milieu alcalin appelé « AlOH₃ » même si la construction du modèle ne prend pas en compte l'ensemble des réactions d'hydrolyse et de précipitation des produits de corrosion.

La géométrie utilisée est soit cylindrique (systèmes modèles ① et ③) c'est-à-dire comportant un axe de rotation ou bien cartésienne pour le système modèle ② qui est modélisé par une tranche de la bi-électrode.

On observe que la **vitesse d'oxydation normale**, c'est-à-dire la vitesse d'oxydation en profondeur, est la même pour tous les « *systèmes modèles* », que les valeurs soient obtenues expérimentalement ou par simulation. Cela signifie que malgré les différentes géométries et conditions expérimentales imposées (mais identiques en termes de potentiel électrochimique à la surface), l'aluminium se dissout avec quasiment la même vitesse, comprise entre 1 et 2 nm/s, dans les trois cas. La vitesse d'oxydation latérale pour l'expérience de type SECM est environ 10 fois plus élevée probablement à cause de la géométrie particulière de ce « *système* » (dépôt PVD d'aluminium pur de 200 nm).

La plupart des résultats résumés dans ce tableau ont été obtenus **en milieu sulfate** en raison de la plus grande stabilité de la couche d'oxyde qui permet une dissolution plus homogène.

Cependant on a pu vérifier qu'ils sont quasiment identiques à ceux obtenus en **milieu NaCl** lorsqu'on travaille à un potentiel imposé inférieur au potentiel de piqûre, comme on a pu le faire par exemple, dans le cas de l'expérience du type SECM (« *système modèle ①* »). Le comportement de toutes les électrodes a été étudié en milieu sulfate seulement dans le but d'éviter que l'amorçage de la piqûre ne vienne perturber l'attaque à l'interface (« *trenching* » en périphérie des particules de cuivre dans le cas du « *système modèle ③* »). Le rôle des ions chlorures dans la dissolution alcaline de l'aluminium autour des particules sera discuté dans la partie IV.3.iv.

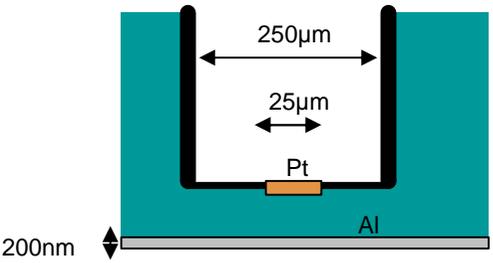
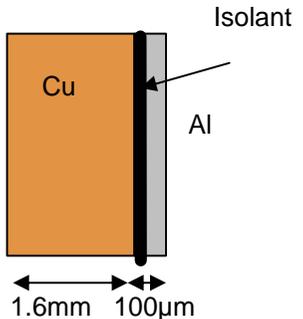
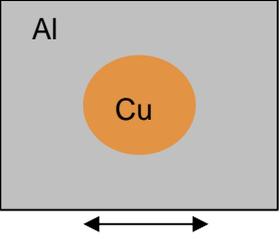
Un temps d'incubation est observé pour le système modèle ① (voir Figure 60 p.117) en raison de l'absence de défauts sur le dépôt PVD d'aluminium pur et de l'homogénéité de l'oxyde. Pour les deux autres systèmes, l'activation de la dissolution de l'aluminium est immédiate car le milieu est suffisamment agressif (milieu sulfate à pH = 12 pour le *système modèle ②*) et probablement à cause d'un défaut dans la couche d'oxyde à l'interface Al/Cu du *système modèle ③*.

Expérimentalement on remarque (voir Figure 81 – t = 10 min p.137) l'apparition de précipité (probablement $\text{Al}(\text{OH})_3$) avant de pouvoir observer un sillon (ou « *trenching* »). La formation de ce précipité est en assez bon accord avec le choix du modèle « *AlOH3* ».

On voit (Figure 81- t = 25 min) que lorsque le sillon apparaît ce précipité semble s'estomper. On peut donc supposer qu'il se dissout : dans ce cas on doit faire l'hypothèse d'un changement de la chimie locale à l'aplomb du sillon qui peut être lié, soit à une acidification provoquée par l'hydrolyse des ions Al^{3+} , soit à l'hydrolyse de $Al(OH)_3$ car le milieu deviendrait suffisamment basique.

Ces trois «*systèmes modèles*» nous ont permis de tester la robustesse du modèle « $Al(OH)_3$ » en simulant l'amorçage d'une corrosion bimétallique dans plusieurs configurations (géométrie, échelle, conditions électrochimiques) plus ou moins facilement contrôlables expérimentalement.

Tableau 14 - Bilan sur l'étude expérimentale des systèmes modèles et sur leur simulation numérique

		<i>système modèle ①</i>	<i>système modèle ②</i>	<i>système modèle ③</i>
	Echelle	25 μm	1 mm	10 μm
	Géométrie	 <p>Géométrie cylindrique</p>	 <p>Géométrie cartésienne</p>	 <p>Géométrie cylindrique</p>
Résultats expérience	Mesure de la dissolution	Microscopie optique	Profilométrie optique	AFM
	Vitesse d'oxydation moyenne	Dissolution latérale : 7 nm/s	1 nm/s	0,9 nm/s
	Type d'essai	Potentiostatique -0,8 V/ECS	Couplage	Potentiostatique -0,8 V/ECS
	Electrolyte utilisé	NaCl / Na ₂ SO ₄ 0,1 M	Na ₂ SO ₄ 0,1 M pH 10, 11, 12	NaCl / Na ₂ SO ₄ 0,1 M
	Résultats selon l'électrolyte	Même résultat pour la vitesse d'oxydation mais courant de passivation plus stable en milieu sulfate	NaCl : piqûres localisées Na ₂ SO ₄ : courant très faible si le milieu n'est pas suffisamment alcalin (besoin d'une activation)	NaCl : piqûres localisées + «trenching» mais lent Na ₂ SO ₄ : activation par réduction de l'oxygène sur la particule adjacente
	Temps d'incubation	oui	Non (activation immédiate par le milieu pH 12) ou pas d'activation du tout	Observation de précipités avant l'attaque autour de la particule
Résultats simulation	Type de solveur	Stationnaire + temporel	Temporel (moving mesh)	Temporel (moving mesh)
	Localisation du gradient de pH	Sous la pointe	Sur l'électrode d'aluminium	A l'interface Al/Cu
	Type de dissolution	Localisée	Homogène	Localisée à l'interface
	Vitesse d'oxydation moyenne	Dissolution normale : 0,9 nm/s Dissolution latérale : 10 nm/s	2 nm/s	1 nm/s

IV.1.ii Importance de la définition de la loi de dissolution pour la compréhension des mécanismes de corrosion microstructurale

Afin de bien souligner l'importance de la formulation de la loi de dissolution de l'aluminium, selon qu'on choisisse que cette dernière dépend ou non du pH, on peut comparer les profils de pH pour une géométrie simple (géométrie disque - anneau voir Figure 30 p.73) en situation de corrosion bimétallique. La dissolution de la matrice en aluminium dans les conditions de corrosion microstructurale n'a jamais (à notre connaissance) été considérée comme une fonction du pH et du potentiel interfacial du métal dans les études ayant eu comme objectif la modélisation des processus de corrosion au voisinage d'une phase intermétallique [29], [59]. Dans les premières parties du Chapitre 4, on a montré que l'option A1 pour la loi anodique (Tableau 11 p. 104) permet de modéliser le comportement de *plusieurs types de combinaisons anode-cathode*, dont les réactions électrochimiques sont supposées être représentatives des réactions mises en jeu lors de l'amorçage d'une corrosion microstructurale associée à une phase intermétallique.

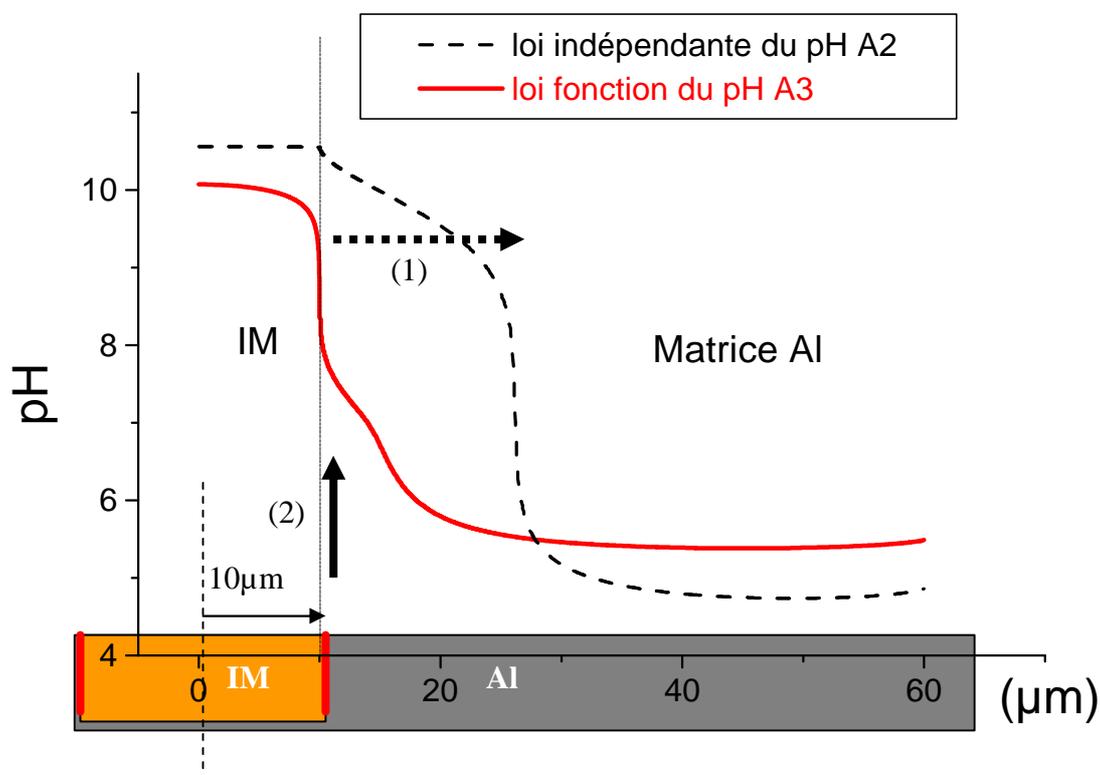


Figure 86 - Profils de pH à la surface pour une géométrie type disque - anneau (voir Figure 30 p. 73) obtenus en faisant l'hypothèse d'une loi anodique dépendant du pH (-) (option A3 du Tableau 11 p. 104) ou indépendante du pH (-) (option A2 du Tableau 11 p. 104)

Les profils de pH à la surface de l'électrode associée à la géométrie disque - anneau obtenus pour les deux types de lois introduites dans le modèle « AlOH₃ », sont présentés Figure 86. Dans le cas où l'on utilise une loi indépendante du pH du type Tafel (option A2 dans le Tableau 11 p. 104), la transition du pH qui évolue d'un pH basique existant sur la phase définie comme cathode vers un pH plus acide sur la matrice en aluminium, se décale par rapport à l'interface géométrique comme cela a été montré dans la partie IV du Chapitre 3. Ceci peut s'expliquer par le rôle du transport par diffusion, à la périphérie de la phase, des ions hydroxydes produits par la réduction de l'oxygène sur la cathode (qui sera le précipité intermétallique dans un cas réel). En effet les ions hydroxydes sont consommés sur la matrice aluminium mais de façon homogène car la loi anodique dépend uniquement du potentiel qui varie très peu pour une conductivité correspondant à une concentration en NaCl de 0,1 M (1.3 S/m).

Au contraire, lorsque la condition aux limites suppose que la loi de dissolution de la matrice (anode) est fonction du pH (option A3 du Tableau 11 p.104 pour garder les mêmes coefficients que l'option A2), le profil de pH à la surface de l'ensemble de l'électrode bimétallique, présente un fort gradient de pH à l'interface entre le disque et l'anneau. Cette localisation très nette s'explique par le fait que de part le couplage chimique la densité de courant anodique est proportionnelle à la concentration en ions hydroxydes et donc maximale à l'interface. Les ions hydroxydes, produits par la réaction cathodique sur la phase intermétallique seront consommés en grande majorité à l'interface suivant la réaction :



Certes, cette illustration reste le résultat d'une simulation et aurait nécessité une validation expérimentale en utilisant une microsonde de pH. Mais ceci (Figure 86) constitue un résultat essentiel de la thèse. De plus en analysant les cartographies 2D de pH présentées Figure 87 qui correspondent aux profils de pH de la figure précédente, on voit bien que pour observer expérimentalement un tel gradient de pH sur un précipité de rayon 10 µm, il faudrait pouvoir réaliser un profil de pH à moins de 50 µm de hauteur par rapport à la surface pour le cas de la loi indépendante du pH (Figure 87a) et à moins de 30 µm de la surface pour le cas de la loi fonction du pH (Figure 87b). Une validation expérimentale dans ce cas de la valeur du pH à l'aplomb de la surface sur le *système modèle* ③ est très difficile voire impossible à obtenir par les méthodes connues actuellement (SIET voir Chapitre 2 partie II.2.iv p. 60).

Cependant on peut se demander, comme l'ont déjà fait certains auteurs comme Scully [87], si cette analyse faite pour une maille élémentaire (IM - matrice Al) peut se conserver si l'on

considère une microstructure réelle qui présente en surface une **microstructure** apparente pouvant être schématisée comme un **réseau de précipités**.

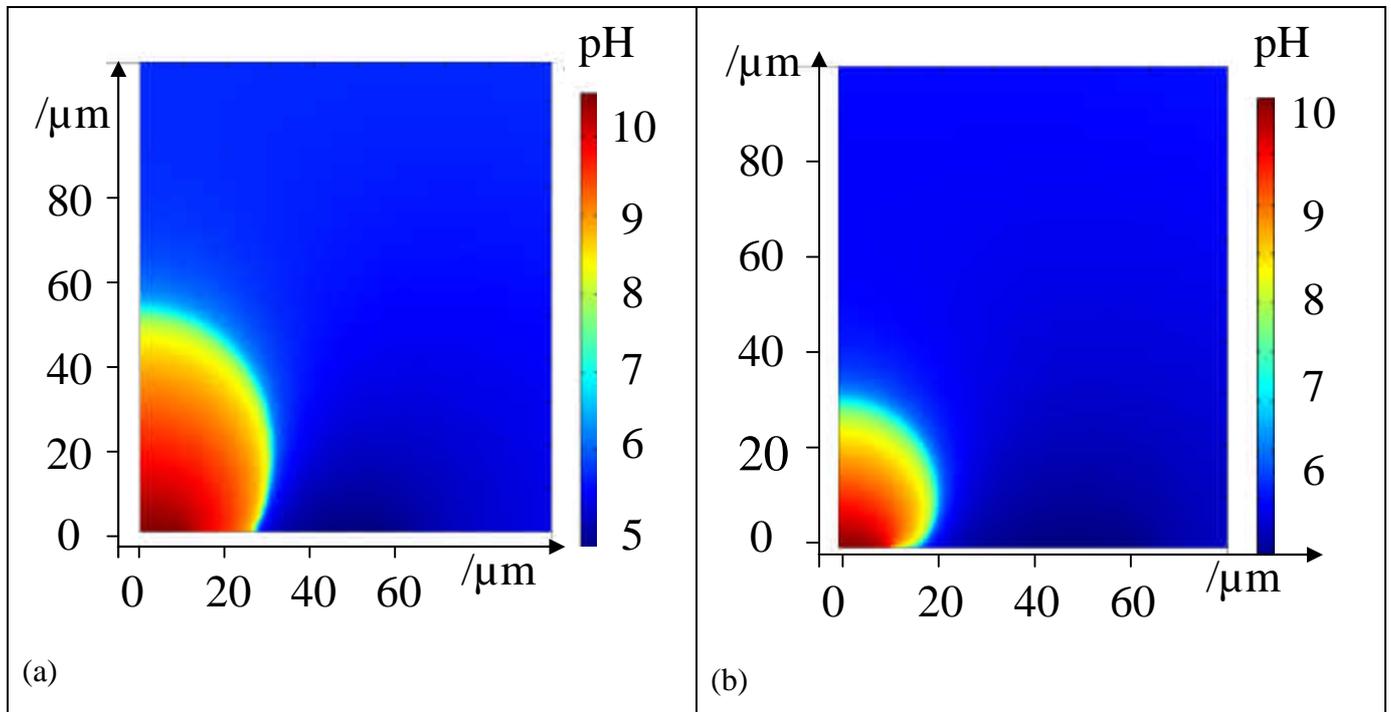


Figure 87 – Cartographie 2D de pH pour les deux types de modèles

(a) pour le modèle utilisant une loi indépendante du pH (option A2 du Tableau 11 p.104)

(b) pour le modèle utilisant une loi dépendant du pH (option A3 du Tableau 11)

IV.2. Application du modèle « AlOH3 » au cas d'un réseau de précipités

Dans un alliage, les précipités sont très nombreux, de compositions différentes et les réactions dont ils sont le siège vont pouvoir interagir. Nous montrons dans cette partie comment les codes de calcul que nous avons développés pourraient permettre de simuler le comportement de tels réseaux, par un ensemble de cathodes en cuivre de même type espacés périodiquement afin d'essayer de comprendre les effets de possibles interactions entre ces cathodes. Le modèle « AlOH3 » présenté dans le Chapitre 3 est utilisé pour réaliser une première évaluation.

IV.2.i Possibilités d'expériences associées à une géométrie de simulation

Seul le cas d'un précipité IM isolé (maille élémentaire) a été étudié jusqu'à maintenant. Pour un alliage, entre autre en surface, cette configuration d'IM isolé n'a pas de sens physique. Il y a toujours une distribution de précipités de différentes natures plus ou moins organisée selon

le mode d'élaboration et de transformation de l'alliage (voir Chapitre 1 partie III.1.i p.23). Afin d'étudier l'influence de la distribution des précipités, on a essayé de voir si les codes de calcul à la base du modèle « AIOH3 » en particulier, permettaient de reproduire le comportement d'une distribution de précipités par l'utilisation de frontières périodiques qui permettent de simplifier le système. Les frontières périodiques sont traduites mathématiquement par l'égalité de toutes les variables du modèle (potentiel et concentrations des espèces) sur les deux frontières concernées dont l'une est la frontière « source » et la seconde la frontière « destinataire ».

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{f}_{source} = \mathbf{f}_{dest} \\ C_{i,source} = C_{i,dest} \end{array} \right. \quad \text{pour chaque espèce } i$$

Cependant en faisant l'hypothèse de ce régime de frontières périodiques, la simulation ne peut être réalisée que pour des géométries purement 2D ou 3D ne comportant pas d'axes de symétrie comme le montre le Tableau 15. En ce qui concerne la validation des simulations, on a pu identifier un certain nombre de concepts expérimentaux décrits également sur le Tableau 15 pour chacun des systèmes en 2D et en 3D. Le dépôt de plots de cuivre sur de l'aluminium pur (1b Tableau 15) a été utilisé par plusieurs auteurs (voir Chapitre 2 partie II.1.i p.51 [17], [61]). Cependant la simulation de ce type de système périodique est complexe car la résolution de base du comportement d'un plot de cuivre isolé par une symétrie axiale (3b Tableau 15) ne peut pas être utilisée pour modéliser un réseau de plots de cuivre circulaires. Il faut pour cela réaliser une géométrie en 3D du plot de cuivre avec les faces latérales du cube définies en tant que frontières périodiques (4b Tableau 15).

La géométrie 2D (Tableau 15a) peut être obtenue par la réalisation d'échantillons composés de tôles d'aluminium pur et de cuivre pur colaminées (1a Tableau 15). La difficulté avec ce procédé est d'obtenir des échantillons présentant une interface sans défaut d'adhésion et avec le minimum de diffusion entre l'aluminium pur et le cuivre pur à l'interface. Pour simuler cette géométrie une maille élémentaire 2D est suffisante (3a Tableau 15) à laquelle on va ajouter des frontières périodiques sur les frontières latérales (4a Tableau 15). C'est pourquoi on choisit la géométrie 2D correspondant aux tôles colaminées afin de réaliser une étude préliminaire par simulation.

	a) géométrie cartésienne	b) géométrie cylindrique
1/ exemple d'échantillon	<p>Alternance de tôles de cuivre pur (épaisseur a) et d'aluminium pur (épaisseur b) laminées pour obtenir une structure en sandwich.</p>	<p>Dépôts PVD de cuivre pur sur de l'aluminium pur ([17],[61])</p>
2/ Surface considérée		
3/ Simulation réalisée (module élémentaire)	<p>2D Semi-infini</p>	<p>2D avec Axe de rotation</p>
4/ Simulation envisageable Pour intégrer la périodicité	<p>2D Semi-infini</p>	<p>3D</p>

Tableau 15 - Différentes possibilités d'arrangements périodiques réalisables expérimentalement et simulables par des géométries simples (a,b,d,r dimensions et h longueur de la couche de diffusion)

IV.2.ii Simulation du comportement d'une électrode présentant une géométrie périodique par alternance d'électrodes selon une géométrie cartésienne

Quelques résultats de simulation obtenus avec le modèle «AlOH₃» pour une des géométries périodiques introduites précédemment sont présentés Figure 88. Cette géométrie correspond à celle d'un échantillon composite constitué d'une alternance de tôles colaminées d'aluminium (épaisseur b) et de cuivre (épaisseur a) (voir la case 1a du Tableau 15). La géométrie utilisée pour la simulation est présentée sur la case 4a du Tableau 15.

