HAL
open science

Couplage galvanique Cu-Al en milieu confiné

Sameer Joma

To cite this version:

Sameer Joma. Couplage galvanique Cu-Al en milieu confiné. Chimie. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2013. Français. NNT : . tel-00831650

HAL Id: tel-00831650

https://theses.hal.science/tel-00831650v1

Submitted on 7 Jun 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE DE DOCTORAT DE

L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité

Génie des procédés et technologies avancées

Présentée par

Sameer JOMA

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse :

Couplage galvanique Cu-Al en milieu confiné

Soutenue publiquement le 04 Mars 2013 devant le jury composé de

Mme	E. SUTTER	Directrice de thèse
M.	B. TRIBOLLET	Directeur de thèse
Mme	N. PEBERE	Rapporteur
M.	R. NOGUEIRA	Rapporteur
Mme	F. AREFI-KHONSARI	Examinatrice
M.	O. DEVOS	Examinateur

A mon père

A mon frère Hani

A ma femme

REMERCIEMENTS

*Je tiens tout d'abord à remercier Madame **Nadine PEBERE** et Monsieur **Ricrdo NOGUEIRA** d'avoir accepté de juger ce travail.*

*Mes remerciements vont aussi à Madame **Farzaneh Khonsari AREFI** d'avoir accepté de présider ce jury.*

*Mes remerciements vont aussi à Monsieur **Olivier DEVOS** d'avoir accepté d'évaluer ce travail en tant qu'examinateur.*

*Je remercie Monsieur **Bernard TRIBOLLET**, le Directeur de ma thèse d'avoir orienté mes recherches aux bons moments en me faisant profiter de son expérience. Avec vous, j'ai appris non seulement l'électrochimie et la corrosion mais aussi la logique de la recherche. Merci pour votre confiance, votre soutien surtout au moment de la rédaction de ce manuscrit, vos conseils, vos encouragements…… ……..*

*Je remercie également Madame **Eliane SUTTER** ma directrice de thèse. Merci pour votre disponibilité pour d'intenses et rationnelles discussions, vos conseils scientifiques où j'ai appris beaucoup de connaissance sur l'électrochimie et la corrosion, votre aide dans la correction de ce manuscrit ainsi que dans la rédaction des articles……*

*Je remercie Monsieur **François HUET** (Directeur de l'UPR 15) de m'y avoir accueilli dans son laboratoire et pour les moyens mis à ma disposition durant mon séjour ainsi que pour son aide administratif.*

*Je remercie également Monsieur **Hisasi TAKENOUTI** pour son aide d'utiliser le logiciel EI-mes, la discussion scientifique et ses conseils. Je remercie également Monsieur **Hubert CACHET** pour son aide et ses soutiens, Madame **Mai TRAN** pour son aide, ses conseils ainsi que l'intérêt permanent qu'elle a porté à l'avancement de mes travaux. Mes remerciements vont également à Madame **Dalila BOUGHRARA** pour son aide concernant la partie de la couche mince.*

*Je remercie **Kamel et Nizar** pour leurs aides pratiques, leurs conseils, et pour les moments merveilleux passés ensemble. Merci pour **Mamié** pour les idées qu'elle a portées pour mon travail.*

Je tiens à remercier sincèrement toutes les personnes qui m'ont apporté leur aide technique :

*Monsieur **Stephan BORENSZTAJN** et Madame **Françoise PILLIER** pour les images MEB et les analyses EDX,*
*Monsieur **Daniel ROSE** pour son aide au niveau instrumental et informatique,*
*Monsieur **Axel DESNOYERS de MARBAIX** pour la réalisation des cellules, des électrodes ainsi que les pièces mécaniques de qualité, toujours.*
*Madame, **Martine CHADUC**, **Véronique MARTIN** et **Isabelle LEFEBVRE** pour les tâches administratives et bureautiques,*
*Mes pensées vont aussi à la mémoire de monsieur **Philippe ROUSSEAU** qui m'a aidé au niveau de logiciel instrumental et informatique,*

***Amine**, **Yasser**, **Lynda**, **Zineb**, **Flavie**, **Mohammed**, **Mathilde**, **Heong**, **Rebecca**, **Dao**, **Myriem**, **Zoulikha**, **Chabha**, **Abd essalam**, **Atef**, **Edgard**, **Ronny**, **Ahmad**, **Peng**, **Nour Eddin**, **Yanjia** et **Sara**, merci pour vos amitiés, vos soutiens et pour les moments agréables partagés inoubliables.*

Mes sincères remerciements vont à ma mère, mon frère Bassam et mes sœurs qui m'ont soutenu pendant toute la durée de ce travail, merci pour les soutiens et les encouragements. Merci pour tout.

*Finalement un grand merci à ma petite famille : mes filles **Batoul** et **Sara**, ma femme **Amal**. Merci pour tes encouragements, ton amour et tous les bonheurs que tu m'as apportés pendant la durée de ce travail.*

Sommaire

Introduction.....5

I. Chapitre : Etude Bibliographique..... 7

I.1. Les alliages aluminium / cuivre : microstructure et propriétés mécaniques 9
I.1.1. Les familles d'alliages d'aluminium 9
I.1.2. Propriétés de l'aluminium et de ses alliages 10
I.1.3. Traitements thermiques de des alliages d'aluminium..... 11

I.2. Les types des rivets pour aéronefs:..... 12

I.3. Corrosion du cuivre, de l'aluminium et de ses alliages..... 13
I.3.1. Corrosion du cuivre 13
I.3.1.1 Généralités sur la corrosion du cuivre 13
I.3.1.2 La solubilité de l'oxyde de cuivre 15
I.3.2. Propriétés physico chimiques de l'oxyde d'aluminium 16
I.3.3. Corrosion de l'aluminium (aluminium non allié) 18
I.3.3.1 Généralités sur la corrosion d'aluminium..... 18
I.3.3.2 La solubilité de l'hydroxyde d'aluminium : 20

I.4. Types de Corrosion des alliages d'aluminium...... 21
I.4.1. Corrosion généralisée ou uniforme 21
I.4.2. Corrosion localisée 21
I.4.2.1 Corrosion galvanique 22
I.4.2.2 Corrosion par piqûres. 22

I.5. Cas particulier de la corrosion de l'alliage de l'aluminium 2024-T3 et la création des crevasses autour des particules intermétalliques...... 23
I.5.1. Les particules intermétalliques..... 23
I.5.2. Problème de la dissolution du cuivre dans l'alliage 2024. 27
I.5.2.1 Etudes réalisées sur l'alliage 2024 28
I.5.2.2 Etudes réalisées avec des électrodes modèles 30

I.6. Spécificité du milieu confiné 32
I.6.1. Transport de matière en milieu confiné 32
I.6.2. Les formations de précipité dans le milieu confiné 34
I.6.3. Le pH dans le milieu confiné..... 34

I.7. Corrosion en milieu confiné (la cellule de corrosion à couche mince)..... 35

I.8. Conclusion..... 38

II. Chapitre : Techniques et Conditions Expérimentales.....39

II.1. L'élaboration des électrodes 41
II.1.1. Métaux étudiés :..... 41
II.1.2. L'électrode de référence : 41
II.1.3. L'électrode de pH..... 41
II.1.4. L'électrode auxiliaire 42

II.2. Préparation des électrodes 42
II.2.1. Electrodes de travail pour la couche mince..... 42
II.2.2. Electrodes de travail, modèle tôle/rivet 44

II.3. Appareillage 45

II.3.1. Montage électrochimique « classique » 45
II.3.2. Montage électrochimique en couche mince 46
II.3.2.1 Dispositifs expérimentaux d'étude de la corrosion en milieu confiné 47
II.3.2.2 Description du montage en couche mince 49
II.3.2.3 Méthode des courbes d'approche 50
II.3.3. Dispositif expérimental général. 53
II.3.3.1 Conditions de travail : 53
II.3.3.2 Les solutions 54

III. Chapitre : Etude du Couplage Al-Cu en Plein Bain 55

III.1. Comportement électrochimique de l'aluminium en plein bain 57
III.1.1. Potentiel à circuit ouvert 57
III.1.2. Courbes de polarisation cathodique 59
III.1.3. Courbes de polarisation anodique 60

III.2. Comportement électrochimique du cuivre en milieu plein bain 61
III.2.1. Potentiel à circuit ouvert 61
III.2.2. Courbes de polarisation cathodique 62
III.2.3. Courbes de polarisation anodique 64

III.3. Potentiel et courant de corrosion galvanique du couple aluminium-cuivre en plein bain... 65

III.4. Etude dans les milieux contenant des ions métalliques 69
III.4.1. Effet de la concentration des ions Cu^{2+} sur l'aluminium 69
III.4.1.1 Potentiel de circuit ouvert 69
III.4.1.2 Courbes de polarisation anodique 71
III.4.1.3 Courbes de polarisation cathodique 73
III.4.2. Effet de la concentration des ions Al^{3+} sur le cuivre 74
III.4.2.1 Potentiel à circuit ouvert 74
III.4.2.2 Courbes de polarisation anodique 75
III.4.2.3 Courbes de polarisation cathodique 77
III.4.3. Le comportement cathodique d'une électrode tournante de cuivre dans une solution à pH~3, en présence et en absence d'ions Al^{3+} 80
III.4.4. Influence de la vitesse de rotation de l'électrode de cuivre dans des solutions contenant des cations d'aluminium 82

III.5. Conclusion 86

IV. Chapitre : Mise en Evidence de l'Influence du Confinement d'Electrolyte sur la Corrosion de l'Alliage 2024. 87

IV.1. Assemblage d'un alliage de 2024 avec un rivet de 20470 AD : 91

IV.2. Assemblage d'un alliage de 7075 avec un rivet de 20426 E : 93

IV.3. Assemblage d'un alliage de 2024 avec un rivet de 2024 95

IV.4. Conclusion 96

V. Chapitre : Etude du Couplage Al-Cu dans un Film Mince d'Electrolyte. 97

V.1. Incongruent Dissolution of Copper in an Al-Cu assembling 101
V.1.1. Abstract: 101
V.1.2. Introduction 102
V.1.3. Experimental 103
V.1.4. Results 105

V.1.4.1 Assembling of an AA 2024 sheet with an MS20470AD rivet. 105
V.1.4.2 Assembling of an AA 2024 sheet with an AA 2024 rivet. 106
V.1.4.3 Characteristics of the thin layer cell. 107
V.1.4.4 Simulation of copper dissolution/replating during galvanic coupling between copper and aluminium in a thin-layer cell. 109
V.1.4.5 Behaviour of copper in a bulk solution containing Al^{3+} ions. 112
V.1.4.6 Corrosion of a pre-oxidized copper electrode in a thin-layer cell at pH 4. 113
V.1.5. Discussion 114
V.1.6. Conclusions 116
V.1.7. References 117

V.2. Mesure du pH dans la couche mince 119
V.2.1. Variation de pH dans la couche mince et à l'extérieur de la couche mince : 119

V.3. Mise en évidence de la dissolution du cuivre lors du couplage Al-Cu 125

VI. Conclusion Générale 129

VII. Annexe 135

Méthode spectrophotométrique pour le dosage des ions Cu^{2+} 137

***Références*.....139**

Introduction

Les alliages d'aluminium utilisés par Boeing et Airbus représentent, à hauteur de 54% et 67% respectivement, le matériau principal dans la fabrication des avions. Ils se caractérisent par une faible densité combinée à de très bonnes propriétés mécaniques. Néanmoins, ces alliages sont très sensibles à la corrosion ce qui pose un véritable problème.

Ces alliages d'aluminium, utilisés principalement pour la fabrication du fuselage des avions (figure I-1), appartiennent à deux séries, 2000 et 7000, qui sont des alliages d'aluminium contenant respectivement du cuivre et du zinc comme élément d'alliage majoritaire. La série 7xxx a été utilisée pour la première fois en 1940. Elle est supérieure à l'alliage 2xxx en terme de résistance contre la corrosion. Par contre, pour la ténacité et les propriétés de fatigue, la série 2xxx affiche de meilleurs résultats et plus particulièrement l'alliage 2024.

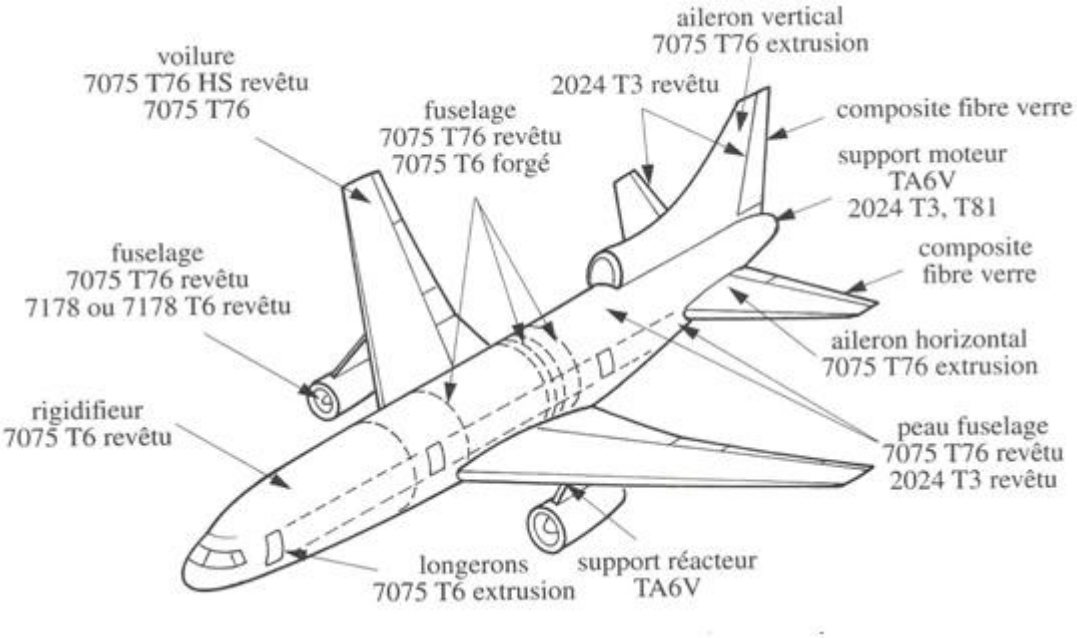


***Figure I-1**: les principaux éléments utilisés dans la structure de la coque d'avion* [1].

Dans le cas de l'alliage 2024 qui fera l'objet de notre étude, la présence après un traitement thermique, de particules intermétalliques riches en cuivre noyées dans une matrice d'aluminium conduit à une attaque localisée en raison de la corrosion galvanique. Dans l'électrolyte aéré à pH neutre, le couplage galvanique entre les deux métaux (Al et Cu) se produit comme prévu : la dissolution de l'aluminium correspond principalement à la réaction anodique et la réduction de l'oxygène correspond à la réaction cathodique se déroulant

principalement à la surface des particules de cuivre. Néanmoins dans l'alliage 2024, la formation d'une crevasse à l'interface Al / Cu, avec re-déposition de cuivre dans le voisinage de l'interface a souvent été détectée, mais jusqu'à présent n'a pas été clairement expliquée.
D'autre part, une corrosion a souvent été observée à l'interface rivets-feuilles d'alliage 2024, et ce même quand les rivets possèdent une composition très proche de celle des alliages. Néanmoins cette corrosion est souvent décrite comme une corrosion galvanique.
L'objectif principal de ce travail est d'approfondir le mécanisme de dissolution du cuivre et de son dépôt sur la matrice d'aluminium. Différentes méthodes seront utilisées afin d'analyser l'influence du confinement sur ce phénomène de dissolution du cuivre.

Le chapitre I présente synthétiquement la microstructure, les propriétés mécaniques, les types de corrosion de l'alliage à base d'aluminium, ainsi que la description du problème de corrosion du cuivre dans l'alliage 2024-T3 et les principaux mécanismes proposés jusqu'à présent.

Le deuxième chapitre décrit les principales techniques ainsi que les conditions expérimentales utilisées dans ce travail.

Dans le troisième chapitre on s'intéresse au comportement de l'aluminium et du cuivre dans notre solution de référence (sulfate de sodium). On considérera aussi le couplage entre ces deux métaux dans un milieu plein bain dans le but de trouver les bases de données pour les comparer ensuite avec les mesures électrochimiques en milieu confiné.

Le quatrième chapitre porte sur le problème de la corrosion autour des rivets sur une aile d'avion.
Le cinquième chapitre se base sur l'étude d'une cellule électrochimique en couche mince qui a été utilisée afin de reproduire les conditions expérimentales les plus proches de celles rencontrées dans les crevasses existantes entre les particules intermétalliques riches en cuivre et la matrice d'aluminium dans l'alliage 2024. En outre une électrode de pH a été adaptée à la cellule à couche mince afin de mesurer les variations du pH au cours du temps lors du couplage entre l'aluminium et le cuivre.

I. Chapitre : Etude Bibliographique

Généralités sur l'aluminium et ses alliages

I.1. Les alliages aluminium / cuivre : microstructure et propriétés mécaniques

I.1.1. Les familles d'alliages d'aluminium

Les alliages aluminium sont désignés par quatre chiffres dont le premier indique la famille de l'alliage identifiée par la nature de l'élément principal ajouté comme le montre le tableau suivant (tableau I-1).

Série	L'élément principal	Le nom de l'alliage
1xxx	-	Aluminium non allié
2xxx	Cu	Alliages Al-Cu
3xxx	Mn	Alliages Al-Mn
4xxx	Si	Alliages Al-Si
5xxx	Mg	Alliages Al-Mg
6xxx	Mg + Si	Alliages Al-Mg-Si
7xxx	Zn	Alliages Al-Zn-Mg, avec une sous-famille Al-Zn-Mg-Cu
8xxx	divers	Pour les autres alliages

Tableau I-1: *Classement des alliages d'aluminium* [2].

Pour la série 1xxx, les deux derniers chiffres de la première ligne du tableau indiquent le pourcentage minimal d'aluminium au delà de 99,00% (ex. 1050 = 99,5 % Al, 1070 = 99,7 % Al, 1100 = 99 % Al). Le deuxième chiffre est une indication de modification dans les limites d'impureté ou dans les éléments d'addition (zéro correspond à l'alliage de référence).

A partir de la série 2xxx, les deux derniers chiffres renseignent sur les autres métaux entrant dans la composition de l'alliage, et le 2ème chiffre est relatif aux modifications par rapport à l'alliage original. Les compositions chimiques des alliages les plus importants sont reportées dans le tableau I-2.

alliage	Cu	Si	Mn	Mg	Zn	Ni	Cr	Pb	Bi
1100	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3003	-	-	1.2	-	-	-	-	-	-
2011	5.5	-	-	-	-	-	-	0.5	0.5
2014	4.4	0.8	0.8	0.4	-	-	-	-	-
2017	4.0	-	0.5	0.5	-	-	-	-	-
2018	4.0	-	-	0.5	-	2.0	-	-	-
2024	4.5	-	0.6	1.5	-	-	-	-	-
4032	0.9	12.5	-	1.0	-	0.9	-	-	-
6151	-	1.0	-	0.6	-	-	0.25	-	-
5052	-	-	-	2.5	-	-	0.25	-	-
6053	-	0.7	-	1.3	-	-	0.25	-	-
6061	0.25	0.6	-	1.0	-	-	0.25	-	-
7075	1.6	-	-	2.5	5.6	-	0.3	-	-

Tableau I-2: *Compositions chimiques des alliages d'aluminium les plus utilisés* [2].

I.1.2. Propriétés de l'aluminium et de ses alliages

L'aluminium est utilisé à hauteur de 25 % dans le domaine du transport grâce à ses bonnes caractéristiques mécaniques mais aussi pour sa relative légèreté qui constitue un atout majeur pour l'industrie aéronautique. Outre sa faible masse volumique, l'aluminium résiste bien à la corrosion grâce à la couche d'oxyde qui se forme sur sa surface et qui le protège des espèces corrosives. Il présente néanmoins l'inconvénient d'avoir des caractéristiques mécaniques dix fois trop faibles, par rapport aux normes imposées pour la construction des avions. L'ajout d'autres éléments comme le cuivre, le zinc ou le magnésium suivi d'un traitement thermique peut remédier à ce problème.

Cependant l'amélioration des caractéristiques mécaniques de l'aluminium se fait au détriment de la résistance à la corrosion de ce métal qui devient hétérogène et donc plus vulnérable et ce, principalement, à cause de la formation de particules intermétalliques.

La figure I-2 illustre l'augmentation de la résistance mécanique entre l'aluminium de la série 1xxx et les séries 2xxx et 7xxx pour lesquelles on indique également la nature des particules inter métalliques spécifiques à chaque série d'alliage. Ce sont les alliages 2xxx et 7xxx qui sont les plus utilisés dans l'industrie aéronautique comme le montre la figure I-1. Ces alliages

contiennent après traitement thermique des particules intermétalliques Al_2CuMg et $MgZn_2Cu$ [3], ces particules à base de cuivre constituent l'objet principal de notre étude.

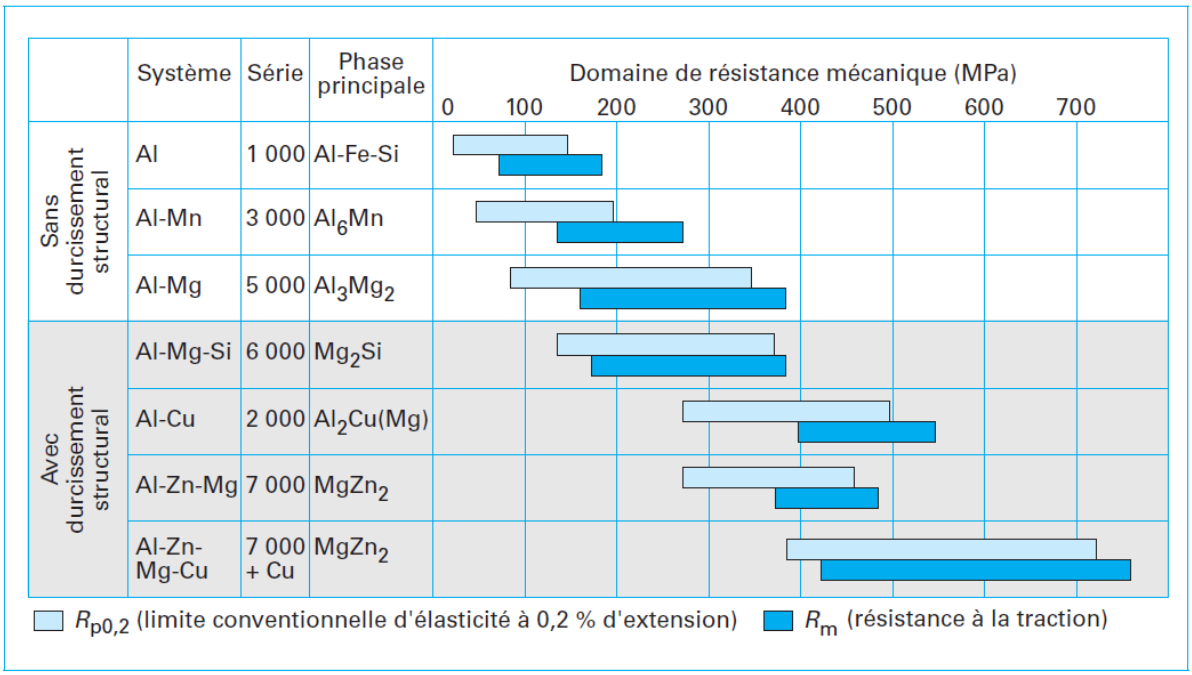


Figure I-2. *Principales familles d'alliages d'aluminium corroyés* [4].

I.1.3. Traitements thermiques de des alliages d'aluminium

Les traitements thermiques sont appliqués dans trois familles d'alliages 2xxx, 6xxx, 7xxx, appelés alliages à hautes caractéristiques mécaniques.

Le traitement thermique se fait en trois étapes ; mise en solution, trempe et maturation ou revenu.

Pour distinguer les différents traitements thermiques, des chiffres supplémentaires allant de T1 à T10 sont ajoutés pour indiquer la nature du traitement utilisé, qui peut changer sensiblement les caractéristiques de l'alliage.

Par exemple, parmi les alliages utilisés lors de cette étude, on distingue l'alliage 2024-T3 où le caractère T3 donne des indications sur la soudabilité et usinabilité qui permettent de l'utiliser dans le domaine de l'aéronautique comme tôles épaisses et fines ou comme pièces forgées.

Un autre exemple est donné par l'alliage 7075-T6, 7075-T73 où T6, T73 indiquent une résistance à la corrosion, ainsi qu'une soudabilité médiocre et une bonne usinabilité avec

d’excellentes caractéristiques mécaniques. Ce type d’alliage est souvent utilisé dans la boulonnerie, l’aéronautique, l’armement, les cycles et les pièces forgées [5].

Lorsqu’on fait subir aux alliages d'aluminium 2024 ou 7075 un traitement thermique pour le durcir, sa structure change progressivement et est remplacée par une nouvelle structure à grains recristallisés de l’ordre nanométrique (plus la taille est petite plus la limite d’élasticité sera grande).

Finalement cet alliage d'aluminium présente un bon compromis en améliorant sa résistance mécanique au détriment d’une perte en terme de résistance à la corrosion. Il est à noter que pour obtenir un durcissement maximal il faut avoir des précipités cohérents et répartis de façon homogène et uniforme dans la matrice d’aluminium.

I.2. Les types des rivets pour aéronefs:

A l’instar de la composition de l’alliage, celle du rivet affecte considérablement le déroulement de la corrosion à l’interface alliage-rivet. De ce fait, la composition des rivets a elle aussi été longuement étudiée.

Pour former la structure de l'avion il faut attacher ensemble les feuilles de l’alliage métallique, et cela se fait généralement avec des rivets solides, eux aussi composés à partir d’alliage d'aluminium.

Un rivet se compose de deux parties : une tige qui est insérée dans le trou des feuilles d’alliages pour subir par la suite une déformation manuelle ou à l’aide d’un outil mécanique et une tête visible de l’extérieur des feuilles et autour de laquelle la corrosion se forme en général (figure I-3).

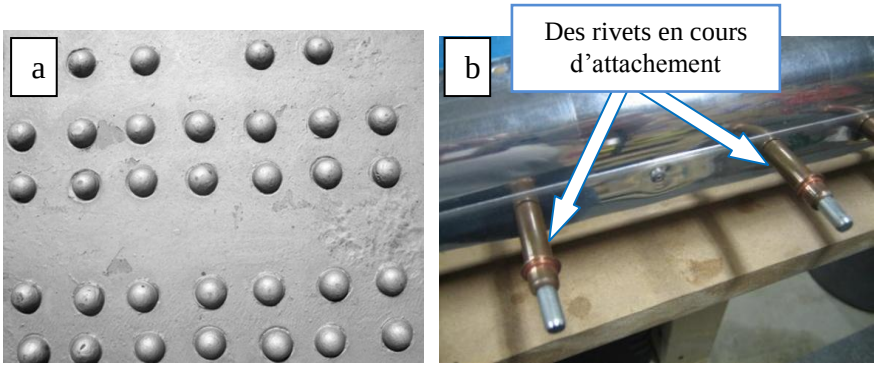


***Figure I-3**. a, Des rivets attachés sur la coque d’avion, b. Rivets (AD-41-ABS) [5].*

Pour des raisons sécuritaires, la « Federal Aviation Administration » FAA publie des

circulaires consultatives sur les types des rivets qui peuvent être utilisés pour la construction des avions et leur attribue un numéro spécifique (AN430, AN44,….).
La plupart des rivets qui sont exposés à l'air ont une tête universelle de type *MS20470* qu'on va utiliser dans notre travail (MS = military standard).
La FAA attribue en outre des codes de matériel et précise des marques à graver sur la tête du rivet (figure I-3) pour aider les acheteurs à identifier la qualité du matériau. Le tableau I-3 illustre les quatre alliages les plus utilisés dans la fabrication des rivets et leurs codes attribués par la FFA.

Code de rivet	Composition de l'alliage
AD	2117-T
D	2017-T
DD	2024-T
E	20426

***Tableau I-3**. Les rivets et leurs codes attribués par la FFA.*

A l'instar des alliages formant la coque des avions, ceux des rivets subissent également des traitements thermiques qui visent à augmenter leur résistance mécanique.

I.3. Corrosion du cuivre, de l'aluminium et de ses alliages

Avant de considérer notre propre sujet qui est fondé sur la corrosion de l'alliage 2024, on va rappeler le comportement vis-à-vis de la corrosion du cuivre et de l'aluminium, d'une part pour mieux comprendre comment l'aluminium réagit seul et d'autre part pour identifier les produits de corrosion qui ont probablement une influence sur la corrosion du cuivre. Nous rappellerons en particulier les études qui ont été faites sur les problèmes de corrosion de l'alliage 2024.

I.3.1. Corrosion du cuivre

I.3.1.1 Généralités sur la corrosion du cuivre

Le cuivre se situe parmi les métaux les plus nobles au sens thermodynamique mais juste après les métaux précieux comme l'indique le tableau suivant (tableau I-4):

Potentiels d'équilibre standards mesurés par rapport à l'électrode d'hydrogène					
Magnésium	Mg^{2+}/Mg	-2,37 V	Etain	In^{+}/In	-0,14 V
Aluminium	Al^{3+}/Al	-1,66 V	Plomb	Pb^{2+}/Pb	-0,13 V
Titane	Ti^{2+}/Ti	-1,63 V	Hydrogène	$2H^{+}/H_2$	0,00 V
Zinc	Zn^{2+}/Zn	-0,76 V	Antimoine	Sn^{4+}/Sn^{2+}	+0,15 V
Chrome	Cr^{3+}/Cr	-0,74 V	Bismuth	Bi^{3+}/Bi	+0,31 V
Fer	Fe^{2+}/Fe	-0,45 V	**Cuivre**	**Cu^{2+}/Cu**	**+0,34 V**
Cadmium	Cd^{2+}/Cd	-0,40 V	Argent	Ag^{+}/Ag	+0,80 V
Cobalt	Co^{2+}/Co	-0,28 V	Platine	Pt^{2+}/Pt	+1,18 V
Nikel	Ni^{2+}/Ni	-0,26 V	Or	Au^{+}/Au	+1,69 V

Tableau I-4. *Les potentiels d'oxydo-réduction standard (E°) des principaux métaux.*

Le diagramme de Pourbaix [6] du système Cu-H_2O montre que le domaine de passivation est large, il comprend les zones des deux oxydes CuO et Cu_2O. Par contre, dès qu'on passe en milieu acide la couche d'oxyde se dissout et le cuivre commence une corrosion généralisée ou bien localisée (crevasses, piqures, ..), en donnant des ions Cu^{2+}, Cu^{+} lorsque le milieu contient de l'oxygène dissous. Les réactions cathodique et anodique s'écrivent:

$$O_2 + 4H^{+} + 4\,e^{-} \longrightarrow 2H_2O$$

$$Cu \leftrightarrow Cu^{2+} + 2e^{-} \quad (+0{,}52\ V\ vs\ ESH) \qquad ou \qquad Cu \leftrightarrow Cu^{+} + e^{-} \quad (+0{,}34\ V\ vs\ ESH)$$

Le cuivre se corrode également dans un milieu fortement alcalin, par contre les solutions sensiblement neutres ou légèrement alcalines renfermant des oxydants passiveront le métal.

La corrosion du cuivre peut être évitée, même en présence de solution acide ou alcaline oxydante, par une protection cathodique où la tension du métal est inférieure à environ +0,1 V *vs* ESH en solution acide et de +0,1 à -0,6 V *vs* ESH selon le pH, en solution neutre ou alcaline (figure I-4).

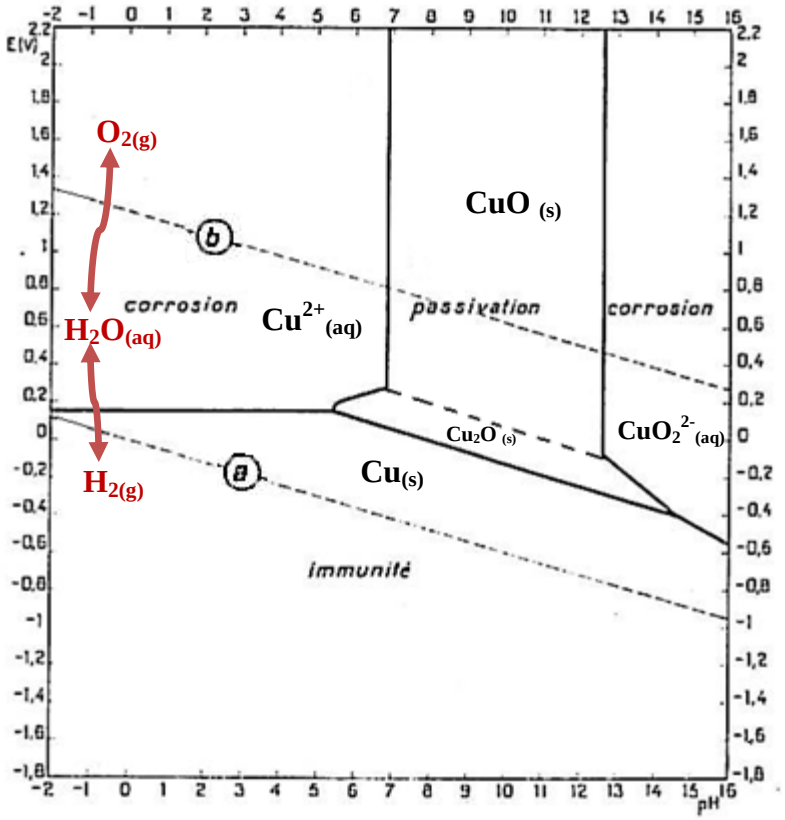


Figure I-4. *Diagramme de Pourbaix(potentiel-pH) du cuivre à 25C°.*

I.3.1.2 La solubilité de l'oxyde de cuivre

Il semble intéressant de voir la solubilité de l'oxyde de cuivre qui protège le métal. La figure I-5 montre qu'il existe trois zones principales : stabilisation de l'oxyde de cuivre, stabilisation de l'hydroxyde de cuivre et la zone de solubilité sachant que ce diagramme est applicable tout au moins en l'absence des substances complexantes pour le cuivre(I) (Cl^-, CN^-, NH_3 et $S_2O_3^{--}$) et pour le cuivre(II) ($CuCl^+$, SCN^-,$CuBr^+$, $CuP_2O_7^{--}$, $Cu(NO_2)_3^-$, $Cu(C_2O_4)_2^{--}$ et CuY^{--}) [6].

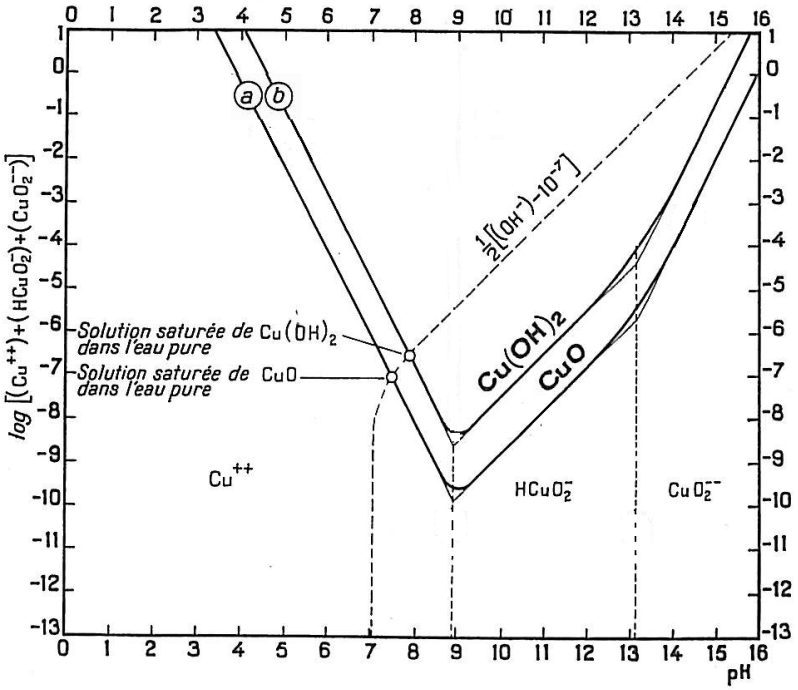


***Figure I-5**. influence du pH sur la solubilité de l'oxyde cuivrique CuO et de l'hydroxyde cuivrique $Cu(OH)_2$ dans l'eau pur à 25°C.*

Dans cette figure I-5 on peut déterminer, par exemple, la solubilité de chaque espèce CuO et CuOH qui est de 0,008 mg CuO/l à pH = 7,5 et 0,03 mg $Cu(OH)_2$/l à pH = 7,9, respectivement.

I.3.2. Propriétés physico chimiques de l'oxyde d'aluminium

L'aluminium n'est pas soluble dans l'eau mais, très réactif en présence d'eau il forme une couche d'oxyde d'aluminium compacte. Il existe plusieurs formes d'oxyde d'aluminium, les plus connus sont : la Gibbsite, γ –alumine et α-alumine. Ils diffèrent selon leur structure et morphologie cristalline ainsi que selon la nature du groupe oxy-hydroxyde (tableau I-5) [7].

Il existe aussi de l'alumine hydraté sous deux formes : l'oxyde d'aluminium mono- hydraté, $Al_2O_3 \bullet H_2O$ (böhmite) et l'oxyde d'aluminium trihydraté, $Al_2O_3 \bullet 3H_2O$ (hydrargillite) présentes en environnement humide. Il est important de noter qu'on distingue deux couches d'oxyde : la couche d'oxyde à l'interface métal/couche et une couche d'oxyde hydraté à l'interface couche/électrolyte aqueux.

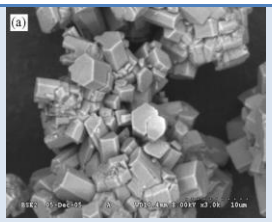
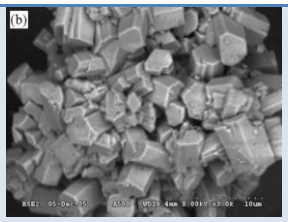
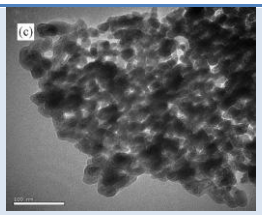
	A	B	C
Nom composé	**Gibbsite**	**γ -alumine**	**α-alumine**
Structure cristalline	**γ -Al(OH)$_3$**	**γ -alumine**	**α-Al$_2$O$_3$**
Formule chimique	**$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$**	**Al_2O_3**	**Al_2O_3**
Taille moyenne des cristallite (nm)	**226.8**	**9.5**	**190.7**
MEB images			
	Structure cristalline: hexagonal.	**Cristaux blancs microscopiques**	**Système cristal rhombique**

Tableau I-5. *Paramètres physico-chimiques des différentes formes d'oxyde d'aluminium*

Les réactions physico-chimiques à la surface d'oxy-hydroxyde d'aluminium sont compliquées principalement en raison de la cinétique d'hydratation et de la structure de la surface [8].

L'hydroxyde d'aluminium (couche d'oxyde hydratée côté environnement) peut s'ioniser en donnant l'acide/ base de Brønsted en fonction de la force ionique de la solution aqueuse qui détermine la charge globale de la surface, elle même liée au pH à la surface [9].

En général, on appelle alumine (α -alumine : α-Al_2O_3) un oxyde majeur existant à la surface de l'échantillon non traité thermiquement et qui a un comportement amphotère. Il est soluble dans les milieux acides et basiques. Avec l'acide, il forme $Al_2(SO_4)_3$, $Al(NO_3)_3$ et $AlCl_3$ (qui sont facilement solubles dans l'eau) en réagissant avec H_2SO_4, HNO_3, et HCl, respectivement. En solution aqueuse, l'ion d'aluminium est hexacoordiné, il est entouré de six molécules d'eau comme indiqué ci-dessous [10]:

$$Al_2O_3 + 6H_3O^+ + 3H_2O \longrightarrow 2[Al(H_2O)_6]^{3+} \qquad \text{(Équation I-1)}$$

L'hydroxyde d'aluminium se forme dans une solution alcaline aqueuse. Cette réaction est lente, et conduit à un anion alumino-hydroxide hexacoordiné :

$$Al_2O_3 + 2OH^- + 7H_2O \longrightarrow 2[Al(OH)_4(H_2O)_2]^- \qquad \text{(Équation I-2)}$$

Dans son état sec et en présence d'oxyde de silicium, l'alumine réagit en formant le silicate d'aluminium qui peut apparaitre à la surface après polissage d'un échantillon d'aluminium [par utilisation d'un papier abrasif à base d'oxyde de silicium] :

$$Al_2O_3 + 3SiO_2 \longrightarrow Al_2(SiO_3)_3 \qquad \text{(Équation I-3)}$$

I.3.3. Corrosion de l'aluminium (aluminium non allié)

I.3.3.1 Généralités sur la corrosion d'aluminium

Comme on a vu précédemment, l'aluminium lorsqu'il est en contact avec un milieu humide, forme rapidement une couche d'oxyde (en l'espace de 1 ms) [11]. Cette couche est divisée en deux parties, la première : l'oxyde non hydraté, côté métal et le deuxième oxyde hydraté côté environnement. L'ensemble a une épaisseur de 2 à 4 nm [4], et protège le métal contre la corrosion. Cet oxyde est résistant contre la corrosion par comparaison avec d'autres oxydes tels que les oxydes de cuivre. Des études ont montré que l'aluminium passivé se corrode (0,5 µm/an) trois fois moins vite que le cuivre passivé (1,66 µm/an) (les études ont été faites dans l'atmosphère naturelle dans plus de 48 sites d'exposition) [4].

L'oxyde hydraté existe principalement sous deux formes dont les domaines de pH de prédominance dépendent du degré d'hydratation. Ainsi l'oxyde d'aluminium trihydraté $Al_2O_3 \bullet 3H_2O$ (hydrargillite), qui se forme spontanément en solution aqueuse présente un domaine de prédominance entre pH 4 et 8,4, comme le montre le diagramme de Pourbaix (figure I-6). Par contre l'oxyde d'aluminium mono-hydraté, $Al_2O_3 \bullet H_2O$ (böhmite) a un domaine de stabilité plus restreint, entre pH= 4,3 et 6,2 (figure I-7). Cet oxyde mono-hydraté se forme en général lors des traitements d'anodisation de l'aluminium pour élaborer des revêtements anodiques [6].

Les diagrammes (figure I-6 et I-7) montrent les trois domaines d'état de l'aluminium :
Le domaine de corrosion où on peut voir deux espèces : Al^{3+} dans le milieu acide et AlO_2^- dans le milieu basique.
Le domaine de passivation où il existe en général l'oxyde ou l'hydroxyde d'aluminium.
Le domaine d'immunité.

