



HAL
open science

Mesure des cinétiques de propagation de la corrosion intergranulaire de l'alliage d'aluminium 2024 : nouvelles approches expérimentales de l'endommagement en fonction des conditions environnementales

Rémy Bonzom

► **To cite this version:**

Rémy Bonzom. Mesure des cinétiques de propagation de la corrosion intergranulaire de l'alliage d'aluminium 2024 : nouvelles approches expérimentales de l'endommagement en fonction des conditions environnementales. Chimie théorique et/ou physique. Université Bourgogne Franche-Comté, 2017. Français. NNT : 2017UBFCK048 . tel-01818517

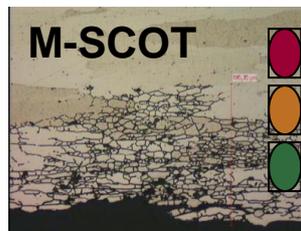
HAL Id: tel-01818517

<https://theses.hal.science/tel-01818517>

Submitted on 19 Jun 2018

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.



UNIVERSITE DE BOURGOGNE

UFR Sciences et Techniques, Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne

THÈSE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE BOURGOGNE FRANCHE-COMTÉ

Discipline: Sciences (spécialité Chimie – Physique)

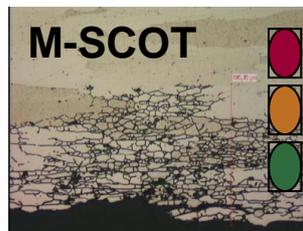
par

Rémy BONZOM

Mesure des cinétiques de propagation de la corrosion
intergranulaire de l'alliage d'aluminium 2024 : nouvelles
approches expérimentales de l'endommagement en fonction
des conditions environnementales

Soutenue le 8 Novembre 2017

Bernard Normand	Professeur INSA Lyon	Président
Vincent Vivier	Directeur de recherche CNRS UPMC Paris	Rapporteur
Lionel Peguet	Ingénieur CONSTELLIUM	Rapporteur
Dominique Schuster	Ingénieur AIRBUS Group	Examineur
Bruno Vuillemin	Professeur Univ. Bourgogne	Examineur
Roland Oltra	Directeur de recherche CNRS	Directeur De Thèse
Christine Blanc	Professeur CIRIMAT Toulouse	Invitée



UNIVERSITE DE BOURGOGNE

UFR Sciences et Techniques, Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne

THÈSE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE BOURGOGNE FRANCHE-COMTÉ

Discipline: Sciences (spécialité Chimie – Physique)

par

Rémy BONZOM

Mesure des cinétiques de propagation de la corrosion
intergranulaire de l'alliage d'aluminium 2024 : nouvelles
approches expérimentales de l'endommagement en fonction
des conditions environnementales

Soutenue le 8 Novembre 2017

Bernard Normand	Professeur INSA Lyon	Président
Vincent Vivier	Directeur de recherche CNRS UPMC Paris	Rapporteur
Lionel Peguet	Ingénieur CONSTELLIUM	Rapporteur
Dominique Schuster	Ingénieur AIRBUS Group	Examineur
Bruno Vuillemin	Professeur Univ. Bourgogne	Examineur
Roland Oltra	Directeur de recherche CNRS	Directeur De Thèse
Christine Blanc	Professeur CIRIMAT Toulouse	Invitée

Remerciements

Je souhaite tout d'abord remercier mon directeur de thèse Roland Oltra, directeur de recherches au CNRS, pour m'avoir offert des conditions de travail idéales tout au long de ces trois années, tant sur le plan des moyens que sur l'encadrement. Je vous suis très reconnaissant pour votre disponibilité, votre aide et vos précieux conseils qui ont été des éléments moteurs pour moi et qui ont largement contribué à la réalisation de ces travaux.

J'exprime ma gratitude à Bernard Normand pour avoir présidé le jury lors de ma soutenance de thèse. Je remercie également Vincent Vivier, directeur de recherches au CNRS, et Lionel Peguet, ingénieur de recherches à Constellium, pour avoir accepté d'être rapporteurs de ces travaux de thèse. Mes remerciements s'adressent aussi à Dominique Schuster, ingénieur à AIRBUS Group, pour sa participation au jury.

Je tiens à remercier Bruno Vuillemin, professeur à l'université de Bourgogne, pour tous les échanges à propos de sujets divers et variés que nous avons eus durant ces trois années, qui resteront sans aucun doute des souvenirs agréables de cette expérience. J'exprime également ma gratitude à Brahim Malki, que j'ai eu la chance de côtoyer pendant 2 mois avant de débiter mon travail de thèse, et qui m'a fait découvrir le vaste monde de la simulation numérique.

Je souhaite également remercier Jérôme Delfosse, ingénieur de recherches chez AIRBUS Group, pour s'être largement impliqué dans ce projet, notamment en fournissant des échantillons de qualité, en suivant régulièrement l'avancée des travaux et en relisant ce manuscrit. J'exprime aussi ma gratitude aux autres partenaires du projet M-SCOT avec qui ce fut un plaisir d'échanger et de débattre lors des réunions de projet : Christine Blanc, Lydia Laffont, Marie-Laetitia de Bonfils-Lahovary et Manon Chloé Lafouresse.

Je tiens à remercier également mon collègue de bureau durant ces trois années, Maalek, pour toutes les discussions aussi enrichissantes les unes que les autres, même si toutes ces heures à débattre de cosmologie n'auront pas permis d'élucider le mystère de l'origine de l'univers ! Merci également aux autres membres de l'ICB qui ont rendu le quotidien plus agréable par leur gentillesse et leur bonne humeur : Armand, Rémi, Guillaume, Aurélien, Michal, Apolline, Jocelin, Maxime, Carlos, Agathe, Steeve et Guy.

Je remercie les amis du club de « Dijon Triathlon » pour m'avoir intégré au sein de la petite famille que constitue la section trail : Dam's, la team Toabin (Quentin, Igor, Jean, Benjamin), la team DDI (Denis, Damien, Thomas), Marco, Danielle, Bastien, Mathieu, Laurent, Franck, Héléne, Camille, Nathalie, et tous les autres que j'oublie. Chacun des kilomètres parcourus avec vous, lors des entraînements, des courses ou encore des week-ends organisés de main de maître par Denis et Nathalie, auront été un véritable plaisir.

Je remercie mes amis de toujours (et pour toujours) de la Bella Bandus de Pototus qui représentent un socle, stable et inébranlable, sur lequel je me suis construit depuis l'époque des matchs sous les couleurs de l'ASRP et qu'il est si réconfortant de retrouver à chacun de mes retours aux sources : Franci, Karim, Maxime, Geoffrey, Nicolas, Jeanba, Guillaume, Charles, Nans, Baptiste, Vince, Clément.

Merci également à tous les amis qui ont jalonné mon cursus scolaire, de l'JUS à la thèse, en passant par l'école d'ingénieurs : la team des « josés » (Mialocq, Lleida, Huss', Mehdi, Escuro, Samy), Théo,

Remerciements

Benjamin, Hugo et Bergi. Je garde des souvenirs magiques de ces années-là et je me sens nostalgique lorsque j'y repense, même s'il faut bien quitter l'école un jour !

En enfin, un grand merci à ma famille, en particulier Florine, Stéphanie et Papa pour votre soutien indéfectible tout au long de ces années qui m'a permis de trouver la force de persévérer dans les moments difficiles.

Table des matières

Introduction	15
CHAPITRE I : Synthèse bibliographique	19
1. Microstructure de l'alliage d'aluminium 2024 T351	20
2. La corrosion intergranulaire sur l'alliage 2024 T351	23
2.1. Mécanismes	23
2.1.1. Mécanisme de propagation	23
2.1.2. Mécanisme de transition amorçage-propagation	25
2.2. Vitesses de propagation des pointes de joint de grain	26
2.2.1. Les méthodes de mesure existantes	26
2.2.1.1. Les techniques électrochimiques	26
2.2.1.2. Mesure de la charge à la rupture sur des éprouvettes de traction pré-corrodées	27
2.2.1.3. Méthode « Thin Foil Penetration »	28
2.2.1.4. Tomographie par rayons X	29
2.2.2. Loi de propagation de la pointe de joint de grain	29
2.2.2.1. Essais à potentiel libre	30
2.2.2.2. Essais à potentiel imposé	30
2.3. Simulation de la propagation de la pointe de joint de grain	32
2.3.1. Méthode déterministe	33
2.3.2. Méthode probabiliste	36
3. Spécificités de la corrosion de l'aluminium en milieu confiné	39
3.1. Etude électrochimique des électrodes « 1D-artificial pit » d'aluminium	39
3.2. Méthodes existantes pour étudier le phénomène « negative difference effect »	43
3.3. Evolution chimique d'un milieu confiné	46
4. Bilan	51
CHAPITRE II : Techniques expérimentales	53
1. Matériaux d'étude	54
1.1. Alliages 2024	54
1.2. Fil d'aluminium	54
2. Essais électrochimiques	55
2.1. Etude de la dissolution d'un fil d'aluminium	55
2.2. Essais de corrosion intergranulaire sur l'alliage 2024 ALUDIS	56
2.3. Essais avec la méthode « Optical Thin Foil Penetration »	58
2.4. Etude électrochimique locale du développement de la corrosion intergranulaire sur l'alliage 2024 AIRBUS	61
2.5. Mesure de conductivité électrique sur l'alliage 2024 ALUDIS	62
2.5.1. Essais potentiostatiques en condition d'immersion	65
2.5.2. Essais à potentiel libre au cours de cycles d'exposition à un aérosol	65
3. Méthodes de caractérisation des matériaux	67
3.1. Microscope optique	67
3.2. Microscope électronique à balayage	67

CHAPITRE III : Etude de l'analogie entre un chemin de propagation de corrosion intergranulaire et une électrode « 1D-artificial pit » d'aluminium	69
1. Contexte de l'étude	70
2. Electrode « 1D-artificial pit » d'aluminium pur	71
2.1. Conditions expérimentales initiales	71
2.1.1. Montage global	71
2.1.2. Caractérisation électrochimique	72
2.2. Développement d'une procédure d'usinage d'électrodes « 1D artificial pit » de différentes profondeurs	73
2.2.1. Essais préliminaires	73
2.2.2. Usinage en conditions d'électropolissage	74
2.3. Vitesse instantanée de dissolution de l'électrode « 1D-artificial pit »	75
2.3.1. Mesures incrémentales	75
2.3.2. Dissolution continue	77
2.3.2.1. Bilan faradique : quantification du ratio Q_{H_2}/Q_{Al}	78
2.3.2.2. Calcul de la vitesse de dissolution à partir du courant	81
3. Etude de la corrosion intergranulaire sur l'alliage 2024 ALUDIS dans la direction de propagation L	82
3.1. Mise en place d'un protocole expérimental permettant de maîtriser la transition attaques par « trenching » - CIG	83
3.2. Vitesse instantanée de propagation des pointes de joint de grain sur l'alliage 2024 ALUDIS	86
4. Etude de l'analogie de comportement entre une électrode « 1D-artificial pit » et un chemin de propagation de corrosion intergranulaire	90
5. Bilan	95
CHAPITRE IV : Mesure expérimentale de la vitesse de propagation de la pointe de joint de grain et modélisation numérique de la phase de propagation à l'échelle du joint de grain	97
1. Comparaison des méthodes pour déterminer le temps de perforation sur le feuillard 2024 ALUDIS d'épaisseur 30 μm	98
1.1. Détermination de la profondeur maximale des cavités intergranulaires sur des sections par MEB	99
1.2. Méthode « Optical Thin Foil Penetration »	100
2. Application de la méthode OTFP à l'alliage 2024 AIRBUS	105
2.1. Adaptation du protocole expérimental à l'alliage 2024 AIRBUS	105
2.2. Vitesse moyenne et vitesse instantanée de la pointe de joint de grain	112
2.2.1. Essais à potentiel imposé	112
2.2.2. Essais à potentiel libre	119
2.3. Mesure expérimentale du pH de l'électrolyte en deçà de la pointe de joint de grain par ressuage des cavités intergranulaires perforantes	121
3. Bilan sur la vitesse de propagation de la pointe de joint de grain	125
4. Modélisation numérique de la phase de propagation à l'échelle du joint de grain	126
4.1. Description des modèles numériques	127
4.1.1. Variables et équation d'état	127
4.1.2. Modèle « transport réactif et flux »	129
4.1.2.1. Géométrie	129

4.1.2.2. Conditions aux limites _____	130
4.1.2.3. Conditions initiales _____	131
4.1.3. Modèle « transport réactif et cinétique » _____	131
4.1.3.1. Géométrie _____	131
4.1.3.2. Conditions aux limites _____	132
4.1.3.3. Conditions initiales _____	135
4.2. Evolution chimique de l'électrolyte dans la cavité intergranulaire en régime potentiostatique _____	135
4.2.1. Etude de la stationnarité des concentrations des espèces chimiques vis-à-vis de la pointe de joint de grain qui se propage _____	136
4.2.2. Influence du potentiel et de la profondeur de la cavité intergranulaire sur le pH de l'électrolyte en deçà de la pointe de joint de grain _____	137
4.3. Propagation de la pointe de joint de grain à potentiel libre : influence de la localisation des cathodes sur la vitesse de propagation et sur l'évolution chimique de l'électrolyte dans la cavité intergranulaire _____	139
5. Bilan _____	142
<i>CHAPITRE V : Evaluation de l'endommagement global associé à la corrosion intergranulaire</i> _____	<i>145</i>
1. Bilan faradique lors du développement de la corrosion intergranulaire _____	147
1.1. Essais à l'échelle macroscopique _____	148
1.1.1. Détermination des différentes contributions au courant net _____	148
1.1.2. Détermination de l'évolution du courant associé aux différentes formes de dissolution à partir d'analyses de coupes métallographiques _____	150
1.2. Etude du développement d'un seul défaut de corrosion intergranulaire _____	161
1.2.1. Optimisation des conditions opératoires _____	161
1.2.2. Analyse des variations du courant lors de la perforation d'une tôle mince d'épaisseur 50 µm _____	163
1.2.3. Analyse du régime d'apparition des gouttes dans l'essai OTFP _____	167
2. Mesure de la porosité induite par la corrosion intergranulaire _____	169
2.1. Rappels : mesures de conductivité pour définir la porosité d'un matériau _____	169
2.2. Evolution de la porosité au cours d'essais potentiostatiques et en régime de spray alterné _____	170
3. Bilan _____	176
<i>Conclusion</i> _____	<i>179</i>
<i>Annexe A : Evolution du courant net au cours des essais potentiostatiques avec la méthode OTFP</i> _____	<i>183</i>
<i>Annexe B : Modélisation de la courbe de polarisation cathodique en conditions goutte et immersion pour la configuration « cathode out »</i> _____	<i>184</i>
<i>Sigles et abréviations</i> _____	<i>187</i>
<i>Glossaire</i> _____	<i>189</i>
<i>Table des illustrations</i> _____	<i>193</i>
<i>Références</i> _____	<i>205</i>

Introduction

Position du problème

La corrosion peut être très dommageable pour l'intégrité d'une structure non seulement en termes de matière mais également en termes de défauts de taille critique du point de vue mécanique. Dans le domaine aéronautique, c'est principalement ce dernier cas qui fait l'objet des recherches engagées dans son contrôle et sa prévision [1]. Lorsqu'une corrosion localisée est placée dans un champ de contraintes mécaniques, des fissures de profondeurs millimétriques peuvent se propager dans un matériau [2] et diminuer ses propriétés mécaniques intrinsèques. Le défaut présenté sur la Figure 0-1, qui a été observé sur une cornière de fixation au cours de l'inspection d'un avion, en est le parfait exemple. Un défaut de corrosion intergranulaire s'est élargi pour former une fissure, probablement sous l'effet des contraintes mécaniques induites par l'assemblage des différentes parties.

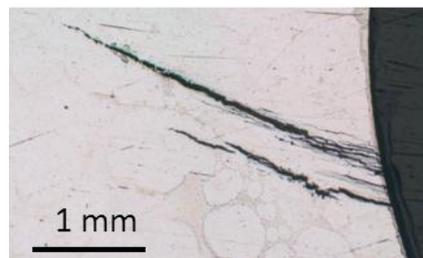


Figure 0-1 : Fissures observées dans le volume d'une cornière de fixation intégrée dans une structure avion [Source : AIRBUS]

La probabilité pour un avion de présenter des dommages de corrosion dépend du milieu dans lequel il évolue et de son nombre d'années d'utilisation. En effet, une étude statistique [3] a comparé le nombre de cas de corrosion sur les avions de la flotte AIRBUS en fonction de leur famille et de leur régions d'activité. La majorité des cas de corrosion ont été recensés sur l'avion A300 (57%) et sur l'avion A320 (25%). Cela s'explique par le fait que l'A300 est l'avion le plus âgé encore en service (premier vol en 1972) et l'A320 le plus répandu avec 1247 avions commercialisés (à la date de l'étude). En revanche, moins de 1% des cas de corrosion ont été recensés sur l'A319 qui est beaucoup plus jeune. La zone d'exploitation la plus touchée par la corrosion est l'Asie qui comptabilise près de 42% des cas de l'A300. La sévérité de cette zone géographique s'explique par des conditions environnementales favorables à la corrosion avec un taux d'humidité important et des événements climatiques tels que les cyclones et la mousson.

Au total, une proportion non négligeable de 35% de la flotte AIRBUS serait touchée par la corrosion selon cette étude. Ce chiffre devrait croître dans les années qui viennent avec la mise en place de programmes d'extension de durée de vie pour les flottes d'AIRBUS. Ces programmes d'utilisation des avions au-delà de leur « Design Service Goal » ont déjà été appliqués à l'A300 et il devrait en être de même pour l'A310, A320, etc. La gestion opérationnelle des défauts de corrosion va donc représenter un enjeu majeur pour les constructeurs aéronautiques dans les années à venir.

Actuellement, les constructeurs luttent principalement de manière préventive contre la corrosion. L'application de différents plans de protection, comme les traitements de surface, représente en partie une barrière physique qui vise à isoler le matériau de l'environnement extérieur et le protège contre la corrosion. Lorsque le plan de protection est mis en défaut et que de la corrosion apparaît, la politique de maintenance actuelle consiste très souvent à remplacer les parties concernées. Cette stratégie qui entraîne des coûts élevés de maintenance ne peut évoluer que si l'on est en mesure de détecter, de prévoir et contrôler l'évolution d'un défaut de corrosion. Il est donc nécessaire de disposer de données quantitatives qui ne peuvent être obtenues que par des recherches ciblées sur la mesure de la vitesse de corrosion.

Projet Multi Scale Corrosion Testing (M-SCOT)

C'est dans ce contexte de développement de nouvelles stratégies de maintenance intégrant des outils prédictifs que s'inscrit le projet ANR « Multi-Scale COrrOsion Testing ». L'objectif majeur est la mesure de la vitesse de propagation de la corrosion intergranulaire sur l'alliage 2024 qui constitue un matériau de référence dans l'aéronautique.

L'ensemble du projet repose sur une approche multi-échelles conduite à l'échelle de la microstructure dans des environnements corrosifs simulés, à l'échelle du laboratoire dans des environnements contrôlés et à l'échelle de l'ingénieur dans des environnements normalisés. L'objectif final est la rédaction d'un guide d'application qui permettra à l'ingénieur de rationaliser sa connaissance des tests de corrosion, de déterminer la durée de vie restante d'une pièce structurelle affectée par de la corrosion intergranulaire et de proposer pour les nouvelles conceptions une fiabilité qui ne peut être atteinte avec les tests normalisés.

Objectifs de la thèse

Galvele [4] fut l'un des premiers à s'intéresser au mécanisme de corrosion intergranulaire sur les alliages aluminium cuivre. Il a montré que la sensibilité à la corrosion intergranulaire de ce type d'alliage résulte de la formation d'une zone appauvrie en cuivre (« precipitate free zones ou PFZ ») lors du durcissement structural (Figure 0- 2(a)). Même si certains aspects de son analyse sont contestables (nous en discuterons au chapitre I), son étude permet de comprendre que la PFZ est la plus sensible à la dissolution anodique et qu'elle va donc se corroder préférentiellement.

Des travaux récents de Svenningsen [20] ont permis d'avoir une vision plus précise d'un défaut de corrosion intergranulaire sur ce type d'alliage (Figure 0- 2(b)). Son étude a montré que le cuivre se détache physiquement des précipités aux joints de grain lors de la propagation et se redépose sur les parois des grains dans les cavités intergranulaires. Le cuivre qui « tapisse » les parois pourrait être le siège des réactions cathodiques qui pilotent la propagation de la pointe mais cela reste encore à démontrer.

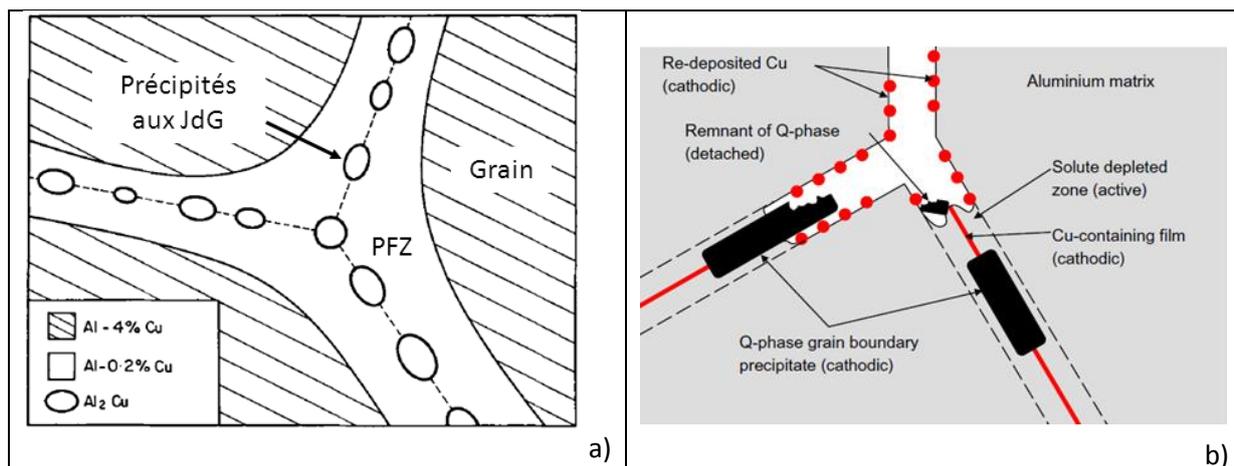


Figure 0- 2 : a) Représentation schématique de la microstructure d'un alliage aluminium cuivre proposée par Galvele [4], (b) Représentation schématique d'un défaut de corrosion intergranulaire sur un alliage AlMgSiCu proposée par Svenningsen [20]. Les parois des grains dans les cavités intergranulaires sont recouvertes de cuivre

Même si l'on arrive aujourd'hui à représenter assez précisément un défaut de corrosion intergranulaire, il reste impossible de prédire l'endommagement résultant de la corrosion intergranulaire en fonction des conditions d'exposition, à cause du manque de données expérimentales robustes sur la vitesse de propagation.

Dans ce travail de thèse, nous avons cherché à quantifier les deux modes d'endommagement associés à la corrosion intergranulaire sur l'alliage 2024 : la dissolution « perforante » correspondant à la dissolution de la pointe de joint de grain et la dissolution « émousante » représentant la dissolution des parois des grains dans les cavités intergranulaires (Figure 0- 3).

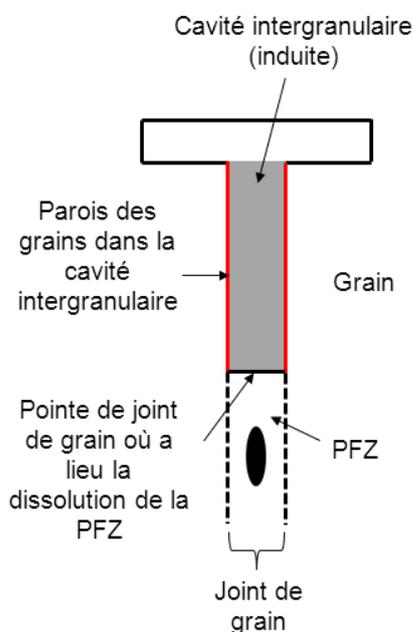


Figure 0- 3 : Représentation schématique d'un défaut de corrosion intergranulaire. La terminologie précisée sur ce schéma sera celle que nous utiliserons tout au long de ce travail

Le chapitre I décrit les mécanismes associés à la corrosion intergranulaire sur un alliage 2024, les méthodes existantes pour mesurer sa vitesse de propagation ainsi que leurs limites, et les modèles (probabilistes et déterministes) qui ont été développés pour simuler ce phénomène. Pour finir, les théories concernant les processus de modifications des conditions physico-chimiques dans des

milieux confinés sur l'aluminium sont présentées, ainsi que les méthodes existantes permettant d'obtenir des informations chimiques et électrochimiques sur l'électrolyte au sein de défauts de corrosion localisée.

Le chapitre II est consacré à la présentation des matériaux d'étude, des techniques électrochimiques et des outils de caractérisation de l'endommagement utilisés dans ce travail.

Au chapitre III, nous nous intéresserons à l'analogie entre un chemin de propagation de corrosion intergranulaire et une électrode de type « pore à fond actif » (fil d'aluminium enrobé dans une résine inerte) dont l'étude électrochimique apparaît plus simple. Pour statuer sur la validité de cette analogie, nous comparerons les vitesses de dissolution des deux systèmes en régime potentiostatique.

Dans le chapitre IV, nous présenterons dans un premier temps une nouvelle variante de la méthode « Thin Foil Penetration », développée dans le cadre de la thèse, et appliquerons cette méthode sur des échantillons adaptés afin d'évaluer la vitesse de dissolution « perforante » dans différentes conditions électrochimiques. Par la suite, nous décrirons comment, à partir du principe même de cette nouvelle méthode, il est possible d'évaluer le pH de l'électrolyte en deçà de la pointe du joint de grain. Pour finir, les résultats expérimentaux seront utilisés comme données d'entrée ou/et expériences de validation de modèles de « transport réactif » destinés d'une part à valider les processus de réaction et de transport mis en jeu dans la cavité intergranulaire et d'autre part à affiner la description phénoménologique de la corrosion intergranulaire (en s'intéressant à la réactivité cathodique des parois des grains dans les cavités intergranulaires par exemple).

Enfin au chapitre V, nous discuterons des approches possibles de l'endommagement global associé à la corrosion intergranulaire (somme des composantes « perforante » et « émoussante ») en exploitant le courant net (bilan faradique), le régime d'apparition des gouttes issues de la perforation des tôles minces (nouvelle donnée fournie par la méthode « Optical Thin Foil Penetration ») et la porosité induite évaluée par la conductivité apparente mesurée avec une sonde à courants de Foucault. Les mesures seront réalisées dans différentes conditions expérimentales, à savoir lors d'essais potentiostatiques en conditions d'immersion et à potentiel libre en régime de spray alterné pour vérifier l'applicabilité des méthodes lors d'une corrosion de type atmosphérique.

CHAPITRE I : Synthèse bibliographique

1. Microstructure de l'alliage d'aluminium 2024 T351	20
2. La corrosion intergranulaire sur l'alliage 2024 T351	23
2.1. Mécanismes	23
2.1.1. Mécanisme de propagation	23
2.1.2. Mécanisme de transition amorçage-propagation	25
2.2. Vitesses de propagation des pointes de joint de grain	26
2.2.1. Les méthodes de mesure existantes	26
2.2.1.1. Les techniques électrochimiques	26
2.2.1.2. Mesure de la charge à la rupture sur des éprouvettes de traction pré-corrodées	27
2.2.1.3. Méthode « Thin Foil Penetration »	28
2.2.1.4. Tomographie par rayons X	29
2.2.2. Loi de propagation de la pointe de joint de grain	29
2.2.2.1. Essais à potentiel libre	30
2.2.2.2. Essais à potentiel imposé	30
2.3. Simulation de la propagation de la pointe de joint de grain	32
2.3.1. Méthode déterministe	33
2.3.2. Méthode probabiliste	36
3. Spécificités de la corrosion de l'aluminium en milieu confiné	39
3.1. Etude électrochimique des électrodes « 1D-artificial pit » d'aluminium	39
3.2. Méthodes existantes pour étudier le phénomène « negative difference effect »	43
3.3. Evolution chimique d'un milieu confiné	46
4. Bilan	51

1. Microstructure de l'alliage d'aluminium 2024 T351

Les alliages de la série 2XXX ont pour élément principal d'addition le cuivre. L'ajout de cuivre permet, lors du durcissement structural, la précipitation d'une phase durcissante améliorant les propriétés générales de l'alliage [5] tout en conservant un matériau relativement léger. Le durcissement est obtenu après un traitement thermique en trois étapes qui sont la mise en solution à haute température, le refroidissement rapide par trempe et le vieillissement naturel ou artificiel (revenu) pour obtenir la précipitation durcissante [6]. L'hétérogénéité microstructurale qui résulte de ce traitement thermique est, comme nous le verrons par la suite, responsable de la sensibilité des alliages 2XXX à la corrosion localisée.

L'alliage 2024, qui fait partie de cette série, a la spécificité de contenir également une quantité non négligeable de magnésium (Tableau I- 1) qui permet d'améliorer le durcissement structural. Il constitue un alliage de référence dans le domaine aéronautique.

% massique	Al	Cu	Mg	Mn	Fe	Si
2024	Base	3,8-4,9	1,2-1,8	0,3-0,9	<0,5	<0,5

Tableau I- 1 : Composition chimique de l'alliage 2024 [7]

Le traitement thermique T351 correspond à une mise en solution à 495°C, une trempe à l'eau, des déformations plastiques (allongement par traction de l'ordre de 1 à 2 %) afin d'augmenter le nombre de germes de précipités durcissants et d'entraîner une relaxation des contraintes, et d'un traitement de revenu de quatre jours à 25°C.

L'alliage final est composé de la matrice aluminium-cuivre qui ne contient plus que 2,2% de Cu en masse (valeur bien inférieure au pourcentage massique de cuivre dans l'alliage) et d'un grand nombre de précipités intermétalliques qui se distinguent en fonction de leur mode de formation (Figure I- 1) :

- les particules intermétalliques grossières, de taille de l'ordre du micromètre, sont formées lors de la solidification dans le métal liquide. Elles ne peuvent pas être remises en solution mais peuvent être cassées lors des traitements thermiques.
- les dispersoïdes contiennent des éléments minoritaires (Mn, Fe, Si), mesurent entre 10 et 100 nm et sont totalement incohérents avec la matrice. Ils se forment à chaud et ne peuvent pas être dissous.
- les précipités intermétalliques durcissants (de type Al-Cu-Mg) sont des précipités de petites tailles (entre 1 et 50 nm) cohérents ou semi-cohérents avec la matrice et se matérialisent sous la forme d'aiguilles ou de plaquettes [5]. Ils se forment à basse température et peuvent être « facilement » remis en solution. Ils assurent de bonnes propriétés mécaniques à l'alliage.
- Les précipités aux joints de grain sont de même type que les précipités intermétalliques durcissants et se forment lors du revenu. Nous verrons plus loin dans ce paragraphe que ces précipités jouent un rôle très important dans la sensibilité à la corrosion intergranulaire de cet alliage.

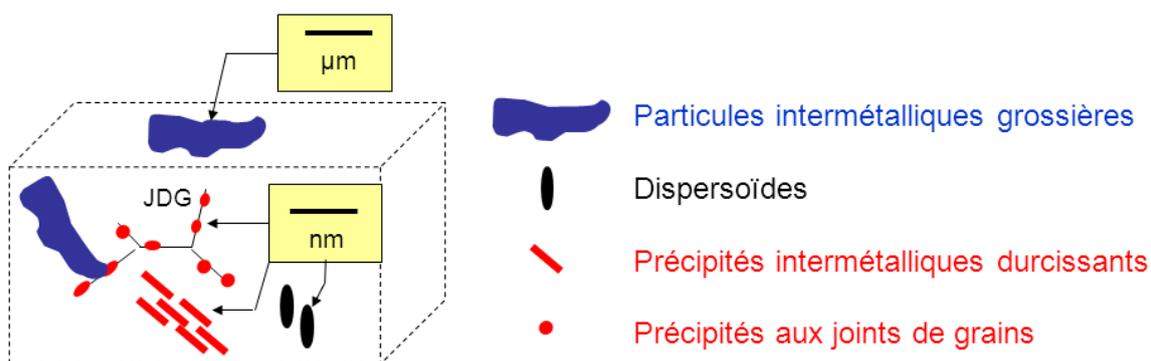


Figure I- 1 : Représentation schématique de la microstructure d'un alliage 2024-T351

De façon générale, tous les précipités intermétalliques peuvent jouer un rôle en corrosion, mais on connaît mal le rôle des précipités nanométriques (dispersoïdes, précipités durcissants et aux joints de grain) sur la corrosion des alliages d'aluminium du fait de leur faible taille, les mécanismes électrochimiques étant difficiles à suivre à cette échelle. La seule étude à ce propos a été réalisée par Birbilis [8] par microscopie électronique à balayage par transmission à haute résolution et a révélé que certaines phases nanométriques ont le même comportement sous polarisation électrochimique que des particules micrométriques, toutes deux subissant une dissolution sélective.

En revanche, les particules intermétalliques grossières ont été plus largement étudiées [9,10,11] car plus accessibles expérimentalement du fait de leurs tailles micrométriques. Il existe cependant une grande disparité entre ces études concernant la composition chimique des phases. Récemment, Boag *et al.* [12] ont analysé la composition chimique de plus de 18000 phases en utilisant une microsonde de Castaing et ont identifié 8 types de phases (Figure I- 2(a)) : $\text{Al}_{20}(\text{Cu},\text{Fe},\text{Mn})\text{Si}(\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si})$, $\text{Al}_{10}(\text{Cu},\text{Mg})$, $(\text{Al},\text{Cu})_{93}(\text{Fe},\text{Mn})_5(\text{Mg},\text{Si})_2$, Al_2CuMg (phase S), Al_2Cu (phase Θ), $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$, $\text{Al}_3(\text{Cu},\text{Fe},\text{Mn})$, phase périphérique. La diversité importante des particules témoigne de la complexité de la microstructure de l'alliage 2024, d'autant plus que certaines d'entre elles sont « multiphasées » et/ou présentent une phase périphérique de composition chimique distincte (Figure I- 2(b)).

DeRose *et al.* [13] ont étudié le comportement électrochimique de certaines particules intermétalliques grossières en utilisant la microcellule électrochimique et ont montré qu'elles représentent des sites d'amorçage préférentiels pour la corrosion localisée, en particulier les phases S. Nous parlerons également plus loin dans ce chapitre (partie 2.1.2) du rôle des zones denses en particules, appelées « clusters » en anglais, qui jouent un rôle important dans l'amorçage de la corrosion intergranulaire [27].

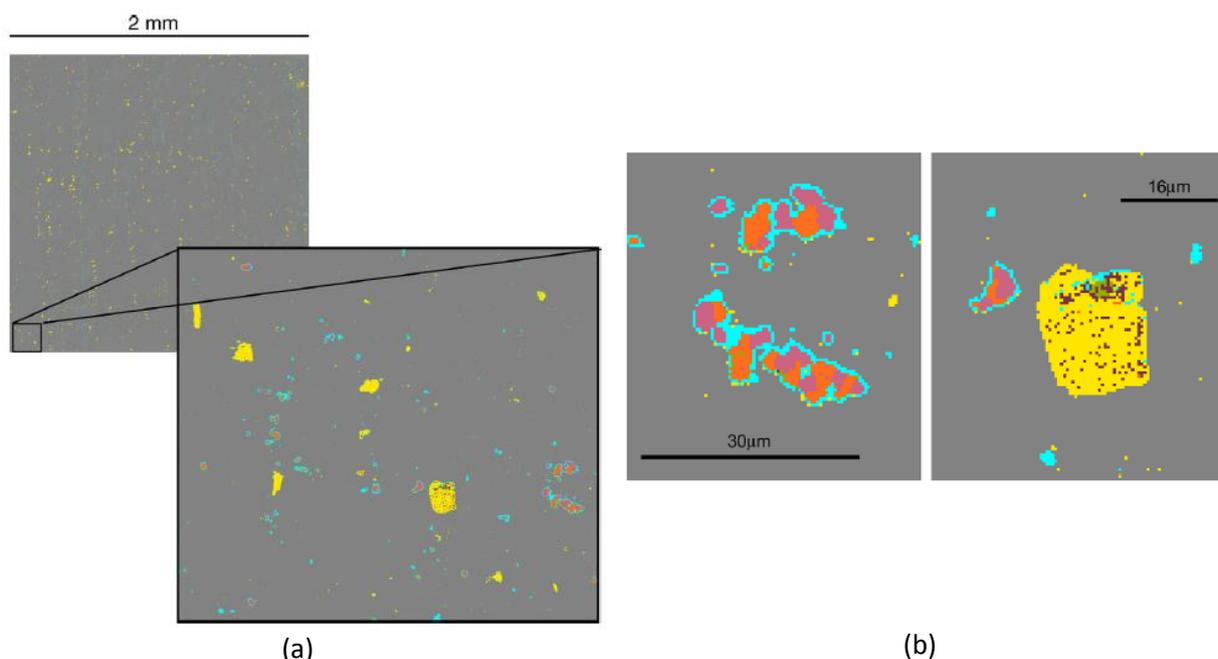


Figure I- 2 : (a) Zone analysée par Boag *et al.* [12], la composition chimique de plus de 18000 phases a été étudiée avec une microsonde de Castaing. Une image représente la zone encadrée à un grossissement plus élevé, (b) Exemples de particules « multiphases » et de particules possédant une phase périphérique de composition chimique distincte. Couleurs des phases : $\text{Al}_{20}(\text{Cu,Fe,Mn})\text{Si}(\text{Al}_3\text{Fe}_2\text{Si})$: jaune, $\text{Al}_{10}(\text{Cu,Mg})$: vert, $(\text{Al,Cu})_{93}(\text{Fe,Mn})_5(\text{Mg,Si})_2$: vert clair, Al_2CuMg : mauve, Al_2Cu : orange, $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$: olive, $\text{Al}_3(\text{Cu,Fe,Mn})$: marron, phase périphérique : cyan

La précipitation de phases intermétalliques aux joints de grain lors du revenu entraîne un drainage en soluté [5]. Ainsi, des zones appauvries en soluté se forment de part et d'autre des joints de grain (Figure I- 3). La concentration en soluté dans ces zones est alors trop faible pour permettre la germination des précipités métastables. On les appelle zones dépourvues en précipités ou « precipitate free zone » (PFZ).

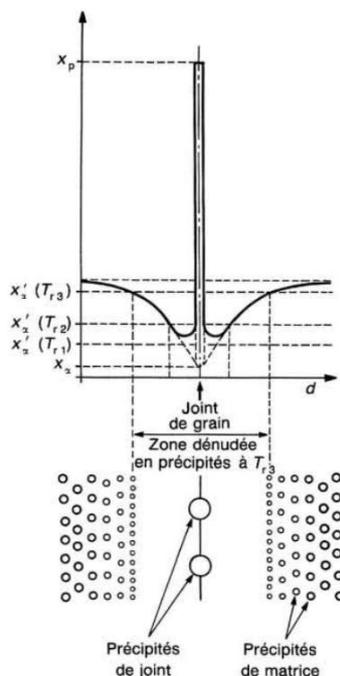


Figure I- 3 : Formation de zones dépourvues en précipités (PFZ) de part et d'autre des joints de grain par appauvrissement en soluté [5]

La formation des ces zones appauvries en cuivre explique la sensibilité à la corrosion intergranulaire de cet alliage.

2. La corrosion intergranulaire sur l'alliage 2024 T351

2.1. Mécanismes

2.1.1. Mécanisme de propagation

L'élaboration des premières théories, celle de Galvele en 1970 [4] en particulier sur le mécanisme de corrosion intergranulaire sur les alliages aluminium cuivre, repose sur une approche de type corrosion galvanique car il ne disposait pas d'autres types de mesures que celles des potentiels de rupture des phases impliquées.

Il a bien illustré le lien entre la microstructure et la sensibilité à la corrosion intergranulaire tout comme cela avait été fait sur les aciers inoxydables [14,15] par le phénomène de déplétion en cuivre au voisinage du joint de grain « physique » qui conduit à la formation d'une zone appauvrie en cuivre (PFZ) qui s'avère la plus sensible à la dissolution anodique. Mais sa seule analyse électrochimique des potentiels de rupture, qu'il classe selon une échelle tout comme on le fait pour interpréter des phénomènes de couplage galvanique, apparaît aujourd'hui comme très spéculative en termes de mécanismes. Ceci est d'autant plus vrai qu'il illustre son analyse par des essais potentiostatiques. Le plus important est que son étude permet de comprendre pourquoi c'est la PFZ qui va se dissoudre comme le résume les courbes de polarisation extraites de son travail et représentées sur la Figure I-4.

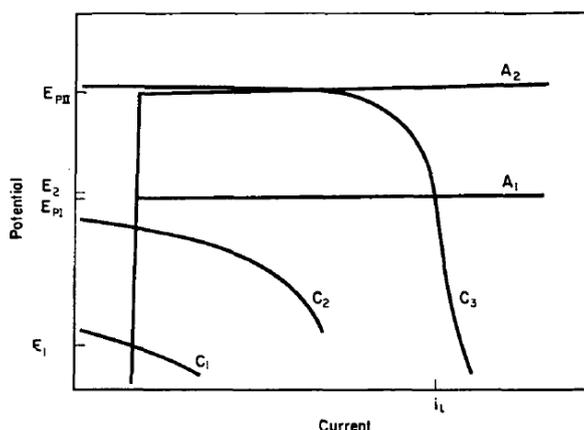


Figure I- 4 : Courbes de polarisation réalisées sur des phases modèles censées représenter les différentes phases d'un alliage aluminium cuivre après durcissement structural en milieu chloruré, (A₁) Polarisation anodique sur Al (composition proche de la PFZ), (A₂) Polarisation anodique de Al-4%Cu (solution solide) et Al₂Cu (précipités intermétalliques), (C₁) Polarisation cathodique de Al-4%Cu en absence d'oxygène, (C₂) Polarisation cathodique de Al dans une solution saturée en air, (C₃) Polarisation cathodique de Al-4%Cu dans une solution saturée en air

Sur ces courbes de polarisation on voit bien que c'est l'aluminium pur (composition très proche de la PFZ) qui va se dissoudre préférentiellement comparativement aux phases intermétalliques Al₂Cu ou à la matrice du grain Al-4%Cu (pour Galvele en valeur pondérale).

La définition des potentiels de rupture n'apporte qu'un éclairage partiel à la compréhension du phénomène de CIG car elle ne permet que de définir des domaines de sensibilité en termes de plage de potentiel. La vitesse de dissolution de la PFZ, quant à elle, ne peut pas être déduite de ces mesures.

Il y a en parallèle des études [16,17,18] qui ont été réalisées pour caractériser plus finement le lien entre métallurgie des alliages 2024 et le tracé des courbes de polarisation, mais ces approches restent très qualitatives vis-à-vis des mécanismes de corrosion intergranulaire. Elles mentionnent la présence de deux potentiels de rupture sur les courbes de polarisation tracées sur un alliage 2024 en milieu chloruré (Figure I- 5) mais ne s'accordent pas sur leur signification physique. Urushino et Sugimoto [16] ont montré que le plus actif correspond à la dissolution de la PFZ et le plus noble à la dissolution de la solution solide. En revanche, Guillaumin et Mankowski [17] ont attribué le potentiel de rupture le plus actif à la dissolution sélective des phases S et le potentiel le plus noble à la dissolution de la PFZ et de la matrice. Plus récemment, Zhang et Frankel [18] ont évoqué la même hypothèse concernant le potentiel le plus actif (E_1 sur la Figure I- 5) mais ont associé le potentiel le plus noble (E_2) à la dissolution de la PFZ uniquement.

Il semble donc que l'on peut attribuer un potentiel de rupture aux différentes phases sur l'alliage 2024 et en déduire des domaines de sensibilité à la corrosion localisée. Cependant, une étude plus récente de Luo *et al.* [19] a montré que tous les joints de grain n'ont pas les mêmes propriétés électrochimiques car leur degré de décoration varie considérablement au sein d'un alliage. De plus, les grains avec une forte énergie stockée (densité de dislocation) favorisent la dissolution des joints de grain adjacents.

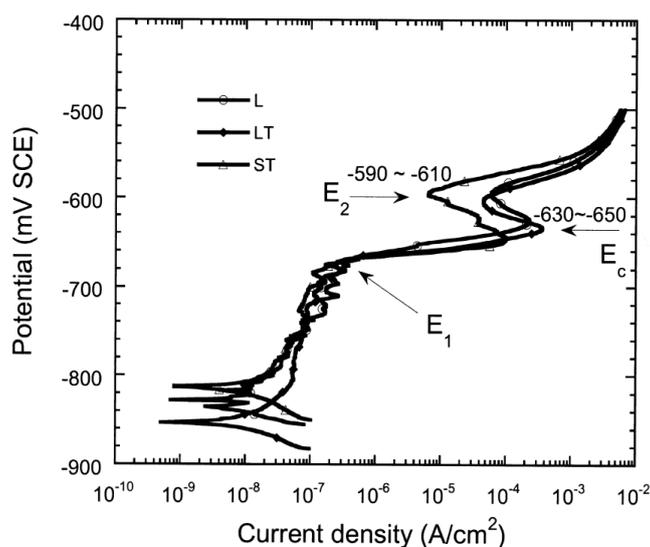


Figure I- 5 : Courbes de polarisation anodiques sur un alliage 2024 selon différentes orientations. Cette courbe a été tracée en milieu 1M NaCl désaéré à 1 mV/s. Plusieurs potentiels de ruptures sont visibles, Zhang et Frankel associe E_1 à l'attaque des phases S et E_2 au développement de la corrosion intergranulaire [18]

L'alliage 2024 est également sensible à la corrosion intergranulaire à potentiel libre. Cependant, dans ce cas, la question de l'origine et de la localisation des zones cathodiques qui pilotent la propagation de la pointe de joint de grain reste d'actualité. En effet, on peut se demander si les réactions cathodiques qui pilotent la propagation se produisent à la surface de l'alliage uniquement ou si elles se délocalisent dans la cavité intergranulaire lorsque la pointe de joint de grain se propage.

Des études récentes [20,21,22,23] ont mis en évidence la présence de cuivre sur les parois des grains dans les cavités intergranulaires pour des alliages aluminium cuivre (Figure I- 6). Ce film de cuivre métallique pourrait être le siège de réactions cathodiques contribuant à la propagation de la pointe de joint de grain. Cette hypothèse est cohérente avec l'étude de Zhang et Frankel qui ont observé

que l'électrolyte piégé dans les cavités intergranulaires après exposition permet de maintenir la propagation [38].

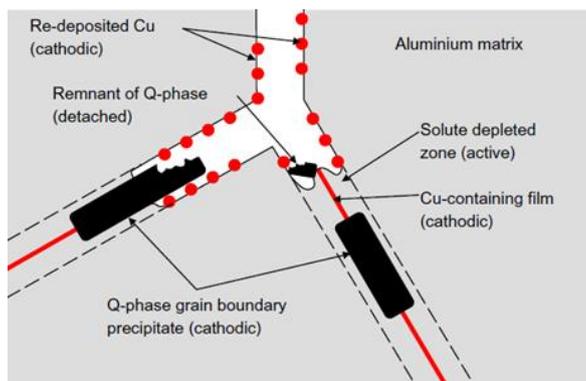


Figure I- 6 : Représentation schématique d'un défaut de corrosion intergranulaire sur un alliage AlMgSiCu [20]. Les parois des grains dans les cavités intergranulaires se recouvrent progressivement de cuivre

Il convient de préciser que l'hydrogène pourrait également jouer un rôle dans la propagation de la pointe de joint de grain. Selon Lynch [24], l'hydrogène adsorbé au niveau de la pointe affaiblirait les liaisons atomiques et faciliterait le cisaillement local. Ainsi, des dislocations seraient générées et entraîneraient la formation de cavités. La propagation de la pointe de joint de grain pourrait alors être en partie induite par la coalescence de ces cavités.

2.1.2. Mécanisme de transition amorçage-propagation

Nous avons montré dans la partie précédente que la présence d'une PFZ est responsable de la sensibilité de l'alliage à la corrosion intergranulaire. Il existe également un nombre plus ou moins dense (selon les processus d'élaboration) de phases intermétalliques dites grossières qui jouent un rôle prépondérant pour l'amorçage de la corrosion intergranulaire. Ces phases et leur voisinage sont sensibles à la corrosion localisée : elles sont le siège de phénomènes de dissolution sélective et d'attaques en périphérie (attaques par « trenching ») [25,26,27], et sont donc des parties de l'alliage sensibles à la piqûration.

Comme tout défaut métallurgique, elles ont un effet de premier ordre sur l'amorçage de la corrosion intergranulaire comme l'ont illustré Hughes *et al.* [27] qui ont proposé une description schématique en plusieurs étapes pour la transition entre l'amorçage et le développement de la corrosion intergranulaire dans les zones à forte densité en particules intermétalliques (« clusters ») (Figure I- 7). La première étape consiste à l'établissement d'un couplage galvanique entre les particules grossières riches en cuivre qui sont cathodiques et les phases S anodiques qui subissent une dissolution sélective en Al et Mg aboutissant à une particule résiduelle enrichie en cuivre avec une structure « spongieuse » [28,29,30]. Au cours de cette dissolution, du cuivre se détache physiquement des particules, se dissout et se redépose sur les particules grossières cathodiques. Ces phénomènes augmentent la réactivité cathodique du « cluster » qui entraîne la dissolution de la matrice adjacente aux particules (attaques par « trenching »). Oltra *et al.* [31,32] ont montré que l'alcalinisation locale autour des particules intermétalliques grossières joue un rôle également déterminant dans la formation de ces sillons en induisant une dissolution chimique de la matrice. Lorsque le sillon se creuse, l'électrolyte confiné devient acide et un dégagement de dihydrogène apparaît. Si ce sillon rencontre un joint de grain, la PFZ devient l'anode car elle est plus anodique que la matrice, et la CIG se développe.

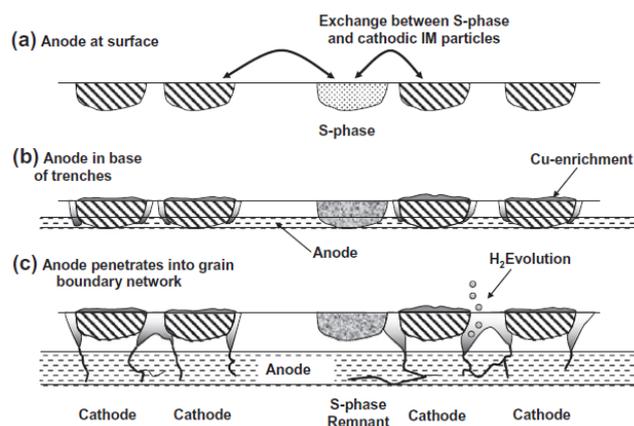


Figure I- 7 : Description schématique de la transition entre l’amorçage et le développement de la CIG dans les zones à forte densité en particules intermétalliques grossières [27] ; (a) Couplage galvanique entre les phases S anodiques et les particules cathodiques. Cette étape se traduit par la dissolution sélective des phases S et la redéposition de cuivre sur les particules cathodiques. (b) Couplage galvanique entre les particules enrichies en cuivre et la matrice qui entraîne la formation de sillons autour des particules (attaques par « trenching »), (c) Lorsqu’un sillon rencontre un joint de grain, la PFZ devient l’anode et la CIG se développe

2.2. Vitesses de propagation des pointes de joint de grain

2.2.1. Les méthodes de mesure existantes

2.2.1.1. Les techniques électrochimiques

Peu d’études ont essayé de relier les variations du courant au développement de la corrosion intergranulaire. Zhang et Frankel [18] ont eu des difficultés à analyser le courant lors d’essais potentiostatiques sur un alliage 2024 à cause de la coexistence de piqûres et de corrosion intergranulaire, probablement induite par l’agressivité de la solution corrosive (1M NaCl).

Dans une solution moins concentrée (0,5 mol/L), Brunner *et al.* [23] ont utilisé le courant pour comparer la sensibilité d’un alliage 2024 à la corrosion intergranulaire avant et après un procédé ECAP (« Equal Channel Angular Pressing » en anglais).

Rota et Böhni [37] sont allés encore plus loin dans l’analyse en comparant les variations du courant à l’endommagement observé sur des coupes métallographiques après un essai potentiostatique sur un alliage 2024 dans la direction de propagation travers court (TC). Ils ont mis en évidence trois étapes successives d’endommagement (Figure I- 8).

Lors de l’étape d’activation (étape I), le courant augmente car le nombre de défauts de corrosion intergranulaire s’accroît. Il y a ensuite une étape de transition (étape II), caractérisée par une faible décroissance du courant, qui correspond à la propagation des pointes de joint de grain dans le volume. Finalement, le courant se stabilise (étape III) et une dissolution macroscopique des grains se met en place.

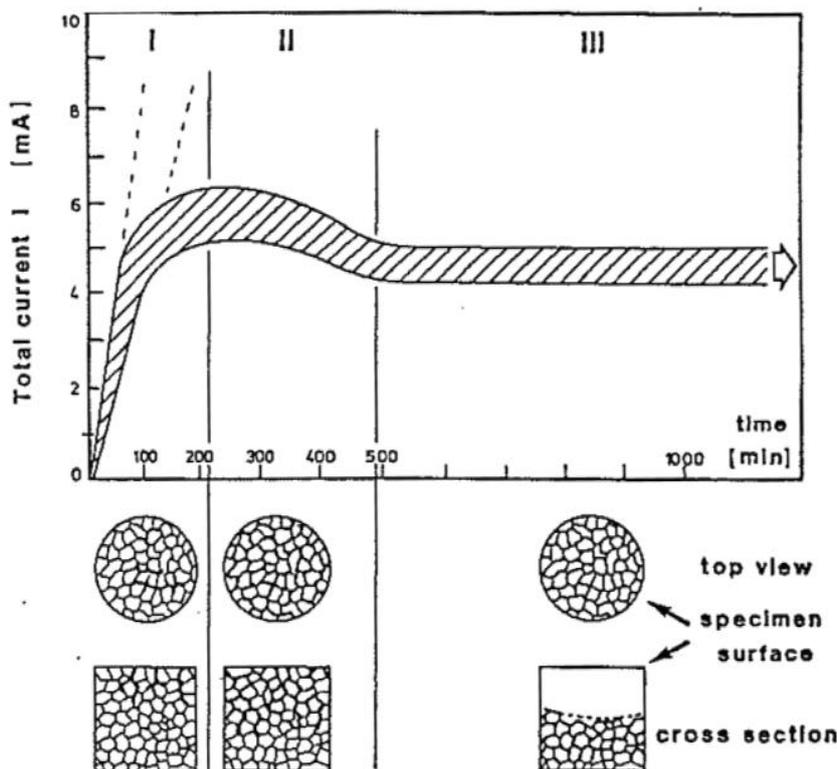


Figure I- 8 : Variations du courant et endommagement volumique (observé sur des coupes métallographiques) au cours d'un essai potentiostatique sur un alliage 2024 dans la direction de propagation TC ($E = -500$ mV/ECS et 0,1M NaCl) [37]

Toutefois, cette analyse reste qualitative car la charge n'a pas été reliée à la dissolution de la PFZ. Le grand nombre de défauts de corrosion intergranulaire sur cet essai macroscopique et leurs ramifications induites par la direction de propagation TC rendent complexe cette analyse. La microcellule électrochimique pourrait être une solution pour travailler sur un nombre de défauts restreints, mais il n'existe pas de travaux à ce sujet dans la littérature.

Les difficultés d'analyses des techniques électrochimiques expliquent qu'elles soient peu utilisées aujourd'hui pour la détermination de vitesse de propagation des pointes de joint de grain. A la place, d'autres techniques leurs sont préférées. L'analyse des coupes métallographiques est la plus répandue [33,34], mais cette méthode est « chronophage » car de nombreuses coupes doivent être étudiées pour obtenir des données fiables. Les autres méthodes sont présentées dans les parties suivantes.

2.2.1.2. Mesure de la charge à la rupture sur des éprouvettes de traction pré-corrodées

Cette méthode a été développée par Augustin *et al.* [34] et permet d'estimer l'épaisseur de la zone mécaniquement affectée par la CIG à partir de la détermination de la charge à la rupture d'une éprouvette pré-corrodée. En effet, leur étude repose sur le concept que le développement de la CIG induit la formation d'une zone non portante mécaniquement ou zone morte (Figure I- 9(b)). Par conséquent, la charge à la rupture d'un matériau corrodé est plus faible que celle d'un matériau sain (Figure I- 9(a)). L'épaisseur de la zone morte sur un matériau corrodé peut être calculée à partir de la formule suivante :

$$e = \left(1 - \frac{F_m(\text{corrodé})}{F_m(\text{sain})} \right) \left(\frac{a}{2} \right) \quad (1.1)$$

Avec e qui représente l'épaisseur de la zone morte, $F_m(\text{corrodé})$ et $F_m(\text{sain})$ respectivement les charges à la rupture du matériau corrodé et du matériau sain et a l'épaisseur du matériau corrodé.