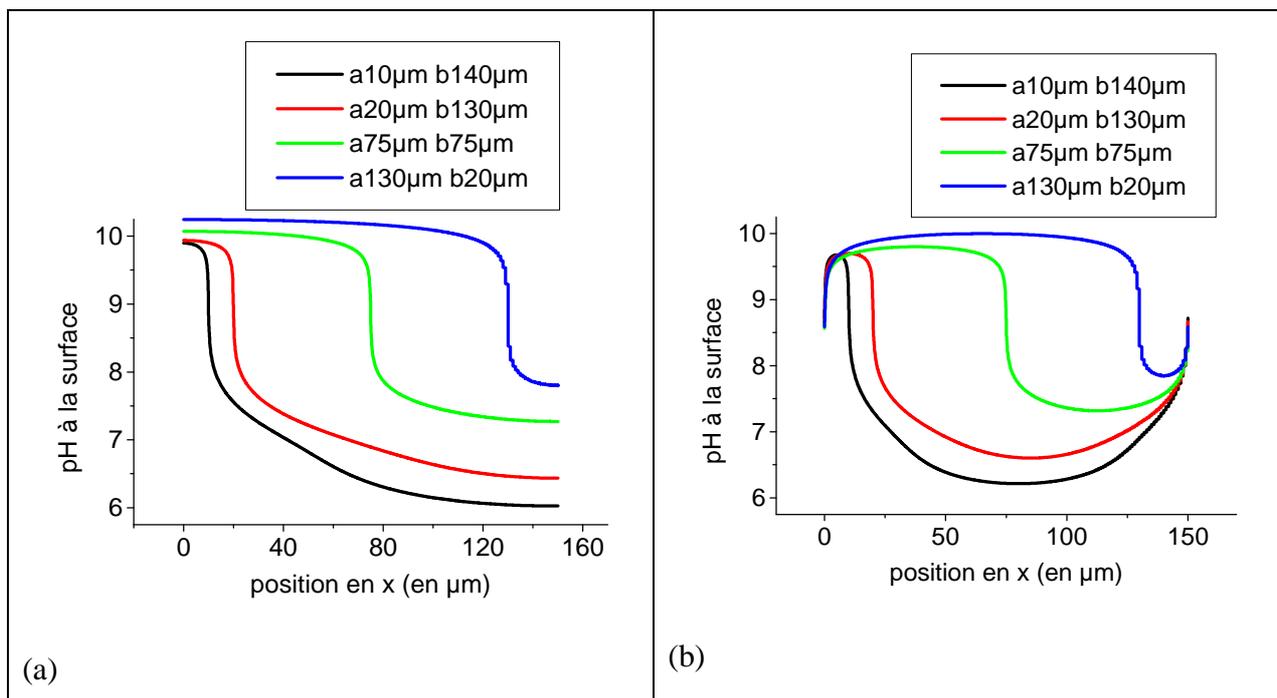


Figure 88 – Comportement d'une électrode composite constitué d'une alternance de tôles colaminées d'aluminium (épaisseur b) et de cuivre (épaisseur a) comparée au comportement d'une bi-électrode aluminium cuivre (maille élémentaire) :

(a) Profils de pH à la surface pour une maille élémentaire isolée (géométrie 3a du Tableau 15)

(b) Profils de pH à la surface avec frontières périodiques (géométrie 4a du Tableau 15)

Le profil de pH à la surface des électrodes est tracé pour différents paramètres géométriques (a, b) dans le cas de la maille élémentaire seule et dans le cas de la géométrie périodique présentée sur la case 4a du Tableau 15. Dans le cas de la maille élémentaire (Figure 88a), plus la cathode est grande par rapport à l'anode et plus le pH sur l'aluminium augmente. Pour la géométrie périodique le profil de pH prend une forme « sinusoïdale » et on constate que le pH est moins uniforme à la surface de l'électrode. Cependant plus on s'éloigne de la surface et plus le pH est homogène et alcalin. En effet l'épaisseur de la couche de diffusion (~ 500 µm)

est bien supérieure à la distance entre les précipités, c'est pourquoi la distribution spatiale des précipités induit une homogénéisation du pH loin de la surface de l'électrode composite.

IV.3. Influence de la définition des conditions d'écriture des différentes étapes de la simulation

L'objectif de cette partie est de discuter de l'influence du degré de complexité de la chimie considérée dans le milieu.

Aucun des modèles ne considère la précipitation des produits de corrosion à l'aplomb de la zone où se localisera la dissolution de la matrice d'aluminium, en l'occurrence la frontière entre la phase intermétallique et la matrice d'aluminium (voir schéma Figure 89). On peut donc se demander si ce phénomène de précipitation par accumulation de produits de corrosion qui va limiter la diffusion des espèces et augmenter le confinement du milieu peut être intégré dans le code de calcul. On peut alors se demander quelles en seraient les conséquences sur, par exemple, la vitesse d'oxydation à l'interface IM - matrice Al.

Une comparaison des modèle « Al(OH)₃ » et « Al » en régime temporel avec frontières mobiles est présentée en prenant la géométrie du système modèle. Il faut noter que l'on a fait le choix de ne pas prendre en compte les réactions impliquant des complexes chlorurés dans l'écriture des modèles « Al(OH)₃ » et « Al ». Ceci sera discuté au paragraphe IV.3.iv.

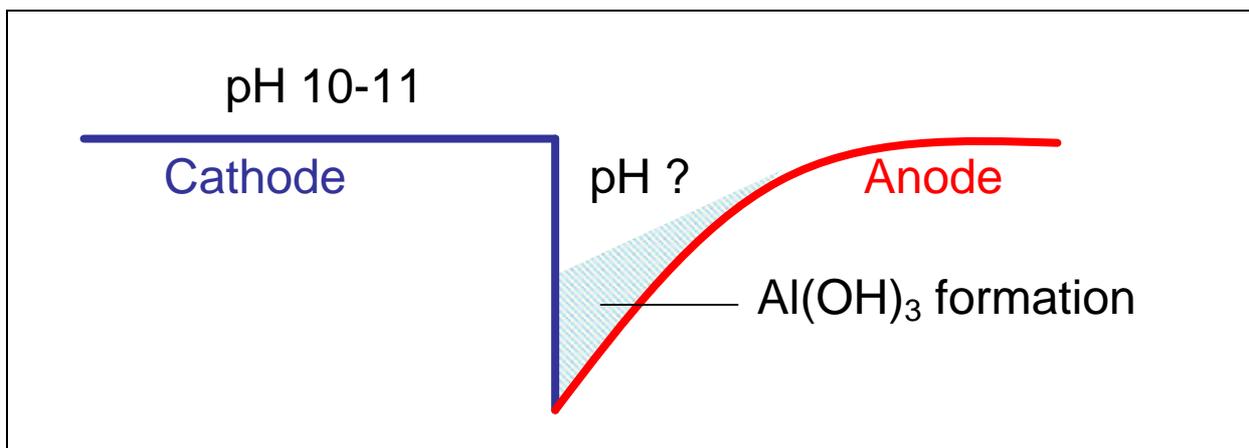


Figure 89 - Schéma illustrant l'influence de la précipitation de Al(OH)₃ sur l'évolution chimique dans le sillon à l'interface cathode-anode.

IV.3.i Influence de la précipitation

Il a pu être démontré que l'accumulation de produits de corrosion, par exemple à l'aplomb d'une piqûre, limite la diffusion des espèces dans l'électrolyte et augmente le confinement du milieu [34]. De même dans ce travail (partie III du Chapitre 4), pour certains essais conduits en utilisant le dispositif de microcellule électrochimique capillaire, on a pu observer des produits de corrosion à la périphérie de la particule de cuivre.

Dans le modèle « Al », la précipitation peut être introduite en considérant un coefficient de diffusion plus faible pour l'espèce $\text{Al}(\text{OH})_3$ que pour les autres espèces comme dans le modèle « AlOH_3 » ($D(\text{Al}(\text{OH})_3)=10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$). La valeur du coefficient de diffusion est choisie de façon à être la plus faible possible tout en permettant la résolution du système. Par ailleurs nous avons postulé une vitesse de réaction de précipitation proportionnelle au degré de saturation du milieu [88]. La vitesse de la réaction de précipitation s'écrit dans ce cas :

$$R_p = k_s \left([\text{Al}^{3+}] [\text{OH}^-]^3 - K_s \right) \quad [88] \quad (4.20)$$

On a dû réaliser une étude paramétrique avec le modèle « Al » simplifié ne comportant que la réaction de précipitation de Al^{3+} en $\text{Al}(\text{OH})_3$ (voir Tableau 16 p.155) pour définir une valeur de k_s .

Figure 90, les profils de pH (Figure 90a) et les profils de concentration en $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Figure 90b) ont été tracés pour différentes valeurs de k_s . On a choisi la valeur $k_s=10^9 \text{ m}^9/\text{mol}^3/\text{s}$ car c'est la valeur maximale qui permette de décrire une précipitation rapide en atteignant la valeur maximale de la concentration interfaciale en $\text{Al}(\text{OH})_3$ et surtout qui ne bloque pas la résolution du système.

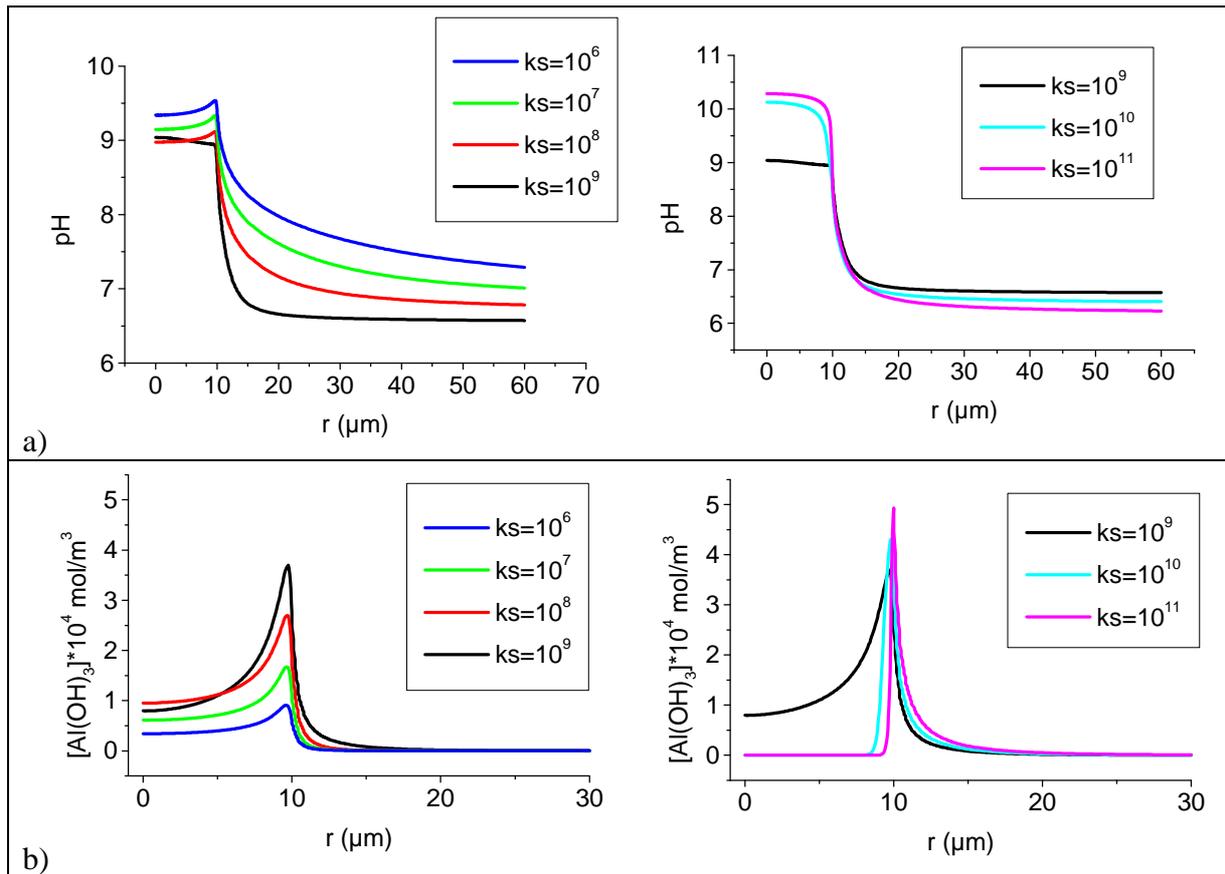


Figure 90 – Résultats de la simulation en utilisant le modèle « Al » simplifié (Tableau 16) pour différentes valeurs de la constante de vitesse de précipitation (k_s) de $Al(OH)_3$:

(a) Profils de pH

(b) Profils de concentration en $Al(OH)_3$ (zoom sur l'interface Cu/Al)

Pour aller plus loin, il faudrait considérer la limitation de la diffusion de toutes les espèces en solution induite par la formation du précipité. Afin d'introduire l'aspect spatial de cet effet de blocage il convient de définir dans l'écriture du modèle, une variable « porosité ».

Ce terme de porosité « ? » compris entre 0 (totalement solide) et 1 (totalement liquide) permettrait de simuler le milieu poreux formé suivant l'expression suivante :

$$\mathbf{x} = \frac{V_{vide}}{V_{total}} = 1 - [Al(OH)_3] * \left(\frac{M_{Al(OH)_3}}{\mathbf{r}_{Al(OH)_3}} \right) \quad (4.21)$$

IV.3.ii Influence des réactions d'hydrolyse de l'aluminium sur le pH

Comme le montre la Figure 89, on ne peut écarter le rôle que peuvent jouer dans les processus de dissolution, les réactions d'hydrolyse et de précipitation, notamment dans l'établissement du pH dans le sillon à l'interface IM - matrice Al. En termes de calcul numérique, la question qui se pose est de savoir s'il est possible de restreindre le nombre d'étapes élémentaires décrivant les réactions d'hydrolyse sans que cela ne modifie trop l'évolution du pH simulé en fonction de l'évolution de la profondeur du sillon. Cela est aussi en relation avec le fait que les modèles développés dans le contexte de ce travail sur l'amorçage de la corrosion intergranulaire pourraient être appliqués au cas de la propagation de ce type de corrosion qui se caractérise par un confinement beaucoup plus marqué (espace disponible pour la présence de l'électrolyte au joint de grain).

Conditions de simulation	D(Al(OH) ₃) (m ² /s)	Hydrolyse			Précipitation		Hydrolyse Al(OH) ₃
		1	2	3	oui	non	4
Modèle «Al»	10 ⁻¹⁵	X	X	X	X		X
Modèle « AlOH3 »	10 ⁻¹⁵					X	X
Modèle « Al » simplifié (IV.3.i)	10 ⁻¹⁵				X		
variante #1	/	X				X	
variante #2	/	X	X			X	
variante #3	DAI	X	X	X		X	
variante #4	DAI	X	X	X	X		X
variante #5	10 ⁻¹³	X	X	X	X		X

Tableau 16 - Description des modèles selon les réactions prises en compte (réactions d'hydrolyse numérotées de 1 à 4 selon le nombre de ligands OH⁻ du produit de la réaction) et selon le coefficient de diffusion de Al(OH)₃

Les résultats des simulations obtenus pour différentes variantes d'écriture des conditions aux limites (définies par le repère variante # i dans le Tableau 16), ont donc été comparés en régime stationnaire (pour des raisons de temps de calcul) pour la géométrie disque - anneau. Ces variantes représentent différentes écritures des réactions homogènes et hétérogènes en comparaison avec les modèles « AlOH3 » et « Al ». Les réactions d'hydrolyse sont

numérotées de 1 à 4 en fonction du nombre de ligands OH⁻ sur le produit final. Les profils de pH obtenus en régime stationnaire sont comparés Figure 91.

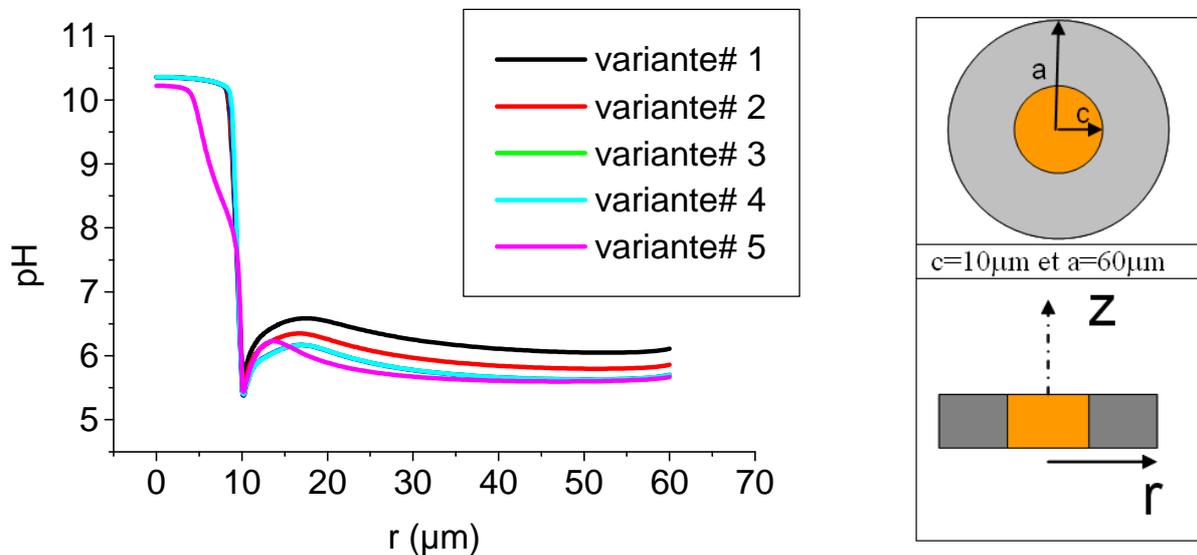


Figure 91 - Profils de pH à la surface d'une électrode bimétallique (géométrie disque - anneau) obtenus en régime stationnaire pour les conditions de calcul décrites Tableau 16

Quelles que soient les conditions, le pH minimum se trouve à l'interface IM - matrice Al (Figure 91). Le pH sur l'IM est toujours égal à environ 10.5. Par contre sur l'aluminium le pH dépend des réactions d'hydrolyse et de précipitation, le pH minimum sur l'aluminium est obtenu pour la variante #5 qui inclut toutes les réactions d'hydrolyse et la réaction de précipitation avec un coefficient de diffusion $D(\text{Al}(\text{OH})_3) = 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$.

A travers cet exemple, il est clair que les réactions d'hydrolyse influent sur le pH à la surface de l'aluminium, mais que la réaction de précipitation a aussi une influence. C'est pourquoi l'écriture de cette réaction doit être complétée, en ajoutant, par exemple, une variable simulant la porosité créée par la formation du précipité $\text{Al}(\text{OH})_3$ qui peut augmenter le confinement de l'électrolyte au fond du sillon (voir IV.3.i p.153).

IV.3.iii Influence du type de modèle utilisé sur le résultat du modèle « Transport et Réaction » en régime temporel avec frontières mobiles

Dans cette partie le modèle type « Al » est comparé au modèle « $\text{Al}(\text{OH})_3$ », pour la géométrie du « système modèle ③ », c'est-à-dire pour une électrode composite concentrique isolée dans une microcellule capillaire (voir Figure 83). Le rayon du cuivre est $2,5 \mu\text{m}$ et le rayon du capillaire est $25 \mu\text{m}$.

Si l'on compare les résultats de simulation en régime temporel avec frontières mobiles pour ces deux modèles dans les mêmes conditions, on remarque que le pH au fond du sillon est plus acide pour le modèle « Al » que pour le modèle « AlOH₃ » (Figure 92a) mais le pH au fond du sillon diminue seulement jusqu'à un pH neutre (pH = 6.8 au bout de 36000 s c'est-à-dire 10 h). De plus la résolution du modèle « Al » présente un résultat inattendu : le pH est basique au fond du sillon, jusqu'à environ 10 000 s (rectangle vert en pointillés et Figure 93a) c'est-à-dire tant que le précipité est encore présent. De plus la vitesse d'oxydation en fond de sillon (Figure 92b) dans ce même laps de temps est environ quatre fois plus faible pour le modèle « Al » que pour le modèle « AlOH₃ », ce qui est probablement dû à la présence du précipité Al(OH)₃.

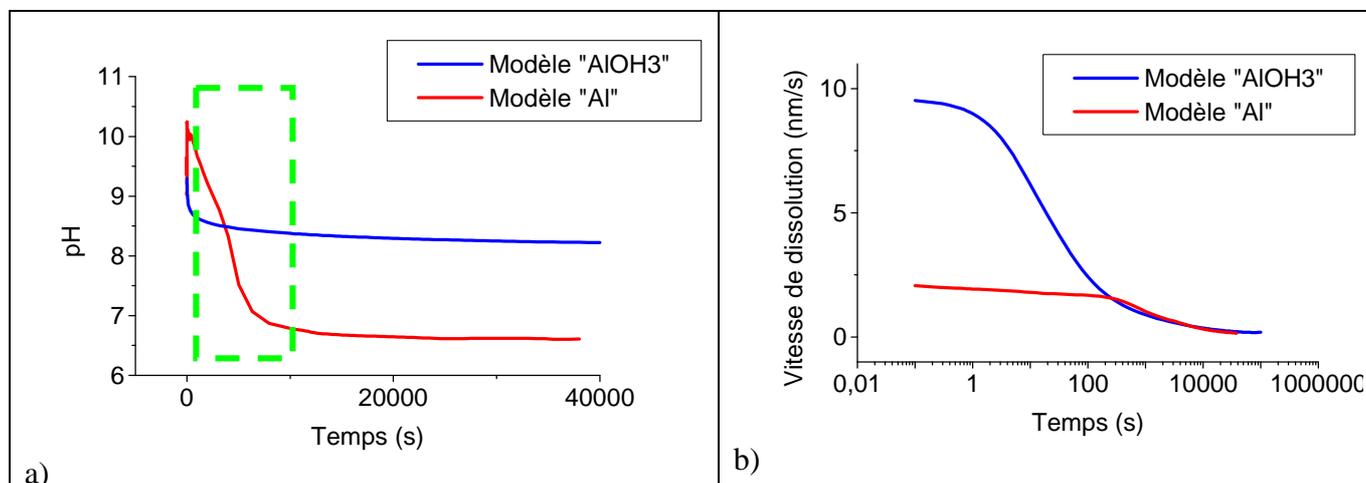


Figure 92 - Comparaison en fonction du temps des modèles « AlOH₃ » et « Al » décrits dans les Tableaux 11 et 12 p. 104-105 et pour une électrode composite concentrique isolée dans une microcellule capillaire (géométrie du système modèle ③ décrite à la Figure 83 p.139) :

(a) pH au fond du sillon

(b) vitesse d'oxydation au fond du sillon

Les cartographies de pH des modèles « Al » et « AlOH₃ » sont présentées Figure 93. La différence principale entre ces deux modèles est le pH dans le sillon. Pour le modèle « Al », le pH est globalement plus faible dans le sillon (8) que sur la cathode (10,5) et le gradient de pH se situe à l'interface entre la cathode et l'anode. Par contre dans le cas du modèle « AlOH₃ » le gradient de pH se trouve à l'intérieur du sillon.