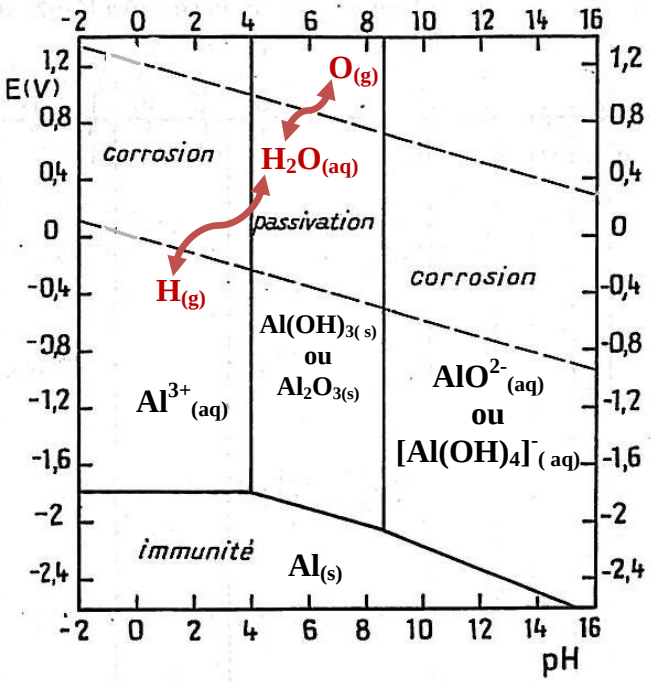


***Figure I-6**. Diagramme de Pourbaix potentiel-pH de l'aluminium dans le cas générale de la passivation par un film $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ (hydrargillite) à 25C°.*

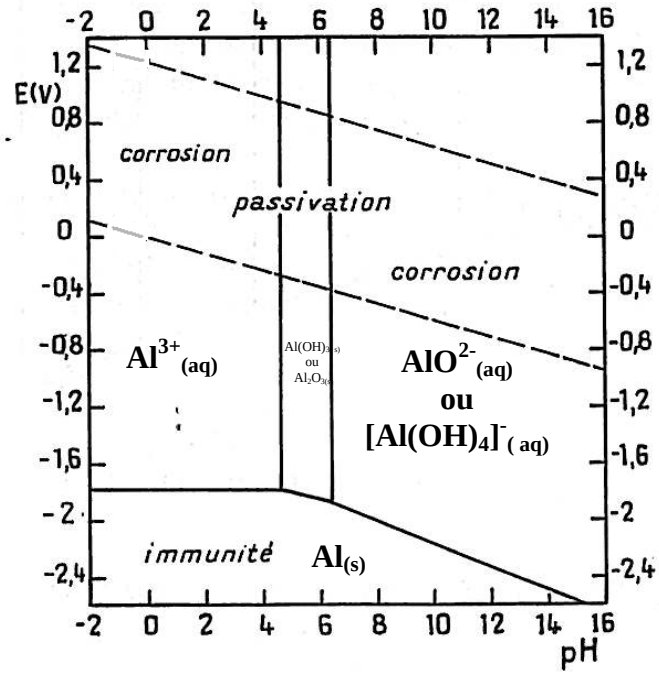


***Figure I-7**. Diagramme de Pourbaix potentiel-pH de l'aluminium dans le cas de la passivation par un film $Al_2O_3 \cdot H_2O$ (böhmite) à 25C°.*

Les deux diagrammes montrent également la zone de stabilité de l'eau, traduisant les conditions de formation d'hydrogène en cas de réduction et d'oxygène en cas d'oxydation.

I.3.3.2 La solubilité de l'hydroxyde d'aluminium :

N. Dezelic et *al*. ont établi expérimentalement le diagramme représentant la solubilité de l'hydroxyde d'aluminium (figure I-8) qui est le suivant [12]:

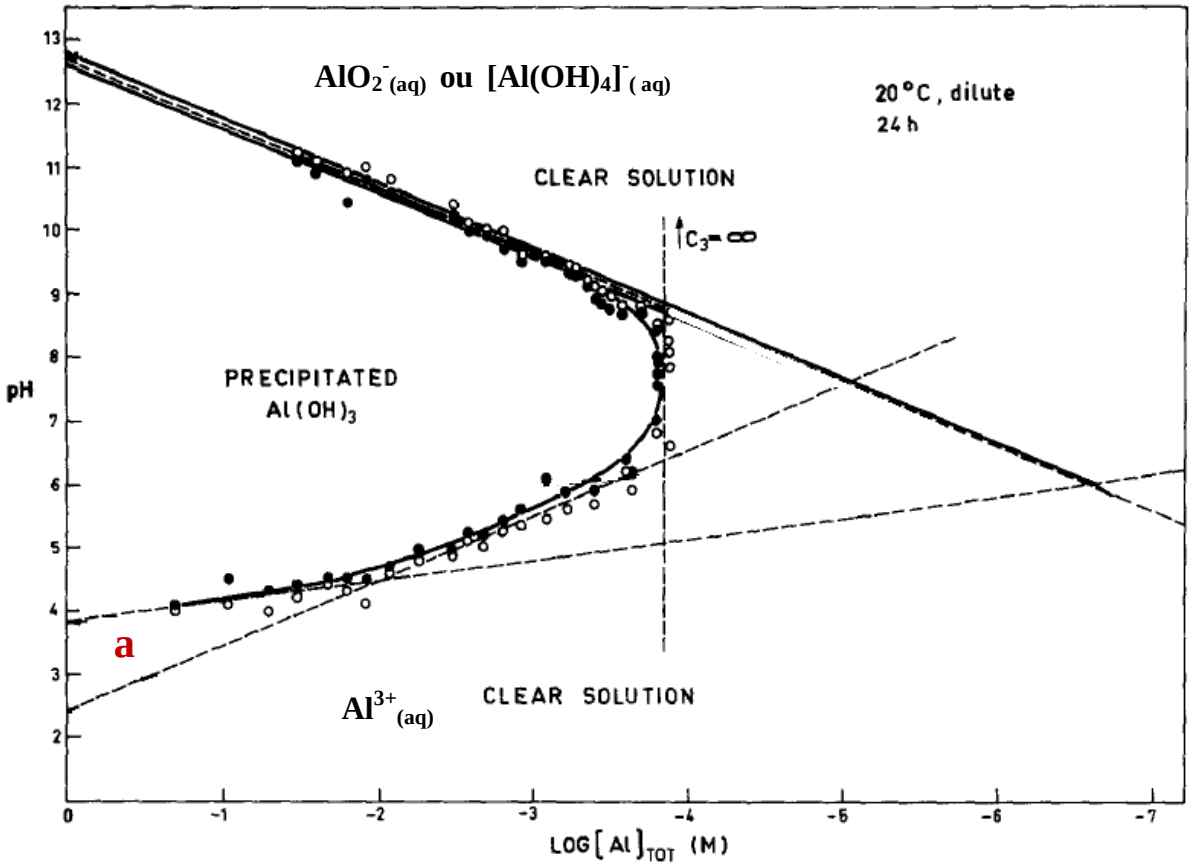


***Figure I-8**. Diagramme de la solubilité de l'hydroxyde d'aluminium obtenu expérimentalement à 20°C, après 24h de précipitation. L'abscisse représente le logarithme de concentration de tous les ions solubles (Al^{3+} et AlO_2^-).*

Dans la figure I-8 on estime la zone où il existe le précipité $Al(OH)_3$ non soluble en considérant que les concentrations des ions Al^{3+} et AlO^{2-} sont inférieures à $1,5.10^{-4}$ M.

La zone (a) reste difficilement identifiée expérimentalement entre le précipité $Al(OH)_3$ et les ions Al^{3+} (extrapolation par deux pentes). Donc on peut dire qu'elle est une zone de passage entre la forme soluble de l'hydroxyde d'aluminium dans le milieu acide Al^{3+} et la forme non soluble $Al(OH)_3$. Par contre, du côté basique, le passage est plus net (une seule pente identifiable).

I.4. Types de Corrosion des alliages d'aluminium.

L'alliage d'aluminium ne se corrode pas d'une manière unique, mais sous diverses formes suivant les éléments d'alliage.

I.4.1. Corrosion généralisée ou uniforme

La corrosion uniforme ou généralisée se manifeste avec la même vitesse en tous les points du métal entraînant une diminution régulière de l'épaisseur de celui-ci.
L'alliage d'aluminium subit ce type de corrosion quand le pH est supérieur à 9 ou inférieur à 4 [13].
Il a été montré que, l'aluminium et notamment ses alliages, peuvent subir une autre forme de corrosion appelé « ***corrosion localisée*** ».

I.4.2. Corrosion localisée

La corrosion localisée se déroule en un endroit spécifiquement anodique d'une surface ou d'une structure métallique. Cette corrosion diffère de la corrosion uniforme, par la distinction des sites anodiques et cathodiques (figure I-9) [14, 15].

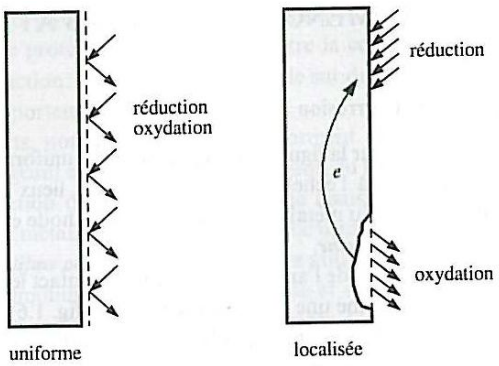


Figure I-9 *: la différence entre la corrosion uniforme et corrosion localisée d'un métal [14].*

Elle peut être due à une hétérogénéité de microstructure des matériaux, ou encore à des phénomènes de dépôts ou de confinement d'électrolyte à la surface des matériaux.
Les principales formes de corrosion localisée qui sont observées dans la majorité des cas dans l'alliage 2024 sont les suivantes :

I.4.2.1 Corrosion galvanique

La corrosion galvanique attaque préférentiellement la phase la moins noble d'un alliage comportant deux phases ou bien elle se manifeste entre au moins deux matériaux métalliques placés dans le même environnement. Plus les potentiels standards redox des métaux en présence sont éloignés sur l'échelle galvanique, plus les phénomènes de corrosion sont amplifiés à la fois dans la cinétique de dégradation et dans la génération d'ions dans le milieu. La partie la moins noble est l'anode et la plus noble est la cathode. Ceci peut être observé par la mise en contact de l'aluminium avec un métal plus noble comme l'acier par exemple, au sein d'un électrolyte ou d'une atmosphère humide.
Le tableau I-6 indique la classification des métaux et de quelques alliages en fonction de leur potentiel à circuit ouvert (ou potentiel de corrosion) dans l'eau de mer (les métaux sont classés ici par ordre croissant d'activité).

Métaux	E_{corr} en mV *vs* ECS
cuivre	-150
Alliages Al-2000	-610
Al-1050	-750
7072	-880
Zinc	-1100

Tableau I-6 *: Potentiels de corrosion de métaux et alliages mesurés dans l'eau de mer à 25°C.*

Dans le cas de l'alliage contenant des phases intermétalliques de potentiel électrochimique différent de celui de la matrice comme dans le cas de l'alliage 2024 [16, 17], on parle alors du phénomène de microcouplage galvanique.

En plus, le rapport de surface anode/cathode joue un rôle très important. Il faut retenir que plus le rapport de surface entre l'anode et la cathode est faible, plus la vitesse de dissolution est élevée [18].

I.4.2.2 Corrosion par piqûres.

Dans certaines conditions d'environnement, les métaux et les alliages protégés par un film passif peuvent subir une attaque par piqûration lorsqu'il se produit une rupture localisée du

film. Ces piqûres se localisent en certains points de la surface métallique, elles se développent de façon insidieuse et s'auto propagent : au fond de la cavité créée, l'hydrolyse des ions métalliques dissous entraîne une augmentation du degré d'acidité, ce qui entretient le phénomène de corrosion.

I.5. Cas particulier de la corrosion de l'alliage de l'aluminium 2024-T3 et la création des crevasses autour des particules intermétalliques.

Les alliages d'aluminium 2xxx (Al-Cu-Mg) ont été les premiers alliages à base d'aluminium traités thermiquement pour avoir une haute résistance mécanique. Ils ont été utilisés pendant plus de 100 ans dans des applications structurelles, en particulier dans les applications aéronautiques en raison de leur faible densité alliée à de très bonnes propriétés mécaniques (bonne résistance à la fracture…) et à leur faible coût. Ces alliages, cependant, sont sensibles à différentes formes de corrosion qui peuvent compromettre l'intégrité des structures d'aéronefs.

La corrosion des alliages d'aluminium 2024 est principalement liée au caractère hétérogène de la microstructure de l'alliage. Cette hétérogénéité microstructurale influence la couche d'oxyde de surface, ce qui rend l'alliage plus facile à la rupture.

I.5.1. Les particules intermétalliques

L'alliage 2024-T3 possède une grande variation de composition comme nous montre le tableau I-7.

Les paramètres de fabrication de l'alliage ont une grande influence sur les propriétés des particules intermétalliques. La vitesse de refroidissement de l'alliage après traitement thermique conditionne la taille des germes de particules. Par exemple, on obtiendra des particules fines suite à un refroidissement rapide (à partir de 550°C) et au contraire on aura des particules plus grandes et compactes après un refroidissement lent (figure I-10) [19].

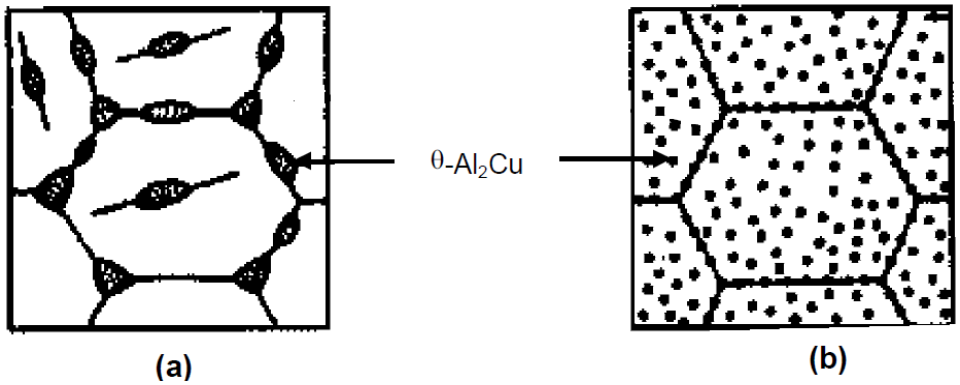


Figure I-10. *Microstructure d'un alliage Al- 4 %Cu obtenue soit par refroidissement lent (a), soit par refroidissement rapide (b).*

Les particules intermétalliques des alliages 2024-T3 jouent un rôle fondamental dans les propriétés de corrosion de ces alliages [20]. Pour mieux comprendre ce rôle, il est important de connaître les propriétés de ces particules, comme leur distribution dans l'alliage ainsi que leur composition [3].

Dans une étude récente, Boag et *al*. [21] ont examiné et identifié environ 18000 particules intermétalliques, le tableau I-7 nous montre le résultat.

Particules intermétalliques	Stœchiométries déterminées	Taux de recouvrement de la surface	particules diamètre (µm)
matrice	$Al_{96}Cu_2Mg_5$	base	-
$(Al,Cu)_{21}(Mn,Fe)_4Si$	$Al_{77}Cu_5Mn_5Fe_{10}Si_4$	0.742	5.19
Al_2CuMg	$Al_{61}Cu_{20}Mg_{15}$	0.381	4.52
Al_7Cu_3Fe	$Al_{70}Cu_{18}MnFe_6$	0.089	1.84
$(Al,Cu)_{93}(Fe,Mn)_5(Mg,Si)_2$	$Al_{90}Cu_3MgMn_2Fe_3$ Si	0.252	1.46
$Al_{10}(Cu, Mg)$	$Al_{90}Cu_7Mg_2$	0.983	5.38
$Al_3(Cu,Fe,Mn)$	$Al_{73}Cu_{11}Mn_4Fe_{10}Si$	0.062	1.97
Les précipités autour des particules intermétalliques	$Al_{81}Cu_{12}Mg_4MnFe$	0.018	2.26
Al_2Cu	$Al_{70}Cu_{27}$	0.298	4.60
Total		2.83%	

Tableau I- 7*: Composition de particules intermétalliques dans l'alliage 2024-T3 déterminée par Boag et al. 2009* [21].

Dans la figure I-11, on peut remarquer la distribution des particules intermétalliques. Les particules [$(Al, Cu)_{21}(Mn, Fe)_4Si$ (en jaune)] sont très répandues dans l'alliage [22]. Les

particules les plus intéressantes pour notre étude sont celles qui sont riches en cuivre Al_2CuMg (phase S) et Al_2Cu (phase θ). La figure I-11 nous montre comment elles se repartissent dans l'alliage [21].

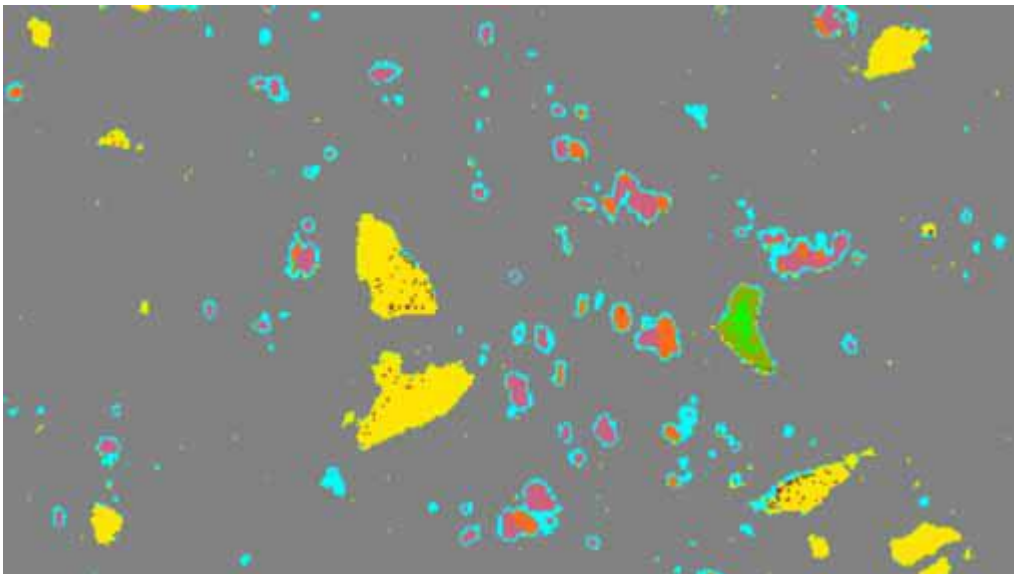


Figure I-11 *: Image microscopique des particules intermétalliques dans l'alliage 2024-T3 :*
● = $(Al,Cu)_{21}(Mn,Fe)_4Si$, ● = Al_2CuMg, ● = Al_2Cu, ● = Al_7Cu_3Fe,
● = $Al_{10}(Cu, Mg)$, ● = $Al_3(Cu,Fe,Mn)$.

De gros précipités (1 à 10 µm) non cohérents avec la matrice, se forment pendant le traitement thermique à haute température.

La majorité des particules Al-Cu et Al-Cu-Mg existent respectivement sous forme de Al_2Cu (phase θ) et Al_2CuMg (phase S) (60%) [23, 24]. Il a été montré que ces particules qui ont une taille de quelque centaines de nanomètres, interviennent dans la corrosion intergranulaire aboutissant à la dissolution anodique de la zone appauvrie en cuivre au voisinage du joint de grain [4, 25, 26].

Parmi les différents types de particules intermétalliques présents dans l'alliage 2024-T3, les deux particules intermétalliques Al_2Cu (phase θ) et Al_2CuMg (phase S) ont été largement étudiées en raison de leur réactivité et constituent des sites d'initiation pour la corrosion [23, 27-31].

	Nature des phases	E_{corr} (mV *vs* ECS)
Particules Cathodiques par rapport au Al	**Cu**	**+100**
	Si	-170
	Al_3Ni	-430
	Al_2Cu (phase θ)	-440
	Al_3Fe	-470
	Al_6Mn	-760
Particules anodiques	**Al**	**-840**
	Al_2CuMg (phase S)	-910
	$MgZn_2$	-960
	Al_3Mg_2	-1150
	Mg_2Si	-1190
	Al_8Mg_5	-1240

Tableau I-8 *: Potentiels de corrosion de quelques particules intermétalliques dans les alliages d'aluminium comparés à ceux de Al, Cu et Si ; en rouge les particules présentes dans l'alliage 2024-T3* [15, 32].

Dans un couplage galvanique, soit la matrice soit la particule se dissout selon que cette dernière soit plus cathodique ou plus anodique par rapport à la matrice.

D'après le (tableau I-8) on remarque que Al_2Cu (phase θ) et Al_2CuMg (phase S) sont respectivement cathodique et anodique par rapport à la matrice d'aluminium. Cela équivaut à dire que les particules de phase S, contrairement à celles de la phase θ sont le siège d'une dissolution [29, 33-35].

Le mécanisme de création de ces crevasses indique qu'elles sont dues à l'alcalinisation locale provoquée par la réaction de réduction de l'oxygène sur les particules (réaction 2). Cette réaction provoque l'élévation du pH de 7 à 9 - 9,5 [36-38].
L'oxyde passif d'aluminium à la surface de la matrice de l'alliage va se dissoudre chimiquement [6] à cause de ce pH élevé en donnant des ions AlO_2^-. Ensuite, ces ions diffusent à l'extérieur de la crevasse où ils rencontrent, à l'interface, un milieu alcalin dans lequel ils restent solubles. Et comme ils continuent à diffuser vers un environnement plus neutre, les ions AlO_2^- finissent par précipiter sous forme d'hydroxyde d'aluminium [39].

De nombreuses études ont utilisé la microscopie à force atomique (AFM), qui fournit une haute résolution latérale pour étudier des phénomènes de dissolution survenant dans la phase S [39-41].

Une étude a utilisé cette technique d'AFM afin de visualiser l'attaque localisée autour de particules [42]. De même, cette étude a estimé que les crevasses créées par la dissolution de la matrice d'Al ont 50 nm de profondeur et une largeur de quelques micromètres (figure I-12).

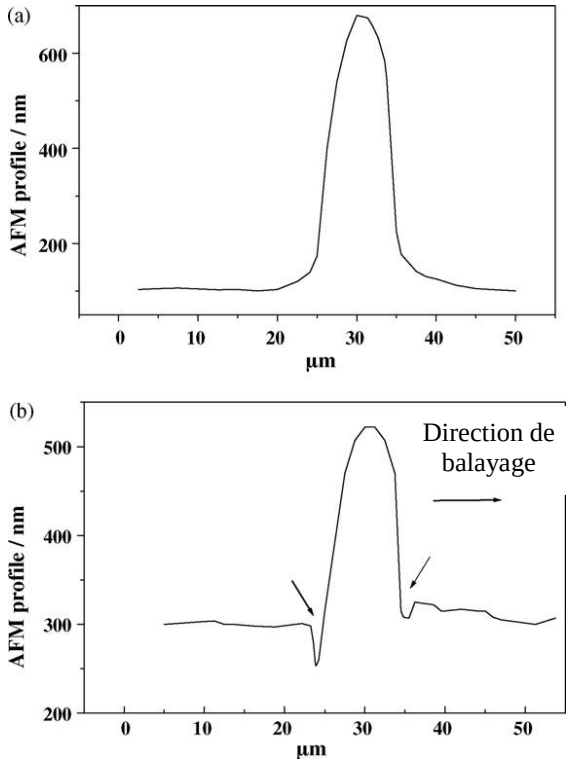


***Figure I-12**. Profils de la mesure topographique AFM d'une particule intermétallique choisie (a) avant et (b) après immersion dans l'eau pure. La profondeur mesurée est affectée par la direction de balayage de la pointe AFM. La différence de hauteur ne peut être attribuée à la dissolution de particule intermétallique, mais à la différence de l'emplacement de la ligne de profil. Le temps d'immersion est de 1 h 30 min [42].*

I.5.2. Problème de la dissolution du cuivre dans l'alliage 2024.

Plusieurs travaux ont confirmé le dépôt de cuivre autour des particules intermétalliques [43]. Ce phénomène est expliqué par une dissolution du cuivre lors d'une étape intermédiaire (figure I-13). D'autre travaux ont montré [44], en utilisant la mesure de potentiel de surface par sonde de Kelvin (KFM) après 90 min d'immersion de l'alliage 2024 dans une solution de Na_2SO_4 10^{-1} M et NaCl 10^{-3} M , que l'épaisseur de ce dépôt est inférieure à 30 nm et le

diamètre des particules est environ 2,5 fois plus grand que celui des particule de phase S corrodée [44].

Le problème de la corrosion du cuivre dans l'alliage 2024 est que son potentiel (environ -0,61 V/ESS dans une solution 0,1 M de Na_2SO_4 saturée en air) en circuit ouvert est beaucoup plus négatif que le potentiel d'équilibre pour Cu^{2+}/Cu ou Cu^{+}/Cu. Ainsi la dissolution directe du cuivre de l'alliage est donc thermodynamiquement interdite.

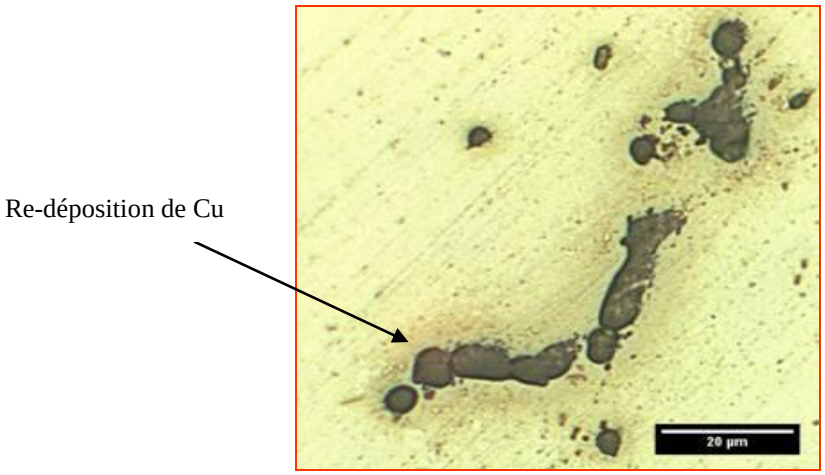


***Figure I-13**. Re-déposition de Cu autour de particules intermétallique après 2h. d'immersion de l'alliage 2024 (Image Nadine PEBERE, CIRIMAT).*

Le mécanisme de dissolution du cuivre dans l'alliage 2024 a été largement discuté [23, 27-31, 35, 45-47]. Deux types d'approches expérimentales ont été utilisés : soit les études ont été réalisées sur les alliages eux-mêmes en considérant le couplage galvanique à l'échelle microscopique, entre la matrice d'aluminium et les particules intermétalliques riches en cuivre, soit les études se sont portées sur le comportement d'électrodes modèle Al/Cu en considérant le couplage entre les métaux purs à l'échelle macroscopique.

I.5.2.1 Etudes réalisées sur l'alliage 2024

Selon la composition des particules intermétalliques, celles-ci peuvent être anodiques ou cathodiques par rapport à la matrice d'aluminium. Ainsi parmi les particules prédominantes dans l'alliage 2024, celles formées par la phase S (Al_2CuMg) sont d'abord anodiques par rapport à la matrice. Des études utilisant une électrode à disque tournant (EDT) [46], ont montré que ces particules subissent d'abord une dissolution sélective de Mg et Al, conduisant finalement à une phase riche en cuivre de structure poreuse [23]. La particule riche en cuivre,

alors cathodique par rapport à la matrice, devient le siège de la réaction de réduction de l'oxygène et l'alcalinisation qui en résulte est responsable de la dissolution de l'aluminium et donc de la formation d'une crevasse, à l'interface aluminium/cuivre.

Les structures très poreuses de la particule étant sensibles aux contraintes mécaniques ou à l'hydrodynamique de l'électrolyte des particules de cuivre (diamètre environ 10-100 nm) commencent alors à se détacher de l'alliage. Une fois que les grains de cuivre sont électriquement isolées de l'alliage, la dissolution du cuivre peut se produire [46, 48] suivi de re-déposition sur les sites cathodiques (figure I-14 et I-15) [23, 27, 37, 49].

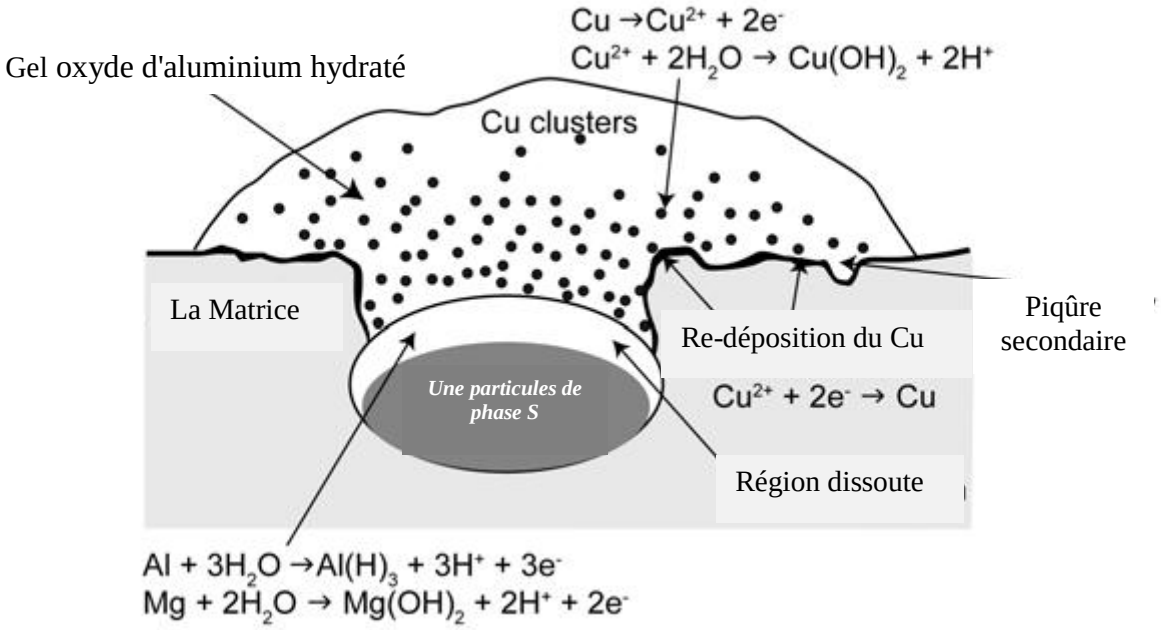


Figure I-14. *Illustration du mécanisme de redistribution du cuivre par dissolution des particules de phase S [46].*

Figure I-15*. Illustration schématique de la dissolution d'une particule phase S, (a) les particules phase S dans un cube avant la dissolution, (b) dissolution sélective de l'Al et Mg en présence d'une solution agressive et formation de structure poreuse des particules riches en cuivre (c) évolution de la formation de particules poreuses riches en cuivre et libération de particules de cuivre de l'ordre de dizaines de nanomètre de diamètre et, (d) continuation du processus [37].*

I.5.2.2 Etudes réalisées avec des électrodes modèles

D'autres études sont basées sur l'utilisation d'électrodes modèles constituées d'aluminium pur et de cuivre pur. La première [50] basée sur une électrode bi-métallique d'un système couplant l'aluminium pur et le cuivre pur pour modéliser l'alliage 2024, où les particules intermétalliques ont été remplacées par un petit cylindre de cuivre pur et la matrice d'alliage par un grand cylindre d'aluminium pur. Les deux cylindres ont été rassemblés comme nous montre la figure I-16.

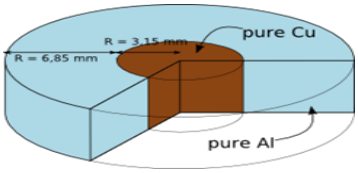


Figure I-16. *Représentation schématique du couple Al pur / Cu pur [50].*

La deuxième étude [51] utilise une microélectrode d'Al faisant face à une électrode de cuivre distante de 75µm, ce qui donne naissance à une couche mince d'électrolyte similaire à la crevasse formée entre les particules intermétalliques et la matrice d'Al dans l'alliage 2024 (figure I-17).

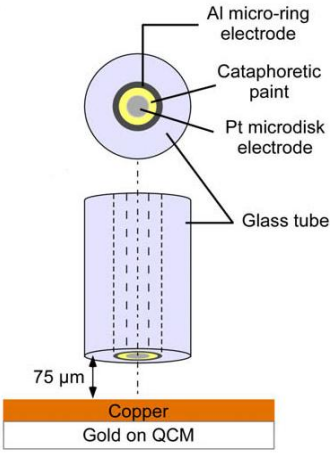


Figure I-17. *Une cellule à couche mince formée par une microélectrode de l'Al-Pt et une électrode de cuivre [51].*

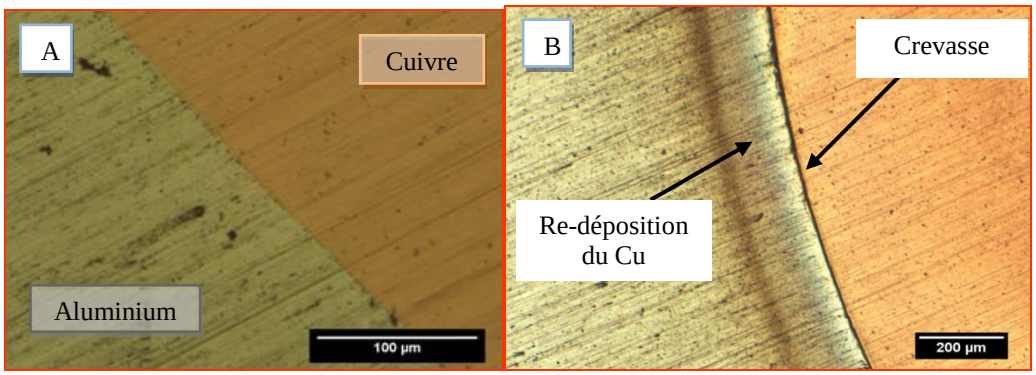


***Figure I-18**. Interface Al/Cu (A) avant l'immersion et (B) après 24 h d'immersion dans une solution de 10^{-3} M de Na_2SO_4 [50].*

Après quelques heures d'immersion, la présence d'une crevasse a été observée à l'interface Al/Cu (Fig I-18). En outre, la présence d'un anneau de cuivre re-déposé sur l'aluminium, à proximité de l'interface, prouve qu'une dissolution préalable du cuivre s'est produite. Ainsi un parallèle a été établi entre les manifestations de la corrosion dans l'alliage 2024 et dans le cas d'un couplage Al-Cu. Cependant dans le second cas, l'influence de la structure microporeuse du cuivre ne peut plus être incriminée pour expliquer la dissolution du cuivre, et les auteurs ont suggéré que le confinement du milieu électrolytique pouvait être à l'origine du phénomène observé.

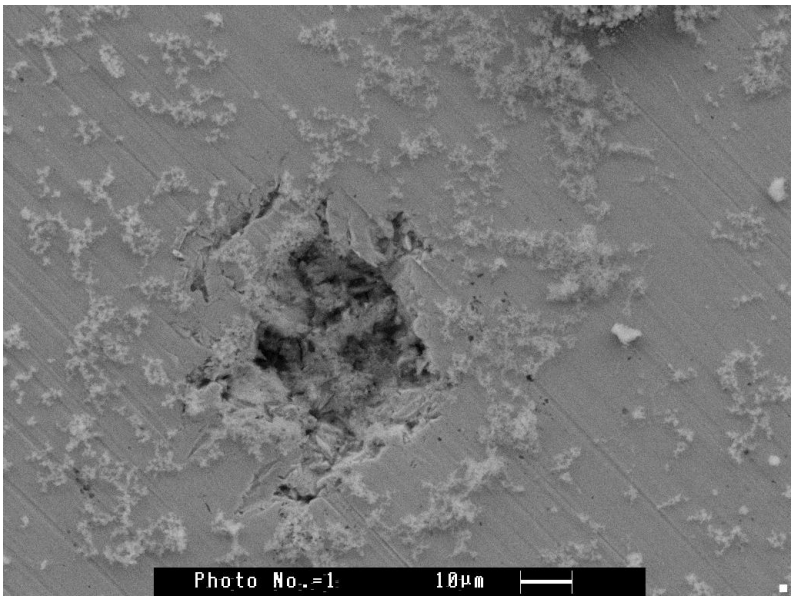


***Figure I-19.** Piqûre observée au MEB sur un échantillon de cuivre après 2h30 d'immersion dans une solution de 10 mM de Na_2SO_4 confinée entre l'aluminium et le cuivre [51].*

Ainsi la différence principale entre les deux mécanismes est la suivante :

Dans le premier cas (particule riche en Cu dans matrice en Al), la dissolution du cuivre se produit à partir du moment où le cuivre et l'aluminium ne sont plus couplés électriquement. Le cuivre se dissout alors à son potentiel de corrosion dans la solution saturée en air.
Dans le second cas (électrodes massives en Al et Cu), les deux métaux restent couplés électriquement et la dissolution du cuivre se produit si les deux métaux sont suffisamment proches (< 150µm) ; il existe alors entre les deux métaux un film mince d'électrolyte entraînant des comportements différents de ceux observés en plein bain.

Alors il est important d'aborder dans la suite le phénomène du confinement (pH de la zone confinée, transport de matière dans la zone confinée,…….).

I.6. Spécificité du milieu confiné

La variation de l'épaisseur de la couche mince d'électrolyte affecte de nombreux processus, tel le transport de masse du dioxygène dissous, l'accumulation des produits de corrosion, et l'hydratation des ions métalliques dissous.

I.6.1. Transport de matière en milieu confiné

Aspect théorique

En plein bain le transport de matière des espèces dissoutes dans une solution peut s'effectuer par les trois modes de transport existants : diffusion, convection et migration [52]. Pour une espèce i, on peut écrire :

$$J_i = \underbrace{-D_i \,.\, \nabla(c_i)}_{\text{Diffusion}} + \underbrace{v \,.\, c_i}_{\text{Convection}} \underbrace{- z_i \,.\, F.c_i \,.\, u_i/RT \,.\, \nabla(\phi)}_{\text{Migration}} \qquad \text{(Équation I-4)}$$

avec J_i (mol.cm^{-2}.s^{-1}) le flux de transport de l'espèce *i*, D_i (cm^2.s^{-1}) le coefficient de diffusion de l'espèce *i*, c_i (mol.cm^{-3}) la concentration de l'espèce *i*, *v* (cm.s^{-1}) la vitesse d'écoulement du fluide, *F* (96500 C.mol^{-1}) la constante de Faraday, $\phi(V)$ le potentiel électrostatique, u_i (mol.cm^2.s^{-1}.J^{-1}) la mobilité de l'espèce *i*.
De manière générale, on peut négliger la contribution de la migration si l'électrolyte est suffisamment conducteur. En outre, dans le milieu confiné, la convection naturelle est négligeable grâce à l'immobilité du milieu confiné [53].

Finalement on peut décrire le transport de matière en milieu confiné comme un transport par la seule diffusion décrite par les lois de Fick.

$$J_i = - D_i \ . \ \nabla (C_i) \quad (1^{ere} \text{ loi de Fick}) \qquad \text{(Équation I-5)}$$

$$\text{et } \frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \nabla^2 C_i \quad (2^{ème} \text{ loi de Fick}) \qquad \text{(Équation I-6)}$$

Lorsque la diffusion se fait de manière unidimensionnelle, le flux de transport de l'espèce *i* se définit par :

$$J_i = -D_i \frac{\partial Ci}{\partial x} \qquad \text{(Équation I-7)}$$

Si on prend le cas où l'espèce *i* diffuse dans la couche mince en pénétrant par un bord de couche mince pour arriver au bord du métal (figure I-20)

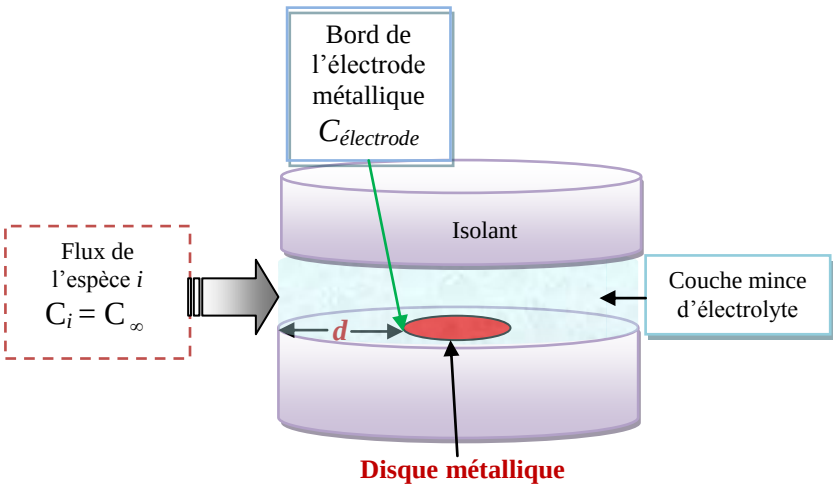


Figure I-20. *Schéma de diffusion en couche mince d'électrolyte*

Le flux de transport de l'espèce *i* s'écrit sous la forme :

$$J_i = -D_i \frac{C_\infty - C_{électrode}}{d} \qquad \text{(Équation I-8)}$$

Avec C_∞ la concentration de l'espèce *i* au sein de la solution (au bord de la couche mince), $C_{électrode}$ la concentration de cette espèce au bord de l'électrode métallique, et *d* la distance entre le sein de la solution (au bord de la couche mince) et le bord de l'électrode métallique.

Dans le cas où l'espèce i est l'oxygène le C_∞ = 2,25*10^{-7} M, $C_{électrode}$ = 0 (l'oxygène est consommé) et $D_i = D_{O_2}$ = 2,2*10^{-5} cm^2.s^{-1} [54].

Pour calculer le courant limite de réduction de l'oxygène dissous, on applique l'équation suivante :

$$i_{lim} = nF\ D_{O_2}\ \frac{C_\infty}{d}\ S \qquad \text{(Équation I-9)}$$

Avec i_{lim} (A.cm^{-2}) le courant limite de réduction de l'oxygène dissous, F (96500 C.mol^{-1}) la constante de Faraday, S *(égale à* $2\pi r\delta$*)* surface murale de hauteur de δ = 500 µm (l'épaisseur de la couche mince) et dont la base est un disque métallique de rayon r = 1 cm.

En supposant un mécanisme de réduction à quatre électrons par molécule d'oxygène (n = 4) [55, 56] et en prenant d = 1 cm, le courant obtenu est de l'ordre de 0,5 µA.

L'équation I-9 montre que i_{lim} est directement proportionnel à l'épaisseur de la couche mince.

I.6.2. Les formations de précipité dans le milieu confiné

Dans le milieu confiné, la dissolution anodique du métal entraîne une accumulation des cations métalliques, ce qui favorise la précipitation des produits de corrosion lorsque la saturation est atteinte.

Il existe deux possibilités :

1- L'accumulation de produit de corrosion peut augmenter la vitesse de corrosion [57].

2- L'épuisement des réactifs cathodiques et leur non renouvellement dans le milieu confiné peut au contraire entraîner une diminution de la vitesse de corrosion [58].

I.6.3. Le pH dans le milieu confiné

Il a été montré que pendant le processus de corrosion, le pH augmentait à cause de la réaction cathodique due à la réduction d'oxygène dans la zone confinée, où les ions hydroxyde formés ont du mal à diffuser à l'extérieur de la zone confinée [59-61].

En l'absence d'oxygène dissous, il peut au contraire se produire une diminution de pH, lorsque les cations subissent une hydrolyse, comme dans le cas des ions du fer ou de l'aluminium. Par exemple, des mesures de pH effectuées dans une zone confinée formée entre une électrode de W/WO_3 (pour mesurer le pH) et l'alliage 2024, ont montré des variations importantes de pH (figure I-21-b) [42]. La diminution de pH a été expliquée par la dissolution sélective de cations Al^{3+} et leur hydrolyse, et l'augmentation du pH par la réduction de l'oxygène en renouvellement perpétuel dans la goutte d'eau au contact de l'air (figure I-21-a).

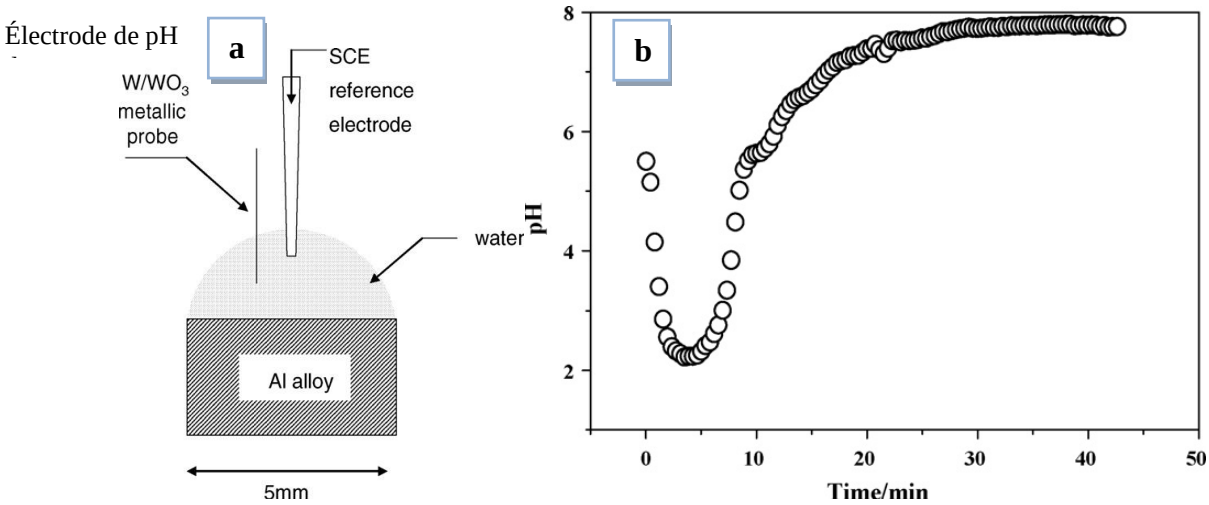


Figure I-21. *(a) Représentation schématique de l'expérience réalisée dans une goutte d'eau, (b) La courbe montre la variation de pH au centre d'une goutte d'eau pure déposée sur un alliage 2024* [42].