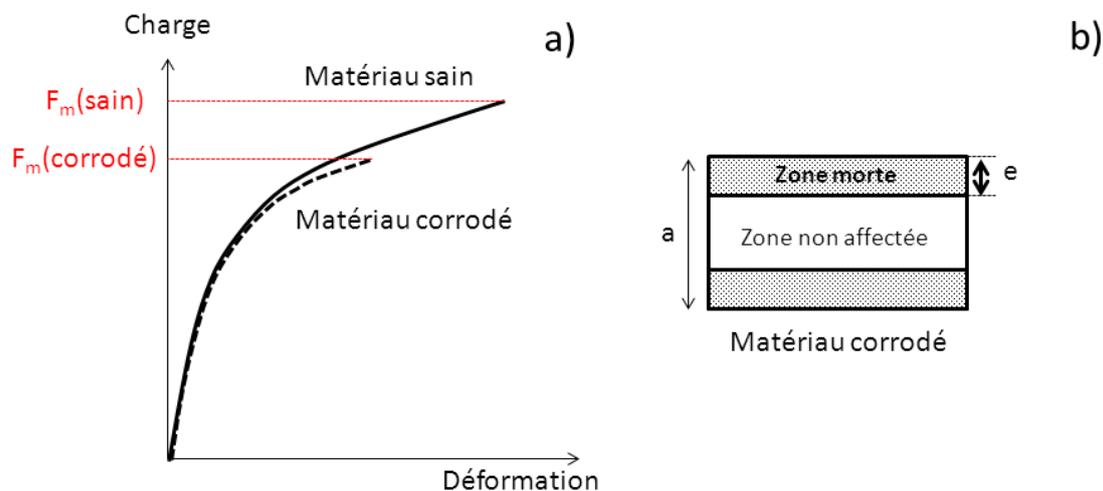


Figure I- 9 : (a) Allure des courbes charge/déformation pour des éprouvettes d'alliage 2024 saine et corrodée, la charge à la rupture du matériau corrodé est plus faible que celle du matériau sain, (b) Section d'une éprouvette de traction corrodée, la zone morte correspond à la zone mécaniquement affectée par la CIG [34]

En appliquant cette méthode, il est possible d'établir un lien entre l'épaisseur de cette zone morte et les profondeurs moyenne ou maximale des cavités intergranulaires (fonction des conditions d'exposition) déterminées par microscopie optique [34,35]. Néanmoins, la profondeur des cavités intergranulaires est surestimée dans certaines conditions car la zone morte peut intégrer également la zone fragilisée par l'hydrogène au-delà des défauts de CIG.

2.2.1.3. Méthode « Thin Foil Penetration »

La méthode « Thin Foil Penetration » (TFP) a été développée dans les années 1980 pour étudier la vitesse de croissance des piqûres [36]. Cette technique permet de mesurer la vitesse de propagation du défaut de corrosion localisée le plus rapide. Le temps de perforation, soit le temps mis par le défaut le plus rapide pour perforer une tôle mince, est mesuré à partir de la variation de la résistivité d'un papier filtre positionné entre une tôle de cuivre et une des faces de l'échantillon (l'autre face étant exposée à l'électrolyte). Lorsque le défaut perce la tôle mince, le papier filtre absorbe l'électrolyte issu de ce défaut et sa résistivité chute subitement.

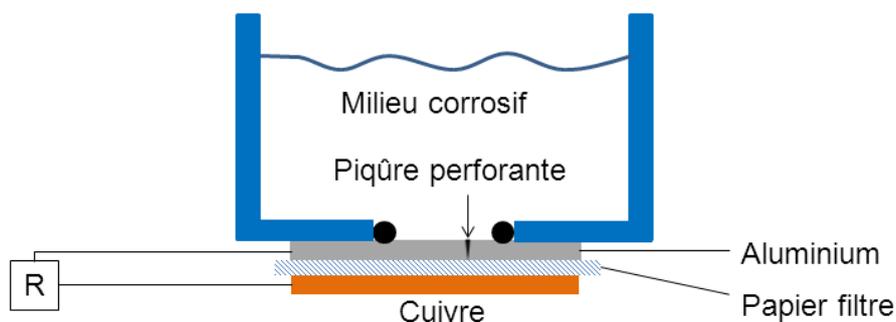


Figure I- 10 : Représentation schématique de la méthode « Thin Foil Penetration » [36], le temps de perforation est mesuré à partir de la variation de la résistivité du papier filtre qui est induite par l'absorption de l'électrolyte issu du défaut perforant

Cette méthode a été utilisée pour étudier l'influence de l'orientation, du vieillissement artificiel, du potentiel et de l'environnement sur la vitesse de propagation des pointes de joint de grain pour un alliage 2024 [37,38,39]. Cependant, elle est aujourd'hui très peu utilisée, probablement parce qu'il est très difficile de reproduire les résultats obtenus dans la littérature. Un des paramètres critiques est l'imprégnation du papier filtre qui est difficile à contrôler pour les faibles volumes d'électrolyte issu des cavités intergranulaires au moment de la perforation. Il convient de rappeler qu'il existe plusieurs classes de papier filtre en fonction de leur taille de pores qui peuvent varier de quelques micromètres à quelques centaines de micromètres. Le type de papier filtre n'est pas spécifié dans les différentes études et nécessiterait d'être normalisé pour améliorer la reproductibilité des essais TFP entre différents opérateurs.

2.2.1.4. Tomographie par rayons X

La tomographie par rayons X permet de déterminer les vitesses de propagation d'une population de pointes de joint de grain. Cette méthode a été utilisée par Zhao *et al.* [40] pour étudier la CIG sur un alliage 2024. La procédure utilisée dans leur étude est présentée dans la Figure I- 11.

Cette méthode fournit plus d'informations que les deux précédentes sur le phénomène de CIG. Cependant, elle paraît très difficile, voire impossible à mettre en œuvre dans des essais de laboratoire, par exemple pour des essais conduits dans des conditions de type corrosion atmosphérique. Certains essais menés sur des gouttes [41] ont cependant été rapportés mais relèvent plus de l'exploit expérimental que d'une recommandation susceptible d'être normalisée.

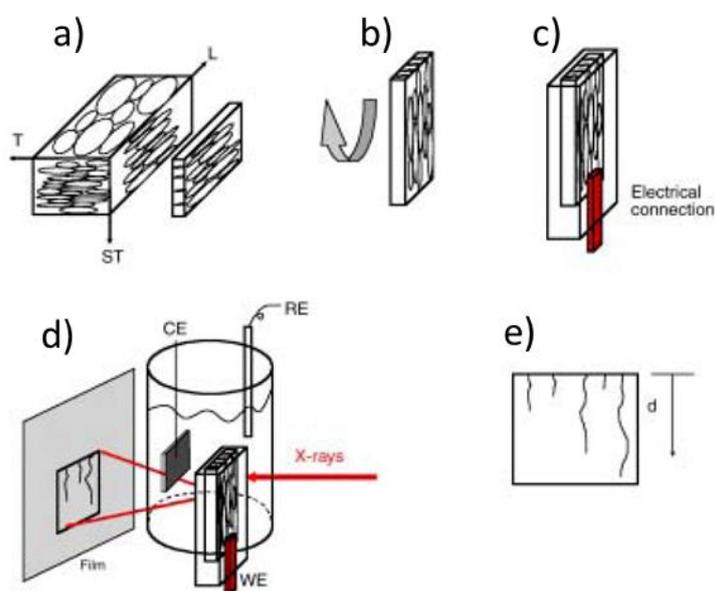


Figure I- 11 : Principales étapes de mise en œuvre de la technique d'acquisition de données par tomographie, (a) Prélèvement d'une tranche de matière (dimensions typiques : 30 x 2 x 0,8 mm), (b) et (c) Enrobage de l'échantillon dans la résine en laissant nu le plan à mettre en contact avec la solution corrosive, (d) Mise en place de l'échantillon dans une cellule électrochimique et irradiation avec des rayons X, (e) Enregistrement en temps réel du nombre et de la profondeur des cavités intergranulaires [40]

2.2.2. Loi de propagation de la pointe de joint de grain

Il convient de distinguer les études menées en circuit ouvert et celles réalisées sous contrôle potentiostatique.

2.2.2.1. Essais à potentiel libre

La robustesse des résultats obtenus quant à la propagation de la pointe de joint de grain à potentiel libre sur un alliage 2024 reste très discutable et ceci à cause des difficultés à maîtriser la séquence des processus mis en jeu. Pour mesurer de manière fiable la vitesse de propagation il est en effet important de contrôler l'amorçage des défauts de corrosion intergranulaire. Ce qui, en condition de potentiel libre, reste très délicat comme l'illustre, par exemple deux études, la première en analysant des coupes métallographiques [34] et la seconde par tomographie [41].

Pour des durées d'exposition variables, les analyses ont montré une évolution non monotone de la profondeur maximale des cavités intergranulaires, certains échantillons révélant des défauts plus profonds que d'autres ayant été exposés plus longtemps (Figure I- 12). Les deux études invoquent la même hypothèse pour expliquer ce résultat « aberrant », à savoir la nature stochastique de l'amorçage de la CIG.

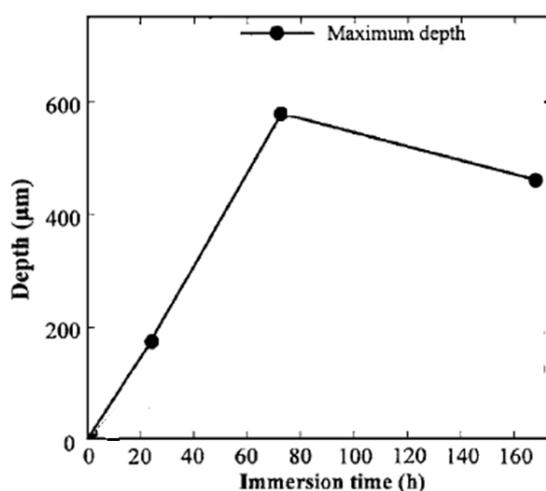


Figure I- 12 : Evolution de la profondeur maximale des cavités intergranulaires (direction L) pour un alliage 2024 T351 exposé dans 1M NaCl à potentiel libre [34]

Zhang et Frankel [38] ont essayé de maîtriser l'amorçage de la CIG en faisant précéder leurs essais avec la méthode TFP par une brève polarisation à haut potentiel. Cependant, cette étape n'a pas permis de maîtriser l'amorçage puisque la dispersion sur les temps de perforation reste supérieure à 50% dans certaines conditions.

Ces études confirment néanmoins que la vitesse de propagation des pointes de joint de grain décroît en fonction du temps et permettent de retenir l'hypothèse de l'existence d'une profondeur limite pour les défauts de CIG [38,41]. Knight *et al.* [41] estiment que cette profondeur limite avoisine 600 µm dans des conditions de corrosion atmosphérique.

Dans une autre étude, Knight *et al.* [42] ont également montré l'anisotropie de la CIG qui se développe plus rapidement dans les directions de laminage (L) et travers long (TL) que dans la direction travers court (TC).

2.2.2.2. Essais à potentiel imposé

Les essais réalisés avec la méthode « Thin Foil Penetration » mais cette fois en potentiel imposé ont permis principalement à l'équipe de G.S. Frankel [39] de définir des lois reproductibles de la vitesse de propagation de la pointe de joint de grain en milieu chloruré pour un alliage 2024 et cela dans

différentes conditions d'orientations microstructurales. Les études ainsi réalisées ont montré qu'une loi d'équation $profondeur = a.t^{1/2}$ permet de décrire de façon réaliste la propagation de la pointe de joint de grain la plus rapide pour des potentiels supérieurs au potentiel de développement de la CIG (Figure I- 13). La valeur de la constante « a » dépend de la direction de propagation.

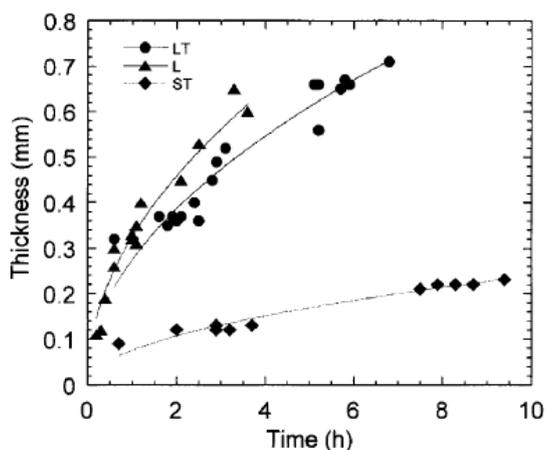


Figure I- 13 : Mesures réalisées avec la méthode TFP pour différentes épaisseurs de tôles (1M NaCl et E = -580 mV/ECS). Une propagation continue de la pointe de joint de grain la plus rapide a été simulée avec une fonction $profondeur = a.t^{1/2}$. Ces mesures mettent en évidence l'anisotropie de la CIG qui se développe plus rapidement dans les directions L et TL que dans la direction TC [39]

Hunkeler et Böhni [43,44] avait également rapporté une loi de propagation en fonction de $t^{1/2}$ pour les piqûres dans l'aluminium pur et montré que cette loi traduisait un contrôle ohmique de la dissolution. Paradoxalement, Zhang et Frankel [38], qui utilisent la même loi de propagation pour la pointe de joint de grain, l'explique par une dissolution contrôlée par le transport de matière. Ils justifient cette hypothèse en montrant que le potentiel n'a pas d'influence sur la vitesse de propagation pour des potentiels supérieurs au potentiel de développement de la CIG (-610 mV/ECS dans leurs conditions d'essai) (Figure I- 14). Le caractère confiné de la cavité intergranulaire représenterait une limite pour le transport des espèces depuis le volume extérieur (bulk) jusqu'à la pointe du joint de grain et faciliterait la précipitation d'un film salin. Cette hypothèse est cohérente avec l'étude de Peterson *et al.* [45] qui ont montré en utilisant une fibre optique photopolymérisée que l'électrolyte dans une crevasse artificielle peut être isolée du volume extérieur en deçà de dimensions critiques.

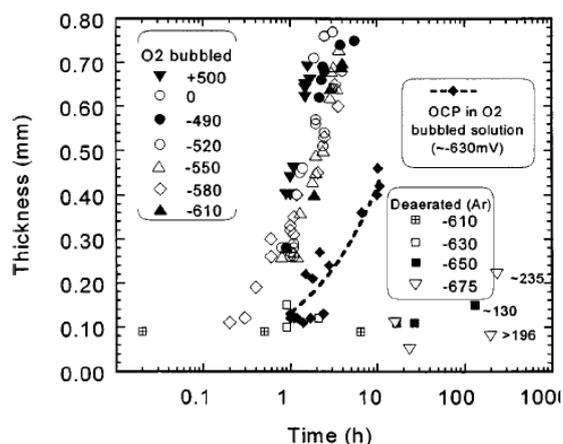


Figure I- 14 : Mesures réalisées avec la méthode TFP dans le but d'étudier l'influence du potentiel sur la vitesse de propagation de la pointe de joint de grain (1M NaCl et direction de propagation L). Les temps de perforation sont indépendants du potentiel au-dessus de -610 mV/ECS [38]

Zhao *et al.* [40] ont mesuré les vitesses de propagation d'une population de pointes de joint de grain dans la direction L par tomographie par rayons X pour un potentiel supérieur au potentiel de développement de la CIG. L'évolution de la profondeur de la cavité intergranulaire associée à la pointe de joint de grain la plus rapide correspond bien aux mesures réalisées avec la méthode TFP dans les mêmes conditions (Figure I- 15). La propagation continue de la pointe de joint de grain la plus lente peut également être simulée par une loi d'équation $profondeur = a.t^{1/2}$, avec une valeur de « a » plus faible que pour la pointe de joint de grain la plus rapide. Ces résultats suggèrent que la différence de profondeur entre les cavités intergranulaires associées à la population de pointes de joint de grain dépend plus d'une distribution de la vitesse de propagation que d'un décalage dans les temps d'amorçage.

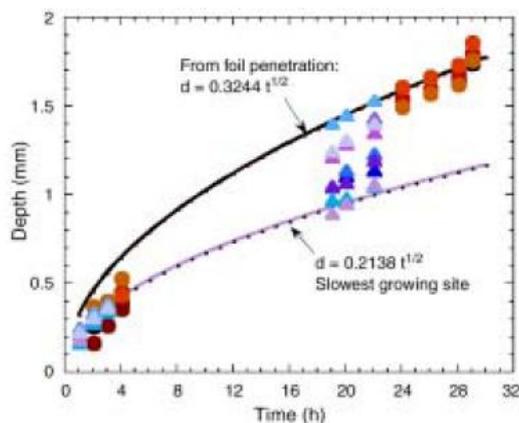


Figure I- 15 : Mesures de la profondeur de cavités intergranulaires associées à une population de pointes de joint de grain par tomographie au cours d'un essai potentiostatique à -580 mV/ECS (1M NaCl et direction de propagation L). La loi de propagation de la pointe de joint de grain la plus rapide obtenue avec la méthode TFP est également représentée. Toutes les pointes de joint de grain ne se propagent pas à la même vitesse [40]

2.3. Simulation de la propagation de la pointe de joint de grain

Il existe deux approches différentes pour simuler la propagation de la pointe de joint de grain et donc calculer la vitesse de propagation de celle-ci :

- Méthode déterministe : elle s'appuie sur la simulation, par exemple par la méthode des éléments finis, des processus de transport de matière et de réaction en milieu électrolytique (très utilisée dans le domaine du génie chimique et électrochimique). Cette méthode de simulation nécessite de formuler des modèles cinétiques des réactions se produisant à l'interface métal-solution.
- Méthode probabiliste : elle consiste à décrire de façon statistique les phénomènes physiques limitant ou contrôlant le processus de propagation à partir de données expérimentales.

Il existe peu de travaux dans la littérature portant sur la simulation de la corrosion de l'aluminium contrairement au fer et à l'acier. Dans les parties suivantes, les quelques modèles qui ont été développés pour simuler le phénomène de CIG sur des alliages d'aluminium ainsi que leurs limites sont présentés.

2.3.1. Méthode déterministe

Les phénomènes électrochimiques associant transport des espèces et réactivité en phase liquide sont généralement décrits par l'équation de Nernst-Planck. Cependant, la validité de cette équation est controversée lorsque l'échelle des phénomènes devient submicronique, comme dans une cavité intergranulaire par exemple. En effet, des études ont mis en évidence la singularité du transport ionique et de la réactivité électrochimique à ces échelles [46,47,48,49]. Par exemple, dans le cas de l'étude du transport ionique dans les membranes nanométriques, Ho *et al.* [46] ont montré qu'il était nécessaire de combiner dynamique moléculaire et équations de Poisson-Nernst-Planck et Stokes pour simuler respectivement la mobilité ionique et le transport ionique dans le pore concerné.

Cependant, d'autres études ont montré que l'équation de Nernst-Planck permettait de décrire les phénomènes électrochimiques à des échelles submicroniques. En effet, la méthode des éléments finis a permis de simuler le comportement électrochimique de micro-électrodes localisées au fond de cavités nanométriques (aux parois inertes) et de géométrie complexe (conique) [50,51] ainsi que le mécanisme de croissance de nanotubes d'oxyde de titane [52].

Abodi *et al.* [53] ont également utilisé l'équation de Nernst-Planck pour simuler la propagation de la pointe de joint de grain à potentiel libre. Ils ont utilisé une géométrie 2D axisymétrique avec une cavité intergranulaire de largeur 100 nm et de profondeur 1 mm pour représenter un défaut de CIG. Un des objectifs de leur modèle consistait à étudier l'influence de la localisation des cathodes sur le pH de l'électrolyte au sein de la cavité intergranulaire. Trois configurations différentes ont été testées (Figure I- 16) :

- « cathode in » : la cathode est localisée au sein de la cavité intergranulaire
- « cathode in and out » : les cathodes sont localisées au sein et à l'extérieur de la cavité intergranulaire (surface de l'alliage)
- « cathode out » : la cathode est localisée à l'extérieur de la cavité intergranulaire

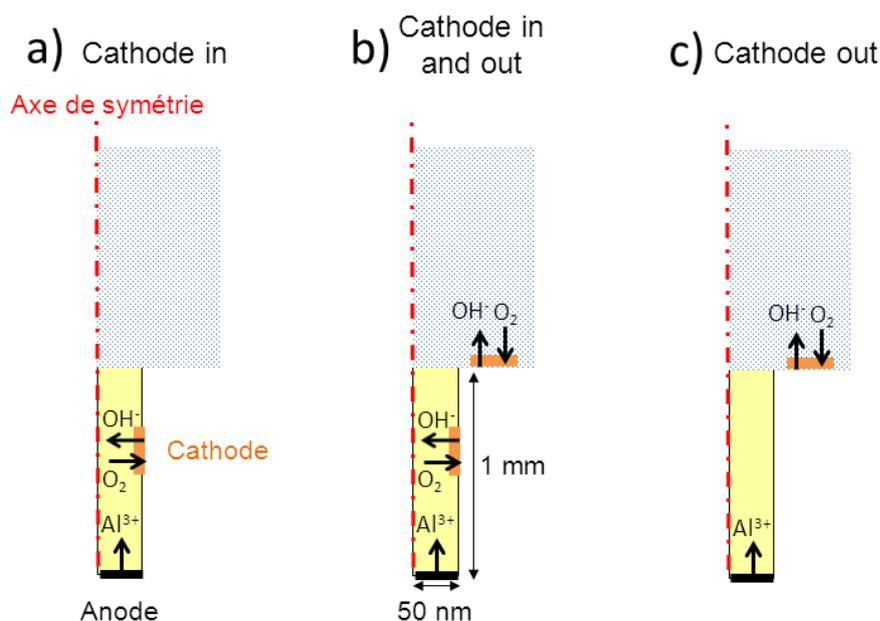


Figure I- 16 : Configurations testées par Abodi *et al.* [53] pour la localisation des cathodes : (a) « cathode in » : la cathode est localisée au sein de la cavité intergranulaire, (b) « cathode in and out » : les cathodes sont localisées au sein et à l'extérieur de la cavité intergranulaire, (c) « cathode out » : la cathode est localisée à l'extérieur de la cavité intergranulaire

Ils considèrent dans leur étude que la PFZ peut être assimilée à de l'aluminium pur. La propagation de la pointe de joint de grain se traduit alors par l'oxydation de l'aluminium :



Le flux molaire d'ions Al^{3+} relâchés en solution est calculé à partir de la densité de courant j_{pointe} associée à cette oxydation :

$$N_{Al^{3+}} = \frac{j_{\text{pointe}}}{3F} \quad (1.3)$$

L'hydrolyse des ions Al^{3+} présents dans la solution va engendrer une acidification locale de l'électrolyte.

Abodi *et al.* font l'hypothèse que la réaction cathodique qui pilote la propagation de la pointe de joint de grain est la réduction du dioxygène :



Des flux de consommation de O_2 et de production de OH^{-} (alcalinisation locale du milieu) proportionnels à la densité de courant de cette réaction j_{O_2} sont donc imposés au niveau des cathodes :

$$N_{O_2} = \frac{j_{O_2}}{4F} \quad (1.5)$$

$$N_{OH^-} = \frac{-j_{O_2}}{F} \quad (1.6)$$

Concernant les données d'entrée du modèle, Abodi *et al.* ont choisi des valeurs arbitraires de densité de courant anodique j_{pointe} . La densité de courant cathodique j_{O_2} a été calculée de façon à vérifier l'égalité des courants :

$$j_{O_2} = \frac{-j_{pointe} S_a}{S_c} \quad (1.7)$$

Avec S_a et S_c qui représentent respectivement la surface de l'anode et de la cathode. Dans leur étude, les rapports de surface entre les cathodes à l'extérieur et au sein de la cavité intergranulaire et l'anode sont respectivement égaux à 804 et 100.

Ce modèle a été utilisé pour réaliser une étude paramétrique sur la densité de courant anodique j_{pointe} . Les valeurs calculées de pH de l'électrolyte à la surface de la pointe de joint de grain sont présentées sur la Figure I- 17 pour les différentes configurations.

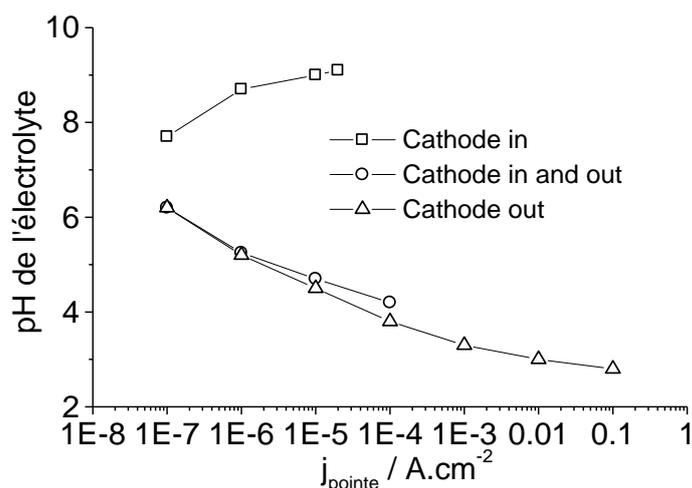


Figure I- 17 : Influence de la localisation des cathodes sur le pH de l'électrolyte à la surface de la pointe de joint de grain [53]. Ces valeurs sont les résultats d'études stationnaires pour une cavité intergranulaire de profondeur 1 mm et de largeur 100 nm

Les résultats mettent en évidence des différences entre les trois configurations. L'électrolyte dans la cavité intergranulaire devient basique dans la configuration « cathode in » alors qu'il devient acide dans les deux autres configurations. Ces deux cas sont susceptibles d'engendrer une propagation car il est bien connu par la thermodynamique [54] et validé par les études cinétiques de Pryor et Keir [55] que l'aluminium se dissout dans les deux conditions.

Le manque de données expérimentales sur la nature chimique de l'électrolyte dans une cavité intergranulaire rend impossible la validation d'une des configurations. Il est donc nécessaire de développer de nouvelles méthodes pour caractériser cet électrolyte afin de pouvoir confronter des résultats expérimentaux à la simulation ainsi proposée.

La limite principale de ce type de simulation est qu'elle ne permet pas de prédire la vitesse de propagation de la pointe de joint de grain puisque la densité de courant anodique est choisie arbitrairement. Cette simulation pourrait être améliorée en introduisant, dans le modèle de transport réactif, une loi de dissolution au niveau de la pointe de joint de grain. Des travaux ont récemment montré qu'une loi de dissolution de l'aluminium dépendante du potentiel et du pH permettait de simuler les attaques dites par « trenching » sur des alliages aluminium cuivre [32,56].

2.3.2. Méthode probabiliste

Frankel *et al.* [57] ont été les premiers à utiliser une méthode probabiliste pour simuler la propagation de la pointe de joint de grain. En utilisant un modèle dit « brick-wall » il est possible d'expliquer l'anisotropie de la CIG mise en évidence par la méthode TFP [38,39]. Ce modèle suppose que la microstructure d'une tôle d'alliage 2024 peut être assimilée à un « mur de briques », chaque brique représentant un grain (Figure I- 18).

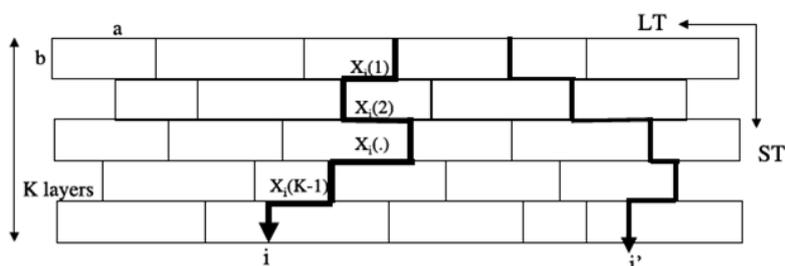


Figure I- 18 : Description schématique du modèle « brick-wall », la microstructure d'une tôle d'alliage 2024 est assimilée à un mur de briques. Les dimensions de ces briques « a » et « b », qui représentent la taille des grains, sont déterminées dans l'étude par le biais d'attaques métallographiques [57]

Dans leur approche, Frankel *et al.* font l'hypothèse que la pointe de joint de grain la plus rapide détectée avec la méthode TFP représente la pointe de joint de grain qui parcourt la distance la plus faible. Le modèle « brick-wall » a donc été utilisé pour calculer la distance minimale parcourue par une population de pointes de joint de grain pour perforer une tôle d'épaisseur et d'orientation données. La distance parcourue d_i par la pointe de joint de grain i peut être exprimée par la formule suivante :

$$d_i = kb + \sum_{j=1}^k X_i(j) \quad (1.8)$$

avec k qui représente le nombre de rangées de grains qui constituent la tôle et $X_i(j)$ la distance horizontale (direction perpendiculaire à la direction de propagation) parcourue par la pointe de joint de grain i sur la rangée j .

En faisant l'hypothèse que la variable aléatoire $X_i(j)$ est distribuée uniformément sur l'intervalle $[0,a]$ et en choisissant un nombre arbitraire de défauts de CIG amorcés, les résultats obtenus avec le modèle ont montré une bonne corrélation avec les mesures expérimentales réalisées avec la méthode TFP. Cette étude confirme que l'anisotropie de la CIG en fonction de l'orientation s'explique par une différence de distance parcourue par les pointes de joint de grain (tortuosité). Selon cette étude, la longueur du chemin parcouru par une pointe de joint de grain dans la direction TC pour perforer une tôle est environ 4,3 fois supérieure à l'épaisseur de la tôle. Néanmoins, l'intérêt de ce

modèle reste limité car il ne permet pas de prédire la vitesse de propagation de la pointe de joint de grain.

Plus récemment, les automates cellulaires ont été utilisés pour simuler de façon statistique le développement d'une corrosion localisée de type piqûre [58] ou de type corrosion intergranulaire [59,60]. Un automate cellulaire est constitué d'une grille régulière de taille variable composée d'un ensemble de cellules. Une cellule représente une partie d'un système qui peut être représenté globalement par un état. L'état de chaque cellule est défini initialement parmi plusieurs états dans un ensemble fini. Au temps $t+1$, les cellules vont évoluer simultanément en fonction des règles qui dépendent du voisinage de la cellule au temps t . L'opération est renouvelée à chaque nouvelle génération.

Dans le cas de la corrosion intergranulaire, Lishchuk *et al.* [59] ont considéré 5 entités pour modéliser la propagation de la pointe de joint de grain (Figure I- 19(a)). Les entités ont été subdivisées en un ensemble de cellules définies par 5 états différents (Figure I- 19(b)) : B pour le joint de grain, G pour le grain, S pour l'électrolyte, L pour la couche d'oxyde en surface et E pour un espace vide. Trois paramètres de probabilité ont été définis : P_{grain} , P_{bound} et P_{layer} , qui représentent respectivement la probabilité de se corroder du joint de grain en bordure de grain, du joint de grain qui n'est pas en contact avec le grain et de la couche d'oxyde.

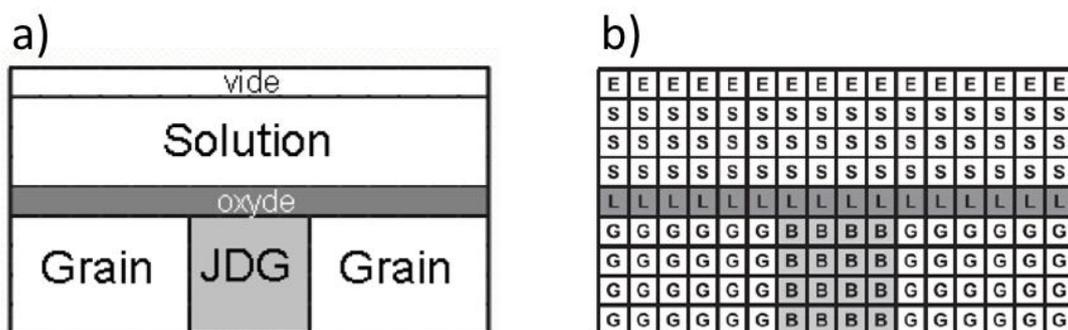


Figure I- 19 : Concept des automates cellulaires pour la propagation de la pointe de joint de grain, (a) 5 entités différentes sont considérées pour simuler le phénomène de CIG, (b) Les phases sur la figure (a) sont subdivisées en un ensemble de cellules définies par 5 états différents [59]

A chaque pas de temps discret, l'état des cellules évolue en fonction des règles suivantes :

- Si B est en contact avec au moins un S et un G, B se change en S avec une probabilité P_{grain} (1)
- Si B est en contact avec au moins un S mais n'est pas en contact avec un G, B se change en S avec une probabilité P_{bound} (2)
- Si L est en contact avec au moins un S, L se change en S avec une probabilité P_{layer} (3)

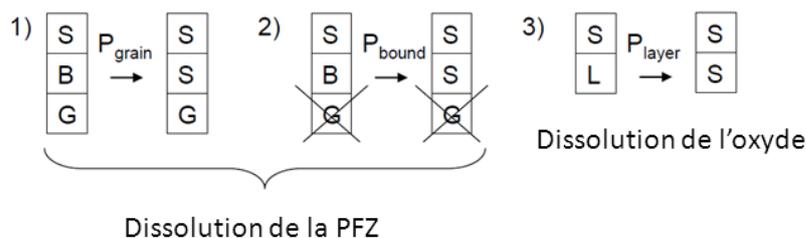


Figure I- 20 : Règles définissant l'évolution des cellules à chaque pas de temps discret [59]

La propagation de la pointe de joint de grain est donc représentée par la transformation d'une cellule d'état B en une cellule d'état S.

Malki a appliqué ce type de modèle à des alliages d'aluminium de la série 7XXX [59]. Les résultats montrent que, moyennant une optimisation manuelle des paramètres de probabilité, il est possible de reproduire qualitativement la morphologie 2D des défauts de CIG (Figure I- 21).

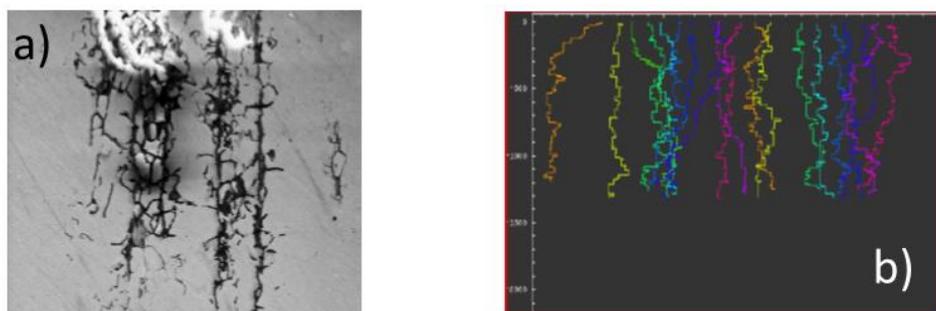


Figure I- 21 : (a) Défauts de CIG observés sur la coupe métallographique d'un alliage 7XXX, (b) Défauts de CIG générés par les automates cellulaires. Les morphologies 2D des défauts réels et simulés sont identiques [59]

Lishchuk *et al.* [60] ont appliqué leur modèle à la microstructure 3D réelle d'un alliage 2024 reconstituée à partir d'analyses EBSD (Figure I- 22(a)). En considérant une sixième phase dans leur modèle correspondant aux produits de corrosion, ils ont obtenu une bonne corrélation entre l'évolution de la profondeur de la cavité intergranulaire calculée et celle observée sur des coupes métallographiques (Figure I- 22(b)).

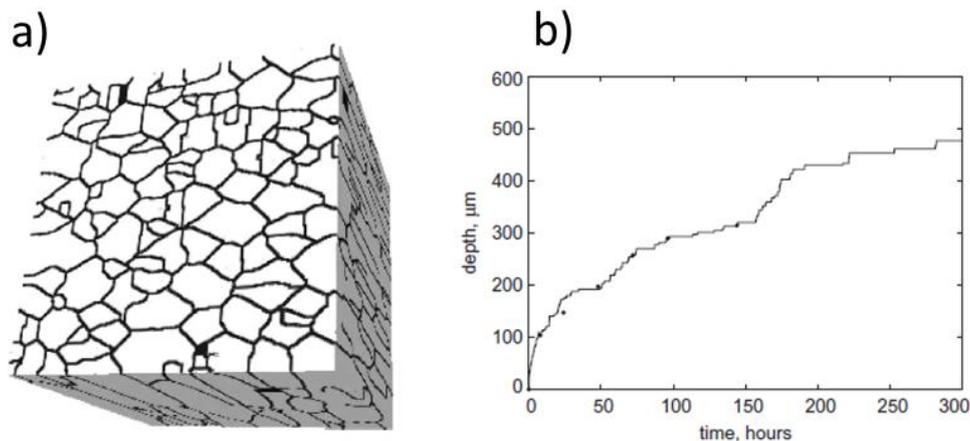


Figure I- 22 : (a) Reconstitution de la microstructure 3D réelle d'un alliage 2024 à partir d'analyses EBSD, (b) Comparaison entre l'évolution de la profondeur de la cavité intergranulaire calculée et celle observée sur des coupes métallographiques : (—) modèle (●) expérimental [60]

La limite de l'utilisation des automates cellulaires pour la simulation de la corrosion microstructurale est qu'elle nécessite de connaître les probabilités de corrosion des différentes composantes du matériau (oxyde, grain et joint de grain). Ces probabilités dépendent de nombreux paramètres comme par exemple la composition de l'alliage et surtout de l'historique de l'élaboration du matériau. Au vu de la complexité de ces alliages, ces paramètres sont choisis afin de reproduire les données expérimentales. Par conséquent, ce type de démarche ne peut pas être généralisé, ni être utilisé pour définir les conditions d'élaboration qui permettront d'éviter la sensibilité de l'alliage à la corrosion intergranulaire.

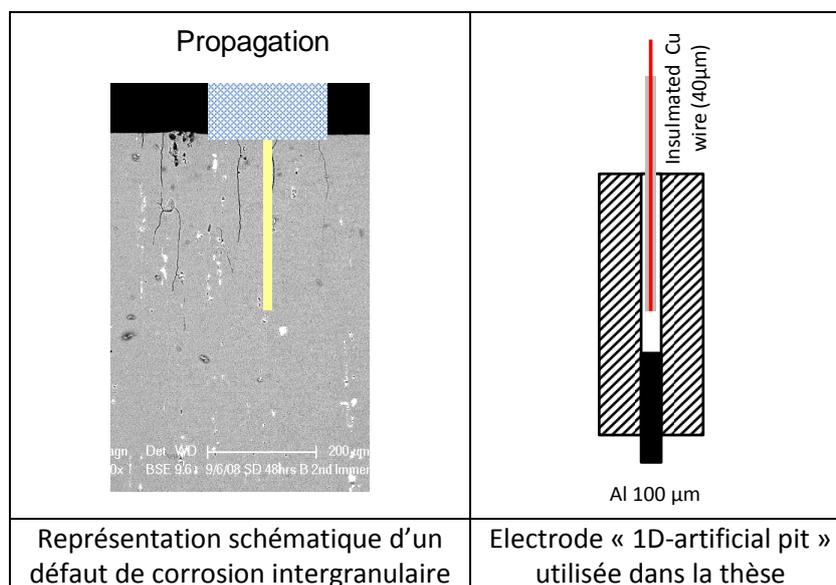
3. Spécificités de la corrosion de l'aluminium en milieu confiné

3.1. Etude électrochimique des électrodes « 1D-artificial pit » d'aluminium

Nous avons vu dans la partie précédente que les techniques électrochimiques sont mal adaptées pour mesurer des vitesses de corrosion localisée sur des alliages, notamment parce qu'elles nécessitent de connaître la surface réactive. En revanche, si on peut maîtriser cette surface réactive (l'idéal étant de limiter à un défaut unique la corrosion localisée) on peut réaliser en utilisant des méthodes électrochimiques, simples ou complexes (comme l'électrode à disque et anneau [61,62] ou le microscope électrochimique utilisé en mode génération [32,63]), des bilans de charge et de matière qui permettent de quantifier le régime de dissolution de la forme de corrosion considérée.

Pour limiter la surface réactive à un seul défaut de corrosion, pour l'aluminium, il a été proposé de limiter l'amorçage à une seule piqûre par implantation d'ions Fe^{2+} [64] ou par irradiation laser [65,66]. Par ailleurs, de façon à tenir compte du caractère confiné associé à la corrosion de type piqûre, le comportement électrochimique d'électrodes à cavité à parois inertes, constituées d'un fil enrobé dans une résine (électrodes dites « 1D-artificial pit »), a été étudiée.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés à ce type d'électrode principalement pour leur géométrie de type pore à fond actif de façon à représenter à une échelle accessible la pointe de joint de grain qui se propage.



En corrosion, les électrodes « 1D-artificial pit » ont principalement été utilisées pour étudier l'influence de la précipitation d'un film salin sur la dissolution du fer [67] et des aciers inoxydables [68,69,70].

En revanche, l'aluminium a été peu étudié dans cette configuration, probablement à cause du dégagement gazeux (production de dihydrogène) à sa surface. En effet, Winsley explique dans sa thèse que des bulles peuvent se former dans la cavité (Figure I- 23) et entraîner la coupure du circuit électrique [71].

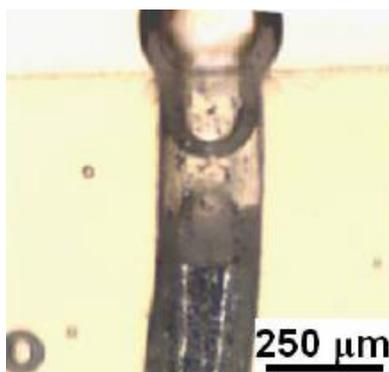


Figure I- 23 : Le dégagement gazeux de dihydrogène à la surface d'une électrode « 1D-artificial pit » d'aluminium entraîne la formation de bulles dans la cavité qui coupent le circuit électrique [71]

La formation d'un gel d'alumine visqueux en milieu neutre, susceptible d'obstruer la bouche de la cavité, constitue une difficulté supplémentaire pour l'étude des électrodes « 1D-artificial pit » d'aluminium pur [72,73]. Pour s'affranchir de cette difficulté, la plupart des études ont été réalisées dans de l'acide chlorhydrique. C'est le cas des travaux de Cook *et al.* [73] qui ont étudié la cinétique de repassivation d'une électrode à cavité à parois inertes de diamètre 125 μm en réalisant un balayage cathodique depuis un potentiel très élevé (supérieur à 4 V/ECS) jusqu'au potentiel de repassivation (Figure I- 24). Au cours de la mesure, le front de dissolution de l'électrode a été observé avec un microscope. La courbe de polarisation met en évidence deux domaines distincts. Pour des potentiels supérieurs à 1,5 V/ECS, la dissolution est contrôlée par le transport de matière car la valeur du courant est indépendante du potentiel. Le bruit observé sur la mesure de courant est attribué au dégagement gazeux à la surface de l'aluminium. Une transition est observée à 1,5 V/ECS, à partir de laquelle le courant se met à varier linéairement avec le potentiel, traduisant ainsi un contrôle ohmique de la dissolution. L'existence de ces deux domaines pour des électrodes « 1D-artificial pit » d'aluminium a également été mentionnée dans d'autres travaux [74,75].

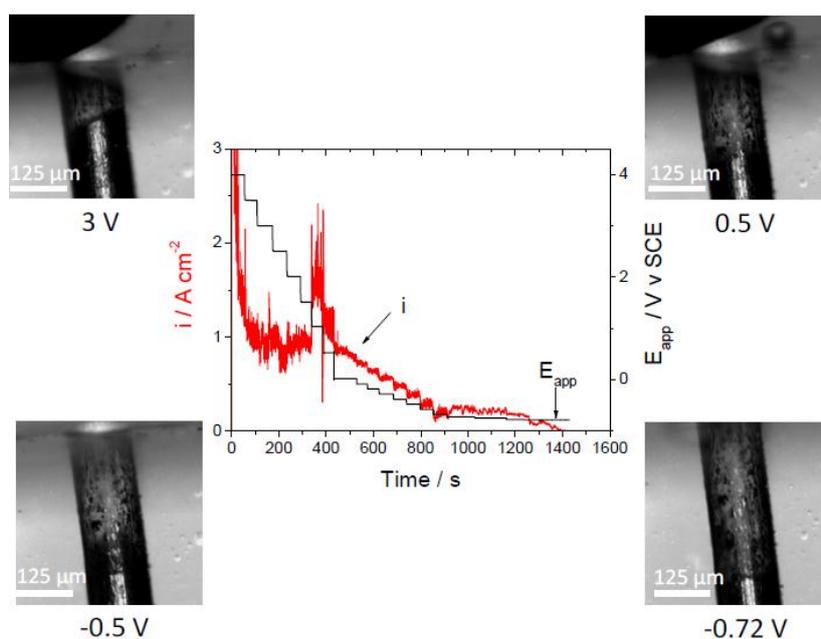


Figure I- 24 : Etude de la cinétique de repassivation d'une électrode à cavité à parois inertes d'aluminium de diamètre 125 μm . Le balayage a été réalisé dans le sens cathodique. Des images ponctuelles du front de dissolution de l'électrode sont également présentées [74]

Une dissolution contrôlée par le transport de matière se fait au contact d'une solution saturée avec un film salin qui recouvre le métal. Une dissolution sous contrôle ohmique est généralement interprétée par la propagation du front de dissolution au contact d'une solution qui n'est pas saturée. Cette hypothèse est probablement vraie dans le cas des aciers inoxydables [76] mais Cook en propose une autre pour expliquer le contrôle ohmique de la dissolution de l'aluminium [74]. Il s'appuie pour cela sur une analyse de Kaesche [77,78] selon laquelle la dissolution de l'aluminium procède par la coalescence de tunnels discrets. La propagation de chaque tunnel se ferait au contact d'une solution saturée, mais le nombre de tunnels actifs dépendrait du potentiel. De façon plus simple, le contrôle ohmique sur l'aluminium s'expliquerait par la variation de la surface réactive plutôt que par une dissolution uniforme dans une solution non saturée. Les images de la Figure I- 24 témoignent de la diminution de la surface réactive lorsque le potentiel diminue car le front de dissolution devient moins uniforme. Ce phénomène est encore plus évident sur les profils de surface réalisés à différents potentiels en utilisant la tomographie par rayons X (Figure I- 25). Les analyses ont été faites dans le cas d'une dissolution contrôlée par le transport de matière (Figure I- 25(a)), au niveau de la transition entre les deux régimes (Figure I- 25(b)) et pour une dissolution sous contrôle ohmique (Figure I- 25(c)). Le front de dissolution est effectivement moins uniforme lorsque la dissolution est sous contrôle ohmique.

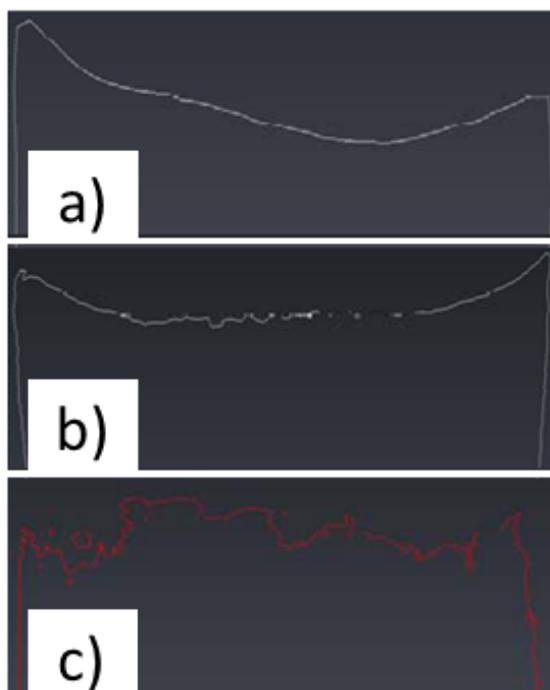


Figure I- 25 : Profils de surface d'une électrode « 1D-artificial pit » d'aluminium de diamètre 125 μm après polarisation à différents potentiels : (a) 2 V/ECS : dissolution contrôlée par le transport de matière, (b) 1,5 V/ECS : potentiel de transition entre les deux régimes, (c) -0,78 V/ECS : dissolution sous contrôle ohmique [74]

Le potentiel auquel se forme un film salin continu sur la surface est très élevé sur l'aluminium comparée à d'autres métaux, comme le fer par exemple [79]. Selon Beck [75], ceci s'explique par le dégagement gazeux de dihydrogène à la surface de l'aluminium qui renouvelle l'électrolyte et retarde ainsi la formation du film salin.

Pour se rapprocher des conditions chimiques dans la cavité intergranulaire d'un alliage 5XXX, Winsley [71] a étudié la dissolution d'un fil d'aluminium pur de diamètre 250 μm dans un milieu MgCl_2 . En effet, il est bien connu que la sensibilité à la corrosion intergranulaire de ce type d'alliage résulte de

la précipitation des phases β ($MgZn_2$) aux joints de grain qui sont plus anodiques que les autres entités microstructurales [80,81]. Ces phases se dissolvent donc préférentiellement et libèrent des ions Mg^{2+} dans la cavité intergranulaire (Figure I- 26(a)). Winsley fait donc l'hypothèse que la solution présente dans les cavités intergranulaires dans les alliages 5XXX a une composition chimique plus proche de $MgCl_2$ que de $AlCl_3$ qui est généralement citée dans le cas des piqûres sur l'aluminium pur [82].

Cette étude a un intérêt du point de vue de la corrosion intergranulaire sur l'alliage 2024 car les pointes de joint de grain rencontrent des phases S (composition chimique Al_2CuMg) qui subissent une dissolution sélective en magnésium et aluminium (Figure I- 26(b)). Des ions Mg^{2+} sont donc présents dans la cavité intergranulaire et peuvent jouer un rôle dans la propagation de la pointe de joint de grain.

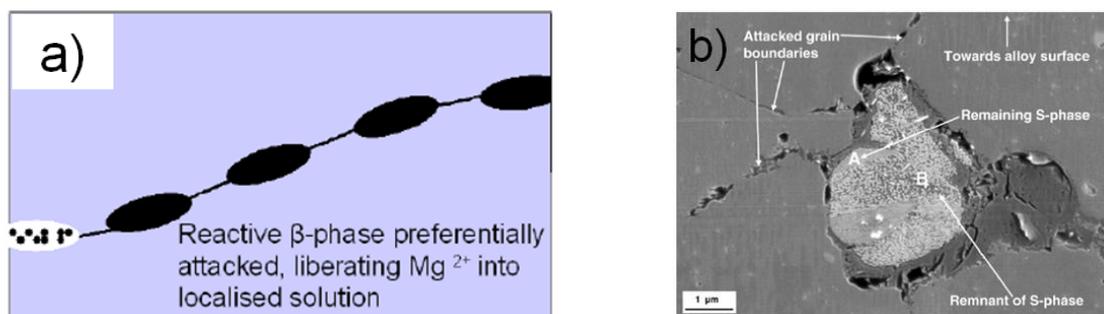


Figure I- 26 : (a) Représentation schématique du phénomène de CIG sur les alliages d'aluminium 5XXX, les phases β anodiques vis-à-vis des autres entités microstructurales se corrodent préférentiellement et libèrent des ions Mg^{2+} dans la cavité intergranulaire [71], (b) Image du volume d'un alliage 2024 représentant une phase S résiduelle ayant subi une dissolution sélective en aluminium et magnésium [28]

Winsley a comparé les courants mesurés lors d'essais potentiostatiques sur un fil d'aluminium pur dans des solutions saturées en $AlCl_3$ et $MgCl_2$ (Figure I- 27). Les résultats montrent que la dissolution est plus rapide en présence d'ions Mg^{2+} qui accentuent l'agressivité de la solution. Cependant, il convient de préciser que ces essais ont été réalisés sur la surface de révolution du fil, par conséquent l'effet du confinement n'a pas été pris en compte, ce qui rend difficile la transposition de ces conclusions à l'échelle de la cavité intergranulaire.

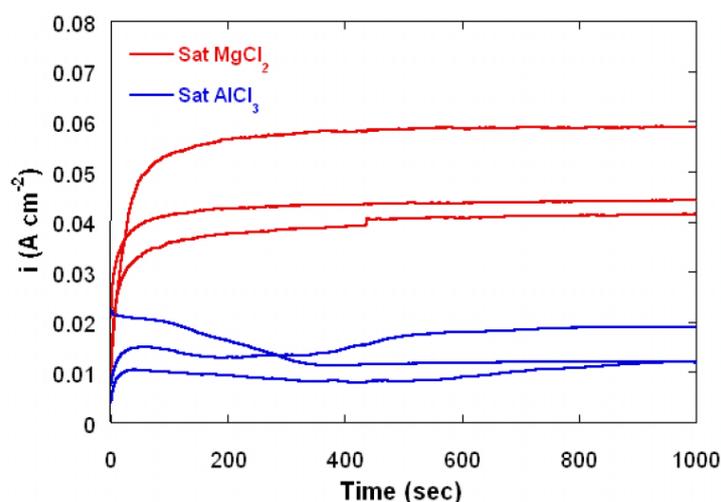


Figure I- 27 : Essais potentiostatiques réalisés sur la surface de révolution d'un fil d'aluminium pur de diamètre 250 μm à un potentiel de -750 mV/ECS dans des solutions saturées en $AlCl_3$ et $MgCl_2$ [71]

3.2. Méthodes existantes pour étudier le phénomène « negative difference effect »

L'augmentation de la production de l'hydrogène lorsque le potentiel ou le courant augmente, communément appelée « negative difference effect » en anglais, a été largement étudiée sur l'aluminium [75,83,84,85,86] et le magnésium [87,88,89]. Le dégagement gazeux induit joue un rôle important dans la dissolution de l'aluminium, comme mentionné par Beck [75], en renouvelant l'électrolyte à la surface du métal et ainsi en empêchant la précipitation d'un film salin uniforme. Le mécanisme de ce phénomène n'est pas encore bien compris [90] mais plusieurs méthodes ont permis de quantifier la production de l'hydrogène.

Les deux méthodes les plus utilisées sont l'électrode disque-anneau et la collection du gaz généré à la surface de l'électrode. Drazic [85] a étudié la production de l'hydrogène en utilisant une électrode disque-anneau, constituée d'un disque d'aluminium (matériau d'étude) et d'un anneau de platine. Une partie de l'hydrogène produit sur l'aluminium est réoxydé sur l'anneau de platine. Le courant de production du dihydrogène sur l'aluminium est calculé en divisant le courant d'oxydation sur le platine par le taux de collection du système (28% dans leur étude). La Figure I- 28 montre les courants mesurés simultanément sur le platine et l'aluminium lors d'une courbe de polarisation en milieu chloruré. Cette figure illustre bien le phénomène « negative difference effect » avec l'augmentation du courant associé à l'hydrogène lorsque le potentiel dépasse le potentiel de rupture (-700 mV/ECS). La superposition des courants cathodiques mesurés sur les deux électrodes témoigne de l'efficacité du système dans ce domaine de courant. Selon Drazic [85], cette méthode est efficace lorsque le courant associé à l'hydrogène est inférieur à $0,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ car la majorité de l'hydrogène est dissous dans l'électrolyte et peut donc être oxydé sur le platine. Pour des densités de courant plus élevées, du dihydrogène gazeux se forme, les méthodes de collection du gaz deviennent alors plus adaptées.

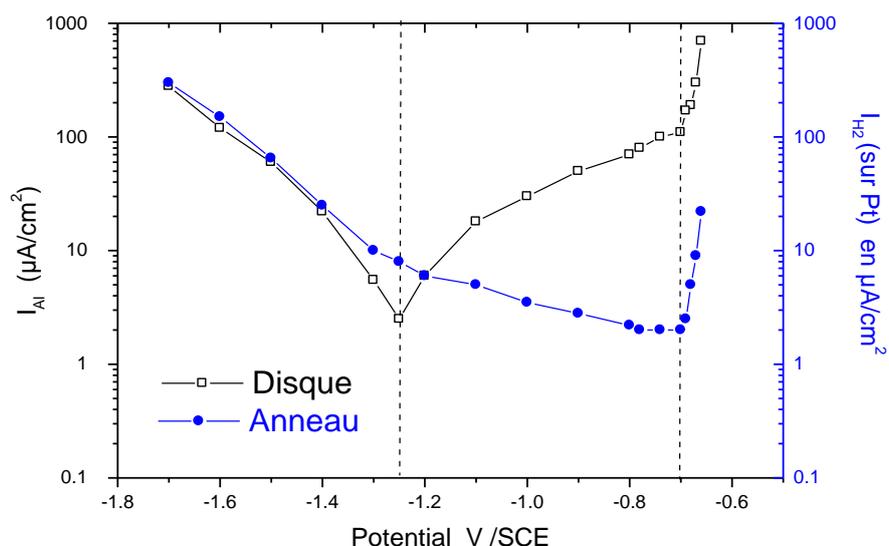


Figure I- 28 : Courants mesurés simultanément sur un disque d'aluminium (□) et un anneau de platine (•) en milieu NaCl désaéré. L'axe des abscisses indique le potentiel du disque d'aluminium. Le potentiel du platine a été maintenu à -0,1 V/ECS au cours de l'essai [85]

La méthode classique pour collecter le dihydrogène consiste à utiliser un entonnoir en position inverse attaché à une burette (remplie d'électrolyte) et situé au-dessus de l'échantillon [91]. Le volume de gaz produit au cours d'une expérience correspond alors à la variation de volume de l'électrolyte au sein de la burette. Frankel et Akiyama [84] ont utilisé une variante de cette méthode pour déterminer le volume de dihydrogène produit dans une crevasse artificielle d'aluminium (Figure I- 29).