En conclusion, malgré l'utilisation des mêmes lois électrochimiques dans les modèles « Al » et « AlOH₃ », les résultats concernant le pH et donc la vitesse d'oxydation sont différents en raison des réactions homogènes et hétérogènes supplémentaires dont tient compte le modèle « Al ».

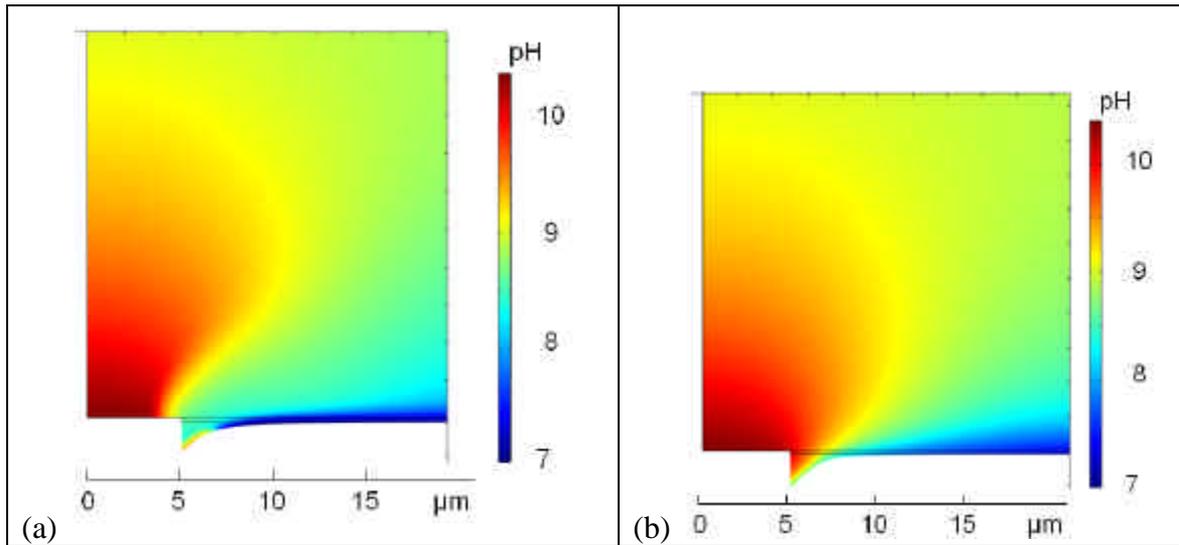


Figure 93 - Cartographie 2D de pH appliquée à une électrode composite concentrique isolée dans une microcellule capillaire (Figure 83). Simulation en régime temporel avec frontières mobiles (résultat à $t = 1000$ s) dans le cas :

(a) du modèle « Al »

(b) du modèle « AlOH3 »

Ces calculs montrent que les profils de pH dans le sillon sont fortement affectés par le choix des composantes constituant le modèle à la base de la simulation. Le modèle « AlOH3 » conduit clairement à une alcalinisation (attendue aux temps courts) du sillon, tandis que le modèle « Al » serait plus représentatif de l'évolution à plus long terme. Ceci confirme que l'amorçage se fait plus en conditions basiques (modèle « AlOH3 ») que la propagation qui se ferait en conditions acides (modèle « Al »). Il apparaît donc difficile de décrire globalement avec un seul modèle la séquence amorçage - propagation.

IV.3.iv Influence des chlorures

Dans toute la thèse on s'est toujours placé dans le cas d'une dissolution alcaline (localement) de l'aluminium tant dans la définition des conditions aux limites que dans la majorité des expériences de validation.

Si on considère la dissolution alcaline de l'aluminium, la façon de prendre en compte les ions chlorures n'est pas simple. En effet il faudrait déterminer si la concentration en chlorure aura un impact ou non sur la vitesse d'oxydation de l'aluminium. Par contre on sait que les chlorures ont un impact sur l'amorçage de la corrosion microstructurale. En l'absence de chlorure (milieu sulfate) la dissolution doit être « provoquée » en imposant un potentiel (-

0,8 V/ECS) qui permet de perturber la couche d'oxyde par l'alcalinisation induite par la réduction de l'oxygène sur la particule de cuivre (voir Chapitre 4 partie III p.131).

Dans l'écriture d'un modèle plus complet que le modèle « Al », une possibilité pour tenir compte de la présence des ions chlorures dans la simulation est d'ajouter des réactions homogènes entre les composés d'aluminium et les ions chlorures. C'est ce qui est fait dans les modèles que l'on trouve dans la littérature, que ce soit pour la corrosion microstructurale ou pour la piqûre sur aluminium pur [29] [89] [90]. L'importance de l'intégration des deux réactions suivantes a donc été évaluée en les ajoutant dans l'écriture du modèle « Al » :



Avec les vitesses de réaction correspondantes :

$$R_a = k_{af} * [\text{Al}^{3+}][\text{Cl}^-] - k_{ab} * [\text{AlCl}^{2+}]$$

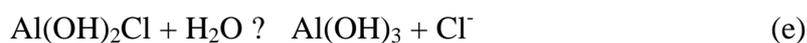
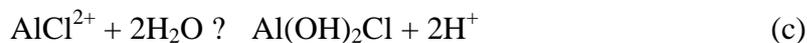
$$R_b = k_{bf} * [\text{AlOH}^{2+}][\text{Cl}^-] - k_{bb} [\text{AlOHCl}^+]$$

Et les coefficients sont donnés dans le Tableau 17 ci-dessous : [29]

Réactions	Constantes cinétiques	
	k_f	k_b
$\text{Al}^{3+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AlCl}^{2+}$	0,226 ^b	1,36*10 ^{-3 a}
$\text{Al}(\text{OH})^{2+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AlOHCl}^+$	19 ^b	0,103 ^a

Tableau 17 - Paramètres cinétiques des réactions homogènes incluses dans le modèle incluant les ions chlorures (unités : a = s⁻¹, b = m³.mol⁻¹.s⁻¹, c = m⁹.mol⁻³.s⁻¹)

Les composés formés AlCl^{2+} et $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}^+$ précipitent ensuite sous forme du composé $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ puis en $\text{Al}(\text{OH})_3$ selon les réactions :



Une simulation a donc été réalisée avec le modèle type « Al » modifié par l'introduction des réactions (a) et (b). On constate que les résultats obtenus ne varient pas, de façon significative, par rapport aux résultats du modèle « Al » de base, pour le pH en fond de sillon (voir Figure 94). Il reste à valider que si les réactions (c), (d), et (e) (précipitation de $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ et

transformation en $\text{Al}(\text{OH})_3$) avaient été prises en compte, l'effet serait probablement resté également assez faible.

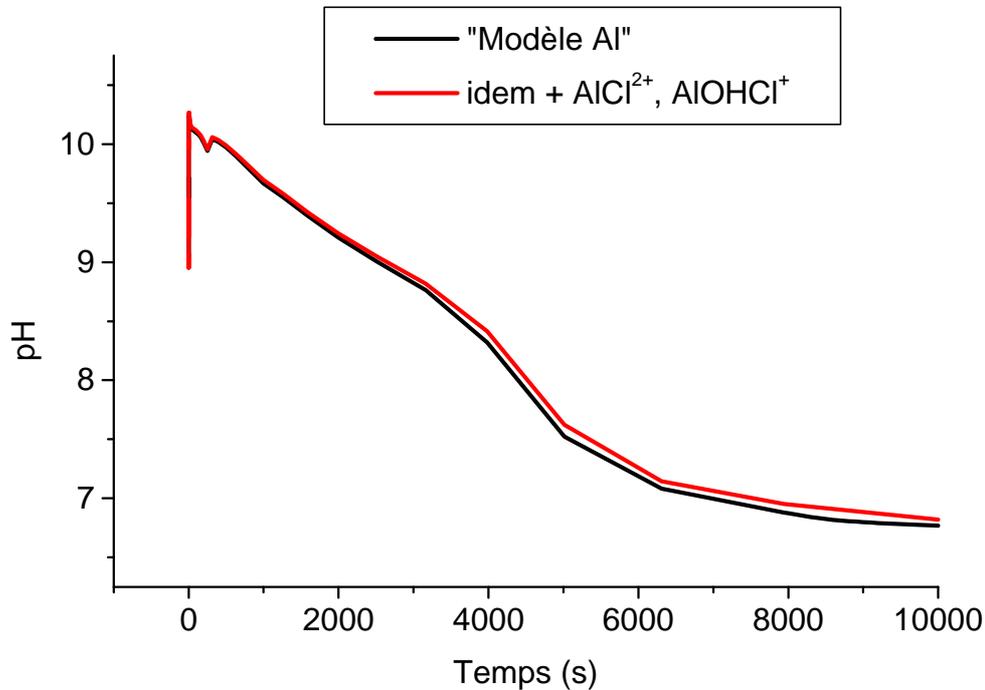


Figure 94 - Comparaison du pH au fond du sillon au cours du temps pour le "modèle Al" sans espèces chlorurées et le "modèle Al" avec AlCl^{2+} et AlOHCl^+

Ceci confirme que les réactions prises en compte dans toutes les combinaisons de modèles présentées ne montrent jamais la possibilité d'une acidification du fond du sillon lors de la propagation de la corrosion microstructurale par «trenching» autour des précipités riches en cuivre que ce soient les réactions de précipitation, d'hydrolyse ou bien les réactions avec les ions chlorures.

IV.4. Synthèse de la discussion

Cette discussion a permis de mettre en lumière l'importance de la connaissance de la chimie de l'électrolyte dans l'évolution morphologique de l'interface entre une matrice d'aluminium et une phase intermétallique modèle. Il apparaît donc très important de bien définir la loi de dissolution de l'aluminium : **le fait que celle-ci dépende du pH semble être une clé de la simulation de la formation d'un sillon à l'interface considérée.**

Le second point, encourageant, est que l'on peut raisonnablement évoluer de la simulation du comportement d'une maille élémentaire (un seul IM) vers la simulation du **comportement d'un réseau d'IM** qui se rapproche donc de la simulation de la corrosion sur des systèmes réels.

Dans cette discussion on a cherché à évaluer les différences et les complémentarités entre les deux classes de modèles « AlOH_3 » et « Al » définis au Chapitre 3.

L'importance du gradient de pH dans l'amorçage et la propagation du sillon à l'interface IM - matrice confirme que le modèle « AlOH_3 » est parfaitement adapté à l'étude de l'amorçage de ce sillon, que l'on peut résumer comme caractéristique de l'amorçage de la corrosion microstructurale (et ceci que l'on soit en mode de simulation stationnaire ou temporel). Cependant, dans cette discussion, on s'est interrogé sur la **possibilité que l'on aurait de traiter l'ensemble des étapes : amorçage, stabilisation du sillon, transition vers la propagation aux joints de grains.** C'est pourquoi l'on a essayé d'enrichir le modèle « Al » et de voir comment le rendre soit équivalent ou au moins complémentaire au modèle « AlOH_3 ». Même si le rôle des espèces chlorurées dans ces mécanismes de précipitation n'a pas été complètement traité, il ne semble pas que ce soit la prise en compte des espèces chlorurées et leur transformation qui permettront de consolider une version du modèle « Transport et Réaction » pour simuler le processus de corrosion microstructurale dans sa totalité.

Conclusion

L'objectif de ce travail est de comprendre et de modéliser la corrosion microstructurale des alliages d'aluminium par l'utilisation d'outils numériques couplés à des moyens expérimentaux.

La prédiction de la vitesse de propagation de la corrosion intergranulaire pour des alliages industriels est bien sûr beaucoup plus complexe que sur les systèmes simplifiés étudiés dans cette thèse. Cependant, compte tenu de la complexité des systèmes réels, ce n'est qu'en étudiant un phénomène, en l'isolant et en simplifiant les conditions, que l'on peut en améliorer la compréhension de manière significative.

C'est la démarche qui a été suivie et qui a conduit au développement d'un modèle (« AlOH₃ ») permettant de décrire les mécanismes mis en jeu pour un élément de base de la microstructure d'alliage caractérisé par une distribution de phases intermétalliques grossières dispersées dans une matrice d'aluminium (une solution solide plus ou moins alliée).

On a pu ainsi étudier l'amorçage de la corrosion microstructurale en simulant le comportement de trois combinaisons cathode – anode correspondant à une situation réelle où le couple IM (cathode)/matrice Al (anode) peut être assimilé à un couple Cuivre/Aluminium. Ceci est tout à fait en accord avec le phénomène de dissolution sélective qui fait que, en particulier pour des alliages d'aluminium au cuivre, les phases S ou Θ subissent un enrichissement en cuivre en surface. Pour valider l'écriture du modèle « AlOH₃ » on s'est donc appuyé sur la mesure de la vitesse de corrosion de l'anode pour les trois combinaisons testées.

Le « système modèle ① » est constitué de deux électrodes non coplanaires, à savoir une cathode de faible taille placée en vis-à-vis d'une surface d'aluminium. Ces électrodes positionnées à une distance très faible l'une de l'autre ont permis de valider le choix de la condition aux limites majeure décrivant le type de loi de dissolution de l'aluminium. On a ainsi pu définir que celle-ci doit être fonction du pH pour que la vitesse de propagation du défaut amorcé à l'aplomb de l'UME calculée par la simulation soit en accord avec les mesures faites en régime de potentiel imposé. Les deux autres systèmes modèles ont été conçus pour représenter une image plus proche de la microstructure réelle en associant pour le « système modèle ② » deux feuilles métalliques isolées et pour le « système modèle ③ » une particule de cuivre indentée dans une matrice d'aluminium.

La simulation numérique a permis de reproduire les résultats expérimentaux d'endommagement mesurés sur ces deux systèmes dans les conditions choisies, ce qui permet de valider le modèle numérique « AlOH_3 » choisi pour décrire l'amorçage de la corrosion microstructurale.

En terme de mécanismes, la confrontation de l'ensemble de ces expériences aux résultats de la simulation implémentée dans le logiciel COMSOL Multiphysics (résolution numérique aux éléments finis) démontre que l'amorçage de la dissolution de l'anode nécessite un changement de pH local, et donc que la dépassivation locale de la surface d'aluminium par un effet chimique est l'élément déclenchant du couplage électrique qui se met a priori en place comme cela a été détecté sur le « système modèle ② ».

Cependant, le modèle utilisé pour la comparaison expérience/simulation (modèle « AlOH_3 ») est simplifié car il ne prend pas en compte les réactions de précipitation et d'hydrolyse de l'aluminium en milieu non alcalin. C'est pourquoi un autre modèle dénommé modèle « Al » et incluant un plus grand nombre de réactions a été envisagé.

Les résultats ainsi obtenus pour les deux modèles ont permis de confirmer la pertinence du modèle « AlOH_3 » pour simuler l'amorçage en surface, tandis que le modèle « Al » pourrait être appliqué pour décrire la transition entre amorçage et propagation.

La transition de la simulation d'une maille élémentaire vers la simulation d'un ensemble d'IM a été abordée afin de se rapprocher d'une situation réelle sur un alliage et d'étudier l'influence de la distribution des phases à différentes échelles. Pour continuer dans cette voie, une comparaison expérience/simulation doit être mise en place pour valider les conditions du modèle en situation de géométrie périodique.

La prochaine étape du développement d'un modèle numérique plus générique de la corrosion microstructurale consisterait à simuler la propagation de la corrosion dans les joints de grain en considérant que le milieu réactionnel dans ces espaces confinés est très différent du milieu en surface. En effet le confinement de l'électrolyte est probablement une des raisons avancées (non vérifiée à cause des difficultés d'analyse in situ) pour expliquer la propagation de la corrosion aux joints des grains.

Pour supporter l'écriture de ce modèle de propagation, il conviendrait de poursuivre l'étude des lois de dissolution de l'aluminium, amorcée dans ce travail, mais en milieu confiné représentatif de la propagation de la corrosion intergranulaire. On peut penser que des expériences comme celle de l'étude du comportement d'un fil d'aluminium enrobé (expérience du « lead-in-pencil » bien connue pour le fer et les aciers inoxydables) seraient

particulièrement adaptées. De même le « *système modèle* ① » pourrait être réutilisé mais en réduisant la distance pointe - surface ou en travaillant avec une configuration différente.

À plus long terme, pour atteindre une simulation opérationnelle, on peut envisager que le modèle déterministe ainsi développé puisse être couplé à l'approche probabiliste par automates cellulaires présentée en introduction de ce travail.

La simulation par automates cellulaires pourrait en effet permettre de passer d'un modèle théorique simplifié à un modèle applicable à un alliage réel. On pourrait se servir de cette approche pour rendre compte des facteurs métallurgiques (répartition du cuivre le long des joints de grain et de la PFZ) et redéfinir la probabilité de se dissoudre d'une partie du joint de grain (cellule G) par une expression de la vitesse d'oxydation de l'aluminium dépendante du milieu réactionnel dans le milieu confiné.

Cette proposition, qui reste prospective, n'est cependant pas trop spéculative si on la compare aux efforts de simulation des propriétés mécaniques des matériaux métalliques en fonction de leur microstructure [91]. À terme, la modélisation des phénomènes électrochimiques et chimiques en milieu confiné pourrait être intégrée à la simulation du comportement mécanique déterminé par ces modèles de microstructure.

Notations

CFRP : Carbon Fibers Reinforced Plastic

GFRP : Glass Fibers Reinforced Plastic

REACH : Enregistrement, évaluation et autorisation des substances chimiques

IM : Intermétallique

PFZ : Precipitate Free Zone

PVD : Physical Vapour Deposition

UME : Ultra Micro Electrode

FEM : Finite Element Model

MEB : Microscope Electronique à Balayage

AFM : Atomic Force Microscopy

EDX : Energy Dispersive X-ray Spectroscopy

SKPFM : Scanning Kelvin Probe Force Microscopy

SVET : Scanning Vibrating Electrode Technique

CLSM : Confocal Laser Scanning Microscopy

SIET : Scanning Ion Selective Techniques

SECM : Scanning ElectroChemical Microscopy

EQCM : Electrochemical Quartz Microbalance, Microbalance électrochimique à quartz

CE : Contre-électrode

RE : Electrode de Référence

WE : Working Electrode (Electrode de travail)

Glossaire

R_p : Résistance interfaciale ou de polarisation (O)

R_{ohm} : Résistance ohmique (O)

L : Longueur caractéristique de la cellule de corrosion (m)

s : conductivité de la solution (S/m)

E_i : Surtension (V)

E ou E_c : potentiel d'électrode (V)

J_i : Densité de courant globale (A/m²)

W_a : Nombre de Wagner (sans dimension)

N_i : Flux de l'espèce i en solution (mol/m²/s)

D_i : Coefficient de diffusion de l'espèce i (m²/s)

c_i : Concentration de l'espèce i en solution (mol/m³)

z_i : Charge de l'espèce i

$u_i = \frac{D_i}{RT}$: la mobilité de l'espèce i (s.mol/kg)

F : Constante de Faraday (96500 C/mol)

F : potentiel électrique en solution (V)

R_i : Terme de réaction de l'équation de Nernst-Planck (mol/m³/s)

e : épaisseur (m)

\emptyset : diamètre (m)

k_f, k_b : Constantes cinétiques dans le sens aller (forward) ou dans le sens retour (backward) d'une réaction chimique homogène

d : Epaisseur de la couche de diffusion (m)

h : Epaisseur d'électrolyte (m)

V_m : Potentiel du métal (V)

j_i : densité de courant locale pour l'oxydation ou la réduction de l'espèce i (O₂, H₂O, H⁺, Al) (A/m²)

k_i : constante cinétique interfaciale de la réduction de i (O₂, H₂O, H₊) (A.m/mol)

E_i^0 : Potentiel standard de la réduction ou de l'oxydation de i (O₂, H₂O, H⁺, Al) (V)

b_i : paramètre de Tafel de la réduction de i (O₂, H₂O, H⁺) (V)

b_a : paramètre de Tafel de l'oxydation d'Al (V)

i_0 : Densité de courant d'échange pour l'oxydation d'Al (A.m/mol)

ν : la viscosité cinématique (m²/s)

ω : la vitesse de rotation (rad/s)