Le pH de la zone confinée est lié à la nature des réactions qui s'y déroulent, sachant que les produits de la réaction diffusent difficilement hors de la zone confinée où ils se concentrent et donc déterminent le pH local.

I.7. Corrosion en milieu confiné (la cellule de corrosion à couche mince)

Afin de bien comprendre le phénomène électrochimique de corrosion dans le milieu confiné, des dispositifs expérimentaux adaptés ont été utilisés permettant de varier l'épaisseur de l'électrolyte mince qui est de l'ordre de la dizaine de micromètres.

Il existe plusieurs dispositifs : le plus simple est celui utilisé par Hubbard et *al.*, [62] dans les années soixante, (figure I-22), avec une couche mince d'électrolyte emprisonnée entre deux parois conductrices.

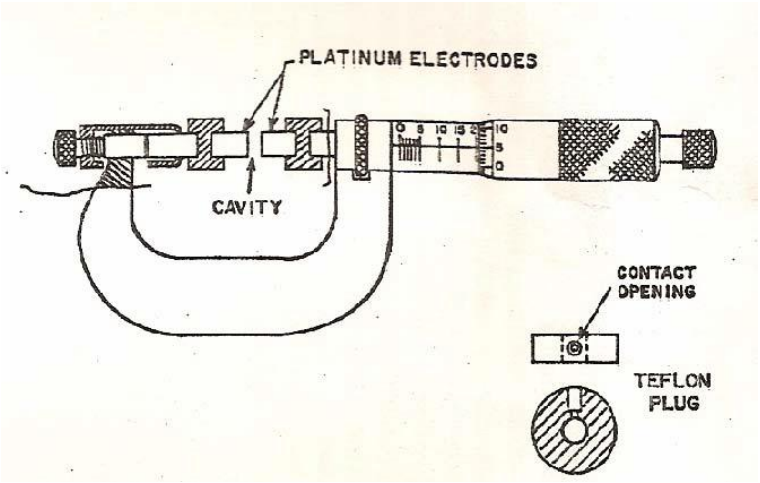


Figure I-22. *Exemple de cellule à couche mince utilisant un système de micro-positionnement* [62].

Un autre exemple utilisant le montage à couche mince pour l'étude du phénomène de la corrosion par crevasse est illustré dans la figure I-23 [63]. Dans ce système l'une de deux parois est isolante, l'autre conductrice.

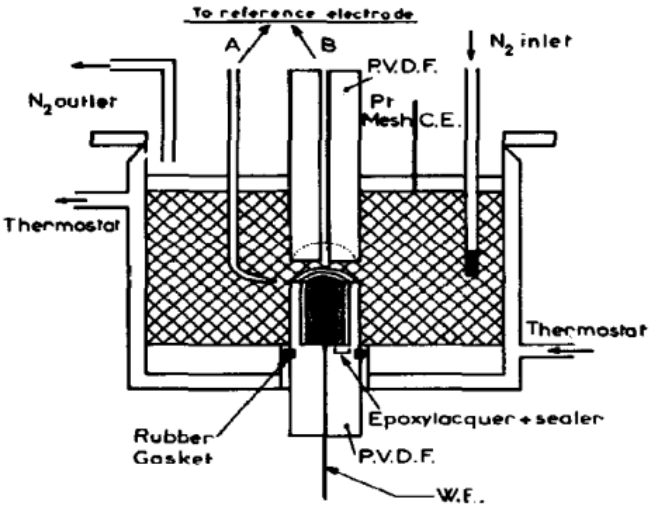


Figure I-23. *Exemple de cellule à couche mince adaptée à l'étude de la corrosion sous confinement d'après Fiaud et al.* [63].

La principale difficulté rencontrée dans ce type de cellule à couche mince [62, 63] est le réglage du parallélisme entre les deux plans. Remita et *al*. (figure I-24) [64] ont développé un montage à couche mince contenant un dispositif de réglage géométrique des angles en plus du réglage micrométrique vertical de l'épaisseur de l'électrolyte, basé sur la mesure de la résistance d'électrolyte qui permet un ajustement précis de l'épaisseur par la méthode des courbes d'approches (voir chapitre II).

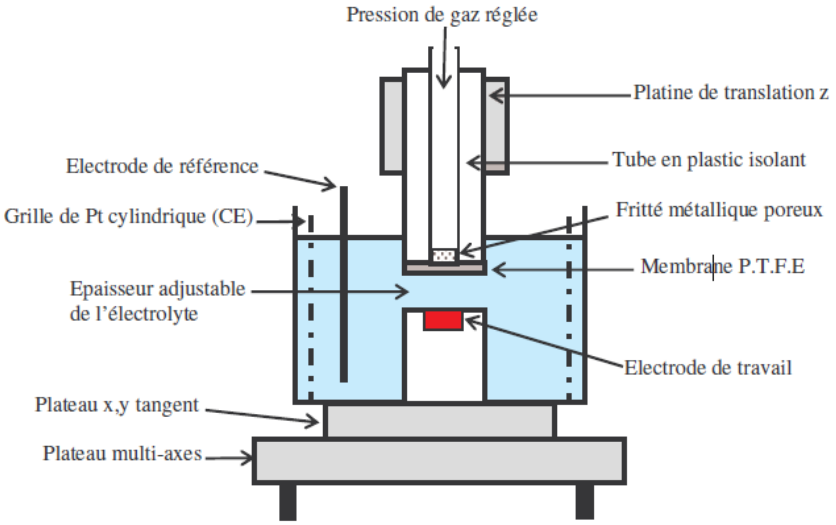


***Figure I- 24**. Exemple de cellule de corrosion en couche mince utilisée par Remita et al.* [64].

I.8. Conclusion

Dans ce travail de thèse la cellule à couche mince mise au point par Remita a été utilisée et adaptée à l'étude du couplage galvanique entre deux électrodes modèles en aluminium pur et cuivre pur, séparées par un film mince d'électrolyte. L'intérêt de cette cellule est de bien reproduire les conditions rencontrées dans une zone occluse, dans laquelle l'oxygène est rapidement consommé au cours du processus de corrosion et où les produits de corrosion sont susceptibles de s'accumuler. De plus elle permet un réglage précis de l'épaisseur de l'électrolyte et une mise en évidence des évolutions de comportement en fonction de l'épaisseur.

L'objectif de l'étude est de répondre à la question : le confinement d'un électrolyte entre le cuivre et l'aluminium couplés électriquement peut-il être responsable de la dissolution du cuivre, à l'encontre des lois classiques de la thermodynamique ?

II. Chapitre : Techniques et Conditions Expérimentales

II.1. L'élaboration des électrodes

II.1.1. Métaux étudiés :

Les métaux utilisés dans cette étude sont le cuivre, l'aluminium et le platine. Leur pureté commerciale, exprimée en pourcentage massique, est respectivement de 99,99 % pour le cuivre, 99,999 % pour l'aluminium, 99,95 % pour le platine.

Les alliages utilisés dans cette étude sont l'alliage 2024 et l'alliage des rivets 20470 et 20426 dont les compositions déterminées au laboratoire par analyse EDX sont données dans le tableau II-1.

Zone	Al/wt. %	Cu/wt. %	Mn/wt. %	Mg/wt. %	Fe/wt. %	S/wt. %	O/wt. %	Si/wt. %	Zn/wt. %
2024 tôle	89,92	4,22	0,67	1,47	-	0,17	3,11	0,09	0,35
7075 tôle	85,66	0,40	-	2,56	1,73	-	7,03	-	5,53
20470 rivet	88,89	0,66	-	2,21	1,42	-	-	-	6,82
20426 rivet	96,92	3,08	-	-	-	-	-	-	-

Tableau II-1 : *Composition chimique en % massique de l'alliage 2024,7075, 20470 et 20426 déterminée par EDX*

II.1.2. L'électrode de référence :

Pour tous les travaux l'électrode de référence est l'électrode au sulfate mercureux saturé en K_2SO_4, son potentiel à 25 °C par rapport à l'électrode standard à hydrogène est : E = 0,6513 V *vs* ESH.

II.1.3. L'électrode de pH

L'électrode pH (de marque Mettler-Toledo) utilisée dans la couche mince a un diamètre de 8 mm et présente une partie plate dans sa partie inférieure, comme montré dans la figure II-1.

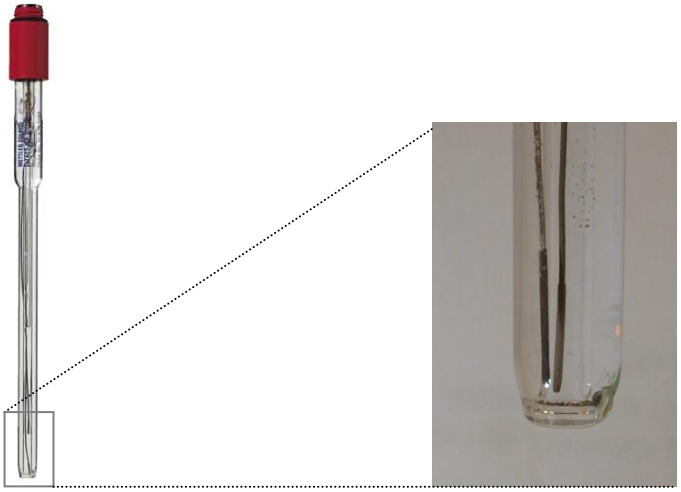


Figure II-1 *: Électrode de pH avec une partie plate pour la mesure de pH en couche mince.*

II.1.4. L'électrode auxiliaire

L'électrode auxiliaire utilisée est une électrode de platine de grande surface. Sa forme est adaptée pour créer un champ électrique uniforme autour de l'électrode de travail.

II.2. Préparation des électrodes

Les électrodes ont été fabriquées au laboratoire selon l'utilisation souhaitée.

II.2.1. Electrodes de travail pour la couche mince

Pour éviter, les effets de crevasse et d'arête dus à l'infiltration de l'électrolyte par capillarité entre le métal et les matériaux d'enrobage ainsi que le développement de la corrosion sur le bord de l'échantillon, la surface latérale de l'échantillon est tout d'abord isolée par **cataphorèse** (on impose une tension de 180 V durant 5 min à l'échantillon immergé dans une peinture (polymère)). Il est ensuite rincé à l'eau distillée avant d'être introduit dans une étuve réglée à (120-150)°C pour le séchage durant 30 mn. L'électrode est ensuite enrobée dans un moule en fluorure de polyvinylidène (PVDF), matière chimiquement inerte, ne laissant au contact de l'électrolyte que la section droite du barreau cylindrique. Entre la surface préalablement isolée par cataphorèse et le PVDF est introduite une résine époxy (araldite + 1/4 durcisseur). Ce collage permet d'assurer une jonction mécanique fiable entre le métal et le moule isolant (PVDF).

La figure II-2 montre l'électrode de travail de grand diamètre 30 mm (7,065 cm^2) utilisée dans la couche mince.

La figure II-3 montre l'électrode de travail qui est constituée d'un cylindre métallique de diamètre 10 mm (0.785 cm^2), centrée dans un porte échantillon entouré de trois électrodes de platine (1 mm de diamètre) appelées sondes platines. Ces dernières vont jouer un rôle essentiel pour ajuster le réglage angulaire de la couche mince.

La figure II-4 montre l'électrode de travail de cuivre de grande taille (19,7 cm^2) au milieu de laquelle on a aménagé un orifice de 8 mm de diamètre, pour faire passer une électrode de pH utilisée dans la couche mince.

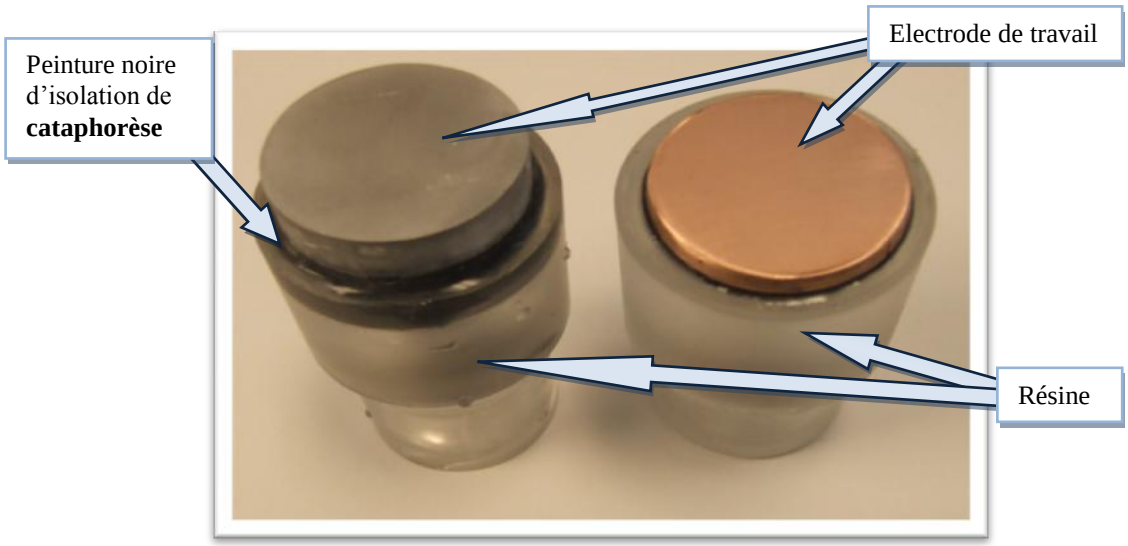


Figure II-2 *: Photographie de l'électrode de travail de grand diamètre (30 mm), l'aluminium à gauche et le cuivre à droite.*

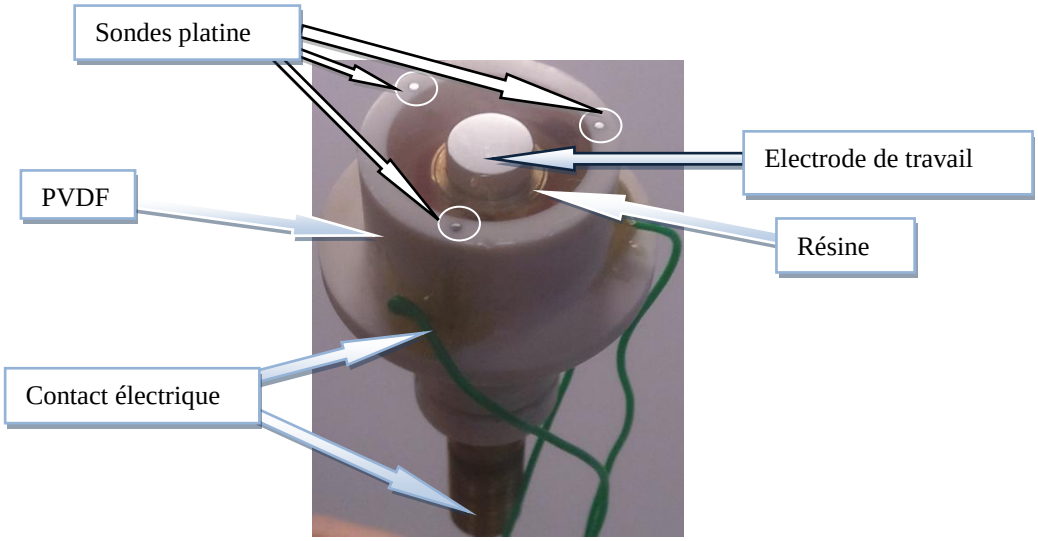


Figure II-3 *: Photographie de l'électrode de travail et des trois sondes de platine.*

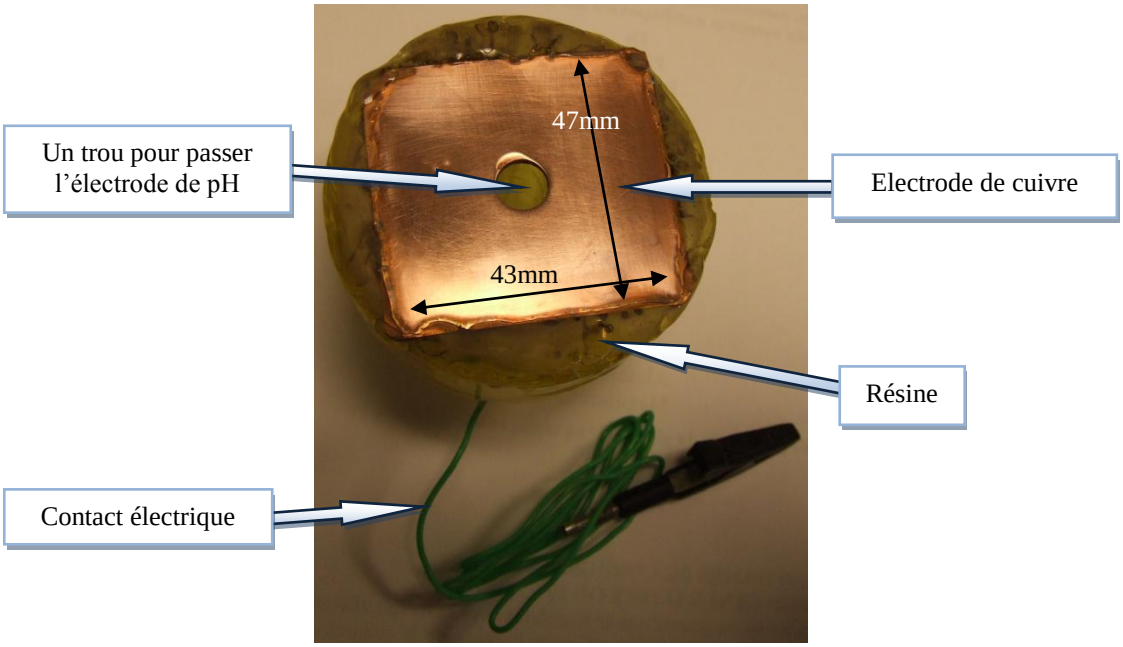


Figure II-4 *: Photographie de l'électrode de travail utilisée pour mesurer le pH dans la couche mince.*

II.2.2. Electrodes de travail, modèle tôle/rivet

Pour bien approcher le problème de corrosion entre le rivet et l'aile d'avion, plusieurs électrodes ont été élaborées en introduisant un petit cylindre (Alliage 2024, 20470 ou 20426) dans un grand (Alliage 2024) de façon à ce qu'ils soient bien jointifs comme nous montre la figure II-5.

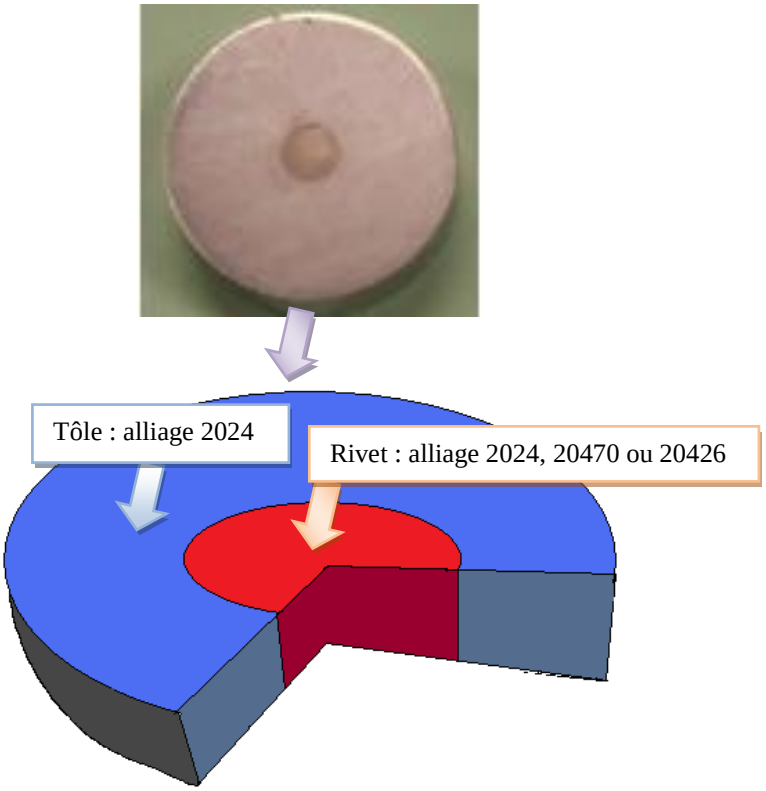


Figure II-5 *: Schéma de l'électrode disque modèle tôle/rivet.*

Dans la plupart des cas, même si l'enfoncement du petit cylindre dans le grand a été bien fait, des crevasses de l'ordre de la dizaine de µm entre les deux cylindres ont été observées. D'ailleurs, la formation de ces crevasses fait l'objet de notre étude (figure II-6).

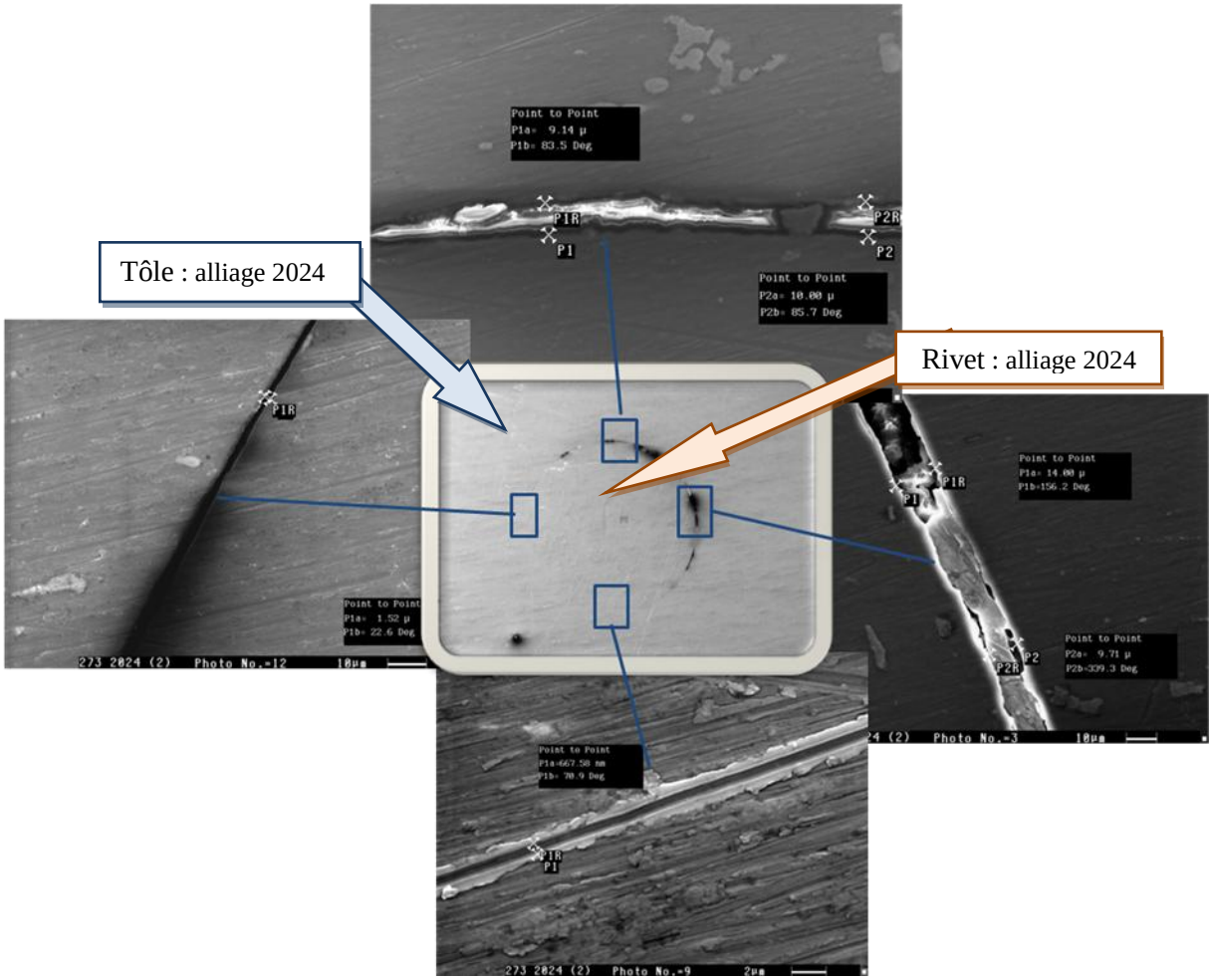


Figure II-6 *: Image MEB d'une électrode modèle tôle/rivet 2024/2024 réalisée au laboratoire montrant les crevasses autour d'un rivet, les crevasses observées sont : en haut 10 µm, à droite 9,7 µm, en bas 0,7 µm, à gauche 1,5 µm.*

II.3. Appareillage

II.3.1. Montage électrochimique « classique »

Comme la connaissance des potentiels normaux n'est pas suffisante pour prévoir les réactions électrochimiques et comme la vitesse d'une réaction électrochimique est mesurée par l'intensité du courant électrique qui traverse l'électrode, la détermination de l'évolution de

l'intensité en fonction du potentiel imposé à l'électrode permet de préciser l'ensemble des phénomènes d'oxydo-réduction qui ont lieu à la surface de l'électrode métallique.
Pour déterminer ces courbes intensité-potentiel le montage potentiométrique à trois électrodes est le plus souvent utilisé. Le schéma de principe est donné dans la figure II-7.

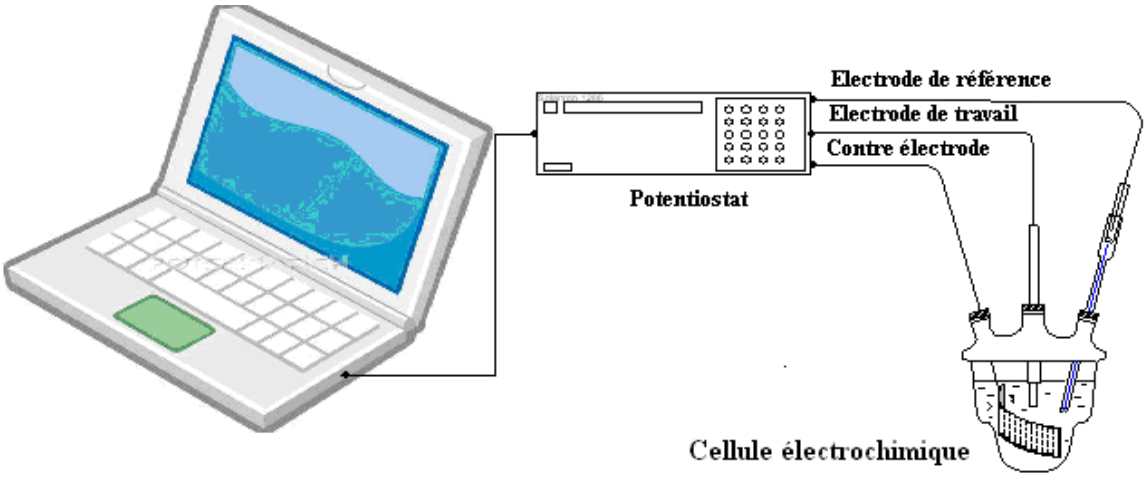


Figure II-7 *: Schéma de principe d'un montage potentiométrique à trois électrodes.*

Le potentiel de l'électrode de travail (électrode étudiée) est mesuré par rapport à l'électrode de référence tandis que l'intensité est mesurée dans le circuit formé par l'électrode auxiliaire (ou contre-électrode) et le générateur permettant de faire varier le potentiel de l'électrode de travail. Les trois électrodes de petites surfaces plongent dans l'électrolyte.

II.3.2. Montage électrochimique en couche mince

De nombreuses études de corrosion galvanique entre le cuivre et l'aluminium ont été réalisées dans un grand volume d'électrolyte, mais ces études ne permettent pas d'interpréter les phénomènes de corrosion observés sur des structures en service : par exemple, alors que dans le couplage entre les 2 métaux, le cuivre est censé jouer le rôle de cathode et donc être protégé, des retours d'expertise ont montré qu'une dissolution du cuivre se produisait simultanément à celle de l'aluminium.
Il a donc fallu se rendre à l'évidence que des études électrochimiques classiques en plein bain ne pouvaient décrire le comportement de l'alliage lorsque celui-ci est soumis à la corrosion atmosphérique ou à la corrosion sous film d'eau emprisonné dans certains interstices (milieu confiné).

Faire des mesures électrochimiques simulant la corrosion atmosphérique ou celle en milieu confiné, est un exercice délicat car elles font intervenir des films minces d'électrolyte. Ainsi l'épaisseur d'un film d'eau de condensation est inférieure à quelques centaines de micromètres, espace souvent insuffisant pour positionner à la fois une électrode de travail, une contre-électrode et une électrode de référence. Lors d'une thèse précédente [64] un montage d'électrochimie en couche mince a été mis au point au laboratoire, permettant de fixer avec une bonne précision la hauteur d'un film d'eau entre deux plans parallèles distants de quelques dizaines à quelques centaines de micromètres. Ce montage a permis d'étudier l'influence du taux de confinement sur la vitesse du transport de masse et de précipitation et sur les variations locales de pH.

II.3.2.1 Dispositifs expérimentaux d'étude de la corrosion en milieu confiné

Généralement le montage utilisé est à trois électrodes mais il diffère du montage plein bain, les deux métaux couplés (cuivre et aluminium) emprisonnant une couche mince d'électrolyte (figure II-8). Le montage utilisé comprend deux parties essentielles pour bien ajuster la géométrie de couches mince d'électrolyte entre les deux électrodes couplées (Al-Cu). L'électrode supérieure est fixée par le système de réglage de hauteur qui règle l'épaisseur de la couche mince. Par contre l'électrode inférieure est fixée par le système de réglage angulaire qui ajuste la géométrie de la couche mince.

D'autre part, l'électrode de référence (ESS) et la contre-électrode ont été placées dans la solution en plein bain en dehors de la couche mince (figure II-8). Cette configuration empêche les réactions sur la contre électrode d'affecter la composition chimique de la zone confinée.

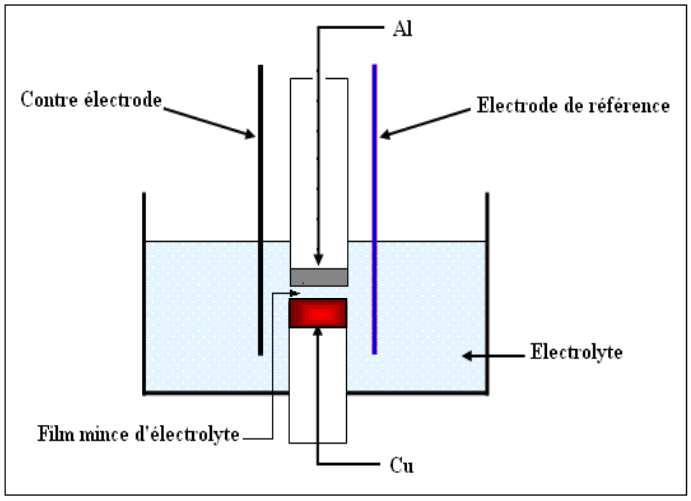


Figure II-8 *: Schéma de montage d'électrochimie en couche mince.*

Généralement l'ajustement de la couche mince passe par deux étapes :

1- Mise en contact des deux électrodes pour avoir le zéro du positionnement en z.
2- Remonter la partie supérieure pour atteindre l'épaisseur de la couche mince souhaitée.

Lors de la première étape, il se produit en général une erreur de parallélisme δe entre les deux plans de la cellule (erreur de *Mise à zéro de l'appareillage)* figure II-9. Cette erreur est due à un angle de polissage ou aux défauts angulaires des pièces mécaniques. Comme elle est de l'ordre de centaines de µm, elle est difficile à observer visuellement. Alors il est indispensable d'utiliser la **Méthode des courbes d'approche** afin d'avoir une bonne géométrie.

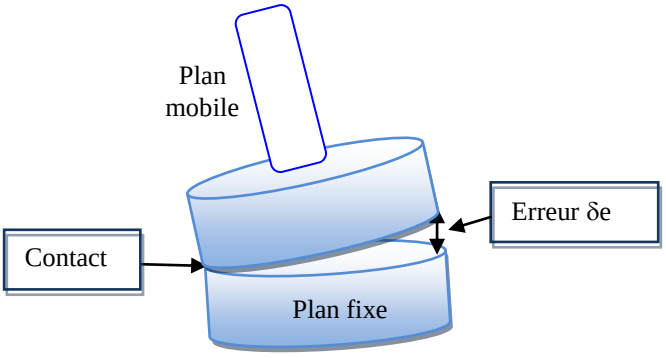


Figure II-9 *: Erreurs dans la procédure de positionnement en couche mince classique.*

II.3.2.2 Description du montage en couche mince

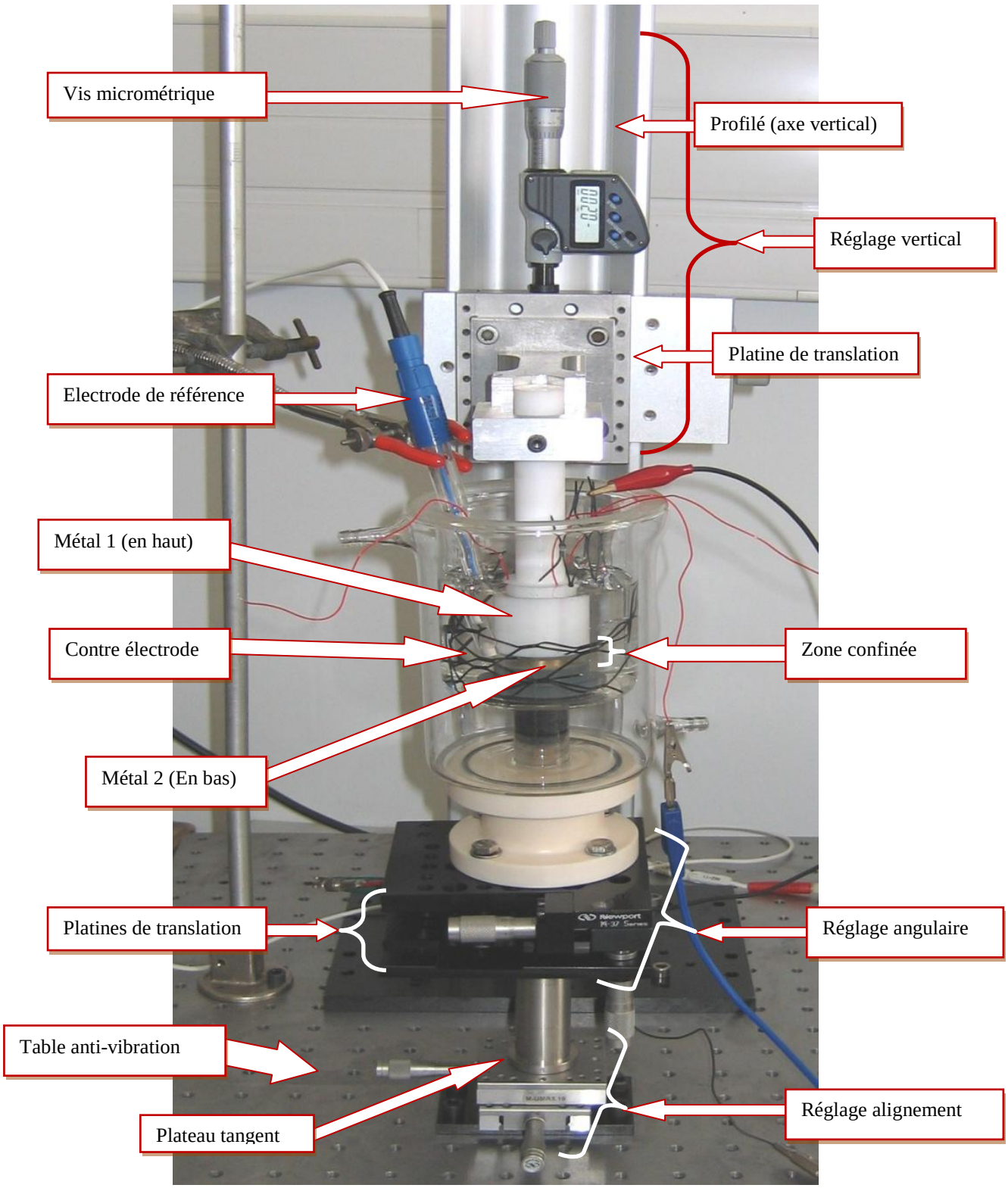


Figure II-10 *: Photographie du montage d'électrochimie en couche mince.*

La figure II-10 montre le montage global d'électrochimie en couche mince qui est constitué de plusieurs parties :

La partie haute du montage :

L'électrode supérieure est fixée sur un système de micro-positionnement. Ce système est composé d'une platine de translation (MUMR 8.25 Newport) entraînée par une vis micrométrique (DMH1 Newport). Il permet de translater l'électrode supérieure selon l'axe vertical défini par un profilé (X95 Newport) qui est fixé sur une table anti-vibration (M - IG Newport). La sensibilité de ce système de positionnement est de 2 µm et sa déviation angulaire inférieure à 200 µrad.

La partie couche mince :

La zone confinée est comprise entre deux cylindres de même diamètre (30 mm), l'un en face de l'autre. Ces deux cylindres dans la plupart des expériences sont les électrodes du couple cuivre-aluminium.

Le système de positionnement de la partie basse du montage :

Le porte échantillon contenant l'ET et les trois sondes de platine est solidaire de la cellule en verre à double paroi contenant l'électrolyte et constitue la partie basse du montage attachée au système de micro-positionnement : deux platines de translation et un plateau tangent.

Les deux platines de translation (MUMR 5.16) sont entraînées chacune par une vis micrométrique (BM 11.16) et montées orthogonalement l'une par rapport à l'autre sur une table anti-vibration. Le plateau tangent (M37 Newport) possède trois degrés de liberté angulaires. La précision des réglages angulaires est de 10 µrad selon le fabricant. Ce plateau, attaché aux platines de translation, permet d'orienter librement la surface de l'électrode de travail dans l'espace.

Le montage expérimental proposé permet un réglage géométrique complet des angles et de l'épaisseur du film liquide confiné entre les deux électrodes métalliques.

L'assemblage des différents éléments, complété d'une électrode de référence et d'une contre électrode immergées dans l'électrolyte et localisées à l'extérieur de la couche mince, permet d'aboutir au montage global de la figure II-10.

II.3.2.3 Méthode des courbes d'approche

Afin de contrôler la géométrie de la cellule à couche mince, des mesures d'impédance haute fréquence (1 kHz) (mesure de résistance d'électrolyte (*Re*),) ont été réalisées successivement

sur les différentes sondes platine situées à la périphérie de l'échantillon de cuivre ou bien d'aluminium. Ces mesures ont été effectuées au potentiel libre des sondes avec une amplitude de perturbation égale à 10 mV. Cette méthode de positionnement a été développée par Remita [64].

Une étude [63, 64] a montré que la résistance dépend de la distance entre les deux électrodes (épaisseur de la couche mince) lorsque l'épaisseur d'électrolyte est assez mince. D'ailleurs, Gabrielli *et al.* [65, 66] ont montré que l'ajustement exact de la distance par la résistance de la solution est possible si l'épaisseur est assez mince selon la relation :

$$Y_{adim} = R_{e(\infty)} / R_e(e) = Z_{infini} / Z_{mesuré}$$

Avec $R_e(e)$, la résistance de l'électrolyte mesurée pour une épaisseur d'électrolyte « e » et $R_{e(\infty)}$, la résistance de l'électrolyte en plein bain. Elle est définie comme la limite haute fréquence de l'impédance soit :

$$R_e = \lim_{\omega \to \infty} (Z(\omega))$$

Dans un premier temps le réglage de la couche mince est effectué visuellement, R_e est ensuite mesurée sur chaque sonde de platine à chaque pas vertical.

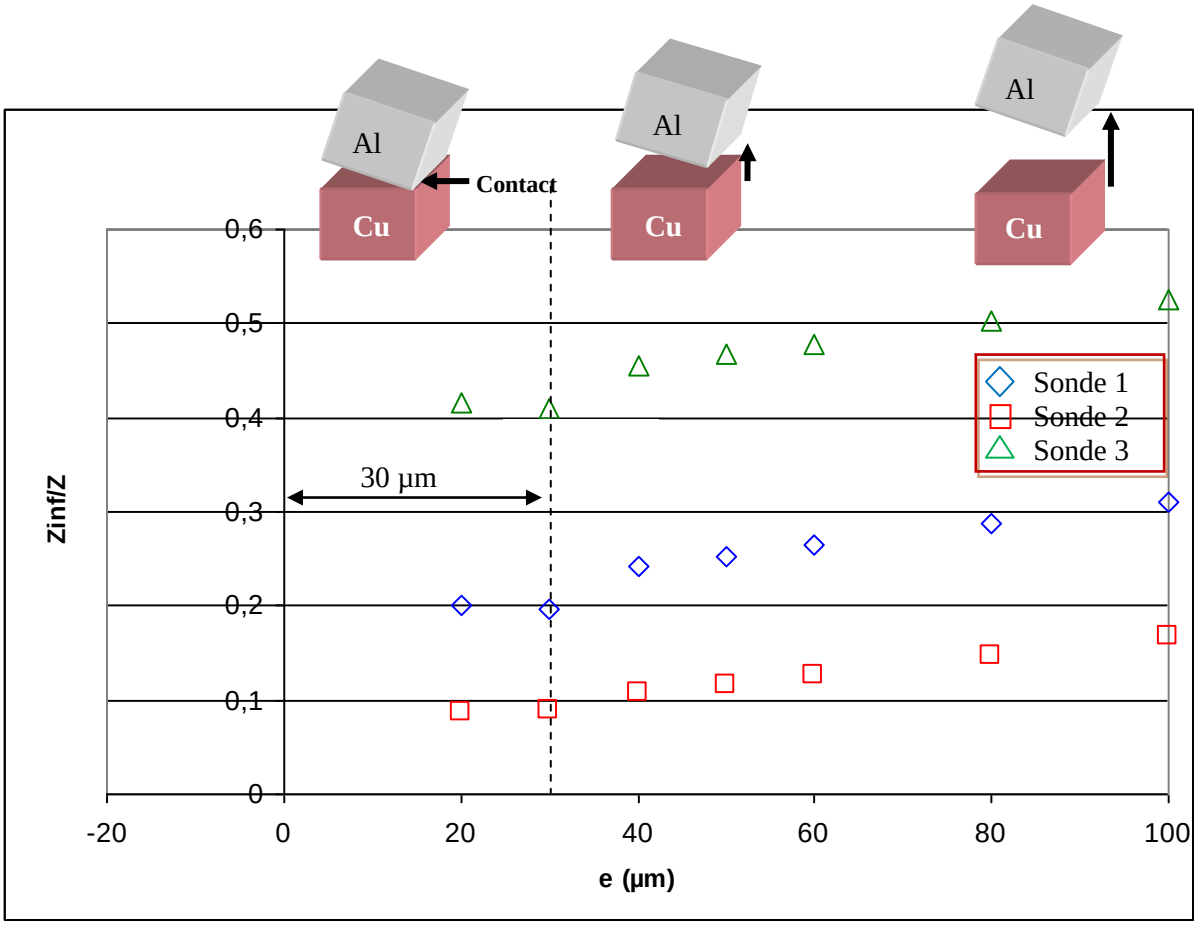


Figure II-11 *: Courbes d'approche obtenues suite à la procédure de positionnement classique.*

En traçant les courbes de Y_{adim} en fonction de l'épaisseur de l'électrolyte, pour chaque point, en commençant par le plein bain (quelques millimètres d'épaisseur), Remita *et al.* ont remarqué que Y_{adim} tend vers 1 en plein bain et atteint un palier à la même faible valeur d'épaisseur d'électrolyte pour les trois sondes (figure II-11). Ce plateau est attribué au point de contact entre les deux plans [65, 66].