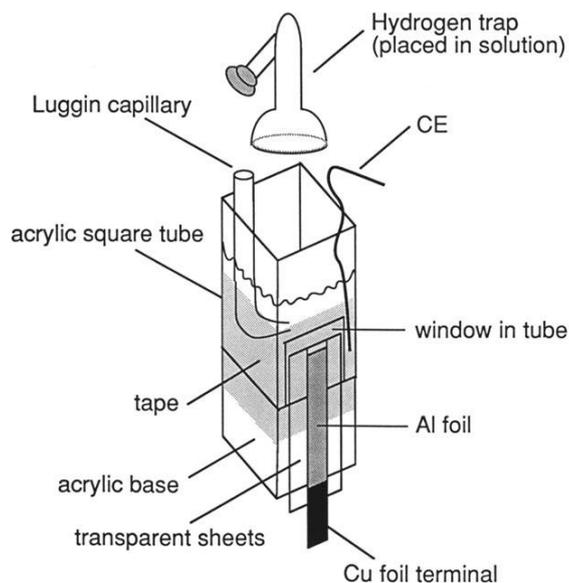


Figure I- 29 : Dispositif utilisé par Frankel et Akiyama [84] pour collecter le dihydrogène gazeux produit dans une crevasse artificielle d'aluminium. Le volume de gaz produit a été déterminé à la fin de l'expérience en mesurant le volume de liquide nécessaire pour remplir le « piège à gaz » avec une microseringue

D'autres études [75,83,85,86] ont utilisé des méthodes volumétriques quasi-similaires à celle de Frankel et Akiyama pour évaluer le volume de dihydrogène produit sur l'aluminium. En assimilant le dihydrogène à un gaz parfait, ces volumes peuvent être transformés en charge en utilisant la loi de Faraday. La charge associée à la réduction du proton Q_{H_2} peut ainsi être comparée à la charge associée à l'oxydation de l'aluminium Q_{Al} . L'ensemble des travaux mentionnés rapportent des valeurs du ratio Q_{H_2}/Q_{Al} comprises entre 5 et 25%.

En combinant la méthode de l'électrode disque-anneau pour les faibles densités de courant et une méthode volumétrique pour des densités de courant plus élevées, Drazic et Popic [85] ont étudié l'influence du pH de la solution et du potentiel sur le phénomène « negative difference effect » sur l'aluminium. Les résultats montrent que ces deux paramètres n'ont aucune influence sur la valeur du ratio Q_{H_2}/Q_{Al} qui est égale à 11% (Figure I- 30(a)). Récemment, les travaux de Knörnschild [86] ont confirmé que le potentiel n'avait aucun effet sur la valeur de ce ratio.

Beck [75] a également étudié l'influence du potentiel sur la production de dihydrogène sur l'aluminium mais sur un intervalle de potentiel beaucoup plus large (100 V). Il confirme les résultats des deux études préalablement mentionnées [85,86], c'est-à-dire que le potentiel n'a aucune influence sur ce ratio lorsque la dissolution est sous contrôle ohmique (Figure I- 30(b)). En revanche, ces résultats montrent que ce ratio évolue de 16% à 25% lors de la transition entre une dissolution

sous contrôle ohmique et une dissolution contrôlée par le transport de matière. Au-delà de cette transition, il reprend sa valeur initiale de 16%.

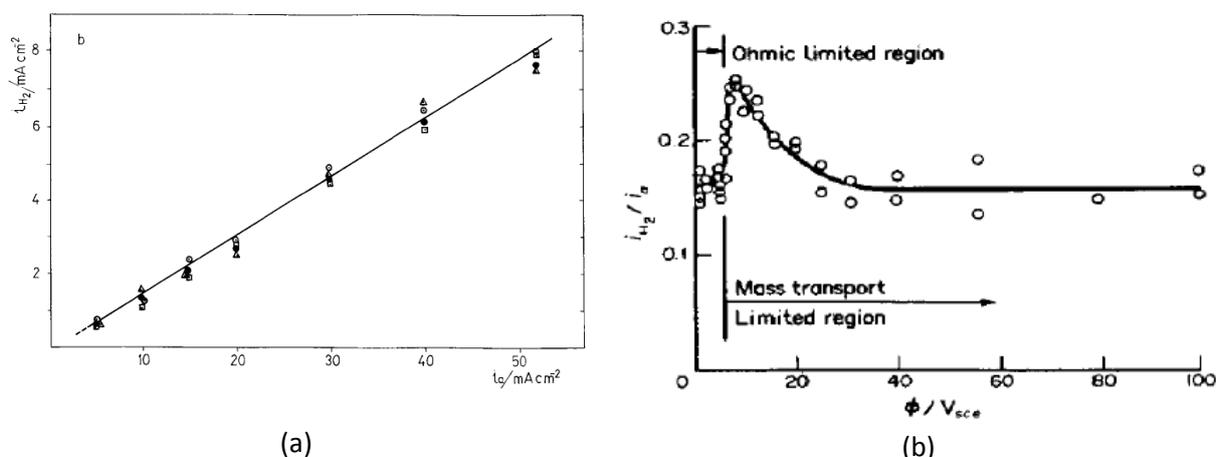


Figure I- 30 : Courant associé à la réduction du dihydrogène en fonction du courant d'oxydation de l'aluminium pour différents potentiels et différentes valeurs de pH : (●) 1, (□) 2, (Δ) 3, (○) 6,5 [85], (b) Valeur du ratio i_{H_2}/i_{Al} en fonction du potentiel [75]

La limite principale des méthodes volumétriques communément utilisées, comme celle de Frankel et Akiyama (Figure I- 29), est qu'elles ne permettent pas de déterminer le courant associé à la réduction du dihydrogène en temps réel. En effet, elles nous renseignent sur des volumes de gaz produits sur des intervalles de temps, généralement de plusieurs heures pour limiter les erreurs de lecture (microseringue ou burette), et donc seules des charges peuvent être calculées et non des courants.

En raison de l'intérêt croissant pour le magnésium depuis les années 2000 [92,93], de nouvelles méthodes ont été récemment développées pour étudier en temps réel le phénomène « negative difference effect » qui se manifeste de façon encore plus intense sur le magnésium que sur l'aluminium.

La méthode gravimétrique de Frankel et Fajardo [94] consiste à placer un bécher immergé en position inverse au-dessus d'un échantillon et de relier l'ensemble à une balance (Figure I- 31(a)). Le dihydrogène produit sur l'échantillon va s'accumuler dans le bécher et diminuer sa masse apparente sous l'effet de la poussée d'Archimède. Une bonne corrélation a été obtenue entre la variation de masse de l'ensemble et le volume de dihydrogène produit sur l'échantillon.

La méthode développée par Ogle *et al.* [95] est plus complexe mais a l'avantage de permettre de mesurer simultanément le volume de gaz produit à la surface de l'électrode et les vitesses de dissolution élémentaires par ICP-AES (Inductive Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy) (Figure I- 31(b)). Le gaz est acheminé dans une chambre microfluidique couplée à une caméra haute vitesse avec un logiciel de traitement d'images qui permet de calculer le volume de gaz produit en temps réel.

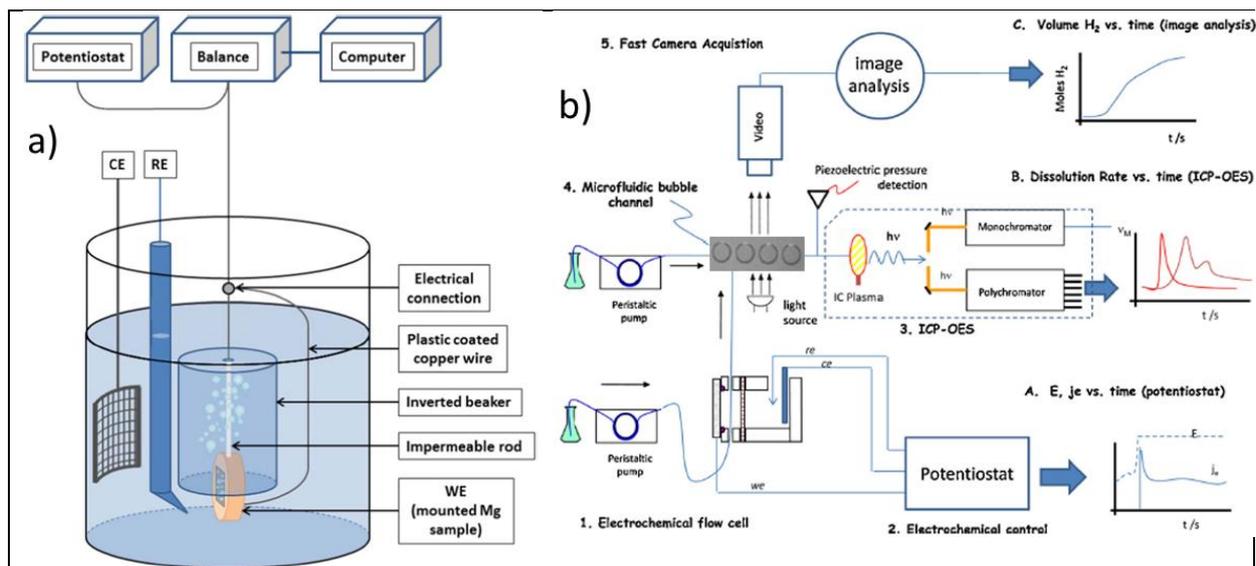


Figure I- 31 : Méthodes développées récemment pour étudier le phénomène « negative difference effect » en temps réel, (a) Méthode gravimétrique de Frankel et Fajardo [94], (b) Méthode développée par Ogle *et al.* [95] qui permet de mesurer simultanément le volume de gaz produit et les vitesses de dissolution élémentaires

3.3. Evolution chimique d'un milieu confiné

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à la chimie de l'électrolyte qui se développe dans des défauts de corrosion localisée sur l'aluminium. C'est pour la corrosion par crevasse (corrosion caverneuse) qu'on trouve le plus de résultats concernant l'analyse de l'évolution chimique de la solution piégée dans la crevasse. En effet deux théories concernant les processus de modifications des conditions physico-chimiques dans la cavité sont généralement proposées pour décrire la phase d'amorçage :

- La théorie de la chute ohmique ou « IR-drop »
- La théorie de la solution critique ou « CCS » pour « Critical Crevice Solution »

La théorie de la solution critique développée par Oldfield et Sutton [96], est exclusivement basée sur le changement de la solution à l'intérieur de la caverne qui va évoluer jusqu'à atteindre un stade critique pour le développement de la corrosion. Cette évolution repose, selon cette théorie, sur le caractère occlus de la crevasse qui va limiter les flux d'espèces entre l'intérieur et l'extérieur, et qui entraîne une chute ohmique tout au long de la cavité. Les principaux phénomènes qui contrôlent la corrosion dans la caverne sont :

- La désoxygénation de la zone occluse : la consommation de l'oxygène (pour le maintien de la passivité) repousse le domaine cathodique hors de la caverne. La dissolution passive au sein de la caverne se traduit par une acidification de la solution due à l'hydrolyse des cations métalliques.
- L'augmentation de la concentration en chlorure : pour compenser les charges positives créées par la dissolution métallique, les anions migrent vers l'intérieur de la caverne. Dans le cas des chlorures, l'augmentation de leur concentration a un effet néfaste sur la couche passive.

- La dissolution active : l'acidification du milieu et l'augmentation de la concentration en chlorure jusqu'à un seuil critique donne lieu à une dissolution active (et non plus passive) du métal dans la caverne.

Au-delà de la corrosion par crevasse, ces phénomènes se retrouvent *a priori* dans toute corrosion en milieu confiné et donc dans une cavité intergranulaire.

La grande différence qui existe entre ces deux modes de corrosion est que celui de la corrosion par crevasse résulte de la conception et de l'assemblage des structures et sera donc plus facile à reproduire ou à instrumenter pour réaliser des mesures de composition chimique en son sein. Dans ce contexte, différentes méthodologies faisant appel à la réalisation de zones occluses (ou cavités) artificielles, couplée éventuellement à l'acquisition *in situ* ou *ex situ* de données physico-chimiques caractéristiques du développement de la corrosion, ont été développées [97].

Dans le cas de la corrosion intergranulaire, d'une part les mécanismes sont différents mais surtout l'accès à la composition du milieu est beaucoup plus délicat, aussi bien pour des analyses *ex situ* (par prélèvement du milieu occlus qui sera analysé par une technique d'analyse *ex situ* adaptée aux très faibles volumes et/ou ayant des seuils de détection très bas permettant ainsi une dilution de la solution) que pour des analyses *in situ* (sondes préalablement insérées de façon à avoir accès à la zone confinée). Accéder à la pointe de joint de grain qui se propage ou au mieux à l'électrolyte dans la cavité intergranulaire reste un challenge très délicat à résoudre.

C'est la même problématique qui est rencontrée sur les études environnementales en corrosion sous contrainte. Cependant, on dénombre un certain nombre de résultats dans la littérature dans ce cas car la fissuration présente l'avantage de pouvoir être conditionnée et donc repérable dans l'espace (éprouvette mécanique de la rupture type CT). En revanche, la tortuosité qui caractérise le joint de grain et donc la propagation de la pointe rend plus délicat voire impossible l'instrumentation *in situ*.

On peut citer plusieurs travaux réalisés de façon intrusive ou non intrusive dans le cas de la corrosion sous contrainte.

La première méthode d'analyse non intrusive proposée par Brown [98] fut celle du prélèvement d'électrolyte après congélation de l'éprouvette corrodée. Elle a été appliquée à l'étude de la chimie dans une fissure de corrosion sous contrainte [99,100]. Dans les deux cas, l'échantillon est congelé dans de l'azote liquide après l'essai de corrosion puis fracturé en deux le long de la fissure. Ensuite le composé solide congelé est récupéré sur du papier filtre qui est ensuite dissous dans l'acide avant analyse par électrophorèse capillaire [99] ou simplement utilisé pour mesurer le pH de la solution piégée dans la fissure [100]. D'autres auteurs ont proposé de collecter l'électrolyte sur les flancs d'une éprouvette mécanique de la rupture CT [101] ou de pré-positionner des microélectrodes de pH [102] (Figure I- 32).

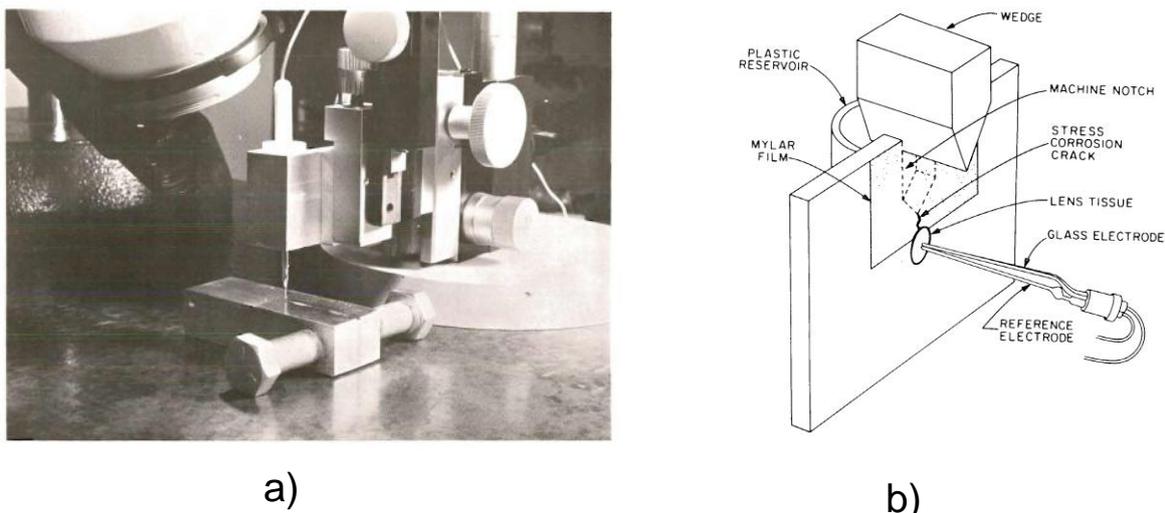


Figure I- 32 : Illustration du prélèvement de l'électrolyte intra-fissure par positionnement d'un capillaire en verre sur les flancs de l'éprouvette CT – (a) travaux de Marek [101] : l'électrolyte dans la fissure est collecté, (b) travaux de Brown [102] : mesure du pH de l'électrolyte avec une micro-électrode

L'analyse intrusive consiste à insérer avant essai des sondes en amont de la pointe de la fissure comme cela a été fait sur des éprouvettes de mécanique de la rupture : la pré-fissuration en fatigue guide la fissure et permet d'anticiper sa direction. En positionnant des sondes, certains auteurs ont pu obtenir des données chimiques (pH, teneur en chlorure,...) et électrochimiques (potentiel).

Par exemple, l'équipe de Kelly (université de Charlottesville) [103,104] a réalisé des mesures dans la fissure en positionnant des microélectrodes dans une éprouvette CT pré-fissurée d'alliages d'aluminium (Figure I- 33).

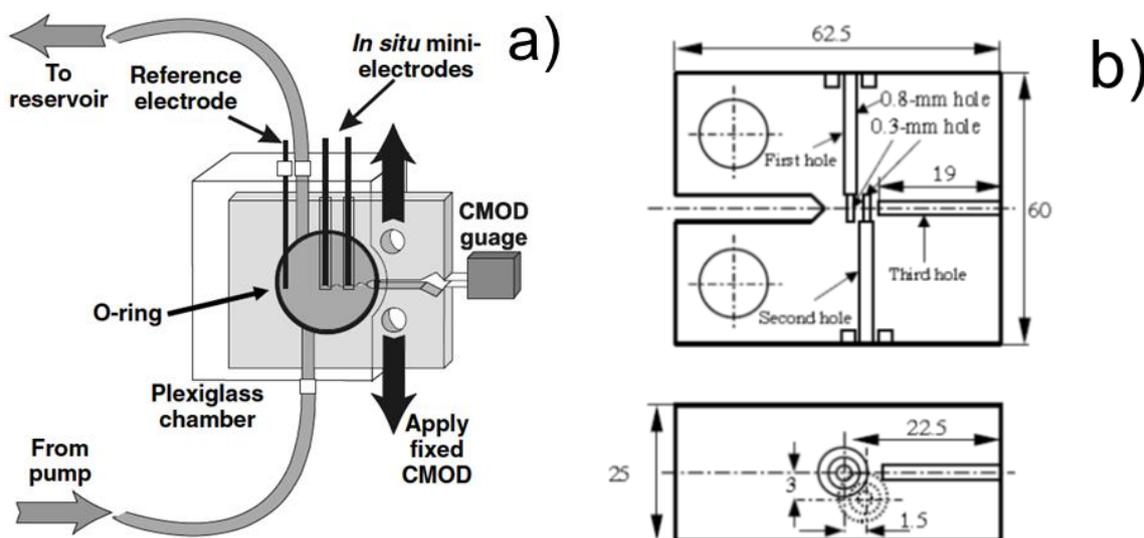
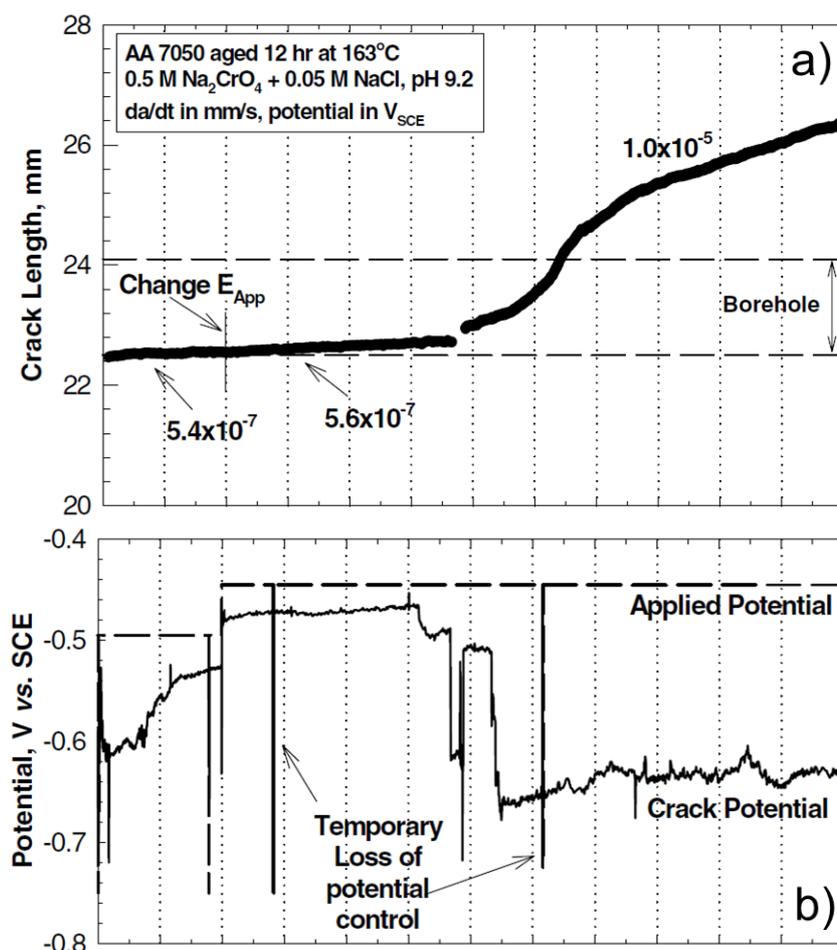


Figure I- 33 : Concept de cellule de mesure intrusive : (a) des sondes de pH et de potentiel sont positionnées dans le plan de fissuration, (b) détails sur la fabrication de la cellule [104]

Cette technique leur a permis de comparer la vitesse de propagation de la pointe de fissure aux données chimiques (pH, teneur en chlorures) et électrochimiques (potentiel) mesurées dans la fissure d'un alliage 7050 (Figure I- 34). Ces mesures montrent que la théorie de la solution critique s'applique à la propagation d'une pointe de fissure de corrosion sous contrainte. En effet, on remarque qu'au-delà d'une certaine teneur en chlorure et acidité du milieu (Figure I- 34(c)), un

changement de régime de la vitesse de propagation apparaît (transition observée autour de 7 jours), la vitesse initialement lente devient plus rapide (Figure I- 34(a)).

La mesure du potentiel en temps réel (Figure I- 34(b)) permet également de déduire la chute ohmique dans la fissure. Le changement de régime de la vitesse de propagation induit également une augmentation de la chute ohmique (≈ 200 mV) qui peut s'expliquer par deux raisons. D'une part, l'augmentation de la vitesse de propagation de la pointe de fissure correspond à une augmentation du courant de dissolution qui va accroître la chute ohmique. D'autre part, des bulles et des produits de corrosion se forment dans la cavité à des vitesses importantes et représentent des barrières physiques pour le transport des espèces en solution.



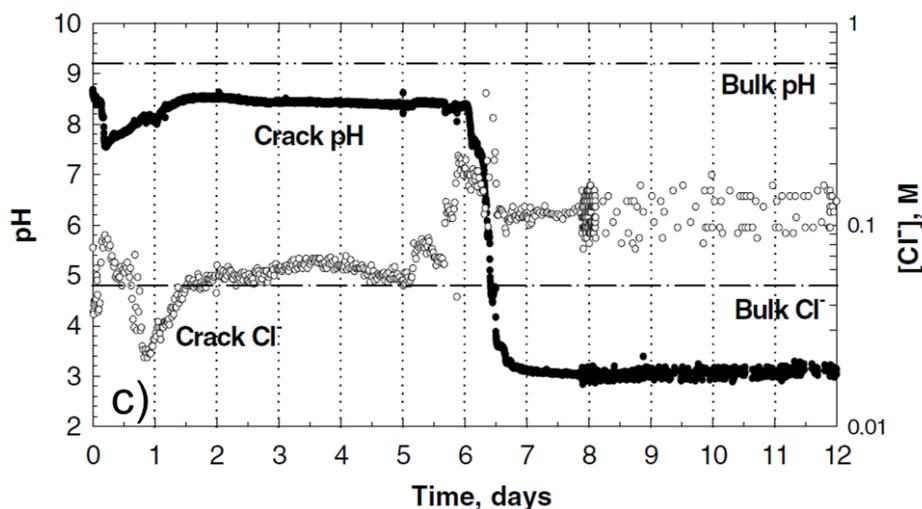


Figure I- 34 : Variations simultanées de la profondeur de la fissure (a), du potentiel (b), de la teneur en chlorures et du pH de l'électrolyte (c) en fond de fissure lors d'un essai potentiostatique sur un alliage d'aluminium 7050. Au-delà d'une certaine teneur en chlorures et acidité du milieu, un changement de régime de propagation est observé, la vitesse de propagation initialement lente devient plus rapide [104]

Des mesures intrusives avec un système presque similaire ont été réalisées par l'équipe de Shoji [105]. En effet, ils ont réussi à pré-usiner un drainage dans une éprouvette CT qui permet de prélever l'électrolyte lors de l'arrivée de la pointe de fissure. La composition de l'électrolyte prélevé est ensuite déterminée par électrophorèse capillaire.

Sur des modèles de fissure en matériau non métallique, Peterson *et al.* [45] ont positionné une fibre optique fonctionnalisée ou optode (pH par fluorescence) de façon à illustrer le rôle du transport de matière en fonction de l'ouverture de la fissure artificielle (Figure I- 35). Cependant, ce montage n'a pas été adapté au cas d'une fissure réelle de corrosion sous contrainte sur un alliage métallique : il semble en effet très délicat de pré-positionner une optode de façon à intercepter la pointe de fissure se propageant. Ceci a été néanmoins décrit par l'équipe de Shoji [106] qui a pu installer une sonde de pH (métallique de type W/WO₃) qui a permis de suivre le pH en fond de fissure. Peu de détails sont fournis sur la méthodologie utilisée pour maintenir la sonde en fond de fissure lors de l'avancement de la pointe.

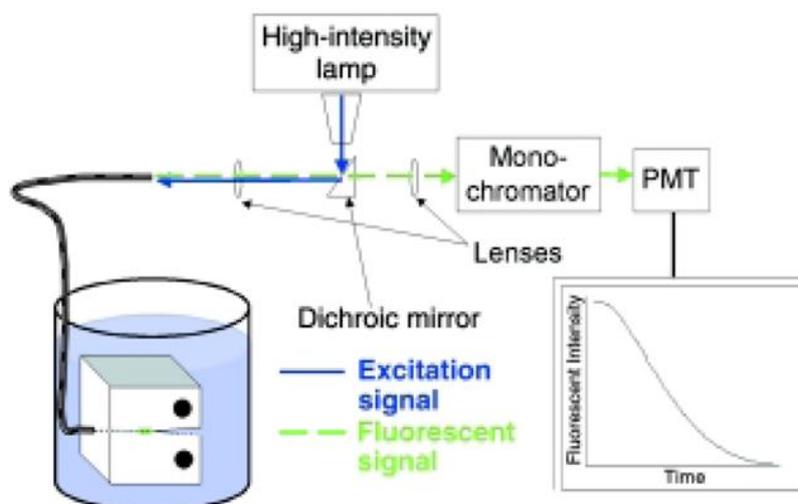


Figure I- 35 : Exemple de positionnement d'une optode (fibre optique fonctionnalisée à son extrémité (encapsulation de fluorescéine dans un polymère)) en pointe de fissure [45]

4. Bilan

Les mécanismes de transition amorçage-propagation et de propagation de la pointe de joint de grain sur un alliage 2024 sont largement décrits dans la littérature. Les études mettent en évidence le rôle des particules intermétalliques grossières qui sont particulièrement sensibles à la corrosion localisée et représentent des sites d'amorçage préférentiels pour la corrosion intergranulaire. Il est bien accepté que la sensibilité à la corrosion intergranulaire de cet alliage s'explique par la formation d'une zone appauvrie en cuivre (PFZ) lors du durcissement structural qui se dissout préférentiellement. La définition du mécanisme de propagation de la pointe de joint de grain n'est néanmoins pas complètement aboutie, notamment pour des conditions de potentiel libre, pour lesquelles la question de l'origine et de la localisation des cathodes qui pilotent la propagation reste ouverte.

En revanche, force est de constater le manque de données quantitatives sur la vitesse de propagation de la pointe de joint de grain. Les seuls travaux à ce propos sont ceux de l'équipe de G.S. Frankel qui ont déterminé des lois de propagation à potentiel imposé. Ce manque de données quantitatives s'explique en partie par la difficulté à reproduire la méthode utilisée par Frankel qui n'est pas normalisée. La méthode de la tomographie par rayons X constitue la méthode idéale pour la détermination de vitesses de propagation mais paraît impossible à mettre en œuvre dans des essais de laboratoire. La méthode de la mesure de la charge à la rupture sur des éprouvettes de traction pré-corrodées nécessite quant à elle d'être validée.

Ce manque de données quantitatives sur la vitesse de propagation de la pointe de joint de grain constitue un blocage majeur pour le développement de modèles numériques, dont les données d'entrée sont généralement des valeurs arbitraires de vitesse qui sont dénuées de sens vis-à-vis de la réalité. De plus, les modèles mécanistes développés ne peuvent souvent pas être validés à cause du manque de données expérimentales sur la nature électrochimique de l'électrolyte dans la cavité intergranulaire.

A partir de ce bilan, nous avons travaillé sur deux axes au cours de ce projet de thèse :

- Le développement de méthodes permettant de déterminer des données quantitatives sur la corrosion intergranulaire (vitesse de propagation de la pointe de joint de grain et porosité associée), et d'obtenir des informations sur la nature chimique de l'électrolyte dans la cavité intergranulaire
- Le développement de modèles numériques destinés à valider les processus de transport et de réaction mis en jeu dans la cavité intergranulaire et à affiner le mécanisme de propagation de la pointe de joint de grain

CHAPITRE II : Techniques expérimentales

1. Matériaux d'étude	54
1.1. Alliages 2024	54
1.2. Fil d'aluminium	54
2. Essais électrochimiques	55
2.1. Etude de la dissolution d'un fil d'aluminium	55
2.2. Essais de corrosion intergranulaire sur l'alliage 2024 ALUDIS	56
2.3. Essais avec la méthode « Optical Thin Foil Penetration »	58
2.4. Etude électrochimique locale du développement de la corrosion intergranulaire sur l'alliage 2024 AIRBUS	61
2.5. Mesure de conductivité électrique sur l'alliage 2024 ALUDIS	62
2.5.1. Essais potentiostatiques en condition d'immersion	65
2.5.2. Essais à potentiel libre au cours de cycles d'exposition à un aérosol	65
3. Méthodes de caractérisation des matériaux	67
3.1. Microscope optique	67
3.2. Microscope électronique à balayage	67

1. Matériaux d'étude

1.1. Alliages 2024

Deux alliages 2024 de provenance différente ont été étudiés. Le premier alliage provient d'une tôle laminée de 50 mm d'épaisseur d'alliage 2024-T351 et a été fourni par AIRBUS. Sa composition chimique est présentée dans le Tableau II- 1. Cet alliage sera appelé alliage 2024 AIRBUS dans ce travail.

% massique	Al	Cu	Mg	Mn	Fe	Si
2024	Base	4,50	1,44	0,60	0,06	0,13

Tableau II- 1 : Composition chimique (en %massique) de l'alliage 2024 AIRBUS

Le second alliage est un feuillard d'épaisseur 30 μm fourni par ALUDIS (Figure II- 1). La composition chimique de cet alliage est légèrement différente (Tableau II- 2) de celle de l'alliage 2024 AIRBUS. L'état thermique de cet alliage n'est pas indiqué sur les données du fournisseur. Cependant, sa valeur de contrainte maximale à la rupture ($319 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$) correspond à celle des alliages de traitement thermique T3. Cet alliage sera appelé alliage 2024 ALUDIS dans ce travail.



Figure II- 1 : Alliage 2024 ALUDIS, tôle laminée d'épaisseur 30 μm

% massique	Al	Cu	Mg	Mn	Fe	Si
2024	Base	4,10	1,30	0,45	0,12	0,05

Tableau II- 2 : Composition chimique (en %massique) de l'alliage 2024 ALUDIS

1.2. Fil d'aluminium

Pour définir les vitesses de dissolution de l'aluminium dans des conditions censées représenter la propagation de la pointe de joint de grain (chapitre III), la dissolution d'un fil d'aluminium de pureté 99,95% fournie par Goodfellow a été quantifiée. Ce fil d'aluminium d'un diamètre de 100 μm est recouvert d'une gaine isolante en polyimide d'épaisseur 5 μm (Figure II- 2).

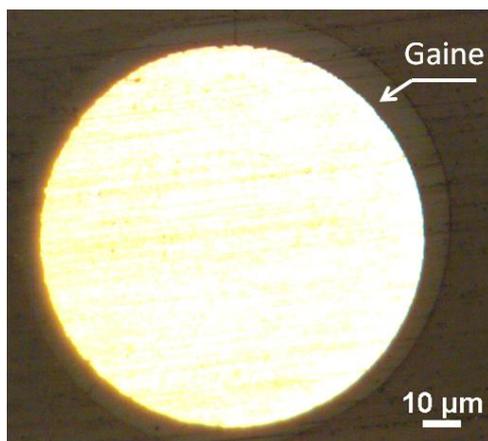


Figure II- 2 : Vue en coupe du fil d'aluminium enrobé dans de la résine, la gaine isolante en polyimide est visible sur la périphérie du fil

2. Essais électrochimiques

Les mesures électrochimiques dans cette thèse sont réalisées dans une solution 0,1M NaCl préparée à partir de chlorure de sodium NORMAPUR. Après chaque préparation, le pH de la solution est mesuré avec un pH-mètre de laboratoire PHM210 (valeurs comprises entre 6,0 et 6,3).

Les mesures électrochimiques sont effectuées avec un montage trois électrodes. Une électrode de référence au calomel saturé et une contre-électrode en platine ont été utilisées (excepté dans le cas de la cellule électrochimique « droplet cell », partie 2.4). Le potentiel de l'électrode de référence a été contrôlé systématiquement avant chaque essai de manière à vérifier que sa différence en valeur absolue par rapport à une électrode de contrôle n'excède pas 5 mV. Tous les potentiels mentionnés dans ce travail sont relatifs à l'électrode au calomel saturé (ECS).

2.1. Etude de la dissolution d'un fil d'aluminium

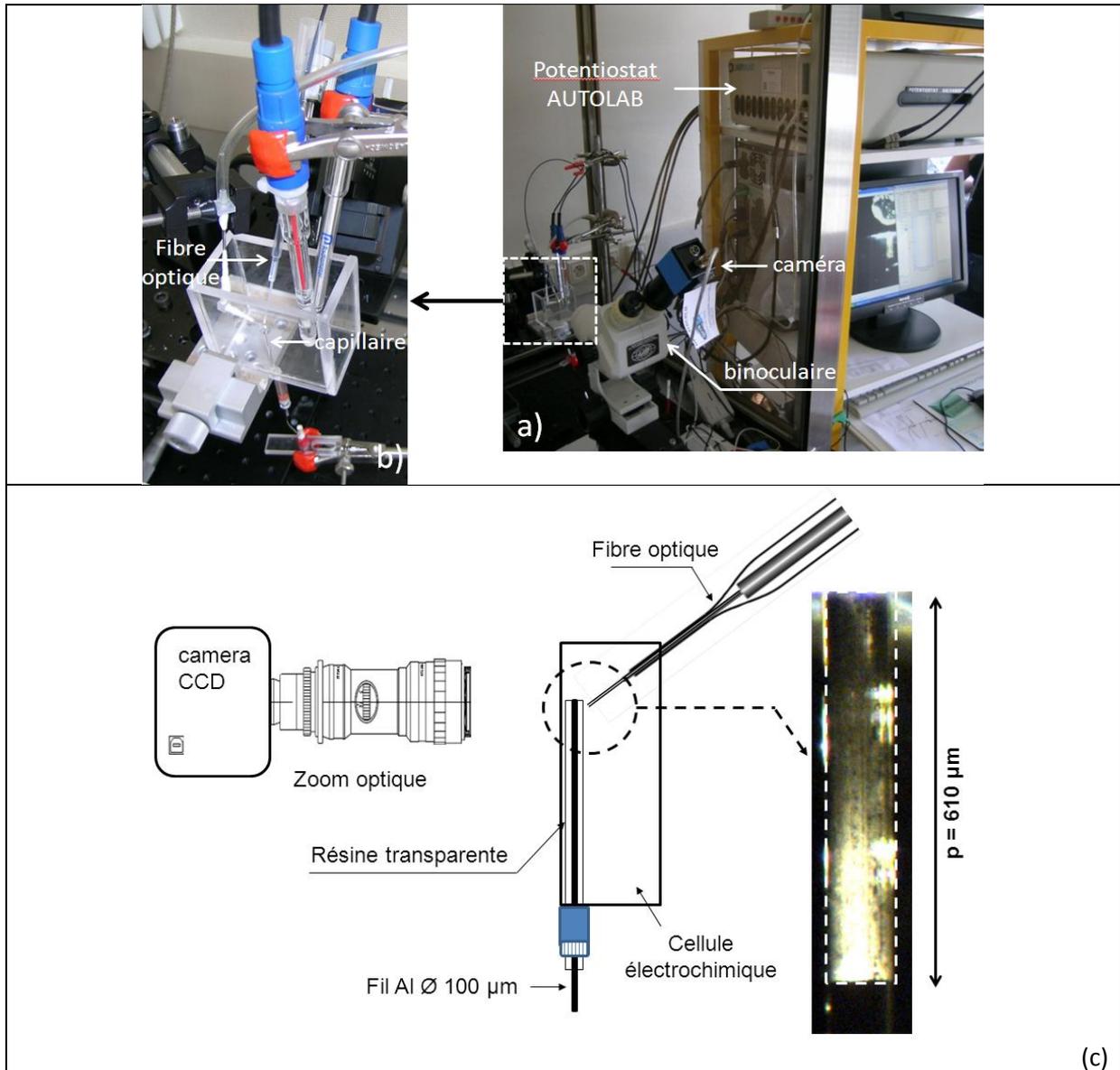
De façon à mesurer la vitesse de dissolution de l'aluminium dans des conditions de transport de matière proches de celles susceptibles d'exister dans une cavité intergranulaire, des fils d'aluminium ont été enrobés avec une résine transparente au sein d'un tube capillaire en verre de diamètre interne 0,84 mm.

Avant immersion en milieu corrosif, la surface du fil est polie avec des papiers au carbure de silicium jusqu'au grain 2500 à l'éthanol puis à la pâte diamantée jusqu'à 3 μm. La surface du fil est par la suite contrôlée au microscope optique (Figure II- 2) pour vérifier l'absence de caverne ou de décohésion de la gaine.

Pour les mesures électrochimiques, le tube capillaire est inséré dans une cellule en plexiglas spécialement conçue (Figure II- 3). Le contact électrique sur le fil d'aluminium est assuré en utilisant de la pâte d'argent. Les mesures électrochimiques ont été réalisées au sein d'une cage de Faraday (pour réduire le bruit de mesure sur le courant) avec un potentiostat PGSTAT302N Autolab.

Lors de chaque essai, une caméra CCD (Imaging Source) montée sur une binoculaire permet de suivre visuellement la dissolution du fil d'aluminium en temps réel, le fil étant éclairé par l'arrière (Figure II-

3(b)) en utilisant une fibre optique. Le logiciel IC Capture 2.2 est utilisé pour enregistrer les images successives associées à l'avancement du front de dissolution.



2.2. Essais de corrosion intergranulaire sur l'alliage 2024 ALUDIS

Le développement de la corrosion intergranulaire a été étudié en régime potentiostatique sur l'alliage 2024 ALUDIS selon deux directions différentes (TC et L). Avant chaque essai de polarisation, les échantillons sont dégraissés à l'éthanol.

Pour les essais dans la direction de propagation TC (face L-TL exposée), des disques de diamètre 14 mm ont été prélevés en utilisant un emporte-pièce puis positionnés dans la cellule électrochimique présentée Figure II- 4 qui permet d'exposer une surface de $0,78 \text{ cm}^2$ à la solution.

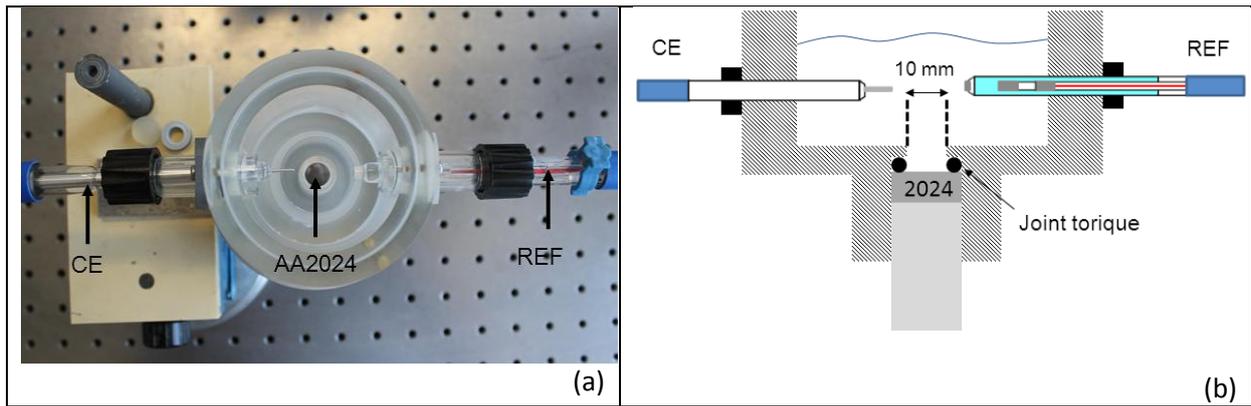


Figure II- 4 : (a) Cellule électrochimique utilisée pour étudier la propagation de la CIG sur l'alliage 2024 ALUDIS dans la direction TC, (b) Représentation schématique de la cellule électrochimique figure (a)

Le développement de la corrosion intergranulaire a également été étudié dans la direction L sur l'alliage 2024 ALUDIS. Dans ce cas, une bande de feuillard de 10 mm de large (sens TL) et d'épaisseur 30 μm (sens TC), découpée au massicot, est fixée sur un socle en laiton avec une vis avant d'être enrobée dans un moule adapté (Figure II- 5). L'échantillon est ensuite poli avec des papiers au carbure de silicium jusqu'au grain 2500 à l'éthanol puis à la pâte diamantée jusqu'à 3 μm . Avant chaque essai, la surface de l'échantillon est contrôlée au microscope optique (Figure II- 5(b)) pour vérifier l'absence de caverne à l'interface résine-alliage.

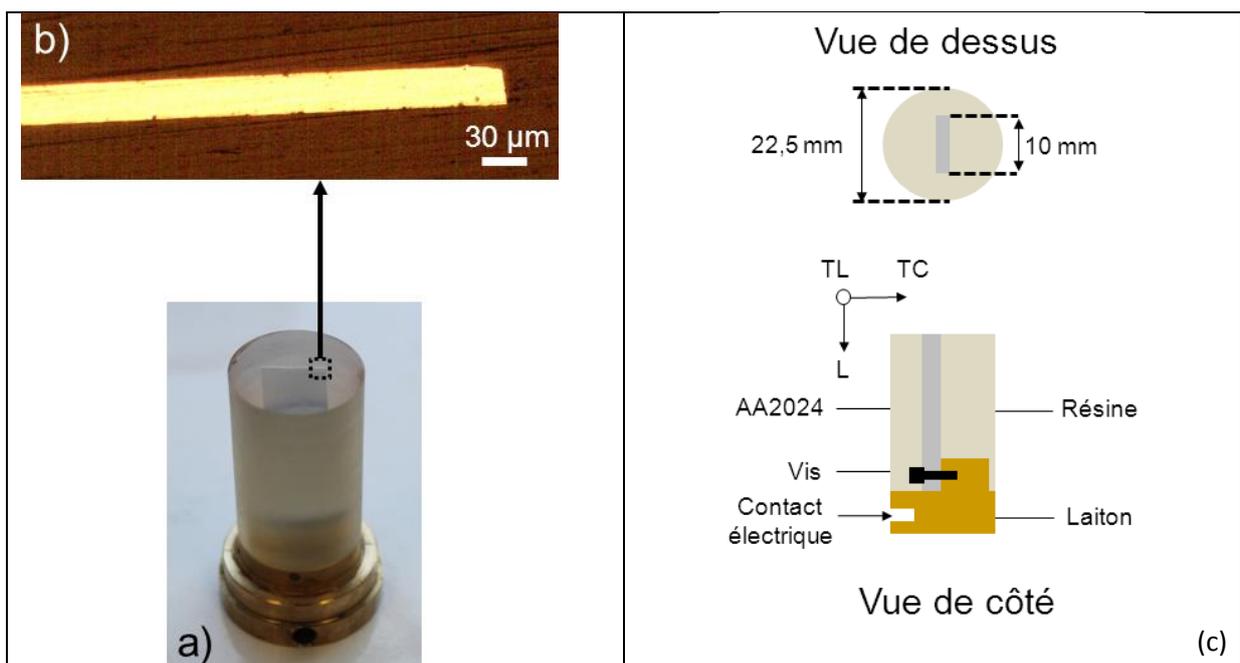


Figure II- 5 : (a) Alliage 2024 ALUDIS enrobé pour étudier le développement de la corrosion intergranulaire dans la direction L, (b) Vue en microscopie optique de la surface de l'alliage, (c) Représentation schématique de l'échantillon figure (a)

L'échantillon est ensuite mis en place dans la cellule électrochimique présentée Figure II- 6. Les mesures ont été réalisées au sein d'une cage de Faraday avec un potentiostat PGSTAT302N Autolab.

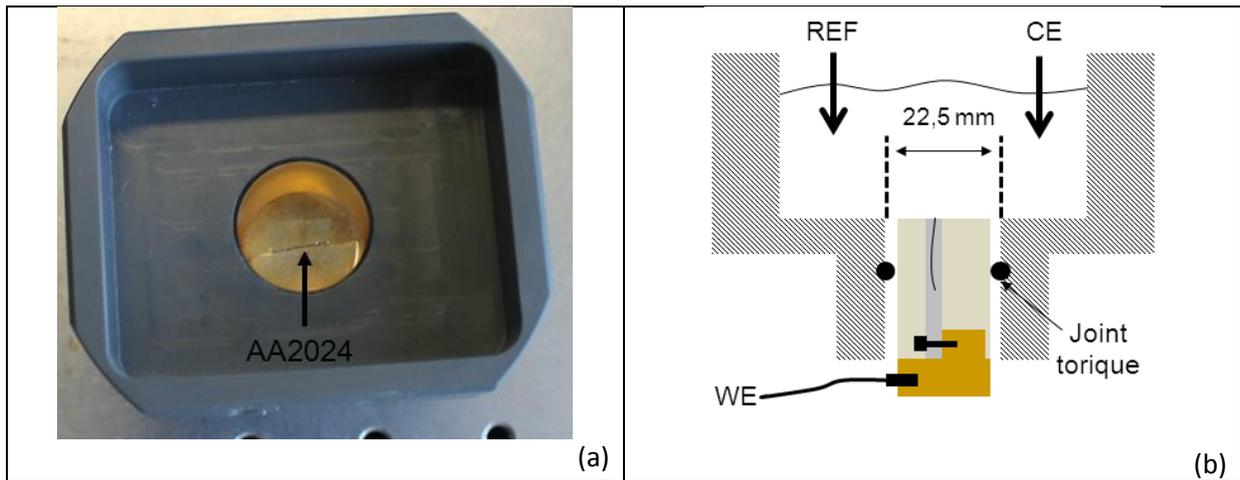


Figure II- 6 : (a) Cellule électrochimique utilisée pour étudier le développement de la corrosion intergranulaire dans la direction L sur l'alliage 2024 ALUDIS, (b) Représentation schématique de la cellule électrochimique figure (a)

2.3. Essais avec la méthode « Optical Thin Foil Penetration »

Pour réaliser les essais avec la méthode « Optical Thin Foil Penetration » (OTFP), des tôles minces d'alliage 2024 AIRBUS de différentes épaisseurs ont été usinées par fraisage. La dernière étape de la gamme d'usinage correspond au fraisage d'ébauches d'épaisseur 1,5 mm qui sont montées sur une table à dépression spécialement conçue pour les dimensions de la tôle (Figure II- 7(a)). On obtient ainsi des éprouvettes de dimension 75 mm x 25 mm et d'épaisseurs comprises entre 200 et 500 μm dans la direction souhaitée (Figure II- 7(b)).

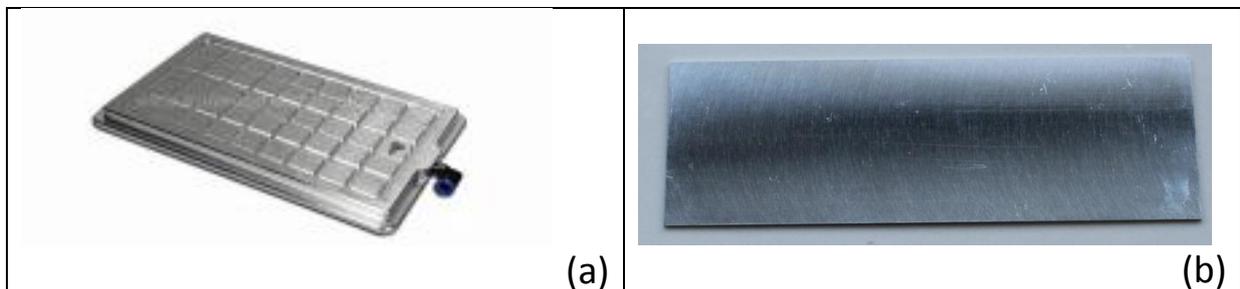


Figure II- 7 : (a) Table à dépression du même type que celle utilisée pour usiner les tôles minces d'alliage 2024, (b) Tôle mince d'épaisseur 520 μm usinée pour les essais avec la méthode OTFP

Certaines éprouvettes d'épaisseur 200 μm ont également été amincies par polissage mécanique jusqu'à une épaisseur de 50 μm dans le but de réaliser des mesures sur des temps courts compatibles avec les limites observées pour les études électrochimiques locales.

Les tôles ont été dégraissées à l'éthanol avant de procéder aux mesures électrochimiques et 3 essais ont été effectués pour chaque jeu de conditions opératoires. La surface des tôles est recouverte d'un masque de polytétrafluoroéthylène (PTFE autocollant) d'épaisseur 400 μm dans lequel trois ouvertures de diamètre 14 mm ont été découpées à l'emporte-pièce (Figure II- 8).

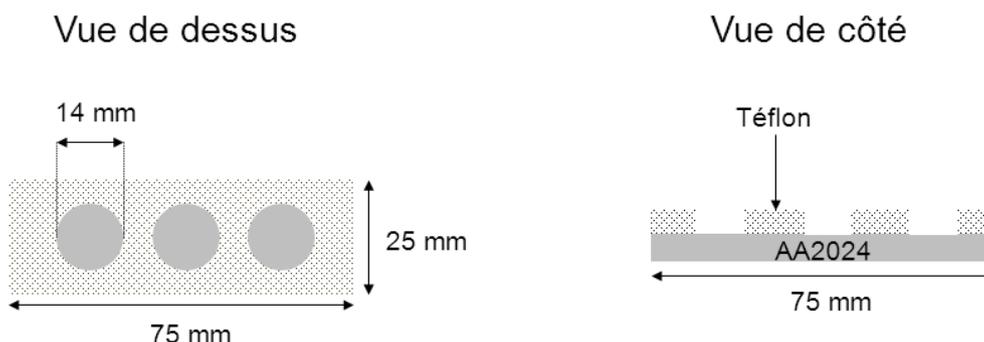


Figure II- 8 : Préparation des échantillons pour les essais avec la méthode OTFP, la surface des tôles minces a été recouverte d'un masque de PTFE

Les tôles sont ensuite montées entre deux flasques en PTFE comme une membrane. L'étanchéité coté solution est assurée par un joint torique positionné dans une gorge usinée dans l'une des flasques en PTFE (Figure II- 9). Les deux flasques sont percées en leur centre pour permettre d'une part le contact avec la solution, coté cellule électrochimique, et d'autre part l'observation de la face de la membrane métallique non exposée à la solution et ainsi procéder aux essais avec la méthode OTFP.

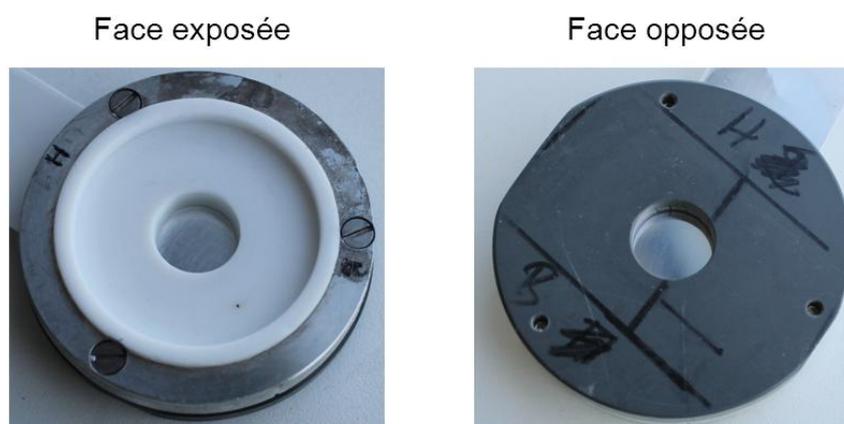


Figure II- 9 : La tôle mince est disposée entre deux flasques en PTFE renforcées par des supports métalliques ou PVC et assemblées par des vis, (a) Vue de la flasque au contact de l'électrolyte, (b) Face externe de la flasque assurant le maintien de la membrane métallique (vue du coté où se fait l'observation optique)

Lors des essais, la pièce présentée Figure II- 9 est insérée dans une cellule électrochimique (Figure II- 10(a)). L'électrode de travail et la contre-électrode sont séparées par un verre fritté afin que les réactions électrochimiques qui se produisent sur la contre-électrode ne dénaturent pas le milieu d'étude. Les mesures électrochimiques ont été réalisées avec un potentiostat VersaSTAT 3F.

La méthode OTFP a également été appliquée pour étudier la corrosion sous une goutte de diamètre 3 mm. Dans ce cas, le masque de PTFE est réalisé en découpant des ouvertures de diamètre 3 mm à l'emporte-pièce, de la même manière que Figure II- 8. L'électrolyte est ensuite injecté avec une microseringue. Pour finir, la cellule électrochimique est placée dans une chambre isolée hermétiquement de l'air ambiant dans laquelle on maintient un taux d'humidité non régulé par une réserve d'eau destinée à limiter l'évaporation des gouttes.

La détection optique des gouttes émergentes sur la face opposée de l'échantillon se fait grâce à un miroir incliné à 45°C avec une caméra CCD (Imaging Source) munie d'un zoom optique. Le logiciel IC Capture 2.2 est utilisé pour enregistrer de façon séquentielle, l'évolution du faciès de la face opposée (Figure II- 10(b)). Cette expérience a été mise en place au cours de cette thèse et son développement sera plus largement décrit dans le chapitre IV.