K_i : constante d'équilibre de la réaction i

Bibliographie

- [1] « Corrosion and Oxide films », in *Encyclopedia of Electrochemistry*, vol. 4, p. 90-94.
- [2] J. Snodgrass et J. Moran, « Corrosion resistance of aluminium alloys », in *Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection, ASM Handbook*, vol. 13A, p. 689-691.
- [3] C. Vargel, *Corrosion de l'aluminium*. Dunod, 2002.
- [4] J. Driver et B. Chenal, « Ecouissage des alliages d'aluminium M230 », *Techniques de l'ingénieur*, 1999.
- [5] D. D. Macdonald, « The Point Defect Model for the Passive State », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 139, n° 12, p. 3434, 1992.
- [6] M. J. Pryor et D. S. Keir, « Galvanic Corrosion », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 105, n° 11, p. 629, 1958.
- [7] F. J. Presuel-Moreno, H. Wang, M. A. Jakab, R. G. Kelly, et J. R. Scully, « Computational Modeling of Active Corrosion Inhibitor Release from an Al-Co-Ce Metallic Coating Protection of Exposed AA2024-T3 », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 153, n° 11, p. B486-B498, 2006.
- [8] M. Mokaddem, P. Volovitch, F. Rechou, R. Oltra, et K. Ogle, « The anodic and cathodic dissolution of Al and Al-Cu-Mg alloy », *Electrochimica Acta*, vol. 55, n° 11, p. 3779-3786, 2010.
- [9] J. L. Trompette, L. Arurault, S. Fontorbes, et L. Massot, « Influence of the anion specificity on the electrochemical corrosion of anodized aluminum substrates », *Electrochimica Acta*, vol. 55, n° 8, p. 2901-2910, 2010.
- [10] S.-I. Pyun et S.-M. Moon, « Corrosion mechanism of pure aluminium in aqueous alkaline solution », *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 4, n° 5, p. 267-272, 2000.
- [11] S. Adhikari, J. Lee, et K. R. Hebert, « Formation of Aluminum Hydride during Alkaline Dissolution of Aluminum », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 155, n° 1, p. C16-C21, 2008.
- [12] S.-I. Pyun, S.-M. Moon, S.-H. Ahn, et S.-S. Kim, « Effects of Cl⁻, NO₃⁻ and SO₄²⁻ ions on anodic dissolution of pure aluminum in alkaline solution », *Corrosion Science*, vol. 41, n° 4, p. 653-667, 1999.
- [13] D. Mercier et M. Barthés-Labrousse, « The role of chelating agents on the corrosion mechanisms of aluminium in alkaline aqueous solutions », *Corrosion Science*, vol. 51, n° 2, p. 339-348, 2009.
- [14] K. Ogle, M. Serdechnova, M. Mokaddem, et P. Volovitch, « The cathodic dissolution of Al, Al₂Cu, and Al alloys », *Electrochimica Acta*, vol. 56, n° 4, p. 1711-1718, 2011.
- [15] Y. Baek et G. S. Frankel, « Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Study of Corrosion of Phases in AA2024 », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 150, n° 1, p. B1, 2003.
- [16] R. Oltra et I. O. Efimov, « Calibration of an Electrochemical Quartz Crystal Microbalance During Localized Corrosion », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 141, n° 7, p. 1838-1842, 1994.
- [17] O. Schneider, « An EQCM Study of the Corrosion of Synthetic Aluminium Alloys », *ECS Transactions*, vol. 16, n° 52, p. 13-24, 2009.
- [18] B. Baroux, D. Gorse, et R. OLTRA, « Pitting corrosion of stainless steel: The importance of being a metallurgist », in *Critical Factors in Localized Corrosion IV*, The Electrochemical Society, PV 2002-24., Eds.S. Virtanen, P. Schmuki, and G. S. Frankel, 2002, p. 335-346.
- [19] E. McCafferty, « Sequence of steps in the pitting of aluminum by chloride ions », *Corrosion Science*, vol. 45, n° 7, p. 1421-1438, 2003.

- [20] J. O. Park, C. H. Paik, Y. H. Huang, et R. C. Alkire, « Influence of Fe-Rich Intermetallic Inclusions on Pit Initiation on Aluminum Alloys in Aerated NaCl », *Materials Chemistry*, vol. 146, n^o. 2, p. 517–523, 1999.
- [21] J. R. Galvele, « Transport Processes and the Mechanism of Pitting of Metals », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 123, n^o. 4, p. 464-474, 1976.
- [22] M. Reboul, « Corrosion des alliages d'aluminium COR325 », *Techniques de l'ingénieur*, 2005.
- [23] S. Garcia-Vergara, F. Colin, P. Skeldon, G. E. Thompson, P. Bailey, T. C. Q. Noakes, H. Habazaki, et K. Shimizu, « Effect of Copper Enrichment on the Electrochemical Potential of Binary Al-Cu Alloys », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 151, n^o. 1, p. B16-B21, 2004.
- [24] Y. Ma, X. Zhou, G. E. Thompson, M. Curioni, X. Zhong, E. Koroleva, P. Skeldon, P. Thomson, et M. Fowles, « Discontinuities in the porous anodic film formed on AA2099-T8 aluminium alloy », *Corrosion Science*, vol. 53, n^o. 12, p. 4141-4151, 2011.
- [25] M. Iannuzzi et G. S. Frankel, « Mechanisms of corrosion inhibition of AA2024-T3 by vanadates », *Corrosion Science*, vol. 49, n^o. 5, p. 2371-2391, 2007.
- [26] R. G. Buchheit, S. B. Mamidipally, P. Schmutz, et H. Guan, « Active Corrosion Protection in Ce-Modified Hydrotalcite Conversion Coatings », *Corrosion*, vol. 58, n^o. 1, p. 3-14, 2002.
- [27] A. Boag, A. E. Hughes, N. C. Wilson, A. Torpy, C. M. MacRae, A. M. Glenn, et T. H. Muster, « How complex is the microstructure of AA2024-T3? », *Corrosion Science*, vol. 51, n^o. 8, p. 1565-1568, 2009.
- [28] T. Suter et R. C. Alkire, « Microelectrochemical Studies of Pit Initiation at Single Inclusions in Al 2024-T3 », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 148, n^o. 1, p. B36-B42, 2001.
- [29] L. C. Abodi, « Modelling localized aluminium alloy », *Surface Engineering*, n^o. September 2010, p. 1–24.
- [30] A. E. Hughes, C. MacRae, N. Wilson, A. Torpy, T. H. Muster, et A. M. Glenn, « Sheet AA2024-T3: a new investigation of microstructure and composition », *Surface and Interface Analysis*, vol. 42, n^o. 4, p. 334-338, 2010.
- [31] B. Dubost et P. Sainfort, « Durcissement par précipitation des alliages d'aluminium M240 », *Techniques de l'ingénieur*.
- [32] K. D. Ralston, J. G. Brunner, S. Virtanen, et N. Birbilis, « Effect of Processing on Grain Size and Corrosion of AA2024-T3 », *Corrosion*, vol. 67, n^o. 10, p. 105001, 2011.
- [33] J. G. Brunner, N. Birbilis, K. D. Ralston, et S. Virtanen, « Impact of ultrafine-grained microstructure on the corrosion of aluminium alloy AA2024 », *Corrosion Science*, vol. 57, p. 209–214, 2012.
- [34] A. Boag, A. E. Hughes, A. M. Glenn, T. H. Muster, et D. McCulloch, « Corrosion of AA2024-T3 Part I: Localised corrosion of isolated IM particles », *Corrosion Science*, vol. 53, n^o. 1, p. 17–26, 2011.
- [35] R. G. Buchheit, M. A. Martinez, et L. P. Montes, « Evidence for Cu Ion Formation by Dissolution and Dealloying the Al₂CuMg Intermetallic Compound in Rotating Ring-Disk Collection Experiments », *Materials Science*, vol. 147, n^o. 1, p. 119–124, 2000.
- [36] M. B. Vukmirovic, N. Dimitrov, et K. Sieradzki, « Dealloying and Corrosion of Al Alloy 2024-T3 », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 149, n^o. 9, p. B428, 2002.
- [37] G. Williams, A. J. Coleman, et H. N. McMurray, « Inhibition of Aluminium Alloy AA2024-T3 pitting corrosion by copper complexing compounds », *Electrochimica Acta*, vol. 55, n^o. 20, p. 5947–5958, 2010.
- [38] 7 - 5 / HQ re et R. C. Newman, « Self-Regulation of the Cathodic Reaction Kinetics during Corrosion of AlCu Alloys », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 149, n^o. 2, p. B52, 2002.

- [39] T. J. R. Leclere, A. J. Davenport, et R. C. Newman, « Enhancement of Localized Corrosion in Aluminum Alloys by Weak Acids », n^o. April, p. 338–345, 2007.
- [40] O. Schneider, G. O. Ilevbare, J. R. Scully, et R. G. Kelly, « In Situ Confocal Laser Scanning Microscopy of AA 2024-T3 Corrosion Metrology », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 151, n^o. 8, p. B465, 2004.
- [41] A. E. Hughes, A. Boag, A. M. Glenn, D. McCulloch, T. H. Muster, C. Ryan, C. Luo, X. Zhou, et G. E. Thompson, « Corrosion of AA2024-T3 Part II: Co-operative corrosion », *Corrosion Science*, vol. 53, n^o. 1, p. 27–39, 2011.
- [42] A. M. Glenn, T. H. Muster, C. Luo, X. Zhou, G. E. Thompson, A. Boag, et A. E. Hughes, « Corrosion of AA2024-T3 Part III: Propagation », *Corrosion Science*, vol. 53, n^o. 1, p. 40–50, 2011.
- [43] J. R. Galvele et D. Micheli, « Mechanism of intergranular corrosion of Al-Cu alloys », *Corrosion*, vol. 10, n^o. December 1969, p. 7–14, 1970.
- [44] N. Birbilis et R. G. Buchheit, « Electrochemical Characteristics of Intermetallic Phases in Aluminum Alloys », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 152, n^o. 4, p. B140-B151, 2005.
- [45] L. Lacroix, L. Ressler, C. Blanc, et G. Mankowski, « Combination of AFM, SKPFM, and SIMS to Study the Corrosion Behavior of S-phase particles in AA2024-T351 », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 155, n^o. 4, p. C131, 2008.
- [46] R. Oltra, B. Malki, et F. Rechou, « Influence of aeration on the localized trenching on aluminium alloys », *Electrochimica Acta*, vol. 55, n^o. 15, p. 4536–4542, 2010.
- [47] G. Svenningsen, M. H. Larsen, J. C. Walmsley, J. H. Nordlien, et K. Nisancioglu, « Effect of artificial aging on intergranular corrosion of extruded AlMgSi alloy with small Cu content », *Corrosion Science*, vol. 48, n^o. 6, p. 1528-1543, 2006.
- [48] S. V. Lishchuk, R. Akid, K. Worden, et J. Michalski, « A cellular automaton model for predicting intergranular corrosion », *Corrosion Science*, vol. 53, n^o. 8, p. 2518–2526, 2011.
- [49] S. Ruan, « Statistical modeling and computer simulation of intergranular corrosion growth in AA2024-T3 aluminum alloy », *Journal of Statistical Planning and Inference*, vol. 126, n^o. 2, p. 553–568, 2004.
- [50] K. J. Vetter, *Electrochemical kinetics? : theoretical and experimental aspects*. Academic Press, 1967.
- [51] D. Landolt, *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*. PPUR presses polytechniques, 1997.
- [52] J. T. Waber et M. Rosenbluth, « Mathematical Studies of Galvanic Corrosion », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 102, n^o. 6, p. 344, 1955.
- [53] J. T. Waber et B. Fagan, « Mathematical Studies on Galvanic Corrosion IV. Influence of Electrolyte Thickness on the Potential and Current Distributions over Coplanar Electrodes Using Polarization Parameters », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 103, n^o. 1, p. 64-72, 1956.
- [54] J. T. Waber, « Mathematical studies of galvanic corrosion. VI. Limiting case of very thin films », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 103, 1956.
- [55] C. Wagner, « Theoretical Analysis of the Current Density Distribution in Electrolytic Cells », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 98, n^o. 3, p. 116-128, 1951.
- [56] M. Nic, J. Jirát, B. Košata, A. Jenkins, et A. McNaught, Éd., « current distribution », in *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, 2.1.0 éd., Research Triangle Park, NC: IUPAC.
- [57] P. Bucaille, « Etude expérimentale et modélisation B.E.M. des phénomènes de couplage galvanique dans les cas d'une évolution des distributions du potentiel et du courant avec le temps et avec la fréquence », Dissertation de thèse, Université de Bourgogne, Dijon, 1997.

- [58] Galvanic Coupling Between Pure Copper and Pure Aluminum », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 155, n° 1, p. C46, 2008.
- [59] R. Morris et W. Smyrl, « Galvanic Interactions on Random Heterogeneous Surfaces », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 136, n° 11, p. 3237-3248, 1989.
- [60] F. Thebault, « Influence des éléments d'addition dans les nouveaux procédés de revêtements sur les mécanismes de protection des aciers zingués », Dissertation de thèse, Université de Bourgogne, Dijon, 2009.
- [61] N. Missert, J. C. Barbour, R. G. Copeland, et J. E. Mikkalson, « The localized corrosion of Al at engineered Cu islands », *Jom*, vol. 53, n° 7, p. 34–36, 2001.
- [62] R. M. Rynders, C. Paik, R. Ke, et R. C. Alkire, « Use of In Situ Atomic Force Microscopy to Image Corrosion at Inclusions », *Scanning*, vol. 141, n° 6, p. 1–7, 1994.
- [63] R. Oltra, B. Vuillemin, F. Rechou, et C. Henon, « Effect of Aeration on the Microelectrochemical Characterization of Al₂Cu Intermetallic Phases », *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 12, n° 12, p. C29, 2009.
- [64] S. Szunerits et D. R. Walt, « Aluminum surface corrosion and the mechanism of inhibitors using pH and metal ion selective imaging fiber bundles. », *Analytical chemistry*, vol. 74, n° 4, p. 886–94, 2002.
- [65] N. Murer, R. Oltra, B. Vuillemin, et O. Néel, « Numerical modelling of the galvanic coupling in aluminium alloys: A discussion on the application of local probe techniques », *Corrosion Science*, vol. 52, n° 1, p. 130–139, 2010.
- [66] R. Oltra, V. Maurice, R. Akid, et P. Marcus, Éd., *Local Probe Techniques for Corrosion Research: (EFC 45)*. Woodhead Publishing (17 chapitres - 182 pages), 2007.
- [67] P. Schmutz et G. S. Frankel, « Characterization of AA2024-T3 by Scanning Kelvin Probe Force Microscopy », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 145, n° 7, p. 2285-2295, 1998.
- [68] P. Schmutz et G. S. Frankel, « Corrosion Study of AA2024-T3 by Scanning Kelvin Probe Force Microscopy and In Situ Atomic Force Microscopy Scratching », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 145, n° 7, p. 2295-2306, 1998.
- [69] D. Battocchi, « Emulation and study of the corrosion behavior of Al alloy 2024-T3 using a wire beam electrode (WBE) in conjunction with scanning vibrating electrode technique (SVET) », *Corrosion Science*, vol. 47, n° 5, p. 1165-1176, 2005.
- [70] M. A. Alodan et W. H. Smyrl, « Detection of Localized Corrosion of Aluminum Alloys Using Fluorescence Microscopy », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 145, n° 5, 1998.
- [71] « Analysis of local changes in pH during dissolution of aluminum alloy 2024-T3 in aqueous NaCl R. G. Copeland », vol. 239, n° 2001, p. 87185–87185, 2002.
- [72] A. A. Panova, P. Pantano, et D. R. Walt, « In Situ Fluorescence Imaging of Localized Corrosion with a pH-Sensitive Imaging Fiber », *Anal. Chem.*, vol. 69, n° 8, p. 1635-1641, 1997.
- [73] H. Ding et L. H. Hihara, « Localized corrosion currents and pH profile over B₄C, SiC, and Al₂O₃ reinforced 6092 aluminum composites », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 152, n° 4, p. B161-B167, 2005.
- [74] H. Ding et L. H. Hihara, « Galvanic Corrosion and Localized Degradation of Aluminum-Matrix Composites Reinforced with Silicon Particulates », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 155, n° 5, 2008.
- [75] A. J. Bard et M. V. Mirkin, *Scanning Electrochemical Microscopy*. Marcel Dekker, 2001.
- [76] C. H. Paik, H. S. White, et R. C. Alkire, « Scanning Electrochemical Microscopy Detection of Dissolved Sulfur Species from Inclusions in Stainless Steel », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 147, n° 11, p. 4120-4124, 2000.

- [77] C. Frétiigny et J.-C. Rivoal, « Microscopie à force atomique (AFM) R1394 », *Techniques de l'Ingénieur*.
- [78] M. Rappaz, M. Bellet, et M. Deville, *Modélisation numérique en science et génie des matériaux*. PPUR presses polytechniques, 1998.
- [79] N. D. Tomashov, « Development of the electrochemical theory of metallic corrosion », *Corrosion*, vol. 20, p. 7t-14t, 1964.
- [80] I.L. Rosenfeld, « Atmospheric corrosion of metals - Some questions of theory », *1st Intern. Congr. Metal. Corros., London England*, p. 243-253, 1962.
- [81] A. Nishikata, Y. Ichihara, Y. Hayashi, et T. Tsuru, « Influence of Electrolyte Layer Thickness and pH on the Initial Stage of the Atmospheric Corrosion of Iron », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, n° 4, p. 1244-1252, 1997.
- [82] J. O. Bockris et S. U. M. Khan, *Surface Electrochemistry: A Molecular Level Approach*, 1^{er} éd. Springer, 1993.
- [83] J. Zhang, M. Klasky, et B. Letellier, « The aluminum chemistry and corrosion in alkaline solutions », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 384, n° 2, p. 175–189, 2009.
- [84] R. Armstrong, « The mechanism of aluminium corrosion in alkaline solutions », *Corrosion Science*, vol. 38, n° 9, p. 1463–1471, 1996.
- [85] R. Oltra, A. Zimmer, C. Sorriano, F. Rechou, C. Borkowski, et O. Néel, « Simulation of pH-controlled dissolution of aluminium based on a modified Scanning Electrochemical Microscope experiment to mimic localized trenching on aluminium alloys », *Electrochimica Acta*, vol. 56, n° 20, p. 7038–7044, 2011.
- [86] F. J. Millero, F. Huang, et A. L. Laferiere, « Solubility of oxygen in the major sea salts as a function of concentration and temperature », *Marine Chemistry*, vol. 78, n° 4, p. 217–230, 2002.
- [87] M. A. Jakab, D. A. Little, et J. R. Scully, « Experimental and Modeling Studies of the Oxygen Reduction Reaction on AA2024-T3 », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 152, n° 8, p. B311, 2005.
- [88] A. Turnbull, « Implications of internal cathodic reactions for crevice attack of stainless steels in chloride environments », *British corrosion journal*, vol. 32, n° 4, p. 283-290.
- [89] K. P. Wong et R. C. Alkire, « Local chemistry and growth of single corrosion pits in aluminum », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 137, n° 10, p. 3010-3015.
- [90] O. Guseva, P. Schmutz, T. Suter, et O. von Trzebiatowski, « Modelling of anodic dissolution of pure aluminium in sodium chloride », *Electrochimica Acta*, vol. 54, n° 19, p. 4514–4524, 2009.
- [91] A. Simar, Y. Bréchet, B. de Meester, A. Denquin, C. Gallais, et T. Pardoën, « Integrated modeling of friction stir welding of 6xxx series Al alloys: Process, microstructure and properties », *Progress in Materials Science*, vol. 57, n° 1, p. 95-183, 2012.
- [92] F.M. Song, D.W. Kirk, J.W. Graydon, et D.E. Cormack, « Predicting carbon dioxide corrosion of bare steel under an aqueous boundary layer », *Corrosion*, vol. 60, n° 8, p. 736-748, 2004.