Dans cet exemple le point 3 est le plus loin et le point 2 est le plus proche. Cela implique une erreur de positionnement et de parallélisme. Une correction s'impose en déplaçant les courbes expérimentales d'approche le long de l'axe « *e* » et en plaçant l'origine au point de contact. Avec cette procédure la précision sur l'épaisseur de l'électrolyte a été estimée à ± 10 µm. Cette valeur est la conséquence de l'incertitude sur la détermination du point de contact à partir des courbes d'approches et de la faible fluctuation de la résistance d'électrolyte [64] (figure II-12) au cours du temps durant la mesure.

Notons qu'une erreur de ± 60 µm sur l'épaisseur moyenne de l'électrolyte est commise quand le positionnement est effectué par la méthode classique [67].

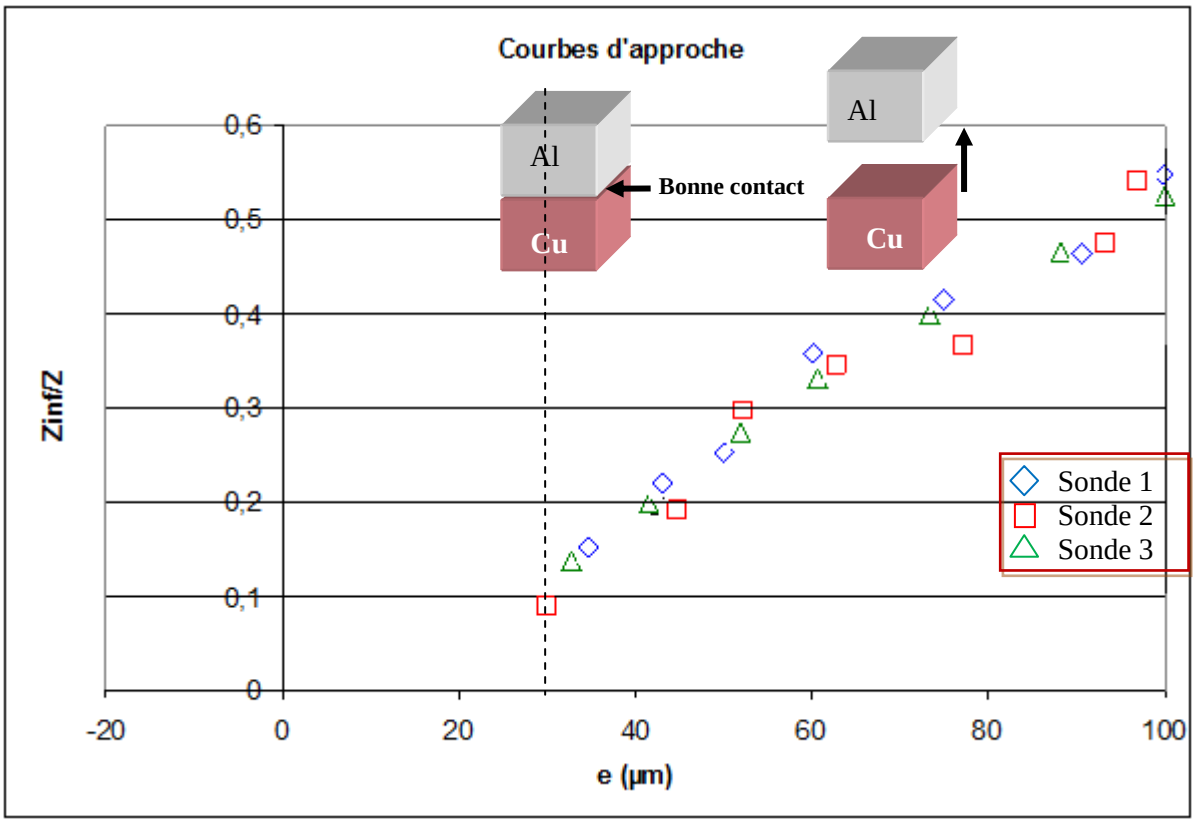


Figure II-12 *: Courbe d'approche unique obtenue après correction de l'épaisseur.*

II.3.3. Dispositif expérimental général.

Le montage électrochimique utilisé pour les mesures voltampérométriques est constitué de :

- une cellule électrochimique classique en verre à trois électrodes : Electrode de travail, Electrode de référence, Electrode auxiliaire
- un potentiostat (SOLARTRON 1286).
- un analyseur de fonction de transfert SOLARTRON-SCHLUMBERGER 1250. Le générateur de cet analyseur permet de programmer le balayage en fréquence en fixant les fréquences minimale (F_{min}) et maximale (F_{max}),
- un ordinateur PC pour le pilotage des appareils et l'acquisition des données par les logiciels ZPlot et CorrWare.

II.3.3.1 Conditions de travail :

Ce travail a été effectué à la température ambiante (température moyenne 17-20°C).

Avant chaque mesure électrochimique, les surfaces des électrodes de travail subissent un nettoyage par polissage avec des papiers 1200-2400-4000 successivement, puis un rinçage à l'eau bi-distillée sous ultra sons.

Dans le cas d'un milieu désaéré un bullage d'azote dans la solution a été effectué durant 30 min avant de commencer la mesure.

La caractérisation de la surface du métal par MEB (microscope électronique à balayage) a été faite après séchage de l'électrode sous un flux d'azote.

II.3.3.2 Les solutions

Les mesures électrochimiques sont réalisées dans des solutions aqueuses aérées, préparées à partir de produits chimiques purs et d'eau bi-distillée à température ambiante (17-20)°C et à pression atmosphérique (tableau II-2).

Composition	M	pH
Na_2SO_4	0,001	
Na_2SO_4	0,01	4,9
Na_2SO_4	0,1	5,7
$Al_2(SO_4)_3$	0,001	
$Al_2(SO_4)_3$	0,01	3,43
$Al_2(SO_4)_3$	0,1	3,4
$CuSO_4$	0,01	
$CuSO_4$	0,1	

Tableau II-2 : *Composition des solutions utilisées*

III. Chapitre : Etude du Couplage Al-Cu en Plein Bain

Etude expérimentale en plein bain

Ce chapitre regroupe les résultats expérimentaux relatifs à l'étude du comportement électrochimique des deux métaux dans un grand volume d'électrolyte (plein bain). Cette étude servira de référence à l'étude en milieu confiné qui sera présentée dans le chapitre V.

Dans un premier temps notre étude porte sur le comportement de l'aluminium seul et celui du cuivre seul dans une solution de sulfate de sodium de concentration 0,01 M. Puis les deux métaux sont reliés entre eux dans la même solution. L'influence de différents paramètres (concentration en sulfate, ajouts d'ions Cu^{2+} et Al^{3+}, pH, présence ou non d'oxygène dissous…,) a été étudiée afin de mieux comprendre le comportement de ces deux métaux dans un milieu confiné dans lequel des variations importantes de la composition de la solution sont à prévoir au cours du processus de corrosion.

III.1. Comportement électrochimique de l'aluminium en plein bain

Le comportement électrochimique de l'aluminium est étudié au moyen du tracé de la variation du potentiel de corrosion en fonction du temps (figure III-1) et de celui des courbes intensité-potentiel (figures III-2, 3). Ces courbes sont enregistrées d'une part dans un milieu saturé en air, et d'autre part dans une solution préalablement désaérée.

III.1.1. Potentiel à circuit ouvert

En milieu aéré, le potentiel d'abandon présente une légère augmentation pendant les premières minutes d'immersion. Cette augmentation est probablement due à la formation d'oxydes à la surface de l'aluminium au cours de l'immersion. Au bout de 2 heures, la valeur du potentiel devient sensiblement constante. Le potentiel de corrosion est un potentiel mixte résultant à la fois de la dissolution de l'aluminium à travers la couche passive et de la réduction de l'oxygène dissous.

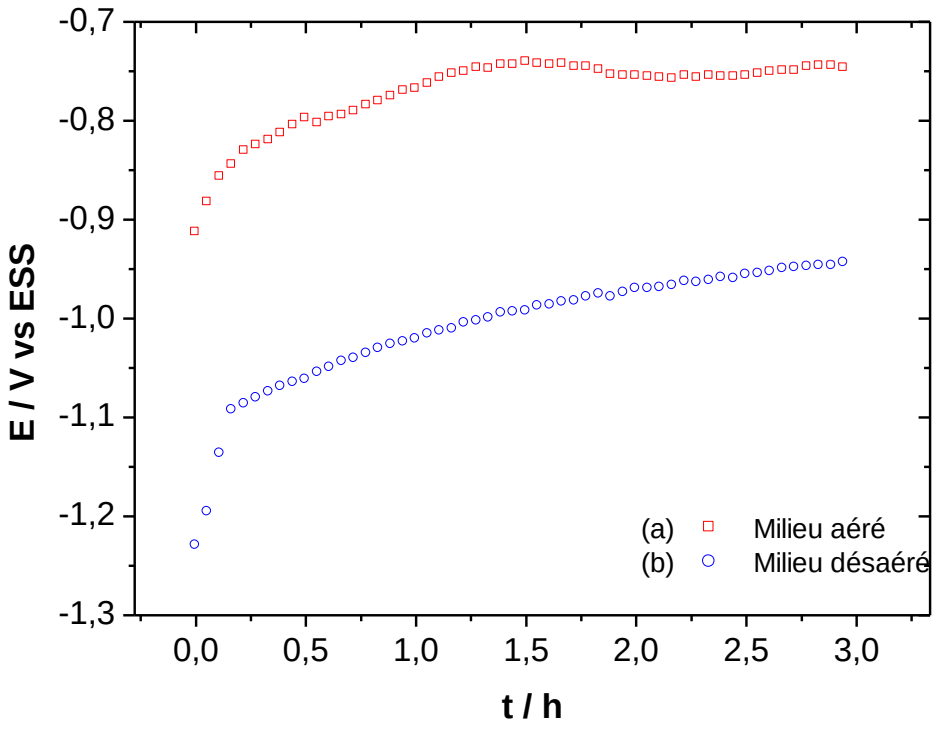


Figure III-1 *: Variation du potentiel de circuit ouvert en fonction du temps de l'aluminium dans une solution de sulfate de sodium à 0,01M: (a) Milieu aéré, (b) Milieu désaéré.*

La même évolution est aussi rencontrée en milieu désaéré comme le montre la courbe E-t de la figure III-1-b. Le potentiel mixte est globalement plus négatif en milieu désaéré en comparaison du milieu aéré, car le courant cathodique correspond à la réduction de l'eau en l'absence d'oxygène. En outre il continue à augmenter lentement durant toute la durée des mesures sans atteindre de valeur constante. Une telle variation est probablement liée au caractère moins bloquant de la couche passive lorsqu'elle est formée en l'absence d'oxygène dissous.

La 1ere étape de l'oxydation peut s'écrire

$$Al \longrightarrow Al^{3+} + 3e^{-} \qquad \text{(Équation III-1)}$$

suivie de la formation du film d'oxyde :

$$2Al^{3+} + 3H_2O \longrightarrow Al_2O_3 + 6H^{+} \qquad \text{(Équation III-2)}$$

III.1.2. Courbes de polarisation cathodique

Les courbes de polarisation cathodique sont enregistrées à partir du potentiel mixte atteint après 3 heures d'immersion avec une vitesse de balayage de 1 mV/sec vers les potentiels les plus négatifs (figure III-2).

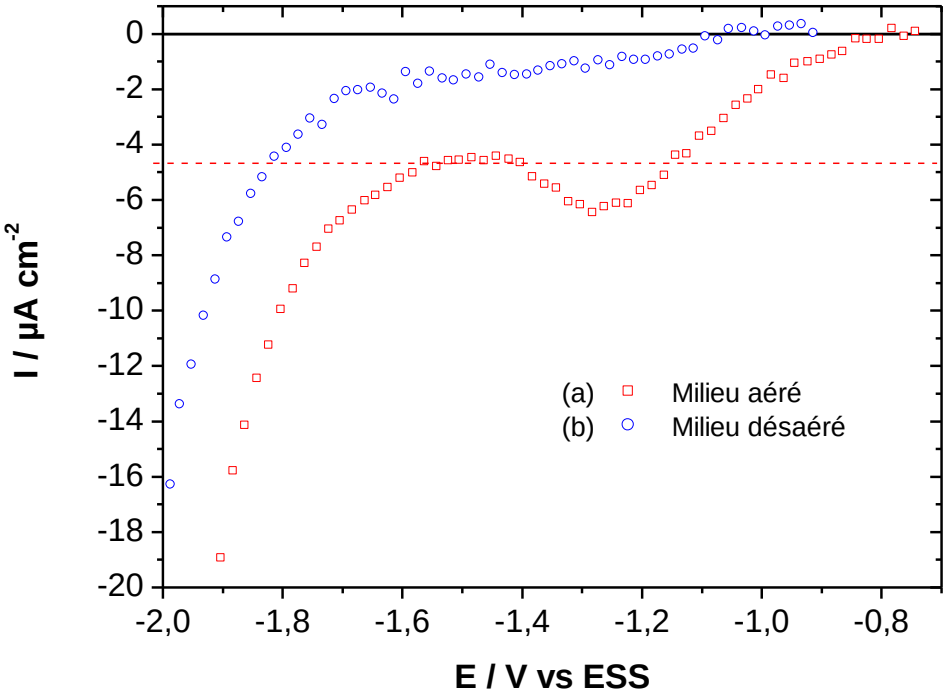


***Figure III-2**: Courbes de polarisation cathodique de l'aluminium après 3 h de stabilisation dans une solution de sulfate de sodium à 0,01 M : (a) Milieu aéré, (b) Milieu désaéré. Vitesse de balayage 1 mV/sec.*

En milieu aéré, la courbe de polarisation correspondante est constituée de trois domaines [68]. Le premier s'étend entre le potentiel mixte de l'aluminium et un potentiel voisin de – 1,25 V *vs* ESS (courbe (a) de la figure III 2). Cette décroissance est suivie de l'apparition d'un pic à environ – 1,25 V attribué à la réduction des produits qui à priori ne sont pas des oxydes d'aluminium. Le deuxième domaine est constitué d'un palier qui correspond à la réaction de réduction de l'oxygène dissous sous contrôle diffusionel selon l'équation III-3 et qui apparait à une valeur de densité de courant proche de 5 µA/cm^2. Le troisième correspond au mur de réduction de l'eau dont la réaction est décrite par l'équation III-4.

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^- \qquad \text{(Équation III-3)}$$

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^- \qquad \text{(Équation III-3)}$$

$$2H_2O + 2\,e^- \longrightarrow H_2 + 2OH^- \qquad \text{(Équation III-4)}$$

En milieu désaéré (courbe (b) de la figure III-2), la courbe de polarisation cathodique est constituée uniquement de deux domaines. Un palier de faible densité de courant qui est délimité entre le potentiel de corrosion et -1,6 V *vs* ESS probablement lié à la réduction d'oxygène résiduel. Le deuxième domaine est celui de la réduction de l'eau déjà observée en milieu aéré. L'absence de pic de réduction traduit la présence d'une quantité d'oxyde trop faible pour être observée.

III.1.3. Courbes de polarisation anodique

Les courbes de polarisation anodique représentées sur la figure III-3 ont été enregistrées dans les mêmes conditions que précédemment.

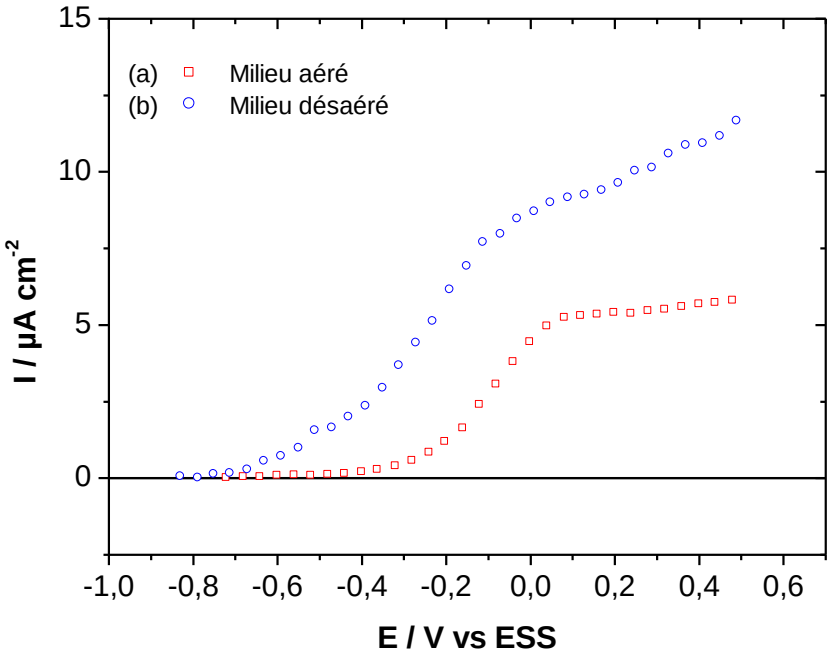


Figure III-3 *: Courbes de polarisation anodique de l'aluminium après 3 h de stabilisation dans une solution de sulfate de sodium à 0,01 M : (a) Milieu aéré, (b) Milieu désaér. vitesse de balayage 1 mV/sec.*

En milieu aéré (figure III-3-a), le courant anodique est d'abord très faible, traduisant un état de passivité entre E_{cor} et -0,4V, dû à la présence du film d'oxyde qui s'est formé durant les 3 heures d'immersion préalables. Puis une augmentation du courant en fonction du potentiel correspondant à une dissolution de métal est observée entre – 0,4 V et 0,1 V avec formation de couche d'oxyde. Enfin un palier dont la densité de courant est voisine de 5 $\mu A/cm^2$ apparaît sur la courbe de polarisation dans le domaine de potentiel supérieur à 0,1 V [69] qui correspond à un nouvel état passif.

Des analyses par XPS [69] montrent que la croissance du courant et l'apparition de ce type de palier sont à attribuer à l'augmentation de l'épaisseur du film passif formé à la surface de l'électrode d'aluminium. En milieu désaéré, le 1er domaine de passivation est beaucoup plus restreint et s'étale sur un intervalle de potentiel inférieur à 0,3 V. Cette faible passivation est suivie d'une dissolution anodique qui se traduit par une augmentation de la densité du courant. Vers 0,1 V, un changement de pente est observé sur la branche anodique sans que cela conduise à l'apparition d'un nouveau palier comparable à celui observé en milieu aéré. Dans ce dernier milieu la présence d'oxygène conduit donc à la formation d'une couche d'oxydes d'aluminium plus épaisse, et plus protectrice que celle formée en milieu désaéré.

III.2. Comportement électrochimique du cuivre en milieu plein bain

L'étude du comportement électrochimique du cuivre a été réalisée dans les mêmes conditions que pour la caractérisation de l'aluminium et en faisant appel aux mêmes techniques électrochimiques. Dans la littérature, les études sont souvent menées dans le milieu chlorure, environnement plus corrosif que celui contenant des sulfates [70-73]. Seules quelques rares investigations en milieu sulfate, espèce utilisée dans le cadre de ce travail, sont décrites [74] et considérées à titre de comparaison.

III.2.1. Potentiel à circuit ouvert

La figure III-4 représente la variation du potentiel libre en fonction du temps d'immersion dans les deux milieux étudiés. La désaération de la solution entraine une diminution de ce potentiel à cause de la diminution de la quantité d'oxygène dissous présent à la surface de l'électrode de cuivre. Dans les deux cas, le potentiel de circuit ouvert atteint rapidement un état stationnaire. Il demeure sensiblement constant en fonction du temps d'immersion. Ce

temps sera par la suite fixé à trois heures d'immersion avant l'étude des comportements anodique et cathodique afin de faire les caractérisations dans les mêmes conditions que pour l'aluminium.

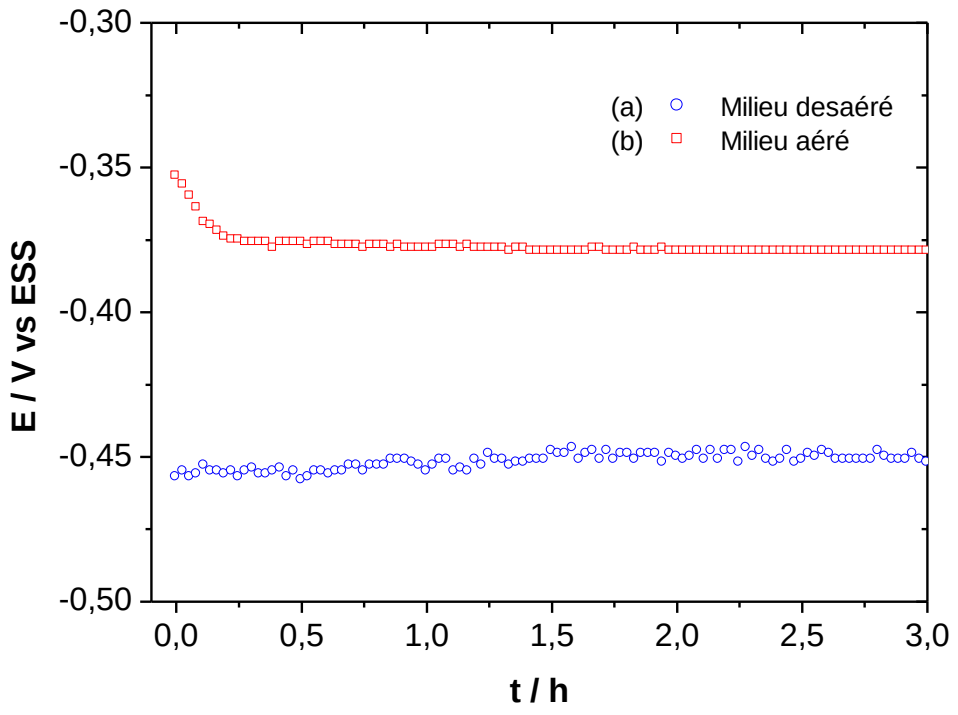


Figure III-4 *: Variation du potentiel de circuit ouvert en fonction du temps pour une électrode de cuivre dans une solution de sulfate de sodium à 0,01 M: (a) Milieu désaéré, (b) Milieu aéré.*

III.2.2. Courbes de polarisation cathodique

Les courbes intensité-potentiel de la figure III-5 sont relatives au comportement électrochimique du cuivre immergé dans la solution de référence. En milieu désaéré (courbe (a)) un pic apparaît vers -1 V *vs* ESS, souvent attribué à la réduction de l'oxyde natif Cu_2O formé spontanément au contact de l'air [75, 76]. Il est suivi d'un palier entre -1,1 et -1,5 V associé à la réduction de l'oxygène résiduel puis par une augmentation en valeur absolue abrupte du courant correspondant à la réduction de l'eau. En milieu aéré un pic assez étalé apparaît vers un potentiel légèrement plus cathodique qu'en milieu désaéré de -1,1 V *vs* ESS. Ce dernier est attribué à la réduction de Cu_2O formée en cours d'immersion qui masque alors l'oxyde formé à l'air avant immersion. Il est suivi par un palier de réduction de l'oxygène

dissous d'amplitude cinq fois plus importante que dans le cas du milieu désaéré puis par la réaction de réduction de l'eau. Que le milieu soit aéré ou non la réduction de Cu_2O se fait selon l'équation III-5 :

$$Cu_2O + 2\,e^- + H_2O \rightarrow 2Cu + 2OH^- \qquad \text{(Équation III-5)}$$

Le pic relatif à la réduction de Cu_2O disparaît dans les conditions stationnaires de courant comme le montre la courbe (c) de la figure III-5. Le palier qui apparait est associé à la réduction de l'oxygène dissous. Il est cependant à noter que ce palier est mal défini. Ceci est dû au fait que le temps de polarisation fixé à 30 minutes est sans doute insuffisant pour attendre une vraie stabilisation.

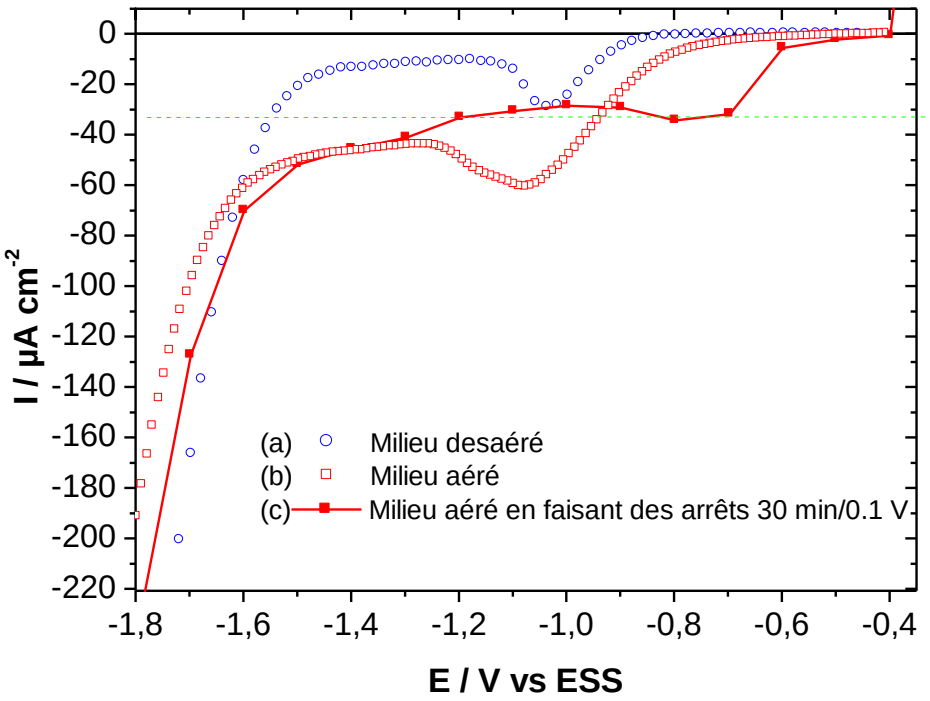


Figure III-5 *: Courbe de polarisation cathodique du cuivre après 3 h de stabilisation dans une solution de sulfate de sodium à 0,01M : (a) Milieu désaéré, (b) Milieu aéré, vitesse de balayage 1 mV/sec, (c) Milieu aéré en état stationnaire*.*

**état stationnaire obtenu en maintenant le potentiel durant 30 min puis en le faisant varier par paliers de 100 mV.*

Inês et *al*, [77] ont travaillé dans des conditions identiques (solution de sulfate de sodium à pH 5,9). Le pic de réduction de Cu_2O a été trouvé dans le même domaine de potentiel que dans le cas présent, avec une amplitude qui croît légèrement lorsque la concentration en sulfate augmente.

III.2.3. Courbes de polarisation anodique

Les courbes de polarisation anodique de l'électrode de cuivre immergée dans la solution étudiée sont regroupées sur la figure III-6. Dans les deux milieux, ces courbes (tracés a) et b) montrent la présence d'un palier de passivation à courant nul qui s'étend sur un domaine de potentiel plus étendu en milieu aéré qu'en milieu désaéré, montrant que la couche de Cu_2O formée en cours d'immersion est légèrement plus protectrice lorsqu'elle se forme en présence d'oxygène dissous. A partir des valeurs de potentiel voisines de - 0,25 V et – 0,35 V pour les milieux aéré et désaéré respectivement, les densités du courant présentent une croissance en continu reliée à la dissolution du cuivre.

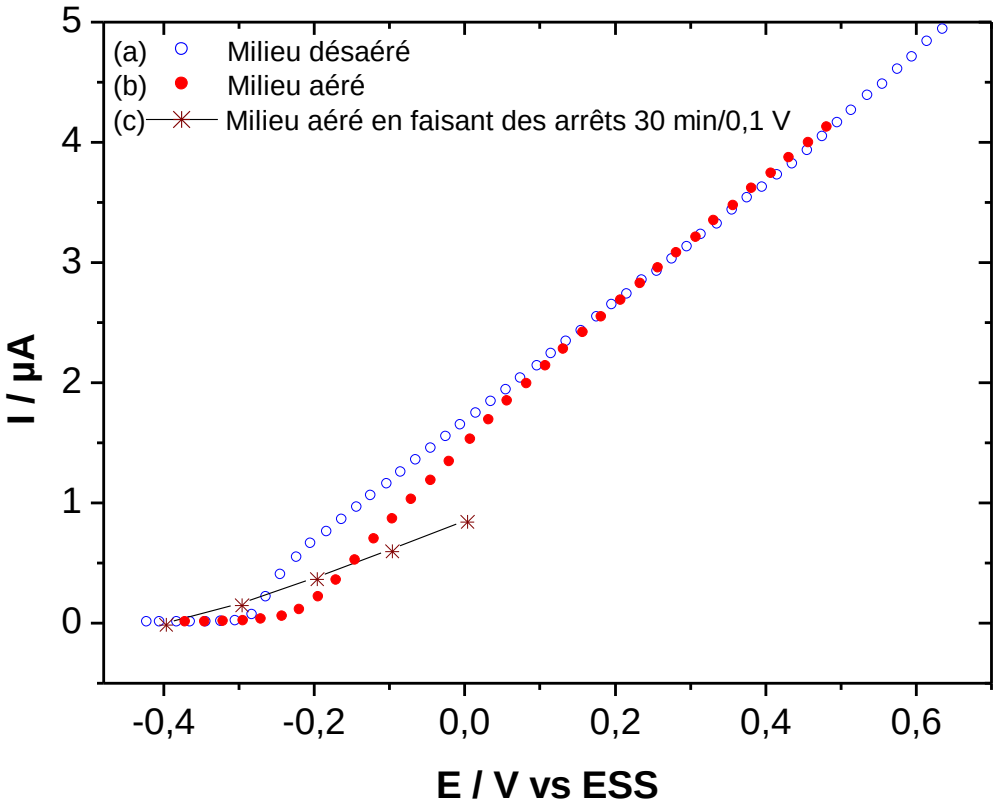


Figure III-6 *: Courbe de polarisation anodique du cuivre après 3 h de stabilisation dans une solution du Na_2SO_4 0,01 M : (a) Milieu désaéré, (b) Milieu aéré, vitesse de balayage 1 mV/sec, (c) Milieu aéré à l'état stationnaire**

**état stationnaire obtenu en maintenant le potentiel durant 30 min puis en le faisant varier par paliers de 100 mV.*

La 1ère étape de la réaction d'oxydation du cuivre est la formation de Cu(I) selon l'équation III-6 :

$$Cu \rightarrow Cu^{+} + e^{-} \qquad \text{(Équation III-6)}$$

Comme il faut s'attendre à la présence d'un film de cuprite (Cu_2O) formé pendant les 3 heures d'immersion au potentiel de corrosion, cette étape d'oxydation se produit à l'interface Cu/Cu_2O et les ions Cu^{+} diffusent ensuite à travers l'oxyde vers l'interface cuprite/solution. Où deux réactions peuvent se produire :

- Soit les cations Cu^{+} servent à accroître l'épaisseur de la couche d'oxyde selon l'équation III-7

$$2\,Cu^{+} + H_2O \rightarrow Cu_2O + 2H^{+} \qquad \text{(Équation III-7)}$$

- soit les cations Cu^{+} s'oxydent en Cu^{2+} selon l'équation III-8

$$Cu^{+} \rightarrow Cu^{2+} + e^{-} \qquad \text{(Équation III-8)}$$

Dans les deux cas de figures, la diffusion de Cu^{+} à travers la cuprite peut être considérée comme l'étape limitante du processus de dissolution [73]. Cette limitation se traduit par la présence du palier de courant mentionné ci-dessus.

Dans les conditions stationnaires (courbe (c) de la figure III-6), la polarisation appliquée après chaque intervalle de 100 mV conduit à des valeurs de densité de courant croissante en fonction du potentiel, mais la variation est différente de celle observée en mode potentiodynamique, montrant bien que le caractère plus ou moins protecteur de la cuprite dépend des conditions de sa formation.

III.3. Potentiel et courant de corrosion galvanique du couple aluminium-cuivre en plein bain

Les courbes de polarisation anodique de l'aluminium et de polarisation cathodique du cuivre enregistrées en milieu aéré Na_2SO_4 0,01 M sont regroupées dans une même figure (figure III-7), afin de prévoir les valeurs de potentiel et de courant de corrosion galvaniques, lorsque les deux métaux sont associés.

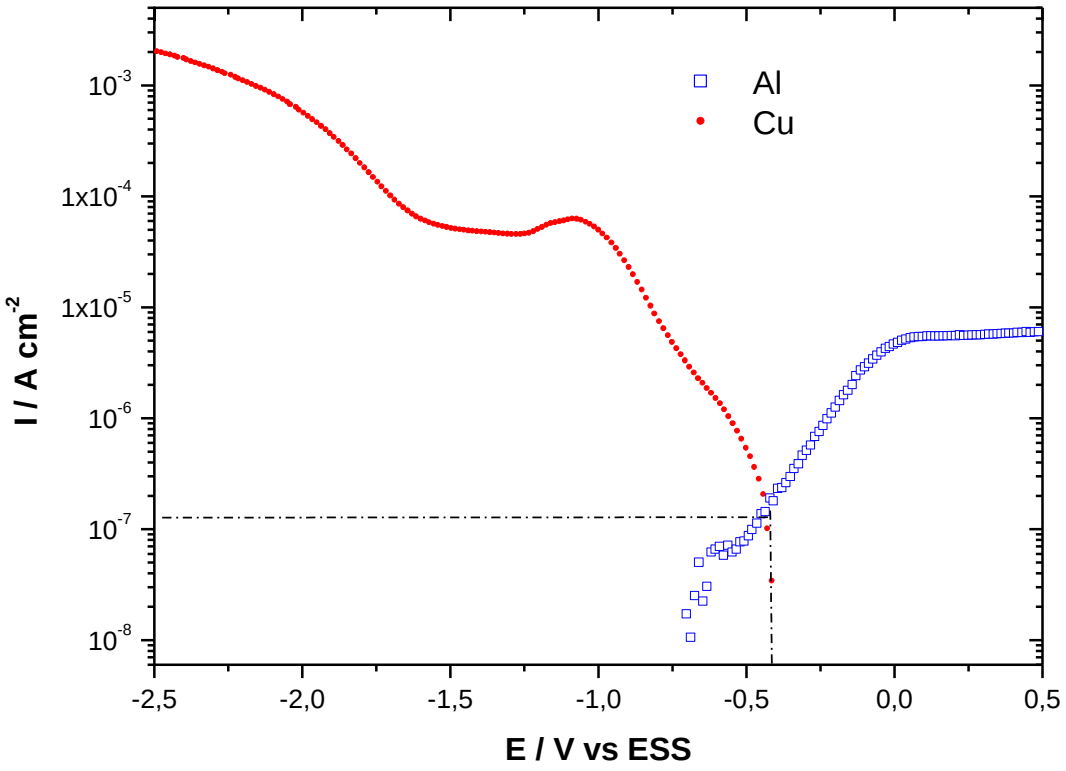


Figure III-7 *: Courbes de polarisations log(i) = f(E) de l'aluminium (la courbe anodique) et du cuivre (la courbe cathodique) de même surface après 3 h de stabilisation dans une solution de Na_2SO_4 0,01M en* ***milieu aéré****. Vitesse de balayage 1 mV/sec.*

Les valeurs de ces deux grandeurs correspondent au point d'intersection entre les deux branches de la figure III-7 et valent - 0,4 V *vs* ESS et 9,5. 10^{-6} A/cm^2 respectivement.

La figure III-8 présente la variation au cours du temps du potentiel mixte des deux électrodes couplées de même surface (figure III-8-b), ainsi que celle de ces mêmes électrodes séparées (courbes a et c). Au cours des deux premières heures d'immersion, le potentiel galvanique des électrodes couplées augmente progressivement jusqu'à -0,55V, puis re-diminue pour atteindre après 2h30 une valeur voisine de – 0,7 V *vs* ESS, qui est égale au potentiel de corrosion de l'aluminium seul après 2h30 heures d'immersion. Pour des temps d'immersion encore plus longs, ce potentiel augmente à nouveau pour atteindre après 8 heures d'immersion une valeur proche, mais légèrement inférieure, à celle du potentiel du cuivre non couplé. Ce résultat conforme aux travaux de Bakos et *al.* [76] effectués en milieu Na_2SO_4 0.1 M.

De manière générale, une augmentation du potentiel galvanique au cours du temps peut être associée soit à une diminution du courant anodique à l'anode (Al), soit à une augmentation du

courant de réduction à la cathode (Cu). En se basant sur la figure III-5, on peut considérer que les variations du courant de réduction de l'oxygène sur la cuprite est très faible dans le domaine de potentiel compris entre -0,4 V et -0,8 V. Les variations du potentiel galvanique dans le cas présent sont donc plutôt à attribuer à des modifications de l'électrode d'aluminium, avec formation d'une couche passive dont le caractère protecteur varie au cours du temps. La dissolution de l'aluminium est alors contrôlée par les propriétés de ce film.

On peut souligner que la valeur du potentiel de couplage déterminée à partir des courbes courant-tension de la figure III-7 (-0.4 V) est comparable à la valeur de -0,39 V mesurée expérimentalement après 14 heures pour le potentiel galvanique (figure III-8).

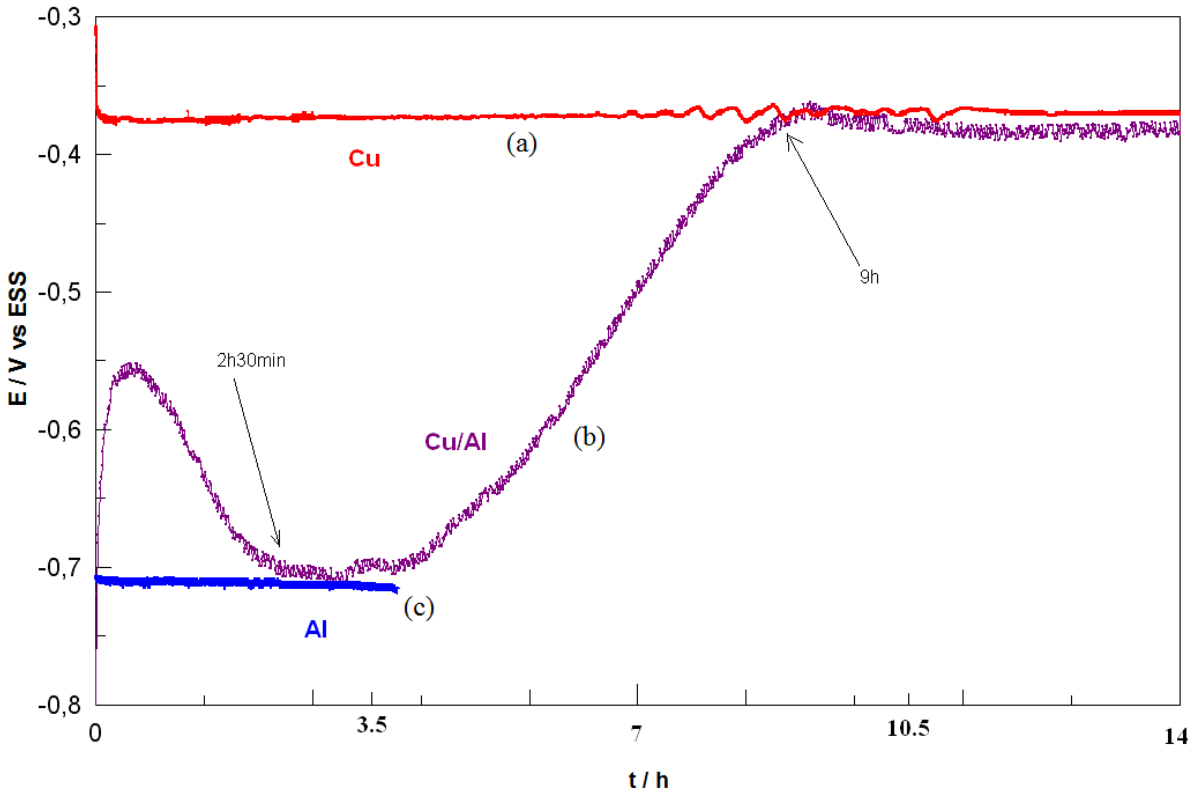


Figure III-8 : *Couplage galvanique expérimental entre le cuivre et l'aluminium (b) de même surface en comparant avec la stabilisation de l'électrode de cuivre (a) et l'aluminium (c) dans une solution de Na_2SO_4 0,01M en* ***milieu aéré****.*

En milieu désaéré, les courbes de la figure III-9 montrent que le potentiel de couplage est plus cathodique que celui observé en milieu aéré (E_{cor} = -0,71 V *vs* ESS). Un déplacement du potentiel galvanique vers des valeurs plus négatives peut se justifier dans le cas présent par la diminution de la vitesse de la réaction cathodique en absence d'oxygène dissous. Néanmoins une augmentation de la composante anodique peut également contribuer au déplacement du

potentiel galvanique : en effet la figure III-3 a montré que le film passif formé sur l'aluminium en milieu désaéré est moins protecteur que celui formé en milieu aéré. Quant à la valeur de la densité du courant, elle reste du même ordre de grandeur que celle du milieu aéré, de l'ordre de 10^{-7} A/cm^2.

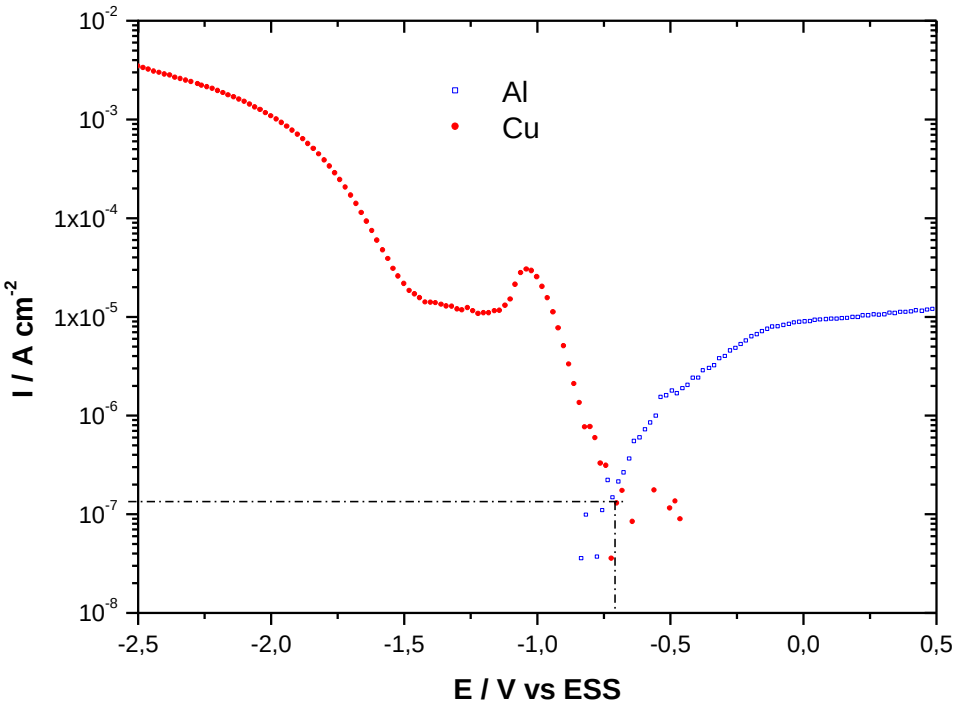


Figure III-9 *: Courbes de polarisation log(i) = f(E) de l'aluminium (courbe anodique) et du cuivre (courbe cathodique) de même surface après 3 h de stabilisation dans une solution de Na_2SO_4 0,01M en* ***milieu désaéré****, Vitesse de balayage 1 mV/sec.*

Cette étude nous a permis de suivre le comportement électrochimique de l'aluminium, du cuivre et du couplage galvanique de ces deux matériaux dans une solution de référence et en milieux aéré et désaéré. Les valeurs des potentiels de corrosion dans les trois cas étudiés sont similaires à ceux généralement observés dans la littérature. Cependant, le comportement de l'aluminium demeure assez particulier et dépend de plusieurs facteurs tels que les conditions de préparation à l'échelle du laboratoire, le traitement thermique du métal, et la structure des oxydes formés (voir chapitre I, paragraphe I.7.3). Les résultats obtenus seront utilisés dans la suite de ce chapitre comme données de base pour étudier l'influence de l'addition d'ions métalliques Al^{3+} et Cu^{2+}, de la variation de leurs concentrations et apporter d'amples informations sur le mécanisme de corrosion du cuivre dans l'alliage 2024.