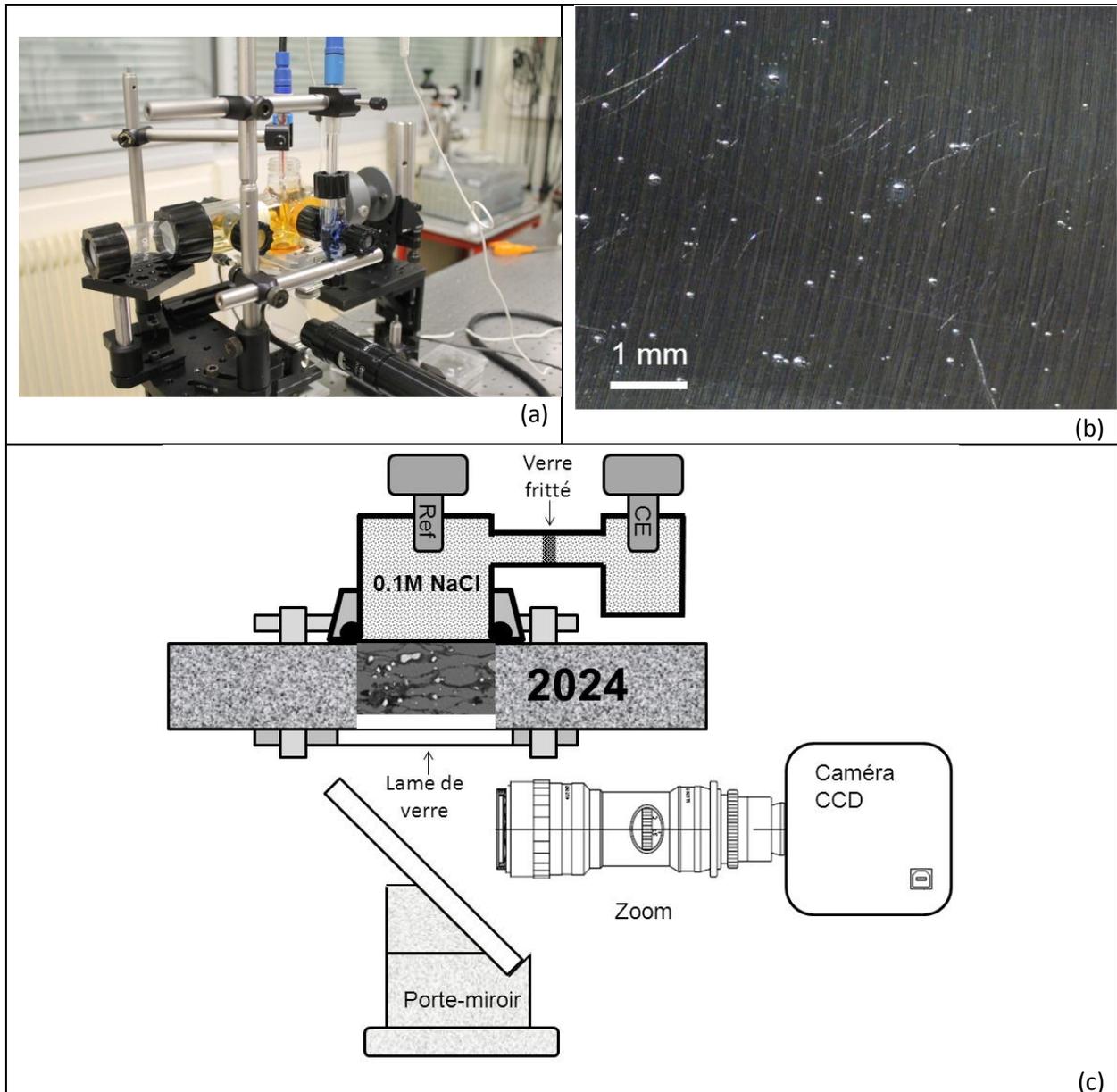


Figure II- 10 : (a) Montage expérimental pour détecter l'arrivée des défauts perforants sur la face opposée d'une tôle mince (méthode « Optical Thin Foil Penetration »), (b) Face opposée de la tôle mince où au cours d'un essai de corrosion des gouttes émergent des défauts perforants sont visibles (c) Représentation schématique du montage expérimental figure (a)

Lors de certains essais, un morceau de papier pH commercial a été placé en contact avec la face opposée dans le but d'analyser l'électrolyte issu des défauts perforants (Figure II- 11).

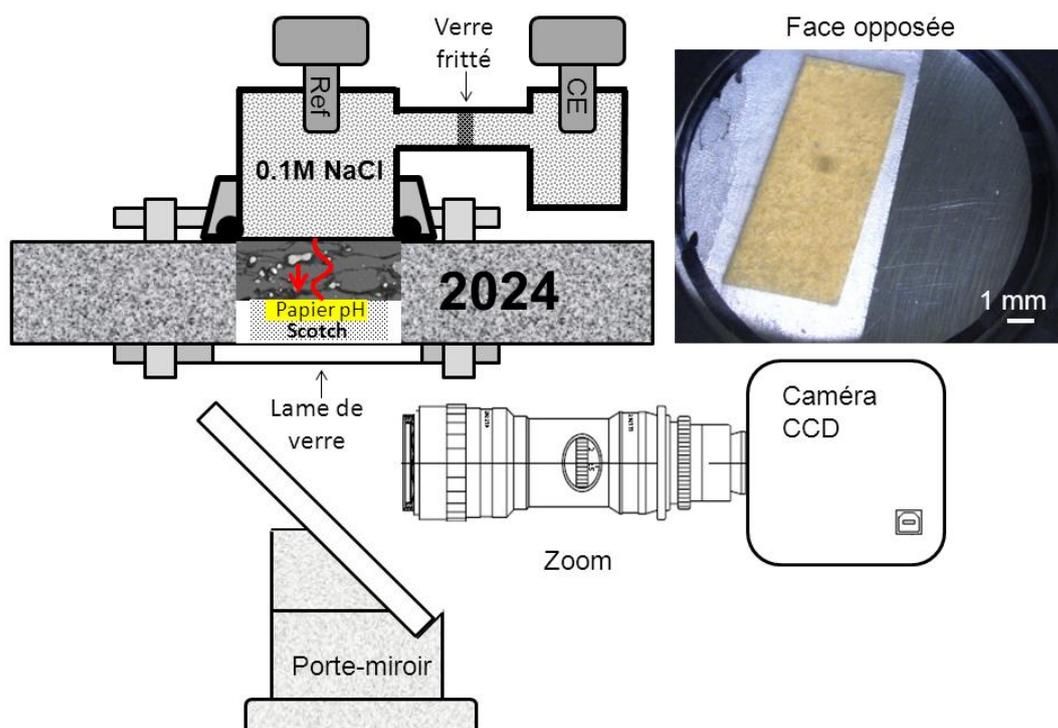


Figure II- 11 : Illustration de la mesure *in situ* du pH de l'électrolyte issu des défauts perforants. En haut à droite, vue du papier pH scotché sur la face opposée

2.4. Etude électrochimique locale du développement de la corrosion intergranulaire sur l'alliage 2024 AIRBUS

Au cours de cette thèse, des mesures électrochimiques locales ont été réalisées sur l'alliage 2024 AIRBUS. Les premières tentatives ont été faites en utilisant la microcellule électrochimique capillaire mais les mesures n'ont pas été concluantes à cause de la formation de bulles de dihydrogène au niveau de la pointe effilée du capillaire en verre. Ces mesures ne seront donc pas présentées dans ce travail.

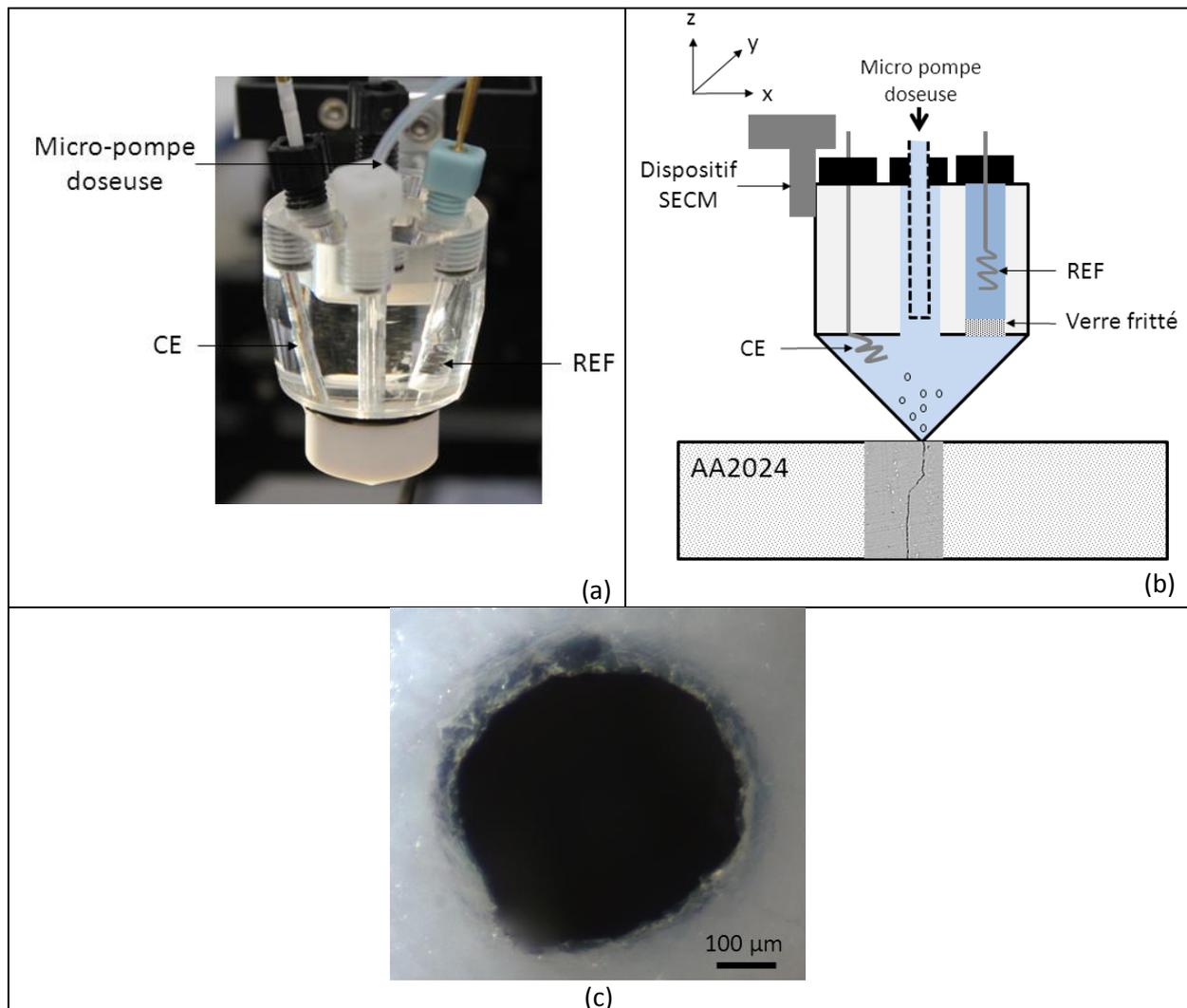
Les mesures locales ont donc été réalisées avec une cellule électrochimique dite « droplet cell » qui a l'avantage de se présenter comme une buse à cône plein inversé (Figure II- 12(a)-(b)) plus favorable à l'évacuation du dihydrogène gazeux produit à la surface. Cette cellule électrochimique est dérivée du système commercial « Scanning Droplet Cell » de Sensolytics GmbH et son mouvement est contrôlé par des moteurs pas à pas. L'extrémité conique est en PTFE et se visse au corps de la cellule. La buse conique se termine par un orifice de 500 μm de diamètre (Figure II- 12(c)).

Une électrode de référence Ag/AgCl miniaturisée et une contre-électrode en platine sont intégrées dans la cellule électrochimique (Figure II- 12(b)). L'électrode de référence est plongée dans un compartiment contenant une solution de KCl 3M + AgCl saturé et est séparée du milieu d'étude par un verre fritté.

Le remplissage de la cellule électrochimique et la formation d'une goutte au niveau de l'orifice de la buse conique sont contrôlés par une micro-pompe doseuse. L'étape la plus critique est le positionnement de la pointe de la buse qui nécessite d'être soigneux pour éviter la formation de crevasses lors des essais électrochimiques. Pour limiter le risque de crevasses, la goutte formée sur la

pointe du cône est éliminée avec une lame de verre et nous laissons s'évaporer le film d'électrolyte sur les bords du cône (environ 5 minutes) avant de procéder à la réalisation du contact buse-surface de l'échantillon. Ensuite, la cellule électrochimique est approchée du substrat automatiquement par un dispositif piézo-électrique jusqu'à ce que la force de contact atteigne 200 mN (la force est mesurée par un capteur de force intégré dans le dispositif Sensolytics).

Les mesures électrochimiques sont réalisées au sein d'une cage de Faraday avec un potentiostat PGSTAT302N Autolab.



2.5. Mesure de conductivité électrique sur l'alliage 2024 ALUDIS

Par analogie entre corrosion intergranulaire et porosité induite, des mesures de conductivité électrique ont été envisagées pour suivre en temps réel l'endommagement volumique associé à la corrosion intergranulaire.

Ces mesures de conductivité apparente ont été réalisées avec l'appareil Z-Scope*7 de Sciorsoria qui est constitué de 3 éléments :

- Une sonde à courants de Foucault de diamètre 3 mm (Figure II- 13)
- Le logiciel WinEC qui permet d’analyser les signaux en temps réel et de faire l’acquisition des données : conductivité, épaisseur et « lift-off » (distance cible-sonde)
- Un afficheur LCD couleur (Figure II- 13) qui peut fonctionner en mode autonome et sert d’instrument de mesure portatif et qui connecté à un ordinateur, permet de réaliser des acquisitions sur des durées variables allant jusqu’à quelques jours



• **Figure II- 13 : Photo de l'afficheur LCD et de la sonde à courants de Foucault**

Pour effectuer une mesure de conductivité, on considère que l'épaisseur du feuillard est constante et la conductivité est calculée à partir d'une mesure d'impédance complexe réalisée à la fréquence de 1MHz. Les données sont déduites d'un traitement de signal (algorithme défini par le fabricant) et échantillonnées à 1kHz. Après moyennage des mesures, la valeur de la conductivité est enregistrée à une fréquence plus ou moins importante selon la durée de l'essai.

Selon le principe des courants de Foucault, la mesure de la conductivité (siemens par mètre) est réalisée sans contact entre la tête de mesure et la cible métallique (Figure II- 14). La distance entre la sonde et la cible « d » influe sur les mesures de conductivité (Figure II- 15(a)). Dans notre cas, cette distance ou « lift-off » est fixée par un film de polymère isolant qui protège également la tête de la sonde de tout contact éventuel avec des gouttes émergentes (voir partie 2.3). La position de la sonde a également été contrôlée avec un positionneur 3 axes afin d'analyser la même zone lors de mesures conduites en alternance.

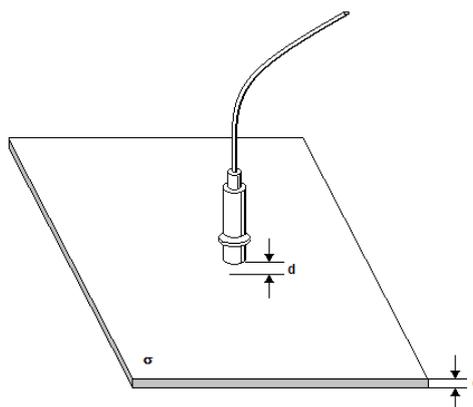


Figure II- 14 : Mesure sans contact de la conductivité électrique d'un matériau, la sonde à courants de Foucault est positionnée à une distance « d » de la cible métallique (d = « lift-off ») [107]

La température est également un paramètre qui peut influencer la stabilité de la sonde de mesure. Nous avons contrôlé sa valeur en travaillant dans un environnement régulé en température. La Figure II- 15(b) montre que le signal de conductivité est stable si les variations de température n'excèdent pas 1°C.

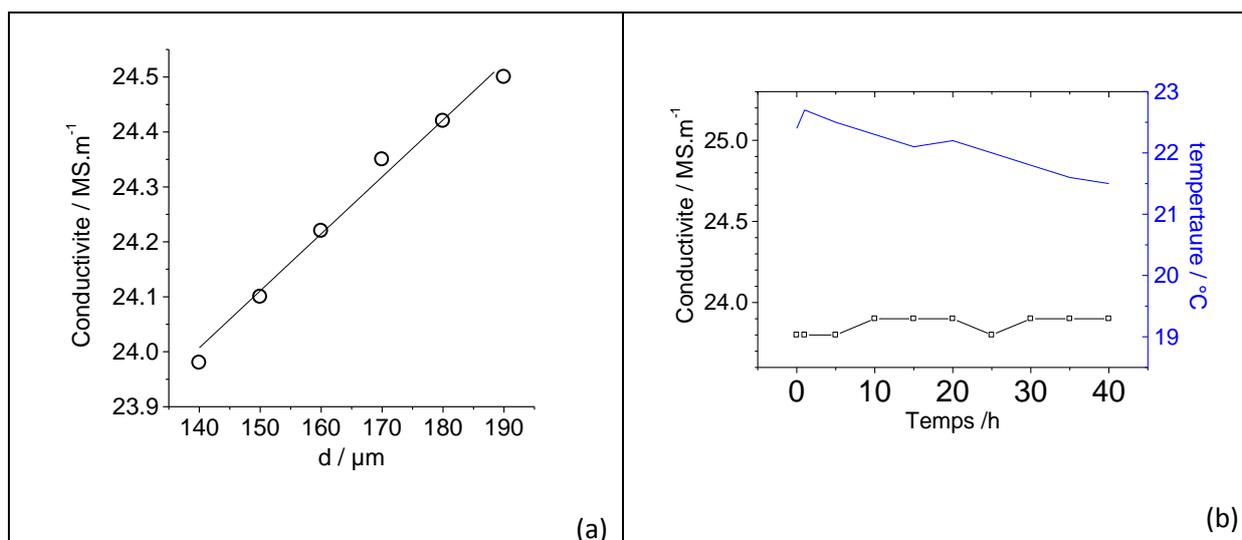


Figure II- 15 : (a) Variation de la conductivité d'un alliage 2024 en fonction de la distance entre la sonde et la cible, (b) Il n'y a pas de dérive de la sonde lorsque la variation de température est inférieure à 1°C. Nous avons contrôlé sa valeur en travaillant dans un environnement régulé en température

La conductivité électrique intrinsèque d'un matériau dépend de plusieurs facteurs tels que sa composition chimique, sa structure cristalline et son traitement thermique. Pour un alliage 2024-T3, elle est voisine de 24 MS/m.

La variation de conductivité électrique apparente permet de détecter la présence de défauts (des fissures ou du vide) au sein d'un matériau. Par exemple, la Figure II- 16 montre la relation empirique obtenue par Gelbstein *et al.* [108] entre la porosité de matériaux frittés (cuivre) et la conductivité électrique apparente. Plus la porosité du matériau est élevée, plus sa conductivité apparente est faible.

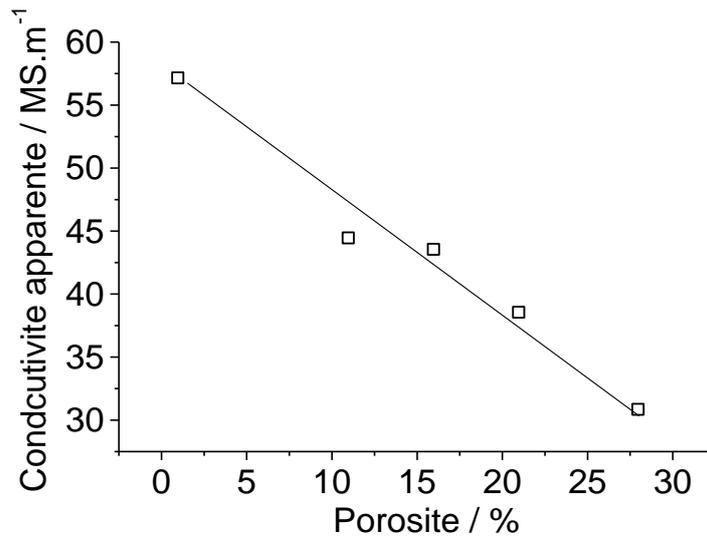


Figure II- 16 : Variation de conductivité apparente de cibles de cuivre élaborées par frittage en fonction de leur porosité [108]

Nous avons supposé qu'il existe une analogie entre la porosité de matériaux frittés et la corrosion intergranulaire car cette dernière peut être considérée comme à l'origine d'une porosité dans le matériau. C'est sur la base de ce raisonnement que nous avons étudié la relation entre la conductivité apparente et la porosité induite par la corrosion intergranulaire au sein d'une tôle mince d'alliage 2024.

Les expériences ont été réalisées sur une tôle mince d'alliage 2024 ALUDIS d'épaisseur 30 μm dans la direction TC. Dans un premier temps, des essais potentiostatiques ont été effectués en condition d'immersion. Ensuite, la variation de conductivité apparente a été mesurée pour des conditions plus proches de l'environnement en service d'un avion, soit des cycles d'exposition à un aérosol constitué de fines gouttelettes corrosives.

2.5.1. Essais potentiostatiques en condition d'immersion

La variation de la conductivité apparente de l'alliage a été mesurée au cours d'essais potentiostatiques en immersion. Nous avons choisi de réaliser les essais électrochimiques dans une cellule similaire à celle utilisée pour les essais OTFP (Figure II- 10(a)) car ce type de cellule permet l'accès à la face opposée de l'alliage et donc la mesure de la conductivité apparente en temps réel.

2.5.2. Essais à potentiel libre au cours de cycles d'exposition à un aérosol

Des mesures de conductivité apparente ont été réalisées au cours de cycles d'exposition à un aérosol (Figure II- 17).

Une sonde ultrasonore est utilisée pour générer des gouttelettes de faibles tailles (entre 60 et 100 μm) à la surface du métal. Ces gouttelettes sont générées grâce à des ondes sonores à haute fréquence (produites par des transducteurs piézoélectriques) qui agissent sur la pointe d'une buse à ultrasons qui crée des ondes capillaires dans le liquide qui s'écoule. Ce phénomène est décrit dans la littérature [109], et ses applications sont nombreuses, en particulier dans la biologie et dans les piles à combustible [110]. La taille des gouttelettes varie en fonction de la fréquence ultrasonique, des propriétés physiques du liquide s'écoulant au sein de la buse (débit, viscosité) et de la tension superficielle sur la surface de la cible métallique.

Pour éviter que les mouvements d'air ne perturbent l'atomisation, le montage a été protégé par une boîte en plastique. Le liquide est injecté dans la buse à l'aide d'une pompe à seringue qui est pilotée par un programme Labview qui permet de régler la quantité et le débit du liquide.

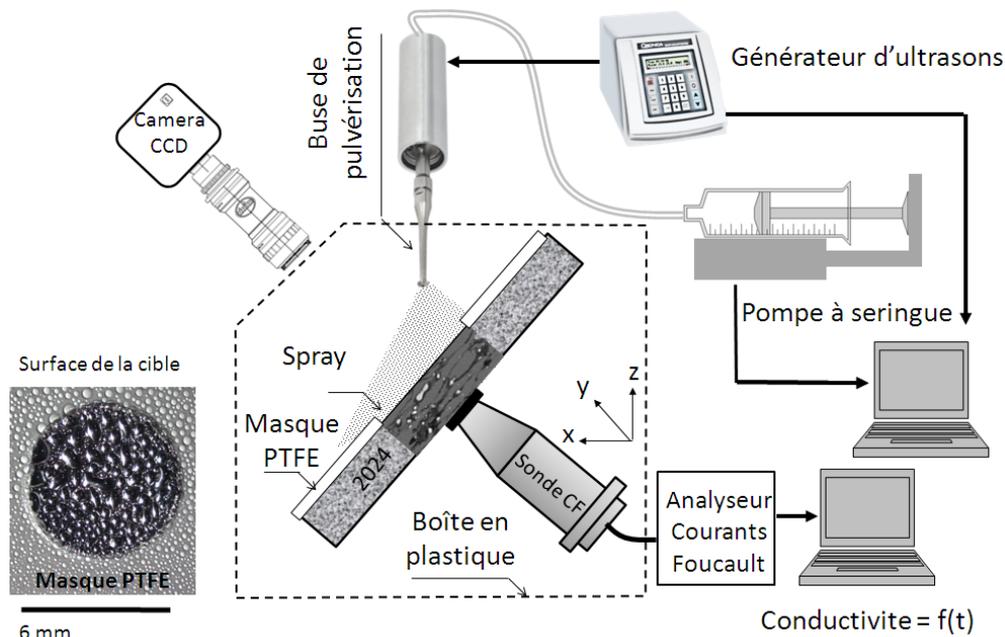


Figure II- 17 : Représentation schématique du montage expérimental utilisé pour mesurer la conductivité apparente de l'alliage 2024 ALUDIS au cours de cycles d'exposition à un aérosol

Les gouttelettes ont été déposées sur une cible d'alliage 2024 ALUDIS de diamètre 6 mm définie par un masque de PTFE. Cette surface, bien supérieure à la surface analysée par la sonde (3 mm de diamètre), a été choisie car elle permet d'éviter la coalescence des gouttes qui se produit sur des surfaces plus faibles.

Une méthodologie a été développée pour favoriser la corrosion intergranulaire. Dans un premier temps, une quantité contrôlée de sel ($12 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$), choisie arbitrairement, a été déposée sur la cible métallique. Cette valeur a été estimée à partir de la variation de masse de la cible induite par 10 aspersion consécutives.

Par la suite, le circuit d'écoulement a été rincé et connecté à une seconde seringue contenant de l'eau pure. Des aspersion d'eau pure ($10 \mu\text{l}$ en 12 secondes) ont été programmées toutes les 20 minutes (Figure II- 18). Ce temps correspond au temps nécessaire pour un séchage total de la cible métallique (à une température contrôlée de 22°C). Il a été déterminé à partir d'un capteur d'humidité positionné à proximité de l'échantillon et d'observations avec la caméra.

Des aspersion répétées d'eau pure ont été préférées à des aspersion de solution chlorurée car ces dernières engendraient la formation d'une couche d'oxyde protectrice à la surface de la cible métallique.

La variation de conductivité apparente a été mesurée au cours de cycles d'exposition à l'aérosol pendant plusieurs jours.

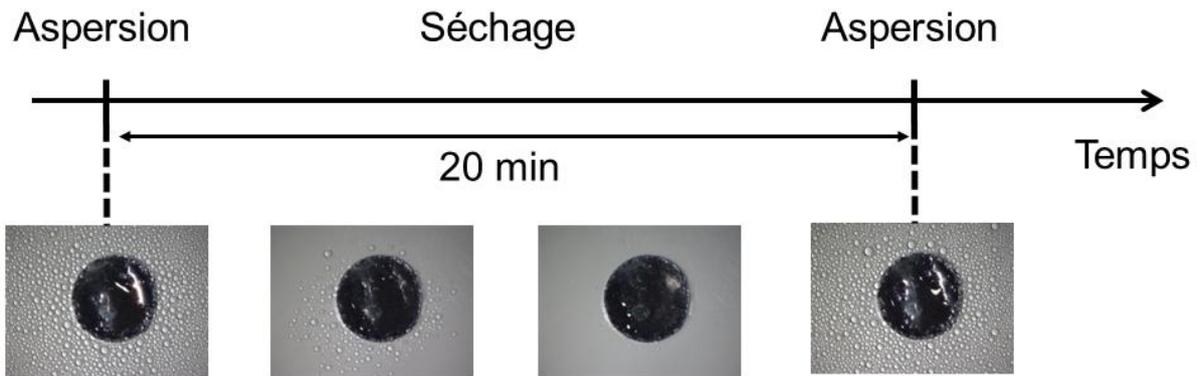


Figure II- 18 : La cible métallique a été soumise à des cycles humide-sec (aspersion de 10 μL d'eau pure en 12 secondes puis séchage pendant 20 minutes). Une quantité de sel contrôlée ($12 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$) a préalablement été déposée sur la cible métallique

3. Méthodes de caractérisation des matériaux

3.1. Microscope optique

La microscopie optique a été systématiquement utilisée pour caractériser l'endommagement par corrosion intergranulaire que ce soit pour l'alliage 2024 ALUDIS ou l'alliage 2024 AIRBUS (face L-TC observée, Figure II- 19). Avant l'observation, les échantillons sont enrobés dans une résine et successivement polis avec des papiers au carbure de silicium jusqu'au grain 2500 à l'éthanol puis à la pâte diamantée jusqu'à $3 \mu\text{m}$.

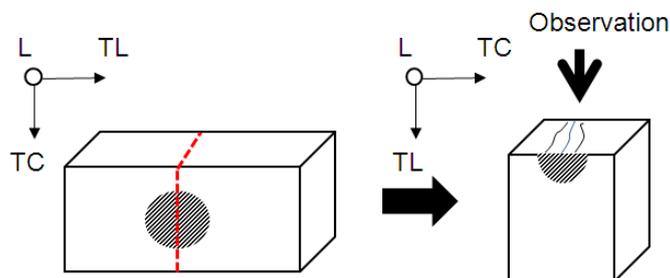


Figure II- 19 : Méthodologie utilisée pour caractériser l'endommagement volumique en corrosion pour des essais de propagation dans la direction L, le disque hachuré représente la surface exposée à un environnement corrosif

3.2. Microscope électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée en complément de la microscopie optique pour caractériser plus finement certains faciès. Les observations sont faites avec un appareil de type JEOL 6400-F qui permet de définir également la composition chimique des différents constituants métallurgiques d'intérêt pour l'analyse des mécanismes de corrosion intergranulaire au moyen d'une microsonde X à dispersion d'énergie d'Oxford Instruments.

Avant leur insertion dans la chambre du MEB, du noir de carbone est déposé à la surface des échantillons pour assurer la conductivité électrique de la résine.

CHAPITRE III : Etude de l'analogie entre un chemin de propagation de corrosion intergranulaire et une électrode « 1D-artificial pit » d'aluminium

1. Contexte de l'étude	70
2. Electrode « 1D-artificial pit » d'aluminium pur	71
2.1. Conditions expérimentales initiales	71
2.1.1. Montage global	71
2.1.2. Caractérisation électrochimique	72
2.2. Développement d'une procédure d'usinage d'électrodes « 1D artificial pit » de différentes profondeurs	73
2.2.1. Essais préliminaires	73
2.2.2. Usinage en conditions d'électropolissage	74
2.3. Vitesse instantanée de dissolution de l'électrode « 1D-artificial pit »	75
2.3.1. Mesures incrémentales	75
2.3.2. Dissolution continue	77
2.3.2.1. Bilan faradique : quantification du ratio Q_{H_2}/Q_{Al}	78
2.3.2.2. Calcul de la vitesse de dissolution à partir du courant	81
3. Etude de la corrosion intergranulaire sur l'alliage 2024 ALUDIS dans la direction de propagation L	82
3.1. Mise en place d'un protocole expérimental permettant de maîtriser la transition attaques par « trenching » - CIG	83
3.2. Vitesse instantanée de propagation des pointes de joint de grain sur l'alliage 2024 ALUDIS	86
4. Etude de l'analogie de comportement entre une électrode « 1D-artificial pit » et un chemin de propagation de corrosion intergranulaire	90
5. Bilan	95

1. Contexte de l'étude

Le concept de cette étude se base sur la description de la CIG (description très largement reprise dans la littérature) sur les alliages Al-Cu selon laquelle la PFZ est préférentiellement dissoute de part son appauvrissement en cuivre. Dans le cas d'une propagation de la pointe de joint de grain dans la direction L, on est tout à fait en droit de représenter en une dimension le chemin de propagation par une électrode en forme de pore.

Nous avons donc représenté la pointe du joint de grain qui se propage en profondeur dans le cas de l'alliage par un fil d'aluminium pur enrobé dans une résine inerte (Figure III- 1(b)). Il est important de noter que le pore artificiel a des parois inertes qui ne représentent pas les parois métalliques de la cavité intergranulaire sur l'alliage (Figure III- 1(a)). Or on sait que ces parois peuvent soit jouer un rôle électrochimique (couplage galvanique avec la pointe du joint de grain) ou se dissoudre. Toutefois, le rôle de ces parois dans la propagation de la corrosion intergranulaire, notamment en cas de couplage galvanique, devrait être réduit dans ce travail car les essais sont réalisés en conditions potentiostatiques.

Étant donné qu'une étude sur un fil d'aluminium pur à l'échelle de la PFZ (≈ 100 nm) est impossible, nous avons travaillé sur un fil plus large de diamètre $100 \mu\text{m}$. Il y a donc un rapport d'échelles égal à 1000 entre le fil d'aluminium pur et la PFZ.

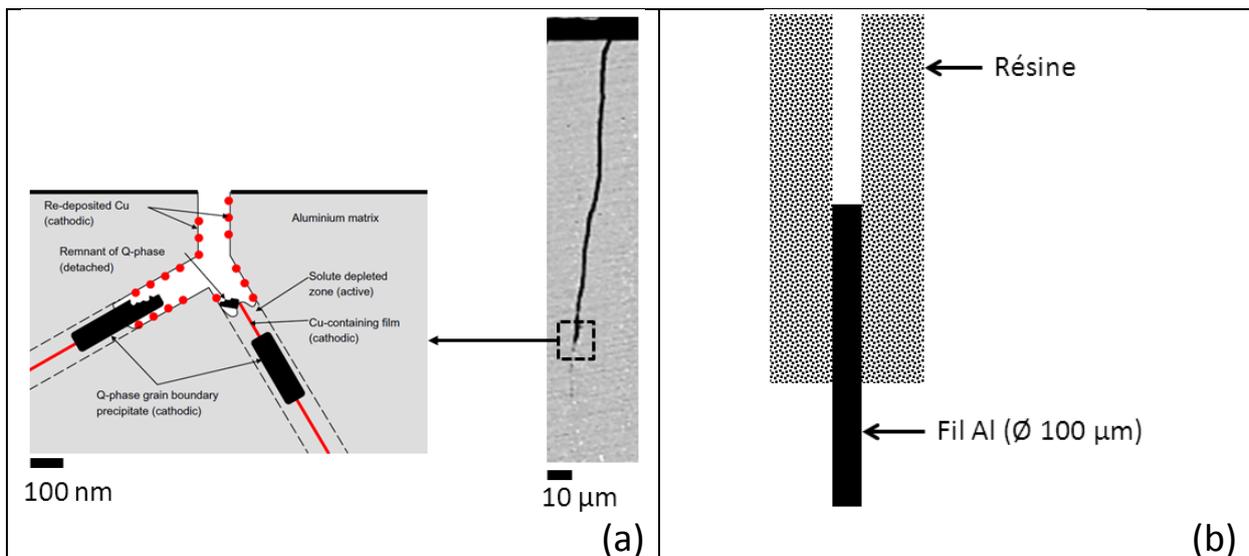


Figure III- 1 : (a) Corrosion intergranulaire : les parois des grains dans les cavités intergranulaires sont recouvertes de cuivre susceptible de jouer un rôle électrochimique (représentation schématique de Svenningsen *et al.* [20]), (b) Représentation schématique du fil d'aluminium pur enrobé dans une résine inerte

Le type d'électrode représentée Figure III- 1(b) est communément appelé « one-dimensional artificial pit » (« 1D-artificial pit ») ou « lead-in-pencil » et a principalement été utilisé pour étudier l'influence de la précipitation d'un film salin sur la dissolution du fer [67] et des aciers inoxydables [68,69]. En revanche, à notre connaissance, la dissolution de l'aluminium a été peu étudié dans cette configuration [74]. En effet, le dégagement gazeux [71] et la formation d'un gel d'alumine visqueux à des pH neutres [72] rendent difficiles l'utilisation des techniques électrochimiques.

Ce type électrode a été envisagé dans le but de réaliser des analyses chimiques *in situ* dans la cavité (analyses impossibles à mettre en œuvre dans la cavité intergranulaire) pouvant servir d'expériences de validation à des modèles numériques. Cependant, nous verrons dans le chapitre IV que nous avons développé une expérience permettant d'obtenir des données chimiques sur la solution présente dans la cavité intergranulaire. Par conséquent, les modèles numériques ont été développés à l'échelle du joint de grain.

L'objectif de cette partie de la thèse est de valider la représentation en 1D du chemin de propagation de la CIG par une électrode « 1D-artificial pit » d'aluminium pur. Pour répondre à cette question, la vitesse instantanée de dissolution de l'électrode « 1D-artificial pit » et la vitesse instantanée de propagation des pointes de joint de grain en régime potentiostatique (-600 mV/ECS) ont été comparées.

2. Electrode « 1D-artificial pit » d'aluminium pur

2.1. Conditions expérimentales initiales

2.1.1. Montage global

Le montage expérimental utilisé pour les essais électrochimiques est représenté schématiquement sur la Figure III- 2. Le fil d'aluminium pur de diamètre 100 μm est recouvert d'une gaine en polyimide d'épaisseur 5 μm . Ce fil a été enrobé dans un capillaire pour les essais électrochimiques. Le capillaire a été positionné en contact avec la cellule électrochimique et éclairé à l'aide d'une fibre optique de manière à visualiser le front de dissolution de l'électrode « 1D-artificial pit » avec la caméra.

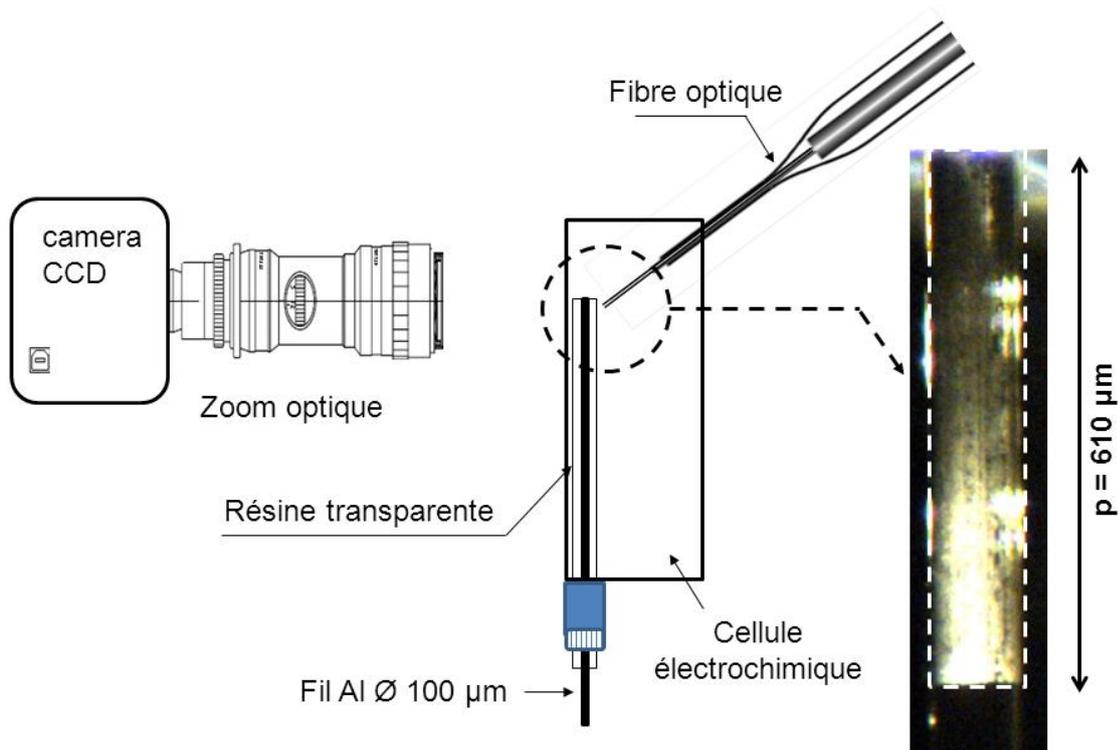


Figure III- 2 : Représentation schématique de la cellule utilisée pour les essais électrochimiques sur l'électrode « 1D-artificial pit ». Sur la droite, une image enregistrée avec la caméra montrant une électrode à cavité à parois inertes avec une cavité de profondeur 610 μm est présentée

Avant chaque essai, le fil d'aluminium a été poli à 3 μm et sa surface a été observée au microscope optique pour s'assurer de l'absence de défauts (décohésion de la gaine, caverne...). La Figure III- 3 montre la surface du fil d'aluminium et la gaine isolante après polissage.

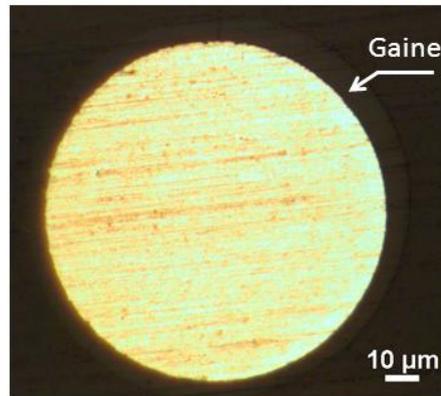


Figure III- 3 : Surface du fil d'aluminium de diamètre 100 μm après polissage, la gaine en polyimide recouvrant le fil est indiquée par une flèche

2.1.2. Caractérisation électrochimique

Des essais électrochimiques ont été réalisés dans le but de déterminer le potentiel de rupture du film d'oxyde (E_{rup}) dans une solution concentrée à 0,1M en NaCl. Après une étape de 5 min à potentiel libre, l'électrode a été polarisée dans le sens anodique. La polarisation a été coupée moins d'une minute après avoir atteint le potentiel de rupture qui se caractérise par une forte augmentation du courant. Neuf essais ont été réalisés sur un « fil enrobé et poli ». La Figure III- 4(a) présente une courbe de polarisation et l'intervalle de variation de E_{rup} sur les essais. Sur cette mesure, le potentiel de rupture est observé à -450 mV/ECS. Sa valeur oscille sur un intervalle de plus de 300 mV sur les neuf essais, ce qui représente une dispersion élevée. Une étude dans la littérature [13] rapporte également des valeurs très dispersées pour des mesures de E_{rup} si la surface d'essai est réduite (diamètre entre 20 et 40 μm). Pour ces essais réalisés en microcellule électrochimique capillaire sur l'aluminium pur en milieu 0,5M NaCl, des valeurs de E_{rup} variant entre -1050 mV et -300 mV/ECS ont été mesurées. La loi linéaire reliant le potentiel de rupture du film d'oxyde au logarithme de la concentration en NaCl obtenue par Galvele [4] sur des électrodes macroscopiques d'aluminium est donc difficile à valider à l'échelle microscopique. L'effet de la taille de l'électrode sur la dispersion des résultats s'explique probablement par la densité de défauts dans le film d'oxyde qui peut varier entre les essais à une échelle microscopique alors qu'elle reste sensiblement la même à une échelle macroscopique.

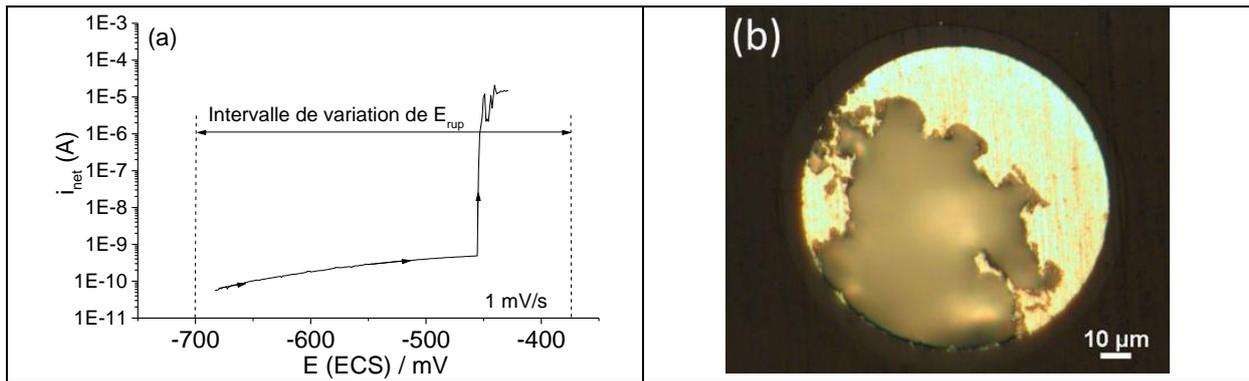


Figure III- 4 : (a) Courbe de polarisation sur un « fil enrobé et poli » d'aluminium de diamètre 100 μ m (0,1M NaCl), l'intervalle représente la différence entre les valeurs extrêmes de E_{rup} mesurées sur neuf essais, (b) Surface du fil d'aluminium après la courbe de polarisation présentée sur la figure (a)

Après les essais de polarisation, la surface de l'électrode a été observée au microscope optique (Figure III- 4 (b)). On remarque que la surface n'est pas attaquée uniformément et qu'une zone est restée passive.

Pour s'affranchir de ce phénomène de piqûres, nous avons précédé les étapes de polarisation destinées à calculer des vitesses de dissolution par une brève étape de polarisation à haut potentiel (0 V/ECS pendant 5 secondes). Cette étape avait pour but de déstabiliser le film d'oxyde et ainsi d'avoir un front de dissolution uniforme.

2.2. Développement d'une procédure d'usinage d'électrodes « 1D artificiel pit » de différentes profondeurs

L'objectif est de déterminer l'évolution de la vitesse de dissolution de l'électrode en fonction de la profondeur de la cavité. La méthodologie définie pour leur « usinage » par voie électrochimique est décrite dans ce paragraphe. Dans un premier temps on a réalisé une étude prospective qui a mis en évidence les limites d'une polarisation à un potentiel anodique par rapport au potentiel de rupture. Puis nous avons choisi d'explorer l'usinage à haut potentiel dans des conditions assez proches de celles du polissage électrochimique.

2.2.1. Essais préliminaires

Notre première approche a été de polariser en continu le fil à un potentiel de -600 mV/ECS (potentiel choisi pour l'étude) après la brève polarisation à 0 V/ECS destinée à uniformiser le front de dissolution. Le courant mesuré au cours de l'étape potentiostatique à -600 mV/ECS (Figure III- 5(a)) oscille beaucoup. L'observation de la dissolution en temps réel met en évidence la formation d'un gel visqueux de produits de corrosion (probablement de l'alumine) au niveau de la bouche de la cavité. Il joue certainement un rôle sur les oscillations du courant. Ce gel s'épaissit au cours du temps et rend l'évacuation du gaz hors de la cavité de plus en plus complexe. Lorsqu'il devient trop épais, le gaz ne peut plus s'échapper de la cavité (situation illustrée sur la Figure III- 5(b)) et le circuit électrique se coupe, c'est la raison de la chute du courant observée pour des temps proches de 1800 s et une profondeur de cavité de l'ordre de 150 μ m. Soltis [72] s'est également heurté à ce problème et a choisi de travailler dans de l'acide chlorhydrique pour s'affranchir du gel visqueux d'alumine qui se forme dans des solutions de chlorure d'aluminium à pH neutre.

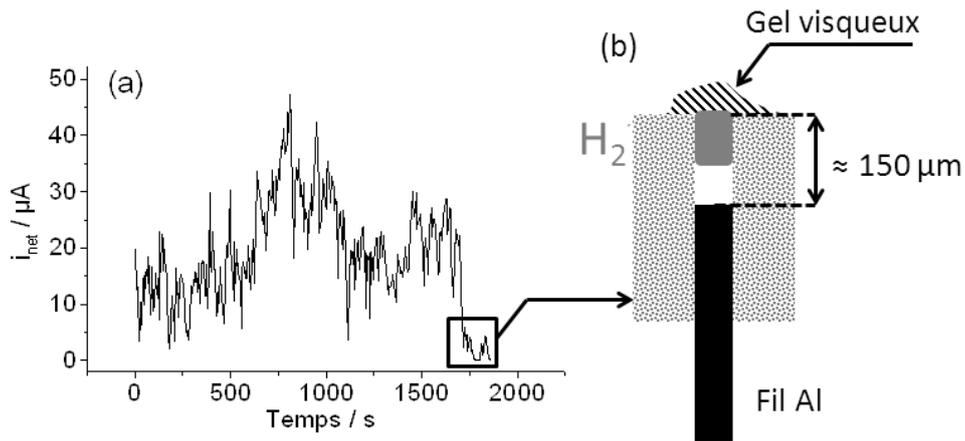


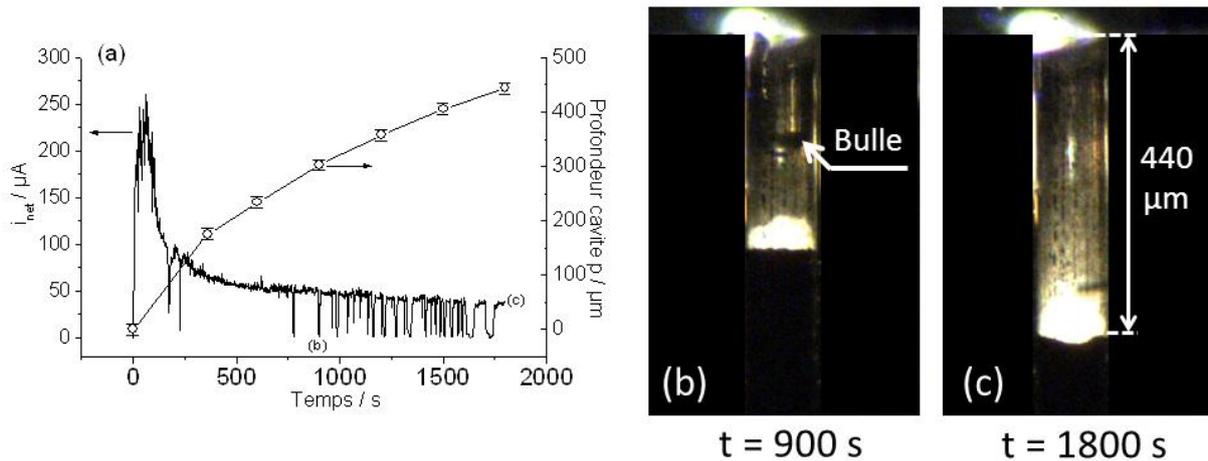
Figure III- 5 : (a) Courant mesuré lors de la polarisation d'un « fil enrobé et poli » à -600 mV/ECS (0,1M NaCl), (b) Schéma explicatif de la chute du courant observée sur la figure (a) à des temps proches de 1800 s, le gel visqueux est devenu épais et empêche le gaz de s'évacuer hors de la cavité, ce qui engendre la coupure du circuit électrique

Ce protocole expérimental n'est donc pas la bonne façon de procéder car il ne permet pas d'accéder à des cavités de profondeurs supérieures à $150 \mu m$ à cause des produits de corrosion en bouche de cavité qui bloquent la dissolution du fil d'aluminium.

2.2.2. Usinage en conditions d'électropolissage

Pour atteindre des profondeurs de cavité plus élevées, nous avons essayé de polariser un « fil enrobé et poli » à haut potentiel (0 V/ECS). Le polissage électrochimique à haut potentiel est une méthode qui a déjà été utilisée pour former des électrodes à cavité de platine de tailles nanométriques [50]. Le courant mesuré au cours de la polarisation à 0 V/ECS et l'évolution de la profondeur de la cavité sont représentés sur la Figure III- 6(a). Dans ces conditions, aucun gel de produits de corrosion n'est observé, probablement parce que l'intensité plus élevée du dégagement gazeux modifie le régime hydrodynamique dans la cavité et les produits sont éjectés en dehors de la cavité. Cet essai de 1800 secondes aboutit à la formation d'une électrode à cavité à parois inertes ayant une profondeur de $440 \mu m$ (Figure III- 6(c)). On peut poursuivre l'usinage et atteindre des profondeurs supérieures à $600 \mu m$ en prolongeant l'étape de polarisation à 0 V/ECS (voir partie 2.3.2).

A partir d'une profondeur proche de $300 \mu m$, des bulles se forment régulièrement dans la cavité (Figure III- 6(b)) et entraînent de brèves coupures du circuit électrique. Ces coupures sont sans importance dans le cadre de notre étude pour deux raisons. D'abord, les bulles finissent par s'évacuer et n'entraînent donc que momentanément la dissolution. De plus, lorsque l'on bascule au potentiel d'étude des processus de dissolution qui nous intéressent (-600 mV/ECS), le dégagement gazeux est réduit et un régime stable de dissolution (sans coupure du circuit électrique) se met en place. Nous avons donc utilisé ce protocole expérimental en tant que procédure d'usinage pour réaliser des électrodes à cavité à parois inertes de profondeurs contrôlées sur lesquelles la vitesse de dissolution de l'aluminium pur à -600 mV/ECS pouvait être déterminée.



2.3. Vitesse instantanée de dissolution de l'électrode « 1D-artificial pit »

Dans cette partie, nous allons expliquer la façon dont nous avons procédé pour calculer l'évolution de la vitesse instantanée de dissolution de l'électrode « 1D-artificial pit », qui correspond à la dérivée de la profondeur de la cavité p par rapport au temps :

$$v_{inst} = \frac{dp}{dt} \quad (III.1)$$

Deux méthodes différentes ont été utilisées pour la calculer. La première consistait à mesurer le temps nécessaire pour dissoudre une faible profondeur d'aluminium (entre 50 et 100 μm) en se servant de la caméra et la seconde méthode à utiliser le courant d'oxydation de l'aluminium.

2.3.1. Mesures incrémentales

La procédure d'usinage en conditions d'électropolissage décrite dans la partie précédente a été utilisée pour produire quatre électrodes à cavité à parois inertes de différentes profondeurs dans le but d'étudier l'influence de la profondeur sur la vitesse instantanée de dissolution.

A la fin de l'étape d'usinage, les électrodes ont été immédiatement polarisées à -600 mV/ECS pour éviter leur repassivation. En contrôlant en temps réel la profondeur dissoute avec la caméra, nous avons pu mesurer le temps nécessaire pour dissoudre une faible profondeur d'aluminium comprise entre 50 et 100 μm (Figure III- 7). Nous nous sommes également assuré qu'aucun phénomène parasite (larges bulles dans la cavité, produits de corrosion, ...) ne perturbe la dissolution. Les vitesses instantanées ont été calculées en divisant la profondeur dissoute par la durée de la polarisation. Cette vitesse décroît linéairement en fonction de la profondeur initiale de la cavité (Figure III- 8).

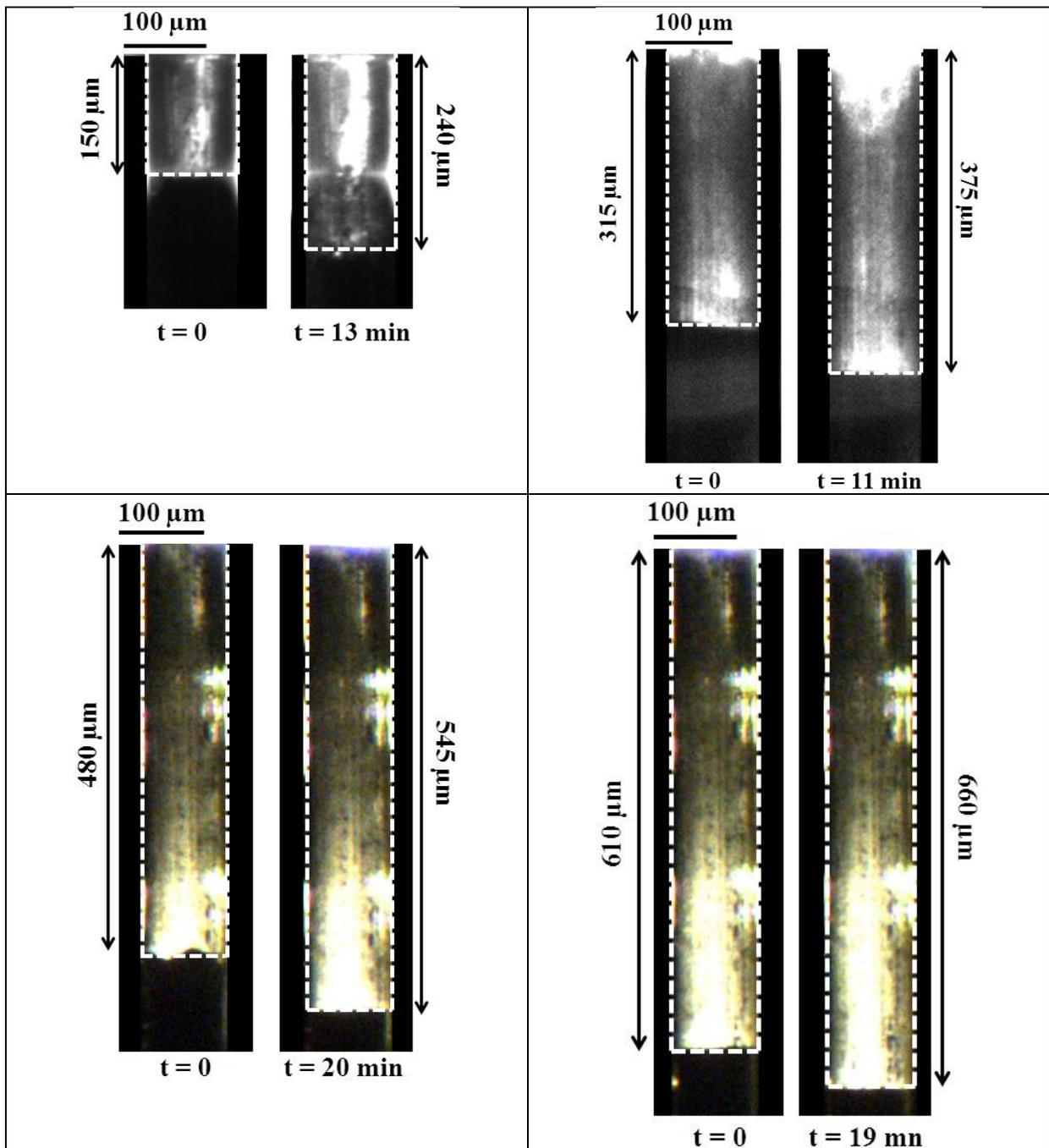


Figure III- 7 : Images des 4 électrodes à cavité à parois inertes de différentes profondeurs de cavité avant et après l'étape de polarisation à -600 mV/ECS (0,1M NaCl), la durée de cette étape est précisée

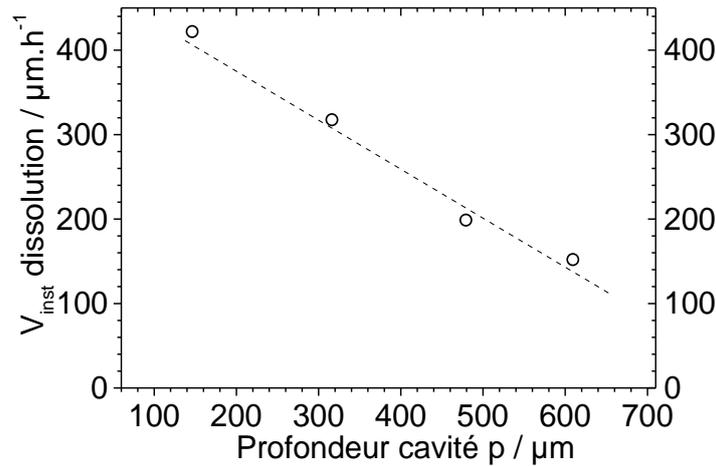


Figure III- 8 : Vitesse instantanée de dissolution calculée à partir d'une dissolution incrémentale sur des électrodes à cavité à parois inertes de différentes profondeurs de cavité ($E=-600$ mV/ECS et 0,1M NaCl)

2.3.2. Dissolution continue

La vitesse instantanée de dissolution peut également être déterminée en utilisant les valeurs du courant net. Pour une électrode à cavité à parois inertes ayant une profondeur initiale supérieure à 150 μm, un régime stable de dissolution sans formation d'un gel de produits de corrosion en bouche de cavité se met en place à -600 mV/ECS sur un large intervalle de profondeur. La Figure III- 9(a) montre le courant net mesuré sur une électrode à cavité à parois inertes avec une profondeur de cavité de 260 μm (Figure III- 9 (b)). La mesure est bruitée, probablement à cause du dégagement gazeux dans la cavité, mais aucune coupure du circuit électrique n'est observée jusqu'à une profondeur de cavité proche de 700 μm (Figure III- 9(c)).