Table des illustrations

Figure 1 – Objectifs et démarche utilisée dans la thèse	4
Figure 2 – Etapes du durcissement structural sur les alliages Al/Cu	9
Figure 3 – Evolution de la vitesse de dissolution de l’aluminium non couplé dans NaCl 1 M d’après Pryor et Keir [6]. Essais réalisés sur des coupons en immersion pendant 96h ...	11
Figure 4 – Résultat illustrant l’intérêt de la méthode AES-EC permettant des bilans de matière et faradique – Al pur (1199) en milieu neutre NaCl 0,5M – on représente la valeur absolue du courant mesuré (courbe rouge) et le courant faradique déduit du bilan de matière (courbe bleue)[8]	14
Figure 5 – Schéma simplifié des phénomènes électrochimiques et chimiques mis en jeu pour stabiliser la propagation d’une piqûre sur un alliage d’aluminium. Le couplage électrique est assuré entre une phase intermétallique (IM) plus noble que la matrice et la zone de corrosion. L’évolution chimique dans la cavité occluse par les produits de corrosion (Al(OH) ₃) contrôle la propagation.	17
Figure 6 – Illustration de l’approche développée dans la thèse : l’étude du comportement des phases intermétalliques en surface permet de comprendre celui des phases dans leur environnement aux joints des grains, car leur composition chimique est identique.	22
Figure 7 – Différentes types de précipités selon leur cohérence avec la matrice[31].....	24
Figure 8 – Création de PFZ par appauvrissement en lacunes (a) et par précipitation hétérogène aux joints de grain (b).....	26
Figure 9 – Mécanisme d’amorçage de la corrosion microstructurale des alliages d’aluminium au cuivre [34]	28
Figure 10 – Couplage galvanique et couplage chimique : possible ou non et si oui à quelles échelles critiques ?	30
Figure 11 – Mécanisme de corrosion coopérative pour l’amorçage de la corrosion microstructurale [41]	31
Figure 12 – Résultats de l’article de Galvele sur un échantillon vieilli d’Al4%Cu en milieu NaCl 0,1 M désaéré [43]	33
Figure 13 - Schéma du mécanisme de corrosion IG dans un alliage AlMgSi(Cu) [47]	34
Figure 14 - Automates cellulaires pour la propagation de la corrosion intergranulaire [48] ...	39
Figure 15 - Exemple d’application d’une analyse en 3D du modèle des automates cellulaires - les résultats expérimentaux sont en fait plus limités puisqu’ils expriment des profondeurs maximales mesurées sur des coupes métallographiques pour des essais interrompus [48].	41
Figure 16 - Représentation schématique de l’application de la notion de corrosion bimétallique à la corrosion microstructurale [50].	42
Figure 17 - Diagramme d’Evans avec point de fonctionnement (E_{couplage} , i_{couplage}) en milieu conducteur [51] et chute ohmique ($E_{\text{ohm}} = E_c - E_a$) en milieu peu conducteur.....	44
Figure 18 - Types de maillage des différentes méthodes numériques	48
Figure 19 – Transition du système réel vers le système modèle	51
Figure 20 – Images prises au MEB d’échantillons composés de plots de cuivre déposés sur de l’aluminium pur avec différentes distributions et tailles de plots [17].....	53
Figure 21 – Résultats obtenus sur des phases intermétalliques isolées riches en Fer d’un alliage 6061-T6 dans un milieu NaCl 0,6 M.....	54
Figure 22 – Evaluation de la dissolution sélective par analyse chimique EDX après maintien au potentiel libre.....	54
Figure 23 – Représentation simplifiée du couple générique qui sera étudié dans ce travail : un précipité intermétallique de type Al ₂ Cu ou Al ₂ CuMg après dissolution sélective est	

considéré comme une électrode de cuivre au contact ou couplé électriquement à une électrode en aluminium pur.....	56
Figure 24 – Schéma d’une microcellule électrochimique et photo du montage	58
Figure 25 – Schéma du principe de fonctionnement d’un microscope à force atomique (AFM) [77].....	62
Figure 26 – Exemple d’évolution de la distribution du courant en fonction de la conductivité de l’électrolyte (modèle électrique décrit en Annexe 2) :	68
Figure 27 – Lignes de courant entre deux électrodes parallèles [55].....	70
Figure 28 – Courbe de polarisation cathodique sur une électrode seule ($E_c=f(J)$) [55]	70
Figure 29 – Distributions de courant calculées avec modèle numérique et modèle analytique	71
Figure 30 – Géométrie 2D et maillage avec symétrie axiale pour un précipité isolé dans une matrice aluminium (géométrie disque – anneau)	73
Figure 31 – Influence de l’épaisseur de la couche de diffusion h sur :	79
Figure 32 – Courbes de polarisations tracées par microcellule électrochimique capillaire sur du cuivre pur (trait plein) et courbes simulées de réduction de l’oxygène en milieu aéré (pointillés rouges)et désaéré par l’argon avec appauvrissement en oxygène (pointillés noirs).....	80
Figure 33 – Schéma montrant (a) la géométrie 2D avec symétrie axiale utilisée pour la simulation de la microcellule et (b) le principe de contrôle de l’aération dans le capillaire	81
Figure 34 – Courbes de polarisation macroscopiques sur du cuivre pur comparés avec une courbe tracée par simulation numérique	82
Figure 35 – Diagramme de prédominance des composés de l’aluminium en fonction du pH (source : Hydra-Medusa (Royal Institute of Technology of Stockholm (KTH)).....	84
Figure 36 – Réactions de dissolution de l’aluminium du modèle « $AlOH_3$ » et du modèle « Al ».....	85
Figure 37 – Courbes de polarisation sur l’aluminium pur en milieu $NaCl$ 0,1 M	88
Figure 38 – Courbes de polarisation réalisée sur électrode tournante d’aluminium avec abrasion dans des milieux tampons et désaérés à pH = 11 (a), 10 (b) et 9 (c) [84]	89
Figure 39 – Comparaison entre les courbes de l’article d’Armstrong et les courbes obtenues par simulation 1D à pH = 11 (a bleu), pH = 10 (b rose) et pH = 9 (c jaune) [84].....	91
Figure 40 – Courbes de polarisation sur aluminium pur en milieu sulfate 0,1 M à différents pH (expérience en traits pleins, simulation en pointillés)	93
Figure 41 – Courbes de polarisation sur aluminium pur en milieu $NaCl$ 0,1 M à différents pH (expérience en traits pleins, simulation en pointillés).....	93
Figure 42 – Géométrie de l’électrode de type disque – anneau (IM en orange et la matrice aluminium en gris) : (a) vue du dessus et (b) tranche	94
Figure 43 – Profil de densité de courant anodique à la surface de l’anneau	95
Figure 44 – Influence de l’épaisseur de la couche de diffusion imposée pour une électrode de géométrie disque - anneau ($c = 30 \mu m$ $a = 60 \mu m$) sur :	96
Figure 45 – Influence de la géométrie de l’électrode bimétallique pour une électrode de géométrie disque - anneau ($c = 10, 20, 30, 40, 50 \mu m$ $a = 60 \mu m$) sur :	97
Figure 46 – Influence de l’épaisseur de la couche de diffusion imposée pour une électrode de géométrie disque - anneau ($c = 10 \mu m$ $a = 60 \mu m$) sur :	98
Figure 47 – Influence des dimensions relatives de la cellule bimétallique sur la variation du pH à la surface de l’ensemble de l’électrode de géométrie disque - anneau en fonction de :	99
Figure 48 – Influence des dimensions relatives de la cellule bimétallique sur la densité de courant normale en valeur absolue à la surface en fonction de :.....	100

Figure 49 – Influence de la nature des espèces considérées dans le modèle sur le pH à la surface (a) et sur la valeur absolue de la densité de courant normale à la surface (b) ...	102
Figure 50 – Influence de la nature des espèces considérées dans le modèle sur les concentrations des composés de l'aluminium à la surface.....	102
Figure 51 – Description schématique des électrodes bimétalliques testées pour valider la simulation par le modèle « Transport et Réaction ».....	108
Figure 52 - Comparaison schématique de la configuration IM/matrice (a) au montage SECM modifié (b).....	109
Figure 53 - Schéma du montage expérimental SECM modifié	110
Figure 54 - Observation par microscopie optique après 4 essais interrompus à différents temps t_2 en milieu NaCl 0,1 M (le schéma à droite de chaque image correspond à une vue schématique de la section du dépôt PVD)[85]	112
Figure 55 - Courants mesurés par le bipotentiostat sur WE1 Pt (échelle à droite, courbe rouge) et WE2 Al (légende à gauche, courbe noire)+ zoom sur le courant sur l'aluminium quand WE1 commence à être polarisée	113
Figure 56 - Frontières (1 UME Pt, 2 Aluminium, 3 couche de diffusion, 4, 5, 6 isolant) et maillage de la géométrie 2D avec symétrie axiale utilisée pour modéliser le montage SECM modifié.....	114
Figure 57 - Résultat de la simulation avec une loi de dissolution ne dépendant pas du pH (option A2 Tableau 11 p. 104 modèle « Transport et Réaction » type « AlOH3 »)	115
Figure 58 - Résultat de la simulation avec une loi de dissolution dépendant du pH (option A1 Tableau 11 p. 104 modèle « Transport et Réaction » type « AlOH3 »).....	116
Figure 59 - cartographie 2D de la distribution du pH pour une surface isolante	116
Figure 60 - Comparaison du volume dissous en fonction du temps mesuré par l'expérience (■) et calculé par la simulation numérique (trait plein rouge).....	117
Figure 61 - Types de géométries adoptées pour le maillage de la cellule correspondant à la propagation du défaut obtenu lors d'une expérience type SECM pour une résolution temporelle avec frontières mobiles :	118
Figure 62 - Schéma explicatif de la méthode de résolution temporelle avec condition sur le courant anodique	119
Figure 63 - Densité de courant sur la frontière 2 (dépôt PVD d'aluminium) pour différents temps	119
Figure 64 - Comparaison du rayon correspondant à l'endommagement expérimental et simulé avec le modèle en régime stationnaire et avec le modèle en régime temporel	120
Figure 65 – Schéma comparatif entre (a) le couple IM/matrice et (b) le système modèle ② - bi-électrodes coplanaires Al – Cu (étude sur la tranche)	122
Figure 66 - Montage ZRA pour l'étude du comportement de la bi-électrode Al/Cu (système modèle ②)	123
Figure 67 - Courbes de polarisation sur l'électrode de cuivre pur (orange) et sur l'électrode d'aluminium pur (gris) en milieu sulfate à : (a) pH = 11 et (b) pH = 10.....	124
Figure 68 - Essais de couplage sur le système modèle ② en milieu sulfate pH = 12 - Evolution en fonction du temps :	125
Figure 69 - Essai de couplage sur le système modèle ②bis en milieu sulfate pH = 11 - Evolution en fonction du temps :	126
Figure 70 - Profils 1D de l'évolution de l'endommagement constaté sur l'électrode d'aluminium pur d'épaisseur 100 μm (système modèle ② en milieu sulfate pH = 12). .	127
Figure 71 - Maillage et géométrie du modèle 2D pour le système modèle ②	127
Figure 72 - Zoom sur la frontière aluminium dans la géométrie 2D pour le système modèle ②	128

Figure 73 - Cartographie 2D de pH pour le système modèle ② en milieu sulfate pH = 12 en régime stationnaire	129
Figure 74 - Profils 1D d'attaque de l'électrode d'aluminium pour le système modèle ② - Profils mesurés par profilométrie optique (—) et calculés par simulation (---)	130
Figure 75 - Observation par microscopie optique d'une particule de cuivre indentée dans une matrice d'aluminium et immergée dans une goutte de NaCl 0,1 M :	132
Figure 76- Essais de microcellule électrochimique sur système modèle ③ - Variation du potentiel libre en fonction du temps et observations par microscopie optique (X100) :	133
Figure 77 - Courbes de polarisation tracées en microcellule électrochimique capillaire en milieu sulfate 0,1 M sur des particules de cuivre indentées dans de l'aluminium pur (système modèle ③).	134
Figure 78 - Courbes de polarisation sur le système modèle ③ en milieu NaCl 0,1 M et Na ₂ SO ₄ 0,1 M	134
Figure 79 - Courbes de polarisation tracées par microcellule électrochimique capillaire sur le système modèle ③ et sur du cuivre pur en milieu Na ₂ SO ₄ 0,1M.....	135
Figure 80 - Essais potentiostatiques à -0,8 V/ECS – variation du courant et exemples d'images AFM réalisées sur le système modèle ③	136
Figure 81 - Essais successifs en milieu sulfate 0,1 M sur la particule C6 (t=10 min et t=25 min)	137
Figure 82 - Validation du choix du système modèle ③ en milieu sulfate 0,1 M aéré	138
Figure 83 - Schéma de la géométrie utilisée pour la simulation de la particule de cuivre incrustée dans l'aluminium	139
Figure 84 - Mesures AFM sur une particule de cuivre (notée P3) : Erreur ! Signet non défini.	
Figure 85 – Bilan de l'étude sur le système modèle ③ - Comparaison entre simulation et expérience pour une durée de l'essai fixée à 15 min (conditions : microcellule électrochimique capillaire en mode potentiostatique – E imposé = -0,8 V/ECS - milieu sulfate 0,1 M) :	141
Figure 86 - Profils de pH à la surface pour une géométrie type disque - anneau (voir Figure 30 p. 73) obtenus en faisant l'hypothèse d'une loi anodique dépendant du pH (-) (option A3 du Tableau 11 p. 104) ou indépendante du pH (-) (option A2 du Tableau 11 p. 104)...	146
Figure 87 – Cartographie 2D de pH pour les deux types de modèles	148
Figure 88 – Comportement d'une électrode composite constitué d'une alternance de tôles colaminées d'aluminium (épaisseur b) et de cuivre (épaisseur a) comparée au comportement d'une bi-électrode aluminium cuivre (maille élémentaire) :	151
Figure 89 - Schéma illustrant l'influence de la précipitation de Al(OH) ₃ sur l'évolution chimique dans le sillon à l'interface cathode-anode.	152
Figure 90 – Résultats de la simulation en utilisant le modèle « Al » simplifié (Tableau 16) pour différentes valeurs de la constante de vitesse de précipitation (k _s) de Al(OH) ₃ : ..	154
Figure 91 - Profils de pH à la surface d'une électrode bimétallique (géométrie disque - anneau) obtenus en régime stationnaire pour les conditions de calcul décrites Tableau 16	156
Figure 92 - Comparaison en fonction du temps des modèles « AlOH3 » et « Al » décrits dans les Tableau 11 et 12 p. 104-105 et pour une électrode composite concentrique isolée dans une microcellule capillaire (géométrie du système modèle ③ décrite à la Figure 83 p.139) :	157
Figure 93 - Cartographie 2D de pH appliquée à une électrode composite concentrique isolée dans une microcellule capillaire (Figure 83). Simulation en régime temporel avec frontières mobiles (résultat à t = 1000 s) dans le cas :	158
Figure 94 - Comparaison du pH au fond du sillon au cours du temps pour le "modèle Al" sans espèces chlorurées et le "modèle Al" avec AlCl ²⁺ et AlOHCl ⁺	160

Liste des Tableaux

Tableau 1 - Familles d'alliages d'aluminium, propriétés relatives (+ : faible, ++ : moyenne, +++ forte) en bleu les familles d'alliage à durcissement par écrouissage et en rouge les alliages à durcissement structural [2] [3]	6
Tableau 2 Composition chimique de l'alliage 2024 [30]	23
Tableau 3 Récapitulatif des techniques expérimentales présentées dans cette partie	57
Tableau 4 – Constantes du sous-domaine pour les cinq espèces chimiques de base	74
Tableau 5 - Réactions chimiques dans le sous domaine et constantes cinétiques pour le modèle « Al » (unités : $a = s^{-1}$, $b = m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$, $c = m^9 \cdot mol^{-3} \cdot s^{-1}$)	86
Tableau 6 - Résultats des calculs des coefficients des lois de Butler Volmer (voir Annexe 3 pour les calculs)	89
Tableau 7 - Paramètres géométriques choisis pour l'électrode disque - anneau	96
Tableau 8 - Bilan des effets de l'influence des paramètres sur le pH et la densité de courant à la surface pour la loi de Tafel sans dépendance au pH	97
Tableau 9 - Paramètres géométriques choisis pour l'électrode disque - anneau	99
Tableau 10 - Bilan des effets de l'influence des paramètres sur le pH et la densité de courant à la surface	100
Tableau 11 - Récapitulatif des données d'entrée du modèle "AlOH3"	104
Tableau 12 - Description des données d'entrée spécifiques du modèle « Al » (différences avec le modèle « AlOH3 » en gras)	105
Tableau 13- Comparaison des courants et potentiels de couplage mesurés et simulés - (système modèle ② en milieu sulfate pH = 12).	129
Tableau 14 - Bilan sur l'étude expérimentale des systèmes modèles et sur leur simulation numérique	145
Tableau 15 - Différentes possibilités d'arrangements périodiques réalisables expérimentalement et simulables par des géométries simples (a,b,d,r dimensions et h longueur de la couche de diffusion)	150
Tableau 16 - Description des modèles selon les réactions prises en compte (réactions d'hydrolyse numérotées de 1 à 4 selon le nombre de ligands OH ⁻ du produit de la réaction) et selon le coefficient de diffusion de Al(OH) ₃	155
Tableau 17 - Paramètres cinétiques des réactions homogènes incluses dans le modèle incluant les ions chlorures (unités : $a = s^{-1}$, $b = m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$, $c = m^9 \cdot mol^{-3} \cdot s^{-1}$)	159

Annexes

Annexe 1 : Définitions des paramètres fondamentaux de la corrosion des métaux et simulation

La corrosion des métaux en milieu aqueux est de nature électrochimique. C'est pourquoi des aspects fondamentaux de l'électrochimie seront présentés dans cette partie ainsi que la méthode utilisée pour représenter ces notions dans la simulation.

- potentiel E de l'électrode:

Une réaction électrochimique est un transfert d'électrons entre un réducteur et un oxydant qui peuvent être un atome métallique ou bien un ion de la solution. Les réactions électrochimiques ont lieu à l'interface entre le métal et l'électrolyte. Cette interface est appelée double couche électrique, c'est à cet endroit, caractérisé par la capacité de double couche, que se produit une séparation des charges selon le potentiel appliqué. On appelle F le potentiel électrique de l'électrolyte. C'est une des variables de l'équation de Laplace et de l'équation de Nernst-Planck (voir Chapitre 2). Le potentiel V_m correspond au potentiel du métal. La différence de potentiel à l'interface est donc égale à $E = V_m - F$, c'est la grandeur mesurable expérimentalement appelée potentiel d'électrode et que l'on définit en V par rapport au potentiel de référence qui est la plupart du temps le potentiel de l'électrode au calomel saturé (ECS) dans ce document. L'évolution du potentiel F dans la double couche électrique peut être décrite par différents modèles : Helmholtz (couche compacte), Gouy-Chapman (couche diffuse) ou modèle de Stern (couche compacte et couche diffuse) mais nous n'étudions pas cet aspect dans cette étude. Seule la différence de potentiel à l'interface $V_m - F$ est mesurée et simulée à l'aide de lois électrochimiques décrites dans le paragraphe suivant.

- courant électrique:

Le courant est une variable qui dépend du potentiel et des concentrations des espèces en solution. Pour décrire une réaction d'électrode : $Ox + ne^- \rightleftharpoons Red$, dans la simulation on utilise une loi de type Butler-Volmer de la forme :

$$i = i_a + i_c = i_0 \left[\frac{c_{red,s}}{c_{red,b}} \exp\left(\frac{V_m - F - E_{rev}}{b_a}\right) - \frac{c_{ox,s}}{c_{ox,b}} \exp\left(-\frac{V_m - F - E_{rev}}{b_c}\right) \right] \text{ avec } c_{red,s}$$

et $c_{ox,s}$ les concentrations en surface, $c_{red,b}$ et $c_{ox,b}$ les concentrations dans le « bulk » c'est-à-dire loin de la surface, du réducteur et de l'oxydant respectivement, i_0 la densité de courant

d'échange en A/m² et b_a et b_c les coefficients de Tafel (en V). En général on n'utilise uniquement le terme prédominant au potentiel considéré dans la simulation.

Dans un modèle électrique (utilisant l'équation de Laplace) la densité de courant à chaque électrode est une condition aux limites.

Dans le modèle « Transport et Réaction », en plus de la condition aux limites « électrique » où la densité de courant à chaque électrode doit être précisée, on doit entrer pour chaque espèce qui intervient dans une réaction électrochimique une expression pour décrire les flux d'espèces électroactives qui est une fonction de la densité de courant.

$$Flux(i) = \frac{n_i}{n_{e^-}} j$$

avec n_i le coefficient stoechiométrique de l'espèce i dans la réaction d'oxydo-réduction, n_{e^-} le nombre d'électrons échangés et j la densité de courant correspondant à la réaction.

- **couche de diffusion :**

La couche de diffusion correspond à la zone au contact de l'interface métal/électrolyte au sein de laquelle la concentration des espèces diffère de la concentration moyenne des espèces dans l'électrolyte. L'épaisseur de la couche de diffusion de Nernst correspond à la distance caractéristique de diffusion d'une espèce chimique. Elle est définie par le point d'intersection entre la tangente au profil de concentration prise à l'interface et la constante qui correspond à la concentration du bulk. Dans la simulation, on définit la couche de diffusion par une frontière du modèle pour laquelle toutes les concentrations sont fixées aux concentrations initiales des espèces. L'épaisseur de la couche de diffusion est généralement choisie à 500 μm de la surface pour un milieu non agité (convection naturelle) à température ambiante dans la littérature [92]. Cette valeur a été également vérifiée par des mesures de microsonde de pH à différentes hauteurs s²une électrode

Annexe 2 : Modélisation de la réduction de l'oxygène sur une électrode

Dans cette partie, trois exemples de modélisation possible de la réduction de l'oxygène sur une électrode sont présentés. Tout d'abord le modèle purement électrique (équation de Laplace seule) utilisé pour tracer l'évolution de la distribution du courant en fonction de la conductivité de l'électrolyte dans le Chapitre 3 partie I.1.i (Figure 26 p.68) sera détaillé.

Un exemple utilisant l'équation de Laplace couplée à l'équation de la diffusion de l'oxygène et un second exemple utilisant l'équation de Nernst-Planck seront ensuite détaillés et les résultats seront commentés.

1) Modèle purement électrique (équation de Laplace)

Conditions aux limites :

- courant cathodique imposé : $i_c = f(E - E^0)$ avec l'expression suivante :

$$i_c = -i_0 \exp\left(-\frac{V_m - f - E_{O_2}^0}{b_c}\right) \text{ avec } E_{O_2}^0 = 0.16V, i_0 = 1.21 \text{ A/m}^2 \text{ et } b_c = 0.05 \text{ V}$$

- Si l'anode est simulée, on utilise l'expression donnée dans le Tableau 11 p. 104 option A2.

2) Couplage des équations de Laplace et de la diffusion de l'oxygène

On cherche à décrire le plus simplement possible la réduction de l'oxygène en prenant en compte la limitation du courant cathodique par la diffusion de l'oxygène.

Système réactif : Réaction de réduction de l'O₂ : $O_2 + 2 H_2O + 4e^- \rightarrow 4 OH^-$

Les conditions utilisées pour ce modèle sont la densité de courant de l'oxygène sous cette forme pour modéliser la limitation du courant par la diffusion de l'oxygène (voir Chapitre 3

II) :

$$j_{O_2} = -4Fk_{O_2}[O_2] \exp\left(-\frac{V_m - f - E_{O_2}^0}{b_{O_2}}\right)$$

L'expression de la densité de courant cathodique j_{O_2} est une variable du modèle qui dépend du potentiel de la solution F et de la concentration locale en oxygène $[O_2]$. Cette variable j_{O_2} doit être une condition aux limites à la fois du module utilisant l'équation de Laplace et du module de diffusion de l'oxygène. L'expression à entrer dans le logiciel de simulation est j_{O_2} pour la densité de courant dans le module électrique et $j_{O_2}/(4F)$ pour le flux d'oxygène sur l'électrode dans le module de diffusion.