III.4. Etude dans les milieux contenant des ions métalliques

Pour étudier l'influence des ions métalliques cités ci-dessus, nous avons procédé à des mesures électrochimiques sur les électrodes d'aluminium et de cuivre immergés respectivement dans des solutions contenant des ions Cu^{2+} et Al^{3+}.

III.4.1. Effet de la concentration des ions Cu^{2+} sur l'aluminium

Deux types de mesures ont été effectuées pour étudier l'influence de la teneur en ions Cu^{2+} sur la corrosion de l'aluminium, le suivi du potentiel en circuit ouvert et les courbes de polarisation.

III.4.1.1 Potentiel de circuit ouvert

L'électrode d'aluminium est immergée dans deux solutions 0,01 M en Na_2SO_4 et à différentes concentration d'ions Cu^{2+} (0,01 et 0,1) M. Comparée à la valeur de -0,75 V obtenue à la figure III-1, après 3 heures d'immersion en l'absence d'ions Cu^{2+}, on note ici des potentiels de corrosion nettement plus positifs. L'augmentation de la concentration de cet ion métallique déplace la valeur de potentiel vers des valeurs de moins en moins négatives.

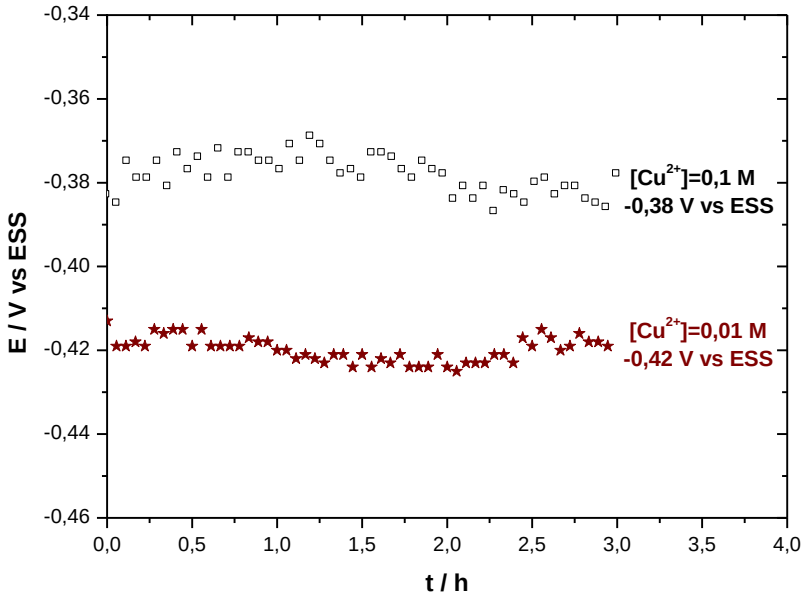


Figure III-10 *: Variation du potentiel en fonction du temps pour une électrode d'aluminium dans une solution aérée de 0,01 M de sulfate de sodium avec différentes concentrations d'ions cuivriques.*

Après 3 heures d'immersion, les électrodes d'aluminium sont retirées de la solution, et observées au microscope électronique à balayage révélant toutes des grains de cuivre métallique à leurs surfaces. A titre d'exemple, l'image de la figure III-11 correspond à la solution contenant 0,1 M de Cu^{2+}et la présence de grains de cuivre sur la surface de l'aluminium y est très nette.

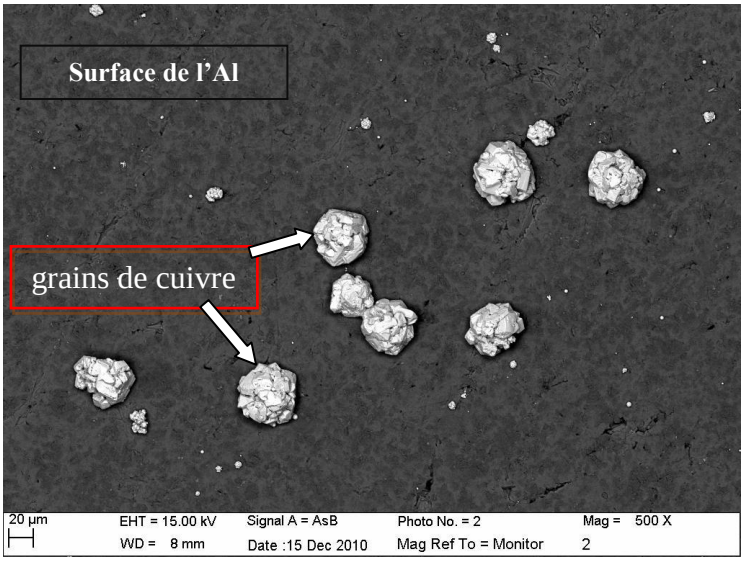


Figure III-11 : *Image MEB des particules de cuivre à la surface de l'aluminium après 3 h d'immersion dans une solution de 0,1 M $CuSO_4$ + 0,1 M Na_2SO_4.*

On peut donc en déduire qu'au potentiel à circuit-ouvert, la réduction des ions Cu^{2+} se produit spontanément et que le déplacement positif de E_{corr} est à attribuer essentiellement à la contribution croissante de la réaction de réduction de Cu^{2+} au courant cathodique global.
La valeur de ce potentiel est donc principalement contrôlée par les deux réactions d'oxydation de Al et de réduction de Cu^{2+} selon:

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu \qquad \text{(Équation III-9)}$$

$$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^- \qquad \text{(Équation III-10)}$$

L'augmentation de la teneur en ions Cu^{2+} dans la solution de Na_2SO_4 provoque donc au potentiel de corrosion une augmentation de la vitesse d'oxydation de l'électrode de l'aluminium.

III.4.1.2 Courbes de polarisation anodique

Les courbes intensité-potentiel de la figure III-12 sont obtenues en balayant le potentiel de l'électrode d'aluminium après une immersion de 3 h dans des solutions de Na_2SO_4 contenant des quantités croissantes d'ions Cu^{2+}.

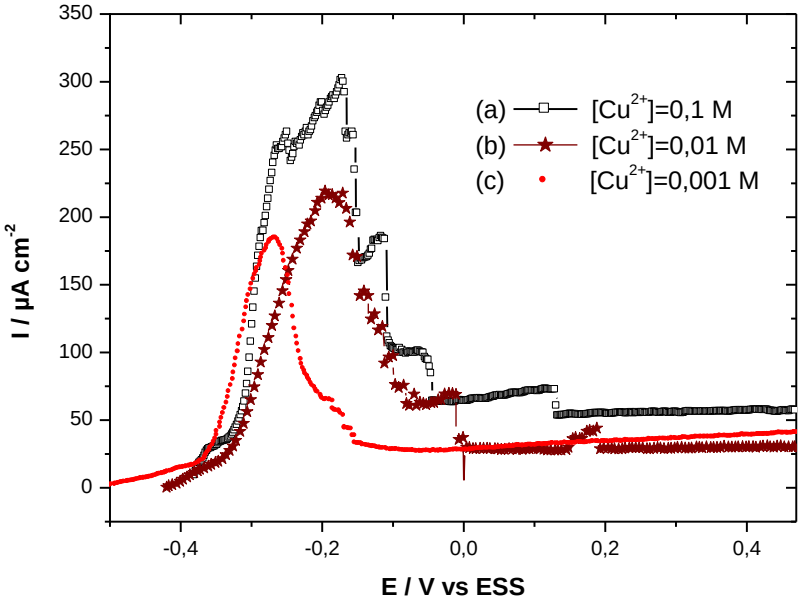


Figure III-12 *: Courbe de polarisation anodique de l'aluminium dans une solution aérée 0,01 M de sulfate de sodium avec différentes concentrations en ions Cu^{2+} 0,1 M (a), 0,01 M (b), 0,001 (c), Vitesse de balayage 1 mV/sec.*

Le pic qui apparaît à un potentiel de l'ordre de – 0,35 V *vs* ESS traduit la réoxydation du cuivre déposé durant les 3 heures l'immersion de l'électrode au potentiel à circuit ouvert [51]. L'intégration de ces pics permet d'estimer par coulométrie la quantité de cuivre déposée au préalable. Ainsi dans la solution contenant 0,01 mol L^{-1} de Cu^{2+}, la quantité de cuivre déposée est de 16,5 µg /cm^2.

Le tableau III-1 donne les quantités de cuivre déposées pour les 3 concentrations de Cu^{2+}.

Il apparaît clairement qu'elle augmente avec la concentration en cuivre dans la solution.

Concentrations en ions Cu^{2+} (M) dans la solution	Quantité de cuivre déposée en µg/cm^2 par le calcul.
0,1	22,9
0,01	16,5
0,001	10,7

Tableau III-1

III.4.1.3 Courbes de polarisation cathodique

Les courbes de polarisation cathodique (figure III-13) ont été enregistrées dans les mêmes conditions que précédemment.

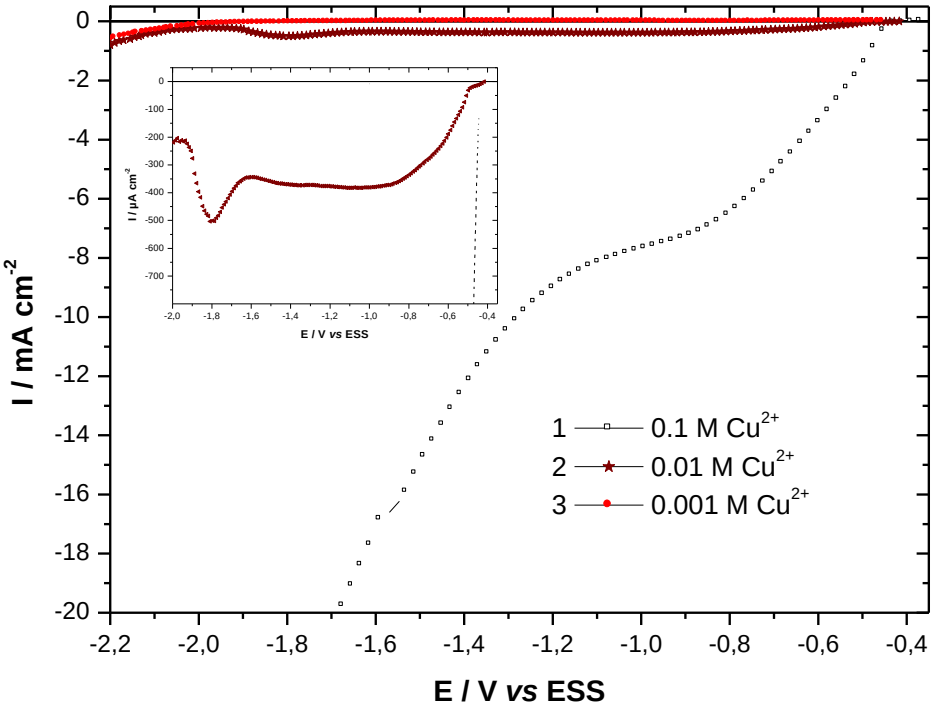


Figure III-13 *: Courbe de polarisation cathodique de l'aluminium dans une solution aérée 0,01 M de sulfate de sodium avec différentes concentrations en ions Cu^{2+} 0,1 M (1), 0,01 M (2), 0,001 M (3), Vitesse de balayage 1 mV/sec.*

L'augmentation de la concentration des ions Cu^{2+} entraine une augmentation du courant de réduction de ces cations à l'interface aluminium-électrolyte étudiée. Cette évolution est en accord avec les images de l'électrode d'aluminium prises après l'acquisition de la courbe intensité potentiel cathodique (figure III-14), montrant que la quantité de cuivre déposée sur la surface de l'électrode devient plus importante lorsque la solution devient plus concentrée en Cu^{2+}.

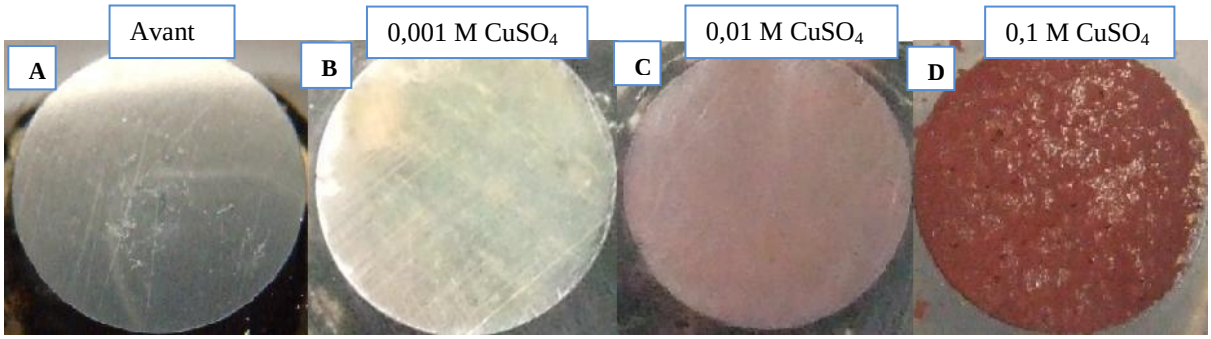


Figure III-14 *: Image de l'électrode d'aluminium :A) avant polarisation cathodique ; B) après polarisation cathodique dans une solution contenant 0,001 M $CuSO_4$; C) 0,01 M et D) 0,1 M.*

En résumé, lorsque des ions Cu^{2+} sont en solution aqueuse au contact d'une électrode d'aluminium, ils se déposent à la surface de l'aluminium, lors d'une polarisation cathodique (ce qui est attendu) mais également au potentiel à circuit ouvert par un procédé electroless.

III.4.2. Effet de la concentration des ions Al^{3+} sur le cuivre

Cette partie mettra l'accent sur l'influence des ions Al^{3+} sur le comportement électrochimique d'une électrode en cuivre. Les mesures sont réalisées dans deux électrolytes 0,01 M et 0,1 M en sulfate de sodium contenant différentes concentrations en ions Al^{3+}.

III.4.2.1 Potentiel à circuit ouvert

Le suivi du potentiel à circuit ouvert a été réalisé pour deux concentrations en sulfate, en l'absence et en présence de deux concentrations en Al^{3+} (figure III-15).

Dans tous les cas, la valeur se stabilise au bout de 10 min d'immersion entre -0,36 V et -0,44 V. Les légères différences observées entre les valeurs de E_{corr} peuvent être liées à des forces ioniques et des valeurs de pH différentes dans les solutions étudiées. On peut d'ores et déjà souligner les valeurs relativement acides des solutions d'Al^{3+} dues à l'hydrolyse de ces ions selon la réaction :

$$Al(H_2O)_6^{3+} + SO_4^{2-} \longrightarrow Al(OH)(SO_4)(H_2O)_4 + H^+ + H_2O \qquad \text{(Équation III-11)}$$

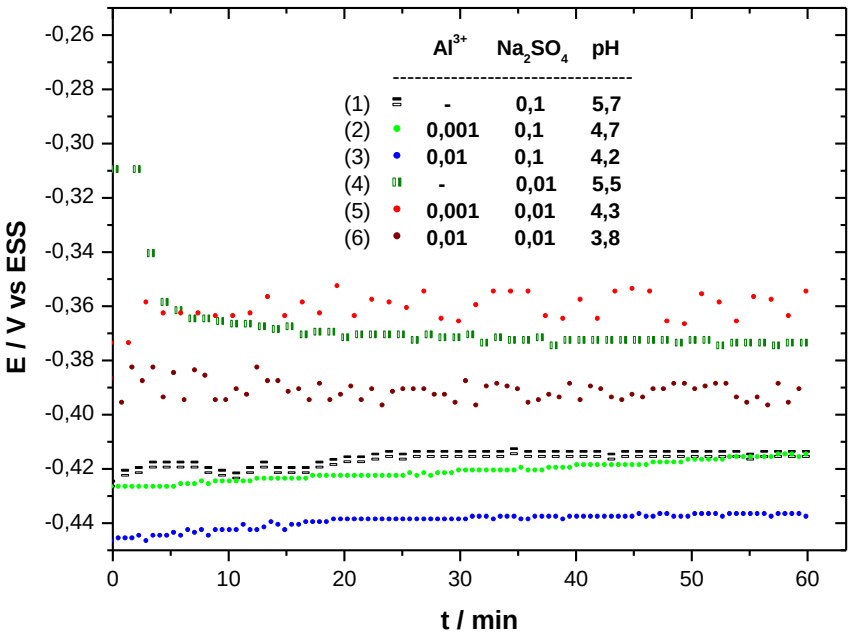


Figure III-15 *: Evolution du potentiel en fonction du temps pour une électrode de cuivre dans une solution aérée de : (1) 0,1 M Na_2SO_4, (2) 0,1 M Na_2SO_4 + 0,001 M $Al_2(SO_4)_3$, (3) 0,1 M Na_2SO_4 + 0,01 M $Al_2(SO_4)_3$, (4) 0,01 M Na_2SO_4, (5) 0,01 M Na_2SO_4 + 0,001 M $Al_2(SO_4)_3$, (6) 0,01 M Na_2SO_4 + 0,01 M $Al_2(SO_4)_3$.*

III.4.2.2 Courbes de polarisation anodique

La figure III-16 rassemble les courbes de polarisation anodique de l'électrode de cuivre immergée pendant 1 h en milieu sulfate de sodium (0,1 M et 0,01 M) et en présence de concentrations croissantes en ions Al^{3+}. Le balayage en potentiel a été effectué de E_{corr} jusqu'à + 0,8 V *vs* ESS avec une vitesse de 1 mV/sec.

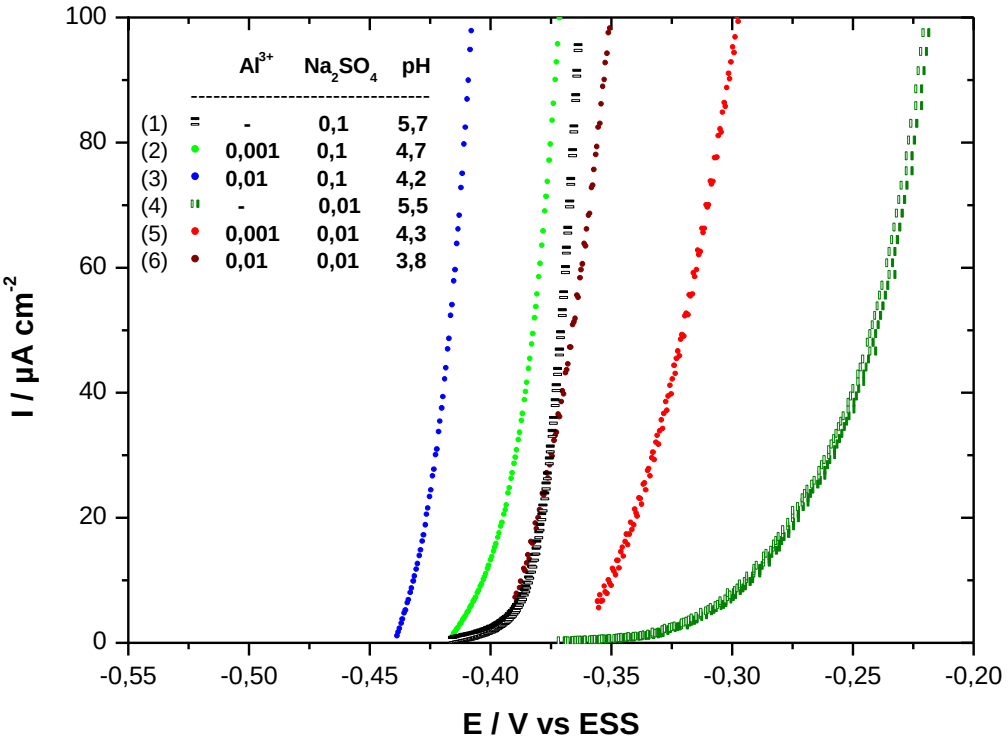


Figure III-16 *: Courbes de polarisation anodiques de l'électrode de cuivre dans une solution aérée de : (1) 0,1 M Na_2SO_4, (2) 0,1 M Na_2SO_4 + 0,001 M $Al_2(SO_4)_3$, (3) 0,1 M Na_2SO_4 + 0,01 M $Al_2(SO_4)_3$, (4) 0,01 M Na_2SO_4, (5) 0,01 M Na_2SO_4 + 0,001 M $Al_2(SO_4)_3$, (6) 0,01 M Na_2SO_4 + 0,01 M $Al_2(SO_4)_3$, Vitesse de balayage 1 mV/sec.*

Comme précédemment (figure III-15) les variations du potentiel à circuit ouvert peuvent être attribuées à des différences de forces ioniques et de pH des solutions testées. On peut remarquer qu'en l'absence d'ions Al^{3+} (pH 5,5 et 5,7) un palier de passivité précède l'augmentation abrupte du courant, alors qu'en présence d'ions Al^{3+}, (pH compris entre 4,7 et 3,8) ce palier n'est plus observé. Dans le paragraphe 1.3, le palier de passivité (figure III-3) a été attribué à la présence d'un film de cuprite. Il apparaît donc ici que des valeurs de pH égales et inférieures à 4,7 nuisent à la stabilité de cet oxyde. La figure III-17 montre l'aspect des surfaces de cuivre après tracé des courbes anodiques : la surface est d'autant plus attaquée que la concentration en Al^{3+} est élevée et donc que le pH est acide.

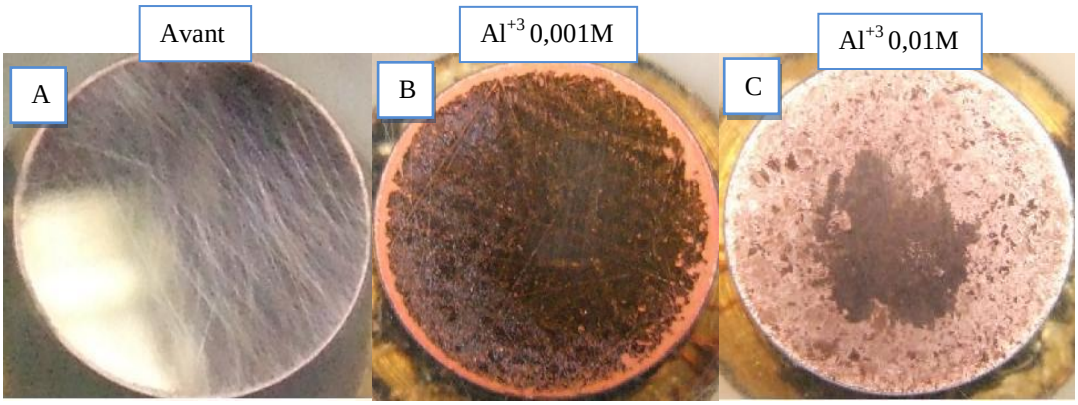


Figure III-17 : *Images de l'électrode du cuivre : A) avant la polarisation anodique ; B) après une polarisation anodique dans une solution aérée du 0,001 M; C) 0,01 M* $Al_2(SO_4)_3$

En résumé la présence d'ions Al^{3+} en solution de sulfate de sodium s'oppose à la formation de cuprite à la surface du cuivre, au potentiel à circuit ouvert. A ce stade de l'étude on ne peut pas affirmer si cet effet est une conséquence de l'acidification de la solution due à l'hydrolyse des ions aluminium, ou si les ions aluminium interviennent directement pour déstabiliser l'oxyde de cuivre. La réponse à cette interrogation sera donnée par la suite en utilisant des solutions acidifiées mais en l'absence d'ions Al^{3+}.

III.4.2.3 Courbes de polarisation cathodique

Pour étudier le comportement cathodique de l'électrode de cuivre, des mesures électrochimiques ont été réalisées dans les mêmes solutions que précédemment. Des investigations supplémentaires sur électrode de platine ont été aussi réalisées dans un but comparatif.

La figure III-18 regroupe les courbes intensité-potentiel dans le domaine cathodique, en milieu aéré et avec différentes concentrations en ions Al^{3+}. La présence de ces cations entraine un déplacement du pic de réduction des oxydes de cuivre vers des potentiels moins cathodiques pour la concentration la plus faible en Al^{3+}, et même la disparition complète du pic pour une concentration égale à 0,01 M (courbe c de la figure III-18). Cette évolution pose à nouveau la question de l'influence du pH, de plus en plus acide, sur la stabilité des oxydes de cuivre. Pour la dernière concentration (0,01 M) on note également un palier de courant à un potentiel voisin de -1,5 V *vs* ESS.

Les valeurs des intensités des courants correspondant aux paliers de diffusion de l'oxygène sont de l'ordre de 20-30 $\mu A.cm^{-2}$. Ces valeurs sont proches de ce qui est généralement

observé [56] pour une électrode statique. En l'absence d'Al^{3+} (courbe a) et pour la concentration de 0,001 M d'Al^{3+} (courbe b), le palier de diffusion de l'oxygène n'apparaît que pour des potentiels plus négatifs que le pic de réduction de l'oxyde, donc sur le cuivre mis à nu. Par contre dans la solution 0,01 M d'Al^{3+} (courbe c) ce palier est observé dans un domaine de potentiel voisin de E_{corr}, ce qui semble indiquer l'absence d'oxyde à la surface du cuivre dans ces conditions. Ainsi l'augmentation de concentration d'ions d'Al^{3+} [de 0 M courbe (a), à 0,001 M courbe (b), à 0,01 M courbe (c)] (entrainant une diminution du pH à 5,7 ; 4,3 et 3,8 respectivement) défavorise la formation d'oxyde de cuivre.

Pour mieux identifier les différentes parties de la courbe de réduction, une électrode de platine a été utilisée en remplacement de l'électrode de cuivre (figure III-19).

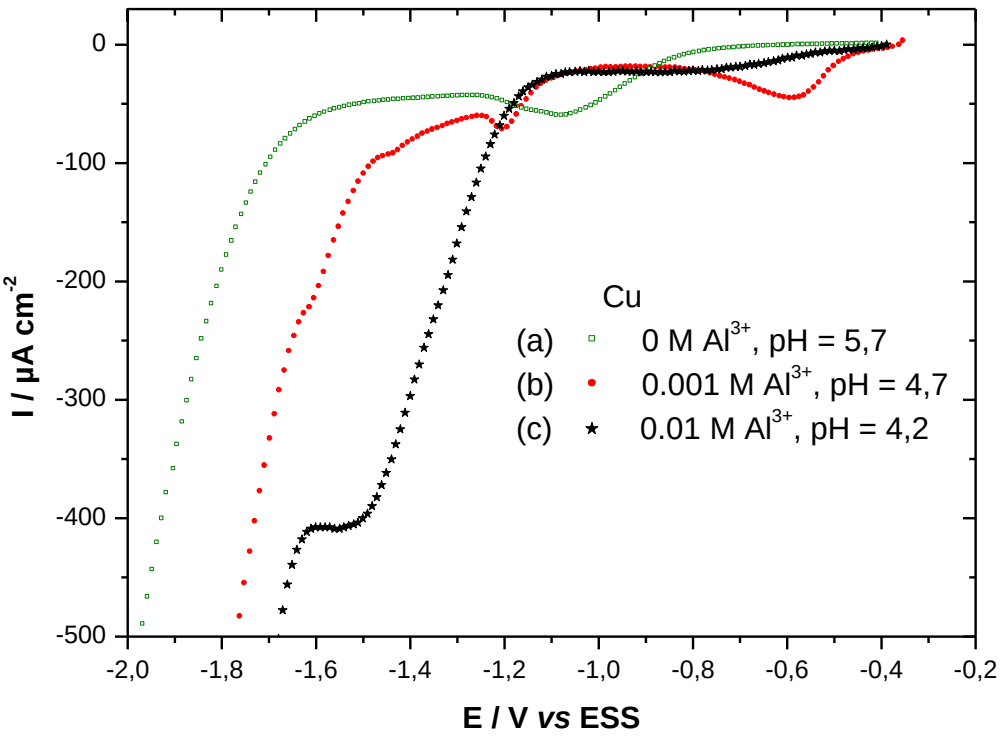


Figure III-18 *: Courbe de polarisation cathodique de l'électrode de cuivre dans une solution 0,01 M en sulfate de sodium aérée : (a) 0 M ; (b) 0,001 M ; (c) 0,01 M en ions Al^{3+}.Vitesse de balayage 1 mV s^{-1}.*

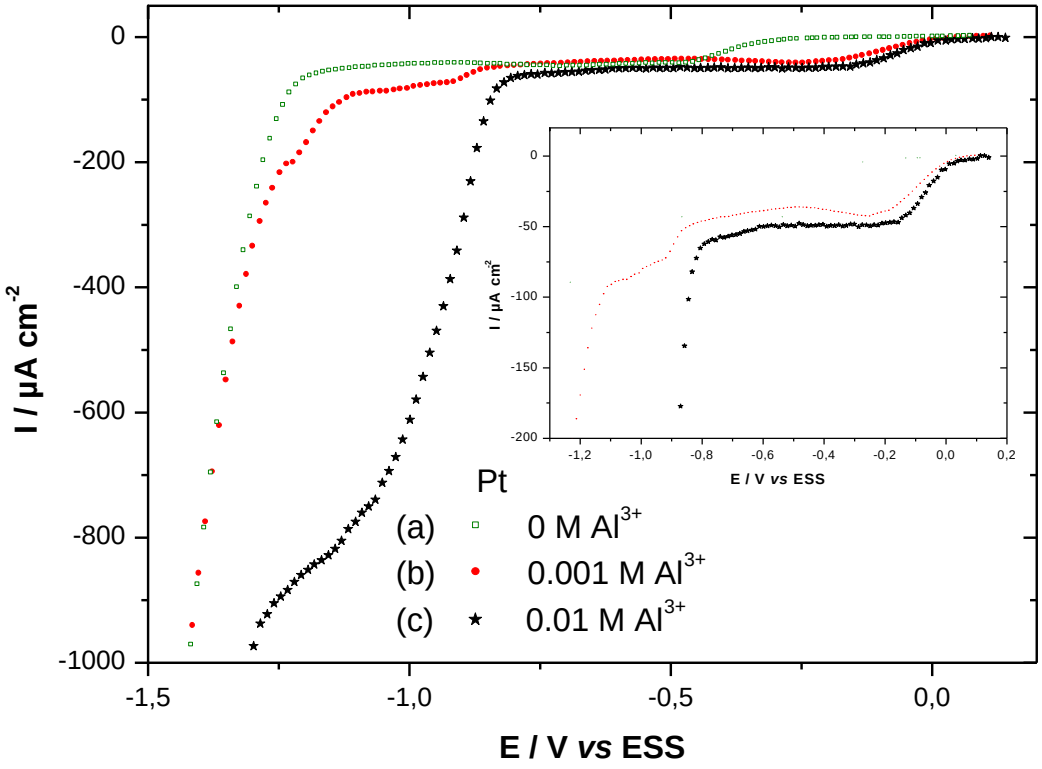


Figure III-19 *: Courbe de polarisation cathodique de l'électrode de platine dans une solution 0,01 M en sulfate de sodium aérée : (a) 0 M ; (b) 0,001 M ; (c) 0,01 M en ions* Al^{3+}*. Vitesse de balayage 1 mV* s^{-1}*.*

En comparaison avec le comportement du cuivre, le palier de diffusion de l'oxygène dissous sur électrode de platine s'étend sur un domaine de potentiel beaucoup plus large, quelle que soit la concentration en ions Al^{3+}. On peut dire que l'amplitude de ce palier ne dépend quasiment pas de la concentration en Al^{3+}. Des paliers supplémentaires (entre -0,9 et -1,2 V *vs* ESS) deviennent visibles lorsque la teneur de ces cations augmente, même s'ils sont plus au moins bien définis comme nous l'avons remarqué sur le cuivre en présence d'ions Al^{3+}. L'origine de ces paliers sera discutée dans la suite en se basant sur les résultats obtenus à l'aide d'une électrode tournante.

III.4.3. Le comportement cathodique d'une électrode tournante de cuivre dans une solution à pH~3, en présence et en absence d'ions Al^{3+}.

Les courbes intensité-potentiel de la figure III-20 permettent de mettre en évidence l'influence de la vitesse de rotation, la présence de l'oxygène dissous et la présence de 0,1 M en Al^{3+} à pH égal à 3. Pour faire les mesures dans des conditions stationnaires, les valeurs d'intensité de courant sont enregistrées après une polarisation de 3 minutes avec des pas de 100 mV. Cette technique permet de réduire les oxydes déposés sur la surface de l'électrode avant la mesure. L'intensité de courant du palier de diffusion augmente lorsque le régime hydrodynamique devient plus fort (comparaison des courbes 4 et 6 de la figure III-20).

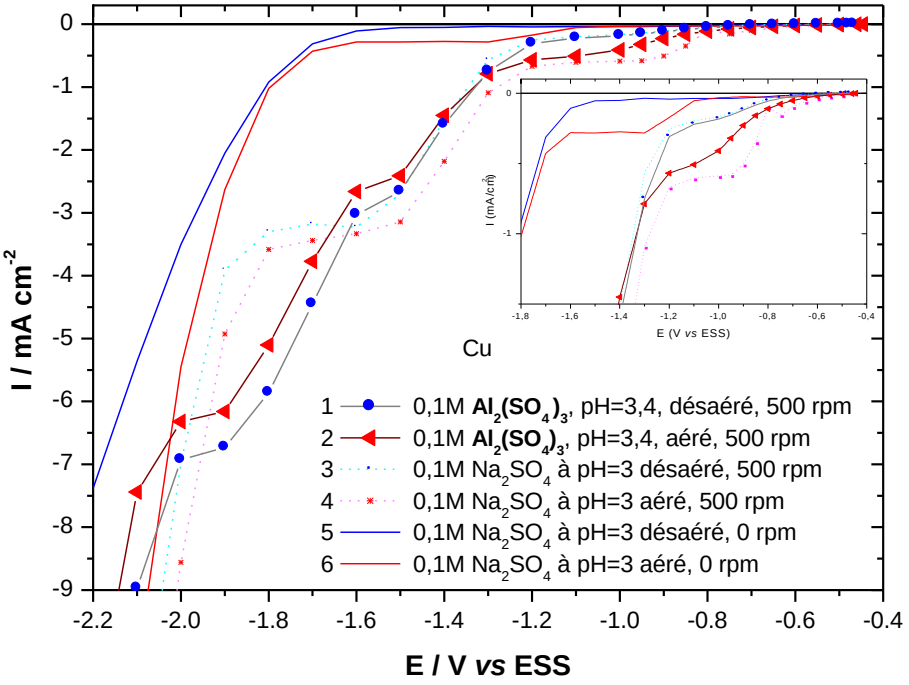


Figure III-20 *: Courbe de polarisation cathodique en état stationnaire* du cuivre dans une solution :*
de 0,1 M $Al_2(SO_4)_3$ à pH=3,4 avec une rotation 500 tours/min : (1) désaérée (2) aérée ;
de 0,1 M Na_2SO_4 à pH=3 avec une rotation de 500 tours/min : (3) désaérée (4) aérée ;
de 0,1 M Na_2SO_4 à pH=3 sans rotation : (5) désaérée (6) aérée,
**état stationnaire : arrêts 3 min chaque 100 mV,*

Lorsque l'électrode de Cu est remplacée par une électrode de Pt la même allure de courbe est observée dans chacune des solutions (figure III-21). Cette observation montre que les

réactions électrochimiques se déroulent à l'interface métal électrolyte indépendamment de la nature du métal étudié.

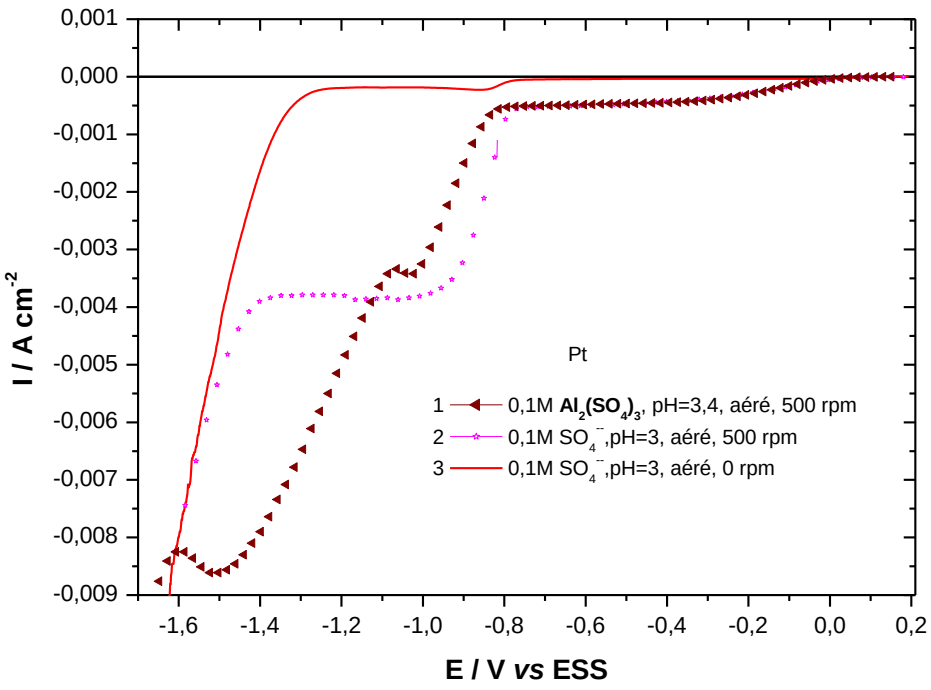


Figure III-21 *: Courbe de polarisation cathodique du platine dans une solution aérée contenant :*

1) 0,1 M $Al_2(SO_4)_3$ à pH=3,4 avec une rotation 500 tours/min,

2) 0,1 M Na_2SO_4 à pH=3 avec une rotation de 500 tours/min,

3) 0,1 M Na_2SO_4 à pH=3 sans rotation,

Vitesse de balayage 1 mV s^{-1}.

Sur la figure III-20, pour les deux milieux acides de pH 3 et 3,4, un deuxième palier apparaît vers -1,5 V lorsque l'électrode de cuivre est en rotation (courbes 1, 2, 3, 4). Ce second palier est attribué à la réaction de réduction des ions H^+. Un autre palier apparaît vers des potentiels plus cathodiques (- 1,9 V *vs* ESS) mais comme il est faiblement répétable d'une expérience à l'autre, il ne sera pas discuté. A ce stade de l'expérience un dépôt blanc, volumineux et gélatineux d'hydroxyde d'aluminium se forme à la surface de l'électrode de cuivre, et il est probable que ce dépôt bloque partiellement la surface de manière non reproductible.

III.4.4. Influence de la vitesse de rotation de l'électrode de cuivre dans des solutions contenant des cations d'aluminium

Afin d'étudier l'influence de la présence de cations d'aluminium sur la réduction d'oxygène à la surface d'une électrode de cuivre, nous avons fait varier la vitesse de rotation de l'électrode de cuivre et analysé l'effet de cette variation sur le courant de plateau de réduction de l'oxygène dissous (entre -1 et -1,3 V *vs* ESS d'après la figure III-20). Ces expériences ont été menées dans trois milieux différents : d'abord en milieu Na_2SO_4 0,1 M (pH 5,7) ensuite en milieu $Al_2(SO_4)_3$ 0,1 M (pH 3,4) et enfin en milieu Na_2SO_4 0,1 M (pH ajusté à 3,4) (figure III-22).

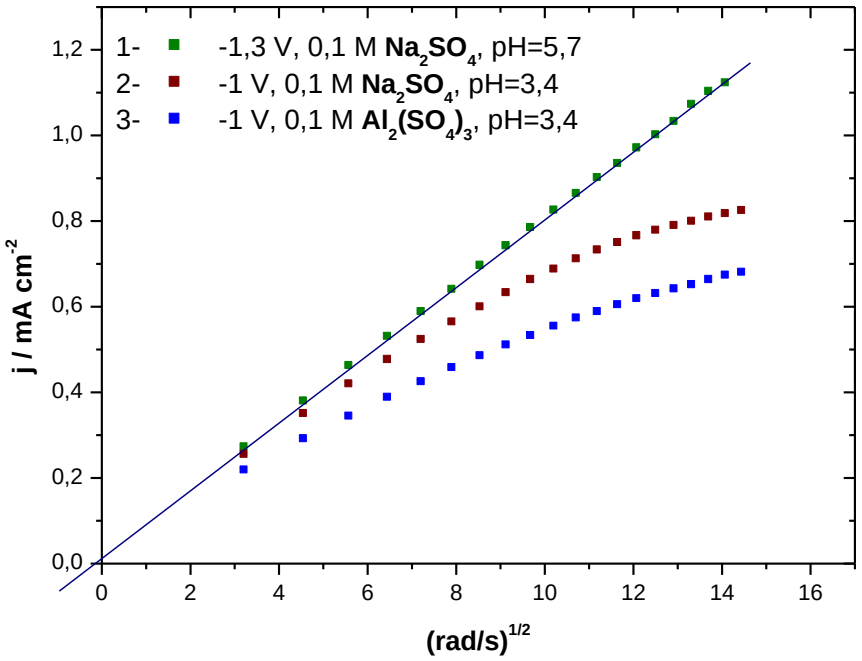


Figure III-22 : *Effet de la vitesse de rotation sur le courant de réduction d'oxygène à :*
(1) E=-1,3V vs ESS dans Na_2SO_4 (0,1 M) à pH=5,7
(2) E=-1 V vs ESS dans Na_2SO_4 (0,1 M) à pH=3,4 ajusté
(3) E=-1 V vs ESS en présence d'Al^{+3} (0,1 M) à pH=3,4,

Dans le cas du milieu Na_2SO_4 (pH 5,7) (figure III-22-(1)), la représentation de la densité du courant limite de diffusion, mesurée à -1,3 V *vs* ESS, en fonction de la racine carré de la vitesse de rotation est linéaire et la droite passe par l'origine conformément à une loi de

Levich (équation III-12). La valeur de la pente (0,078 mA $s^{1/2}$ $rad^{-1/2}$ cm^{-2}), se révèle être en bon accord avec les résultats de Vukmirovic et *al*. [56] ainsi que ceux d'Anastasijevic et *al*. [55] qui ont obtenu une pente de $78{,}1*10^{-6}$ A $s^{1/2}$ $rad^{-1/2}$ cm^{-2}, dans le cas où la réduction de l'oxygène se déroule selon un mécanisme à 4 électrons (n = 4).

La linéarité et le passage par l'origine de la représentation de **Levich** indiquent un processus contrôlé uniquement par le transport de matière.

$$j = 0.62\, n\, F\, D^{2/3} \Omega^{1/2}\, \nu^{-1/6}\, C_0 \qquad \text{(Équation III-12)}$$

Dans cette équation, j est exprimé en A cm^{-2}, Ω est la vitesse de rotation (en rad s^{-1}), ν est la viscosité cinématique du milieu (en cm^2 s^{-1}) et C_0 est la concentration au sein de la solution de l'espèce électroactive qui dans le cas présent est l'oxygène dissous (en mol cm^{-3}).

A partir de la loi de **Levich** (équation III-12) on obtient le coefficient de diffusion D selon le calcul suivant :

La pente est $J_L / \Omega^{1/2} = 78{,}3{,}10^{-6} = 0{,}62 * 4 * 96500*D^{2/3} * (1{,}01*10^{-2})^{-1/6} * (2{,}25*10^{-7})$ [54]

Le calcul donne pour D une valeur de $1{,}8.10^{-5}$ cm^2s^{-1}, valeur en accord avec la valeur théorique de 2.10^{-5} cm^2 s^{-1}.

Dans les deux milieux de pH acide, en absence ou en présence de cations Al^{3+}, le plateau de réduction de l'oxygène dissous est déplacé vers des potentiels plus anodiques. La mesure du courant de palier a de ce fait été effectuée à -1,0 V *vs* ESS (voir figure III-20). Le tracé de j en fonction de $\Omega^{1/2}$ sur la figure III-22 montre dans ce cas que la variation n'est linéaire que pour les vitesses de rotation les plus faibles.