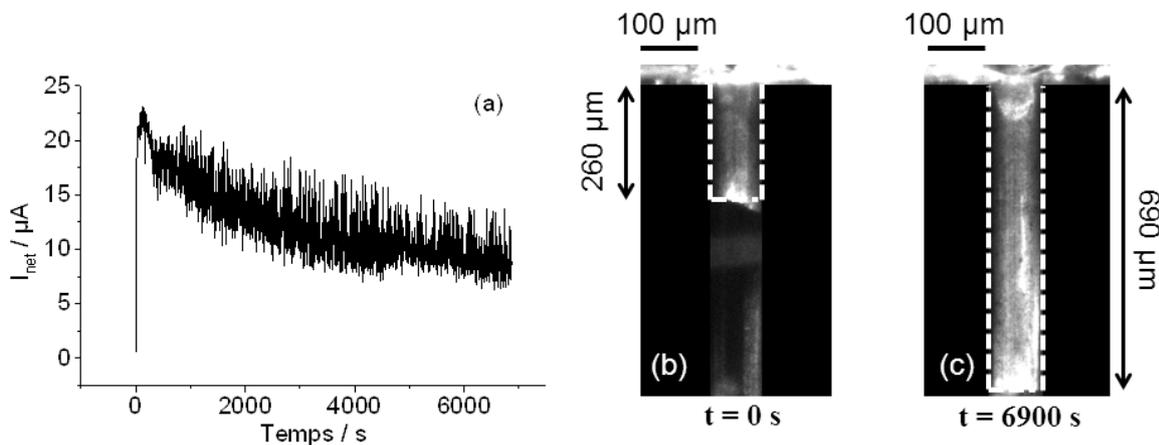


Figure III- 9 : (a) Courant net mesuré lors de la polarisation à -600 mV/ECS d'une électrode à cavité à parois inertes avec une profondeur de cavité de 260 μm (0,1M NaCl), (b) Image de l'électrode avant l'étape de polarisation, (c) Image de l'électrode à la fin de l'étape de polarisation

En intégrant le courant net sur un intervalle de temps fini, on peut donc obtenir la charge nette. Cette charge nette est la résultante de la contribution de plusieurs réactions électrochimiques. En réalisant un bilan faradique, il est possible de déterminer la charge associée à l'oxydation de l'aluminium et d'en déduire la vitesse instantanée de dissolution de l'électrode.

2.3.2.1. Bilan faradique : quantification du ratio Q_{H_2}/Q_{Al}

Lorsqu'une électrode à cavité à parois inertes est polarisée anodiquement, deux réactions électrochimiques se produisent simultanément sur l'aluminium. L'une est l'oxydation de l'aluminium qui se traduit par l'augmentation de la profondeur de la cavité :



L'autre est la réduction du proton qui se manifeste en partie par un dégagement gazeux de dihydrogène dans la cavité :



Le courant associé à cette réaction augmente (en valeur absolue) lorsque le courant d'oxydation de l'aluminium augmente. Ce phénomène est communément appelé « negative difference effect » en anglais et a été largement étudiée sur l'aluminium [83,84,85,86].

Le courant net mesuré par le potentiostat est donc la somme du courant de réduction du proton i_{H_2} et du courant d'oxydation de l'aluminium i_{Al} :

$$i_{net} = i_{H_2} + i_{Al} \quad (III.4)$$

Pour déterminer la vitesse de dissolution du fil d'aluminium, il faut connaître la valeur de i_{Al} . Il est donc nécessaire de déterminer la valeur du ratio i_{H_2}/i_{Al} . Nous avons utilisé deux approches différentes en réalisant un bilan faradique et un bilan de matière. La première a pour objectif de mesurer une profondeur dissoute d'aluminium et la deuxième de quantifier le volume de dihydrogène produit, toutes deux sur un intervalle de temps, nous parlerons donc de charge. Q_{net} correspond à la charge nette, Q_{Al} à la charge associée à l'oxydation de l'aluminium et Q_{H_2} à la charge associée à la réduction du proton.

Tout d'abord, en imposant un courant net sur l'électrode et en mesurant la profondeur d'aluminium dissous sur un intervalle de temps avec la caméra, la charge nette et la charge associée à la dissolution de l'aluminium peuvent être déterminées. On peut ainsi en déduire la charge associée à la réduction du proton. Nous avons imposé un courant net de 30 μA sur un « fil enrobé et poli », le potentiel mesuré au cours de cet essai est présenté Figure III- 10(a). Sa valeur est stable pendant les 400 premières secondes puis des oscillations commencent à apparaître et s'intensifient avec le temps. L'observation de la dissolution en temps réel permet de comprendre l'origine de ces oscillations. La Figure III- 10(b) présente une image de l'électrode « 1D-artificial pit » à la fin de l'essai galvanostatique. On remarque que le fil n'a pas été dissous uniformément et que des fragments d'aluminium, déconnectés électriquement du fil, sont encore présents dans la zone partiellement dissoute. Une fois qu'ils sont déconnectés électriquement du fil, ces fragments ne se dissolvent plus car ils se recouvrent d'une couche d'oxyde stable à potentiel libre. Leur nombre augmente au cours de l'essai, l'évacuation du gaz hors de la cavité est alors de plus en plus difficile à cause de ces obstacles (situation illustrée sur la Figure III- 10(b)), et par conséquent des bulles peuvent couper de plus en plus fréquemment le circuit électrique. Cela explique l'intensification des oscillations avec le temps. Dans ces conditions, la charge nette ne peut pas être déterminée précisément à cause des coupures du circuit électrique. De plus, la profondeur d'aluminium dissous

ne peut être mesurée qu'approximativement à cause du caractère localisée de la dissolution. Par conséquent, cette approche n'est pas adaptée pour la détermination du ratio Q_{H_2}/Q_{Al} . Dans ses travaux, Soltis [72] a également souligné le caractère localisé de la dissolution sur une électrode « 1D-artificial pit » d'aluminium en régime galvanostatique dans un milieu chloruré, en parlant d'une attaque cristallographique sous la forme de tunnels individuels.

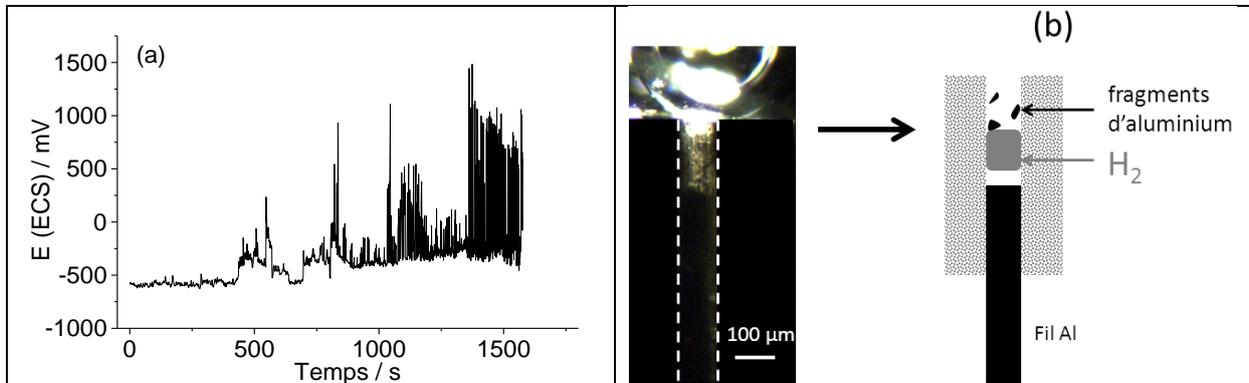


Figure III- 10 : (a) Potentiel mesuré lors d'un essai galvanostatique à 30 μ A sur un « fil enrobé et poli » dans 0,1M NaCl, (b) Image de l'électrode à la fin de l'essai galvanostatique. Des fragments d'aluminium déconnectés électriquement du fil sont observés dans la zone partiellement dissoute. Ils représentent des obstacles pour l'évacuation du gaz hors de la cavité, un schéma illustre cette situation

Dans un deuxième temps, nous avons préféré réaliser un bilan de matière sur le volume de dihydrogène produit au cours d'un essai potentiostatique de courte durée. Ainsi, en déterminant la charge nette et la charge associée à la réduction du proton, on en déduit la charge associée à l'oxydation de l'aluminium. Pour une électrode à cavité à parois inertes suffisamment profonde et à un potentiel élevé, le volume important de gaz produit à la surface de l'aluminium entraîne la formation de larges bulles dans la cavité. Ces bulles remontent sous l'effet de la pression et le gaz s'accumule en bouche de cavité (Figure III- 11(a)). Le volume du gaz généré au fond du pore peut donc être estimé en calculant le volume de la bulle piégée en bouche de cavité. La partie de l'électrode « 1D-artificial pit » dissoute (cavité) joue en fait le même rôle qu'un système microfluidique équivalent à celui proposé par Lebuil *et al.* [95] qui permet de collecter le gaz produit sur une électrode sous forme de bulles de même taille afin de les comptabiliser plus aisément. Ce système a été combiné à une caméra haute vitesse et à un logiciel d'analyse d'images pour étudier le phénomène « negative difference effect » sur le magnésium.

En assimilant le dihydrogène à un gaz parfait, on peut déterminer la quantité de matière de dihydrogène correspondant au volume de la bulle à partir de la formule suivante :

$$n_{H_2} = \frac{PV_{H_2}}{RT} \quad (\text{III.5})$$

Avec P qui représente la pression, V_{H_2} le volume de la bulle de dihydrogène, R la constante des gaz parfaits, et T la température (20°C). La pression sur le capillaire a été calculée en ajoutant la pression hydrostatique à la pression atmosphérique.

La charge associée à la réduction du proton est ensuite calculée en utilisant la loi de Faraday :

$$Q_{H_2} = -2 \times n_{H_2} \times F \quad (\text{III.6})$$

Avec 2 représentant le nombre d'électrons impliqués dans la réduction du proton et F la constante de Faraday.

Pour générer la bulle présentée sur la Figure III- 11(a), l'électrode a été polarisée à 0 V/ECS pendant 20 secondes. Le courant mesuré lors de cet essai est présenté sur la Figure III- 11(b). On remarque que malgré les bulles qui se forment dans la cavité, le circuit électrique n'est pas coupé, probablement car un film d'électrolyte subsiste sur les bords des bulles et permet le passage du courant. Dans ces conditions, la charge nette peut être calculée précisément en utilisant la loi de Faraday :

$$Q_{net} = \int_0^t i_{net}(t) dt \quad (III.7)$$

Cet essai a été répété deux fois, les valeurs de charges calculées pour chacun d'entre eux sont présentées dans le Tableau III- 1. Les 3 essais nous donnent une valeur moyenne de $8,3\% \pm 0,6\%$ pour le ratio Q_{H_2}/Q_{Al} . Ce résultat est en accord avec les études [83,84,85,86] qui présentent des valeurs entre 5 et 15% pour ce ratio sur des électrodes d'aluminium en milieu chloruré.

Il convient de préciser que notre raisonnement suppose que tout l'hydrogène produit à la surface de l'électrode se retrouve sous forme gazeuse. Cette hypothèse se justifie en se basant sur les travaux de Drazic [85] qui a montré que la quantité d'hydrogène en solution est négligeable par rapport à la quantité d'hydrogène gazeux pour des densités de courant supérieures à $0,5 \text{ mA.cm}^{-2}$. En effet, dans notre cas, les densités de courant calculées à partir de la Figure III- 11(b) sont supérieures à 50 mA.cm^{-2} .

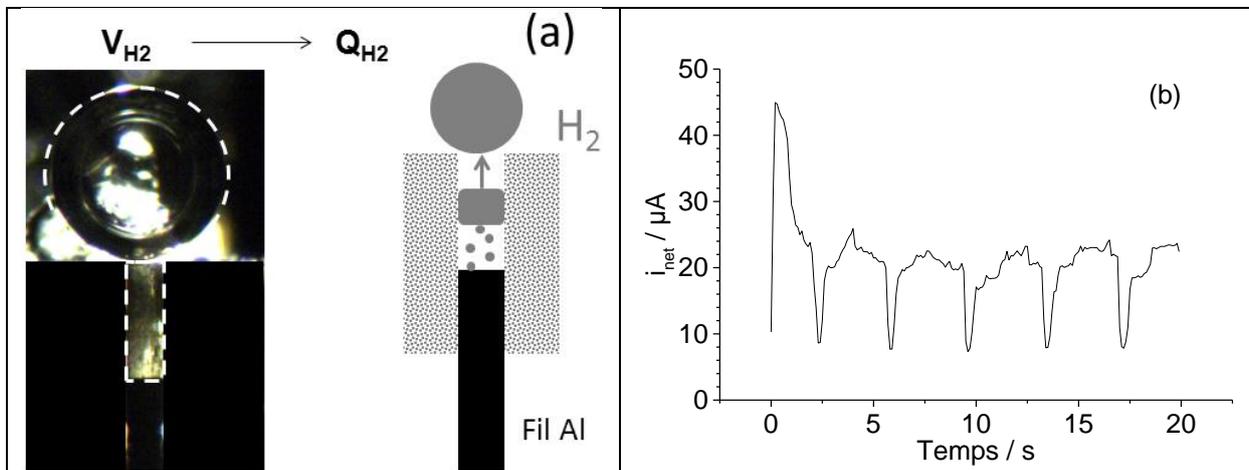


Figure III- 11 : (a) Image d'une électrode à cavité à parois inertes après une polarisation à 0 V/ECS pendant 20 secondes (0,1M NaCl), le gaz généré à la surface de l'électrode pendant cet essai s'est accumulé en bouche de cavité, un schéma illustre les mouvements des bulles de gaz au cours de l'essai, (b) Courant mesuré lors d'un essai potentiostatique à 0 V/ECS sur l'électrode présentée sur la figure (a), le circuit électrique n'est pas coupé malgré la formation de larges bulles dans la cavité

essai #	Q_{net} (C)	V_{H_2} (μm^3)	n_{H_2} (mol)	Q_{H_2} (C)	Q_{Al} (C)	Q_{H_2}/Q_{Al} (%)
1	4,1E-04	5,0E+06	2,1E-10	-4,0E-05	4,5E-04	8,8
2	3,4E-04	3,5E+06	1,5E-10	-2,8E-05	3,7E-04	7,7
3	2,7E-04	3,1E+06	1,3E-10	-2,5E-05	3,0E-04	8,3

Tableau III- 1 : Charges calculées pour 3 essais de polarisation à 0 V/ECS pendant 20 s sur une électrode à cavité à parois inertes

2.3.2.2. Calcul de la vitesse de dissolution à partir du courant

En faisant l'hypothèse que la valeur du ratio Q_{H_2}/Q_{Al} de 8,3% calculée à un potentiel de 0 V/ECS est également valable à un potentiel de -600 mV/ECS, on peut déduire de la charge nette la charge associée à l'oxydation de l'aluminium :

$$Q_{Al}(t) = \frac{Q_{net}(t)}{0,917} \quad (III.8)$$

A partir de la charge associée à l'oxydation de l'aluminium, on peut calculer la profondeur d'aluminium dissous au cours du temps en utilisant la loi de Faraday. Ce calcul suppose que la dissolution de l'aluminium est uniforme. Cette hypothèse se justifie lorsque l'on regarde la morphologie de l'électrode à cavité à parois inertes à la fin de l'étape de polarisation (Figure III-9(c)). Aucun fragment métallique n'est visible dans la cavité, contrairement à ce qui a été observé dans le cas d'une dissolution localisée (Figure III- 10(b)). La profondeur de la cavité au cours du temps peut être déduite en ajoutant la profondeur initiale de la cavité à la profondeur d'aluminium dissous :

$$p(t) = p_0 + \frac{Q_{Al}(t)M_{Al}}{n_e F \rho_{Al} S_{Al}} \quad (III.9)$$

avec $p(t)$ qui représente la profondeur de la cavité au temps t , p_0 la profondeur initiale de la cavité, n_e le nombre d'électrons impliqués dans la réaction d'oxydation de l'aluminium, et M_{Al} , ρ_{Al} , S_{Al} respectivement la masse molaire, la masse volumique et la surface de l'aluminium.

La variation de la profondeur de la cavité au cours du temps (pour l'essai Figure III- 9), calculée à partir de l'équation III-9, est présentée sur la Figure III- 12. Des mesures ponctuelles de profondeur qui ont été observées avec la caméra sont également représentées. Les profondeurs calculées en utilisant la loi de Faraday sont très proches des mesures faites avec la caméra. Cela signifie que la valeur du ratio Q_{H_2}/Q_{Al} déterminée à 0 V/ECS est également valable à un potentiel de -600 mV/ECS. Ce résultat est en accord avec l'étude [86] qui montre que ce ratio est indépendant du potentiel pour l'aluminium.

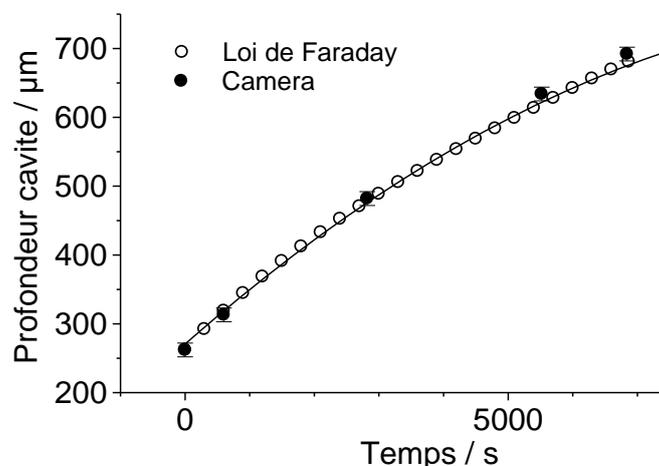


Figure III- 12 : Evolution de la profondeur de la cavité au cours du temps lors de la polarisation à -600 mV/ECS d'une électrode à cavité à parois inertes avec une profondeur de cavité de 260 μm (0,1M NaCl). Les profondeurs calculées avec la loi de Faraday (\circ) ont été ajustées avec une fonction polynomiale pour simuler une évolution continue de la profondeur. La profondeur de la cavité a également été suivie avec la caméra (\bullet)

Nous avons simulé une variation continue de la profondeur de la cavité en fonction du temps en ajustant les données. Une courbe d'équation polynomiale décrit de façon réaliste l'évolution de la profondeur de la cavité (Figure III- 12). En dérivant cette fonction, on obtient la vitesse instantanée que l'on peut exprimer en fonction de la profondeur de la cavité (Figure III- 13). Les valeurs obtenues sont comparées avec celles calculées à partir des dissolutions incrémentales (voir partie 2.3.1). Les vitesses instantanées calculées dans le cas de la dissolution continue pour des profondeurs supérieures à 300 μm sont proches de la décroissance linéaire déduite des mesures incrémentales.

Ceci n'est plus vérifié pour des profondeurs plus faibles, l'ajustement polynomial n'est donc probablement plus valable pour décrire la variation de profondeur dans ce domaine. Les valeurs de vitesses instantanées calculées avec des mesures incrémentales sont donc plus pertinentes pour des profondeurs inférieures à 300 μm .

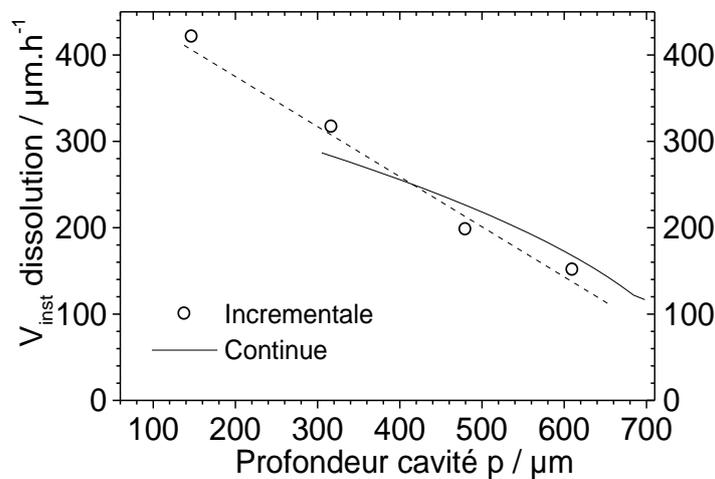


Figure III- 13 : Vitesses instantanées de dissolution de l'électrode « 1D-artificial pit » d'aluminium en fonction de la profondeur de la cavité initiale obtenues pour des mesures incrémentales (o) et une dissolution continue (-) à un potentiel de -600 mV/ECS (0,1M NaCl)

3. Etude de la corrosion intergranulaire sur l'alliage 2024 ALUDIS dans la direction de propagation L

Dans cette partie, nous allons expliquer la méthodologie utilisée pour approcher la vitesse instantanée de propagation des pointes de joint de grain sur l'alliage 2024 ALUDIS. Etant donné que l'objectif est de la comparer à la vitesse instantanée de dissolution de l'électrode « 1D-artificial pit », nous avons choisi de travailler dans la direction de propagation préférentielle L. En effet, cette direction est la plus adaptée car elle permet de limiter la ramification de la CIG [39] et ainsi de se rapprocher du défaut unidimensionnel que représente l'électrode « 1D-artificial pit ».

Pour déterminer des vitesses de propagation de la pointe de joint de grain, il est nécessaire de connaître le temps d'amorçage de la corrosion intergranulaire. Nous présenterons dans la première partie le protocole que nous avons développé pour maîtriser l'amorçage de la CIG à partir des particules intermétalliques grossières qui sont présentes en grand nombre et réparties de manière homogène sur cet alliage.

Dans la deuxième partie, nous expliquerons la façon dont nous avons procédé pour déterminer une vitesse instantanée de propagation à partir d'analyses de coupes métallographiques.

3.1. Mise en place d'un protocole expérimental permettant de maîtriser la transition attaques par « trenching » - CIG

Les défauts de CIG peuvent s'amorcer de différentes manières. Les joints de grain apparents en surface, en particulier les plus sensibles d'entre eux (joints de grain les plus décorés ou adjacents aux grains avec une forte énergie stockée [19]), peuvent se dissoudre sélectivement. La CIG peut également se développer à partir des sillons qui se forment autour des particules intermétalliques grossières (attaques par « trenching ») [27].

Les particules Al_2CuMg (phases S), qui représentent la majorité des particules grossières dans un alliage 2024 [9], sont les plus sensibles aux attaques par « trenching » [111], des sillons se développent très rapidement après la dissolution sélective de la phase. Dans cette partie, nous allons nous intéresser à la transition entre les attaques par « trenching » autour des phases S et la CIG, l'objectif étant de savoir s'il est possible de la maîtriser expérimentalement pour disposer d'un temps de référence pour la propagation de la pointe de joint de grain.

Les attaques par « trenching » sont causées par la contribution de deux phénomènes [31] : le couplage galvanique particules cathodiques (après leur dissolution sélective) / matrice anodique, et l'alcalinisation locale due à la réduction du dioxygène sur les phases intermétalliques. Selon une récente étude [32], le deuxième phénomène est prépondérant et la dissolution de l'aluminium autour des particules est sous contrôle chimique.

Ce résultat signifie que les attaques par « trenching » peuvent être artificiellement créées en favorisant la réduction du dioxygène sur les phases intermétalliques. Pour vérifier cette théorie, une procédure expérimentale a été mise en place et testée sur l'alliage 2024 ALUDIS :

- Maintien en circuit ouvert pendant 300 s (étape 1)
- Balayage du potentiel libre à -1200 mV/ECS (1 mV/s) (étape 2)
- Balayage de -1200 mV/ECS à -900 mV/ECS (1 mV/s) (étape 3)

D'après Boag *et al.* [111], les phases S subissent une dissolution sélective de l'aluminium et du magnésium en moins de 300 s dans 0,1M NaCl. L'étape 1 devrait donc se traduire par un enrichissement en cuivre des phases S, augmentant ainsi la cinétique de réduction du dioxygène à leur surface. Les étapes 2 et 3 ont pour objectif de se placer dans le domaine de réduction du dioxygène pour accélérer l'alcalinisation aux abords des phases. Les mesures correspondantes à cette procédure expérimentale sont présentées sur la Figure III- 14 :

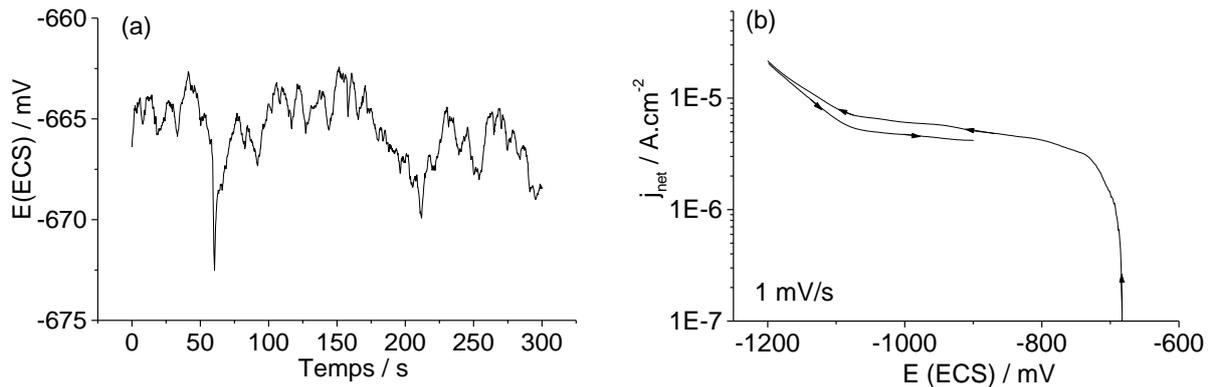


Figure III- 14 : Essais électrochimiques sur l'alliage 2024 ALUDIS en milieu 0,1M NaCl ; a) Mesure du potentiel libre pendant 300 s, b) Balayage cathodique pour favoriser la réduction du dioxygène sur les particules intermétalliques

Le potentiel libre oscille autour de -665 mV/ECS (Figure III- 14(a)). Sur la courbe de polarisation (Figure III- 14(b)), le palier en courant de réduction de l'oxygène est visible entre -800 mV/ECS et -1050 mV/ECS. L'augmentation du courant cathodique pour des potentiels inférieurs à -1100 mV/ECS est liée au courant de réduction de l'eau.

Après ces étapes, la surface de l'échantillon a été analysée au MEB pour observer d'éventuelles attaques. Sur les images, la dissolution de la matrice adjacente aux phases S est évidente (Figure III- 15), ce qui confirme le contrôle chimique des attaques par « trenching » (en effet en régime potentiostatique on ne peut pas parler de couplage galvanique). La section de cet échantillon a également été analysée mais aucune attaque n'a été observée dans le volume.

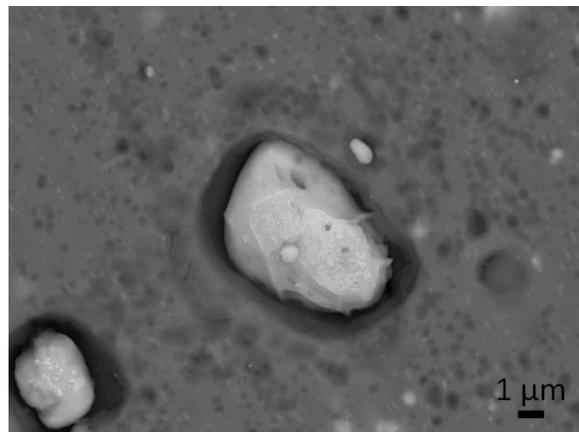


Figure III- 15 : Attaques par « trenching » autour des phases S observées en surface de l'alliage 2024 ALUDIS après les essais électrochimiques présentés sur la Figure III- 14

A partir de ces attaques par « trenching », nous avons imposé un potentiel anodique de -600 mV/ECS (étape 4) dans le but de basculer vers une propagation intergranulaire.

La courbe de polarisation de l'alliage 2024 ALUDIS est présentée Figure III- 16. Le potentiel de rupture est observé à -650 mV/ECS. Si la signification physique de ce potentiel a été largement débattue dans la littérature [4,16,17,18], aucun consensus n'a été établi.

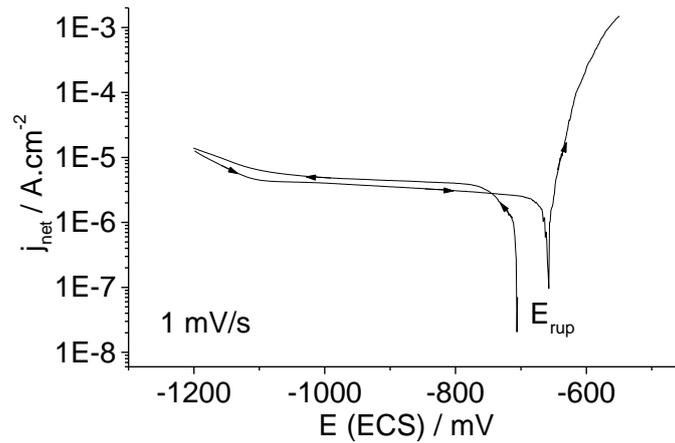


Figure III- 16 : Courbe de polarisation d'un alliage 2024 ALUDIS dans 0,1M NaCl aéré

Après un maintien de l'étape de polarisation à -600 mV/ECS pendant 15 min, la section de l'échantillon a été analysée au MEB. De nombreuses attaques par « trenching » autour des phases S se sont propagées sous la forme de corrosion intergranulaire (Figure III- 17). Ce protocole expérimental nous permet donc de maîtriser la transition attaques par « trenching » - CIG. Chaque étape de ce protocole peut être reliée à un endommagement structural spécifique (Figure III- 18).

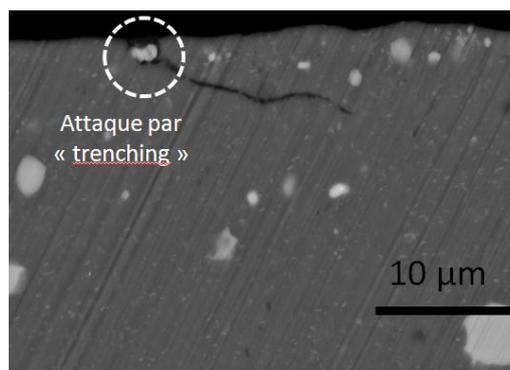


Figure III- 17 : Mise en évidence de la transition attaque par « trenching » vers CIG autour d'une phase S

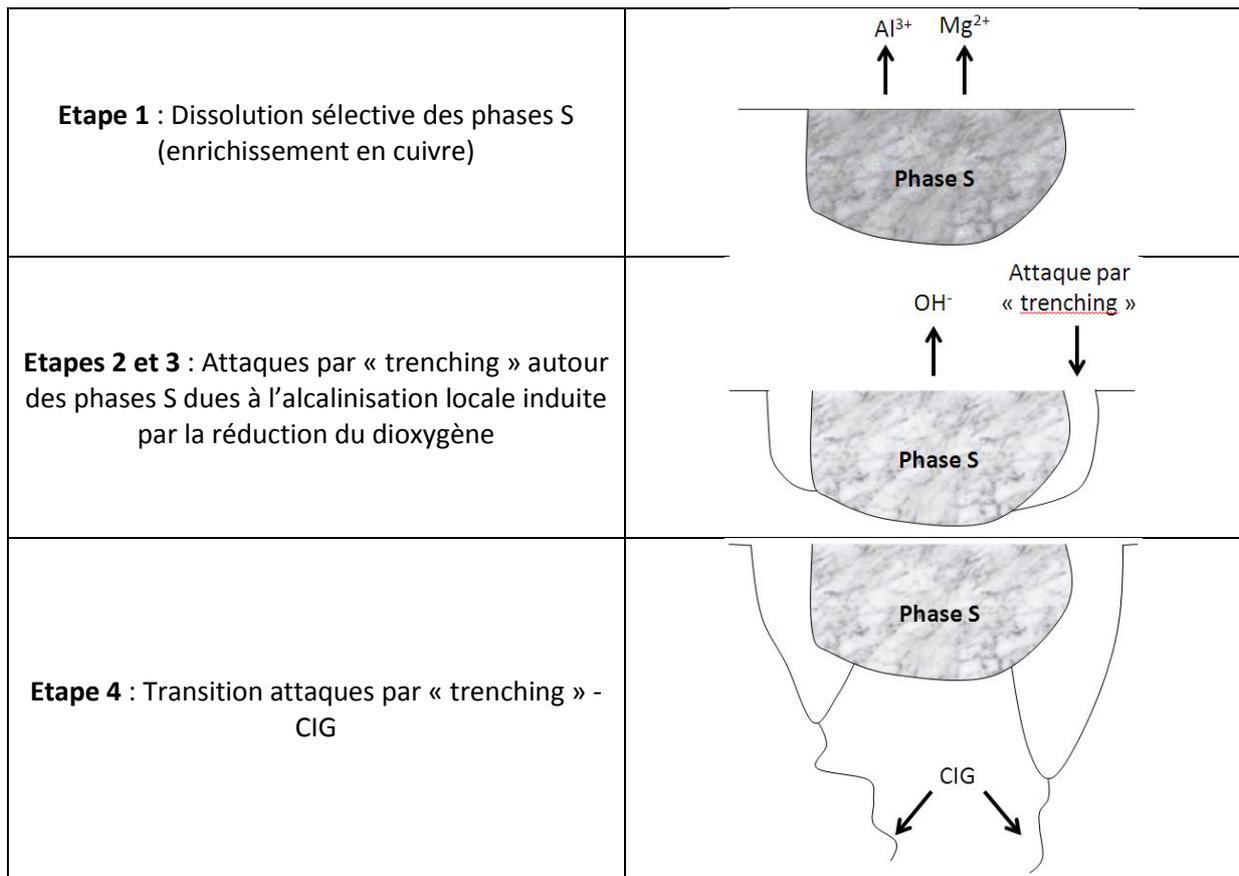


Figure III- 18 : Transition dans les modes d'endommagement à partir d'une phase intermétallique (type S). Description schématique proposée à partir des observations présentées sur les Figure III- 15 et Figure III- 17, et de [27]

Pour simplifier, les étapes 1, 2 et 3 peuvent être intégrées dans l'étape d'amorçage de la CIG et l'étape 4 représente l'étape de propagation. En considérant que ce type d'amorçage est majoritaire sur cet alliage, le temps de propagation de la CIG au cours des essais sera défini à partir de la fin de l'étape 3, et correspondra donc à la durée de l'étape 4 (Figure III- 19).

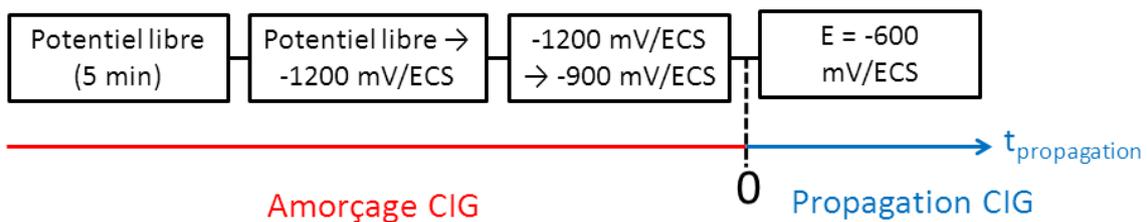


Figure III- 19 : Correspondance entre les étapes électrochimiques et les phases d'amorçage et de propagation de la pointe de joint de grain

3.2. Vitesse instantanée de propagation des pointes de joint de grain sur l'alliage 2024 ALUDIS

Des essais de polarisation à -600 mV/ECS pendant différents temps ont été réalisés en suivant le protocole expérimental décrit dans la partie précédente de façon à maîtriser l'amorçage de la corrosion intergranulaire. Les vitesses de propagation des pointes de joint de grain ont ensuite été

déterminées avec une méthode couramment utilisée en pratique qui consiste à mesurer par microscopie optique des profondeurs de cavités intergranulaires sur des coupes [34].

La Figure III- 20 donne une représentation schématique de la méthodologie utilisée. Dans un premier temps, l'échantillon a été enrobé pour exposer la surface TC-TL (section de dimension 30 μm (TC) – 10 mm (TL)) pour que la propagation de la CIG soit dans la direction L (Figure III- 20(a)). Avant chaque essai, la surface a été polie mécaniquement à l'éthanol avec des papiers au carbure de silicium jusqu'au grade 4000, puis finalisée par une étape de polissage à 3 μm .

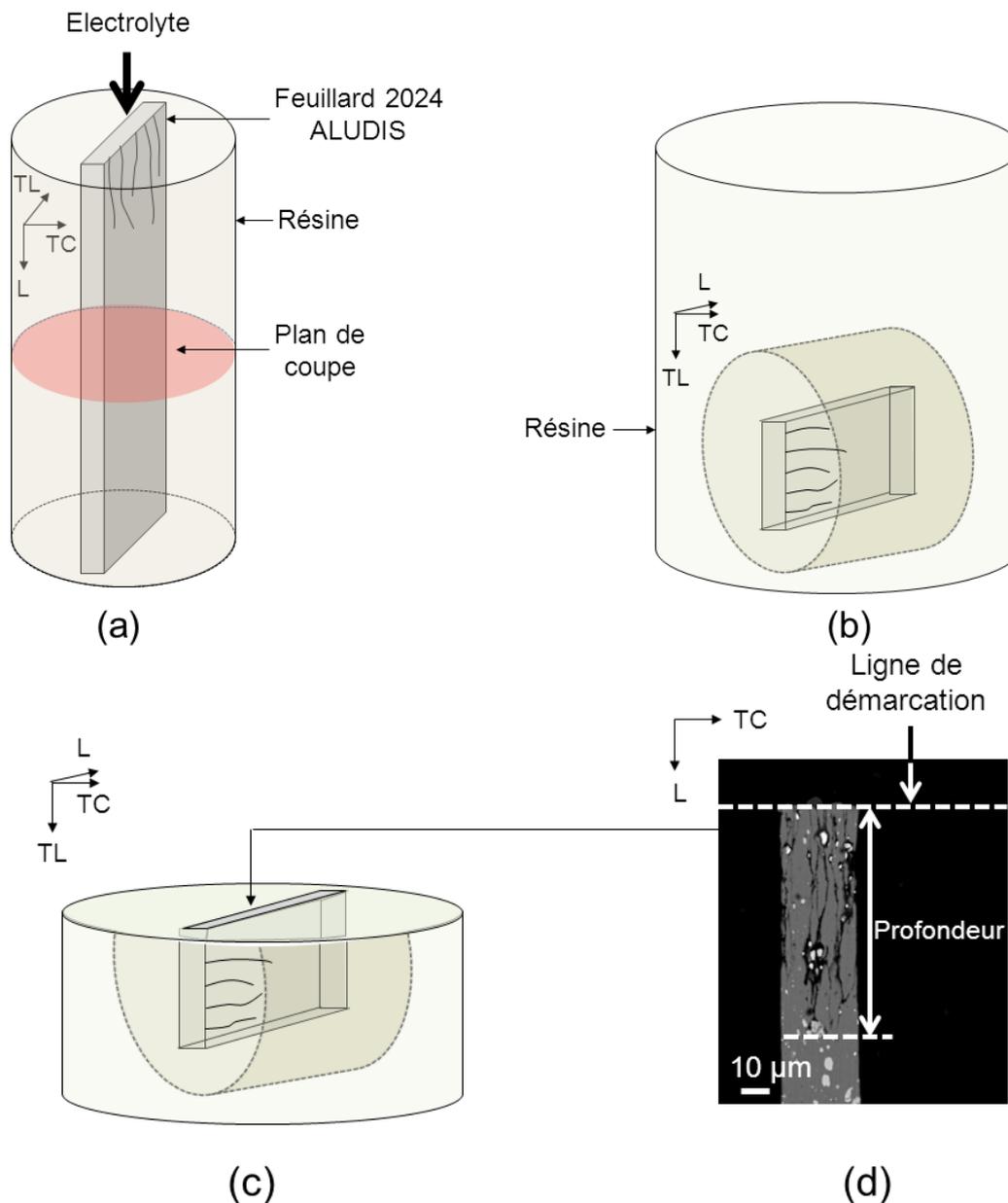


Figure III- 20 : Représentation schématique de la méthodologie utilisée pour mesurer les profondeurs des cavités intergranulaires dans la direction L sur le feuilard 2024 ALUDIS, (a) La face TL-TC de l'échantillon est exposée à l'électrolyte. L'échantillon enrobé est ensuite découpé perpendiculairement à la direction L (à une distance de la surface exposée largement supérieure à la profondeur des cavités intergranulaires), (b) La partie découpée est enrobée de manière à pouvoir observer la face L-TC après polissage (étape (c)), (d) Observation au MEB de la face L-TC après un essai de corrosion, la profondeur des cavités intergranulaires est mesurée à partir de la ligne de démarcation entre les deux enrobages

Après l'essai de corrosion, l'échantillon enrobé a été découpé perpendiculairement à la direction L à une distance de la surface exposée largement supérieure à la profondeur des cavités intergranulaires. Cette partie a ensuite été enrobée de nouveau de manière à pouvoir observer la face L-TC après polissage (Figure III- 20(b)). Les observations microscopiques ont mis en évidence une ligne de démarcation entre les deux enrobages successifs. La profondeur maximale des cavités intergranulaires a été mesurée à partir de cette ligne car elle coïncide avec la position initiale de la surface de l'alliage (Figure III- 20(c)). Cela permet d'éviter les erreurs qui sont commises lorsque la profondeur des cavités intergranulaires est mesurée par rapport à une surface qui subit une dissolution générale, d'autant plus qu'une étude [37] a rapporté l'existence d'une compétition entre la CIG et la corrosion générale sur un alliage 2024 dans des solutions chlorurées.

Des essais interrompus à différents temps de propagation ont été réalisés dans le but d'étudier l'évolution de la profondeur des cavités intergranulaires. La Figure III- 21 montre les courants nets mesurés pendant l'étape à -600 mV/ECS pour les différents essais. Une bonne répétabilité est observée sur les profils de courant. Il augmente quasi-linéairement jusqu'à 1000 s puis oscille entre 100 et 150 μA pour une surface globale exposée de 0,3 mm^2 .

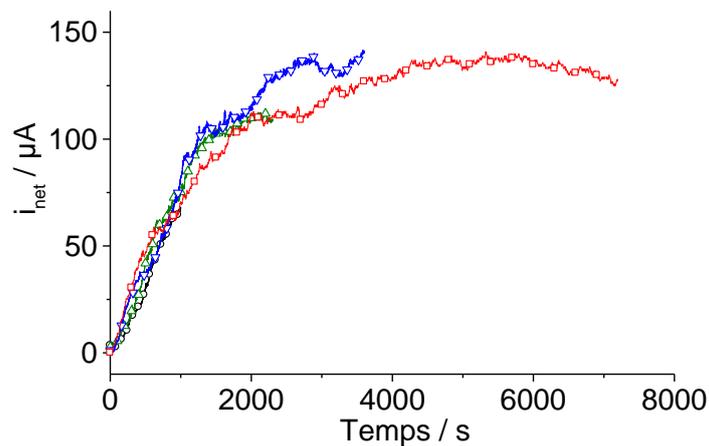


Figure III- 21 : Courants nets mesurés lors de la polarisation de l'alliage 2024 ALUDIS (face TL-TC) à -600 mV/ECS pendant différents temps de propagation (1000 s, 2300 s, 3600 s et 7200 s) dans 0,1M NaCl

Il est rapporté dans la littérature [40] que les coupes métallographiques ne sont pas adaptées pour mesurer des cinétiques de propagation des pointes de joint de grain car elles n'offrent qu'un aperçu partiel de l'endommagement volumique du matériau.

Pour avoir une approche moyennée, nous avons analysé 10 coupes pour chaque temps de propagation en réalisant des polissages successifs. Les profondeurs des cavités intergranulaires mesurées sur chacune d'entre elles sont listées dans le Tableau III- 2. La Figure III- 22 montre une des dix coupes analysées pour les différents temps de propagation. Une variation de profondeur importante est observée sur les 10 coupes correspondant à un même temps de propagation. Ces observations sont cohérentes avec l'étude de Zhao *et al.* [40] qui ont utilisé la tomographie par rayons X pour étudier la CIG sur un alliage 2024 et ont montré que les profondeurs d'une population de cavités intergranulaires variaient sur un intervalle de plus de 200 μm après un essai potentiostatique de 7200 s dans 1M NaCl. Il est fort probable qu'une des causes de cette dispersion soit l'amorçage différé de certains défauts malgré le prétraitement cathodique préalable destiné à

favoriser l'amorçage. En effet, aucun défaut n'a été observé sur deux des dix coupes pour un temps de propagation de 1000 s alors que toutes les coupes ont fait apparaître des défauts à des temps plus élevés. La densité de défauts de CIG augmente donc avec le temps, ce qui signifie que de nouveaux défauts s'amorcent. Une erreur serait commise en considérant que le temps de propagation de ces derniers correspond à la durée de l'étape à -600 mV à cause de leur amorçage différé. Pour minimiser cette erreur, nous choisisons parmi les dix coupes la cavité intergranulaire de profondeur maximale car elle représente le défaut qui s'est amorcé le plus rapidement après le début de cette étape.

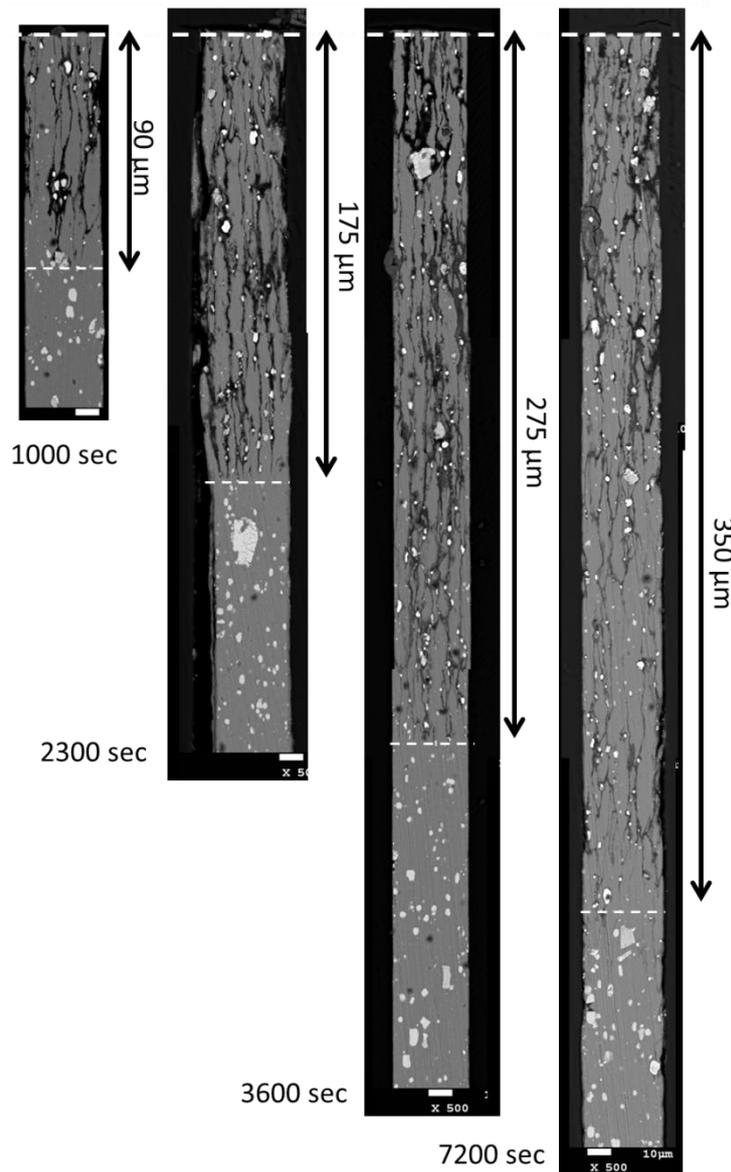


Figure III- 22 : Profondeurs de cavités intergranulaires mesurées sur l'alliage 2024 ALUDIS pour différents temps de polarisation (1000 s, 2300 s, 3600 s, 7200 s) à -600 mV/ECS dans 0,1M NaCl. Ces coupes représentent une des dix coupes analysées pour chaque temps de propagation

Coupe n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
t = 1000 s	79	71	97	90	82	N.D.	N.D.	98	89	88
t = 2300 s	185	200	140	171	198	178	175	120	100	193
t = 3600 s	311	308	275	250	186	263	202	254	126	288
t = 7200 s	390	366	350	436	460	490	408	407	447	456

Tableau III- 2 : Profondeurs de cavités intergranulaires (μm) mesurées sur l'alliage 2024 ALUDIS pour différents temps de polarisation (1000 s, 2300 s, 3600 s et 7200 s) à -600 mV/ECS dans 0,1M NaCl. 10 coupes ont été analysées pour chaque temps de propagation, la case correspondante à la cavité intergranulaire de profondeur maximale a été colorée en noir. L'incertitude sur les mesures de profondeur a été estimée à $\pm 10 \mu\text{m}$. N.D. = non disponible signifie qu'aucun défaut de CIG n'a été observé

Nous avons ensuite appliqué la même méthode que lors de la dissolution continue de l'électrode « 1D-artificial pit » (partie 2.3.2.2) pour déterminer la vitesse instantanée de propagation des pointes de joint de grain. Nous avons simulé une variation continue de la profondeur de cavité intergranulaire en fonction du temps en ajustant les valeurs discrètes de profondeurs maximales mesurées sur les coupes (Figure III- 23(a)). Une courbe d'équation polynomiale permet de décrire de façon réaliste l'évolution de la profondeur de cavité intergranulaire. La vitesse instantanée de propagation a été calculée en dérivant cette fonction par rapport au temps (Figure III- 23(b)). Elle diminue lorsque la profondeur de la cavité intergranulaire augmente. Ce résultat est en accord avec les études [34,60] qui ont également mentionné une décroissance de la vitesse de propagation des pointes de joint de grain sur un alliage 2024 dans des solutions chlorurées.

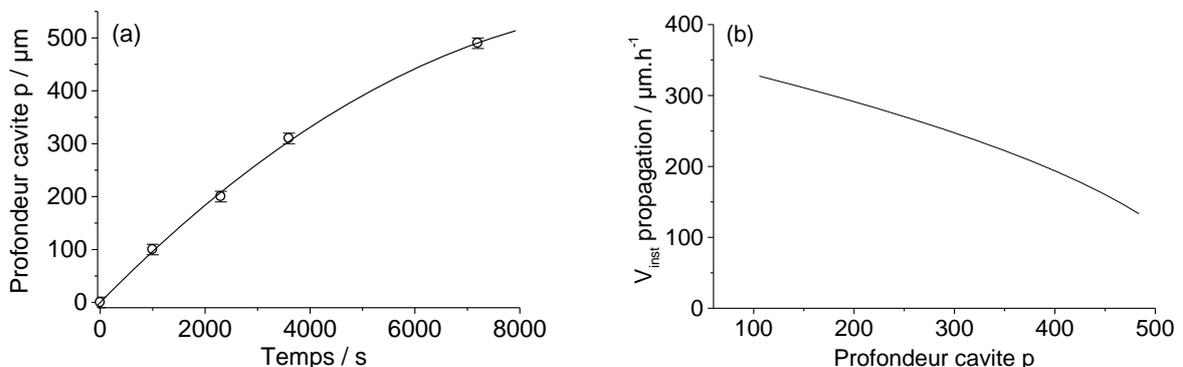


Figure III- 23 : (a) Ajustement des profondeurs maximales de cavité intergranulaire mesurées sur des coupes avec une courbe d'équation polynomiale pour simuler une variation continue de la profondeur en fonction du temps ($E = -600 \text{ mV/ECS}$ et $0,1\text{M NaCl}$), (b) Variation de la vitesse instantanée obtenue en dérivant la fonction polynomiale de la figure (a) par rapport au temps

4. Etude de l'analogie de comportement entre une électrode « 1D-artificial pit » et un chemin de propagation de corrosion intergranulaire

La vitesse instantanée de dissolution de l'électrode « 1D-artificial pit » et la vitesse instantanée de propagation des pointes de joint de grain en fonction de la profondeur de la cavité ont été comparées (Figure III- 24). Bien que les vitesses calculées sur l'électrode « 1D-artificial pit » soient

supérieures à celles obtenues pour les pointes, la même loi de décroissance est observée pour les deux systèmes.

Ce résultat confirme que le chemin de propagation de la CIG peut être représenté par un pore (électrode à cavité à parois inertes), ce qui justifie les hypothèses habituellement faites lors de la modélisation numérique de la CIG [53] et qui ont été reprises au chapitre IV. Le régime de dissolution des deux systèmes est donc probablement sous le même contrôle physique.

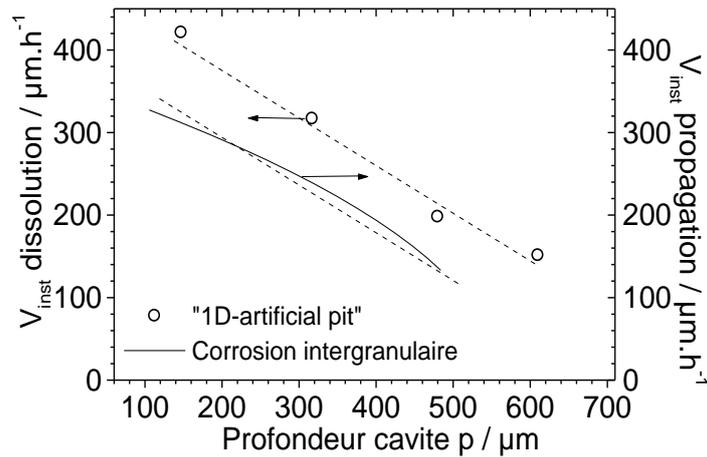


Figure III- 24 : Comparaison entre la vitesse instantanée de dissolution de l'électrode « 1D-artificial pit » (o) et la vitesse instantanée de propagation des pointes de joint de grain (Figure III- 23(b)) (-) en fonction de la profondeur de la cavité (-600 mV/ECS et 0,1M NaCl). Le trait en pointillés représente une interpolation linéaire des mesures de vitesses sur l'électrode « 1D-artificial pit »

En nous basant sur le raisonnement proposé par Akiyama *et al.* [84] pour une géométrie quasi similaire (crevasse artificielle sur l'aluminium), nous avons testé l'hypothèse d'une dissolution sous contrôle ohmique. Le raisonnement est détaillé ci-dessous, les notations qui ne sont pas explicitées sont les mêmes que celles utilisées dans la partie 2.3.2.1.