Constantes utilisées :

- coefficient de diffusion de O_2 dans l'eau $D_{O_2}=2,4.10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ à 25°C
- solubilité O_2 dans l'eau $[O_2]=0,26 \text{ mol}/\text{m}^3$
- épaisseur d'électrolyte $h=0-1 \text{ mm}$
- conductivité de l'électrolyte $s=10^{-4} \text{ S}/\text{m}$
- Constante de Faraday $F=96500 \text{ C}/\text{mol}$
- Constante de vitesse interfaciale $k_{O_2}=1.10^{-5} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$
- Potentiel standard de l'oxygène $E_0(O_2)=0,16 \text{ V}/\text{ECS}$
- Coefficient de Tafel $b_{O_2}=0,05 \text{ V}$

Les résultats sont présentés sur la figure ci-dessous. L'intégrale de la densité de courant cathodique sur l'électrode est tracée en fonction de V_m-F pour plusieurs valeurs de conductivité s et pour plusieurs hauteurs d'électrolyte h .

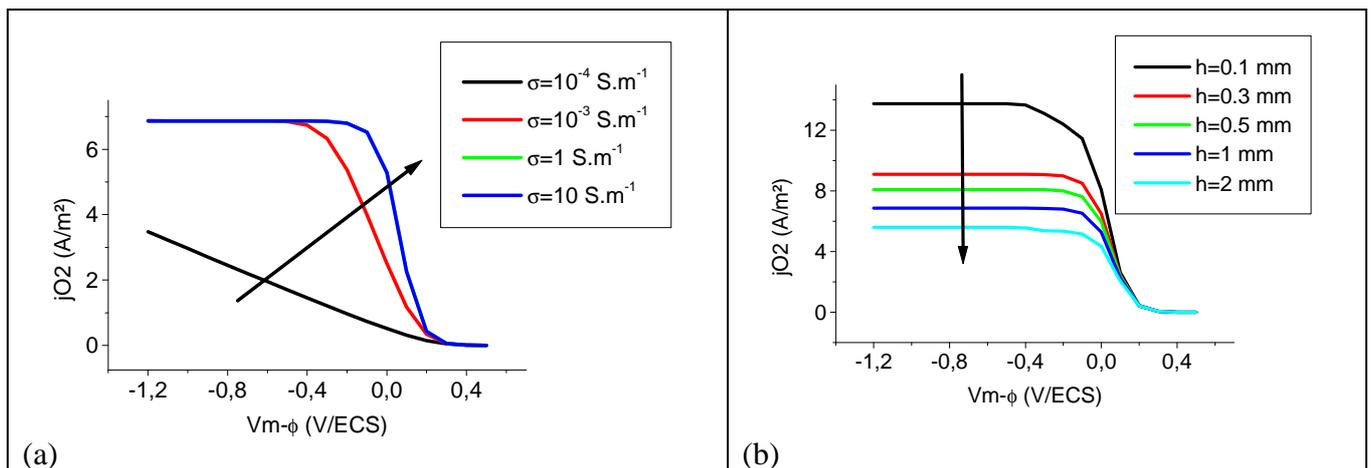


Figure A1: Densité de courant cathodique en fonction du potentiel V_m-F

(a) Influence de la conductivité de l'électrolyte s

(b) Influence de la hauteur d'électrolyte h

On remarque que le palier de diffusion se situe à $6,9 \text{ A}/\text{m}^2$ pour une épaisseur h de 1 mm (Figure A1a). Lorsque la conductivité augmente la pente de la partie de la courbe de

polarisation où le système est piloté par le transfert de charge augmente (Figure A1a). Quand l'épaisseur de la couche de diffusion augmente c'est le palier de diffusion de l'oxygène qui diminue (Figure A1b).

3) Équation de Nernst-Planck avec chimie de l'eau

On peut utiliser l'équation de Nernst-Planck pour décrire le même système en ajoutant les espèces ioniques OH^- , H^+ , Na^+ et Cl^- à O_2 pour avoir une information supplémentaire sur le pH à l'aplomb des électrodes.

Système réactif: Electrolyte contenant du NaCl à 0,01 M

* Reaction de reduction de l' O_2 : $\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^- \rightarrow 4 \text{OH}^-$

* Equilibre de l'eau : $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$ $K_w=10^{-14}$

Résultats:

Figure A2, on voit que le courant limite cathodique est $I_l=6.8 \text{ A/m}^2$. On trouve un très léger écart avec le modèle « Laplace + Diffusion O_2 » ($I_l=6.9 \text{ A/m}^2$). Lorsque l'on augmente l'épaisseur de la couche de diffusion, le pH local diminue (Figure A3a) et la densité de courant cathodique à la surface diminue en valeur absolue. (Figure A3b).

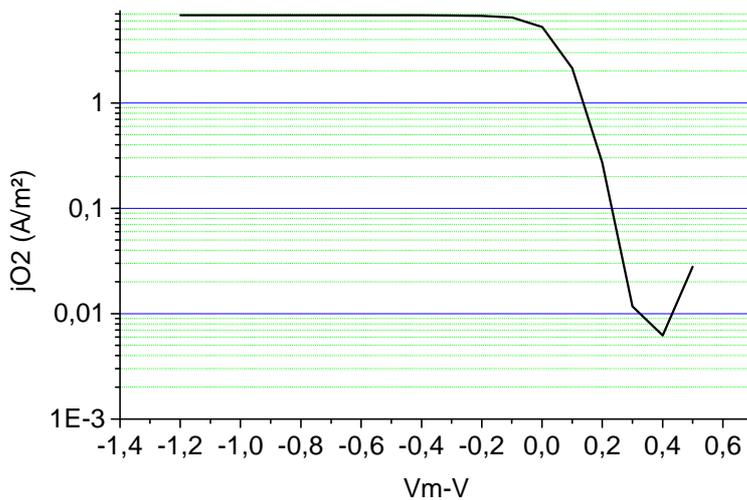


Figure A2 – Courbe de réduction de l'oxygène tracée avec le module Nernst-Planck sur une électrode simple

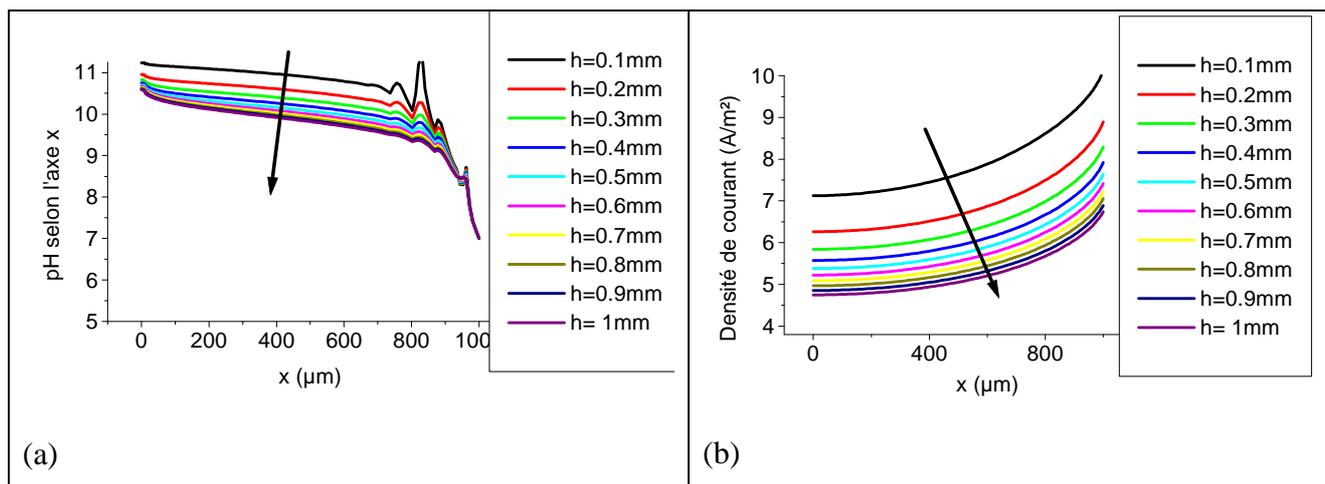


Figure A3 – Influence de l'épaisseur de la couche de diffusion h sur :

(a) Profil de pH à la surface

(b) Densité de courant à la surface en valeur absolue

Annexe 3 : Calcul des coefficients de la loi de dissolution de l'aluminium en fonction du pH en milieu alcalin

On utilise les courbes de l'article d'Armstrong [84] pour déterminer les coefficients des lois anodiques pour la dissolution de l'aluminium (option A1 dans le Tableau 11 p. 104) et les coefficients de la loi de réduction de l'eau sur l'aluminium (milieu désaéré) option C2. Deux relations ont été trouvées entre les paramètres des lois afin de limiter le choix des jeux de paramètres.

On sait que : $E = E_{corr} \Rightarrow i = 0$

Donc pour $V_m - f = E_{corr}$ on a :

$$i = i_0 [OH^-] \exp\left(\frac{V_m - V - E_{Al}^0}{b_a}\right) - 2Fk_{H_2O} \exp\left(-\left(\frac{V_m - V - E_{H_2O}^0}{b_{H_2O}}\right)\right) = 0 \quad [1]$$

Le milieu considéré dans l'article est un milieu tampon à différents pH (9, 10 et 11) et agité car l'électrode de travail est une électrode tournante. On a donc :

$$[OH^-] = [OH^-]_{t=0} = cte$$

De plus pour $pH' = pH + 1$ on a : $[OH^-]' = 10 * [OH^-]$

D'après [1] on a :

$$(V_m - V)' = \frac{\ln(2Fk_{H_2O}) + \frac{E_{H_2O}^0}{b_{H_2O}} + \frac{E_{Al}^0}{b_a} - \ln(i_0) - \ln([OH^-]')}{\frac{1}{b_a} + \frac{1}{b_{H_2O}}}$$

=A constante

$$(V_m - V)' = A - \frac{\ln(10 * [OH^-])}{\frac{1}{b_a} + \frac{1}{b_{H_2O}}} = (V_m - V) - \frac{\ln(10)}{\frac{1}{b_a} + \frac{1}{b_{H_2O}}}$$

Or $E_{corr}' = E_{corr} - 0.1$

Donc comme $E = V_m -$

D'où la relation entre b_a et b_{H_2O} :

$$\frac{1}{b_a + \frac{1}{b_{H_2O}}} = \frac{\ln(10)}{0.1} \quad (1)$$

On peut également calculer i_0 en fonction des autres paramètres en choisissant un jeu de valeur de E_{corr} issu de l'article. Pour $pH = 11$, $E_{corr} = -1.015$ V

On a donc :

$$\ln(i_0) = 1.015 * \left(\frac{1}{b_a} + \frac{1}{b_{H_2O}} \right) + \ln(2Fk_{H_2O}) + \frac{E_{H_2O}^0}{b_{H_2O}} + \frac{E_{Al}^0}{b_a} \quad (2)$$

Pour calculer tous les coefficients on utilise donc les relations (1) et (2) en testant différents jeux de paramètres.

Annexe 4 : Calcul de l'épaisseur de la couche de diffusion en fonction de la vitesse de rotation de l'hélice de la cellule de Lewis

Le schéma de la cellule de Lewis utilisée pour réaliser les courbes de polarisation sur aluminium pur en milieu alcalin est présenté sur la figure ci-dessous. Cette cellule est composée d'une hélice en titane actionnée par un moteur permettant d'assurer une agitation constante à la surface du métal. L'électrode de référence (RE) est placée dans une allonge en verre remplie de la même solution (ou d'une solution légèrement moins basique) que la solution dans la cellule. La contre électrode (CE) est constituée d'un fil de platine plié plusieurs fois.

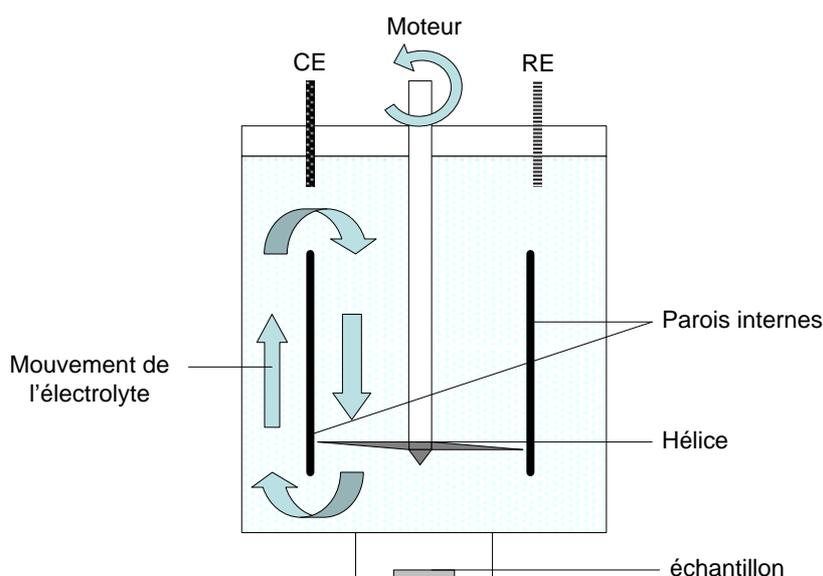


Figure A4 - Schéma du montage d'une cellule de Lewis

Afin de calculer l'épaisseur de la couche de diffusion lors de l'expérience, présentée dans la partie III.3 du Chapitre 3, du tracé de courbe de polarisation sur aluminium pur dans des électrolytes à différents pH, des séries d'expériences ont été menées sur électrode tournante et avec la cellule de Lewis pour deux types de réactions électrochimiques : l'oxydoréduction des ferricyanates III et IV en milieu NaCl 0,1 M et la réduction de l'oxygène en milieu NaCl 0,1 M également.

Tableau a - Oxydo-réduction des Ferricyanates (Solution Fe(CN)_6^{3-} et $\text{Fe(CN)}_6^{4-} 10^{-2}\text{M} + \text{NaCl } 0,1 \text{ M}$)

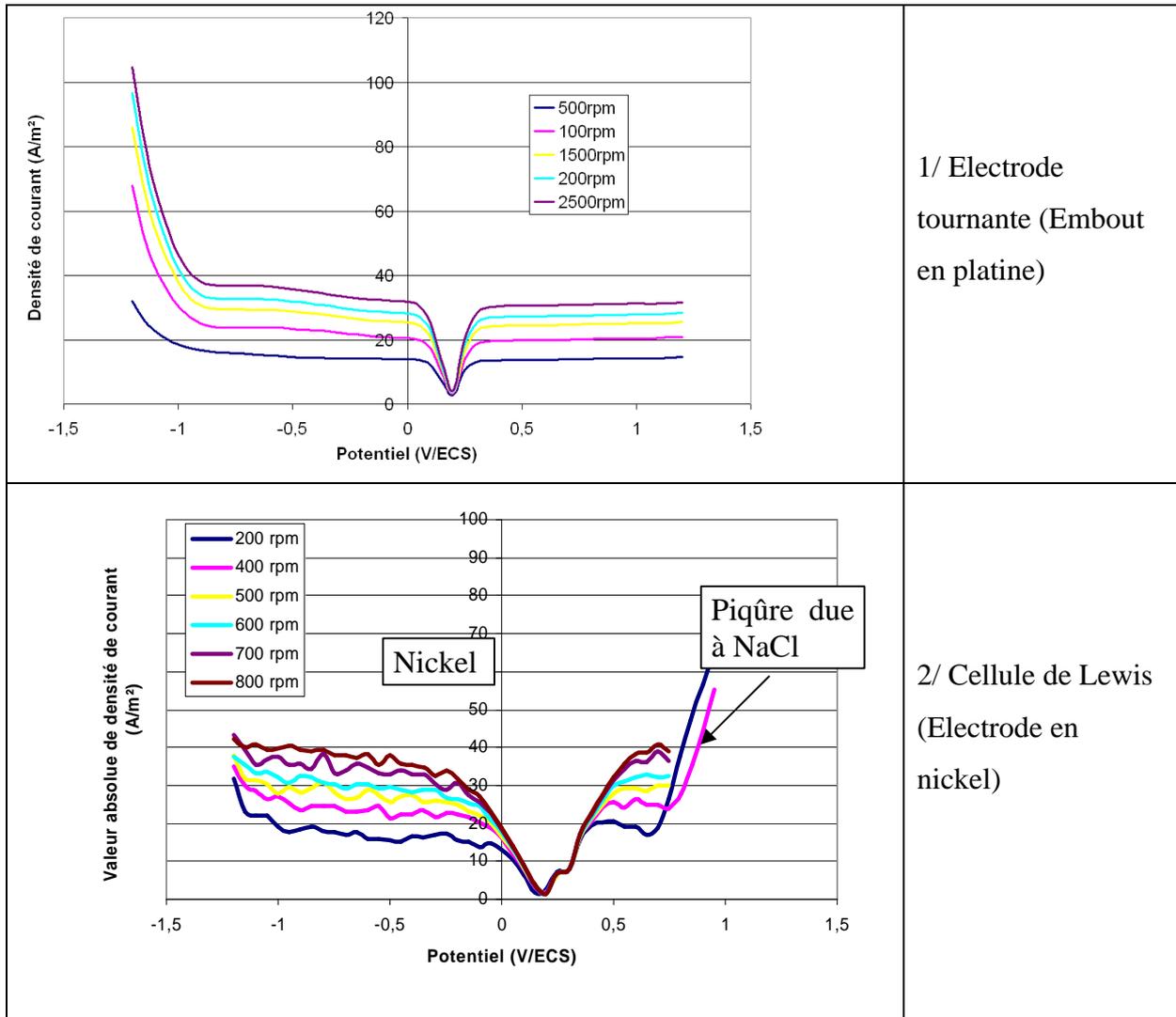


Tableau b - Réduction O_2 en milieu sulfate 0,5M

<p style="text-align: center;">Pt dans Na_2SO_4 0,5M</p>	<p>1/ Electrode tournante (Embout en platine)</p>
<p style="text-align: center;">Ni dans Na_2SO_4 0,5M</p>	<p>2/ Cellule de Lewis (Electrode en nickel)</p>

Les électrodes choisies pour les essais ne sont pas identiques (platine pour l'électrode tournante et nickel pour la cellule de Lewis) cependant on suppose que leur comportement électrochimique est similaire.

Résultats a: Oxydo-réduction des Ferricyanates (Solution $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ et $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 10^{-2}M + NaCl $0,1\text{ M}$)

En utilisant les courbes de polarisation réalisées sur électrode tournante de Pt (Tableau a1), on trouve $D(\text{Fe}(\text{Cn})_6)=5.10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$
(Valeur handbook: $D=8.10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$)

En comparant les paliers de diffusion anodiques tracés avec la cellule de Lewis sur l'électrode de Nickel (Tableau a2), on trouve pour une vitesse de rotation de l'hélice de 600 rpm que la couche de diffusion est d'environ 15 μm .

Résultats b : Réduction O_2 en milieu sulfate 0.5M

En utilisant les courbes de polarisation réalisées sur électrode tournante de Pt (Tableau b1), on trouve $D(\text{O}_2)=4,5.10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ en prenant $[\text{O}_2]=0,17 \text{ mol}/\text{m}^3$ (car la salinité est élevée: $0,5\text{M}$ Na_2SO_4 calcul effectué avec la formule de l'article [83])
(Valeur littérature $D(\text{O}_2)=2.4*10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$)

En comparant les paliers de diffusion anodiques tracés avec la cellule de Lewis sur Ni (Tableau b2), pour une vitesse de rotation de l'hélice de 600 rpm, la couche de diffusion est d'environ 16 μm . On confirme donc le résultat obtenu avec les ferricyanates.

Annexe 5 : Essais de dissolution des dépôts PVD d'aluminium par microbalance à quartz (EQCM)

Des essais de microbalance à quartz ont été réalisés afin de mesurer la vitesse de dissolution de l'aluminium pur en fonction du pH de façon directe grâce au calcul de la perte de masse par l'équation de Sauerbrey.

1) Calibration

Une calibration de la microbalance à quartz a été réalisée avec deux dépôts différents : un dépôt de Cuivre avec une solution de sulfate de cuivre et d'acide sulfurique et un dépôt de zinc. Le dépôt sur le cristal de microbalance se fait par Voltammétrie cyclique.

On utilise la loi de Faraday pour calculer la perte de masse en fonction de la quantité de charge et la loi de Sauerbrey pour calculer la perte de masse en fonction de la variation de la fréquence du quartz et on compare les deux par exemple sur le graphe ci-dessous pour le dépôt de cuivre.