En représentant $j^{-1} = f(\Omega^{-1/2})$, connu sous le nom de représentation de **Koutecky-Levich** et donnée à la figure III-23-3, nous trouvons une relation linéaire entre j^{-1} et $\Omega^{-1/2}$. L'expression de la densité de courant de la réduction de l'oxygène pourrait alors s'écrire sous la forme suivante (**Koutecky-Levich**):

$$\frac{1}{j_{O2}} = \frac{1}{j_0} + \frac{1}{j_{\lim}} \qquad \text{(Équation III-13)}$$

Dans cette équation $j_{\lim}$ correspond au courant de **Levich** et j_0 correspond à l'ordonnée à l'origine obtenue pour $\Omega^{-1/2} = 0$.

Dans la littérature il a été montré qu'une ordonnée à l'origine non nulle sur la représentation de KL (j_o^{-1}) pouvait traduire l'existence d'un courant cinétique et / ou d'un processus diffusionnel à travers une couche poreuse [78] et / ou d'une réaction sur une surface partiellement bloquée [79].

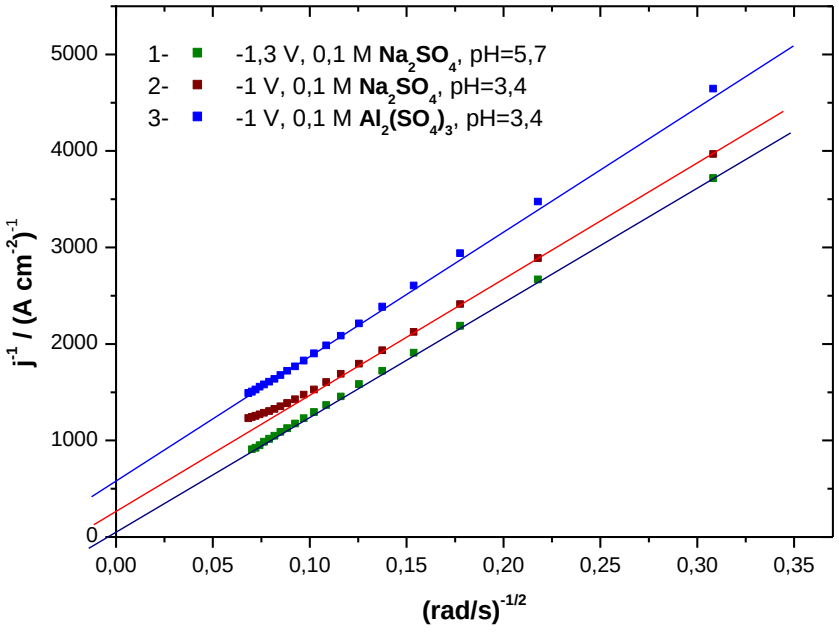


Figure III-23 : *Effet de la vitesse de rotation sur le courant de réduction de l'oxygène dissous (**Koutecky-Levich**) à :*
(1) E=-1,3 V vs ESS dans Na_2SO_4 (0,1 M) à pH=5,7,
(2) E=-1 V vs ESS dans Na_2SO_4 (0,1 M) à pH=3,4 ajusté,
(3) E=-1 V vs ESS en présence d'Al^{+3} (0,1 M) à pH=3,4.

Vukmirovic et *al.* [56] ont étudié la réduction de l'oxygène dissous en milieu Na_2SO_4 0,1 M sur une électrode à disque tournant en cuivre pour différents pH compris entre 1 et 14. Deux balayages en potentiels ont été effectués pour chaque expérience d'une part dans le sens anodique et d'autre part dans le sens cathodique. Lorsque le balayage est effectué depuis le domaine cathodique vers les valeurs les plus anodiques, le cuivre se trouve à l'état métallique et dans ce cas seulement, le courant de la réduction de l'oxygène sur cuivre est purement

diffusionel et la pente de la droite de **Levich** conserve une valeur constante quel que soit le pH du milieu. Si on compare les paliers de réduction de l'oxygène à un pH voisin de 3,4 en présence et en absence d'ions aluminium, on constate que le courant est plus faible en présence d'Al^{3+}. Dans ce cas, le pH interfacial basique favorise la formation d'hydroxyde d'aluminium selon l'équation de la réaction (III-14). L'hydroxyde est alors susceptible de bloquer une partie de la surface du cuivre pour la réduction de l'oxygène et ceci pourrait expliquer l'ordonnée non nulle à l'origine en représentation de **Koutecky-Levich**.

$$Al^{3+} + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_3 \qquad \text{(Équation III-14)}$$

Cette hypothèse est confortée par les images MEB (figure III-24) qui montrent la présence de granulés d'hydroxyde d'aluminium à la surface d'une électrode de cuivre à laquelle on a appliqué un potentiel de -0,75 V ou – 1 V *vs* ESS pendant 20 heures en présence d'ions Al^{3+} en milieu Na_2SO_4.

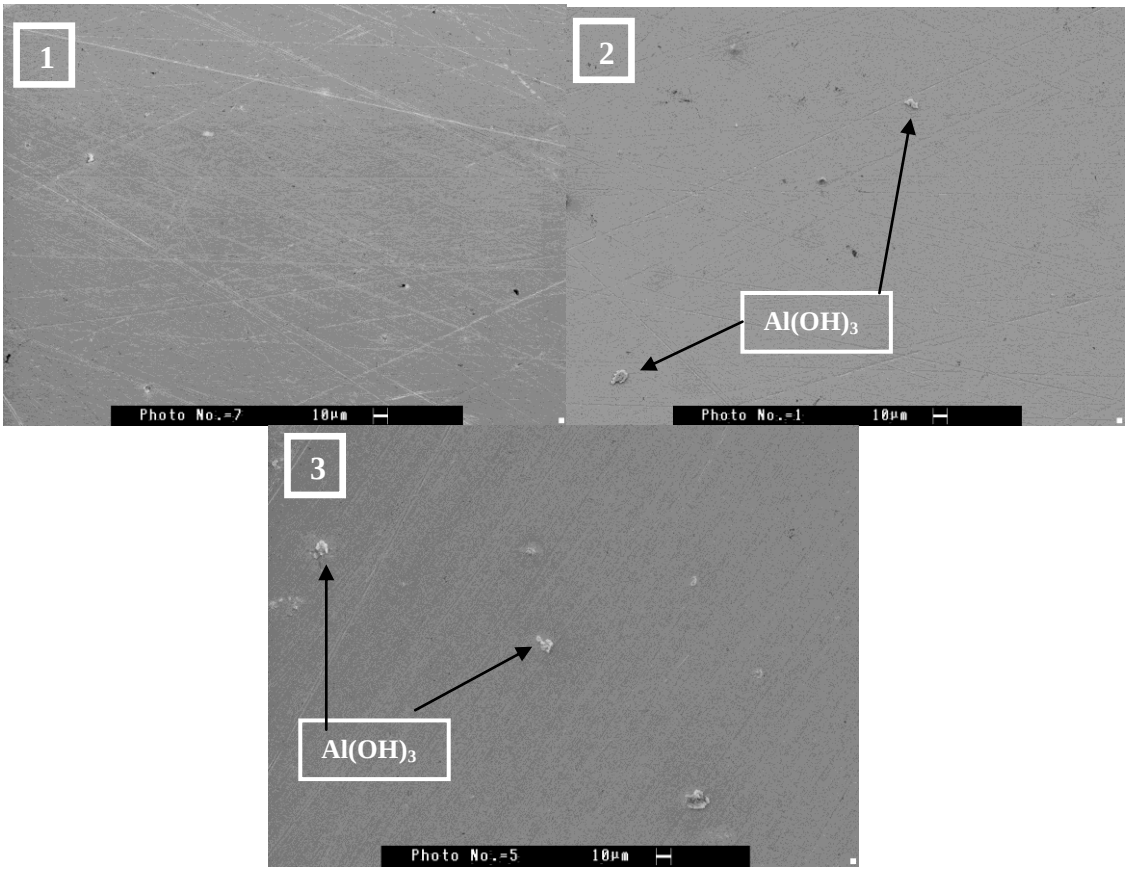


Figure III-24 *: Image MEB de la surface de cuivre après application des potentiels suivants 1) -0,61 V vs ESS, 2) -0,75 V vs ESS, 3) -1 V vs ESS, pendant 20h dans une solution contenant 0,1 M* Al^{+3}.

III.5. Conclusion

Dans ce chapitre, les comportements du cuivre pur et de l'aluminium pur ont été étudiés dans un grand volume d'électrolyte afin de disposer d'états de référence pour l'étude en film mince d'électrolyte. Les compositions d'électrolyte attendues dans le milieu confiné ont été reproduites en plein bain, à savoir un électrolyte dépourvu d'oxygène dissous, ainsi que la présence d'une quantité importante de cations en solution. Les principaux résultats à retenir pour la suite de l'étude en couche mince sont les suivants :

- L'addition de cations Cu^{2+} en solution au contact d'une électrode d'aluminium, entraîne le dépôt spontané de cuivre à la surface d'aluminium, au potentiel à circuit ouvert.
- L'addition de cations Al^{3+} en solution au contact d'une électrode de cuivre, ne modifie pas de manière significative le comportement anodique du cuivre. Par contre le comportement cathodique est fortement influencé par la présence des ions Al^{3+}. En effet ces cations acidifient le milieu d'étude ce qui déstabilise les oxydes de cuivre formés préalablement à l'air ou en en solution. Lorsque la concentration d'ions Al^{3+} est proche de la saturation, et que le pH de la solution est compris entre 3 et 4, un deuxième palier diffusionnel, en plus de celui de l'oxygène dissous, apparaît sur les courbes cathodiques traduisant le contrôle diffusionnel de la réduction du proton dans ce domaine de pH.
- Ces résultats obtenus en plein bain vont nous permettre de mieux comprendre les comportements du cuivre et de l'aluminium couplés, en situation de confinement.

IV. Chapitre : Mise en Evidence de l'Influence du Confinement d'Electrolyte sur la Corrosion de l'Alliage 2024.

Pour former la structure de l'avion il faut assembler des tôles d'alliage entre elles, et cela se fait généralement avec des rivets solides (figure IV-1).

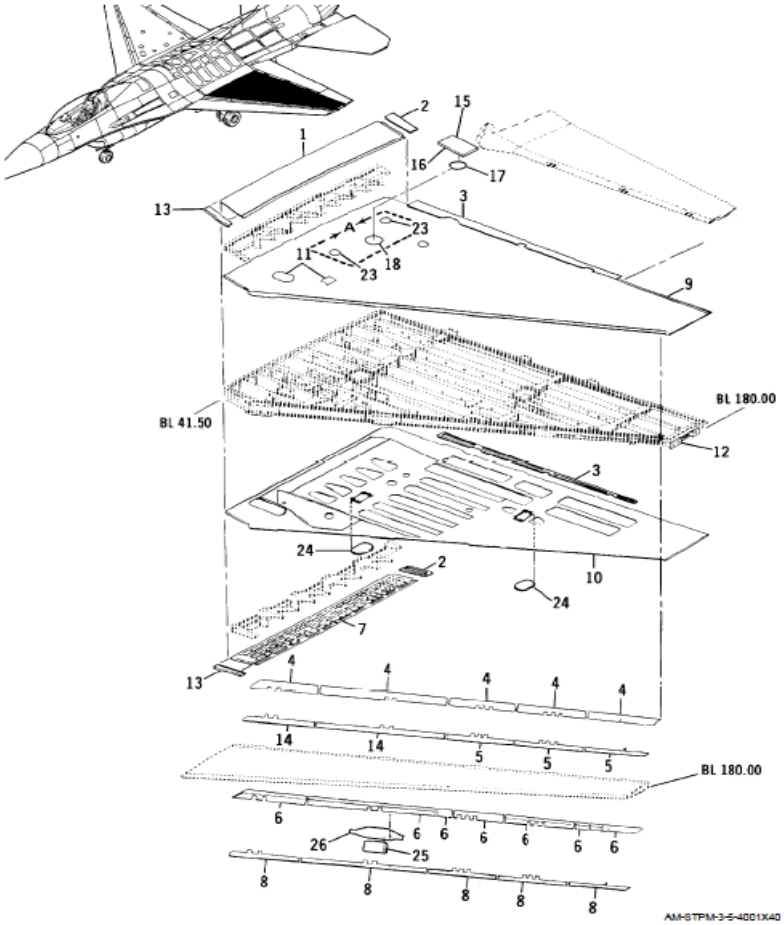


Figure IV-1. *Schéma montrant l'attachement des feuilles composant une aile d'avion en utilisant des rivets.*

Lorsque la nature du rivet est différente de celle de la tôle, on assiste à un phénomène de couplage galvanique, maintenant bien compris. Par exemple, dans le cas où les rivets sont en acier et les tôles en alliage d'aluminium (2024, 7075), on peut observer une progression de la corrosion dans l'alliage d'aluminium conformément au schéma de la figure IV-2.

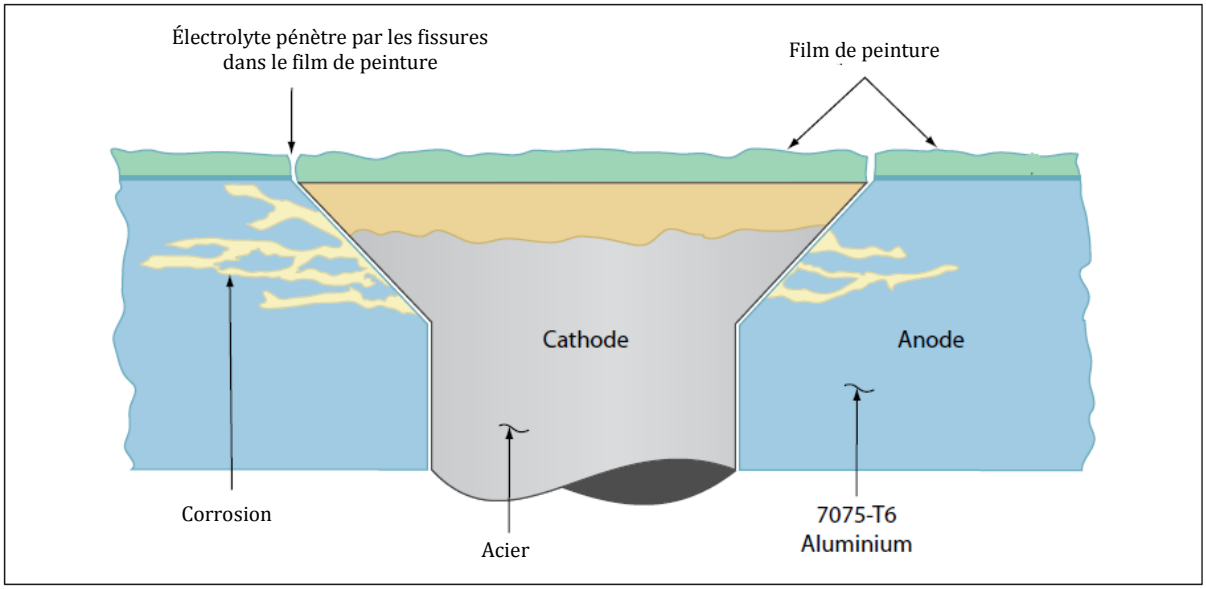


***Figure IV-2**. Schéma montrant la corrosion dans une coupe verticale d'une partie d'aile d'avion fabriquée en alliage 7075 en présence d'un rivet d'acier* [80].

Afin d'éviter la corrosion galvanique, d'autres types de rivets (rivets 20470, 20426…….) ont été utilisés avec une composition proche de celle de l'alliage et donc avec des potentiels de corrosion similaires. Mais même dans cette situation, le problème de la corrosion autour des rivets continuait à se manifester (figure IV-3).

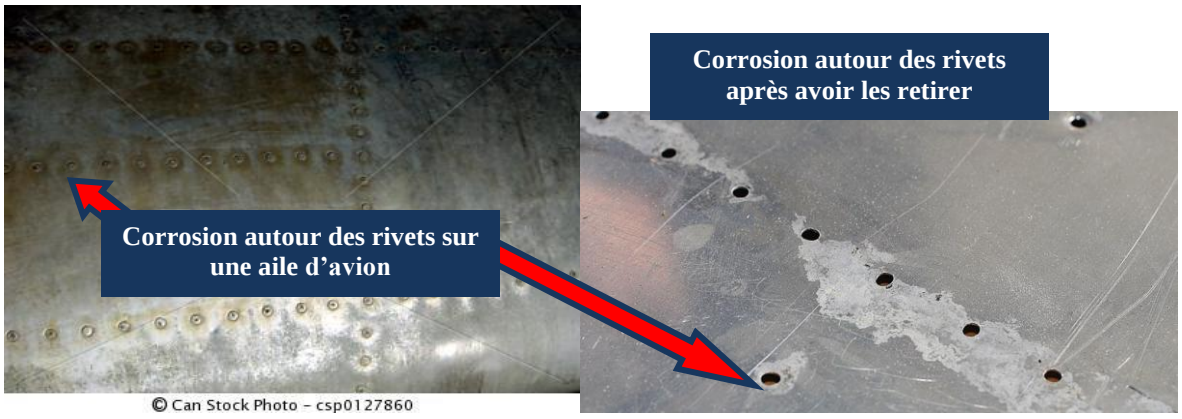
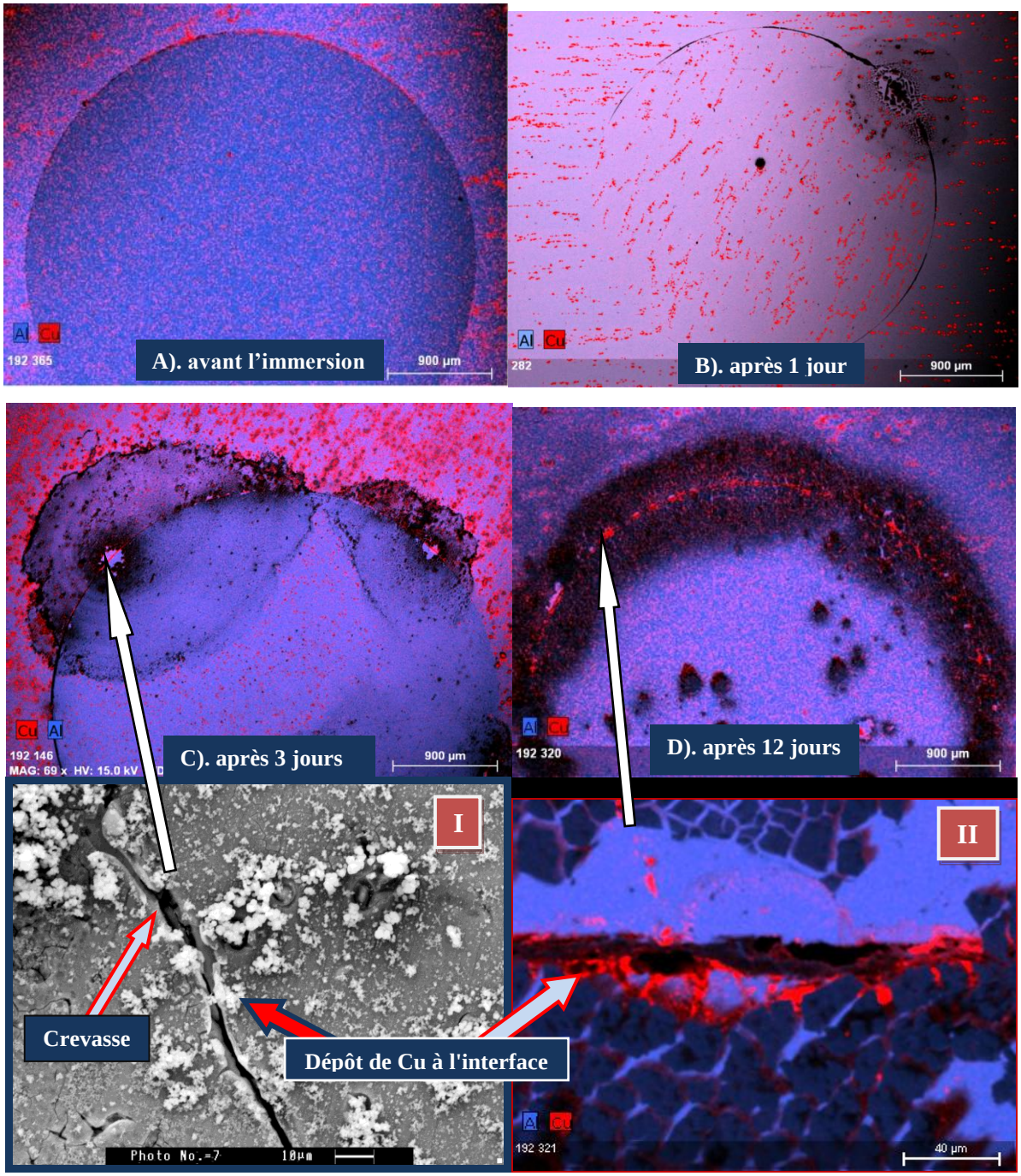


***Figure IV-3**. Observation de corrosion autour des rivets sur des ailes d'avion* [80, 81].

IV.1. Assemblage d'un alliage de 2024 avec un rivet de 20470 AD :

Le rivet a été introduit en force dans une tôle d'alliage en prévoyant des zones avec des interfaces jointives et non jointives (crevasse) d'une épaisseur de quelques µm entre elles (Chapitre II, figure II-6). Après une immersion dans une solution de 0,1 M Na_2SO_4 pendant 1, 3 et 12 jours, les interfaces ont été analysées en utilisant la microscopie MEB, ainsi que l'analyse EDX qui permet d'effectuer des cartographies de la répartition des éléments à la surface (figure IV-4). Lorsque les zones sont bien jointives, aucune manifestation de corrosion n'est observable à l'œil nu. Par contre près des zones non-jointives la corrosion se manifeste après quelques jours au niveau ou à proximité des interstices entre les tôles.

Les cartographies des zones non jointives sont représentées à la figure IV-4. On peut remarquer ainsi l'évolution de la corrosion en fonction de temps, avant l'immersion (figure IV-4-A) et après 1, 3, et 12 jours d'immersion (figures IV-4-B, C et D respectivement). L'analyse EDX nous indique que le cuivre passe d'environ **4** % en masse dans l'alliage 2024 avant immersion, à environ **9** % et 5**0** % après 3 et 12 jours respectivement.



Zone	Al wt.%	Cu wt.%	S wt.%	O wt.%
Alliage 2024	94,20	4,04	-	3,98
Rivet 20470	92,23	0,68	-	2,3
Dépôt à l'interface	41,80	**8,92**	7,40	41,88

Zone	Al wt.%	Cu wt.%	S wt.%	O wt.%
Alliage 2024	94,20	4,04	-	3,98
Rivet 20470	92,23	0,68	-	2,3
Dépôt à l'interface	14,71	**49,83**	7,26	9,85

Figure IV-4 *: Cartographie d'assemblage entre un alliage 2024 et un rivet 20470, A)- avant l'immersion, B)- après une immersion de 1 jour, C) 3 jours, D) 12 jours dans une solution de 0,1 M Na_2SO_4, I) et II)- cartographie et image de MEB de la zone indiquée par la flèche (Cu est en rouge et Al en bleu).*

IV.2. Assemblage d'un alliage de 7075 avec un rivet de 20426 E :

On a travaillé avec un autre type de l'alliage (l'alliage 7075) contenant moins de cuivre 0,4 % en masse, en le combinant avec un rivet 20426 E, le même phénomène de corrosion a été observé (figure IV-5).

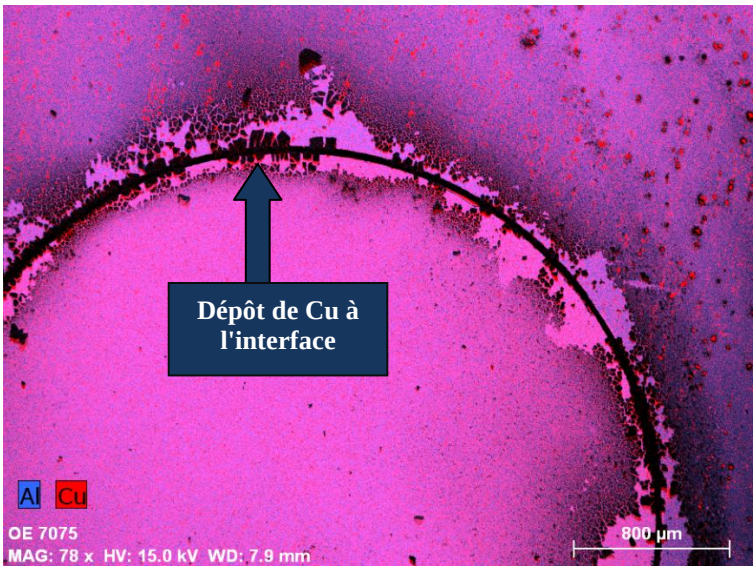


Figure IV-5 *: Cartographie d'un assemblage entre un alliage 7075 et un rivet de 20426 E après une immersion de 3 jours dans une solution de 0,1 M* Na_2SO_4*, (Cu est en rouge et Al en bleu).*

Comportement électrochimique des alliages 2024 et 7075 et des rivets 20426 et 20470.

Les figures IV-6 et 7 nous présentent l'évolution du potentiel de corrosion à circuit ouvert des alliages (2024 et 7075) et des rivets (20470 et 20426) respectivement, en comparaison avec celui de l'aluminium pur et du cuivre pur. La différence entre le potentiel des alliages (2024 et 7075) et celui des rivets (20470et 20426) est dans tous les cas de l'ordre de 50 mV après 54 heures d'immersion. On peut remarquer que cette différence n'atteint pas la valeur minimale de 100 mV qui est généralement admise pour réaliser un vrai couplage galvanique entre les deux composés. On peut donc penser *a priori*, que la corrosion observée ne peut pas être due au couplage galvanique entre l'alliage et son rivet. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons réalisé le même type d'assemblage, mais cette fois-ci avec deux matériaux ayant exactement la même composition : une tôle en 2024 et un rivet en 2024.

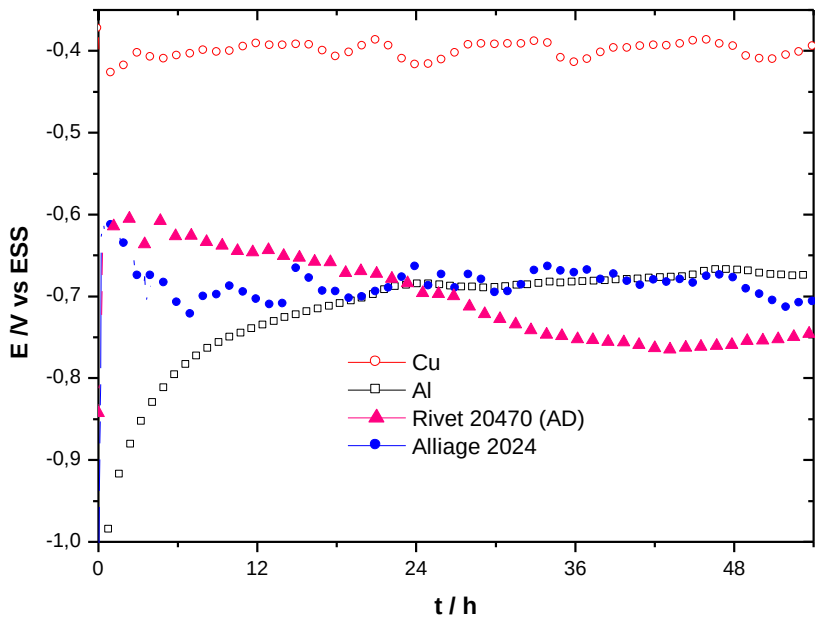


***Figure IV-6**. Comparaison entre les potentiels de corrosion des métaux purs Al et Cu, de l'alliage 2024 et du rivet en 20470, dans une solution de 0,1 M Na_2SO_4.*

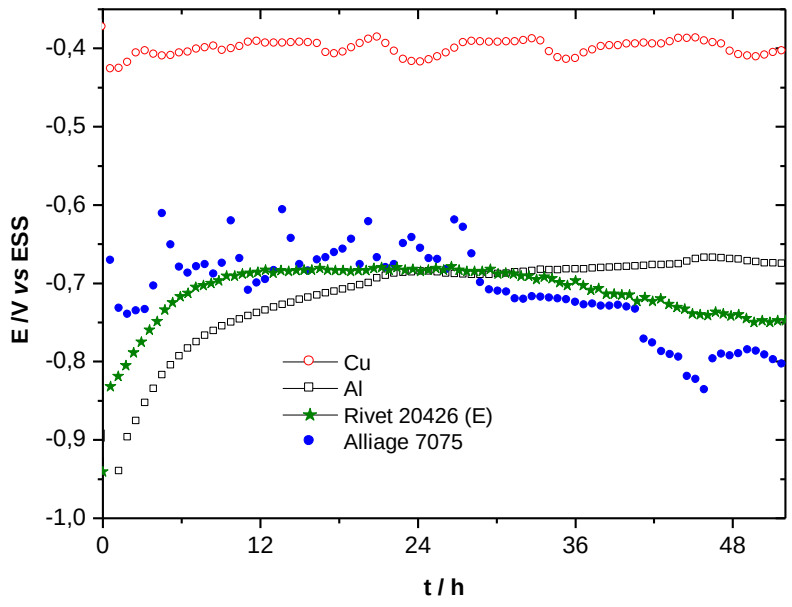


***Figure IV-7**. Comparaison entre les potentiels de corrosion des métaux purs Al et Cu, de l'alliage 7075 et du rivet en 20426, dans une solution de 0,1 M Na_2SO_4.*

IV.3. Assemblage d'un alliage de 2024 avec un rivet de 2024

La figure IV-8 montre l'évolution de l'interface entre une tôle et un rivet, tous les deux en alliage 2024, avant immersion et après 12 jours d'immersion dans une solution de Na_2SO_4. Avant immersion, la cartographie montre une répartition assez régulière du cuivre dans la matrice d'aluminium qui correspond vraisemblablement à la répartition des particules intermétalliques (IMP) présents dans l'alliage 2024. Après 12 jours d'immersion, d'immersion (figure IV-8-B), des produits de corrosion apparaissent clairement à l'interface entre la tôle et le rivet, et l'enrichissement en cuivre autour de la crevasse est bien mis en évidence. Le phénomène observé ici est donc tout à fait similaire à celui observé pour les assemblages des figures IV-4 et IV-5.

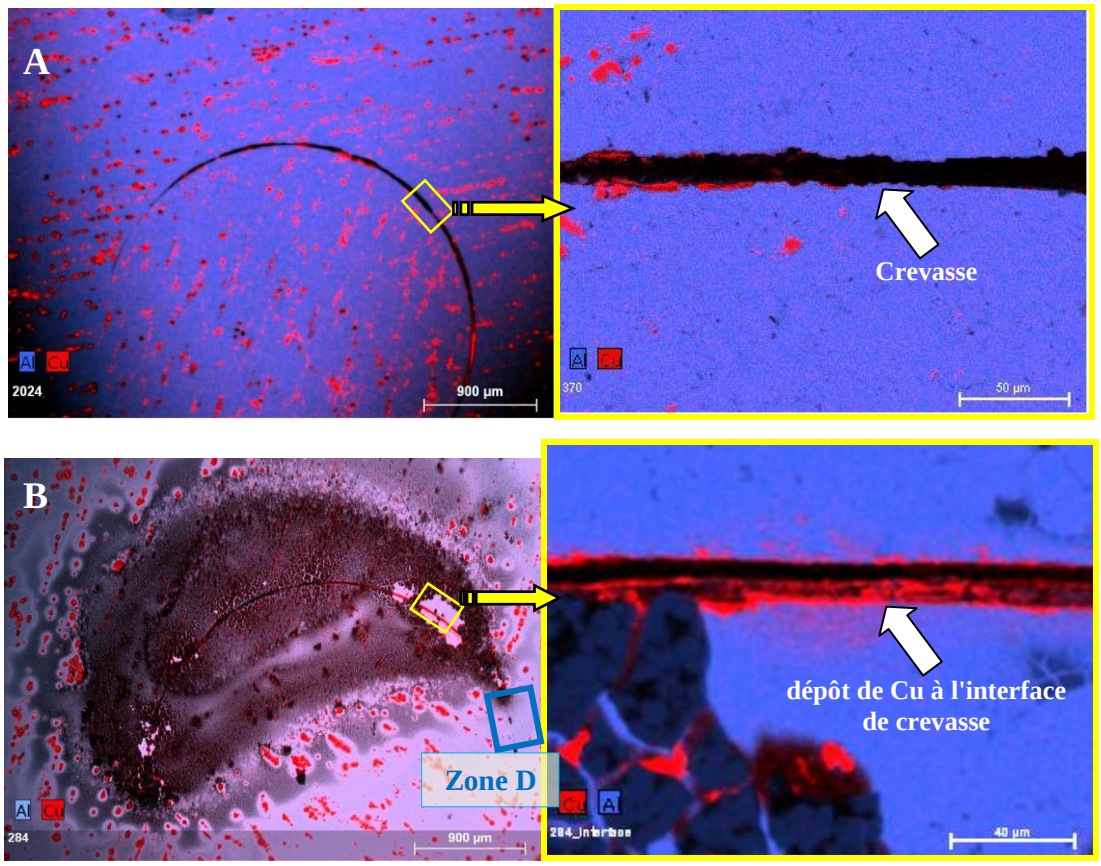


***Figure IV-8**. Cartographie d'un assemblage entre une tôle de 2024 et un rivet 2024, A)-avant, B) – après 12 jours d'immersion dans une solution 0,1 M Na_2SO_4, avec l'élargissement de la zone à droite (Cu est en rouge, Al en bleu).*

Ces expériences qualitatives montrent clairement que la corrosion observée dans les deux types d'assemblages doit être corrélée à la présence d'une **zone confinée** entre la tôle et le rivet et non à un couplage galvanique.

Un autre point intéressant dans la figure IV-8-B (zone D), nous indique que lorsque l'alliage et le rivet sont bien jointifs on n'observe pas de corrosion. Ce résultat nous confirme que ce type de corrosion ne peut pas être obtenu en absence de milieu confiné.

IV.4. Conclusion

Nos résultats montrent que la corrosion observée entre les rivets et l'aile d'avion est due à la présence d'une zone confinée et non pas à un couplage galvanique. Cette conclusion est opposée à celle retenue par les industries aéronautiques pour qui cette corrosion vient du couplage galvanique.

Pour palier ce soit disant couplage galvanique, en milieu industriel, les rivets sont placés avec des joints isolants. Lorsque ces joints sont endommagés il se forme une crevasse entre le rivet et la tôle et donc une corrosion importante.

V. Chapitre : Etude du Couplage Al-Cu dans un Film Mince d'Electrolyte.

Dissolution du cuivre dans un assemblage Al - Cu
Influence des variations locales de pH

Résumé.

Le point de départ de cette étude est la mise en évidence du phénomène de dissolution et re-déposition de cuivre au niveau de la jointure entre une tôle d'alliage d'aluminium 2024 et un rivet de même composition, lorsqu'une zone de confinement d'électrolyte existe entre les deux structures. Pour la réalisation d'une zone de confinement de dimensions bien maîtrisées, une cellule électrochimique à couche mince, a été adaptée de manière à permettre l'emprisonnement d'un électrolyte de très faible épaisseur entre une électrode de cuivre pur et une électrode d'aluminium pur. La plupart des résultats décrits ici ont été obtenus avec des épaisseurs d'électrolyte de 100 et de 150 µm, entre les deux métaux. Les parois latérales des électrodes métalliques restent au contact de la solution de plein bain. Les principaux résultats sont les suivants :

- A l'instant initial où la zone occluse est formée, la solution est saturée en air. Mais au fur et à mesure que l'oxygène dissous est consommé par la réaction cathodique, le milieu confiné s'appauvrit en oxygène et tend vers un milieu désaéré. La cinétique d'appauvrissement en oxygène pour différentes épaisseurs d'électrolyte a ainsi été suivie entre une surface en acier inoxydable et une surface inerte.
- Après 5 jours de couplage en présence d'un film d'électrolyte de 150 µm d'épaisseur, un dépôt de cuivre est observé à la surface de l'électrode d'Al à la périphérie de la couche mince. L'essai a été répété à différents potentiels cathodiques imposés, entre -0,6V et -1,1V *vs* ESS, et le phénomène se reproduit dans les différents cas (on trouve le cuivre soit en solution et soit sous forme de dépôt métallique).
- La présence dans la couche mince d'un abondant dépôt d'hydroxyde d'aluminium après 5 jours prouve que la saturation a été atteinte dans le milieu confiné. La précipitation d'hydroxyde d'aluminium s'accompagne inévitablement d'une acidification du milieu et les concentrations en Al^{3+} déterminées à partir du courant galvanique permettent d'estimer le pH dans la couche mince à une valeur de l'ordre de 3 (valeur confirmée par la mesure).
- L'oxyde de cuivre (I) présent initialement à la surface du cuivre est susceptible de se former ou se reformer à l'extérieur de la zone confinée, sur les bords de l'électrode de

cuivre en contact avec le plein bain. Comme cet oxyde peut subir une dissolution à cause de l'abaissement du pH, des essais ont également été réalisés en remplaçant l'électrode de cuivre par une électrode pré-oxydée électrochimiquement. Il apparaît clairement dans ces conditions qu'un abondant dépôt de cuivre se forme sur l'électrode positionnée en face de l'électrode de cuivre oxydé, et ce pour les différentes valeurs de potentiel appliqué.

- Un mécanisme a donc été suggéré, impliquant une acidification locale dans la couche mince, due à la dissolution d'aluminium, et une dissolution sélective de l'oxyde cuivreux présent à l'instant initial à la surface du cuivre. L'oxyde cuivreux est reconstitué en dehors de la crevasse lorsque la réduction de l'oxygène maintient une interface basique sur les bords de l'électrode de cuivre. Un gradient de pH est donc attendu entre le cœur de la zone occluse qui est acide et le bord de cette zone qui est basique, de manière similaire à ce qu'on observe dans une crevasse. Sous l'effet de la diffusion des protons vers l'extérieur de la zone occluse l'oxyde de cuivre (I) formé à la périphérie se dissout soit sous l'effet du pH acide, soit sous l'effet conjoint du pH acide et du potentiel appliqué.

Ce chapitre contient trois parties :

La 1ère partie a fait l'objet d'un article à paraître dans le journal « Surface and Interface Analysis », il met en évidence le dépôt de cuivre à la surface de l'aluminium après couplage entre le cuivre et l'aluminium dans un film mince d'électrolyte.

La 2ème partie est consacrée aux mesures de pH dans la couche mince formée entre le cuivre et l'aluminium couplés électriquement.

Dans la 3ème partie on étudie l'influence du potentiel appliquée sur la dissolution du cuivre dans les même conditions de couplage que ci-dessus.

V.1. Incongruent Dissolution of Copper in an Al-Cu assembling

Influence of local pH changes

S. Joma[a,b], M. Sancy[a,b,c], E.M.M. Sutter[a,b*],
T.T.M.Tran[a,b], B. Tribollet[a,b]

[a]CNRS, UPR15, Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques,
[b]UPMC University Paris 06, Paris, France
[c]Academia Politécnica *Aeronáutica*, Fuerza Aérea de Chile, Santiago, Chile

V.1.1. Abstract:

The aim of this work is to show that the presence of a crevice between copper and aluminium and the differential pH values inside and outside the crevice can induce copper dissolution and replanting. This was first observed on an assembly between an AA2024 aluminium sheet and a rivet of same composition. The conditions encountered in a crevice were then obtained using a thin-layer electrochemical cell, in which a thin electrolyte layer of 150 μm was trapped between a pure copper and a pure aluminium electrode. A mechanism is suggested involving local acidification in the crevice, due to Al dissolution, pH increase towards the crevice opening and selective dissolution of cuprous oxide at the mouth. Cuprous oxide formation is replenished outside the crevice were oxygen reduction maintains an alkaline interface.

Keywords: Al-Cu alloys, thin-layer cell, galvanic coupling

V.1.2. Introduction

Many corrosion phenomena take place within restricted volumes of electrolyte, for instance in crevices, in pits or in interstices between two sheets of metal. In such small volumes of electrolyte, the corrosion behaviour is different from that observed in bulk solutions, due to local build-up of corrosion products, or depletion of some reactants induced by the specificity of mass transport in confined aqueous environments [1-4]. In the case of aluminium alloys such as Al-Cu alloys, the heterogeneous microstructure renders it susceptible to localized forms of corrosion. Many studies have been devoted to the initiation of pitting corrosion and it has been shown that isolated intermetallic particles (IMP) are often the initiation sites for corrosion, due to galvanic coupling between the IMP and the surrounding aluminium rich matrix [5]. The variety of particles that may appear in AA 2024 alloy is vast and the role that either isolated IMP or clusters of IMP play in the initiation or propagation of localized corrosion has been well discussed in several papers [5-16] and is not the purpose of this work. Furthermore a widely discussed aspect of corrosion in Al-Cu alloys is the formation of trenches (or grooves) at the interface between the matrix and some of the IMP. Simultaneously to trench formation, rings of redeposited copper around these particles have often been observed [8, 17-19] and several mechanisms have been discussed for the enrichment of the surface in copper. For instance it was shown that de-alloying of the S-phase generates copper with nanoporous structure, from which copper particles may be mechanically detached, then oxidized in solution and plated back onto the surface of the alloy. According to [9], copper redistribution may also occur from the Al solid solution [4]. This clearly proves that trenching and copper replating may have different causes. Models have been suggested in a few recent papers [20, 21] for predicting initiation and propagation of pitting next to an IMP particle, taking into account the acidification of the local solution chemistry within the pits.

In [22], a simple system consisting of a pure aluminium/copper assembling was immersed in a chloride-free sulphate solution and the formation of a crevice at the Al/Cu interface was observed with simultaneous replating of copper without the need of any Al-Cu-Mg phase. Accordingly the galvanic coupling of the Al/Cu system was investigated in ref [23] using a scanning electrochemical microscope (SECM) and an electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM), and copper dissolution has been clearly evidenced, when an occluded cell of less than 150 µm thickness is present between copper and aluminium.

The aim of this work is to highlight the influence of a crevice on the overall corrosion behaviour of the Al/Cu system, using different set-ups. In the first part of this work, two samples consisting of a AA 2024 sheet / MS20470AD rivet (*Military standard)* on one hand and of a AA 2024 sheet /AA 2024 rivet on the other hand are considered after immersion during several hours in a 0.1 M Na_2SO_4 solution. Particular attention is paid to the interface between the sheet and the rivet using an optical and a scanning electron microscope. The comparison between the behaviours of the two systems will allow to attribute the corrosion damage, either to galvanic coupling, or to the presence of a crevice between the sheet and the rivet.

In the second part of this work, a thin-layer electrochemical cell [1] is used to obtain a restricted volume of electrolyte between copper and aluminium. Contrary to the thin-layer arrangements used in the literature for simulating atmospheric corrosion on 2024 alloys [24-26], the set-up used in the present work allows to reproduce the chemical composition of the thin electrolyte layer encountered in a crevice or a pit which gets rapidly depleted in oxygen. In this part a simple system consisting of a pure aluminium sheet facing a pure copper sheet is used in the presence of 0.1 or 0.01 M Na_2SO_4 solutions.

Contrary to most of the studies described in the literature for which chloride containing electrolytes are used, all the measurements in the present work were performed in sulphate solutions to avoid chloride induced pitting.

V.1.3. Experimental

The electrochemical thin-layer cell was described in details elsewhere [1] (schematic in Fig.1).