Dans le cas d'un contrôle ohmique, si l'on suppose que la résistance qui s'oppose au passage du courant correspond à la résistance de l'électrolyte dans la cavité, la densité de courant net j_{net} est égale au ratio entre la chute ohmique et cette résistance :

$$j_{net} = \frac{\Delta E}{S_{Al} R_c} = \frac{\Delta E}{R_{cs} p} \quad (III.10)$$

Avec ΔE qui représente la chute ohmique dans la cavité, R_c et R_{cs} respectivement la résistance moyenne et la résistance moyenne spécifique de la solution dans la cavité.

La densité de courant nette peut également être définie en utilisant la loi de Faraday :

$$j_{net} = (1 - R_{CA}) j_{Al} = (1 - R_{CA}) \left(\frac{dp}{dt} \right) \left(\frac{\rho_{Al} n_{e-} F}{M_{Al}} \right) \quad (III.11)$$

Avec j_{Al} qui représente la densité de courant associée à la dissolution de l'aluminium et R_{CA} le ratio entre la densité de courant cathodique et la densité de courant anodique.

En réarrangeant les équations III.10 et III.11, on obtient :

$$pdp = \frac{\Delta EM_{Al} dt}{(1 - R_{CA}) n_{e-} FR_{cs} \rho_{Al}} \quad (III.12)$$

En intégrant l'équation III.12 :

$$p^2 = \frac{2\Delta EM_{Al} t}{(1 - R_{CA}) n_{e-} FR_{cs} \rho_{Al}} \quad (III.13)$$

En substituant l'équation III.13 dans l'équation III.10 :

$$j_{net} = \left[\frac{(1 - R_{CA}) \rho_{Al} n_{e-} F \Delta E}{2R_{cs} M_{Al}} \right]^{1/2} t^{-1/2} \quad (III.14)$$

En réarrangeant l'équation III.14 :

$$\frac{1}{j_{net}^2} = \frac{2R_{cs} M_{Al} t}{(1 - R_{CA}) \rho_{Al} n_{e-} F \Delta E} \quad (III.15)$$

Ce raisonnement montre donc que l'inverse de j_{net}^2 varie linéairement avec le temps lorsque la dissolution est sous contrôle ohmique. La relation entre ces deux grandeurs a été analysée pour l'électrode « 1D-artificial pit » pour un essai potentiostatique à -600 mV/ECS. L'inverse de j_{net}^2 a été calculé à partir de la courbe lissée du courant net représenté sur la Figure III- 9(a) et a été tracée en fonction du temps (Figure III- 25). La relation linéaire observée montre que la dissolution de l'électrode « 1D-artificial pit » est bien sous contrôle ohmique à un potentiel de -600 mV/ECS.

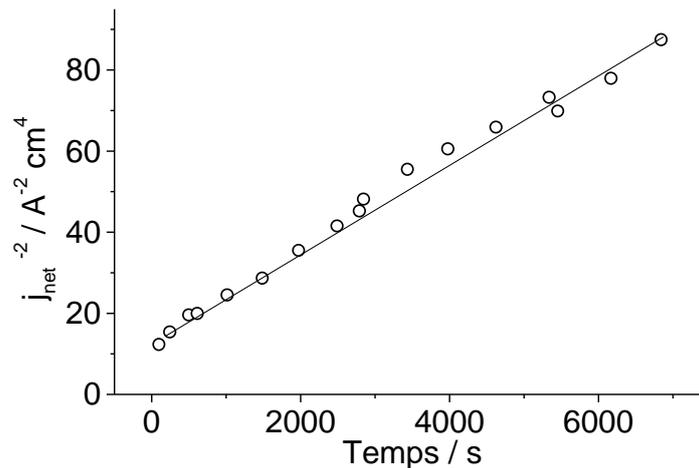


Figure III- 25 : Variation de l'inverse de j_{net}^2 en fonction du temps pour une électrode « 1D-artificial pit » d'aluminium polarisée à -600 mV/ECS (0,1M NaCl). La densité de courant a été calculée à partir de la courbe lissée des mesures de courant présentées sur la Figure III- 9(a)

La même approche ne peut pas être appliquée à l'alliage 2024 car les variations du courant net ne sont pas représentatives de la seule propagation de la pointe du joint de grain (Figure III- 26). En

effet, le courant diminuerait tout au long de l'essai s'il était uniquement associé à la décroissance de la vitesse instantanée de propagation des pointes de joint de grain. Ces différences de variation s'expliquent probablement par la contribution d'autres formes de dissolution sur le courant net telle que la dissolution des parois des grains dans les cavités intergranulaires [41]. Le courant net lors de la polarisation anodique d'un alliage 2024 sera analysé plus largement dans le chapitre V.

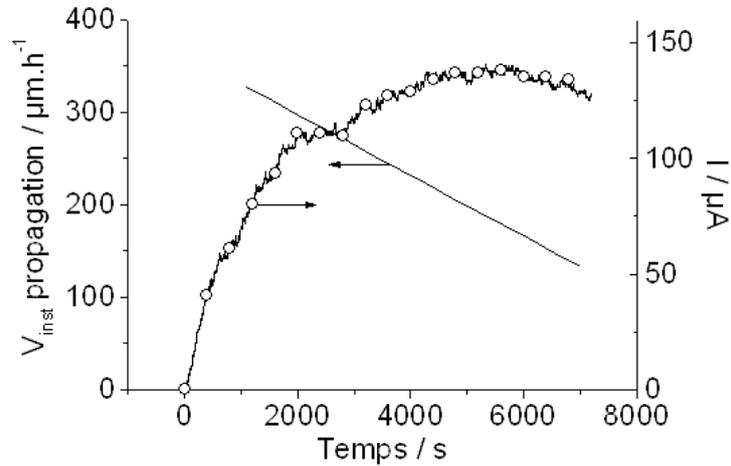


Figure III- 26 : Variation de la vitesse instantanée de propagation des pointes de joint de grain et du courant net en fonction du temps sur l'alliage 2024 ALUDIS (-600 mV/ECS et 0,1 M NaCl)

La réaction de dissolution de l'électrode « 1D-artificial pit » a également été étudiée en réalisant des courbes de polarisation sur des électrodes à cavité à parois inertes de différentes profondeurs. Pour limiter la variation de la profondeur de la cavité au cours de la polarisation, des essais galvanodynamiques entre 50 μA et 0 μA ont été menés avec une vitesse de balayage de 0,5 μA/s. Dans ces conditions, la variation de la profondeur au cours de l'essai reste inférieure à 15 μm. Les courbes de polarisation obtenues sont présentées sur la Figure III- 27. Une relation linéaire entre le potentiel et le courant est observée indépendamment de la profondeur de la cavité, ce qui confirme que la dissolution de l'électrode « 1D-artificial pit » est sous contrôle ohmique. La résistance qui s'oppose au passage du courant (pente des courbes de polarisation) augmente avec la profondeur de la cavité. Il est donc fort probable que cette résistance corresponde à la résistance de l'électrolyte dans la cavité, comme supposée par Akiyama *et al.* dans leur raisonnement [84].

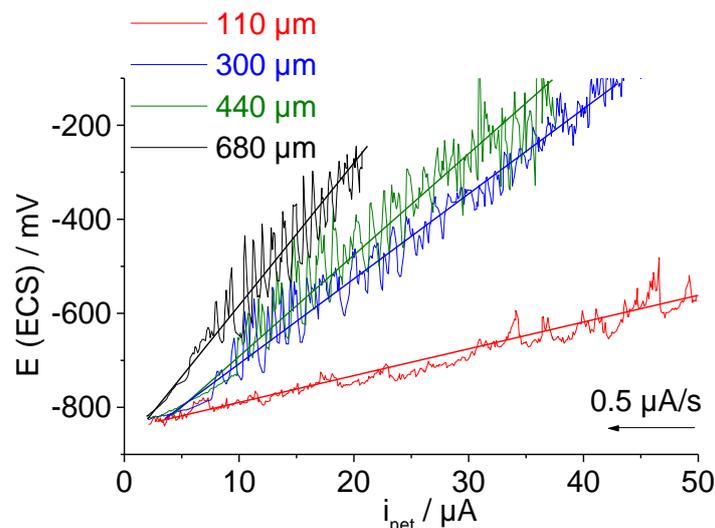


Figure III- 27 : Essais galvanodynamiques entre 50 μA et 0 μA (0,5 μA/s) sur des électrodes à cavité à parois inertes avec différentes profondeurs de cavité : 110 μm (rouge), 300 μm (bleu), 440 μm (vert), 680 μm (noir) (0,1M NaCl)

Pour essayer de le vérifier, nous avons calculé la résistance théorique de l'électrolyte $R_{theorique}$ pour les électrodes « 1D-artificial pit » présentées sur la Figure III- 27. D'après Bond *et al.* [112], la résistance de l'électrolyte d'une électrode à cavité peut être assimilée à la somme de la résistance de l'électrolyte dans la cavité R_c et de la résistance de l'électrolyte à l'extérieur de la cavité R_{ext} :

$$R_{theorique} = R_{ext} + R_c = \frac{\rho_{ext}}{4r_{cavite}} + \frac{\rho_{int}}{\pi r_{cavite}^2} p \quad (III.16)$$

Avec ρ_{ext} et ρ_{int} représentant respectivement la résistivité de l'électrolyte à l'extérieur et à l'intérieur de la cavité, et r_{cavite} le rayon de la cavité (Figure III- 28(a)).

La résistance théorique des électrodes « 1D-artificial pit » a été calculée en faisant l'hypothèse que la résistivité de l'électrolyte à l'intérieur est équivalente à celle de l'électrolyte à l'extérieur de la cavité, c'est-à-dire que les réactions se produisant au sein de la cavité n'affectent pas la composition chimique de l'électrolyte. Les valeurs des résistances théoriques sont bien plus élevées que celles des résistances expérimentales (Figure III- 28(b)).

Il est donc difficile de vérifier que la résistance expérimentale correspond à la résistance de l'électrolyte. Il est possible que les bulles qui se dégagent dans la cavité modifient les lignes de courant et impactent la résistance de l'électrolyte dans la cavité.

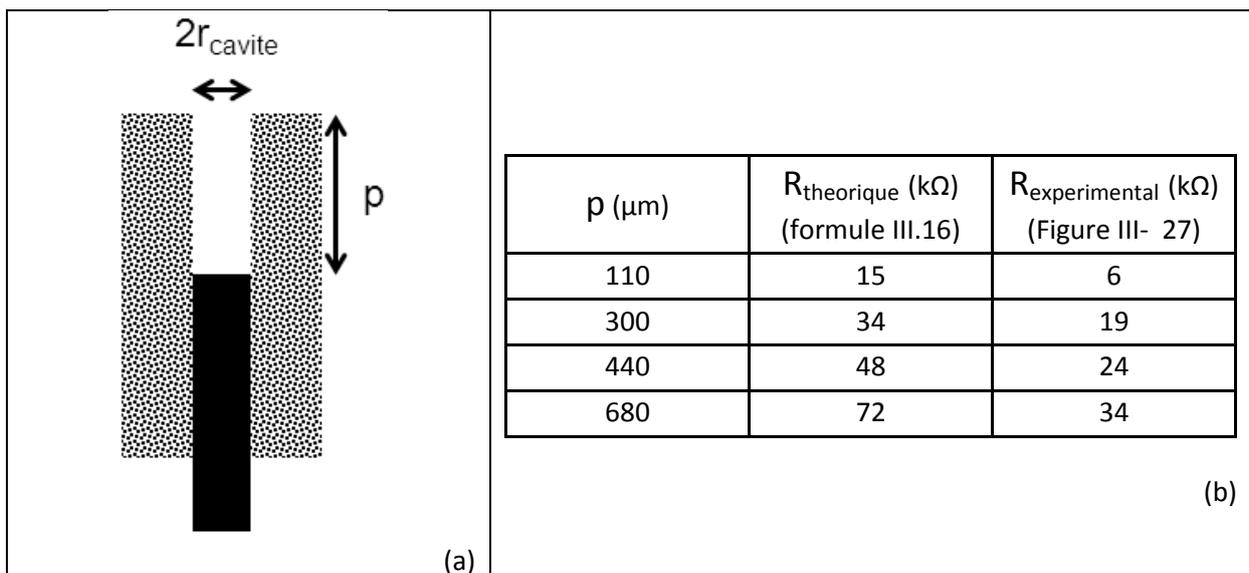


Figure III- 28 : (a) Représentation schématique d'une électrode à cavité à parois inertes de rayon r_{cavite} et de profondeur p , (b) Résistances théoriques (calculées à partir de la formule III.16) et expérimentales (pentes des courbes de polarisation Figure III- 27) pour des électrodes à cavité à parois inertes de différentes profondeurs. Nous avons utilisé la valeur de résistivité d'une solution 0,1M NaCl (79,4 Ω.cm) pour les calculs

Dans le cas de l'électrode « 1D-artificial pit », le contrôle ohmique peut s'expliquer par le fort dégagement de dihydrogène qui permet le renouvellement continu de l'électrolyte dans la cavité et empêche ainsi la précipitation d'un film salin synonyme d'une dissolution contrôlée par le transport de matière. D'autres études [113] ont également mentionné l'effet du dihydrogène gazeux sur le transport de matière, Beck [75] l'a même quantifié en disant que la génération de bulles engendrait une convection 50 fois supérieure à des conditions de convection forcée. La décroissance identique de la vitesse de propagation des pointes de joint de grain et de la vitesse de dissolution de l'électrode « 1D-artificial pit » nous laisse penser que la propagation des pointes est également sous contrôle

ohmique. En revanche, il est impossible de savoir si le raisonnement proposé pour le renouvellement de la solution dans la cavité de l'électrode « 1D-artificial pit » reste valable à l'échelle de la cavité intergranulaire. Cependant, nous verrons dans le chapitre IV que des essais réalisés avec une version modifiée de la méthode « Thin Foil Penetration » suggèrent l'existence d'un fort flux d'électrolyte à l'intérieur des cavités intergranulaires car de l'électrolyte émergeant de ces dernières est visible sur la face opposée de tôles minces d'alliage 2024.

5. Bilan

L'objectif de ce chapitre était de valider ou non la représentation en 1D du chemin de propagation de la CIG par une électrode « 1D-artificial pit » d'aluminium de diamètre 100 μm . Pour répondre à cette question, les vitesses de dissolution des deux systèmes en régime potentiostatique ont été comparées.

Les résultats montrent que la décroissance de la vitesse de dissolution en fonction de la profondeur de la cavité est la même pour les deux systèmes. On est donc en mesure d'affirmer que la cavité intergranulaire peut être représentée par un pore, ce qui justifie les hypothèses habituellement faites lors de la modélisation numérique de la CIG et qui ont été reprises au chapitre IV. Le régime de dissolution des deux systèmes est donc probablement sous le même contrôle physique.

L'analyse du courant net sur l'électrode « 1D-artificial pit » nous a permis de mettre en évidence une dissolution sous contrôle ohmique. Le lien entre la résistance de l'électrolyte et la résistance qui s'oppose au passage du courant n'a pas été établi, il est donc difficile de se prononcer sur la nature physique de cette dernière.

CHAPITRE IV : Mesure expérimentale de la vitesse de propagation de la pointe de joint de grain et modélisation numérique de la phase de propagation à l'échelle du joint de grain

1. Comparaison des méthodes pour déterminer le temps de perforation sur le feuillard 2024 ALUDIS d'épaisseur 30 μm	98
1.1. Détermination de la profondeur maximale des cavités intergranulaires sur des sections par MEB	99
1.2. Méthode « Optical Thin Foil Penetration »	100
2. Application de la méthode OTFP à l'alliage 2024 AIRBUS	105
2.1. Adaptation du protocole expérimental à l'alliage 2024 AIRBUS	105
2.2. Vitesse moyenne et vitesse instantanée de la pointe de joint de grain	112
2.2.1. Essais à potentiel imposé	112
2.2.2. Essais à potentiel libre	119
2.3. Mesure expérimentale du pH de l'électrolyte en deçà de la pointe de joint de grain par ressuage des cavités intergranulaires perforantes	121
3. Bilan sur la vitesse de propagation de la pointe de joint de grain	125
4. Modélisation numérique de la phase de propagation à l'échelle du joint de grain	126
4.1. Description des modèles numériques	127
4.1.1. Variables et équation d'état	127
4.1.2. Modèle « transport réactif et flux »	129
4.1.2.1. Géométrie	129
4.1.2.2. Conditions aux limites	130
4.1.2.3. Conditions initiales	131
4.1.3. Modèle « transport réactif et cinétique »	131
4.1.3.1. Géométrie	131
4.1.3.2. Conditions aux limites	132
4.1.3.3. Conditions initiales	135
4.2. Evolution chimique de l'électrolyte dans la cavité intergranulaire en régime potentiostatique	135
4.2.1. Etude de la stationnarité des concentrations des espèces chimiques vis-à-vis de la pointe de joint de grain qui se propage	136
4.2.2. Influence du potentiel et de la profondeur de la cavité intergranulaire sur le pH de l'électrolyte en deçà de la pointe de joint de grain	137
4.3. Propagation de la pointe de joint de grain à potentiel libre : influence de la localisation des cathodes sur la vitesse de propagation et sur l'évolution chimique de l'électrolyte dans la cavité intergranulaire	139
5. Bilan	142

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la mesure de la vitesse de propagation des pointes de joint de grain sur l'alliage 2024. Nous présenterons la nouvelle méthode que nous avons développée (dérivée de la méthode « Thin Foil Penetration ») et montrerons les avantages dont elle dispose par rapport aux méthodes existantes.

Cette nouvelle méthode sera par la suite appliquée à des échantillons adaptés pour étudier l'influence de la profondeur de la cavité intergranulaire et du potentiel sur la vitesse intrinsèque de propagation des pointes de joint de grain. Nous décrirons également la façon dont nous avons procédé pour obtenir des informations chimiques sur l'électrolyte présent dans la cavité intergranulaire.

Les valeurs de vitesse de propagation de la pointe du joint de grain seront ensuite utilisées comme données d'entrée d'un modèle « transport réactif et flux » destiné à prédire l'évolution chimique de l'électrolyte dans la cavité intergranulaire. Les mesures chimiques expérimentales constitueront les expériences de validation du modèle.

Un modèle « transport réactif et cinétique » permettant de simuler la propagation des pointes de joint de grain à potentiel libre sera également présenté. Ce modèle sera utilisé pour étudier la localisation des cathodes pilotant la propagation, aspect phénoménologique qui fait toujours l'objet de débats.

1. Comparaison des méthodes pour déterminer le temps de perforation sur le feuillard 2024 ALUDIS d'épaisseur 30 μm

Le protocole expérimental décrit dans le chapitre III destiné à favoriser l'amorçage de la CIG à partir des particules intermétalliques grossières sera également utilisé dans cette partie.

Le temps de perforation d'une tôle d'épaisseur donnée sera défini comme le temps de propagation nécessaire pour un défaut de type CIG pour perforer la tôle. Ce paramètre est intéressant car nous verrons par la suite qu'il peut être utilisé pour calculer des vitesses de propagation de la pointe du joint de grain. Les premières estimations du temps de perforation ont été faites sur l'alliage 2024 ALUDIS dans la direction de propagation TC. Bien que cette direction ne soit pas la plus favorable pour la propagation des pointes de joint de grain [39], sa faible épaisseur de 30 μm correspond à des temps de perforation courts, ce qui rend l'utilisation de cet alliage idéale pour développer de nouvelles méthodes et les comparer.

Dans cette partie, nous comparons deux méthodes pour estimer le temps de perforation. La première méthode, couramment utilisée pour évaluer le degré d'endommagement d'un matériau, consiste à évaluer des profondeurs de cavités intergranulaires sur des coupes métallographiques (méthode utilisée dans le chapitre III). La deuxième méthode est une version modifiée de la méthode « Thin Foil Penetration », développée dans le cadre de cette thèse, qui permet la mesure du temps de perforation via l'observation du ressuage de l'électrolyte issu des cavités intergranulaires sur la face opposée de la tôle.

1.1. Détermination de la profondeur maximale des cavités intergranulaires sur des sections par MEB

Une première approche pour estimer le temps de perforation est de mesurer des profondeurs maximales de cavités intergranulaires sur des coupes métallographiques à des temps de propagation différents. Cette méthode ne permet pas de détecter la perforation de la tôle en temps réel contrairement à la méthode « Thin Foil Penetration » mais définit les bornes inférieure et supérieure du temps de perforation, correspondant respectivement à un échantillon non perforé et à un échantillon perforé. Des essais ont été effectués sur le feuillard 2024 ALUDIS pour des temps de propagation de 2,5, 15, 30 et 60 min. Les profils de courants mesurés au cours de l'étape à -600 mV/ECS sont présentés sur la Figure IV- 1 :

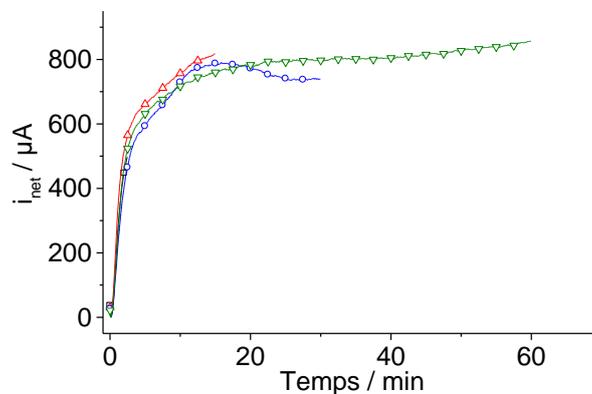


Figure IV- 1 : Profils de courant enregistrés pour différents temps d'essai : (\square) 2,5 min, (Δ) 15 min, (\circ) 30 min, (∇) 60 min. Essais potentiostatiques à $E = -600$ mV/ECS dans 0,1M NaCl sur le feuillard 2024 ALUDIS

Les profils de courants sont répétables pour les différents temps d'essai. Le courant augmente pour des temps inférieurs à 15 min puis se stabilise autour de 800 μA .

La section de ces échantillons a ensuite été analysée après polissage par MEB. Les cavités de profondeurs maximales observées sur une section de longueur 1 cm pour chaque échantillon sont présentées Figure IV- 2. Les pointes de joint de grain se propagent préférentiellement dans la direction parallèle à la surface, ce qui confirme bien l'anisotropie de la CIG évoquée dans la littérature [42]. Sur ces images, la profondeur maximale des cavités intergranulaires (symbolisée par la ligne en pointillés blancs) augmente avec le temps de propagation. Pour des temps inférieurs à 15 min, le défaut n'a pas traversé l'intégralité de l'épaisseur de la tôle, donc ce temps est inférieur au temps de perforation (t_{perf}). Pour des temps supérieurs à 30 min, le défaut a perforé la tôle, le temps de perforation est donc inférieur à cette valeur. On peut donc en conclure : $15 \text{ min} < t_{perf} < 30 \text{ min}$.

Ce raisonnement suppose que la section observée révèle la cavité intergranulaire de profondeur maximale. Pour étudier la validité de cette hypothèse, nous avons comparé ce résultat avec une méthode de détection plus globale s'appuyant sur une version modifiée de la méthode « Thin Foil Penetration ».

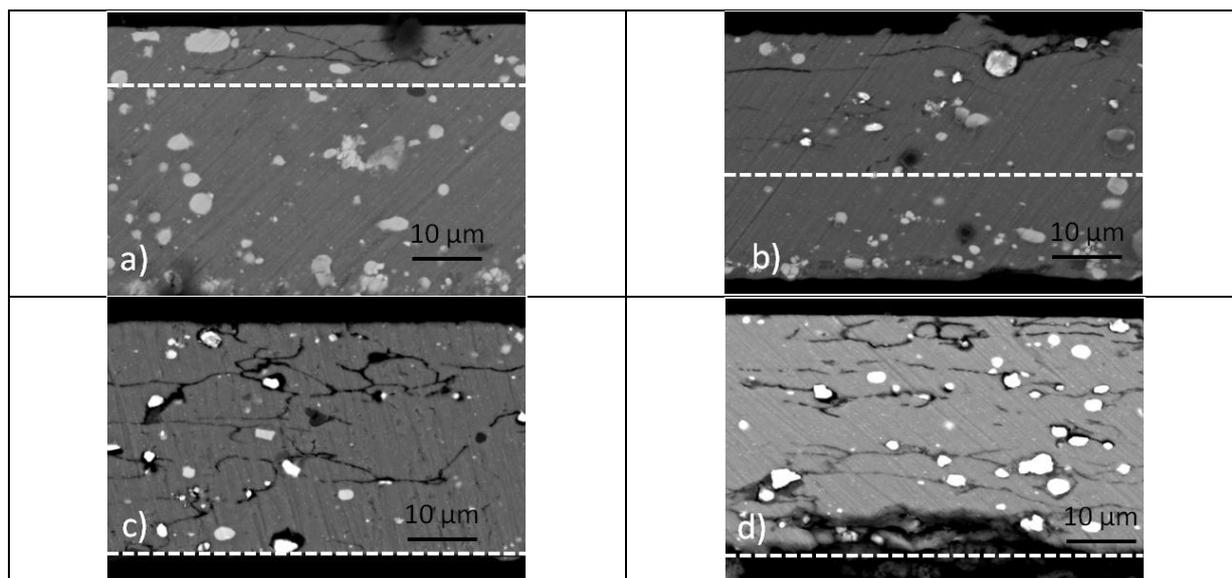


Figure IV- 2 : Défauts de CIG observés sur l'alliage 2024 ALUDIS à des temps de propagation différents (0,1M NaCl et E = -600 mV/ECS) ; (a) 2,5 min, (b) 15 min, (c) 30 min, (d) 60 min ; la face exposée à l'électrolyte est en haut de l'image et la ligne en pointillés blancs représente la profondeur maximale des cavités intergranulaires

1.2. Méthode « Optical Thin Foil Penetration »

La méthode « Thin Foil Penetration » (TFP) conventionnelle, développée en 1980 par Hunkeler et Böhni [36], permet de mesurer le temps de perforation à partir de la variation de la résistivité d'un papier filtre positionné entre une tôle de cuivre et une des faces de l'échantillon (l'autre face étant exposée à l'électrolyte). Lorsqu'un défaut de corrosion localisée perce l'échantillon, le papier filtre absorbe l'électrolyte issu de ce défaut et devient donc conducteur.

Cette technique est bien adaptée car elle permet de déterminer la vitesse maximale de propagation d'une corrosion localisée, sans nécessiter de faire des hypothèses sur la validité de l'application de la loi de Faraday pour estimer l'endommagement global. Cependant, elle reste peu utilisée, probablement parce qu'il est très difficile de reproduire les résultats obtenus dans la littérature. Un des paramètres critiques est l'imprégnation du papier filtre qui est difficile à contrôler pour les faibles volumes d'électrolyte issu des défauts de corrosion localisée au moment de la perforation. Il convient de rappeler qu'il existe plusieurs classes de papiers filtres en fonction de leur taille de pores qui peuvent varier de quelques micromètres à quelques centaines de micromètres. Le type de papier filtre n'est pas spécifié dans les différentes études [36,38] et nécessiterait d'être normalisé pour améliorer la reproductibilité des essais TFP entre différents opérateurs.

Pour rendre cette méthode moins dépendante des conditions opératoires, nous avons essayé de modifier le système de détection. Le phénomène physique sur lequel s'appuie la détection électrique est l'émergence d'électrolyte issu des défauts de corrosion localisée. Il est donc plausible que cet électrolyte provoque un ressuage qui soit observable en l'absence de papier filtre. C'est à partir de cette hypothèse que nous avons eu l'idée de substituer le système de détection électrique par un système de détection optique.

Dans un premier temps, le potentiel de la méthode de détection optique a été évalué en observant la face opposée (l'autre face étant exposée à l'électrolyte) de l'alliage 2024 ALUDIS au microscope optique après 60 min de polarisation à -600 mV/ECS. Nous avons choisi un temps de propagation

bien plus important que la borne supérieure du temps de perforation déterminée dans la partie 1.1 (30 min) pour nous assurer de la présence de défauts perforants. Au-delà de cette durée d'exposition, l'émergence d'électrolyte sous forme de gouttes est clairement visible sur la face opposée de l'échantillon (Figure IV- 3(a)). Les observations de coupes métallographiques (Figure IV- 3(b)) de cet échantillon confirment que cet électrolyte provient de défauts de CIG car aucune autre forme de corrosion localisée n'est observée. Cet essai montre qu'un système de détection optique est adapté à l'étude de la CIG.

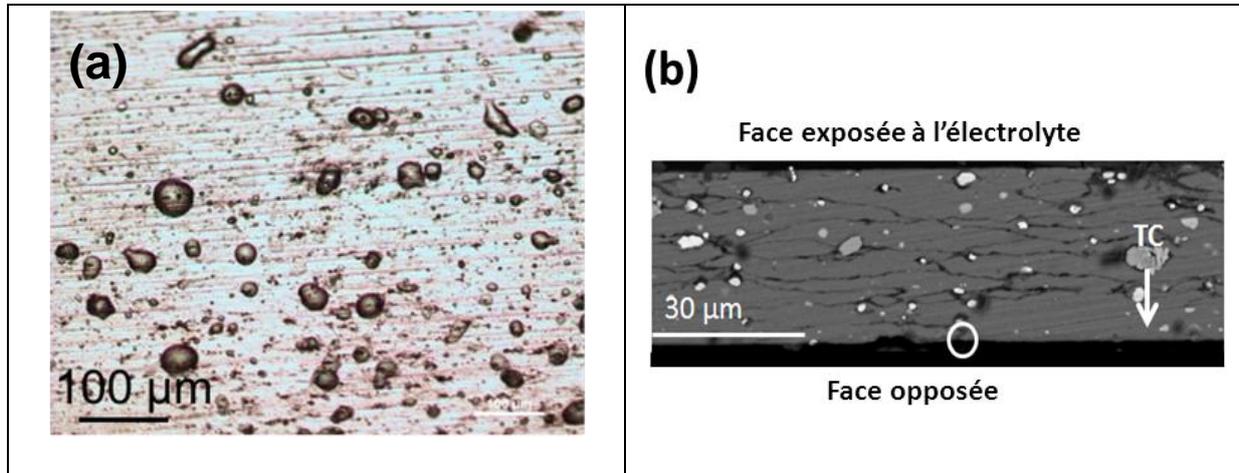


Figure IV- 3 : (a) Gouttes observées sur la face opposée de l'alliage 2024 ALUDIS pour un temps de polarisation de 60 min à $E = -600$ mV/ECS dans 0,1M NaCl ; (b) Défaut de corrosion intergranulaire observé sur une section de l'alliage. Le point blanc montre un défaut perforant, point duquel de l'électrolyte a pu émerger pour former une goutte semblable à celles observées sur la figure (a)

L'étape suivante a consisté à mettre en place un dispositif expérimental permettant d'observer les gouttes émergentes en temps réel et ainsi déterminer leur temps d'apparition. Une vue schématique du montage expérimental est présentée Figure IV- 4. Un miroir incliné à 45° par rapport à la caméra permet de visualiser la face opposée de l'échantillon. La surface exposée à l'électrolyte est de $1,54$ cm^2 (disque de diamètre 14 mm). La surface opposée observée par la caméra est un rectangle d'aire $0,37$ cm^2 ($5,3 \times 7$ mm), nous avons estimé que c'était un bon compromis entre la limite de détection (taille d'un pixel) et le ratio surface observée/surface concernée par la corrosion. Dans ces conditions, un pixel sur l'image a une taille réelle de 5 μm et la surface observée correspond environ à 25% de la surface concernée par la corrosion.

La face opposée de l'échantillon est observée à travers une lame de verre solidaire de la cellule électrochimique. Cette lame de verre a deux fonctions. Elle permet de diffuser la lumière émise par une fibre optique, ce qui se traduit par un éclairage plus homogène sur la face opposée. Sa seconde fonction est de créer un système fermé en isolant un faible volume d'air (en contact avec la face opposée) de l'environnement extérieur. Ce volume d'air va voir son humidité relative augmenter lors de l'émergence de l'électrolyte sur la face opposée et ainsi ralentir son évaporation.

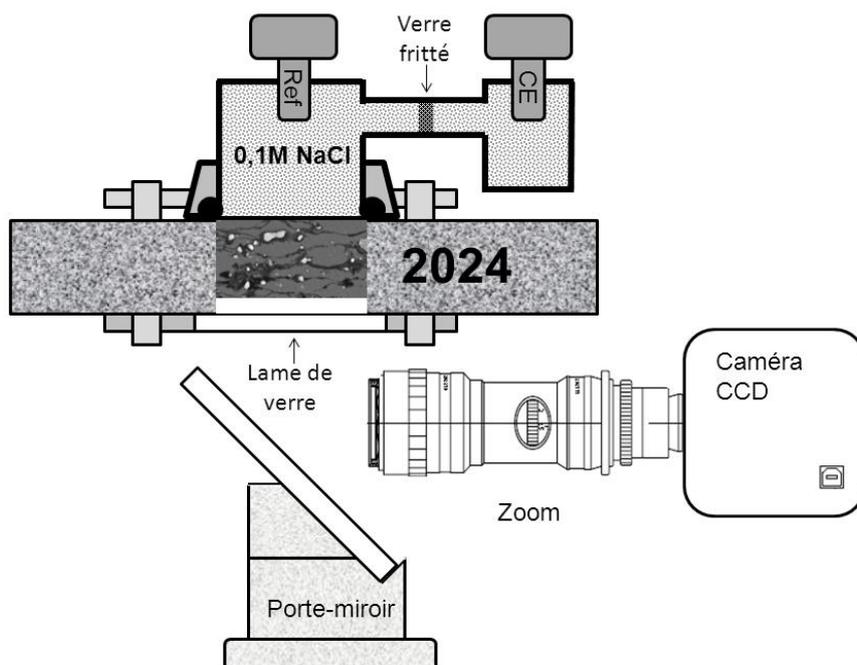


Figure IV- 4 : Vue schématique de la méthode « Thin Foil Penetration » modifiée (pas à l'échelle)

Nous avons choisi de travailler avec une cellule électrochimique à double compartiment pour isoler l'électrode de travail de la contre-électrode. Des essais en cellule simple compartiment ont montré que l'électrolyte initialement neutre devenait basique au bout de 40 min de polarisation (Figure IV- 5(a)) à cause des réactions parasites se produisant sur la contre-électrode. Ce phénomène est évité en isolant l'électrode de travail de la contre-électrode par un verre fritté (Figure IV- 5(b)), système poreux qui évite le mélange des solutions des deux compartiments tout en garantissant le courant ionique entre les électrodes [114]. Ce paramètre est d'autant plus important à maîtriser que la résistance à la corrosion de l'aluminium est bien connu pour être fortement dépendante du pH [55].

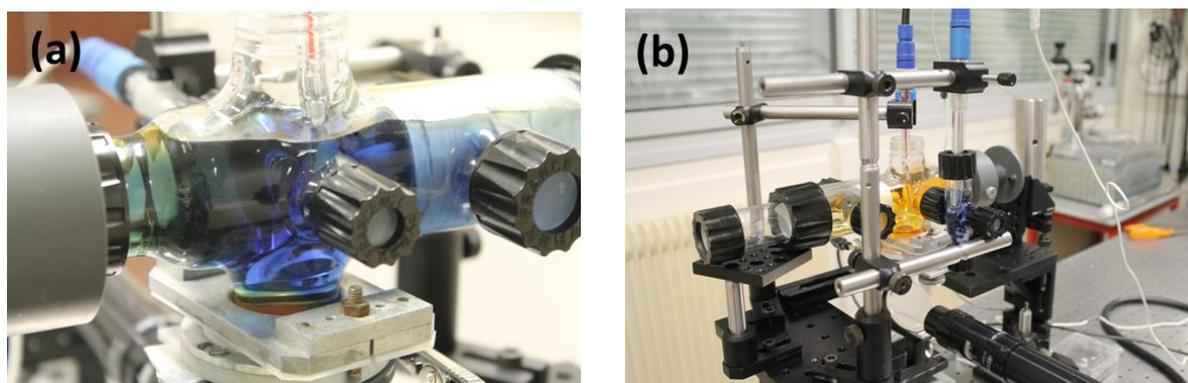


Figure IV- 5 : Observations réalisées après une polarisation de 40 min à $E = -600$ mV/ECS du feuillard 2024 ALUDIS (0,1M NaCl) ; (a) Cellule simple compartiment : la solution est devenu très alcaline (pH 9-10) (b) Cellule double compartiment : l'alcalinisation ne se produit que dans le compartiment de la contre-électrode, la solution au contact de l'électrode de travail n'évolue pas et reste neutre

Nous appellerons cette méthode « Optical Thin Foil Penetration » (OTFP) par la suite. Un essai a été réalisé sur l'alliage 2024 ALUDIS en enregistrant des images chaque 0,5 min. La Figure IV- 6 montre une séquence d'images mettant en évidence l'émergence des gouttes sur la face opposée de l'échantillon. Le temps d'apparition de chaque goutte a pu être déterminé en comparant les images entre elles.

La première goutte, correspondant au temps de perforation, apparaît à un temps de 12,5 min (Figure IV- 6(b)). Sur la Figure IV- 6(d), on voit que la taille des gouttes est inversement proportionnelle à leur temps d'apparition, ce qui montre qu'elles grossissent au cours du temps. De l'électrolyte continue donc de ressuer depuis les cavités intergranulaires après la perforation, ce qui explique les gouttes de diamètres élevés observées après 60 min de polarisation (Figure IV- 3(a)).

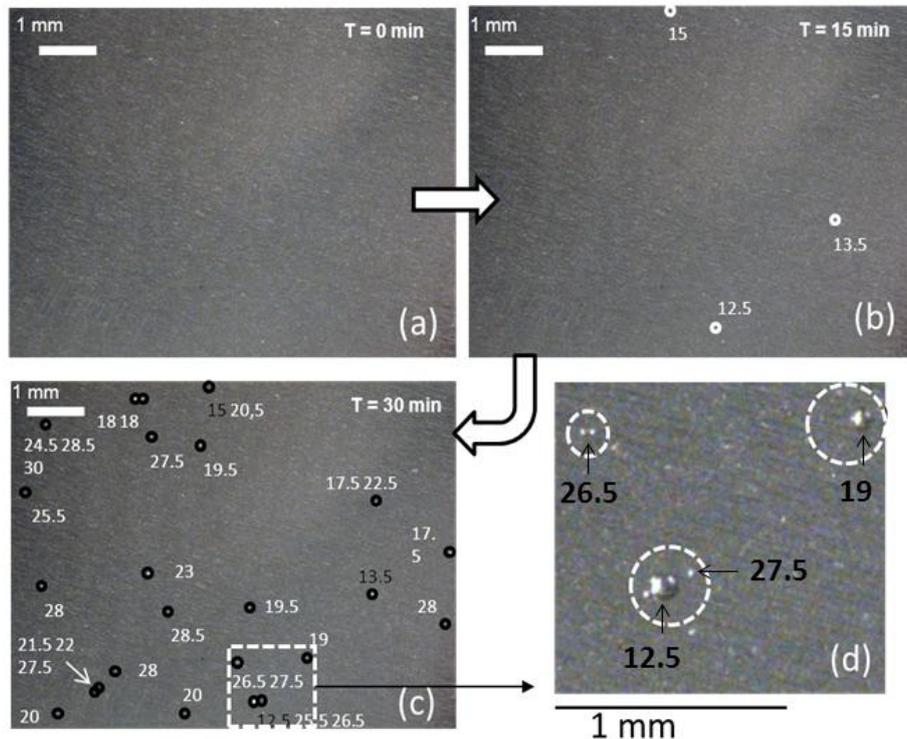


Figure IV- 6 : Séquence d'images mettant en évidence l'émergence de gouttes sur la face opposée de l'alliage 2024 au cours d'un essai de polarisation ($E = -600$ mV/ECS et 0,1M NaCl) ; (a) Avant l'étape de polarisation, (b) et (c) Temps de polarisation de 15 et 30 min. Les gouttes sont indexées en fonction de leur temps d'apparition, (d) Zoom sur la zone encadrée sur la figure (c)

La Figure IV- 7 montre la distribution temporelle des gouttes émergentes. Il est intéressant de voir que l'émergence des gouttes n'est pas détectable à partir de la mesure du courant, ce qui confirme bien la limite des techniques électrochimiques pour la détermination de la vitesse de propagation de la corrosion localisée. Les gouttes semblent arriver par vagues qui pourraient correspondre aux différents chemins possibles dans la microstructure. Zhang *et al.* [57] ont montré avec un modèle probabiliste (« brick-wall model ») que les écarts de temps de perforation pour deux directions de propagation différentes étaient dus à une différence de longueur du chemin de propagation régie par la microstructure de l'alliage.

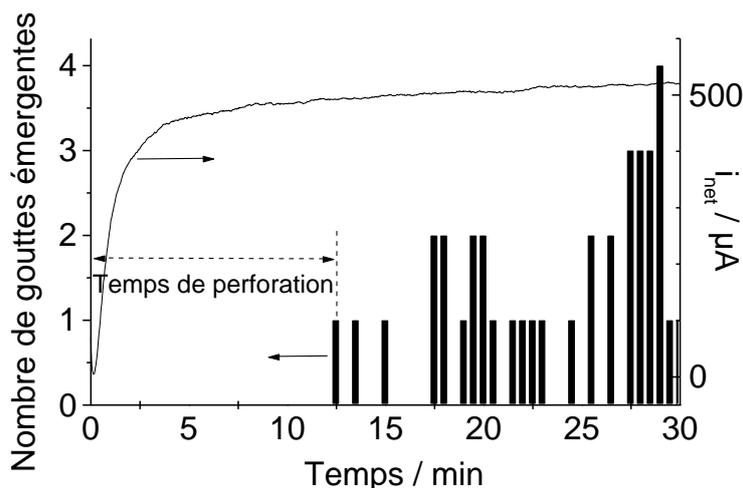


Figure IV- 7 : Distribution temporelle des gouttes émergentes et évolution du courant au cours d'un essai de polarisation sur l'alliage 2024 ALUDIS ($E = -600$ mV/ECS et 0,1M NaCl)

La Figure IV- 7 souligne l'intérêt de la méthode OTFP par rapport à la méthode TFP conventionnelle. En effet, la méthode OTFP détecte toutes les gouttes émergentes contrairement à la méthode TFP qui ne détecte que la première. La distribution temporelle des gouttes émergentes peut être reliée à l'endommagement induit par la corrosion intergranulaire et sera analysée au chapitre V. De plus, la méthode OTFP a également l'avantage de permettre la collection de l'électrolyte issu des cavités intergranulaires. Dans la suite de ce chapitre, nous mesurerons le pH de cet électrolyte et nous servirons de cette valeur pour valider des modèles numériques.

L'essai présenté sur la Figure IV- 7 a été répété deux fois et des temps de perforation très proches ont été mesurés (11,5 min et 12,5 min), confirmant ainsi l'efficacité du protocole expérimental développé pour amorcer la CIG.

Les temps de perforation mesurés avec la méthode OTFP sont plus faibles que la borne inférieure de 15 min établie à partir des observations microscopiques sur des sections (partie 1.1). Ces résultats montrent que les coupes métallographiques ne sont pas très bien adaptées pour déterminer la vitesse de la corrosion localisée, comme cela a déjà été rapporté dans la littérature [40]. Cela se comprend très bien lorsque l'on regarde la face opposée de l'échantillon à un temps de 15 min (Figure IV- 8). En effet, la probabilité de visualiser une coupe avec un défaut perforant (coupes correspondant aux traits en pointillés noir) est très faible. La méthode OTFP est donc plus adaptée à la détermination de vitesses de corrosion localisée que les coupes métallographiques et sera donc privilégiée par la suite.

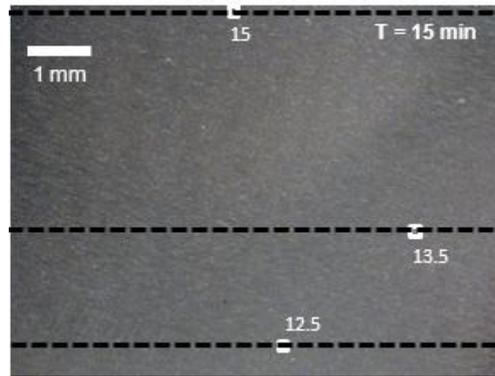


Figure IV- 8 : Face opposée de l'alliage 2024 ALUDIS après 15 min de polarisation à -600 mV/ECS (0,1M NaCl) ; les traits en pointillés noir représentent les sections qui révéleraient un défaut perforant

2. Application de la méthode OTFP à l'alliage 2024 AIRBUS

L'objectif initial était de déterminer une vitesse intrinsèque de propagation des pointes de joint de grain, qui peut être définie comme la vitesse de dissolution propre de la PFZ. Dans le cas des essais dans la direction TC (Figure IV- 3 (b)), la tortuosité importante des défauts rend difficile l'estimation de la distance parcourue par les défauts perforants à travers la tôle, la vitesse intrinsèque ne peut donc pas être déterminée.

Pour mieux illustrer le potentiel de la méthode OFTP, nous avons réalisé une étude sur un alliage 2024 massif (alliage 2024 AIRBUS) dans la direction préférentielle de la CIG, à savoir la direction de laminage (direction L). Dans ce cas, la taille moyenne des grains dans la direction de propagation estimée à 700 μm contraint les pointes de joint de grain à suivre des chemins de propagation directs dans la microstructure (sans détour suivant une direction perpendiculaire à la direction de la propagation). Il est donc raisonnable de supposer que la distance parcourue par le défaut perforant le plus rapide est égale à l'épaisseur de la tôle, la vitesse intrinsèque peut alors être calculée. Dans cette partie, nous avons étudié l'influence de la profondeur de la cavité intergranulaire et du potentiel sur la vitesse intrinsèque de propagation des pointes de joint de grain.

2.1. Adaptation du protocole expérimental à l'alliage 2024 AIRBUS

Bien que l'alliage AIRBUS et l'alliage ALUDIS soient des alliages 2024 dans le même état thermique T3, ils présentent des différences microstructurales (Figure IV- 9). La densité de particules intermétalliques grossières (qui rappelons-le se forment lors de la solidification) dans l'alliage 2024 AIRBUS est bien inférieure à celle dans l'alliage 2024 ALUDIS. Cette différence n'est pas sans conséquence sur le comportement électrochimique des alliages, nous le verrons par la suite.

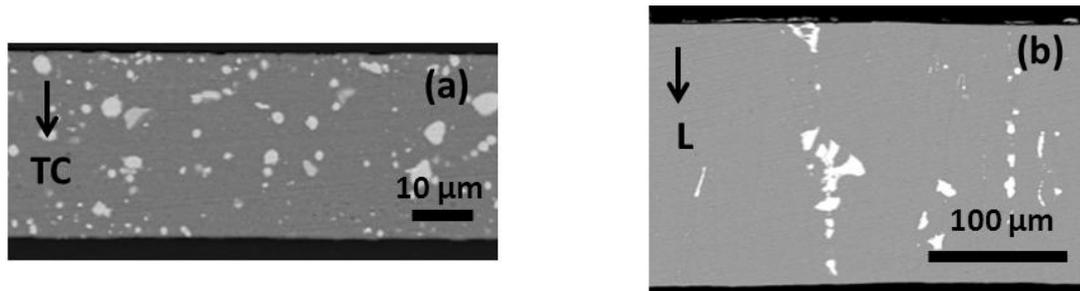


Figure IV- 9 : Images MEB représentant la microstructure des alliages ; (a) Alliage 2024 ALUDIS, (b) Alliage 2024 AIRBUS

L'alliage 2024 AIRBUS a été caractérisé électrochimiquement de la même manière que l'alliage 2024 ALUDIS, c'est-à-dire en réalisant un balayage anodique précédé par un balayage cathodique dans le domaine de réduction du dioxygène pour créer des attaques autour des particules intermétalliques. Les comportements électrochimiques des deux alliages sont comparés sur la Figure IV- 10. On remarque que les potentiels libres des deux alliages sont très proches même si les fluctuations sont plus importantes sur l'alliage 2024 AIRBUS (Figure IV- 10(a)). En revanche, on observe une différence sur les potentiels de rupture qui sont décalés de 70 mV (Figure IV- 10(b)), celui de l'alliage 2024 AIRBUS étant le plus noble (-580 mV/ECS). Comme dans le cas de l'alliage 2024 ALUDIS, nous nous placerons à des potentiels anodiques (supérieurs à E_{rup}) dans le cadre de nos essais sur l'alliage 2024 AIRBUS pour favoriser l'amorçage de la CIG.

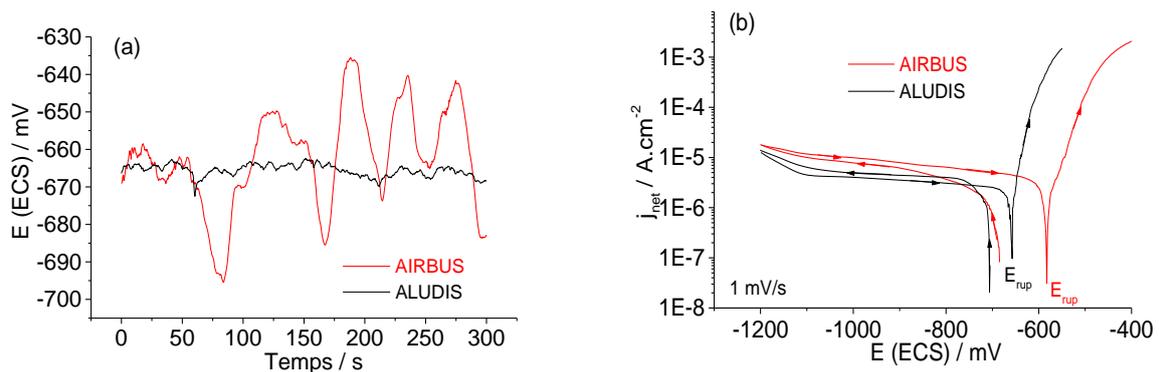


Figure IV- 10 : Comparaison des comportements électrochimiques des alliages 2024 ALUDIS (noir) et 2024 AIRBUS (rouge) dans 0,1M NaCl aéré ; (a) Mesure du potentiel libre, (b) Courbes de polarisation

Les premiers essais avec la méthode OTFP sur l'alliage 2024 AIRBUS ont été faits sur une tôle d'épaisseur 210 µm dans la direction L. Pour cet alliage nous avons commencé par étudier la propagation à un potentiel de -480 mV/ECS, soit 100 mV au-dessus du potentiel de rupture. Le même protocole que sur l'alliage 2024 ALUDIS a été utilisé pour déterminer le temps de perforation (Figure IV- 11).

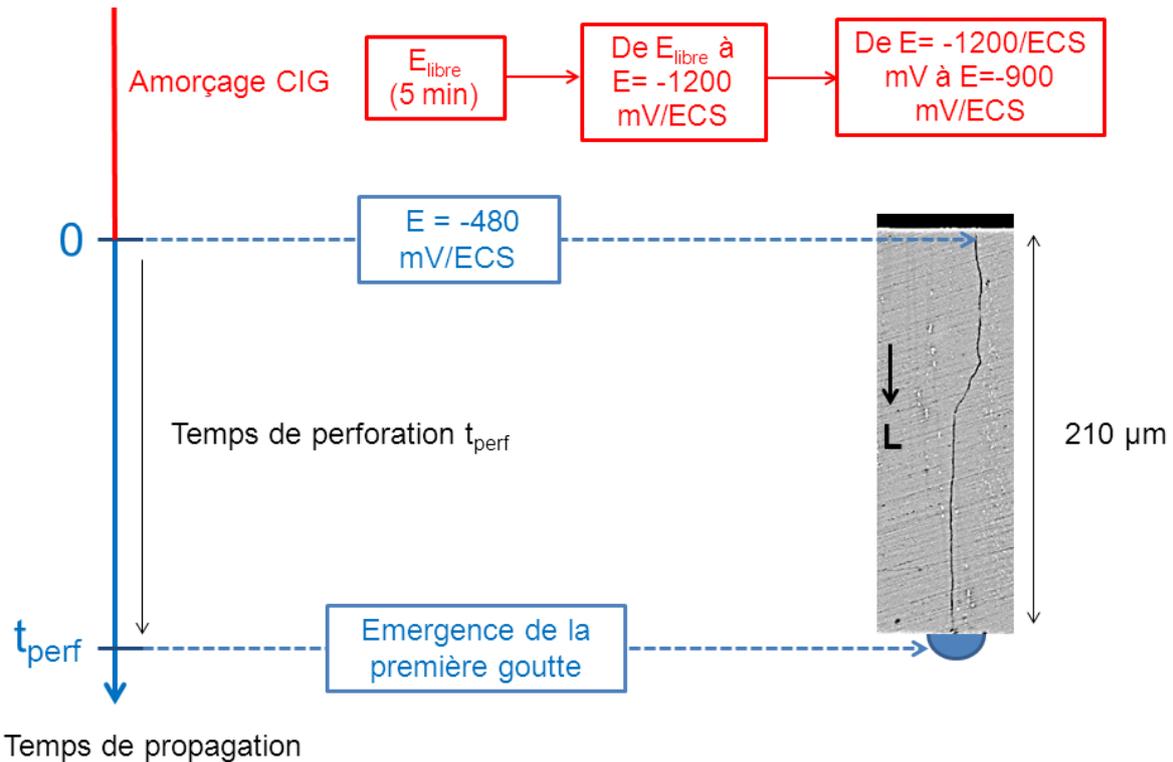


Figure IV- 11 : Protocole expérimental utilisé pour déterminer le temps de perforation associé à la CIG ; Le début de l'étape de propagation a lieu lorsque le potentiel anodique ($E = -480$ mV/ECS) est imposé. Le temps de perforation correspond au temps de propagation auquel la première goutte d'électrolyte émerge sur la face opposée

La Figure IV- 12 montre la face opposée de la tôle au temps initial et après un temps de propagation de 1,5 h. Des gouttes semblables à celles visualisées sur la face opposée du feuillard ALUDIS d'épaisseur 30 μm (Figure IV- 6) sont observées. L'épaisseur de la tôle, ou la longueur des cavités intergranulaires, n'a donc aucune influence sur le phénomène de ressuage qui reste observable.

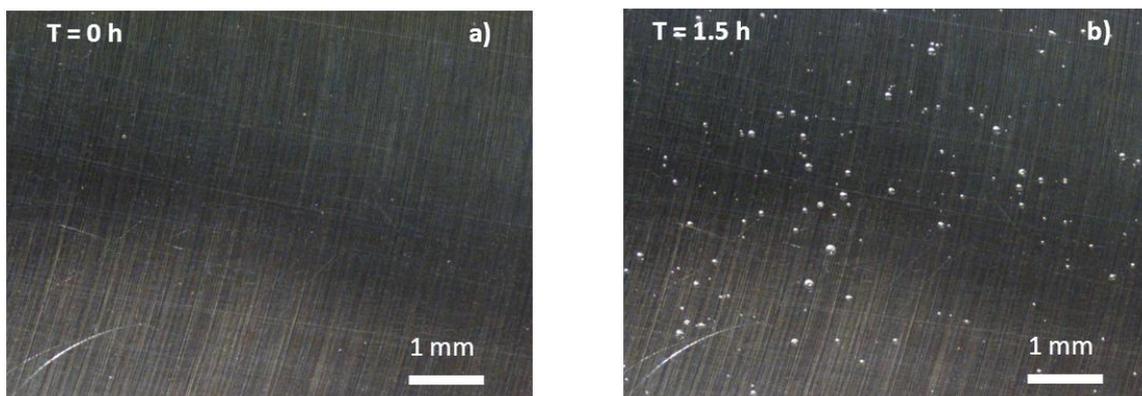


Figure IV- 12 : Face opposée d'une tôle d'alliage 2024 AIRBUS d'épaisseur 210 μm (direction L) à différents temps de propagation (-480 mV/ECS et 0,1M NaCl) ; (a) Avant la polarisation, les points blancs observés sont des défauts initialement présents à la surface de la tôle qui réfléchissent la lumière et ne sont pas liés à la corrosion, (b) Temps de polarisation de 1,5 h, des gouttes d'électrolyte sont observées sur la face opposée

Sur cet essai, un temps de perforation de 0,57 h (34 minutes) a été mesuré. Après un temps de propagation de 1,5 h, l'endommagement dans le volume a été évalué sur une section de l'échantillon. Tout comme dans le cas de l'alliage 2024 ALUDIS, la surface du grain (matrice) reste passive et la seule forme de corrosion localisée observée est de type CIG (Figure IV- 13). En revanche, la morphologie des défauts est totalement différente. Les défauts dans la direction L sont parallèles à

la direction de propagation contrairement aux défauts dans la direction TC qui sont très tortueux (Figure IV- 3(b)). Ces observations mettent en évidence l'anisotropie de la CIG déjà évoquée dans la littérature [39] et confirme l'intérêt de travailler dans la direction L pour approcher le plus précisément possible la vitesse intrinsèque des pointes de joint de grain.