Loi de Faraday	$\Delta m = \frac{Q}{2F} \cdot M_{Cu}$
Loi de Sauerbrey	$\Delta m = -\frac{A \Delta f}{c_f}$

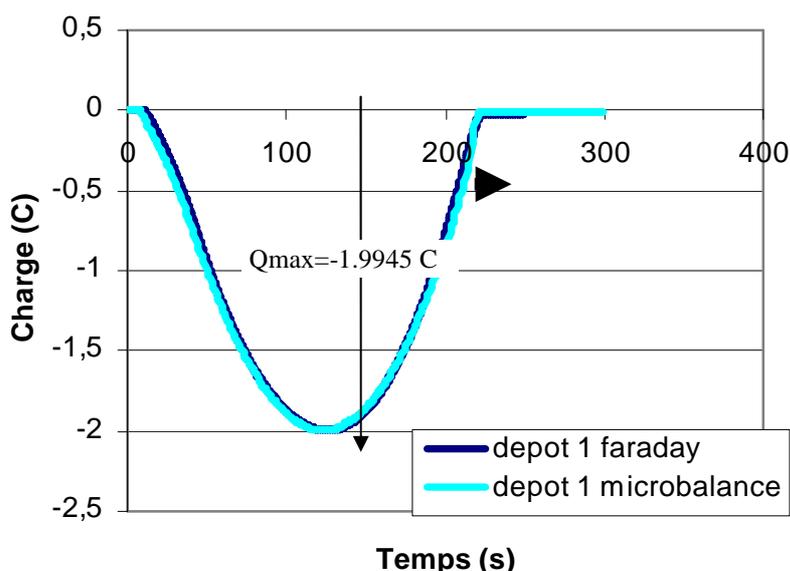


Figure A5 – Charge en fonction du temps sur le dépôt de cuivre calculée par la loi de Faraday et par la loi de Sauerbrey

La valeur théorique du coefficient c_f dans la loi de Sauerbrey appelé sensibilité est :

$$c_f = 56.10^6 \text{ Hz.cm}^2/\text{g}$$

On trouve les valeurs expérimentales suivantes pour la sensibilité c_f :

Dépôt de cuivre $c_f = \frac{2F\Delta f_{\max} A}{Q_{\max} M_{Cu}} = 45,7.10^6 \text{ Hz.cm}^2 / \text{g}$

Dépôt de zinc $c_f = \frac{2F\Delta f_{\max} A}{Q_{\max} M_{Cu}} = 44,9.10^6 \text{ Hz.cm}^2 / \text{g}$

On choisit donc comme valeur expérimentale de la sensibilité c_f la moyenne entre les deux c'est-à-dire : $c_f = 45.3.10^6 \text{ Hz.cm}^2/\text{g}$

2) Premiers essais sur quartz avec 1 μm d'aluminium déposé par PVD sur l'or

Trois essais à potentiel imposé (-0,8V/ECS) ont été effectués sur le même quartz sur lequel a été déposé 1 μm d'aluminium pur par PVD. Une cellule de Lewis est utilisée pour créer une agitation homogène et le milieu sulfate 0,1 M est ajusté à pH = 9, 10 et 11 par une solution NaOH 0,1 M. Le premier essai à pH = 9 n'a montré aucune dissolution : l'aluminium est passif, le potentiel libre initial est -0,3 V/ECS et le courant est négatif à -0,8 V/ECS. Le potentiel est trop élevé pour que l'on observe une dissolution cathodique.

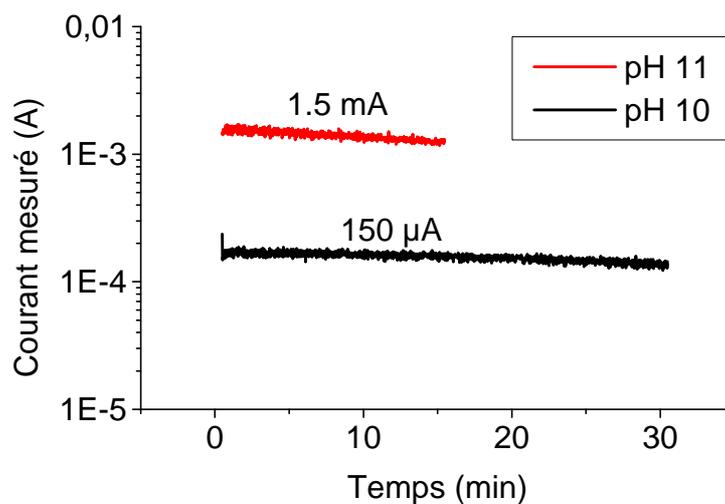


Figure A6 - Courant mesuré en fonction du temps pour l'expérience de dissolution en milieu sulfate ajusté à pH = 10 et à pH = 11

A pH = 10 et pH = 11 (voir Figure A6) le courant est anodique et on peut donc comparer la perte de masse calculée par la variation de la fréquence du quartz et la perte de masse calculée par la loi de Faraday.

Ci-dessous (Figure A7) l'évolution de la perte de masse calculée par la loi de Faraday et par la loi de Sauerbrey sont comparées. Il semble y avoir un coefficient 3 entre les deux courbes (en divisant par 3 le Δm calculé par la loi de Faraday on obtient la même pente). Cette différence est due au fait que la dissolution de l'aluminium n'est pas homogène sur le quartz (voir Figure A8). On observe des endommagements circulaires et parfois l'or sous jacent au centre de ces endommagements. Le milieu est pourtant agité mais des hétérogénéités à la surface de l'aluminium (ou dans l'oxyde) sont probablement à l'origine de cette dissolution hétérogène.

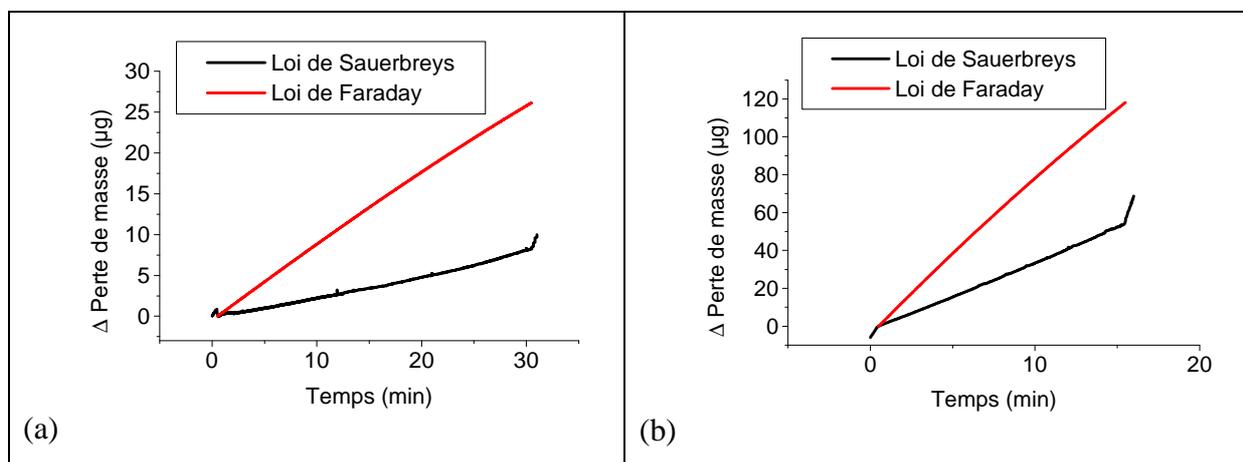


Figure A7 - Perte de masse comparée pour les essais à :

- (a) pH = 10
- (b) pH = 11

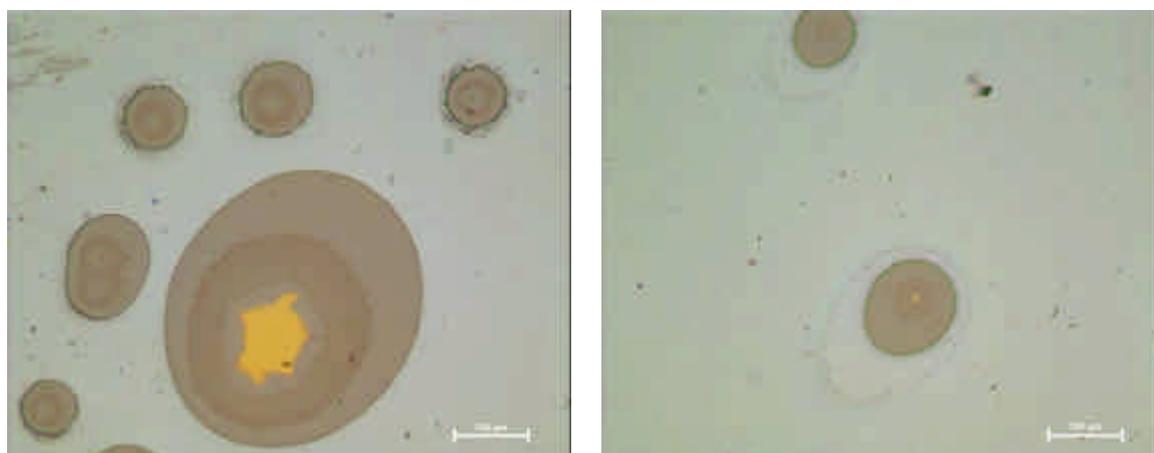


Figure A8 - Images de la surface du quartz après les essais prises au microscope optique

3) Essais à différents pH

Un autre cristal a été utilisé pour refaire les essais en modifiant le pH au cours de l'essai afin de voir si l'on peut éviter la formation des zones de dissolution localisées en commençant par le pH le plus élevé et en diminuant progressivement. Les résultats sont les mêmes que précédemment.

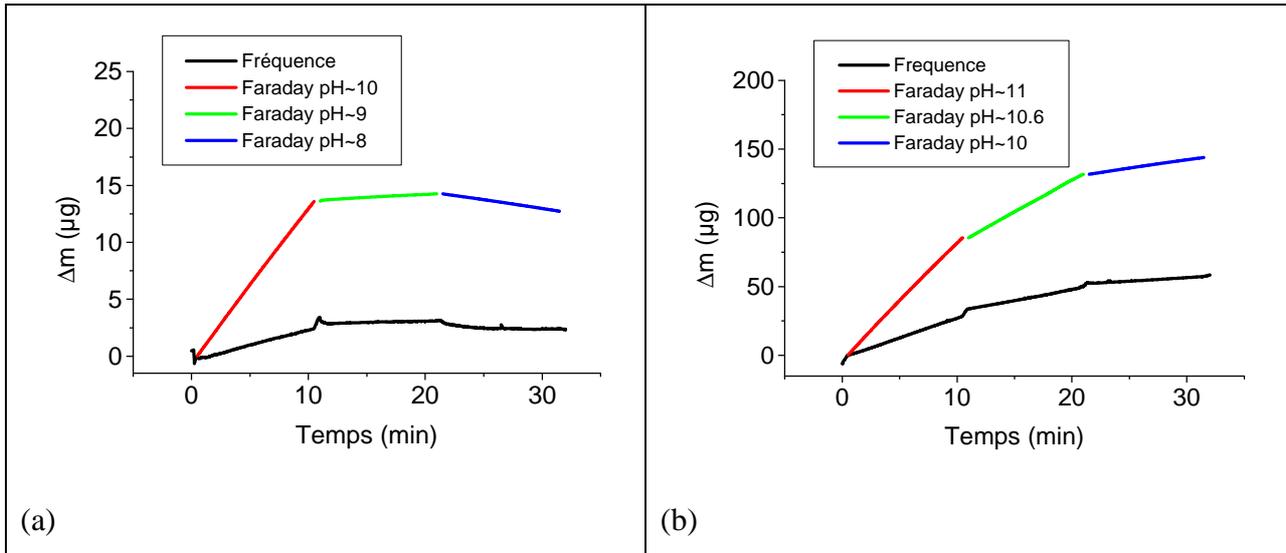


Figure A9 - Perte de masse comparée pour les essais 1 (a) et 2 (b) avec variation du pH pendant l'essai

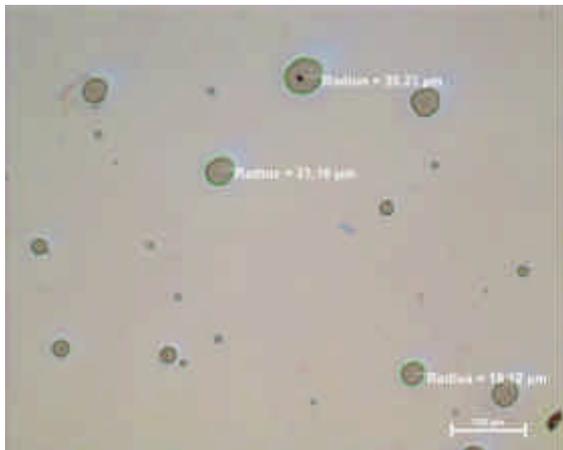


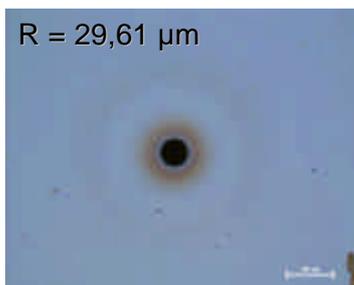
Figure A10 - Image de la surface du quartz après essai prise au microscope optique

Comparaison des courant et de l'OCP pour les essais sur aluminium déposé sur quartz et sur feuille d'aluminium de 100 μm d'épaisseur :

pH	j (A/m ²)		OCP (V/ECS)	
	Al 100 μm	Al quartz 1.01 μm	Al 100 μm	Al quartz 1.01 μm
10	1.1	0.8	-1.39	-1.46
9	0,14	-0,13	-1.46	-0.3
11	9.4	7.0	-1.66	-1.51

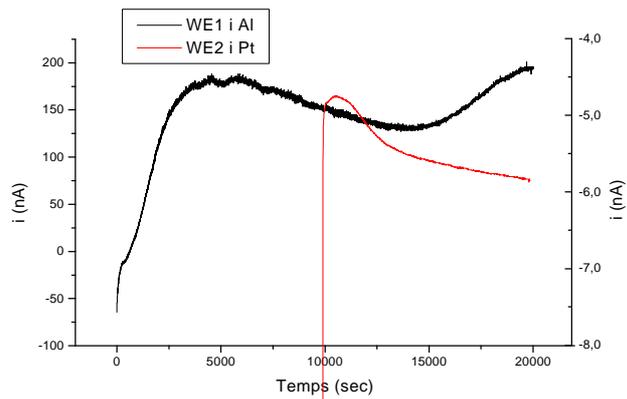
Annexe 6 : Comparaison des résultats expérimentaux complémentaires obtenus sur le système modèle 1 en milieu sulfate

La même expérience décrite au Chapitre 4 partie I en milieu NaCl 0,1 M a été reproduite en milieu Na₂SO₄ 0,1 M dans les mêmes conditions. Le résultat qui a été trouvé est présenté sur la figure ci-dessous en milieu chloruré et en milieu sulfate. On obtient le même résultat pour l'endommagement observé sur le dépôt PVD ($R=28,83 \mu\text{m}$ en milieu sulfate contre $29,61 \mu\text{m}$ en milieu NaCl). Le courant mesuré sur l'aluminium est par contre beaucoup plus faible en milieu sulfate qu'en milieu chloruré.



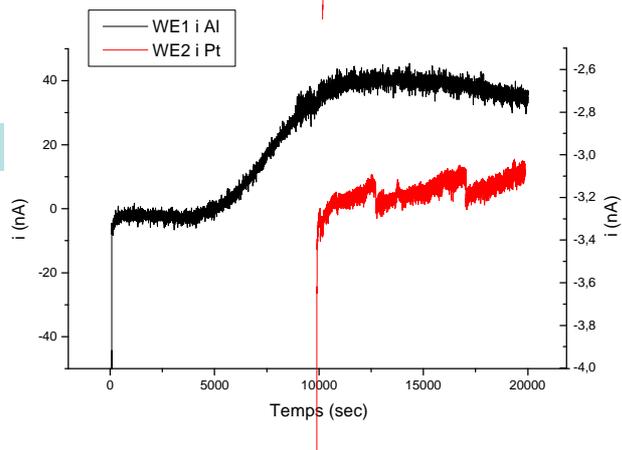
NaCl

Étape 1 à 10 000 sec
Étape 2 à 10 000 sec



Na₂SO₄

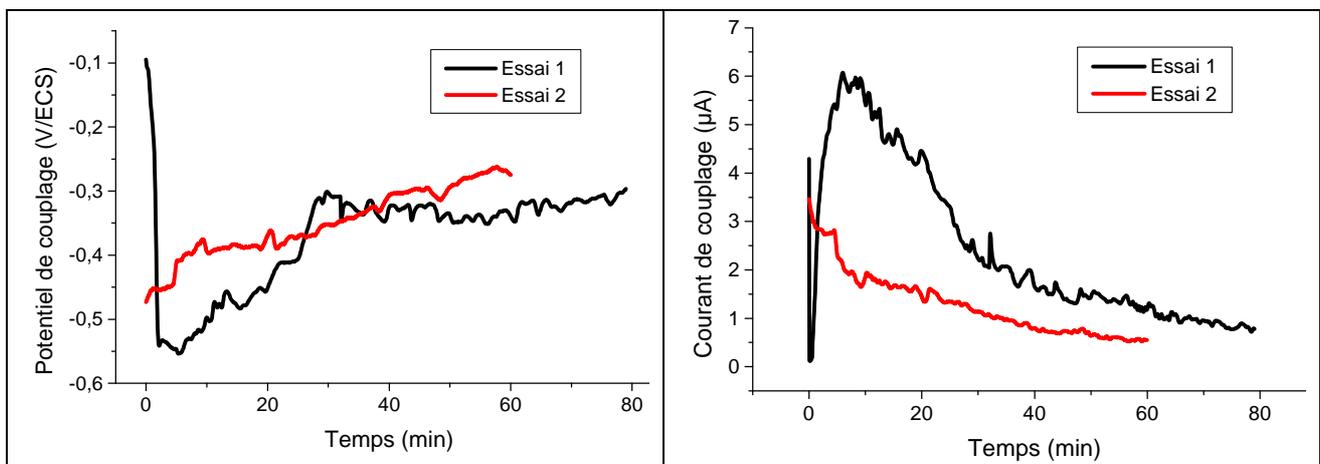
Étape 1 à 10 000 sec
Étape 2 à 10 000 sec



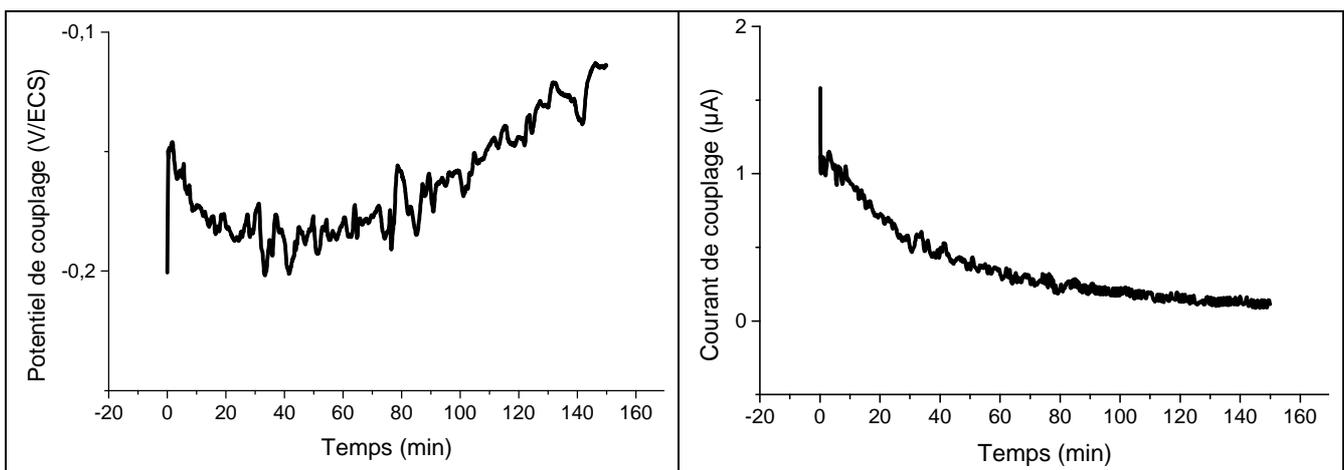
Annexe 7 : Résultats expérimentaux et de simulation obtenus sur le système modèle 2 (bi-électrode Al/Cu)

Partie expérimentale :

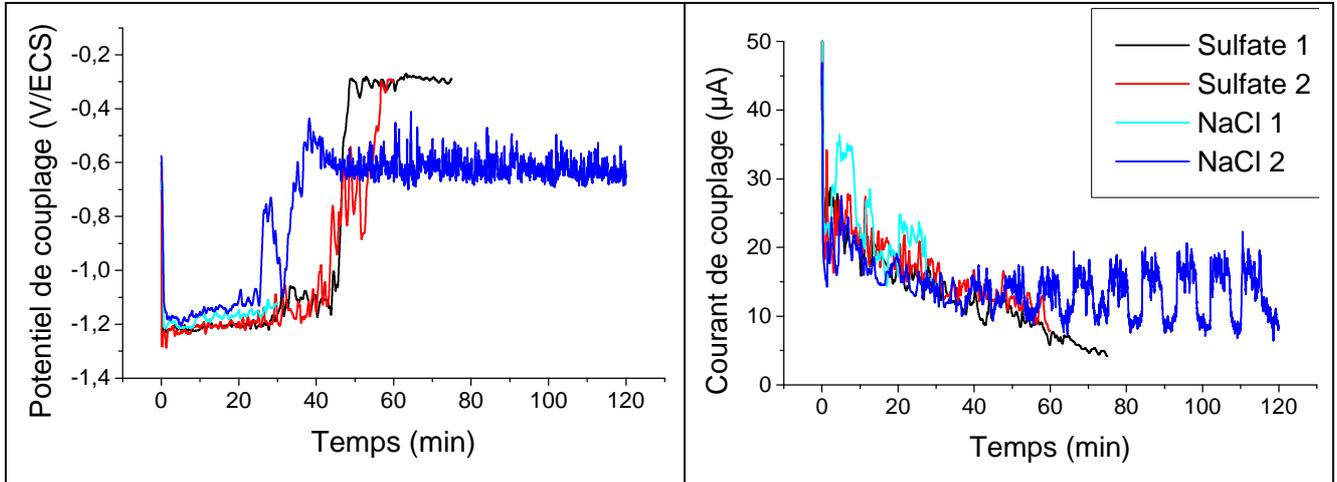
Résultat d'essais de couplage en milieu Na_2SO_4 0,1 M ajusté à pH = 11 par ajout de NaOH 0,1 M sur le système modèle 2 (Cu (1,6 mm) Al (100 μm)) :