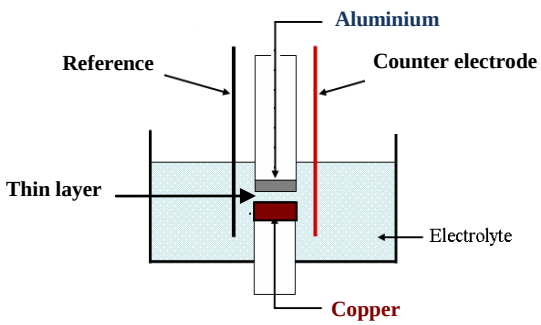


***Figure V-1**: Schematic representation of the thin layer cell*

It allows confinement of an electrolyte layer (down to 50 μm thickness) between two parallel plans containing respectively a pure copper and a pure aluminium surface (both 99.9% weight from Goodfellow). The two metals are the cross sections of metallic cylinders, with diameter of 30 mm and are sealed in a cylindrical epoxy resin insulating holder. Prior to use, the two electrodes were mechanically polished with silicon carbide papers (up to 4000 grade), ultrasonically cleaned with distilled water and dried with a N_2 flux. The lower electrode (copper) was embedded in the bottom of a perforated glass cell, filled with a 0.1 M air-saturated Na_2SO_4 solution. Facing the lower electrode, a mobile upper electrode (aluminium), was moved downwards in order to ensure the confinement of the electrolyte between the two metallic surfaces. The two metals electrically connected constituted the working electrode. A saturated mercury sulphate electrode (SSE; +0.645 V/SHE) used as the reference electrode and a large platinum grid used as the counter electrode were located outside the confined zone. The equipment for electrochemical measurements is an Ameteck (EGG Princeton Applied Research) potentiostat/galvanostat model 263A monitored by a computer using Zware softwares. The samples were observed after several days of polarisation using two scanning electron microscopes a Leica Stereoscan 440 and a MEB-FEG Zeiss Ultra 55 equipped with a quantitative energy dispersive X-ray spectrometer (EDS) for performing mapping images.

The chemical composition of the alloys used for sheet/rivet assemblies are given in Table V-1.

Alloy	Al/wt.%	Cu/wt.%	Zn/wt.%	Mg/wt.%	Fe/wt.%
2024	94.20	4.04	-	1.48	-
MS20470AD	92.23	0.68	-	0.37	1.67

***Table V-1**: Composition of the alloys used in this work.*

Pre-oxidized copper electrodes, were obtained in an air-saturated 0.01 M Na_2SO_4 solution through polarisation of a copper electrode at -0.2 V /SSE during 30 min. The thickness of the oxide layer was estimated by a coulometric reduction method: during cathodic scan in the same solution, a cathodic peak at -1.3 V/SSE, characteristic of a cuprous oxide layer [25] was observed and the charge associated with this peak provided a rough estimate of the thickness of the layer of about 300 – 400 nm.

V.1.4. Results

Assemblies between AA 2024 sheets and different rivets were first compared in the situations where they are well joined or where an interstice was obvious between them.

V.1.4.1 Assembling of an AA 2024 sheet with an MS20470AD rivet.

The corrosion potentials of the two non-coupled alloys were followed during 72 hours in a 0.1 M Na_2SO_4 solution (Fig.2).

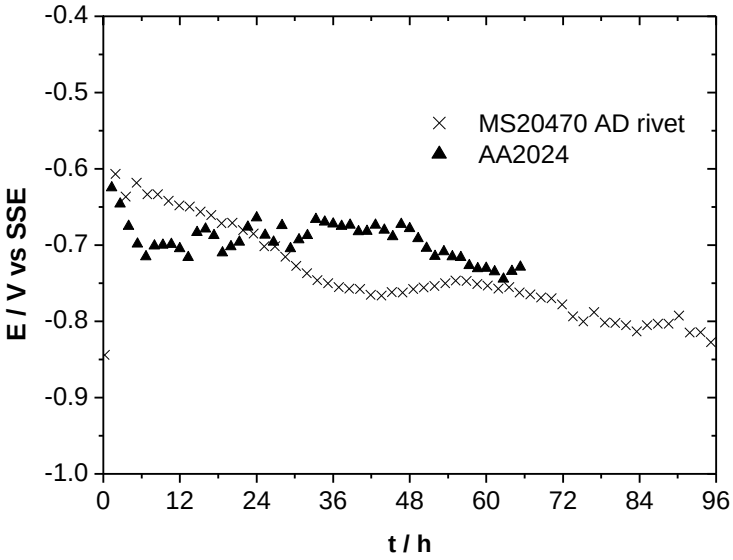


Figure V-2: *Comparison between the open-circuit potentials for a MS20470 rivet and a 2024 sheet*

A difference of less than 100 mV is measured throughout the experiment indicating that galvanic corrosion could occur. An assembly of the two materials was obtained with a *MS20470AD* rivet introduced by force in a AA 2024 sheet, providing zones with joined interfaces and some zones with an interstice of a few μm thickness between the two alloys (Fig. 3A). After immersion in an air saturated 0.1 M Na_2SO_4 solution during 12 days, the interfaces were analyzed using SEM microscopy (Fig 3B).

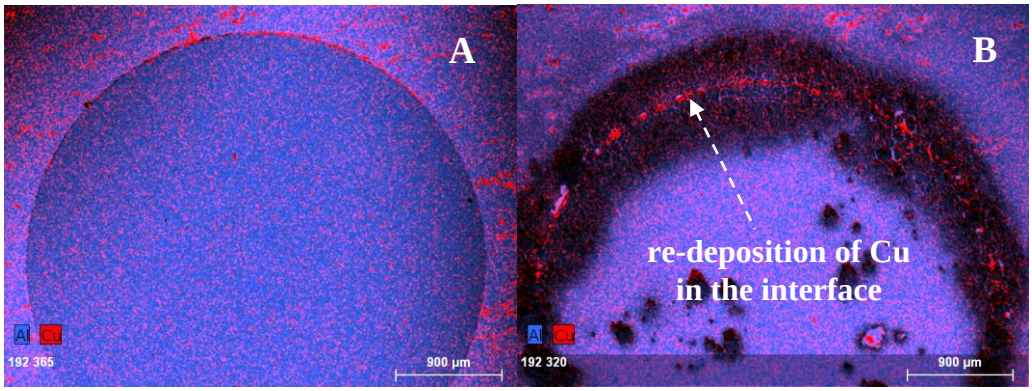


***Figure V-3**: Assembly between a 2024 sheet and a MS20470 rivet A) -before exposure, B) -after 12 days of exposure to a 0.1 M Na_2SO_4 solution, (Cu is in red, Al in blue).*

The images showed that the corrosion processes mainly affected the interface, where an interstice was initially present between the sheet and the rivet, or a zone close to this interface. To check if this type of damage is due or not to galvanic coupling between two alloys with slightly different composition (see Table V-1), a similar assembly was performed but using alloys with same compositions.

V.1.4.2 Assembling of an AA 2024 sheet with an AA 2024 rivet.

The behaviour of the assembly after a few days of immersion in a 0.1 M Na_2SO_4 solution was very similar to that described previously, with important corrosion damages localised at the interface between the sheet and the rivet, mainly near the zones where interstices were present before immersion.

figure V-4 is a mapping image of the interface showing the repartition of Al and Cu in the assembly and an enlargement of this zone is presented at the right. The red spots in the matrix are due to the copper-rich intermetallics (IMP) present in the AA 2024 alloy. But a noticeable result here is the enrichment in copper in the vicinity of the interstice between the sheet and the rivet. Copper redistribution along the interstice onto the surface of the sheet (figure V-4B right), involves previous copper dissolution during the corrosion process. It has to be noted that no corrosion damage was observed after a few days of immersion, when the sheet and the rivet were well joined.

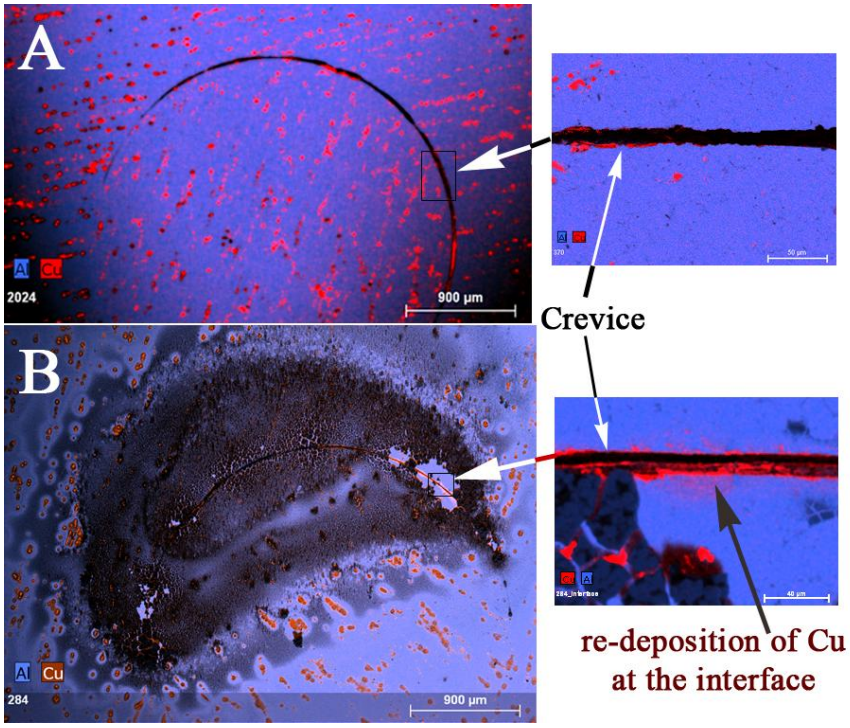


***Figure V-4**: Mapping image of an assembly between a 2024 sheet and a 2024 rivet A) -before exposure B) – after12 days of exposure to a 0.1 M Na_2SO_4 solution, with enlargement of the zone at the right (Cu is in red, Al in blue).*

These qualitative experiments clearly demonstrate that the damages observed in the two types of assemblies are not due to galvanic coupling and must be related to the presence of a crevice between the sheet and the rivet. Since the crevice is likely to be depleted in oxygen and the bulk solution is air–saturated, differential aeration corrosion could be a part of the mechanism. But other modifications in the solution within the crevice have to be taken into account. Hence the following is devoted to further understand the influence of an occluded zone between copper and aluminium, using a thin-layer cell.

V.1.4.3 Characteristics of the thin layer cell.

The thin-layer cell is described in Fig.1. An electrolyte with low thickness is trapped between two parallel plans but is still connected to the bulk air-saturated solution. In this configuration, natural convection can be neglected and only radial diffusion occurs. If oxygen is consumed by a corrosion process, the thin layer gets progressively depleted in oxygen within a time depending on the thickness of the layer.

As an example, Fig.5a shows the variation of the oxygen diffusion plateau for different thicknesses of the electrolyte trapped between a lower plan made of stainless steel and an upper inert plan. In the

same conditions, for an electrolyte thickness of 200 µm (Fig 5b), the cathodic current measured at -1.1 V decreases as a function of time, reaching a constant low value after 60 hours, as a result of oxygen depletion in the layer. Due to the geometry of the cell, an oxygen concentration gradient is expected between the zone close to the bulk and the middle of the cell, very similarly to what is usually admitted in crevices.

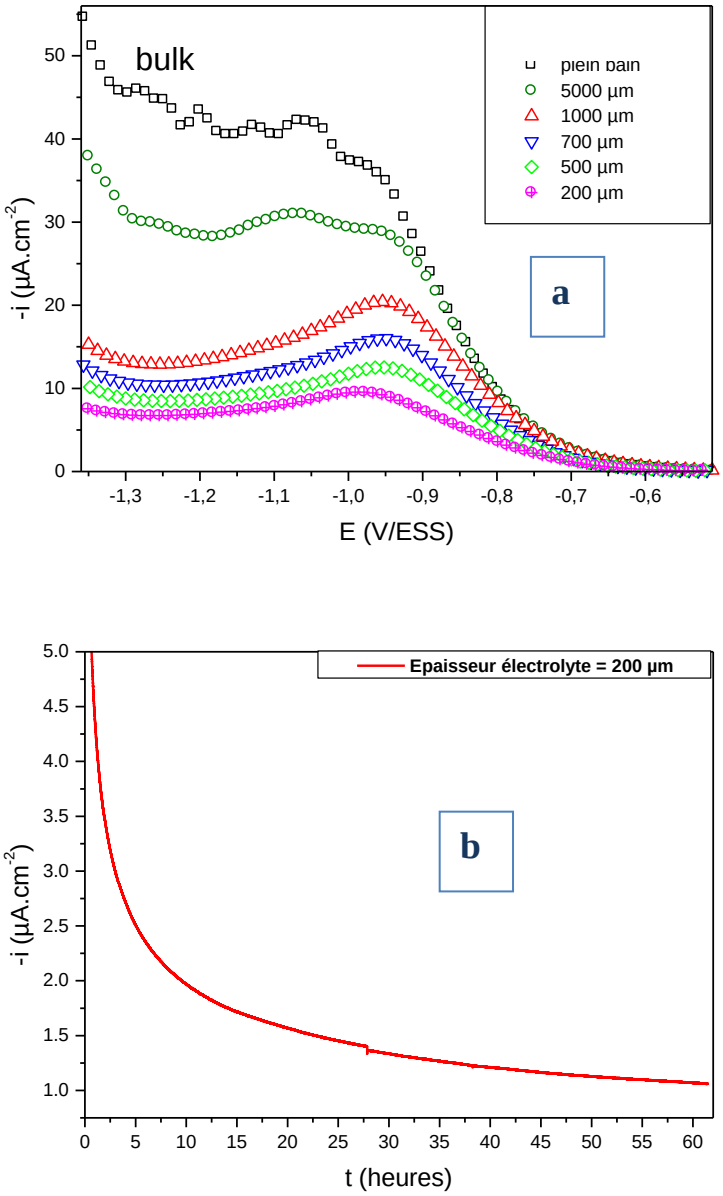


***Figure V-5**: Cathodic polarization curves in the oxygen reduction domain (AISI 316L stainless steel, 0.01M Na_2SO_4 solution a) evolution with the thickness of the electrolyte b) evolution with time at -1.1 V for a thickness of 200 µm.*

V.1.4.4 Simulation of copper dissolution/replating during galvanic coupling between copper and aluminium in a thin-layer cell.

The thin layer cell was used with model electrodes made of pure aluminium (upper plan) coupled with pure copper (lower plan). As an example, for a 150 µm thick electrolyte layer between copper and aluminium, the galvanic potential and current were followed as a function of time (Fig. 6a and b).

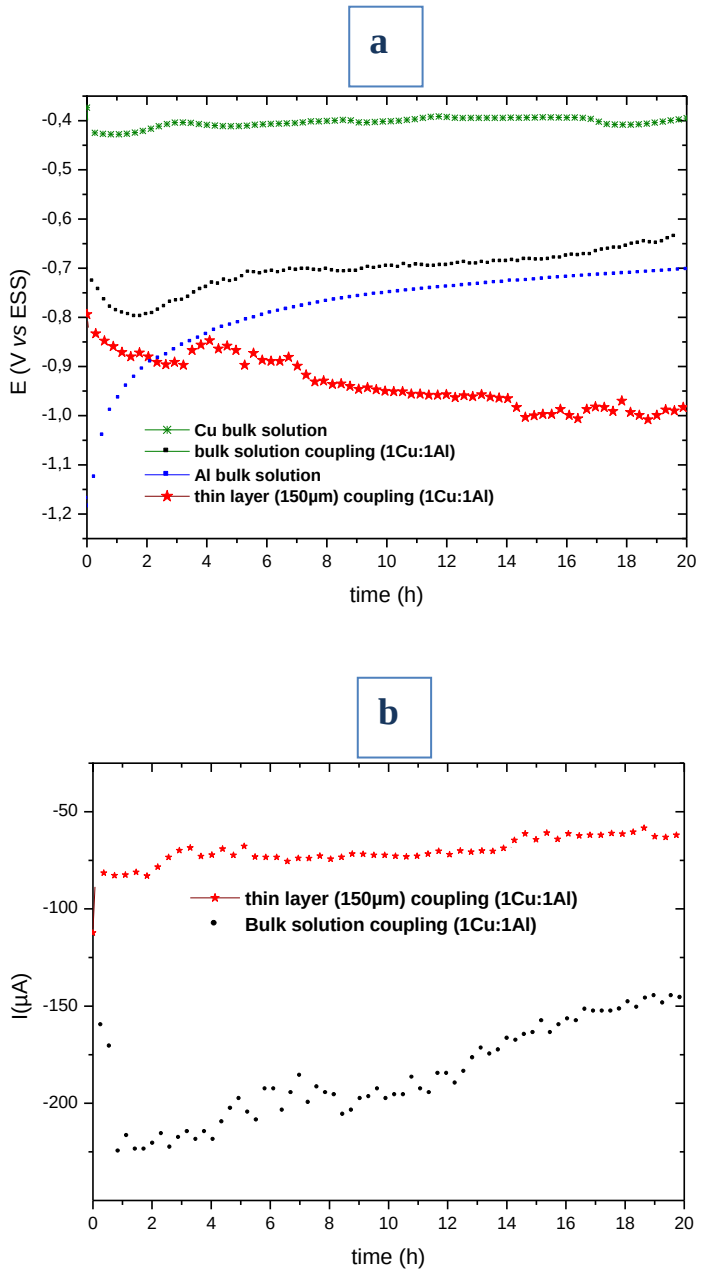


***Figure V-6**: a) Comparison between the open-circuit potentials for the pure metals in a bulk solution, and the galvanic potential for Al-Cu coupled samples in a thin layer electrolyte and in a bulk solution (0.1 M Na_2SO_4), b) Evolution of the galvanic current as a function of time (s = 7 cm^2 for the two metals)*

After 20 h of coupling, the galvanic potential in the case of a thin layer electrolyte was about -1.1 V/SSE, which is more cathodic than that in a bulk solution (about -0.45 V). This difference is due to lack of oxygen in the thin layer electrolyte. The galvanic current in the case of a thin layer electrolyte (7 μA /cm^2). A white gelatinous layer characteristic of aluminium hydroxide was present in the thin layer and at the surface of the aluminium electrode. Mapping images were performed from the centre to the edge of the aluminium electrode in order to detect eventual copper deposition. Copper islands were observed but mainly at the edge and the wall side of the Al electrode (Fig. 7).

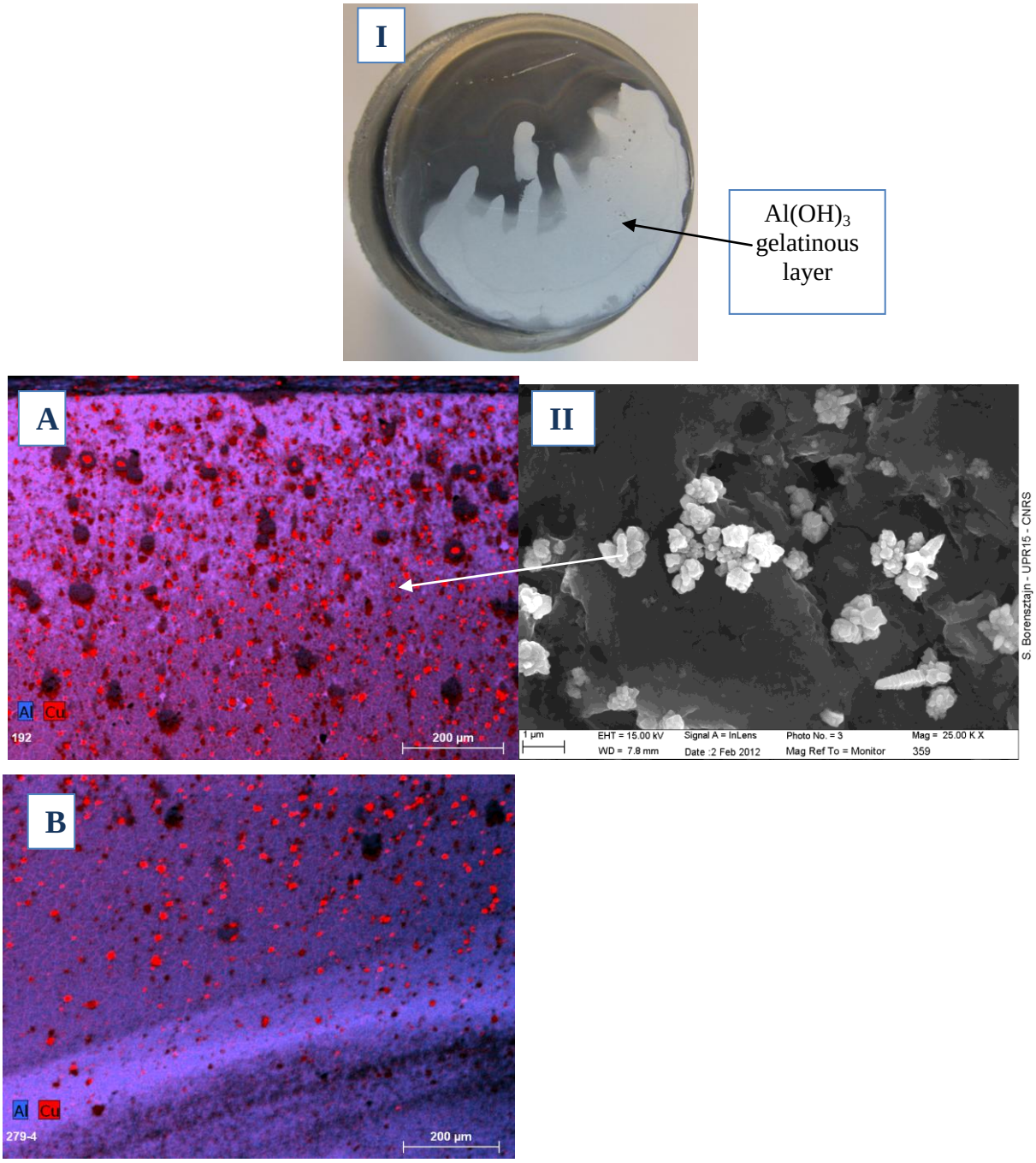


***Figure V-7**: I) Optical observations of the surface of the aluminum disk electrode after coupling with copper in the thin layer cell (150 µm thickness) after 5 days of immersion in a 0.1 M Na_2SO_4 solution, A) SEM image at the edge of the disk; B) SEM image at 1mm from the edge (Cu is in red, Al in blue),*
II) SEM image of copper crystals replated on the surface of aluminum.

This indicates that copper dissolution during coupling between copper and aluminium is favoured in a zone close to the thin-layer in which the chemistry of the solution is expected to change drastically in comparison with the bulk electrolyte. The presence of the white aluminium hydroxide layer in the thin layer indicates significant enrichment in aluminium

ions in the thin-layer zone, and simultaneously significant acidification of the medium due to Al^{3+} hydrolysis, according for instance to equation [1]

$$Al(H_2O)_6^{3+} + SO_4^{2-} \longrightarrow Al(OH)(SO_4)(H_2O)_4 + H^+ + H_2O \qquad [1]$$

Actually, the dissolution of aluminium produces a great number of mononuclear or polynuclear hydrolysis products, rendering difficult the calculation of the pH in the crevice. These species are thoroughly described in a paper by O. Guseva *et al* [27] who used a mathematical model for simulating the local chemical environment of corrosion pits in pure aluminium. They predict in the bottom of a pit a pH value as low as 2.4 for a dissolution current of 1 Acm^{-2}. Accordingly in pure Al, pH values between 3 and 4 have also been estimated by Wong *et al* [28] within the pits formed on Al in chloride containing solutions.

From the galvanic current measured in Fig.6 (7 $\mu A/cm^2$), an estimate of 0.7 mol L^{-1} can be made for the Al^{3+} concentration in the thin layer after 20 h. A pH value close to 3 was measured in bulk solution with similar Al^{3+}concentration. For simplicity electrochemical measurements were first made in a bulk solution reproducing the chemical composition of the thin electrolyte layer.

V.1.4.5 Behaviour of copper in a bulk solution containing Al^{3+} ions.

Electrochemical measurements were performed in a bulk electrolyte in the presence of 0.1 M $Al_2(SO_4)_3$ (pH = 3.4) and compared to those performed in the absence of aluminium ions (pH = 6) . Fig.8 displays the cathodic potentiodynamic curves of a copper electrode obtained after 3 hours of immersion and performed starting from open-circuit potential. In the absence of Al^{3+}, a low cathodic current density in the potential range [-0.4 to -0.8 V] is due to oxygen reduction at the surface of cuprous oxide Cu_2O. The cathodic peak at -0.95 V /SSE is usually attributed to reduction of a cuprous oxide layer spontaneously formed in the air and at open-circuit potential [29]. It is followed by a current plateau due to the diffusion limited oxygen reduction at the metallic surface, between -1.4 and -1.1 V/SSE.

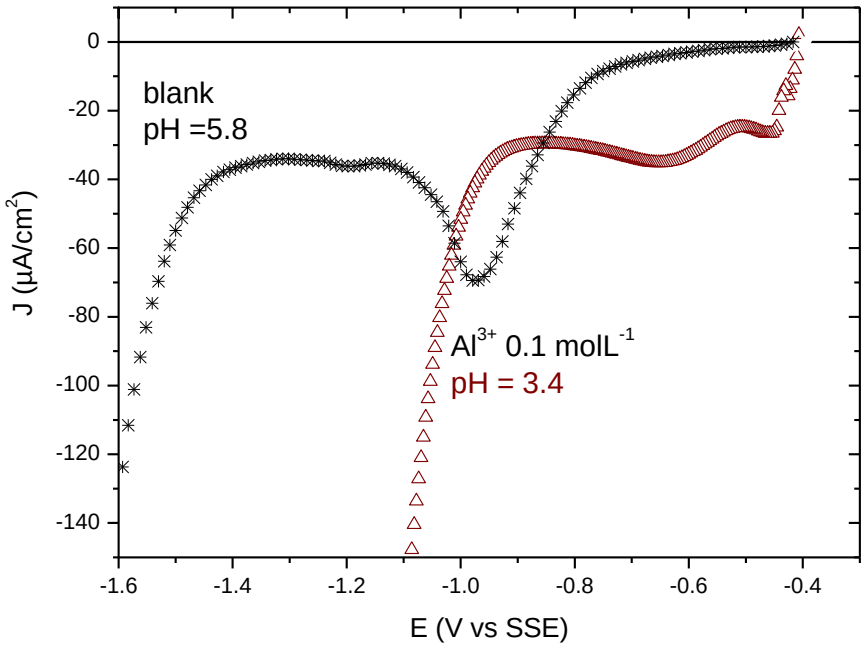


***Figure V-8**: Cathodic behaviour of copper in a) 0.1 M Na_2SO_4 and b) (0.1 M Na_2SO_4 + 0.1 M $Al_2(SO_4)_3$) solution.*

When aluminium ions are present in the solution, the open-circuit is slightly shifted towards more positive values (from -0.40 towards -0.38 V). No cuprous oxide is present at the surface (absence of the Cu_2O reduction peak) and the diffusion current plateau due to oxygen reduction is reached in a potential range very close to the open-circuit potential.

From these results it clearly appears that acidification of the solution hinders cuprous oxide to form at the open-circuit potential before cathodic polarization. A hypothesis could then be that cuprous oxide initially present or spontaneously formed at the contact of an aerated solution undergoes local dissolution in regions of acidification. In order to gain further insight into the mechanism of incongruent copper dissolution, experiments were performed on pre-oxidized copper electrodes.

V.1.4.6 Corrosion of a pre-oxidized copper electrode in a thin-layer cell at pH 4.

Different assembling made of pre-oxidized copper electrodes facing an aluminium or a stainless steel electrode were compared in the thin-layer cell. The aim of using a stainless steel electrode instead of an aluminium one was to verify if copper dissolution in the thin-

layer set-up is correlated with the presence of aluminium or if copper corrosion is only a result of the acidic pH in the thin layer.

As an example, Fig. 9 shows a SEM picture of the surface of a stainless steel electrode which faced a pre-oxidized copper electrode, with an electrolyte layer of 3 mm between them. The solution was a 0.01 M Na_2SO_4 solution acidified with sulphuric acid down to pH 4. The stainless steel was polarized at E = -0.6 V /SSE, which is close to the open-circuit potential of the AA 2024 assembling in Fig 2. After three days, the cuprous oxide was partially dissolved (Fig.9A) and the stainless steel electrode facing the copper electrode was clearly covered with 2 μm large copper crystals (Fig.9B and C).

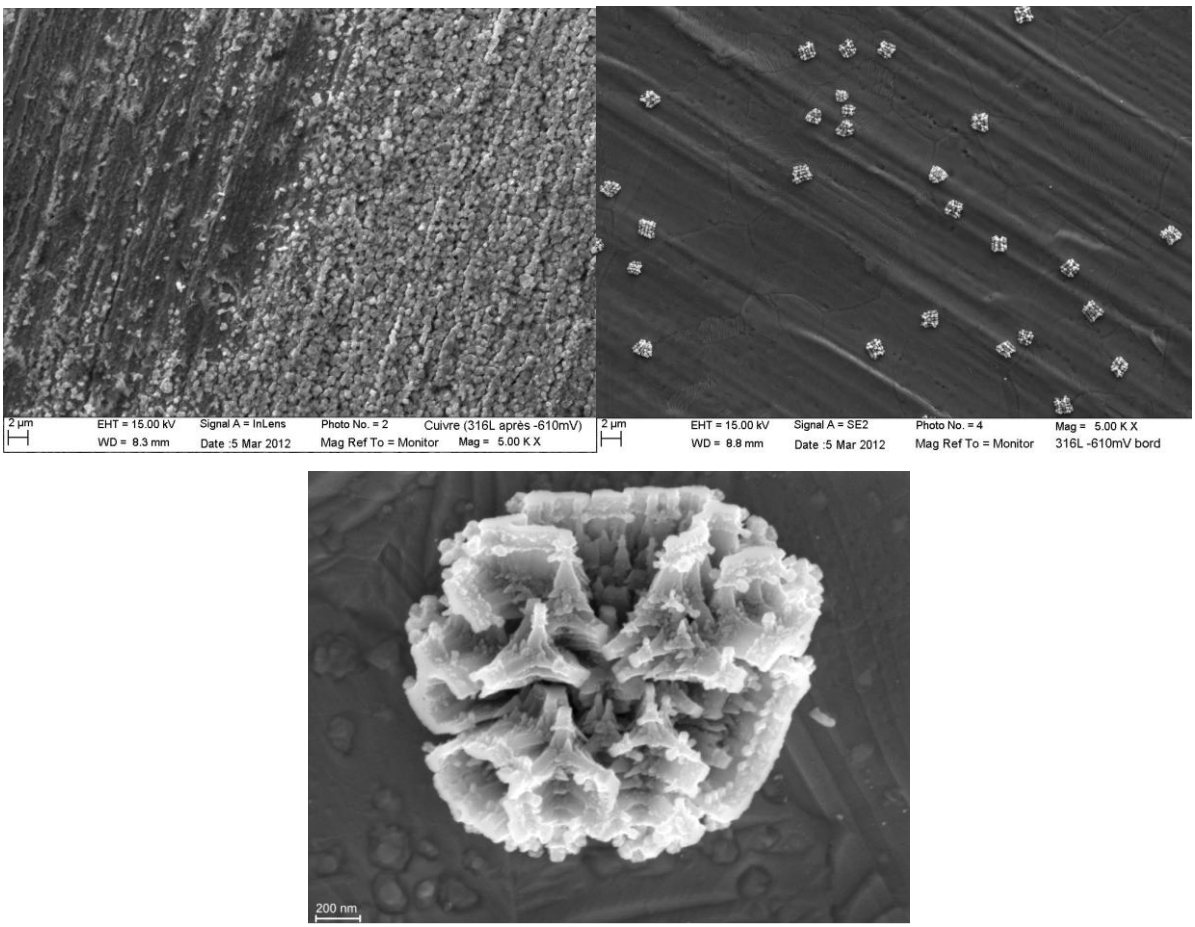


***Figure V-9**: SEM images, after 3 days of immersion in a 3 mm thick 0.01 M Na_2SO_4 solution, A) pre-oxidized copper at OCP ; B) and C) the facing stainless steel electrode polarized at -0.61 V/SSE.*

V.1.5. Discussion

Previous observations clearly showed that copper dissolution at potentials more negative than the equilibrium potentials for Cu^{2+}/Cu or Cu^{+}/Cu can be correlated with the formation of a

crevice in assembling made of copper rich aluminium alloys or between pure aluminium and pure copper in a thin layer cell. In the crevice, the solution gets enriched in aluminium ions, and simultaneously reaches acidic pH values due to Al^{3+} hydrolysis. We thus suggest that cuprous oxide is a likely source of copper dissolution.

In the present work a very negative galvanic potential (-1.1 V /SSE) was obtained in the thin-layer cell due to ratio between aluminium surface and copper surface close to 1. Measurements were performed at less negative potentials in order to get closer to the open circuit potential of the 2024 sheet –rivet assembly (Fig 2). At -0.8 V and -0.6 V, no copper deposit on the aluminium surface could be observed, due to the high dissolution rate of aluminium at these potentials. Nevertheless some drops of solution were taken from the thin layer using a syringe, and copper ions could be clearly identified through chemical analyses, indicating that copper dissolution occurs in a wide potential range. According to Fig 8, at pH 3.4, cuprous oxide is likely to undergo chemical dissolution in a potential range positive to -1V, whereas electrochemical and chemical dissolution are likely to take place simultaneously in a potential range negative to -1 V.

In the former potential range cuprous oxide forms spontaneously on copper immersed in oxygen containing neutral solution, as shown in Fig 8. Moreover due to the configuration of the thin-layer cell of this work, the side walls of copper are still in contact with the bulk oxygen-containing solution where alkalinisation at the interface allows formation and stabilizing of the oxide in the suitable potential range. Cuprous oxide can continuously form at the side walls in contact with the bulk air-saturated solution and at the beginning of the thin layer where some oxygen is still present.

Al^{3+} concentration increases in the crevice and the pH gets more acidic leading to cuprous oxide chemical dissolution in the thin layer. Due to protons diffusion from the crevice towards the bulk solution, a pH value intermediate between that in the crevice and in the bulk is expected at the mouth of the crevice allowing partial Cu_2O dissolution from the side walls.

According to Fig.8, when cuprous oxide is dissolved at the side walls, the rate of oxygen reduction at the metallic copper is enhanced (in comparison with the rate in the presence of Cu_2O), the pH is likely to increase again and cuprous oxide to be formed again. The periodic pH variation allows the overall mechanism to be repeated.

V.1.6. Conclusions

Incongruent copper dissolution at potentials more negative than the equilibrium potentials for Cu^{2+}/Cu or Cu^{+}/Cu was shown to be correlated with the presence of a crevice in two different situations: at the interface between a 2024 sheet and a 2024 rivet, and when a thin electrolyte layer was trapped between copper and aluminium electrodes. During Al dissolution, the small volume in the crevice is enriched with aluminium ions and simultaneously reaches acidic pH values. Evolution of local pH from acidic values at the bottom of the crevice (due to aluminium dissolution) towards more alkaline values (due to O_2 reduction) at the mouth of the crevice can induce cuprous oxide dissolution and copper replating in the vicinity of the crevice.

Acknowledgements

The authors thank Stephane Borensztajn and Françoise Pillier CNRS, UPR15 – LISE for SEM pictures and Axel Desnoyers de Marbaix for technical support.

V.1.7. References

[1] E. Remita, E. Sutter, B. Tribollet, F. Ropital, X. Longuaygue, C. Travel-Condat, N. Desamais, Electrochim. Acta **2007**, *52*, 7715.

[2] M. Stratmann, H. Streckel, K.T. Kim, S. Crockett, Corros.Sci. **1990**, *30*, 715.

[3] M. Yamashita, H. Nagano, R.A. Oriani, Corros.Sci. **1998**, *40*, 1447.

[4] A. Nishikita, Y. Ichichara, T.Tsuru, Corros.Sci. **1995**, *37*, 897.

[5] N. Birbilis, R.G. Buchheit, J. Electrochem.Soc. **2005**, 152, B140

[6] J. Idrac, G. Mankowski, G. Thomson, P. Skeldon, Y. Kihn, C. Blanc, Electrochim. Acta **2007,** *52*, 7626.

[7] R.G. Buchheit, R.P. Grant, P.F. Hlava, B. McKenzie, G.L. Zender, J. Electrochem.Soc. **1997**, 144, 2621.

[8] M.B. Vukmirovic, N. Dimitrov, K. Sieradzki, J. Electrochem.Soc. **2002**, 149, B428.

[9] D. Zhu, W.J. van Ooij, Corros. Sci. **2003**, *45*, 2163.

[10] P. Schmutz, G.S. Frankel, J. Electrochem.Soc. **1998**, *145*, 2295.

[11] T. Suter, R.C. Alkire, J. Electrochem.Soc. **2001**, *148*, B36.

[12] G.O Ilevare, O. Schneider, RG Kelly, J.R. Scully, J. Electrochem.Soc. **2004**, *151*, B453.

[13] A. Boag, A.E. Hughes, A.M. Glenn, T.H. Muster, D. McCulloch, Corros.Sci. **2011**, *53*, 17.

[14] A.E. Hughes, A. Boag, A.M. Glenn, D. McCulloch, T.H. Muster, C. Ryan, C. Luo, X. Zhou, G.E. Thompson, Corros.Sci. **2011**, *53*, 27.

[15] A.M. Glenn, T.H. Muster, C. Luo, X. Zhou, G.E. Thompson, A. Boag, A.E. Hughes, Corros.Sci. **2011**, *53*, 40.

[16] A. L. Colley, J.V. Macpherson, P. R. Unwin, Electrochem.Commun. **2008**, *10*, 1334.

[17] O. Schneider, G.O Ilevare, J.R. Scully, RG Kelly, J. Electrochem.Soc. **2004**, *151*, B465.

[18] N. Dimitrov, J.A. Mann, S. Sieradzki, J. Electrochem.Soc. **1999**, *146*, 98.

[19] R.G. Buchheit, M.A. Martinez, L.P. Montes, J. Electrochem.Soc. **2000**, *147*, 119.

[20] J. Xiao, S. Chaudhuri, Electrochim. Acta **2011**, *56*, 5630.

[21] L.C. Abodi, J.A. DeRose, S. van Damme, A. Remeter, T. Suter, J. Deconinck, Electrochim. Acta **2012**, *63*, 169.

[22] J.B. Jorcin, C. Blanc, N. Pébère, B. Tribollet, V. Vivier, J. Electrochem.Soc. **2008**, *155*, C46.

[23] C. Blanc, N. Pébère, B. Tribollet, V. Vivier, Corros.Sci. **2010**, *52*, 991.

[24] H.R. Zhou, X.G. Li, J. Ma, C.F. Dong, Y.Z. Huang, Mater. Sci. Eng. B **2009**, *162*, 1.

[25] Y.Y. Shi, Z. Zhang, J.X. Su, J.Q. Zhang, Mater. Corros. **2005**, *56*, 701.

[26] Y.L. Cheng, z. Zhang, F.H. Cao, J.F. Li, J.Q. Zhang, J.M. Wang, C.N. Cao, Corros.Sci. **2004**, *46*, 1649.

[27] O. Guseva, P. Schmutz, T. Suter, O. von Trzebiatowski, Electrochim. Acta **2009**, *54*, 4514.

[28] K.P. Wong, R.C. Alkire, J. Electrochem.Soc. **1990**, *137*, 3010.

[29] T.T.M. Tran, C. Fiaud, E.M.M. Sutter, A. Villanova, Corros. Sci. **2003**, *45*, 2787.

V.2. Mesure du pH dans la couche mince

A notre connaissance peu d'études portent sur la mesure du pH, dans les crevasses formées entre la matrice riche en aluminium et les particules intermétalliques riches en cuivre dans l'alliage 2024. Pourtant cette valeur est essentielle pour bien comprendre le mécanisme de la corrosion du cuivre dans cet alliage. Dans le cadre de l'étude de la corrosion du cuivre dans l'alliage 2024 en milieu confiné, l'utilisation d'un capteur de pH est très importante car les phénomènes de corrosion sont très sensibles au pH et sont également susceptibles de faire évoluer celui-ci.

Dans notre étude, une électrode de pH à fond plat commerciale a été adaptée au montage de cellule à couche mince, ce qui permet de suivre le pH *in situ* en fonction du temps. Ce système est privilégié puisqu'il permet d'effectuer des mesures de pH en continu au cours d'une seule manipulation, sans avoir besoin d'étalonnages fréquents comme dans le cas de micro-capteurs (ex : à base d'IrOx [82, 83], de W/WO_3 [42, 84]).

V.2.1. Variation de pH dans la couche mince et à l'extérieur de la couche mince :

Pour bien comprendre le mécanisme de dissolution du cuivre, le suivi du pH en fonction du temps a été réalisé pendant 5 jours à l'intérieur et à l'extérieur de la couche mince d'électrolyte puisque la dissolution et la précipitation des oxydes de cuivre dépendent du pH [85, 86]. Toutes les mesures ont été réalisées avec une épaisseur d'électrolyte de 100 µm.

La figure V-10 montre le schéma du dispositif utilisé pour la mesure du pH à l'intérieur et à l'extérieur de la couche mince :

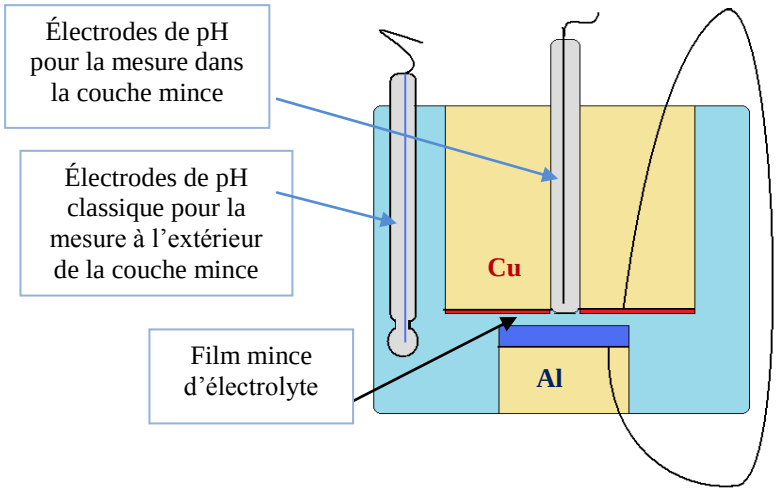


***Figure V-10**. Schéma de mesure du pH à l'intérieur et à l'extérieur de la couche mince.*

La mesure du pH montre que celui-ci diminue dans la couche mince et augmente à l'extérieur (figure V-11).

A l'extérieur de la couche mince

De manière très qualitative, on constate que pour les 3 valeurs de potentiels, le pH extérieur atteint des valeurs basiques (entre 8 et 9). Néanmoins il est difficile d'établir une comparaison entre les trois mesures, puisque le volume de la solution dans chaque cas n'était pas contrôlé. De manière générale on peut conclure que l'augmentation du pH est due à la formation d'OH^- issus de la réduction de l'oxygène dissous. Ces résultats sont en bon accord avec d'autres travaux réalisés [36-38] sur l'alliage 2024 où une alcalinisation locale provoquée par la réaction de réduction de l'oxygène sur les particules intermétalliques a été constatée.

A l'intérieur de la couche mince

De manière générale, le pH atteint rapidement des valeurs acides, pour les 3 valeurs de potentiel. Cette variation est due à la dissolution de l'aluminium dans un petit volume de solution (couche mince d'électrolyte) suivi de la réaction d'hydrolyse.

On peut remarquer que dans le cas du potentiel de -1,1 V *vs* ESS, qui est le potentiel galvanique obtenu dans le cas présent, l'évolution du pH est moins rapide en comparaison avec les deux autres cas (-0,6 et -0,8 V *vs* ESS). En effet le pH de 3 n'est atteint qu'au bout de 80 heures à ce potentiel très négatif, alors qu'il est atteint au bout d'une vingtaine d'heures dans les 2 autres cas pour lesquelles la vitesse de dissolution de l'aluminium est plus élevée.