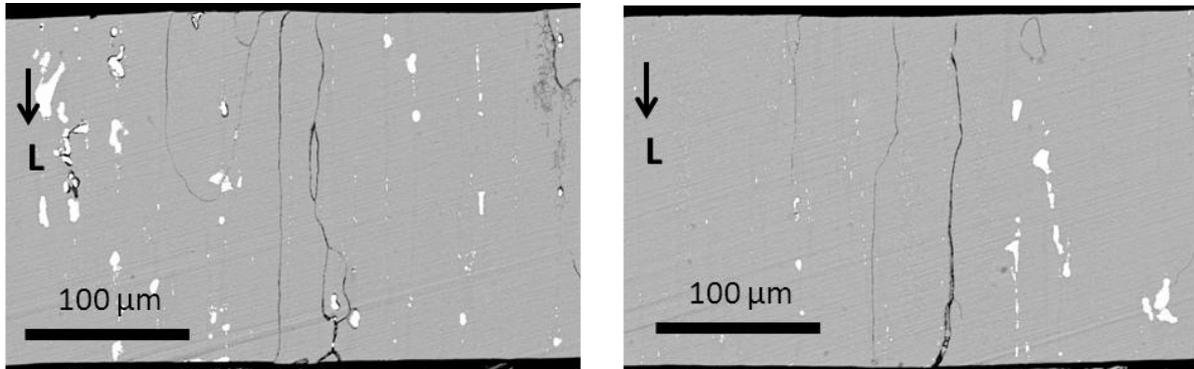


Figure IV- 13 : Défauts de corrosion intergranulaire observés sur la section d'une tôle d'alliage AIRBUS d'épaisseur 210 µm (direction L) polarisé à -480 mV/ECS pendant 1,5 h (0,1M NaCl), la face exposée à l'électrolyte est en haut de l'image

Dans une très faible proportion des cas, une attaque des grains sous la forme de ramifications est observée (Figure IV- 14). Les images montrent que la corrosion de ces sous-joints de grain peut traverser l'intégralité de la tôle, mais au vu de leur tortuosité importante, on peut raisonnablement supposer que le temps nécessaire à la perforation de la tôle est plus élevé que dans le cas des défauts présentés Figure IV- 13. Les images présentées Figure IV- 14 tendent à confirmer cette hypothèse puisque sur un des deux grains attaqués, les ramifications qui se sont propagées à partir de la face exposée à l'électrolyte n'ont pas traversé entièrement la tôle contrairement aux joints des grains « simples ».

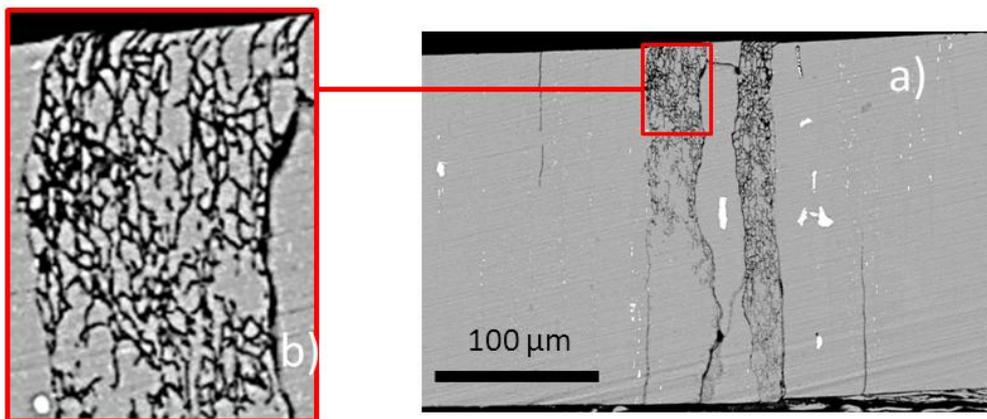


Figure IV- 14 : Section d'une tôle d'alliage AIRBUS d'épaisseur 210 µm (direction L) polarisée pendant 90 minutes à -480 mV/ECS (0,1M NaCl), la face exposée à l'électrolyte est en haut de l'image ; (a) Grains attaqués sous la forme de ramifications (b) Zoom sur la zone encadrée sur la figure (a)

Deux essais supplémentaires ont été réalisés à -480 mV/ECS pour évaluer la dispersion des résultats. L'influence du potentiel a également été étudiée en utilisant le même protocole expérimental (Figure IV- 11) pour des potentiels de propagation différents, mais toujours supérieurs à E_{rup} . La moyenne sur le temps de perforation calculée à partir de 3 essais pour chaque potentiel est présentée sur la Figure IV- 15.

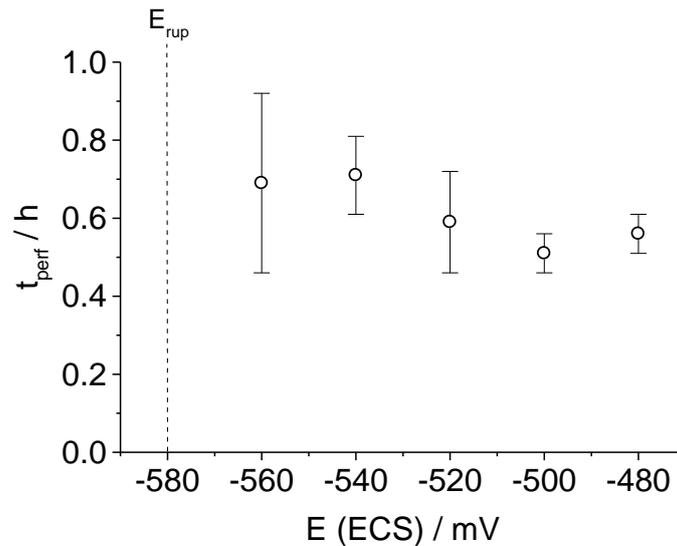


Figure IV- 15 : Moyenne sur le temps de perforation pour une tôle d'épaisseur 210 μm (direction L) en fonction du potentiel (0,1M NaCl), 3 essais ont été réalisés pour chaque potentiel

Les résultats montrent que la dispersion du temps de perforation est faible pour des potentiels au-dessus de -500 mV/ECS (80 mV/ E_{rup}). En revanche, cette dispersion augmente lorsque l'on se rapproche du potentiel de rupture. Le fait que cette dispersion dépende du potentiel peut être la conséquence d'un amorçage moins bien contrôlé pour de faibles potentiels. En effet, Rota et Böhni [37] ont montré que la densité de défauts de CIG sur un alliage Al-4%Cu dans une solution chlorurée est fonction du potentiel imposé.

Des coupes métallographiques ont été analysées après des essais de polarisation de 1,5h à -480, -500, -520 et -540 mV/ECS (Figure IV- 16). Il est difficile de différencier nettement l'endommagement pour des potentiels entre -480 mV et -520 mV/ECS. En revanche, on remarque que la densité de défauts de CIG est plus faible pour un potentiel de -540 mV/ECS (Figure IV- 16(d)). Ces observations tendent à confirmer les résultats de Rota et Böhni [37] qui montrent que l'amorçage de la CIG est moins bien contrôlé pour de faibles potentiels.

Il est donc probable que le protocole expérimental proposé pour maîtriser l'amorçage de la CIG (Figure IV- 11) soit moins efficace sur l'alliage 2024 AIRBUS que dans le cas de l'alliage 2024 ALUDIS. Cela peut s'expliquer par la différence de leur microstructure évoquée précédemment. En effet, il y a beaucoup moins de particules intermétalliques grossières dans le cas de l'alliage 2024 AIRBUS, et donc l'amorçage de la CIG ne va pas provenir majoritairement des attaques par « trenching », contrairement à l'alliage 2024 ALUDIS.

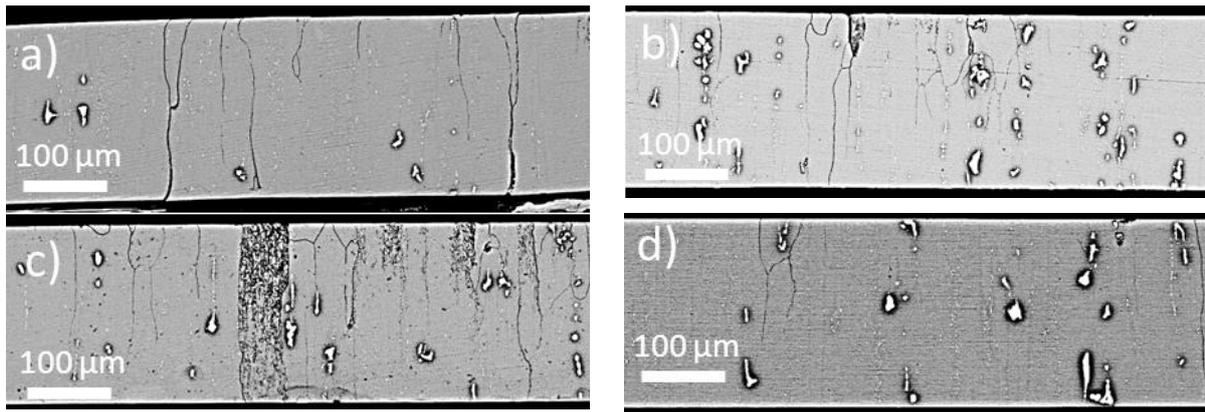


Figure IV- 16 : Sections d'un alliage 2024 AIRBUS d'épaisseur 210 μm (direction L) après une polarisation de 1,5h à différents potentiels (0,1M NaCl) ; a) -480 mV/ECS, b) -500 mV/ECS, c) -520 mV/ECS, d) -540 mV/ECS

Si le temps d'amorçage de la CIG n'est pas maîtrisé, le temps de propagation de la CIG ne peut pas être déterminé précisément. Par conséquent, l'influence du potentiel sur le temps de perforation est difficile à extraire des données présentées sur la Figure IV- 15. Pour s'affranchir de cette variation du temps d'amorçage, Zhang *et al.* [38] ont proposé de précéder la phase de propagation par une étape à -290 mV/ECS pendant 1 s pour amorcer des piqûres. Cependant, ce potentiel très anodique va engendrer des piqûres sur toutes les entités microstructurales de l'alliage (matrice, joints de grain, phases) qui ne vont pas forcément se repasser au potentiel de propagation. Ces piqûres toujours actives vont introduire une contribution parasite sur le courant mesuré par le potentiostat et vont le rendre difficilement exploitable (le courant net sera analysé dans le chapitre V). Nous avons donc opté pour une stratégie différente en précédant l'étape de propagation par une étape de pré-attaque à -480 mV/ECS (100 mV au-dessus du potentiel de rupture) pour homogénéiser l'amorçage de la CIG. En effet, à ce potentiel, les résultats présentés sur la Figure IV- 15 montrent que la dispersion sur le temps de perforation est faible, on peut donc penser que l'amorçage est bien maîtrisé. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons observé la section d'un échantillon polarisé pendant 5 minutes à -480 mV/ECS (Figure IV- 17). Les images montrent effectivement de nombreux défauts de CIG de profondeur maximale 60 μm . Les défauts de CIG ont une morphologie unidirectionnelle dans le cas de l'alliage 2024 AIRBUS dans la direction de propagation L (Figure IV- 17) contrairement aux défauts très tortueux sur l'alliage 2024 ALUDIS dans la direction de propagation TC, on peut supposer que l'évaluation de l'endommagement sur une coupe 2D est représentative de celle subit en volume (3D).

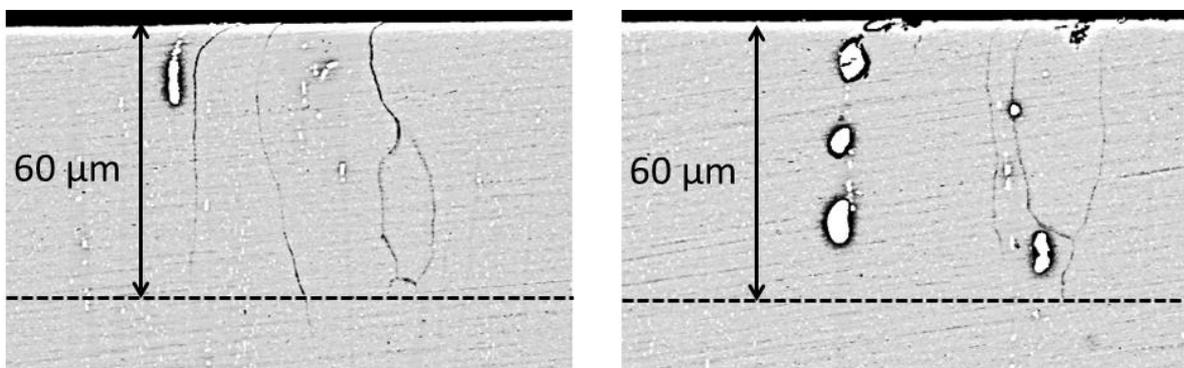


Figure IV- 17 : Défauts de corrosion intergranulaire observés sur la section d'un alliage 2024 AIRBUS polarisé à $E = -480$ mV/ECS pendant 5 minutes (0,1M NaCl). Les cavités intergranulaires ont une profondeur maximale de 60 μm

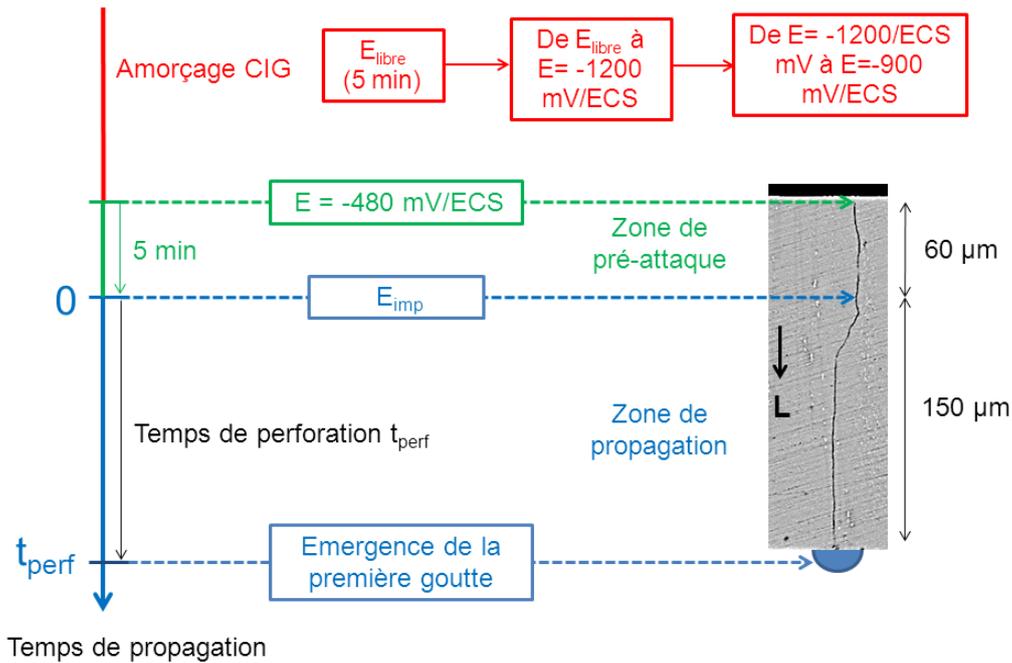


Figure IV- 18 : Nouveau protocole utilisé pour maîtriser l'amorçage de la CIG sur l'alliage 2024 AIRBUS ; Une étape de pré-attaque à -480 mV/ECS a été insérée, elle engendre la création de défauts de CIG de profondeur maximale $60 \mu m$ (mesurée sur des coupes) ; Le temps de perforation dans ce cas sera le temps de propagation nécessaire pour qu'un défaut de CIG parcourt l'épaisseur effective ($150 \mu m$)

Un nouveau protocole expérimental pour maîtriser l'amorçage de la CIG a donc été défini et est présenté sur la Figure IV- 18. Dans ce cas, le temps de propagation est défini à partir de la fin de l'étape de pré-attaque. Le temps de perforation de la tôle d'épaisseur $210 \mu m$, qui est le temps de propagation nécessaire pour qu'un défaut de CIG perce la tôle, correspond donc au temps de propagation au-delà de $60 \mu m$ de profondeur (profondeur des cavités intergranulaires à l'issue de l'étape de pré-attaque). La profondeur réellement prise en compte pour le calcul des vitesses de propagation est définie comme l'épaisseur effective.

Nous avons testé ce protocole avec pré-attaque pour des potentiels égaux à -560 , -520 et -480 mV/ECS, ce qui couvre intégralement la plage de potentiels étudiés avec le protocole sans pré-attaque. La comparaison des résultats entre les deux protocoles différents est présentée sur la Figure IV- 19. Pour les potentiels les plus proches du potentiel de rupture (-560 et -520 mV/ECS), on remarque que la pré-attaque permet de diminuer la dispersion sur le temps de perforation. Ce protocole nous permet donc d'obtenir des valeurs répétables de temps de perforation, qui vont pouvoir être utilisées pour déterminer des vitesses de propagation. Ces valeurs sont très proches entre -560 et -480 mV/ECS, ce qui nous permet de conclure que le potentiel a peu d'influence sur les vitesses de propagation des pointes de joint de grain dans cet intervalle de profondeur.

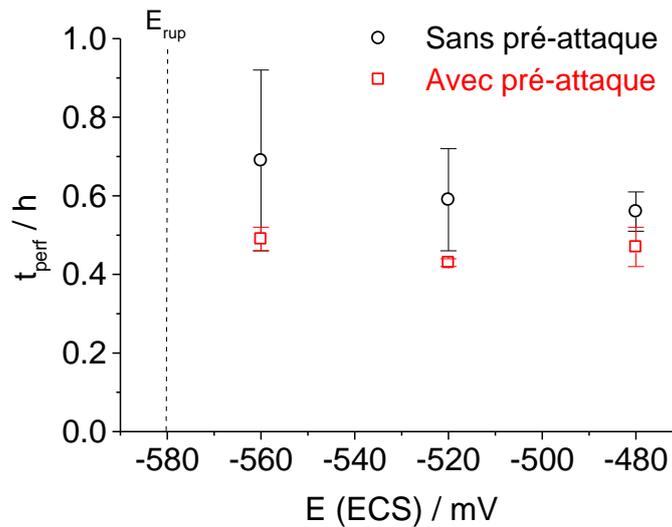


Figure IV- 19 : Temps de perforation pour une tôle d'épaisseur 210 µm (direction L) en fonction du potentiel, déterminé à partir de deux protocoles expérimentaux différents (3 essais réalisés pour chaque potentiel dans 0,1M NaCl) ; (□) protocole avec pré-attaque (Figure IV- 18), (O) protocole sans pré-attaque (Figure IV- 11). Les courants nets mesurés au cours de ces essais sont présentés dans l'Annexe A

2.2. Vitesse moyenne et vitesse instantanée de la pointe de joint de grain

2.2.1. Essais à potentiel imposé

L'optimisation du protocole expérimental avec l'étape de pré-attaque nous a permis d'obtenir des mesures de temps de perforation répétables. Ces valeurs peuvent être utilisées brutes dans un premier temps pour déterminer des vitesses moyennes sur un intervalle de profondeur. Pour une tôle de 210 µm d'épaisseur, l'épaisseur effective correspond à la différence entre l'épaisseur de la tôle et la profondeur des cavités intergranulaires après l'étape de pré-attaque (60 µm), c'est-à-dire 150 µm. Il suffit de diviser cette valeur par le temps de perforation pour calculer la vitesse moyenne de propagation des pointes de joint de grain.

Pour savoir si cette valeur de vitesse moyenne est affectée par la valeur en soi de l'épaisseur effective, nous avons réalisé des essais sur des tôles de différentes épaisseurs. Des tests ont été menés sur des tôles d'épaisseurs 350 µm et 520 µm, toujours dans la direction de propagation L, avec une pré-attaque constante de 60 µm. La formule générale de la vitesse moyenne pour les tôles de différentes épaisseurs est la suivante :

$$v_{moy} = \frac{e - L_{pre-attaque}}{t_{perf}} \quad (IV.1)$$

avec v_{moy} la vitesse moyenne, e l'épaisseur de la tôle, $L_{pre-attaque}$ la profondeur maximale des cavités intergranulaires après l'étape de pré-attaque et t_{perf} le temps de perforation. Ici $L_{pre-attaque}$ est une constante et vaut 60 µm. La vitesse moyenne a donc été calculée pour une valeur de 290 µm pour la tôle de 350 µm d'épaisseur, et une valeur de 460 µm pour la tôle de 520 µm d'épaisseur.

Les temps de perforation et les vitesses moyennes de propagation en fonction de l'épaisseur effective et du potentiel sont présentés dans le Tableau IV- 1. Quel que soit le potentiel, la vitesse moyenne diminue lorsque l'épaisseur effective augmente. Par exemple, à un potentiel de -480

mV/ECS, elle passe d'une valeur de 318 $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ pour une épaisseur effective de 150 μm ([60 ; 210]) à une valeur de 233 $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ pour une épaisseur effective de 460 μm ([60 ; 520]). Cette diminution ne peut pas être attribuée à un phénomène de ramification des défauts de CIG étant donné que la taille moyenne des grains dans la direction L (700 μm) contraint la majorité des défauts à se propager uniquement selon la direction de propagation, comme en témoigne les observations post-mortem présentées Figure IV- 20. Ceci signifie donc que c'est une diminution de la vitesse intrinsèque de propagation des pointes de joint de grain.

			E (ECS) / mV		
			-480	-520	-560
épaisseur effective / μm	150 = [60 ; 210]	t_{perf} (h)	0,47 \pm 0,05	0,43 \pm 0,01	0,49 \pm 0,03
		v_{moy} ($\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$)	318	350	303
	290 = [60 ; 350]	t_{perf} (h)	0,94 \pm 0,09	1,19 \pm 0,02	1,45 \pm 0,20
		v_{moy} ($\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$)	307	245	200
	460 = [60 ; 520]	t_{perf} (h)	1,97 \pm 0,20	2,34 \pm 0,19	3,07 \pm 0,55
		v_{moy} ($\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$)	233	197	150

Tableau IV- 1 : Temps de perforation et vitesses moyennes de propagation des pointes de joint de grain en fonction de l'épaisseur effective et du potentiel (0,1M NaCl)

Pour analyser plus en détail ces résultats, il est nécessaire de définir la vitesse instantanée de propagation des pointes de joint de grain (déjà utilisée dans le chapitre III), qui correspond à la dérivée de la profondeur de la cavité intergranulaire par rapport au temps :

$$v_{\text{inst}} = \frac{dp}{dt} \quad (\text{IV.2})$$

avec p la profondeur de la cavité intergranulaire.

La diminution de la vitesse moyenne lorsque l'épaisseur effective augmente signifie que cette vitesse instantanée diminue avec la profondeur de la cavité intergranulaire. Ceci confirme les résultats obtenus dans le chapitre III.

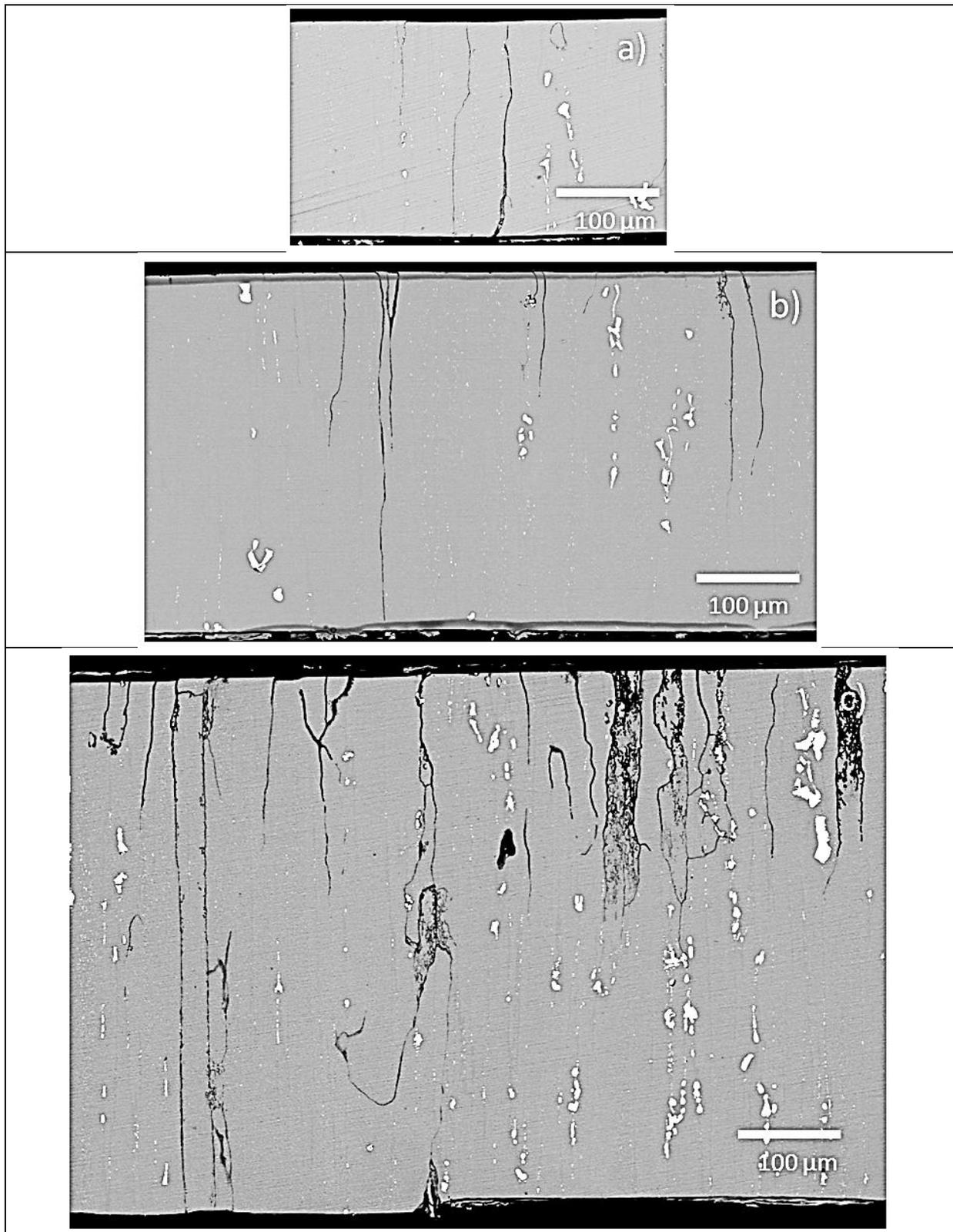


Figure IV- 20 : Défauts de CIG observés sur des sections de tôles d'alliage 2024 AIRBUS de différentes épaisseurs après polarisation à -480 mV/ECS ($0,1\text{M NaCl}$) ; (a) $210 \mu\text{m}$, (b) $350 \mu\text{m}$, (c) $520 \mu\text{m}$. L'allongement des grains dans la direction L contraint la majorité des défauts de CIG à se propager uniquement selon la direction de propagation

Les résultats obtenus avec la méthode OTFP peuvent être traités *a posteriori* pour approcher la vitesse instantanée de propagation des pointes de joint de grain. Cette méthode permet de mesurer

des temps de perforation pour différentes épaisseurs de tôle (Figure IV- 21(a)-(b)). Pour une meilleure visualisation, nous avons choisi d'inverser les axes et de représenter l'épaisseur des tôles perforées en fonction du temps de perforation (Figure IV- 21(c)). Ces mesures représentent des valeurs discrètes de la profondeur de la cavité intergranulaire en fonction du temps. En ajustant ces mesures expérimentales avec une fonction, on peut simuler une propagation continue de la pointe de joint de grain. La dérivée de cette fonction par rapport au temps nous donne la vitesse instantanée de propagation de la pointe qui peut être exprimée en fonction du temps ou de la profondeur de la cavité intergranulaire (Figure IV- 21(d)).

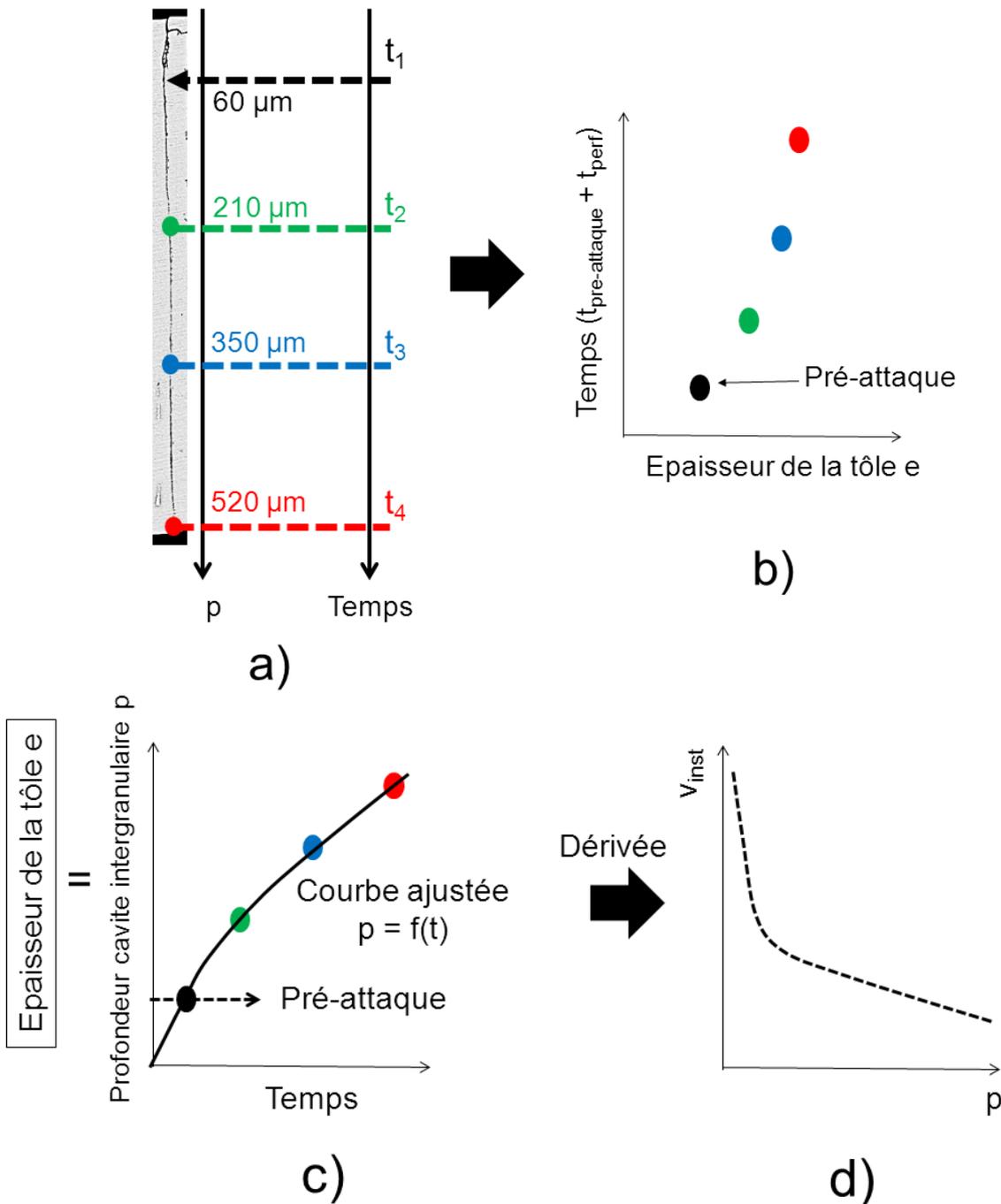


Figure IV- 21 : Méthodologie proposée pour approcher la vitesse instantanée de propagation des pointes de joint de grain à partir des résultats obtenus avec la méthode OTFP

Cette méthodologie a été appliquée à des essais réalisés à un potentiel de -480 mV/ECS dans un premier temps (Figure IV- 22). Une fonction puissance d'équation $p = 320.t^{0.67}$ permet de décrire de façon réaliste l'évolution de la profondeur de la cavité intergranulaire en fonction du temps (Figure IV- 22(a)). Des équations du type $p = a.t^n$ ont également été rapportées dans la littérature pour décrire les vitesses de propagation des pointes de joint de grain pour l'alliage 2024 [38,39] et de croissance des piqûres pour l'aluminium pur [43,113].

En dérivant la fonction $p = 320.t^{0.67}$ par rapport au temps, on vérifie bien que la vitesse instantanée décroît avec l'augmentation de la profondeur de la cavité intergranulaire (Figure IV- 22(b)). Cette décroissance se fait en deux étapes : la vitesse instantanée diminue très vite pour des profondeurs inférieures à 100 μm puis diminue plus lentement pour des profondeurs supérieures.

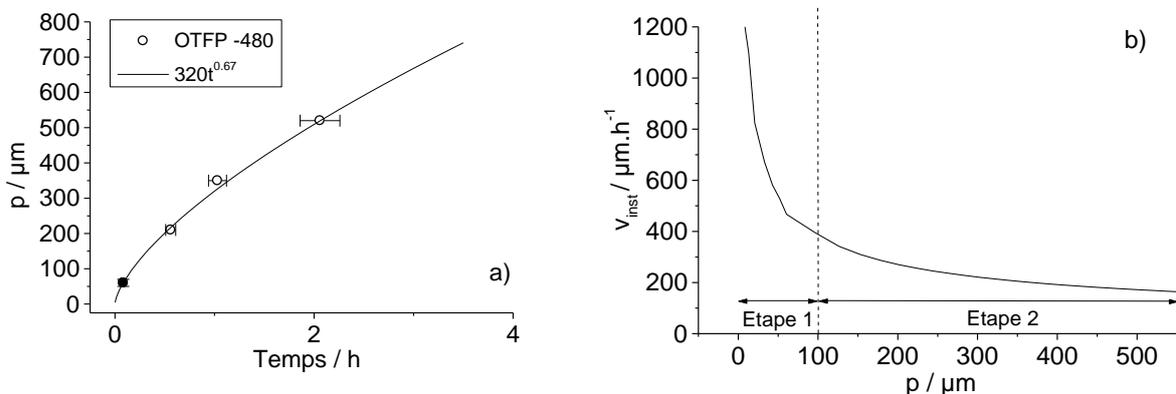


Figure IV- 22 : (a) Ajustement des résultats obtenus avec la méthode OTFP (0,1M NaCl et E = -480 mV/ECS) avec une courbe d'équation $p = 320.t^{0.67}$; (b) Variation de la vitesse instantanée de propagation des pointes de joint de grain obtenue en dérivant la fonction $p = 320.t^{0.67}$ par rapport au temps

La Figure IV- 23 montre les lois de propagation obtenues pour des essais réalisés à des potentiels de -560 et -520 mV/ECS. La meilleure manière de prendre en compte l'effet du potentiel sur la loi de propagation est de faire varier l'exposant « n » dans l'équation $p = at^n$ tout en conservant une valeur constante de « a » égale à 320. Des valeurs de « n » de 0,59 pour -520 mV/ECS et 0,48 pour -560 mV/ECS permettent d'ajuster de façon réaliste les mesures expérimentales. La diminution du potentiel entraîne donc un ralentissement de la vitesse de propagation, même si les différences restent faibles pour une variation de 40 mV car les écarts sont du même ordre de grandeur que la dispersion des mesures.

Ces résultats ne sont donc pas en accord avec l'étude de Zhang *et al.* [38] qui ont montré que les constantes « a » et « n » étaient indépendantes du potentiel pour la propagation de la CIG dans un alliage 2024 avec « n » proche de 0,5. Les résultats sont également différents des études menées sur la propagation des piqûres dans l'aluminium pur [43,113] qui rapportent une valeur de « n » proche de 0,5 et constante en fonction du potentiel, ce qui peut facilement s'expliquer par la différence dans le mécanisme de propagation.

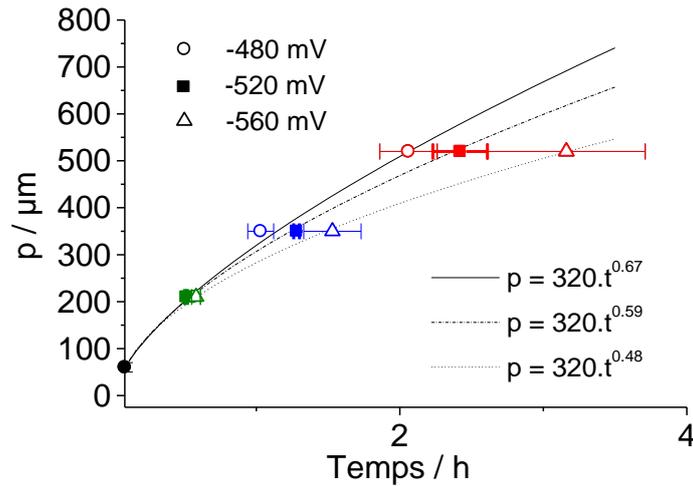


Figure IV- 23 : Influence du potentiel sur la loi de propagation des pointes de joint de grain (0,1 M NaCl)

Cette analyse a été étendue à des potentiels inférieurs au potentiel de rupture (-580 mV). La Figure IV- 24 présente l'évolution de la profondeur de la cavité intergranulaire et la variation de la vitesse instantanée à -600 mV. On remarque que la dispersion des mesures expérimentales du temps de perforation est plus élevée que pour les potentiels supérieurs à E_{rup} , notamment pour la tôle d'épaisseur 520 μm pour laquelle elle atteint 28%. Malgré la dispersion des résultats, les données ont été ajustées avec une courbe d'équation $p = at^n$ pour simuler l'évolution continue de la profondeur de la cavité intergranulaire. Les valeurs des deux constantes « a » et « n » sont plus faibles que pour les potentiels supérieurs à E_{rup} , ce qui peut s'expliquer par un changement de régime de propagation.

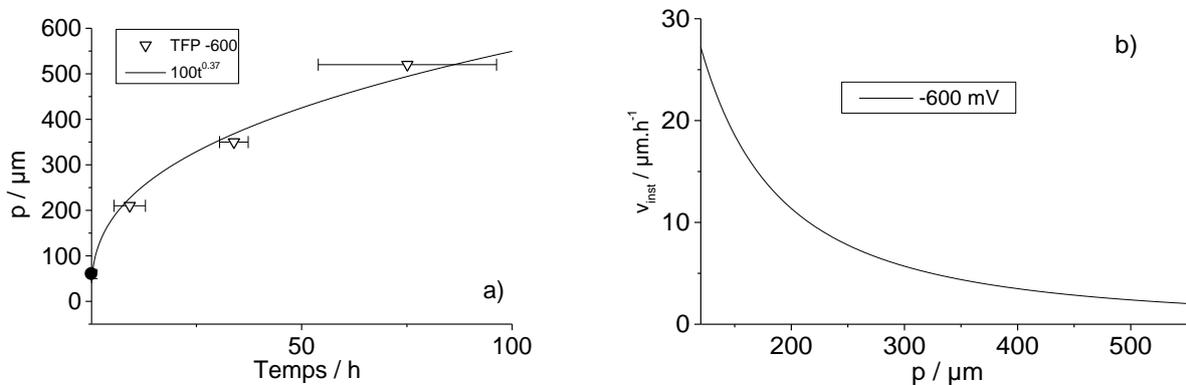


Figure IV- 24 : (a) Ajustement des résultats obtenus avec la méthode OTFP pour un potentiel de -600 mV/ECS avec une courbe d'équation $p = 100.t^{0.37}$ (0,1M NaCl) (b) Variation de la vitesse instantanée de propagation des pointes de joint de grain en fonction de la profondeur de la cavité intergranulaire

La propagation est beaucoup plus lente à -600 mV/ECS, il faut en effet 25 fois plus de temps pour qu'un défaut de CIG perce une tôle d'épaisseur 520 μm qu'à un potentiel de -560 mV. Les valeurs de vitesses instantanées sont probablement moins pertinentes qu'à des potentiels supérieurs à E_{rup} à cause de la dispersion des mesures, mais elles restent néanmoins intéressantes pour pouvoir faire une analyse comparative en fonction du potentiel. Il y a un ordre de grandeur de différence entre les valeurs de la vitesse instantanée à des potentiels supérieurs à E_{rup} et celles définies pour des potentiels inférieurs à E_{rup} . Les vitesses instantanées deviennent très faibles pour des profondeurs supérieures à 500 μm ($\approx 3 \mu\text{m/h}$) à un potentiel de -600 mV, ce qui pourrait suggérer l'existence d'une profondeur limite de cavité intergranulaire. Knight *et al.* [41] ont rapporté l'existence d'une profondeur limite de l'ordre de 600 μm pour les défauts de CIG dans un alliage 2024 dans des

conditions de corrosion atmosphérique, sans en donner la raison de façon claire. On peut penser à un affaiblissement de la réaction cathodique qui comme dans le cas d'une crevasse [115] limiterait la réaction anodique à la pointe du joint de grain. Ceci sera discuté dans la partie 4.3 de ce chapitre.

La morphologie des défauts de CIG à un potentiel de -600 mV a été analysée sur des coupes métallographiques (Figure IV- 25). Il apparaît clairement que la morphologie des défauts est différente des essais réalisés à des potentiels supérieurs à E_{rup} (Figure IV- 20). Des attaques par piqûres apparaissent à la surface de l'alliage. Zhang *et al.* [18] parlent de l'existence d'une transition entre la corrosion par piqûres et la CIG au niveau d'un potentiel critique sur l'alliage 2024. Dans notre étude, ce potentiel pourrait correspondre au potentiel de rupture de -580 mV/ECS. Cependant, ce n'est pas vraiment une transition entre deux types de corrosion qui est observée dans notre cas. En effet, l'alliage reste sensible à la corrosion intergranulaire comme en témoignent les fines extrémités des défauts. L'élargissement des cavités intergranulaires et la formation de piqûres s'expliquent probablement par la différence de vitesse de propagation des pointes de joint de grain. En effet, pour des potentiels supérieurs à E_{rup} , il faut moins de 4h pour que les défauts de CIG perforent une tôle d'épaisseur 520 μm alors qu'il faut environ 75h à un potentiel de -600 mV/ECS, ce qui laisse le temps aux cavités intergranulaires de s'élargir et à la corrosion par piqûres de se développer. Des piqûres aussi profondes et des cavités intergranulaires aussi larges que celles mises en évidence sur la Figure IV- 25(b) seraient probablement observées pour des essais potentiostatiques aussi longs réalisés à des potentiels supérieurs à E_{rup} , mais les cavités intergranulaires seraient probablement beaucoup plus profondes.

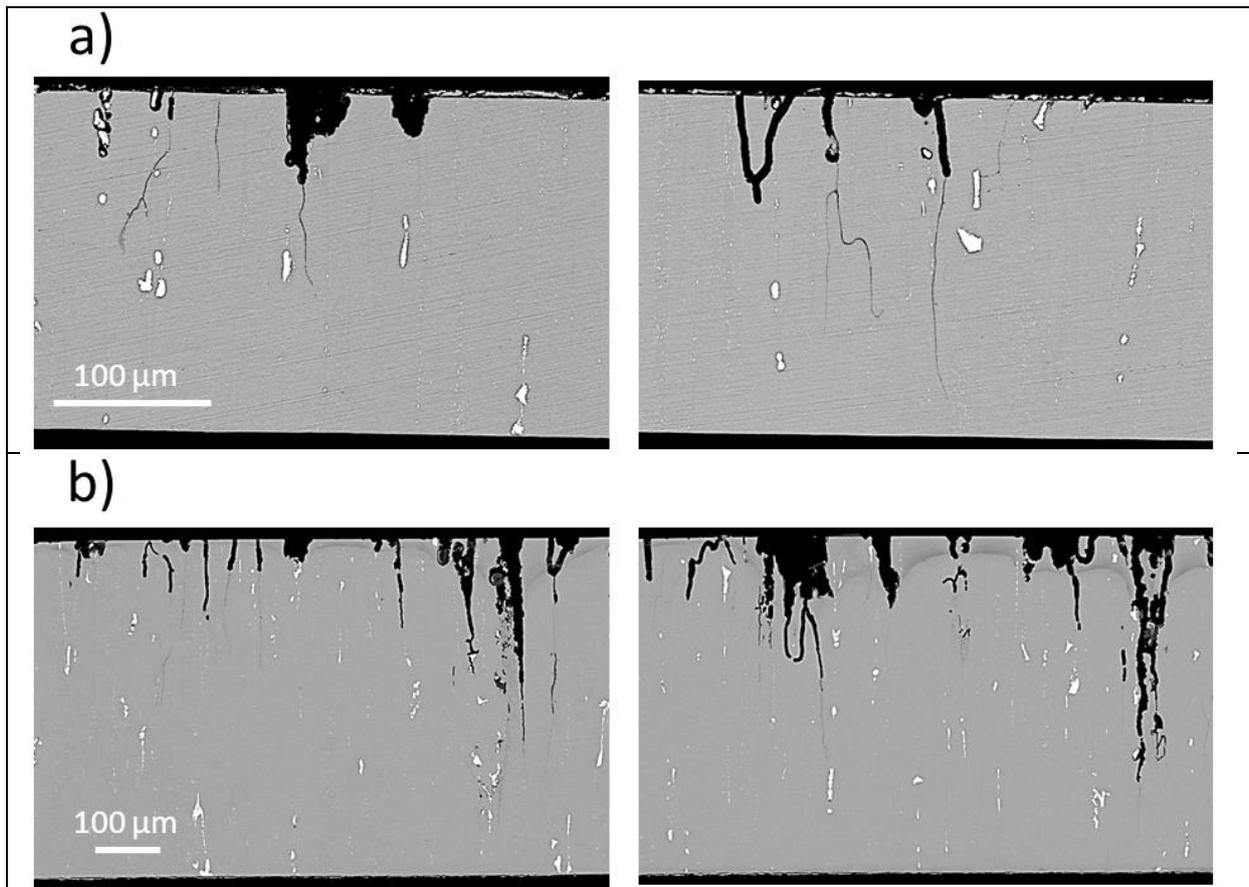


Figure IV- 25 : Morphologie des défauts de CIG observés sur des sections de tôles d'alliage 2024 AIRBUS pour différents temps de polarisation à $E = -600 \text{ mV/ECS}$ après une étape de pré-attaque (0,1M NaCl) ; (a) Pré-attaque + $E = -600 \text{ mV/ECS}$ pendant 24h (b) Pré-attaque + $E = -600 \text{ mV/ECS}$ pendant 102 h

2.2.2. Essais à potentiel libre

Le protocole expérimental utilisé à potentiel imposé (Figure IV- 18) a également été appliqué à l'étude de la CIG à potentiel libre. Après l'étape de pré-attaque, l'alliage a été exposé à la solution à potentiel libre. L'objectif était de savoir si un défaut de CIG amorcé à haut potentiel pouvait se propager dans ces conditions.

Les temps de perforation mesurés pour les différentes épaisseurs de tôle et les vitesses moyennes de propagation correspondantes sont présentés dans le Tableau IV- 2. Il semble que la vitesse de propagation diminue lorsque l'épaisseur effective augmente comme pour les essais à potentiel imposé. Cependant, les résultats sont très dispersés dans ces conditions, en particulier pour les tôles les plus épaisses, ce qui rend impossible la définition d'une loi de propagation. La maîtrise de l'amorçage avec une étape de pré-attaque ne suffit donc pas pour maîtriser les conditions d'essai. Ces résultats rejoignent ceux de Zhang et Frankel [38] qui ont également observé une dispersion des résultats très importante sur leurs essais TFP à potentiel libre malgré la génération préalable de piqûres pour maîtriser l'amorçage. D'autres études ont également mentionné la nature stochastique de la CIG dans ces conditions [34,41].

		Potentiel libre	
		$t_{\text{perf}} / \text{h}$	$v_{\text{moy}} / \mu\text{m.h}^{-1}$
épaisseur effective / μm	160 =[60 ; 210]	9,83 \pm 3,50	15,3
	290 =[60 ; 350]	58,0 \pm 49,5	5,00

Tableau IV- 2 : Temps de perforation et vitesses moyennes de propagation en fonction de l'épaisseur effective pour des essais à potentiel libre (0,1M NaCl). Une étape de pré-attaque (60 μm) a été réalisée avant l'étape à potentiel libre

Pour essayer de mieux comprendre la dispersion des résultats, des coupes métallographiques des échantillons perforés ont été analysées par MEB. Pour un temps d'exposition de 33h à potentiel libre, on observe de nombreux défauts de CIG d'une profondeur inférieure à 60 μm (Figure IV- 26(a)). On peut penser que ces défauts ont été formés pendant l'étape de pré-attaque et ne se sont pas développés à potentiel libre. Les variations du potentiel qui sont présentées sur la Figure IV- 27 montrent que le potentiel initialement très actif (≈ -900 mV) remonte jusqu'à une valeur de -600 mV au cours des premières heures (étape 1). Cette augmentation pourrait traduire la repassivation des défauts de CIG amorcés pendant l'étape de pré-attaque. Cependant, les essais OTFP ont montré que tous les défauts ne se repassivent pas et que certains se développent, le défaut perforant observé sur la Figure IV- 26(a) en témoigne. Il est difficile d'expliquer les différences de comportement entre les différents défauts de CIG, mais nous verrons dans la partie 4 de ce chapitre que des résultats de simulations numériques permettent d'émettre une hypothèse à ce sujet. Pour des temps d'expositions plus élevés, on remarque que des piqûres se sont développées à la surface de l'alliage (Figure IV- 26(b)). Les variations de potentiel montrent l'apparition de phénomènes transitoires après 150h (étape 3) qui pourraient correspondre à ces attaques car ces phénomènes sont généralement associés à des piqûres métastables [116,117,118,119]. La consommation des parois des grains dans les cavités intergranulaires entraîne un élargissement de ces cavités. Knight *et al.* [41] ont également remarqué un élargissement des cavités intergranulaires au cours du temps dans des conditions de corrosion atmosphérique.

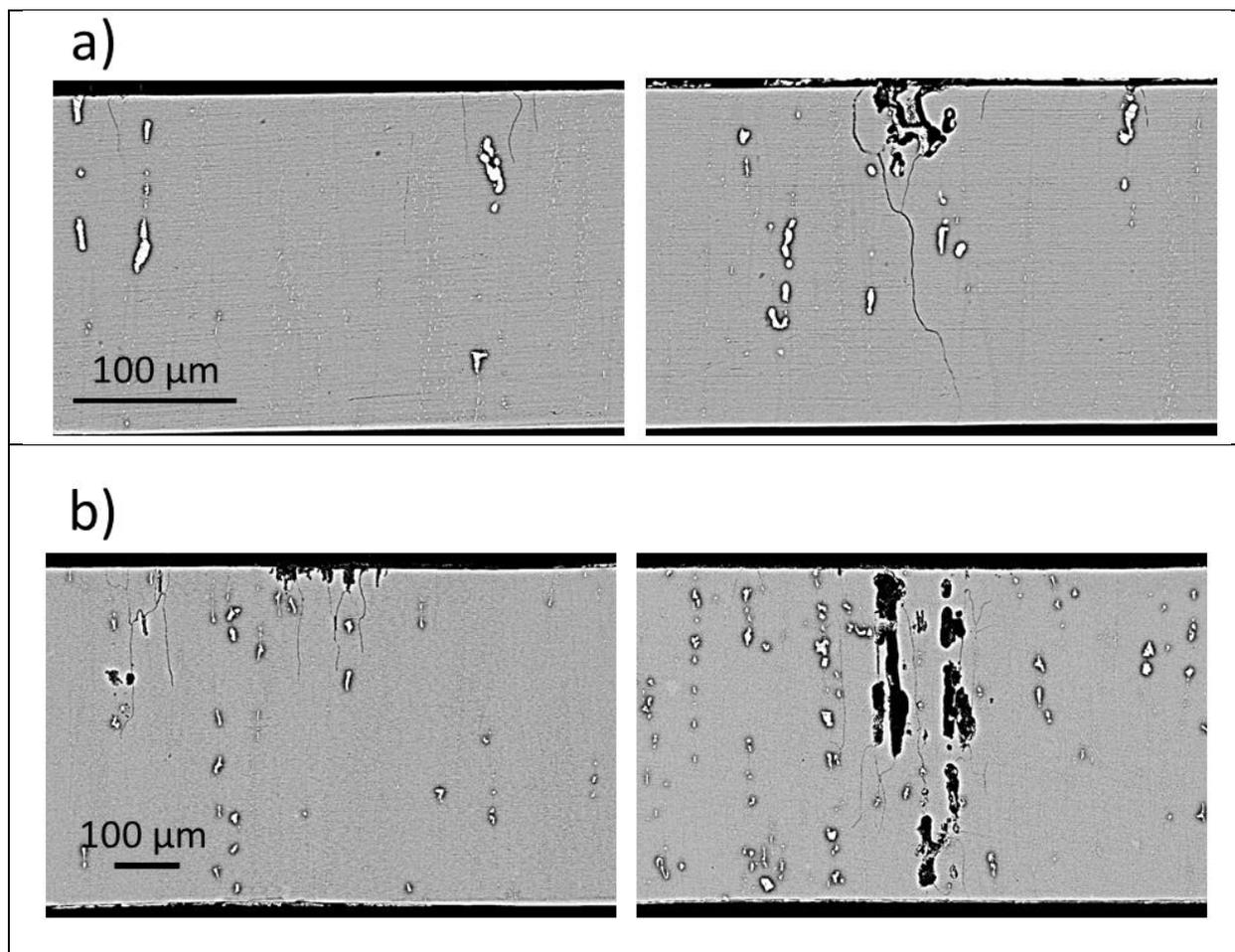


Figure IV- 26 : Coupes métallographiques correspondant à des échantillons exposés à potentiel libre dans 0,1 M NaCl après une étape de pré-attaque, (a) Tôle d'épaisseur 210 µm exposée à potentiel libre pendant 33 h, (b) Tôle d'épaisseur 520 µm exposée à potentiel libre pendant 358 h

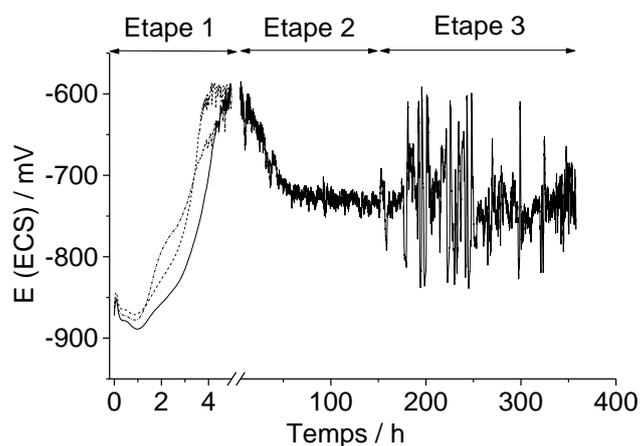
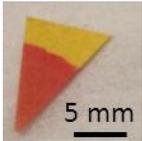


Figure IV- 27 : Variations du potentiel d'une tôle 2024 AIRBUS dans une solution 0,1M NaCl. Trois essais similaires sont superposés pour des temps inférieurs à 5h. Par souci de clarté, les variations d'un seul essai sont présentées pour un temps supérieur à 5h

2.3. Mesure expérimentale du pH de l'électrolyte en deçà de la pointe de joint de grain par ressuage des cavités intergranulaires perforantes

L'électrolyte observé sur la face opposée de l'échantillon lors des essais OTFP est issu des cavités intergranulaires et représente donc l'électrolyte en deçà de la pointe du joint de grain. A notre connaissance, il n'existe pas d'étude sur la nature chimique de cet électrolyte dans le cas de la corrosion intergranulaire des alliages d'aluminium. Ce manque de données s'explique en grande partie par le confinement de la cavité intergranulaire qui rend difficile les analyses quantitatives. Dans notre cas, la collecte de cet électrolyte est simplifiée par la faible épaisseur des tôles qui permet d'engendrer un ressuage sur la face opposée. Dans cette partie, nous allons expliquer la façon dont nous avons procédé pour approcher la valeur du pH de cet électrolyte.

Les mesures de pH ont été faites avec un papier pH commercial. Pour vérifier sa fiabilité, les changements de couleur du papier ont été observés pour des solutions de pH connus et des volumes proches de la quantité d'électrolyte émergeant lors des essais OTFP (Tableau IV- 3). Globalement, on obtient une bonne corrélation entre les couleurs observées et les couleurs données par le fournisseur.

pH de la solution	0	1	2	3	4	5
Couleur observée						
Couleur fournisseur						

pH de la solution	6	7	10
Couleur observée			
Couleur fournisseur			

Tableau IV- 3 : Couleurs observées du papier pH pour des solutions de pH connus. Les couleurs données par le fournisseur sont également présentées. Les solutions acides ont été réalisées à partir d'acide chlorhydrique concentré et la solution à pH 10 à partir d'une solution de soude à 1 mol.L⁻¹. La solution à pH 7 est une solution tampon commerciale. Le pH de ces solutions a été vérifié au pH-mètre avant les tests

Le papier pH étant un papier poreux capable d'absorber par capillarité une petite quantité de liquide, on a pu dans un premier temps, obtenir une mesure *post-mortem* du pH de l'électrolyte émergeant

sur la face opposée du feuillard 2024 ALUDIS d'épaisseur 30 μm après une polarisation à -600 mV/ECS (Figure IV- 28(a)). Le papier est devenu rose (Figure IV- 28(b)) révélant ainsi un électrolyte très acide avec une valeur de pH comprise entre 0 et 1.