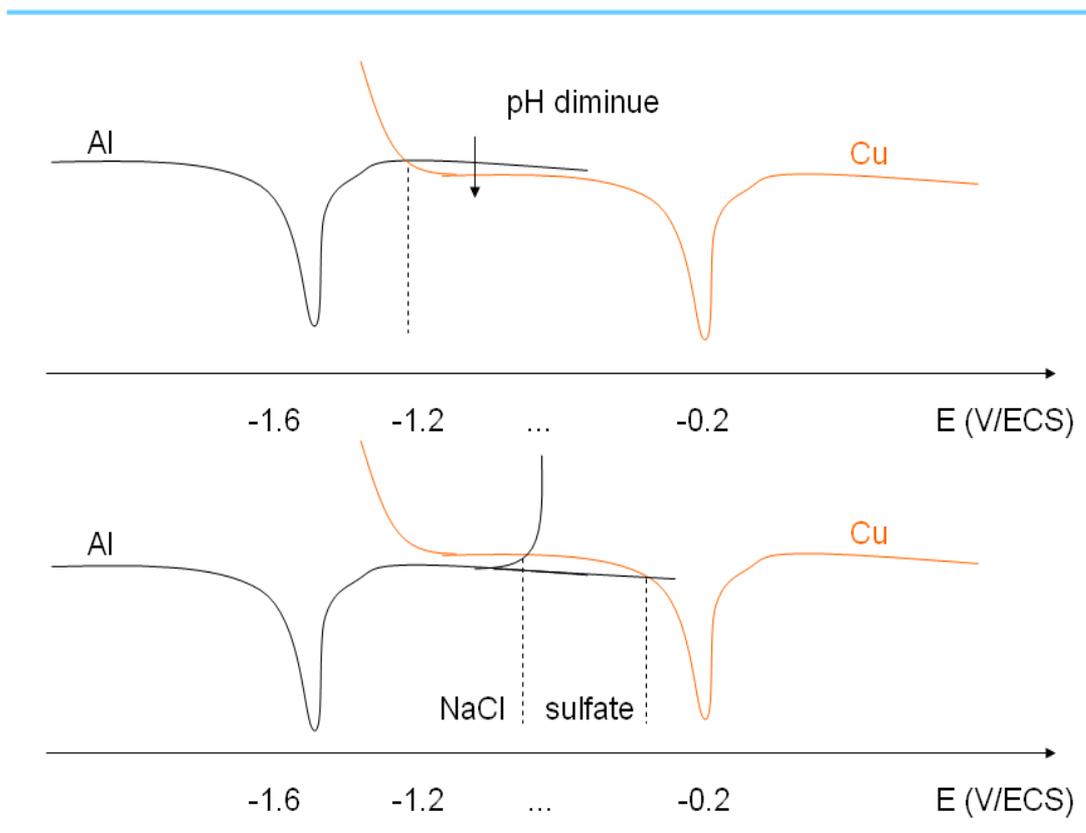
Résultat d'essai de couplage en milieu Na_2SO_4 0,1 M ajusté à pH = 10 par ajout de NaOH 0,1 M sur système modèle 2 (Cu (1,6 mm) Al (100 μm)) :



Résultat d'essais de couplage en milieu NaCl 0,1 M ajusté à pH = 11 par ajout de NaOH 0,1 M (comparé aux résultats en milieu sulfate) sur système modèle 2bis (Cu (1,6 mm) Al (1 mm))



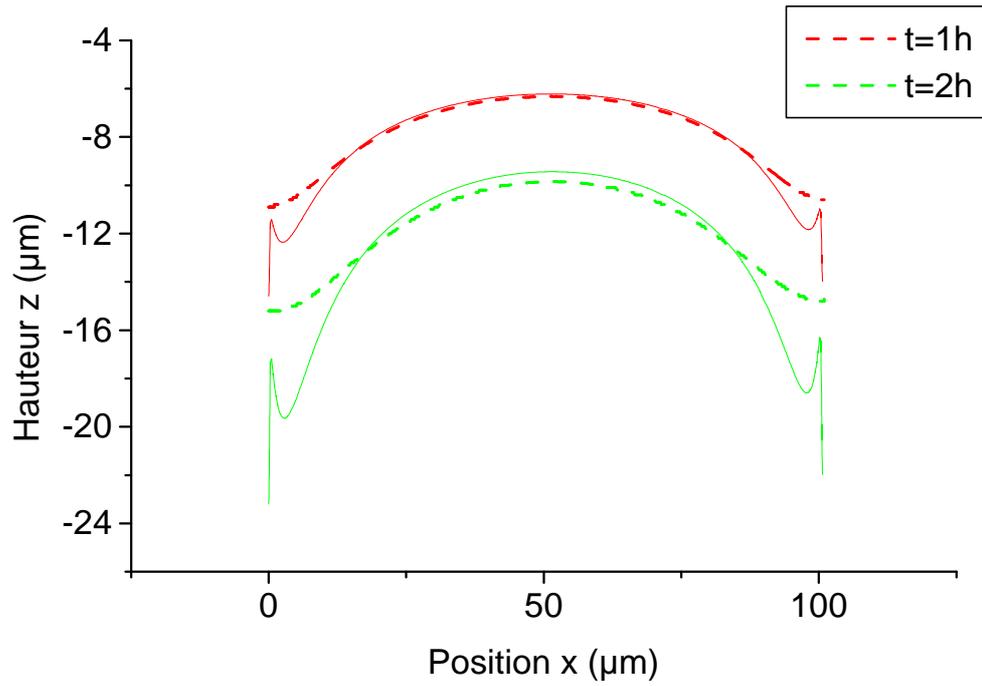
Explication du changement de potentiel de couplage



Partie simulation (système modèle 2 bi-électrode Al/Cu)

Comparaison résolution stationnaire (trait plein) et moving mesh (trait pointillé) pour la bi-électrode :

Peu de différence excepté sur les bords.



Annexe 8 : Résultats expérimentaux et de simulation pour le système modèle 3

En milieu NaCl, il est difficile de faire la différence entre les piqûres et la formation de sillon autour de la particule de cuivre par alcalinisation.

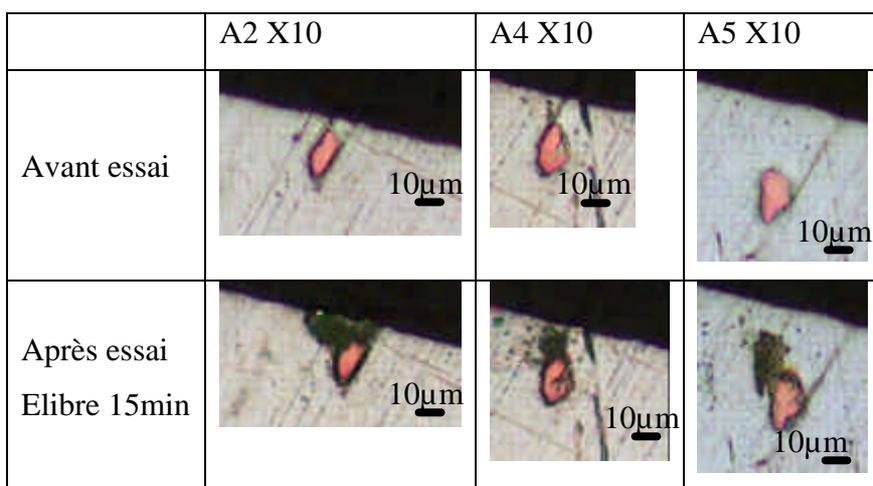


Tableau c - Images prises au microscope optique (X100) avant et après chaque essai de microcellule de mesure de potentiel libre en milieu NaCl 0,1 M (piqûres stables et métastables)

Le potentiel encadré en pointillés orange (-0.6-0.7 V/ECS) est caractéristique de cet essai sur le système modèle 3 en milieu NaCl. On observe l'apparition de piqûres métastables de façon aléatoire (voir Figure ci dessus) et parfois de piqûres stables. C'est pourquoi des essais potentiostatiques ont également été réalisés en milieu NaCl, cependant il est très difficile d'obtenir une dissolution homogène et donc un courant stable (Figure A11). C'est pourquoi les essais présentés dans ce document ont été faits en milieu sulfate.

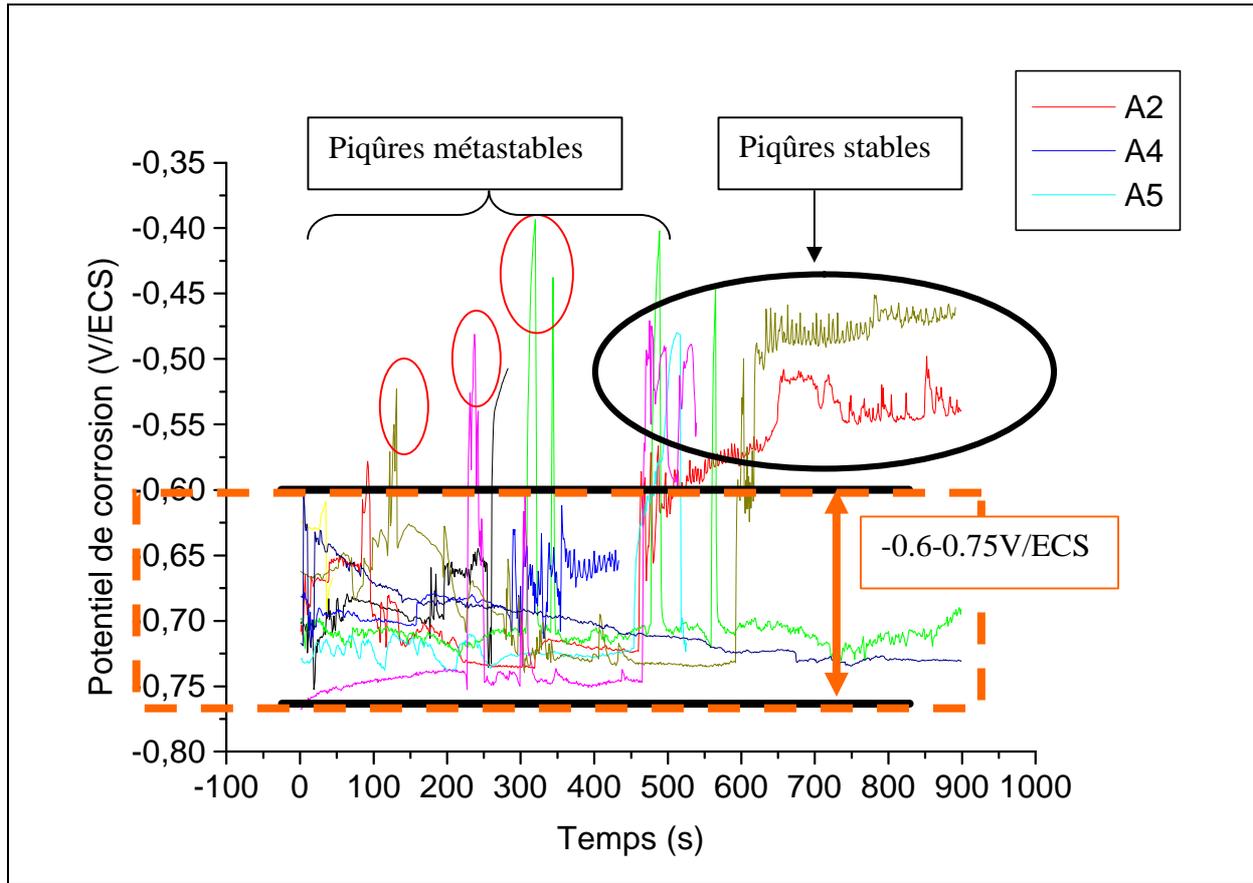


Figure A11 - Essais potentiostatiques en milieu NaCl 0,1 M sur particules de cuivre indentées dans Al

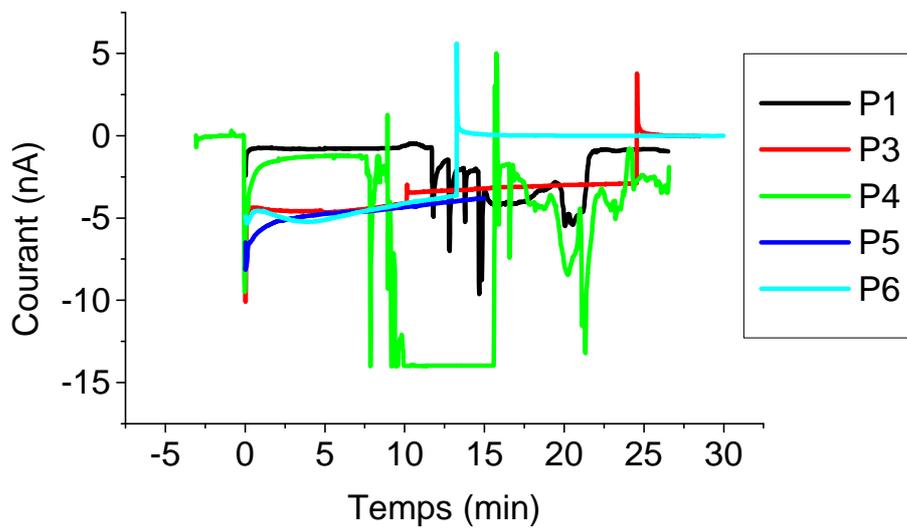


Figure A12 - Essais potentiostatiques en milieu Na₂SO₄ 0,1 M sur particules de cuivre indentées dans Al

Premières mesures AFM sur particules en milieu sulfate

Des essais préliminaires ont été réalisés en plaçant une goutte de Na_2SO_4 0,1 M sur l'échantillon recouvert d'un masque avec un trou circulaire de 0,5 mm de diamètre pendant une durée de 15 min et en polarisant cette goutte à -0,8 V/ECS en utilisant le capillaire de la microcellule. Des mesures AFM ont été réalisées avant et après chaque essai (Figure A13). Comme le montre la Figure A14, on peut distinguer par profilométrie AFM l'attaque autour de la particule qui évolue en profondeur au cours du temps.

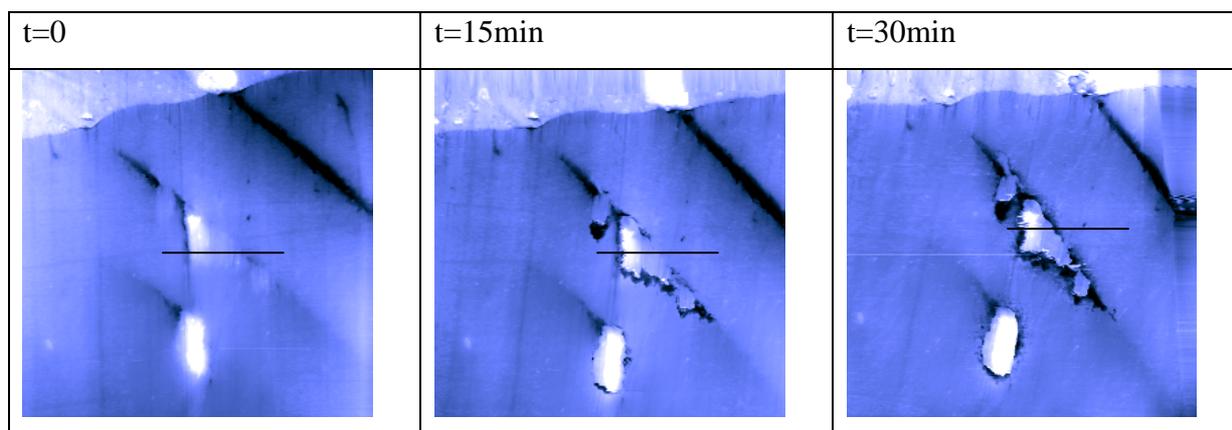


Figure A13 - Images AFM des particules de cuivre incrustées dans Al à différents temps

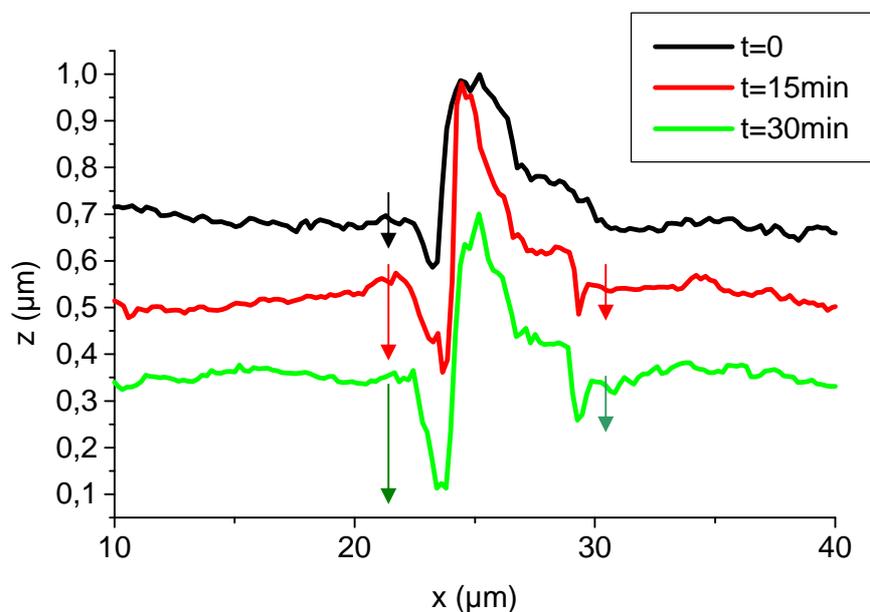


Figure A14 - Profils linéaires réalisés au centre de la particule sélectionnée à différents temps (pour des essais interrompus) (t=0, 15 min, 30 min)

Les profondeurs d'attaque augmentent clairement en fonction du temps pour l'attaque à gauche de la particule de cuivre mais c'est plus difficile à évaluer pour la partie droite. Il s'agit peut-être d'un effet du sens de balayage de la pointe AFM qui a toujours été fait de gauche à droite.

	t=0	t=15 min	t=30 min
Profondeur (μm)	0,1 - 0	0,2 - 0,08	0. 1,7 - 13 - 0,08
Largeur (μm)	1 - 0	2,3 - 0,6	
Volume (μm^3)	0,037 - 0	0,19 - 0,07	0,26 - 0,1

Résumé

La corrosion localisée des alliages d'aluminium a pu être reliée qualitativement au rôle de la microstructure, des phases intermétalliques (IM) en particulier, qui provoquent la sensibilisation à la corrosion localisée des alliages d'aluminium contenant par exemple du cuivre. Mais un effort de modélisation est nécessaire si on veut aller vers de nouvelles méthodes d'essais.

L'objectif de ce travail est d'étudier et de modéliser, sur des systèmes métallurgiques très simplifiés, les effets de couplage entre réactions électrochimiques et chimiques qui ne sont pas pris en compte dans l'analyse des essais conventionnels.

L'endommagement lors de l'amorçage de la corrosion microstructurale a pu être simulé numériquement par résolution, par la méthode des éléments finis, de l'équation de Nernst-Planck décrivant les phénomènes de transport et les réactions des espèces chimiques en solution.

Le comportement en milieu non chloruré de trois combinaisons où le couple IM (cathode)/matrice Al (anode) peut être assimilé à un couple Cuivre/Aluminium a été étudié, ceci de façon à rendre compte de la dissolution sélective qui fait que les phases S ou β , présentes dans les alliages au cuivre, subissent un enrichissement en cuivre en surface. Pour valider le modèle « $Al(OH)_3$ » on s'est donc appuyé sur la mesure de la vitesse de corrosion de l'anode pour trois combinaisons testées appelées systèmes modèles.

En terme de mécanismes, la confrontation de l'ensemble de ces expériences aux résultats de la simulation numérique démontre que l'amorçage de la dissolution de l'anode nécessite un changement de pH local, et donc que la dépassivation locale de la surface d'aluminium par un effet chimique est l'élément déclenchant du couplage électrique.

Pour aller vers une application industrielle et simuler successivement, l'amorçage et la propagation de la corrosion intergranulaire, il reste pour l'amorçage à intégrer les effets d'interaction entre phases et pour la propagation à construire à partir de ce modèle numérique, un modèle valable en milieu confiné et désaéré qui devra satisfaire aux règles physiques imposées par la dimension du système que constitue le joint de grain.

Mots clés : alliages d'aluminium, corrosion localisée, alcalinisation, méthode des éléments finis, SECM, loi de dissolution, pH

Abstract

In literature, localized corrosion of aluminum alloys has been qualitatively related to the role of microstructure, intermetallic phases (IM) in particular, which induces sensitization to localized corrosion of aluminum alloys containing copper, for example. But modeling effort is needed to go further in the development of new testing methods.

The objective of this work is to study and model on very simplified metallurgical systems, the effects of coupling between chemical and electrochemical reactions that are not taken into account in the analysis of conventional tests.

The damage induced by the microstructural corrosion initiation has been numerically simulated by resolution, by the finite element method, of the Nernst-Planck equation describing the mass transport phenomena and reactions of chemical species in solution.

Behavior in non-chlorinated medium of three combinations where the couple IM (cathode) / Al matrix (anode) has been assumed to be close from a Copper / Aluminium couple has been studied, mimicking the selective dissolution of S or β phases present in copper alloys leading to a surface copper enrichment. Validation of the model " $Al(OH)_3$ " defined in this study, was based on the measurement of the corrosion rate of the anode for the three model systems which were tested.

In terms of mechanisms, the comparison of the experimental results of the numerical simulation clearly highlights that the initiation of the dissolution of the anode requires a change in the local pH, and therefore the local depassivation of the surface aluminum by a chemical effect is the triggering element of the electrical coupling.

To transfer this numerical approach to an industrial application and simulate successively, the initiation and the propagation of intergranular corrosion, it remains, for initiation to introduce the effects of interaction between phases and for propagation to build, from this numerical model, a robust model in confined and deaerated environment which must comply with the rules imposed by the physical size of the system as defined by the grain boundary

Key words: aluminium alloys, localized corrosion, alkalisation, Finite Element Method, SECM, dissolution law, pH