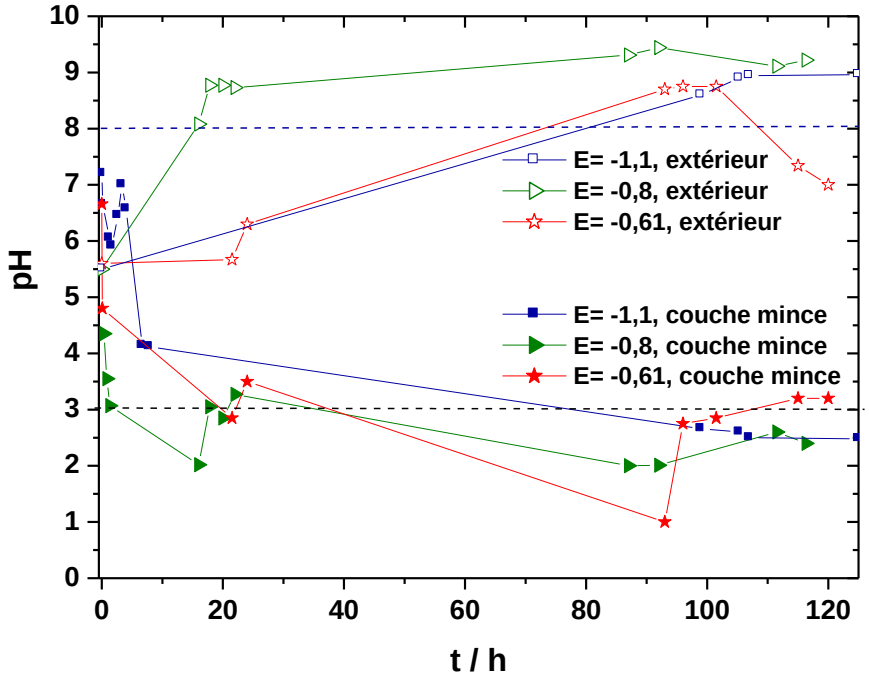


***Figure V-11**. Variation de pH dans la couche mince et à l'extérieur de la couche mince dans les cas 1)- Potentiel galvanique de -1,1 V vs ESS, 2)- En imposant un potentiel -0,8 V vs ESS, 3) -0,61 V vs ESS qui est le potentiel de corrosion de l'alliage 2024.*

Ce résultat est à comparer avec les travaux d'Oltra et *al.* [42] réalisés dans une couche confinée entre la sonde de pH et la paroi, la sonde étant placée dans une goutte d'électrolyte (voir chapitre I, paragraphe I.6.3). Dans la configuration de la référence [42], le pH atteint une valeur de 3, au bout de 5 min pour ensuite remonter à 8 à cause de la présence d'oxygène dans la goutte au contact permanent avec l'air. Dans le cas présent, l'oxygène étant rapidement consommé et non renouvelé dans la couche mince, une valeur de pH comprise entre 2 et 3 est conservée pendant toute la durée de la mesure.

On remarque la formation d'un gel de $Al(OH)_3$ à l'intérieur et à l'extérieur de la couche mince près de l'ouverture (figure V-12). Ainsi l'aluminium commence à se dissoudre sélectivement dans la couche mince en donnant des ions AlO_2^-, qui s'accumulent. Lorsque la limite de solubilité est atteinte, ils précipitent sous forme d'hydroxyde d'aluminium [39], conformément au diagramme de solubilité (figure I-8 chapitre I). Le gel finit par diffuser vers l'extérieur de la couche mince.

Lorsque le pH est voisin de 3 le diagramme de la figure I-5 chapitre I, met clairement en évidence l'instabilité de l'oxyde de cuivre. Dans notre cas, la dissolution de l'oxyde cuivreux due à l'acidification du milieu confiné doit donc être prise en compte dans le mécanisme de corrosion du cuivre dans l'alliage 2024 et donc de sa re-déposition à la surface de l'aluminium (figure V- 7).

V.2.2. Calcul de la concentration en cations aluminium dans la couche mince d'électrolyte :

Afin de vérifier si les valeurs de pH mesurées étaient compatibles avec la concentration attendue en ions aluminium dans la couche mince, nous avons calculé cette concentration à partir des courants galvaniques.

A partir de la (figure V-13), un courant de $4{,}6*10^{-4}$ A après 24 h de couplage a été pris en compte au potentiel appliqué de -0,8 V *vs* ESS, en utilisant la loi Faraday :

$$I = nFS\upsilon$$

Avec $n = 3$ et S la surface d'électrode (7 cm^2), on obtient $\upsilon = 2{,}3.10^{-10}$ $mol.cm^{-2}.s^{-1}$.

Au bout de 24 heures (t = 86400 sec) et pour une épaisseur de couche mince égale à 100 µm la concentration attendue est alors de l'ordre de 2 mol L^{-1}.

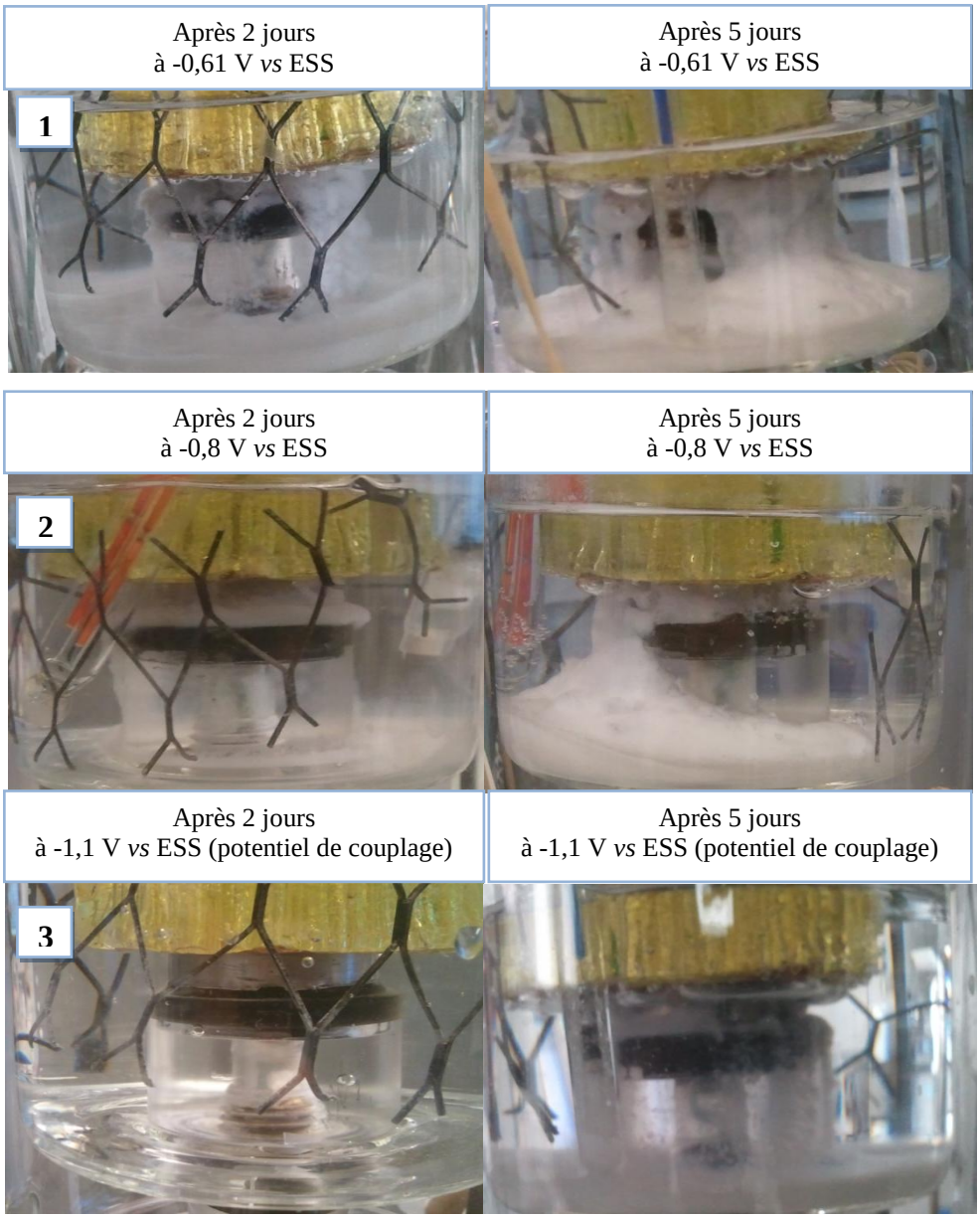


Figure V-12. *Illustration de la formation du gel d' $Al(OH)_3$ dans trois cas différents, 1) - En imposant un potentiel -0,61 V vs ESS, 2) -0,8 V vs ESS, 3) au potentiel de couplage -1,1 V vs ESS, entre Cu/Al en couche mince de 100 µm dans une solution de 0,1M Na_2SO_4.*

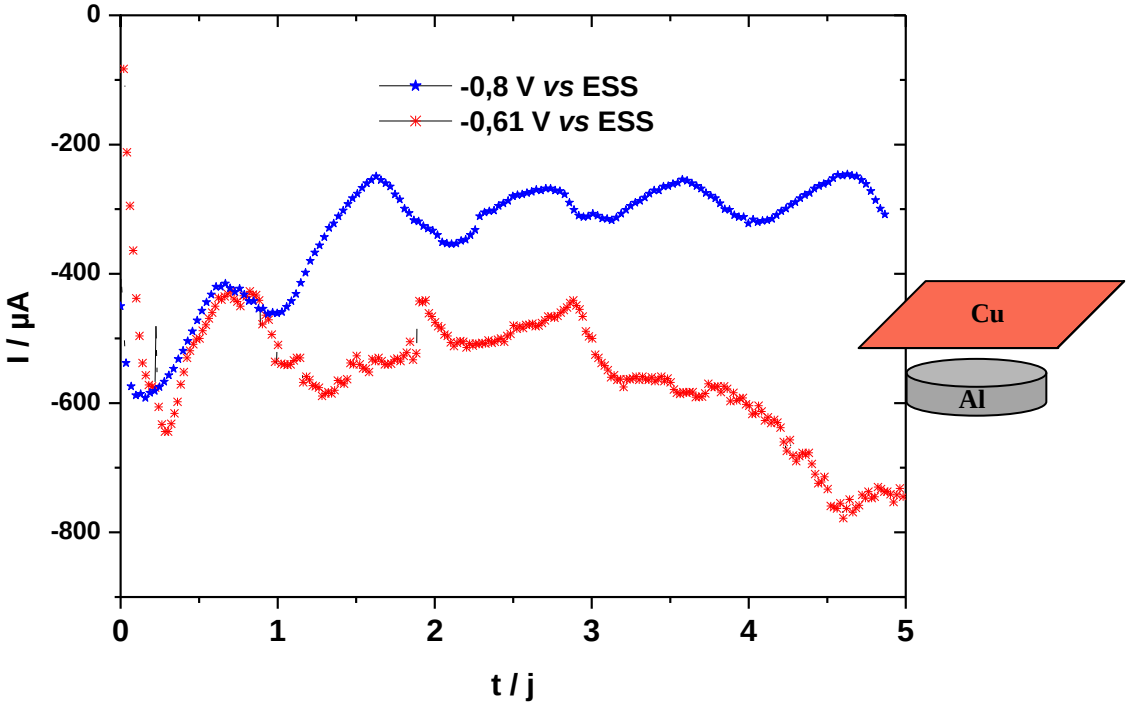


***Figure V-13**. Variation du courant de couplage entre le cuivre et l'aluminium en couche mince d'électrolyte de 100 µm, avec un rapport de surface S_{Al}/S_{Cu} = 0,75.*

Ce calcul est très approché, puisqu'en toute rigueur une partie du courant est consommé par les bords latéraux de l'électrode d'aluminium.

Des solutions à différentes concentrations en Al^{3+} ont été préparées et le pH correspondant a été mesuré. Les résultats sont regroupés dans le tableau V-2.

pH	$Al_2(SO_4)_3$ M
4,72	0,001
4,10	0,005
3,71	0,03
3,59	0,06
3,47	0,1
2,98	1
2,40	Saturée (~1,3 M)

***Tableaux V-2**. pH mesuré pour différentes concentrations en Al^{3+} en plein bain*

On constate qu'une solution saturée en Al^{3+} est caractérisée par un pH voisin de 2,4, ce qui est en accord d'une part avec le calcul approché de la concentration en Al^{3+} et d'autre part avec les mesures de pH, effectuées dans la couche mince après 24 heures de couplage.

V.3. Mise en évidence de la dissolution du cuivre lors du couplage Al-Cu

La dissolution du cuivre, lorsqu'il est couplé à l'aluminium, peut être mise en évidence de deux manières :

- Soit par la visualisation d'un re-depôt de cuivre à la surface de l'aluminium,
- Soit par la mise en évidence d'ions cuivre dans la solution confinée.

Si le re-dépôt de cuivre à la surface de l'aluminium a été clairement identifié pour un potentiel galvanique de -1,1V, il s'est produit de manière aléatoire pour les potentiels appliqués de -0,8 V et -0,61 V, cette dernière valeur étant égale au potentiel à circuit ouvert de l'alliage 2024 en milieu Na_2SO_4.

Nous avons donc procédé à un prélèvement de la solution confinée à l'aide d'une seringue pour y déterminer la concentration en ions cuivriques par spectrométrie d'absorption.

La courbe d'étalonnage est donnée en annexe.

La figure V-14 donne la quantité de cuivre détectée dans les solutions confinées entre le cuivre et l'aluminium en couche mince et pour différents potentiels.

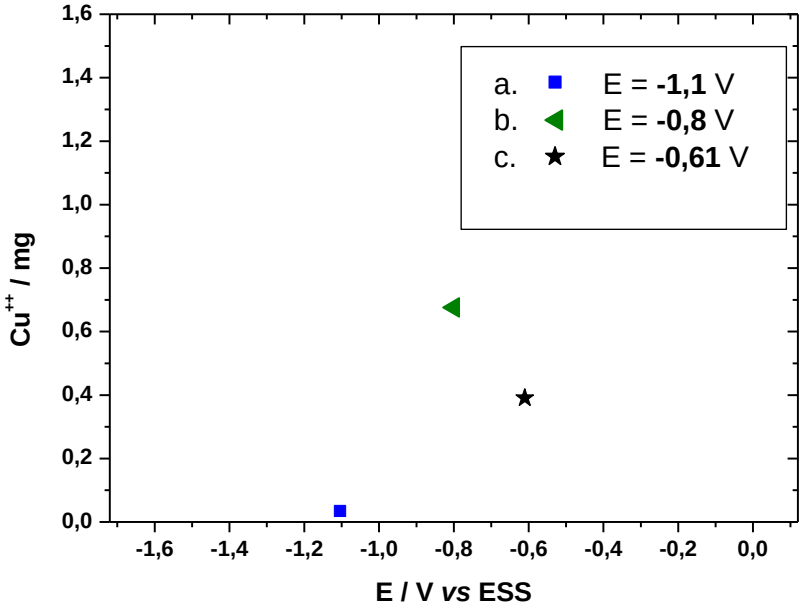


***Figure V-14**. Quantités de cuivre dissous après 5 jours de couplage entre le cuivre et l'aluminium en couche mince de 100 µm pour un rapport surfacique de S_{Al}/S_{Cu} = 0,75 pour les trois cas 1)- potentiel galvanique de -1,1 V vs ESS, 2)- potentiel appliqué de -0,8 V vs ESS, 3)- potentiel appliqué de -0,61 V vs ESS*

Au potentiel galvanique de -1,1 V *vs* ESS la présence de cuivre en solution n'a pas été mise en évidence, ce qui est en accord avec le fait qu'à ce potentiel un dépôt de cuivre a été identifié précédemment (figure V-7) à la surface de l'aluminium. Il a été rapporté par ailleurs que la vitesse de dépôt de cuivre à partir d'une solution de Cu^{2+} est maximale entre -1 et -1,1 V *vs* ESS [87].

Par contre, pour des valeurs de potentiels de -0,61 et -0,8 V vs ESS, des cations du cuivre sont détectés dans la solution, confirmant que la dissolution du cuivre se fait également à ces potentiels. La teneur en cuivre dissous semble plus élevée au potentiel le plus cathodique (-0,8 V), mais étant donné la difficulté de prélèvement quantitatif de la solution confinée, la différence entre les 2 mesures ne peut pas être tenue comme significative.

Une comparaison entre les teneurs en cuivre dissous a été faite au potentiel de -0, 61 V, au bout de 2 durées de couplage, 5 et 12 jours et on voit nettement que la quantité de cuivre augmente avec la durée de couplage.

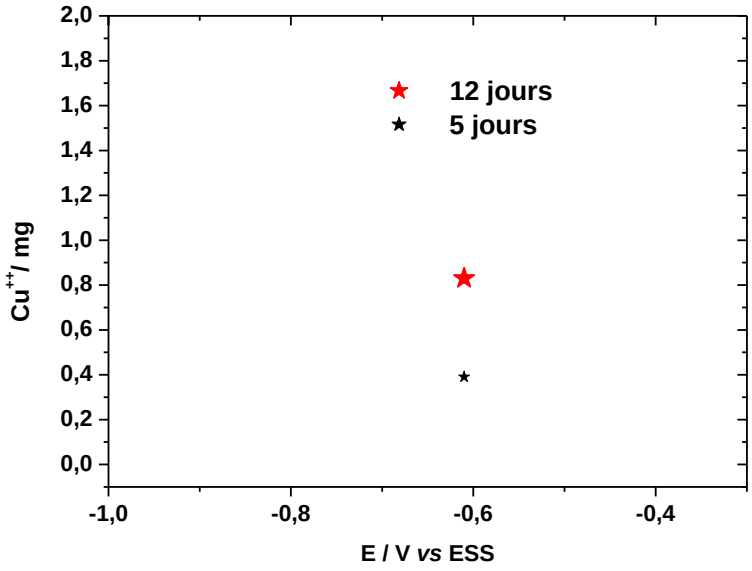


***Figure V-15**. Variation de la quantité de cuivre dissous dans la solution confinée pour 2 temps (5 et 12 jours) au potentiel de -0,61V vs ESS pour un couplage entre le cuivre et l'aluminium en couche mince de100 µm et un rapport surfacique de S_{Al}/S_{Cu} = 0,75.*

La question qui se pose est de savoir pourquoi à ces potentiels de -0,61 et -0,8 V *vs* ESS, le cuivre ne se re-dépose pas à la surface d'aluminium, alors que dans l'alliage 2024 dont le potentiel de corrosion est de -0,61V ce dépôt est habituellement observé.

Une explication plausible est qu'au potentiel de -1,1 V *vs* ESS, la vitesse de dissolution de l'aluminium est plus faible que celle mesurée aux potentiels de -0,61 et -0,8 V *vs* ESS et donc la surface de l'aluminium est moins renouvelée et le dépôt de cuivre peut se faire.

Au contraire aux potentiels de -0,61 et -0,8 V, la vitesse de dissolution de la surface d'aluminium est trop importante et le cuivre ne peut donc y adhérer.

VI. Conclusion Générale

Au cours de la corrosion de l'alliage 2024, il a été remarqué qu'une faible quantité de cuivre se dépose autour des particules intermétalliques. Ce phénomène a été expliqué en prenant en compte la dissolution du magnésium et de l'aluminium présents dans les particules intermétalliques qui peut avoir pour conséquence le déchaussement de petites particules de cuivre. Celles-ci se corrodent en solution et les ions cuivre ainsi obtenus se redéposent autour des particules intermétalliques. Ce mécanisme est séduisant mais ne peut pas s'appliquer aux électrodes modèles pur cuivre/ pur aluminium élaborées par Jorcin et *al*. [50] pour lesquelles une déposition de cuivre a été observée autour de l'électrode de cuivre sur l'aluminium. Un autre mécanisme est donc nécessaire pour expliquer les résultats présentés dans [50].

Mécanisme proposé de dissolution de cuivre

Le mécanisme proposé de dissolution du cuivre est schématisé sur la figure VI-1:
Nous le décrirons tout d'abord dans le cas cuivre pur/aluminium pur pour une configuration similaire à celle présentée dans [50], puis nous montrerons que ce mécanisme pourrait s'appliquer à l'alliage 2024.

1. Au début de l'immersion, l'aluminium est dans un état passif et une couche d'oxyde cuivreux est présente à la surface du cuivre en contact avec l'électrolyte saturé en air (figure VI-1a).

2. La réduction de l'oxygène se produit à la surface de l'oxyde de cuivre. Ce qui conduit à un pH interfacial alcalin, ce pH stabilisant l'oxyde cuivreux. A l'interface cuivre-aluminium, ainsi qu'il a été montré dans [50], le courant cathodique est maximum et par conséquence le pH est suffisamment basique pour que l'aluminium se dissolve entrainant par là même la formation d'une crevasse entre le cuivre et l'aluminium (figure VI-1b). Due au caractère confinée de la crevasse, la concentration d'Al^{3+} augmente et le pH diminue, celui-ci devenant acide [9] selon la réaction :

$$Al(H_2O)_6^{3+} + H_2O \longrightarrow Al(H_2O)_5OH^{2+} + H_3O^+ \qquad K_a = 1.2 \times 10^{-5}$$

3. Due à la diffusion des protons à partir de la crevasse, la solution est acidifiée au bord de la crevasse ce qui a pour conséquence la dissolution de l'oxyde cuivreux en ions cuivriques [6] (figure VI-1c).

4. Les ions cuivriques préalablement dissous sont réduits à la surface de la matrice d'aluminium, au voisinage de la crevasse selon la figure VI-1d. Lorsque l'oxyde cuivreux est dissous, le taux de réduction de l'oxygène à la surface du cuivre métallique est amélioré (par rapport à la vitesse de réduction en présence de Cu_2O).

Ces 4 étapes du mécanisme de corrosion du cuivre se reproduisent de façon cyclique.

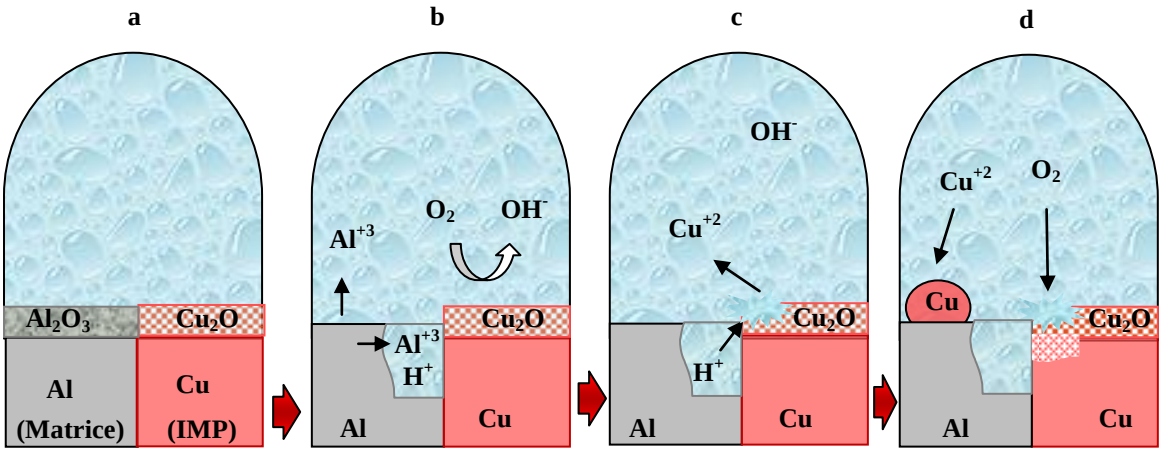


***Figure VI-1**. Illustration schématique d'un mécanisme de dissolution du cuivre dans l'alliage 2024-T3.*

Ainsi le confinement de la solution dans la crevasse est nécessaire pour l'obtention d'un pH acide qui conduit à la dissolution de l'oxyde cuivreux.

Ce mécanisme décrit pour un système pur aluminium-pur cuivre peut être étendu au cas d'un alliage 2024 où la matrice d'aluminium sera considérée d'une part et une particule intermétallique riche en cuivre d'autre part. A la valeur du potentiel de corrosion (-0,61 V *vs* ESS) de l'alliage 2024, il existe à la fois une dissolution du cuivre à l'embouchure de la crevasse et une déposition du cuivre à l'extérieur, en raison des valeurs différentes de pH à l'intérieur et à l'extérieur du milieu confiné.

L'importance du confinement sur les mécanismes de corrosion de l'alliage 2024 a été plus particulièrement mise en évidence lorsque la corrosion autour d'un rivet a été étudiée. Il a ainsi été montré que si la nature du rivet est correctement choisie, il n'y a pas de corrosion galvanique. La corrosion autour du rivet provient de la crevasse existante entre le rivet et la tôle de 2024. Cela a pour conséquence que la procédure de pose des rivets doit être revue. Aujourd'hui les rivets sont entourés d'une gaine plastique isolante afin d'empêcher la

corrosion galvanique. Cette gaine peut facilement être détériorée ce qui conduit à la formation d'une crevasse entre le rivet et la tôle et c'est elle qui est à l'origine de la corrosion. La gaine isolante est donc non seulement inutile, car il n'y a pas de corrosion galvanique, mais aussi néfaste car elle peut être à l'origine de la zone confinée où se produit la corrosion.

VII. Annexe

Méthode spectrophotométrique pour le dosage des ions Cu^{2+}

Les ions Cu^{2+} dans le milieu confiné ont été dosés par spectrophotométrie UV-visible utilisant la relation entre l'absorbance A et la concentration (loi de Beer-Lambert) :

$A = k. [Cu^{2+}_{(aq)}]$.

Le tracé du spectre d'absorption d'une solution de sulfate de cuivre, permet de trouver la longueur d'onde λ_{max}=820 nm qui correspond à l'absorbance maximale A_{max}=1,28 (figure A-1).

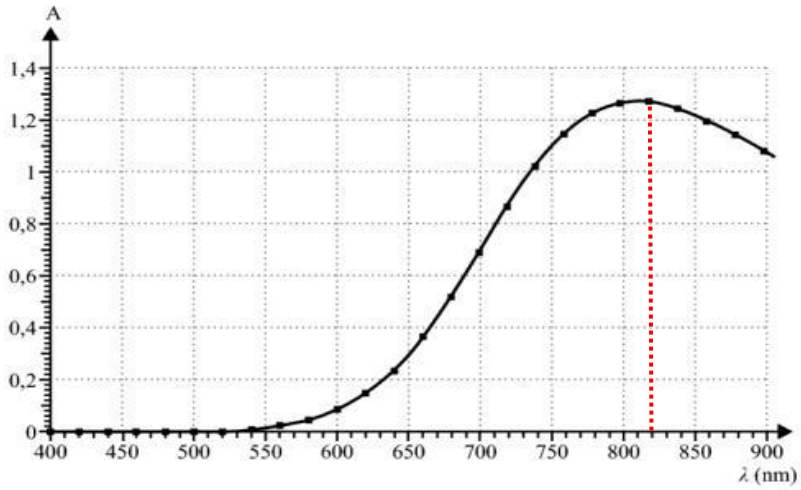


***Figure A-1**. Variation de l'absorbance d'une solution de Cu^{2+} en fonction de la longueur d'onde*

La courbe d'étalonnage à λ_{max}= 820 nm, a été obtenue avec les concentrations de 1–2,5 – 5–10 et 25 mg/L de Cu^{2+} (figure A-2).

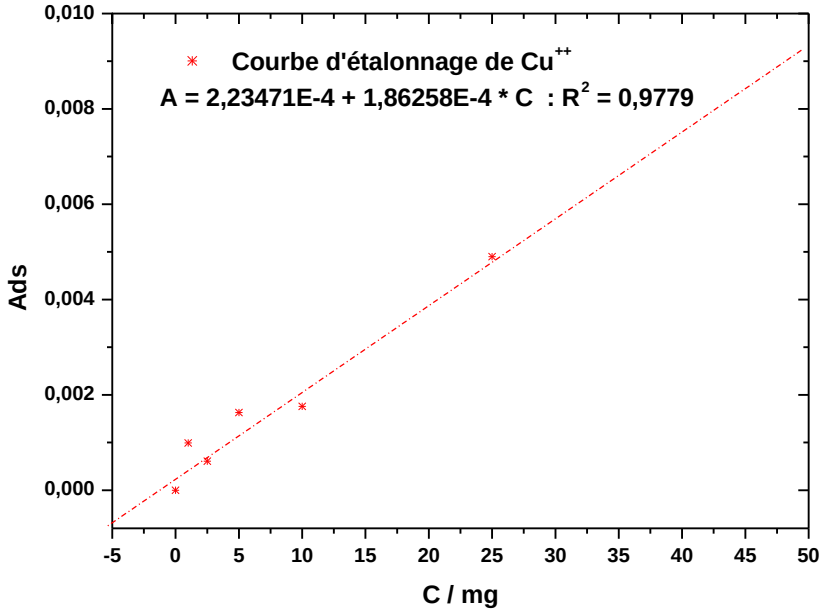


Figure A-2. *Courbe d'étalonnage utilisée pour doser les cations de cuivre dans la couche mince*

Référence

[1] C. Bathias, Les Alliages et Matériaux Composites Utilisés dans l'Aéronautique,Dunod, Paris, **2005**.

[2] J. G. Kaufman, E. L. Rooy, Aluminum Alloy Castings, American Foundry Society, Columbus, Ohio, **2004**.

[3] C. Baret-Blanc, Etude comparative de la sensibilité à la germination et à la propagation des piqûres des alliages d'aluminium 2024 et 6056. Thèse de doctorant de l'INP de Toulouse, Université de Toulouse, **1997**.

[4] M. Reboul, Corrosion des alliages d'aluminium, Techniques de l'Ingénieur, **2005**.

[5] FAA in Aircraft Metals :
http://www.faa.gov/library/manuals/aircraft/amt_handbook/media/FAA-8083-30_Ch05.pdf.

[6] M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, National Association of Corrosion Engineers, Oxford, New York, **1974**.

[7] X. Yang, Z. Sun, D. Wang, W. Forsling, *Colloid and Interface Science*. **2007**, 308, 395-404.

[8] J. J. Morgan, W. Stumm, *Colloid Science*. **1964**, 19, 347-359.

[9] G. A. Parks, P. L. de Bruyn, *Physical Chemistry*. **1962**, 66, 967-972.

[10] C. L. Rollinson, Aluminum Compounds, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology 3rd edition, Vol. 2, John Wiley & Sons, New York, **1978**, pp.188-197.

[11] T. Hagyard, J. R. Williams, *Chemical Society*. **1961**, 468, 88-98.

[12] N. Deželić, H. Bilinski, R. H. H. Wolf, *Inorganic and Nuclear Chemistry*. **1971**, 33, 791-798.

[13] G. S. Frankel, *J. Electrochemical Society*. **1998**, 145, 2186-2198.

[14] D. Landolt, Traité des Materiaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, **1993**.

[15] C. Vargel, Corrosion de l'aluminium, Dunod, Paris, **1999**.

[16] M. Reboul, R. Canon, Corrosion galvanique de l'aluminium, Revue de l'aluminium, **1977**, 403-426.

[17] Standard guide for development and use of a galvanic series for predicting galvanic corrosion performance, West Conshohocken, PA : American Society for Testing and Materials, Philadelphia, **1998**.

[18] E. Bardal, R. Johnsen, O. Gartland Per, *Corrosion Science*. **1984**, 40, 628-633.

[19] M. Ashby, D. Jones, Matériaux, 2 Microstructure et mise en œuvre, Dund, **1991**.

[20] N. I. T. Zainul Huda, and Tuan Zaharinie, *Elsevier Science Publications*. **2009**, 113, 515-517.

[21] A. Boag, A. E. Hughes, *Corrosion Science*. **2009**, 51, 1565-1568.

[22] R. P. Wei, C. M. Liao, G. A. O. Ming, Metallurgical and materials transactions,*Physical Metallurgy and Materials Science*. **1998**, 29, 1153-1160.

[23] R. G. Buchheit, R. P. Grant, P. F. Hlava, B. McKenzie, G. L. Zender, *J. Electrochemical Society*. **1997**, 144, 2621-2628.

[24] Z. Szklarska-Smialowska, *Corrosion Science*. **1999**, 41, 1743-1767.

[25] V. Guillaumin, G. Mankowski, *Corrosion Science*. **1999**, 41, 421-438.

[26] M. C. Reboul, T. Magnin, T. J. Warner, Stress corrosion cracking of high strength aluminium alloys, The third internatonal conference on aluminium alloys, *Conference proceedings volume II*, **1992**.

[27] C. Blanc, B. Lavelle, G. Mankowski, *Corrosion Science*. **1997**, 39, 495-510.

[28] C. Blanc, S. Gastaud, G. Mankowski, *J. Electrochemical Society*. **2003**, 150, B396-B404.

[29] P. Campestrini, E. P. M. van Westing, H. W. van Rooijen, J. H. W. Wit, *Corrosion Science*. **2000**, 42, 1853-1861.

[30] T. Dimogerontakis, L. Kompotiatis, I. Kaplanoglou, *Corrosion Science*. **1998**, 40, 1939-1951.

[31] P. Schmutz, G. S. Frankel, *J. Electrochemical Society*. **1998**, 145, 2295-2306.

[32] M. C. Reboul, T. J. Warner, H. Mayer, B. Barouk, *Materials Science Forum*. **1997**, 217 - 222, 1553-1558.

[33] C. M. Liao, J. M. Olive, M. Gao, R. P. Wei, *Corrosion Science*. **1998**, 54, 451-458.

[34] R. G. Buchheit, *J. Electrochemical Society*. **1995**, 142, 3994-3996.

[35] Y. Yoon, R. G. Buchheit, *J. Electrochemical Society*. **2006**, 153, B151-B155.

[36] M. A. Alodan, W. H. Smyrl, *J. Electrochemical Society*. **1998**, 145, 1571-1577.

[37] M. B. Vukmirovic, N. Dimitrov, K. Sieradzki, *J. Electrochemical Society*. **2002**, 149, B428-B439.

[38] J. O. Park, C. H. Paik, Y. H. Huang, R. C. Alkire, *J. Electrochemical Society*. **1999**, 146, 517-523.

[39] P. L. Hayden, A. J. Rubin, Aqueous- Environmental Chemistry of Metals, *Ann Arbor Science,* **1974**.

[40] T. Suter, R. C. Alkire, *J. Electrochemical Society*. **2001**, 148, B36-B42.

[41] R. S. Lillard, J. Moran P, H. S. Isaacs, *J. Electrochemical Society*. **1992**, 139, 1007-1012.

[42] R. Oltra, B. Malki, F. Rechou, *Electrochimica Acta*. **2010**, 55, 4536-4542.

[43] M. L. Zheludkevich, K. A. Yasakau, S. K. Poznyak, M. G. S. Ferreira, *Corrosion Science*. **2005**, 47, 3368-3383.

[44] L. Lacroix, Mécanismes de corrosion localisée de l'alliage d'aluminium 2024 apport de la microscopie à force atomique (AFM) couplé au mode kelvin (KFM) et des alliages modèles. Thèse de doctorant de l'INP de Toulouse, Université de Toulouse, **2008**.

[45] R. G. Buchheit, L. P. Montes, M. A. Martinez, J. Michael, P. F. Hlava, *J. Electrochemical Society*. **1999**, 146, 4424-4428.

[46] R. G. Buchheit, M. A. Martinez, L. P. Montes, *J. Electrochemical Society*. **2000**, 147, 119-124.

[47] C. Blanc, A. Freulon, M.-C. Lafont, Y. Kihn, G. Mankowski, *Corrosion Science*. **2006**, 48, 3838-3851.

[48] A. L. Colley, J. V. Macpherson, P. R. Unwin, *Electrochemistry Communications*. **2008**, 10, 1334-1336.

[49] S. Chen G, M. Gao, R. P. Wei, *Corrosion Science*. **1996**, 52, 8-15.

[50] J.-B. Jorcin, C. Blanc, N. Pébère, B. Tribollet, V. Vivier, *J. Electrochemical Society*. **2008**, 155, C46-C51.

[51] C. Blanc, N. Pébère, B. Tribollet, V. Vivier, *Corrosion Science*. **2010**, 52, 991-995.

[52] A. Bard, L. Faulkner, Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications, Department of Chemistry and Biochemistry University of Texas at Austin, **2010**.

[53] S. P. White, G. J. Weir, N. J. Laycock, *Corrosion Science*. **2000**, 42, 605-629.

[54] B. Raton, (Density, Viscosity and Electrolytic Conductivity of concentrated aqueous electrolyte solution), **1984**.

[55] N. A. Anastasijević, Z. M. Dimitrijević, R. R. Adžić, *Electrochimica Acta*. **1986**, 31, 1125-1130.

[56] M. B. Vukmirovic, N. Vasiljevic, N. Dimitrov, K. Sieradzkia, *Electrochem. Soc.* **2003**, 150, B10-B15.

[57] A. Kadri, Etude électrochimique des processus de corrosion d'un alliage Fe-36Ni sous des couches minces d'électrolyte, à l'air libre ou en situation de confinement. Thèse de doctorant de l'Université Paris VI, **1986**.

[58] F. Vitse, S. Nesic, Y. Gunaltun, D. Larrey, P. Duchet-Suchaux, *Corrosion Science*. **2003**, 59, 1075-1087.

[59] J. J. Perdomo, I. Song, *Corrosion Science*. **2000**, 42, 1389-1415.

[60] D. Chin, G. Sabde, *Corrosion Science*. **2000**, 55, 229 - 237.

[61] S. H. Zhang, S. B. Lyon, *Corrosion Science*. **1994**, 36, 1289-1307.

[62] A. T. Hubbard, F. C. Hanson, *Chemistry*. **1964**, 36, 723-733.

[63] C. Fiaud, M. Keddam, A. Kadri, H. Takenouti, *Electrochimica Acta*. **1987**, 32, 445-448.

[64] E. Remita, Etude de la corrosion d'un acier faiblement allié en milieu confiné contenant du CO2 dissous. Thèse de doctorant de l'Université Paris VI, **2007**.

[65] C. K. M. Gabrielli, N. Portail, P. Rousseau, H. Takenouti, V. Vivier, *Physical Chemistry*. **2006**, 110, 20478-20485.

[66] C. Gabrielli, F. Huet, M. Keddam, P. Rousseau, V. Vivier, *Physical Chemistry*. **2004**, 108, 11620-11626.

[67] E. Remita, E. Sutter, B. Tribollet, F. Ropital, X. Longaygue, C. Taravel-Condat, N. Desamais, *Electrochimica Acta*. **2007**, 52, 7715-7723.

[68] J. Idrac, G. Mankowski, G. Thompson, P. Skeldon, Y. Kihn, C. Blanc, *Electrochimica Acta*. **2007**, 52, 7626-7633.

[69] W. C. Moshier, G. D. Davis, J. S. Ahearn, *Corrosion Science*. **1987**, 27, 785-801.

[70] F. Ammeloot, C. Fiaud, E. M. M. Sutter, *Electrochimica Acta*. **1999**, 44, 2549-2558.

[71] C. Debiemme-Chouvy, F. Ammeloot, E. M. M. Sutter, *Applied Surface Science*. **2001**, 174, 55-61.

[72] M. Serghini-Idrissi, M. C. Bernard, F. Z. Harrif, S. Joiret, K. Rahmouni, A. Srhiri, H. Takenouti, V. Vivier, M. Ziani, *Electrochimica Acta*. **2005**, 50, 4699-4709.

[73] L. Robbiola, T. T. M. Tran, P. Dubot, O. Majerus, K. Rahmouni, *Corrosion Science*. **2008**, 50, 2205-2215.

[74] E. Sidot, N. Souissi, L. Bousselmi, E. Triki, L. Robbiola, *Corrosion Science*. **2006**, 48, 2241-2257.

[75] T. T. M. Tran, C. Fiaud, E. M. M. Sutter, A. Villanova, *Corrosion Science*. **2003**, 45, 2787-2802.

[76] I. Bakos, S. Szabó, *Corrosion Science*. **2008**, 50, 200-205.

[77] I. T. E. Fonseca, A. C. S. Marin, A. C. Sá, *Electrochimica Acta*. **1992**, 37, 2541-2548.

[78] A. Bonnel, F. Dabosi, C. Deslouis, M. Duprot, M. Keddam, B. Tribollet, *J. Electrochemical Society*. **1983**, 130, 753-761.

[79] A. Caprani, C. Deslouis, S. Robin, B. Tribollet, *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. **1987**, 238, 67-91.

[80] FAA in Corrosion Control :
http://www.faa.gov/library/manuals/aircraft/amt_handbook/media/faa-8083-30_ch06.pdf.

[81] M. Worsfold, The effect of corrosion on the structural integrity of commercial aircraft structure, New Filton House, United Kingdom, **1998**.

[82] S. Ardizzone, A. Carugati, S. Trasatti, *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. **1981**, 126, 287-292.

[83] L. D. Burke, J. K. Mulcahy, D. P. Whelan, *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. **1984**, 163, 117-128.

[84] A. Ruffien-Ciszak, J. Baur, P. Gros, E. Questel, M. Comtat, *IRBM*. **2008**, 29, 162-170.

[85] W. Kautek, J. G. Gordon, *J. Electrochemical Society*. **1990**, 137, 2672-2677.

[86] G. W. Poling, *J. Electrochemical Society*. **1969**, 116, 958-963.

[87] J.-M. Friedt, Introduction à la microbalance à quartz : aspects théoriques et expérimentaux, Bulletin de l'Union des Physiciens n.852, Belgique, **2003**.

Résumé : Les alliages aluminium-cuivre, et en particulier l'alliage 2024 (4% de Cu) sont utilisés dans l'industrie aéronautique pour leur faible densité alliée à de très bonnes propriétés mécaniques. Néanmoins, ces alliages sont très sensibles à la corrosion. Ainsi dans le cas de l'alliage 2024, la présence de précipités riches en cuivre, noyés dans une matrice d'aluminium, soumet cet alliage à un risque de corrosion galvanique.
Dans une solution en plein bain contenant un électrolyte aéré de pH neutre, le couplage galvanique entre les deux métaux se produit comme prévu : la dissolution d'aluminium est la réaction anodique et la réduction de l'oxygène est la réaction cathodique à la surface du cuivre. La formation d'une crevasse à l'interface Al / Cu, avec re-déposition de cuivre dans le voisinage de l'interface a souvent été observée, mais n'a jamais été clairement expliquée.
Ainsi, le but de ce travail est de mettre en évidence le mécanisme de dissolution du cuivre et de voir l'influence du confinement sur ce comportement.
Un montage en couche mince a été mis au point au laboratoire, permettant d'obtenir une couche d'électrolyte (d'épaisseur inférieure à quelques centaines de micromètres) entre deux plans parallèles contenant respectivement des électrodes en cuivre pur et en aluminium pur. Le courant et le potentiel galvaniques ont été suivis en fonction du temps, de la distance entre les deux métaux, ainsi que du rapport des surfaces variant entre 10 et 0,1 entre le cuivre et l'aluminium. Après le remplacement de l'électrode supérieure par une paroi isolante, le comportement de l'électrode de cuivre a été suivi en présence d'ions Al^{3+} dans la couche mince. Enfin, le mécanisme de couplage galvanique est discuté en tenant compte de la modification du pH au sein de la couche mince d'électrolyte.

Mots clés : alliage Al-Cu, cellule en couche mince, couplage galvanique.

Abstract : Aluminium-copper alloys, such as 2024 alloy (4 % Cu) are widely used in the aircraft industry for their low density combined with very good mechanical properties. Nevertheless, these alloys are very sensitive to corrosion. In the case of the alloy 2024, the presence of copper rich particles, embedded in a matrix of aluminum leads to localized attack as a result of galvanic corrosion. In bulk aerated electrolyte with neutral pH, the galvanic coupling between the two metals occurs as expected: aluminium dissolution is the anodic reaction and oxygen reduction is the cathodic reaction at the surface of copper. Nevertheless in 2024 alloys, the formation of a crevice at the Al/Cu interface, with copper redeposition in the vicinity of the interface has often been observed, but up to now has not been clearly explained. Thus the aim of this work is to highlight the mechanism of copper dissolution and deposition at the aluminium matrix and to see the influence of confinement on this behaviour.
The thin layer cell assembly used in this work mimics a crevice through confining an electrolyte layer (thickness lower than a few hundreds of micrometers) between two parallel plans containing respectively a pure copper and a pure aluminium surface
The galvanic current and potential were followed as a function of time, of distance between the two metals, and for surface ratios of respectively 10 and 0.1 between copper and aluminium. After replacing the upper electrode by an insulating wall, the behaviour of the copper electrode could be followed in presence of Al^{3+} ions in the thin layer. Finally the mechanism of galvanic coupling was discussed taking into account the modification of pH and the radial potential distribution at the surface of the metals within the thin electrolyte layer.

Keywords: Al-Cu alloys, thin-layer cell, galvanic coupling