La même méthode a été appliquée pour le feuillard 2024 AIRBUS pour des tôles d'épaisseurs entre 210 et 520 μm polarisées à -480 mV/ECS. A chaque fois, l'absorption de l'électrolyte présent sur la face opposée s'est traduite par une coloration rose du papier pH, indiquant donc que des valeurs de pH équivalentes sont mesurées pour une large gamme de profondeurs de cavités intergranulaires (30 μm à 520 μm). Il semble donc que l'acidification prononcée de l'électrolyte intervienne dès de faibles profondeurs et que sa valeur de pH évolue peu au cours de la propagation de la pointe de joint de grain.

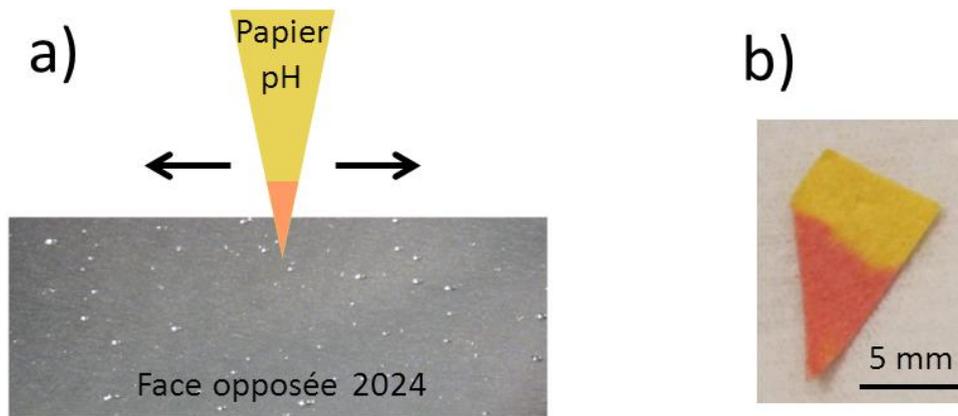


Figure IV- 28 : (a) Illustration de la mesure *post-mortem* du pH de l'électrolyte en deçà de la pointe de joint de grain. L'électrolyte émergeant sur la face opposée d'une tôle mince est pompé sur un morceau de papier pH, (b) Mesure *post-mortem* de pH dans le cas de l'alliage 2024 ALUDIS d'épaisseur 30 μm ($E=-600$ mV/ECS et 0,1M NaCl)

L'inconvénient de la mesure *post-mortem* de pH est que l'électrolyte est analysé après être resté en contact avec la face opposée de l'échantillon pendant un certain temps. Il est donc impossible d'exclure une évolution chimique de l'électrolyte entre le moment de son émergence et son analyse. Pour lever ce doute, des tentatives de mesures *in situ* du pH de l'électrolyte en deçà de la pointe de joint de grain ont été réalisées. Pour cela, un morceau de papier pH a été scotché sur la face opposée d'une tôle d'alliage 2024 AIRBUS d'épaisseur 210 μm et a été observée au cours d'un essai de polarisation à -480 mV/ECS à l'aide d'une caméra (Figure IV- 29). Au bout de 1,3h, on observe un changement de couleur local du papier pH qui devient rose (Figure IV- 30). La zone colorée est moins importante que pour les mesures *post-mortem* car le volume d'électrolyte par unité de surface du papier pH est plus faible. Les mesures *in situ* révèlent donc une valeur de pH entre 0 et 1 pour l'électrolyte en deçà de la pointe de joint de grain et sont donc concordantes avec les mesures *post-mortem*.

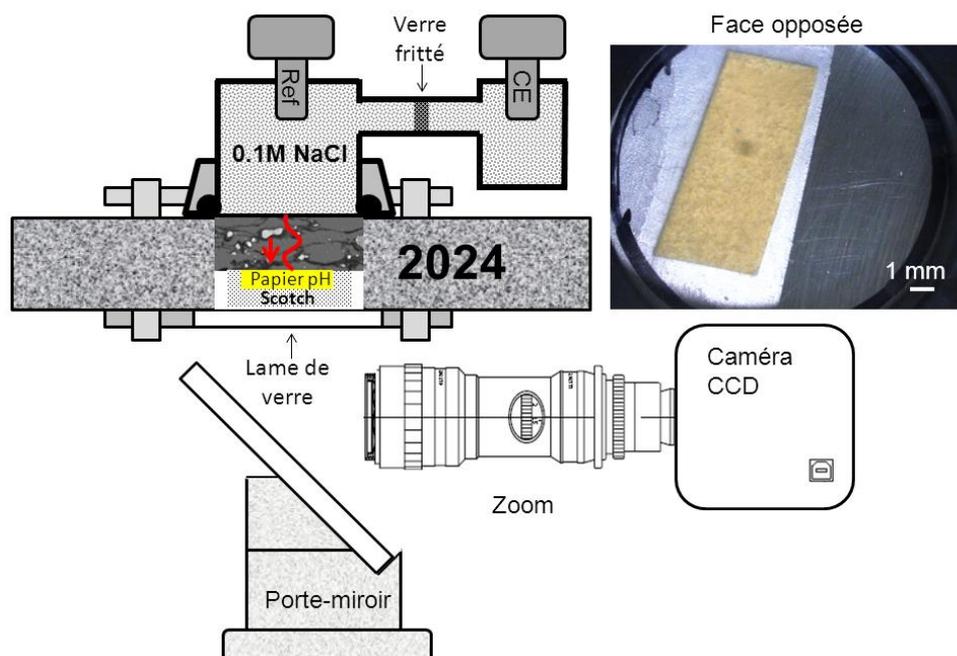


Figure IV- 29 : Illustration de la mesure *in situ* du pH de l'électrolyte en deçà de la pointe de joint de grain. Un morceau de papier pH est scotché sur la face opposée d'une tôle mince et permet de pomper l'électrolyte émergent. Le changement de couleur du papier est observé en temps réel avec une caméra

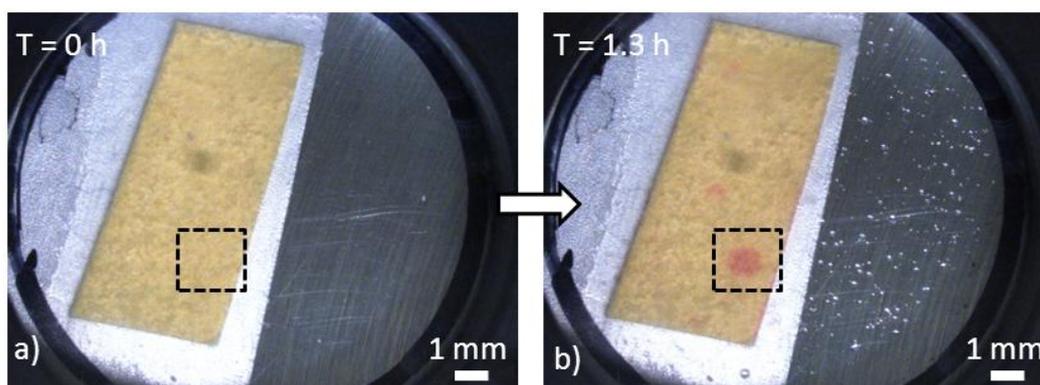


Figure IV- 30 : Images de la face opposée d'une tôle d'alliage 2024 AIRBUS d'épaisseur 210 μm à des temps de polarisation différents à $E = -480 \text{ mV/ECS}$ (0,1M NaCl), (a) Face opposée au temps initial, (b) Face opposée après 1,3h de polarisation, un changement de couleur est observée dans la zone encadrée, le papier pH est devenu rose

La méthode de mesure *in situ* a ensuite été utilisée pour étudier l'influence des conditions électrochimiques sur la valeur de pH de l'électrolyte en deçà de la pointe de joint de grain. Les Figure IV- 31 et Figure IV- 32 montrent les changements de couleur du papier pH pour un potentiel de -600 mV et à potentiel libre. On observe que la coloration est plus tardive que pour un potentiel de -480 mV, ce qui est cohérent avec les valeurs de vitesses de propagation plus faibles mesurées dans ces conditions (voir partie 2.2.1). Cependant, la coloration est la même, ce qui montre que la valeur du pH de l'électrolyte en deçà de la pointe de joint de grain est indépendante des conditions électrochimiques.

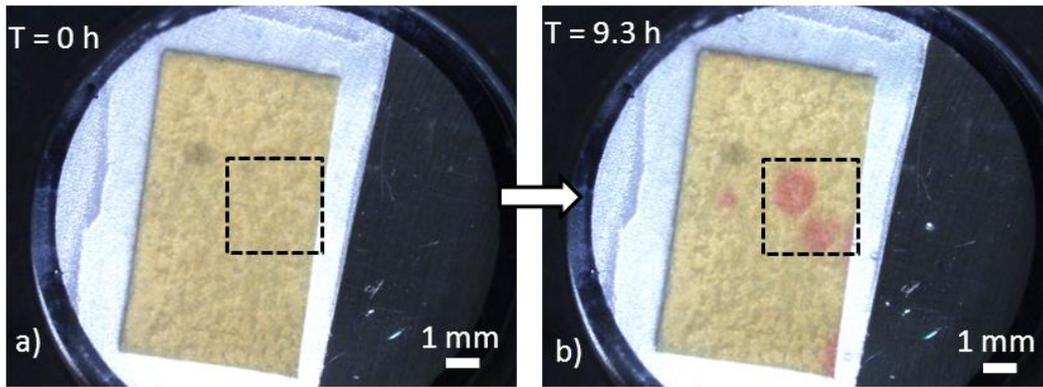


Figure IV- 31 : Images de la face opposée d'une tôle d'alliage 2024 AIRBUS d'épaisseur 210 μm à des temps de polarisation différents à $E = -600 \text{ mV/ECS}$ (0,1M NaCl), (a) Face opposée au temps initial, (b) Face opposée après 9,3h de polarisation, un changement de couleur est observé dans la zone encadrée, le papier pH est devenu rose

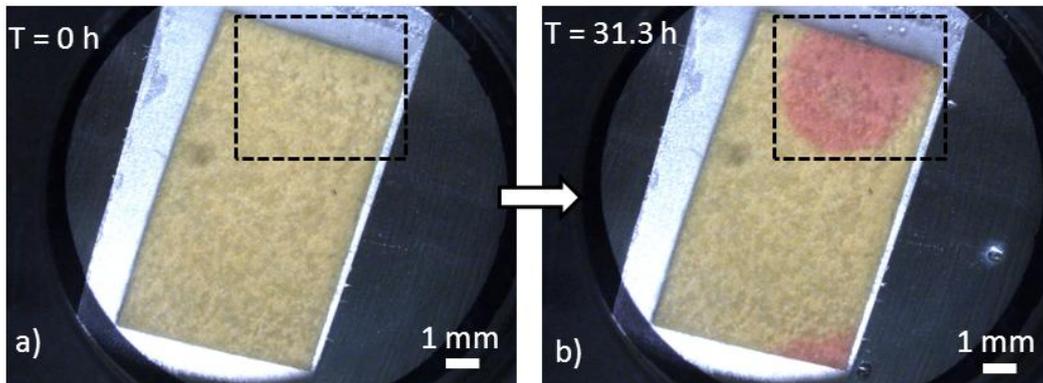


Figure IV- 32 : Images de la face opposée d'une tôle d'alliage 2024 AIRBUS d'épaisseur 210 μm pour différents temps d'exposition à potentiel libre (0,1M NaCl), (a) Face opposée au temps initial, (b) Face opposée après 31,3h d'exposition, un changement de couleur est observé dans la zone encadrée, le papier pH est devenu rose

Ces mesures ont montré que le pH de l'électrolyte en deçà de la pointe de joint de grain est compris entre 0 et 1 et que sa valeur est indépendante de la profondeur de la cavité intergranulaire et des conditions électrochimiques. Cette valeur est plus faible que les valeurs de pH rapportées dans la littérature pour des défauts de corrosion localisée. En effet, des valeurs de pH entre 2 et 4 ont été rapportées dans des fissures sur des alliages 7XXX soumis à une corrosion sous contrainte [100,104,120] et entre 3 et 4 dans des piqûres sur l'aluminium pur [64,121]. Cet écart pourrait s'expliquer en partie par des différences de géométrie entre ces défauts de corrosion. En effet, Peterson *et al.* [45] ont montré que les caractéristiques géométriques d'une fissure (« crack tip opening angle » et largeur) affectaient de manière significative le transport de matière des espèces chimiques. Il est fort probable que le confinement de l'électrolyte soit plus important dans une cavité intergranulaire qui a des dimensions plus restreintes qu'une piqûre ou une fissure, et que cela soit à l'origine de la valeur de pH plus faible de l'électrolyte. En effet la largeur de la cavité intergranulaire est proche de 100 nm (valeur approximative de la largeur de la PFZ) alors qu'une fissure de corrosion sous contrainte ou de fatigue est plus ouverte (au moins $> 1 \mu\text{m}$). C'est un point qui sera abordé par simulation numérique dans la partie 4 de ce chapitre.

3. Bilan sur la vitesse de propagation de la pointe de joint de grain

Dans la partie précédente, nous avons déterminé des lois de propagation de la pointe de joint de grain sur l'alliage 2024 AIRBUS. Ces lois viennent s'ajouter à celles déjà obtenues dans le chapitre III sur l'alliage 2024 ALUDIS et sur le fil d'aluminium pur censé représenter la PFZ.

Les lois de propagation déterminées pour les trois systèmes sont comparées Figure IV- 33. Elles ont été déterminées à un potentiel donné qui est précisé sur la figure. On remarque que les lois obtenues sur un système à un potentiel donné ne peuvent pas être généralisées à un autre système. En effet, comme nous avons vu dans le chapitre III, le fil d'aluminium se dissout plus rapidement que la pointe de joint de grain ne se propage au sein de l'alliage 2024 ALUDIS à un potentiel de -600 mV/ECS. De plus, la pointe de joint de grain se propage plus rapidement au sein de l'alliage 2024 ALUDIS à -600 mV que dans l'alliage 2024 AIRBUS à un potentiel de -560 mV. Ce résultat est étonnant au premier abord, car s'agissant du même phénomène, on pourrait s'attendre à ce que les lois de propagation soient communes aux deux systèmes.

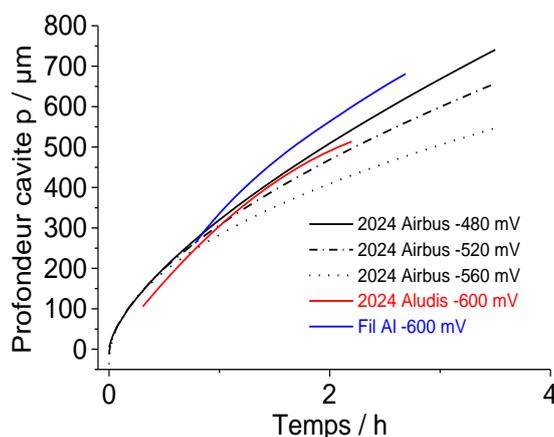


Figure IV- 33 : Lois de propagation déterminées pour trois systèmes différents : fil d'aluminium pur (bleu) et pointes de joint de grain sur l'alliage 2024 AIRBUS (noir) et sur l'alliage 2024 ALUDIS (rouge). Ces lois de propagation ont été déterminées à un potentiel donné qui est précisé sur la figure

Dans un deuxième temps, nous avons considéré les potentiels non plus comme absolus mais comme relatifs aux potentiels de rupture des systèmes. Les potentiels de rupture des trois systèmes auxquels nous nous intéressons sont différents (Figure IV- 34(a)) : -700 mV pour l'aluminium, -650 mV pour l'alliage 2024 ALUDIS et -580 mV pour l'alliage 2024 AIRBUS dans une solution 0,1M NaCl. Donc nous avons considéré qu'un potentiel absolu de -600 mV correspond à $100 \text{ mV}/E_{rup}$ pour le fil d'aluminium et à $+50 \text{ mV}/E_{rup}$ pour l'alliage 2024 ALUDIS.

En considérant des potentiels relatifs, on observe que les lois de propagation se généralisent aux autres systèmes (Figure IV- 34(b), la figure est la même que la Figure IV- 33, seule la légende est modifiée).

En effet, la vitesse de dissolution du fil d'aluminium pur à $100 \text{ mV}/E_{rup}$ est proche de la vitesse de propagation des pointes de joint de grain sur l'alliage 2024 AIRBUS à $100 \text{ mV}/E_{rup}$. Ce résultat confirme les similitudes déjà évoquées dans le chapitre III entre un chemin de propagation de corrosion intergranulaire et un fil d'aluminium pur.

De plus, les pointes de joint de grain sur l'alliage 2024 ALUDIS à un potentiel de $50 \text{ mV}/E_{rup}$ se propagent à la même vitesse que sur l'alliage 2024 AIRBUS à $60 \text{ mV}/E_{rup}$. Ce résultat laisse penser que ces lois de propagation sont communes à l'ensemble des alliages 2024-T3.

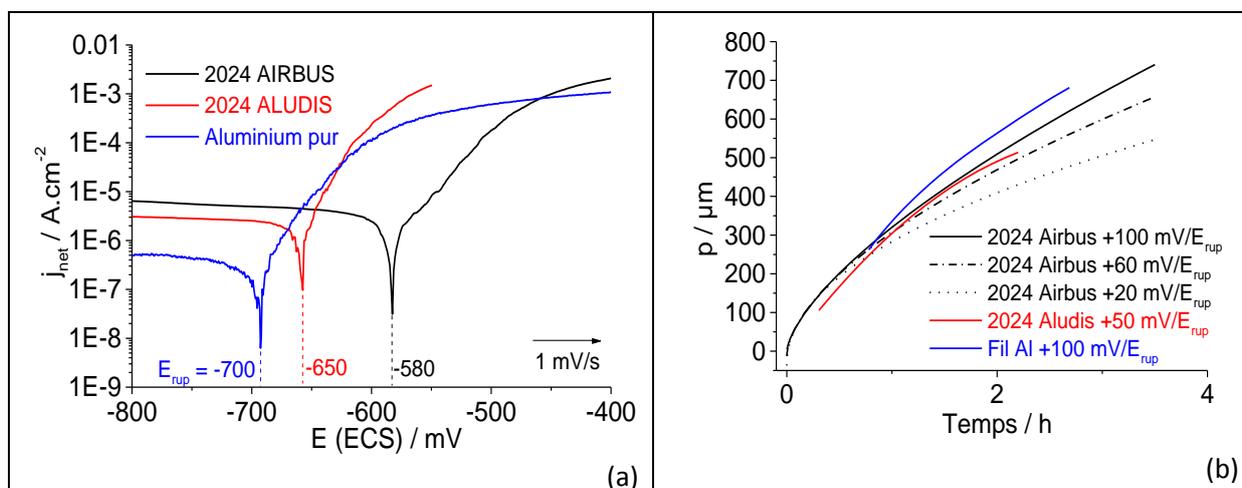


Figure IV- 34 : (a) Courbes de polarisation tracées sur l'aluminium pur, l'alliage 2024 ALUDIS et l'alliage 2024 AIRBUS dans une solution 0,1M NaCl (1 mV/s). Les potentiels de rupture des trois systèmes sont différents : -700 mV pour l'aluminium pur, -650 mV pour l'alliage 2024 ALUDIS et -580 mV pour l'alliage 2024 AIRBUS, (b) Lois de propagation obtenues sur les trois systèmes pour des potentiels relatifs à leur potentiel de rupture

Il reste cependant difficile de donner un sens à la notion de « potentiel relatif », en particulier parce que l'on ne connaît pas la signification physique du potentiel de rupture sur l'alliage 2024.

4. Modélisation numérique de la phase de propagation à l'échelle du joint de grain

Dans cette partie, nous avons tenté de modéliser de façon mécanistique les processus au sein de la cavité intergranulaire, en faisant l'hypothèse que la conservation de la masse de toute espèce chimique reste assurée par les trois processus de transport (migration, diffusion et convection) mis en jeu dans tout l'électrolyte (milieu dilué) à l'échelle du volume concerné dans la cavité intergranulaire. C'est ce qu'exprime l'équation de Nernst-Planck (N-P) qui est à la base des modèles dits de « transport et réaction ».

La question de la validité de cette équation à une échelle submicronique a le plus souvent été posée vis-à-vis des applications des ultramicroélectrodes (UME) comme capteurs ou lorsqu'elles sont mises en place dans des microréacteurs (microfluidique) que ce soit dans les domaines de la chimie ou de la biologie. De même dans le contexte des milieux poreux, par exemple des membranes, des approches expérimentales et/ou théoriques ont été menées à propos de la sélectivité des ions [47], de la condensation capillaire [48], des recouvrements des doubles couches [49]. Toutes ces études confirment la singularité du transport ionique et de la réactivité électrochimique à ces échelles. Cependant, d'autres auteurs [53] ont appliqué l'équation de N-P pour des simulations dans des pores de 50 nm de diamètre en considérant qu'elles puissent donner des résultats homothétiques quelle que soit l'échelle considérée. C'est l'hypothèse que nous avons également faite.

Les deux modèles que nous avons développés reposent sur des modèles de « transport et réaction » mais se distinguent par la définition des réactions électrochimiques interfaciales (conditions aux limites).

Dans le premier modèle, que nous appellerons « transport réactif et flux », nous avons choisi d'imposer au niveau de la pointe de joint de grain un flux en ions Al^{3+} déterminé à partir des lois de propagation expérimentales (mesures OTFP en régime potentiostatique) dans le but de prédire l'évolution chimique de l'électrolyte dans la cavité intergranulaire. Cette approche nous paraît intéressante car elle utilise des conditions aux limites « réalistes » contrairement aux modèles mécanistes décrits dans la littérature qui se basent sur des valeurs arbitraires [53]. Les données de sortie de ce modèle sont les concentrations des espèces et donc par conséquent le pH de la solution. La mesure expérimentale du pH de l'électrolyte en deçà de la pointe de joint de grain (partie 2.3) constituera l'expérience de validation du modèle.

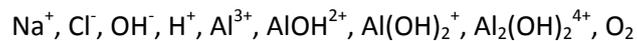
Un deuxième modèle, que nous appellerons « transport réactif et cinétique », a été développé dans le but de simuler la propagation de la pointe de joint de grain à potentiel libre. Dans ce modèle, nous avons choisi d'imposer des cinétiques de type Butler-Volmer en tant que conditions aux limites sur les sites anodique et cathodique. L'objectif de cette démarche est de pouvoir exploiter les potentiels et courants de couplage (on ne dispose pas de ces données lorsque l'on impose un flux) en plus des concentrations des espèces, de façon à pouvoir étudier plusieurs configurations pour la localisation des cathodes. Pour valider ce modèle, nous nous baserons d'une part sur les mesures expérimentales de pH de l'électrolyte en deçà de la pointe de joint de grain et d'autre part sur les mesures de temps de perforation pour différentes conditions d'exposition (goutte et immersion).

4.1. Description des modèles numériques

Les variables et équation d'état sont communes aux deux modèles numériques. Elles sont présentées dans la partie suivante.

4.1.1. Variables et équation d'état

Dans l'écriture des modèles numériques, on considère dix variables indépendantes, le potentiel électrique ϕ de la solution et neuf concentrations associées aux espèces chimiques :



Toutes les concentrations de ces espèces doivent vérifier une loi de conservation de la matière, la relation de Nernst-Planck :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla \cdot \left(-D_i \nabla C_i - z_i \frac{D_i}{RT} F C_i \nabla \phi \right) = R_i \quad (IV.3)$$

Avec D_i , C_i , z_i , R_i qui représentent respectivement le coefficient de diffusion, la concentration, la charge et le terme de production/consommation de l'espèce chimique i . Les valeurs des constantes de diffusion utilisées dans cette étude sont données dans le Tableau IV- 4.

CHAPITRE IV : Mesure expérimentale de la vitesse de propagation de la pointe de joint de grain et modélisation numérique de la phase de propagation à l'échelle du joint de grain

Espèces	D (10 ⁻⁹ m ² /s)	Références
Na ⁺	1,3	[122]
Cl ⁻	2	[122]
OH ⁻	5,3	[122]
H ⁺	9,3	[122]
Al ³⁺	0,541	[122]
AlOH ²⁺	0,541	[122]
Al(OH) ₂ ⁺	0,541	[122]
Al ₂ (OH) ₂ ⁴⁺	0,541	[122]
O ₂	2,4	[122]

Tableau IV- 4 : Valeurs des constantes de diffusion utilisées dans les modèles numériques

Dans ce système, il y a donc neuf équations et dix inconnues. La condition d'électroneutralité nous donne l'équation manquante pour le résoudre :

$$\sum_i z_i C_i = 0 \quad (IV.4)$$

Quatre réactions chimiques homogènes ont été introduites dans le modèle, elles sont présentées dans le Tableau IV- 5 avec leurs constantes cinétiques respectives.

Réactions	Constantes		
	Aller k _f	Retour k _b	K
$H_2O \xrightleftharpoons[k_{1b}]{k_{1f}} H^+ + OH^- (1)$	10 ³ mol.m ⁻³ .s ⁻¹	10 ¹¹ m ³ .mol ⁻¹ .s ⁻¹	10 ⁸ mol ² .m ⁻⁶
$Al^{3+} + H_2O \xrightleftharpoons[k_{2b}]{k_{2f}} AlOH^{2+} + H^+ (2)$	4,2.10 ⁴ s ⁻¹	4,4.10 ⁶ m ³ .mol ⁻¹ .s ⁻¹	9,5.10 ⁻³ mol.m ⁻³
$AlOH^{2+} + H_2O \xrightleftharpoons[k_{3b}]{k_{3f}} Al(OH)_2^+ + H^+ (3)$	4,2.10 ⁴ s ⁻¹	3,6.10 ⁶ m ³ .mol ⁻¹ .s ⁻¹	1,2.10 ⁻² mol.m ⁻³
$2Al^{3+} + 2H_2O \xrightleftharpoons[k_{4b}]{k_{4f}} Al_2(OH)_2^{4+} + 2H^+ (4)$	10 ⁵ m ³ .mol ⁻¹ .s ⁻¹	100 m ⁶ .mol ⁻² .s ⁻¹	10 ³ mol.m ⁻³

Tableau IV- 5 : Constantes cinétiques des réactions chimiques homogènes utilisées dans les modèles numériques [53,123]

Pour une réaction chimique j :



La vitesse de réaction s'écrit :

$$R_j = k_{jf} \sum_b A_b^{\nu_{A_b}} - k_{jb} \sum_b B_b^{\nu_{B_b}} \quad (IV.6)$$

avec ν_{A_b} et ν_{B_b} représentant les coefficients stoechiométriques de chaque réactif A_b et produit B_b de la réaction chimique j.

A partir des vitesses de réaction, on peut calculer le terme de production/consommation associé à chaque espèce chimique i :

$$R_i = \sum_j \nu_{ij} R_j \quad (IV.7)$$

Avec v_{ij} qui représente le coefficient stoechiométrique de l'espèce i dans la réaction chimique j . Les termes de production/consommation de chaque espèce sont présentés dans le Tableau IV- 6.

Espèces	R / mol.m ⁻³ .s ⁻¹
Na ⁺	0
Cl ⁻	0
OH ⁻	R ₁
H ⁺	R ₁ + R ₂ + R ₃ + 2R ₄
Al ³⁺	-R ₂ - 2R ₄
AlOH ²⁺	R ₂ - R ₃
Al(OH) ₂ ⁺	R ₃
Al ₂ (OH) ₂ ⁴⁺	R ₄
O ₂	0

Tableau IV- 6 : Termes de production/consommation pour chaque espèce chimique dans les modèles numériques. Les numéros en indice correspondent aux numéros des réactions chimiques homogènes (Tableau IV- 5)

4.1.2. Modèle « transport réactif et flux »

Le modèle « transport réactif et flux » a été développé pour simuler l'évolution chimique de l'électrolyte dans la cavité intergranulaire en régime potentiostatique. La géométrie ainsi que les conditions aux limites et initiales que nous avons utilisées sont précisées dans les parties suivantes.

4.1.2.1. Géométrie

L'hypothèse qui est généralement faite pour modéliser la corrosion intergranulaire est d'assimiler la cavité intergranulaire à un pore [53]. Dans cette étude, nous ferons la même hypothèse en utilisant une géométrie 2D axisymétrique (Figure IV- 35). On considère que la largeur de la cavité intergranulaire est égale à 100 nm (valeur approximative de la largeur de la PFZ). Un maillage adaptatif a été utilisé avec des tailles d'éléments plus fines dans la cavité intergranulaire, zone dans laquelle des gradients de concentration plus importants sont attendus.

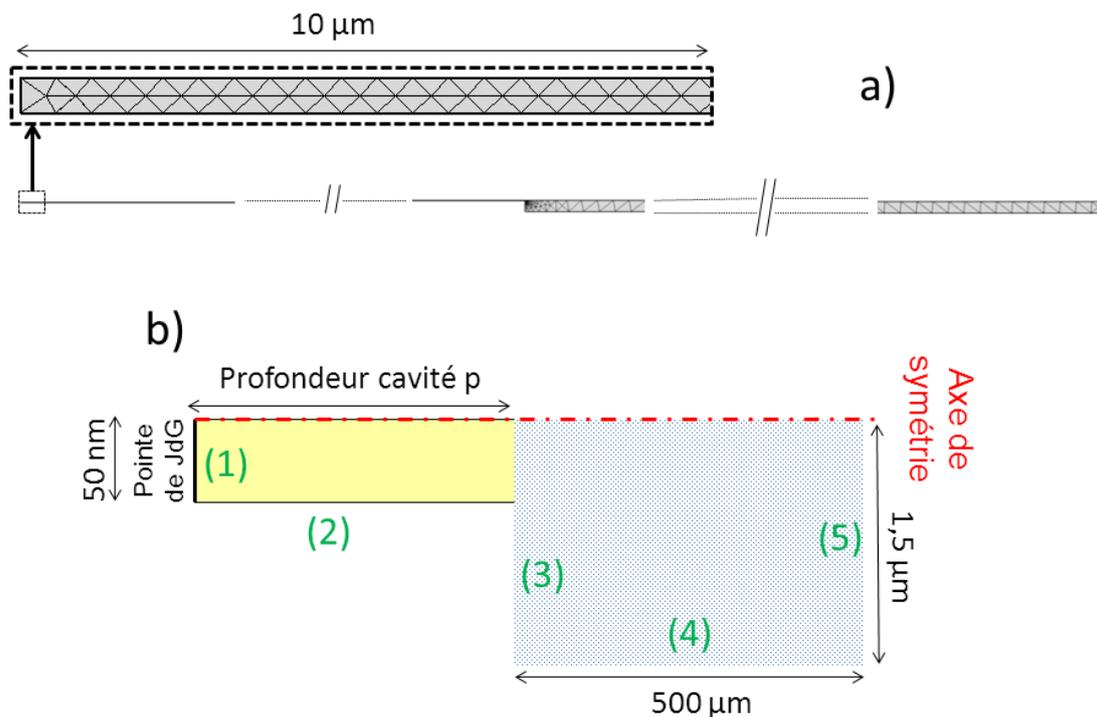


Figure IV- 35 : Modélisation de la corrosion intergranulaire par une géométrie 2D axisymétrique, (a) Maillage adaptatif, un zoom sur la cavité intergranulaire montre le maillage affiné dans cette zone, (b) Représentation schématique de la géométrie figure (a) (pas à l'échelle)

4.1.2.2. Conditions aux limites

Dans ce modèle, nous avons choisi d'imposer un flux au niveau de la pointe du joint de grain (frontière 1 sur la Figure IV- 35) en se basant sur les mesures expérimentales réalisées avec la méthode OTFP. Les lois de propagation expérimentales permettent de calculer des valeurs de densité de courant et de flux sur la pointe de joint de grain. Ce calcul nécessite tout de même de connaître la composition de la PFZ (phase qui se dissout), on considérera dans cette étude qu'elle peut être assimilée à de l'aluminium pur.

A potentiel imposé, nous avons vu dans la partie 2.2.1 que la loi de propagation de la pointe de joint de grain peut être décrite de façon réaliste par une fonction puissance :

$$p = at^n \tag{IV.8}$$

Avec les valeurs des constantes « a » et « n » qui dépendent du potentiel (Tableau IV- 7). La dérivée de cette loi correspond à la vitesse instantanée qui peut être exprimée en fonction de la profondeur de la cavité intergranulaire :

$$v_{inst} = an \left(\frac{p}{a} \right)^{\frac{n-1}{n}} \tag{IV.9}$$

La loi de Faraday permet de calculer la densité de courant associée à cette vitesse (en supposant que la valence de dissolution de l'aluminium est égale à 3) :

$$j_{pointe} = \frac{3F \rho_{Al}}{M_{Al}} v_{inst} \tag{IV.10}$$

Avec ρ_{Al} et M_{Al} qui correspondent respectivement à la masse volumique et à la masse molaire de l'aluminium.

Le flux molaire en ions aluminium Al^{3+} est directement déduit de cette densité de courant :

$$N_{Al^{3+}} = \frac{j_{pointe}}{3F} \tag{IV.11}$$

La densité de courant j_{pointe} et le flux molaire en ions aluminium $N_{Al^{3+}}$ ont donc été imposés au niveau de la pointe du joint de grain.

Potentiel	Loi de propagation expérimentale
-480 mV	$p = 320t^{0.67}$
-520 mV	$p = 320t^{0.59}$
-560 mV	$p = 320t^{0.48}$
-600 mV	$p = 100t^{0.37}$

Tableau IV- 7 : Lois de propagation expérimentales de la pointe de joint de grain mesurées sur l'alliage 2024 AIRBUS avec la méthode OTFP

Nous avons vu dans le chapitre III que la réaction de réduction des protons H^+ et la réaction anodique se produisent simultanément en fond de cavité sur le fil d'aluminium (censé représenter la pointe de joint de grain). De façon rigoureuse, on devrait donc considérer un flux de consommation en ions H^+ au niveau de la pointe de joint de grain. Cependant, le ratio Q_{H_2}/Q_{Al} a été estimé à 8% et des simulations avec cette valeur ont montré que la réduction du proton avait une influence négligeable sur la variation du pH de l'électrolyte dans la cavité intergranulaire. Par conséquent, la réduction du proton n'est pas prise en compte dans ce modèle.

La frontière 5 sur la Figure IV- 35 correspond à la limite de la couche de diffusion, les concentrations des espèces sont considérées comme constantes au-delà de cette zone. Cette limite a été fixée à une distance de 500 μm de la surface conformément aux valeurs rapportées dans la littérature pour des conditions de convection naturelle [124,125]. Les concentrations des espèces imposées sur cette frontière correspondent à la solution utilisée lors de nos expériences, c'est-à-dire une solution concentrée à 0,1M en NaCl avec un pH neutre (Tableau IV- 8). La concentration en dioxygène correspond à la solubilité maximale du dioxygène dans l'eau [126]. Le potentiel électrique ϕ de la solution est fixé à 0 sur cette frontière pour créer une contre-électrode virtuelle qui permet le passage de courant.

Espèces	Concentration / mol.L ⁻¹
Na ⁺	0,1
Cl ⁻	0,1
OH ⁻	10 ⁻⁷
H ⁺	10 ⁻⁷
Al ³⁺	0
AlOH ²⁺	0
Al(OH) ₂ ⁺	0
Al ₂ (OH) ₂ ⁴⁺	0
O ₂	2,66.10 ⁻⁴

Tableau IV- 8 : Concentrations imposées sur la limite de la couche de diffusion pour le modèle « transport réactif et flux »

Les parois interne (frontière 2) et externe (frontière 3) du grain ainsi que la frontière 4 qui délimite le domaine de résolution de l'équation IV.3 sont considérées comme inertes chimiquement et électriquement. Des conditions d'isolation du courant et de flux nul sont donc imposées.

4.1.2.3. Conditions initiales

Les concentrations initiales des espèces chimiques dans le domaine correspondent à la solution utilisée dans nos expériences (Tableau IV- 8).

4.1.3. Modèle « transport réactif et cinétique »

Le modèle « transport réactif et cinétique » a été développé pour simuler la propagation de la pointe de joint de grain à potentiel libre. La géométrie ainsi que les conditions aux limites et initiales que nous avons utilisées sont présentées dans les parties suivantes.

4.1.3.1. Géométrie

La géométrie du modèle « transport réactif et cinétique » est quasi-similaire à celle utilisée dans le modèle « transport réactif et flux » (Figure IV- 35). La seule différence est que l'on introduit ici une cathode dans le domaine. En effet, contrairement à des conditions de potentiel imposé, la somme

algébrique du courant anodique i_{pointe} et du courant cathodique i_{cath} sur l'échantillon est nulle à potentiel libre :

$$i_{\text{pointe}} + i_{\text{cath}} = 0 \quad (\text{IV.12})$$

Plusieurs études dans la littérature mentionnent la présence de particules cathodiques dans la cavité intergranulaire qui pilotent la propagation de la pointe de joint de grain à potentiel libre [20,38]. Cependant, cette possibilité reste à l'état d'hypothèse et n'a pas encore été prouvée aujourd'hui. Dans notre modèle, nous avons donc décidé de tester deux configurations différentes pour la localisation des cathodes, la configuration « cathode out » dans laquelle la cathode est située à l'extérieur de la cavité intergranulaire et la configuration « cathode in » dans laquelle la cathode se situe au sein de la cavité intergranulaire (Figure IV- 36). Les dimensions des cathodes ont été choisies de façon à avoir une même surface réactive de $6,3 \mu\text{m}^2$ dans les deux configurations. Cette valeur est du même ordre de grandeur que la surface des particules intermétalliques grossières qui sont présentes à la surface d'un alliage 2024 [13]. Cela représente un rapport de surface entre la cathode et l'anode environ égal à 800. Le centre de la cathode se situe à la moitié de la profondeur de la cavité intergranulaire dans la configuration « cathode in » et à une distance de $1 \mu\text{m}$ de la bouche de la cavité dans la configuration cathode « out ».

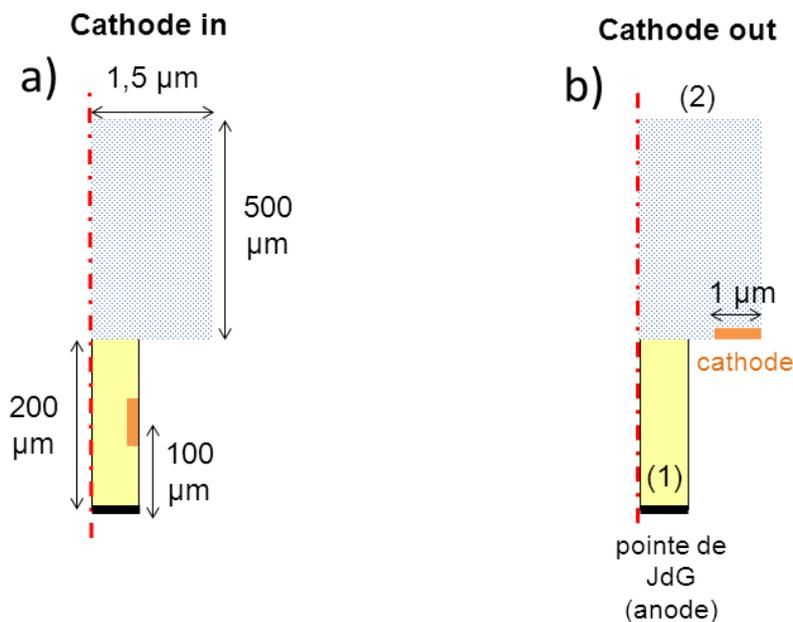


Figure IV- 36 : Deux configurations différentes sont envisagées pour la localisation des cathodes à potentiel libre, (a) « cathode in » : les réactions cathodiques se produisent au sein de la cavité intergranulaire, (b) « cathode out » : les réactions cathodiques ont lieu à l'extérieur de la cavité intergranulaire

4.1.3.2. Conditions aux limites

Dans le modèle « transport réactif et cinétique », nous avons choisi d'imposer des cinétiques de type Butler Volmer en tant que conditions aux limites sur les sites anodique et cathodique.

Trois réactions électrochimiques irréversibles ont été considérées, la dissolution de l'aluminium au niveau de la pointe du joint de grain (frontière 1 sur la Figure IV- 36) et la réduction du proton et du dioxygène sur la cathode :



Les relations de Butler-Volmer que nous avons utilisées pour calculer les densités de courant associées à ces réactions électrochimiques sont les suivantes :

$$j_{pointe} = i_{0Al} \exp\left(\frac{V_m - \phi - E_{Al}^0}{b_{Al}}\right) \quad (IV.16)$$

$$j_{O_2} = -4Fk_{O_2}C_{O_2} \exp\left(-\frac{V_m - \phi - E_{O_2}^0}{b_{O_2}}\right) \quad (IV.17)$$

$$j_{H_2O} = -2Fk_{H_2O} \exp\left(-\frac{V_m - \phi - E_{H_2O}^0}{b_{H_2O}}\right) \quad (IV.18)$$

Avec i_{0Al} la densité de courant d'échange de l'aluminium, k_{O_2} et k_{H_2O} les constantes de vitesses interfaciales, E_{Al}^0 , $E_{O_2}^0$ et $E_{H_2O}^0$ les potentiels standards et b_{Al} , b_{O_2} et b_{H_2O} les paramètres de Tafel. Les valeurs de ces constantes sont données dans le Tableau IV- 9. C_{O_2} représente la concentration en dioxygène à l'interface cathode/électrolyte calculée dans le modèle. Les coefficients pour la loi de dissolution de l'aluminium ont été choisis en ajustant une courbe de polarisation de l'aluminium réalisée dans une solution concentrée à 0,1M en NaCl à pH neutre [56]. Cette loi est probablement différente de la loi de dissolution de la PFZ, mais il convient de rappeler que ce modèle n'a pas pour objectif de prédire la vitesse de propagation de la pointe de joint de grain à potentiel libre mais plutôt d'aboutir à une description phénoménologique plus précise de la CIG en étudiant plusieurs configurations pour la localisation des cathodes.

Les coefficients de la réduction du dioxygène sont des données de la littérature pour une électrode de fer pur [127], on suppose que cette loi est valable pour les particules grossières intermétalliques au cuivre. Pour finir, les coefficients de la réduction du proton ont été obtenus en ajustant une courbe de polarisation tracée sur du cuivre dans une solution concentrée à 0,1M en NaCl à pH neutre [56].

Dans les relations de Butler Volmer, $V_m - \phi$ est le potentiel de l'électrode, c'est-à-dire la différence entre le potentiel du métal V_m et le potentiel électrique ϕ de la solution. Les valeurs des potentiels métalliques de la cathode et de l'anode sont supposées identiques et fixées à 0 V/ECS.

Constante	Valeur	Référence
i_{Al}^0	0,1 A/m ²	[56]
E_{Al}^0	-1,38 V(ECS)	[56]
b_{Al}	0,095 V	[56]
k_{O_2}	10 ⁻⁵ m/s	[127]
$E_{O_2}^0$	0,16 V(ECS)	[127]
k_{H_2O}	10 ⁻⁶ m/s	[56]
$E_{H_2O}^0$	-1 V(ECS)	[56]
b_{H_2O}	0,1 V	[56]

Tableau IV- 9 : Valeurs des constantes utilisées pour décrire les cinétiques des réactions électrochimiques dans le modèle « transport réactif et cinétique »

Le flux molaire en ions Al³⁺ au niveau de la pointe du joint de grain est calculé en utilisant les formules IV.11 et IV.16, et les flux molaires en ions OH⁻ et O₂ à la surface de la cathode sont déterminés à partir des densités de courant de réduction :

$$N_{O_2} = \frac{j_{O_2}}{4F} \quad (IV.19)$$

$$N_{H^+} = \frac{j_{O_2} + j_{H_2O}}{F} \quad (IV.20)$$

Des ions Al³⁺ sont donc produits à l'interface pointe de joint de grain/électrolyte, et des ions H⁺ et des molécules O₂ sont consommés à l'interface cathode/électrolyte (Figure IV- 37).

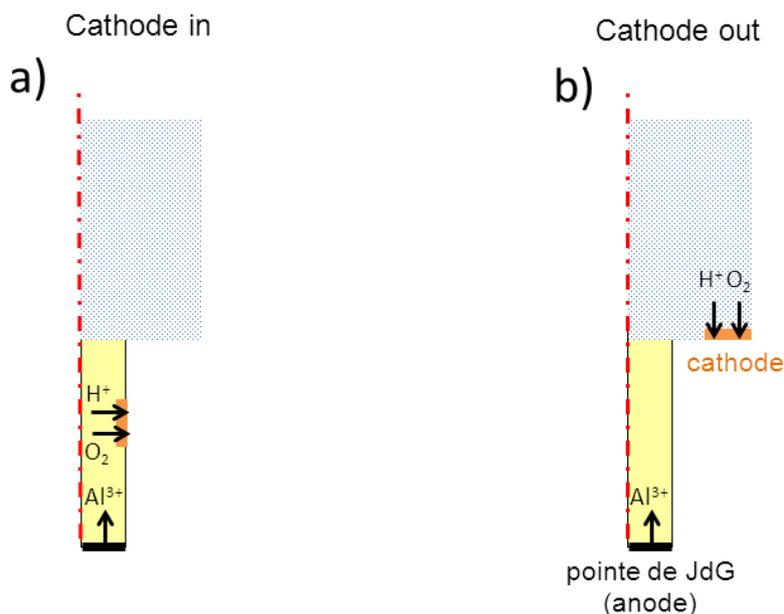


Figure IV- 37 : Flux molaires aux interfaces pour les deux configurations différentes : (a) « cathode in », (b) « cathode out »

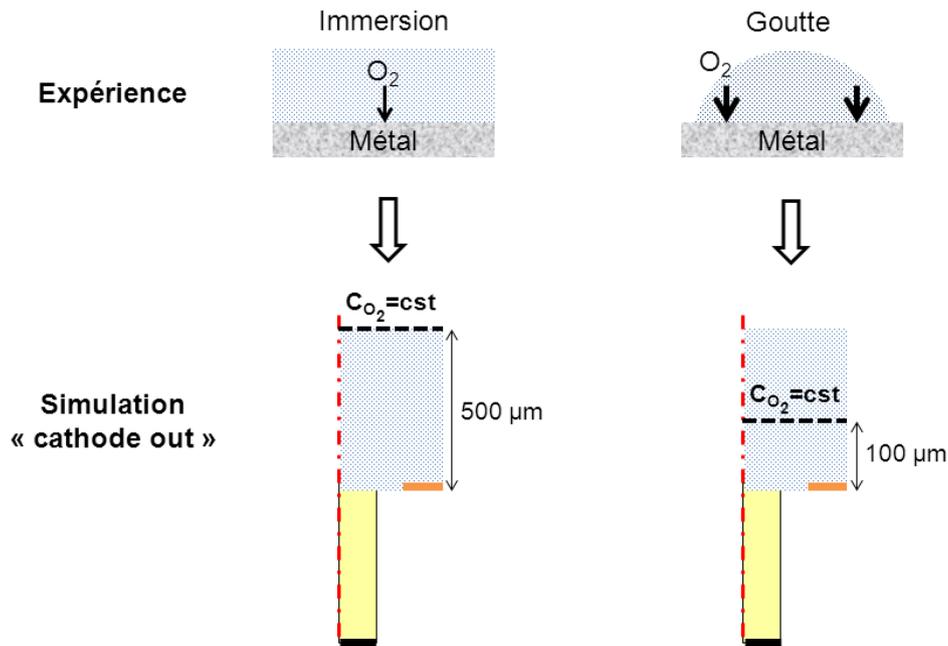


Figure IV- 38 : Simulation de différentes conditions d'exposition (immersion et goutte) en configuration « cathode out », une couche de diffusion d'épaisseur plus faible est choisie pour simuler le transport plus efficace du dioxygène vers la surface dans une goutte. Nous avons procédé de la même façon pour la configuration « cathode in »

A potentiel libre, nous avons réalisé des essais OTFP pour deux conditions d'exposition différentes, en immersion et dans une goutte de diamètre 3 mm. Pour simuler les conditions d'immersion, on considère une couche de diffusion d'épaisseur 500 µm. Des concentrations constantes (Tableau IV- 8) sont donc imposées pour les espèces chimiques au niveau de la frontière 2 de la Figure IV- 36. La même démarche est adoptée dans le cas d'une goutte sauf pour le dioxygène. En effet, l'aération est plus importante dans une goutte et donc le transport du dioxygène vers la surface est plus efficace [31]. Pour tenir compte de ce phénomène, la couche de diffusion pour le dioxygène a été diminuée à 100 µm (Figure IV- 38).

Des conditions d'isolation du courant et de flux nul sont imposées sur les autres frontières.

4.1.3.3. Conditions initiales

Les concentrations initiales des espèces chimiques dans le domaine sont les mêmes que pour le modèle « transport réactif et flux » et correspondent à la solution utilisée dans nos expériences (Tableau IV- 8).

4.2. Evolution chimique de l'électrolyte dans la cavité intergranulaire en régime potentiostatique

Nous avons étudié l'évolution chimique de l'électrolyte au sein de la cavité intergranulaire en régime potentiostatique avec le modèle « transport réactif et flux » qui se base sur les lois de propagation expérimentales.

Dans un premier temps, nous avons réalisé une étude temporelle de façon à déterminer si on peut considérer les concentrations des espèces chimiques à l'état stationnaire vis-à-vis de la pointe de joint de grain qui se propage.

Ensuite, nous avons étudié l'influence du potentiel et de la profondeur de la cavité intergranulaire sur l'évolution chimique de l'électrolyte au sein de la cavité en réalisant une étude paramétrique.

4.2.1. Etude de la stationnarité des concentrations des espèces chimiques vis-à-vis de la pointe de joint de grain qui se propage

Une étude temporelle a été réalisée avec le modèle « transport réactif et flux » pour un potentiel de -480 mV/ECS (soit un flux imposé calculé à partir de la loi de propagation à ce potentiel) et une profondeur de cavité intergranulaire fixe de 200 μm .

La Figure IV- 39 montre les profils de pH et de concentration des espèces dans la cavité intergranulaire à différents temps. Les résultats obtenus lors d'une résolution stationnaire du modèle sont également représentés. Un régime stationnaire se met en place très rapidement car les concentrations des espèces n'évoluent plus après 1 minute. Pendant cet intervalle de temps, la variation de la profondeur de la cavité intergranulaire est négligeable car elle est inférieure à 5 μm d'après les lois de propagation expérimentales. Il est donc pertinent de considérer un état stationnaire pour les concentrations des espèces chimiques vis-à-vis de la pointe de joint de grain qui se propage. Les résultats des études paramétriques sur la profondeur de la cavité intergranulaire et sur le potentiel ont également révélé une évolution très rapide vers un régime stationnaire. Par conséquent, l'influence des paramètres sera discutée à partir des résultats d'études stationnaires.

Les résultats montrent que les composés d'aluminium prépondérants dans la cavité intergranulaire sont les espèces Al^{3+} , AlOH^{2+} et $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ contrairement à l'espèce AlOH_2^+ qui est présente en très faible quantité. Un électrolyte agressif se développe dans la cavité intergranulaire avec une valeur de pH très faible et une concentration en ions chlorures élevée. La forte concentration en ions chlorures de l'électrolyte dans des défauts de corrosion localisée a été rapportée dans de nombreuses études sur l'aluminium, en particulier dans le cas des piqûres [82]. Le pH calculé de l'électrolyte dans la cavité intergranulaire tend vers 1. Cette valeur est cohérente avec la mesure expérimentale du pH par ressuage sur une tôle d'épaisseur identique à la profondeur de la cavité intergranulaire simulée (voir partie 2.3).

Par la suite, nous avons réalisé des études paramétriques pour étudier l'influence du potentiel et de la profondeur de la cavité sur l'évolution chimique de l'électrolyte au sein de la cavité intergranulaire.

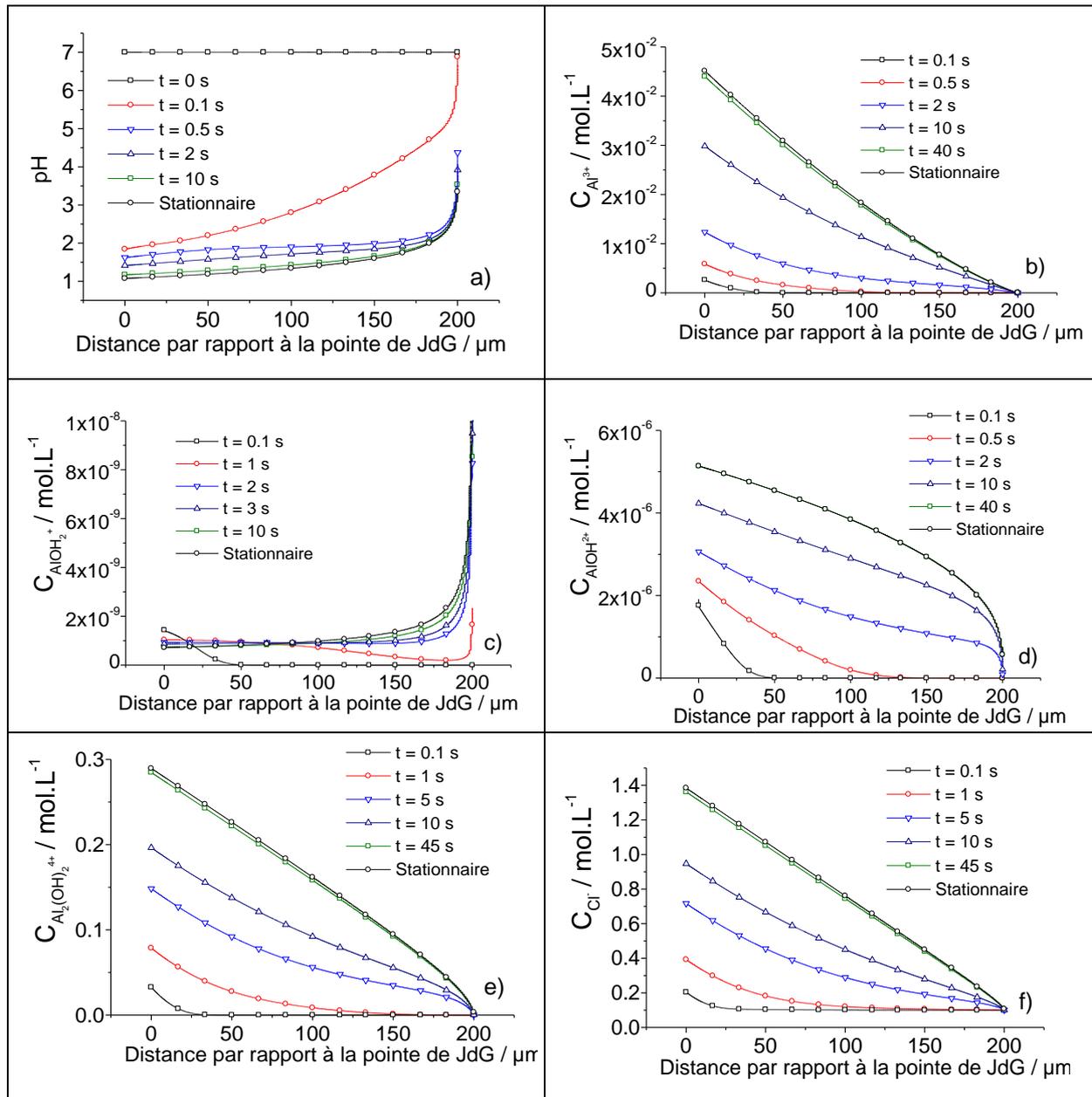


Figure IV- 39 : Evolution du pH et de la concentration des espèces chimiques dans la cavité intergranulaire en fonction du temps ($E = -480$ mV/ECS et profondeur de cavité intergranulaire = $200 \mu\text{m}$) : (a) pH, (b)-(f) Concentration en ions Al^{3+} (b), AlOH_2^+ (c), AlOH_2^{2+} (d), $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ (e), Cl^- (f)

4.2.2. Influence du potentiel et de la profondeur de la cavité intergranulaire sur le pH de l'électrolyte en deçà de la pointe de joint de grain

Nous avons tout d'abord étudié l'influence du potentiel sur les concentrations des espèces chimiques au sein d'une cavité intergranulaire de profondeur $200 \mu\text{m}$. Les résultats d'études stationnaires réalisées à -600 mV et -480 mV sont présentés sur la Figure IV- 40. Le flux molaire en ions Al^{3+} imposé sur la pointe de joint de grain est plus faible à un potentiel de -600 mV car elle se dissout moins rapidement. Cela se traduit par une concentration en composés d'aluminium moins importante dans la cavité intergranulaire. La concentration en ions chlorures de l'électrolyte est également beaucoup plus faible à -600 mV qu'à un potentiel de -480 mV.

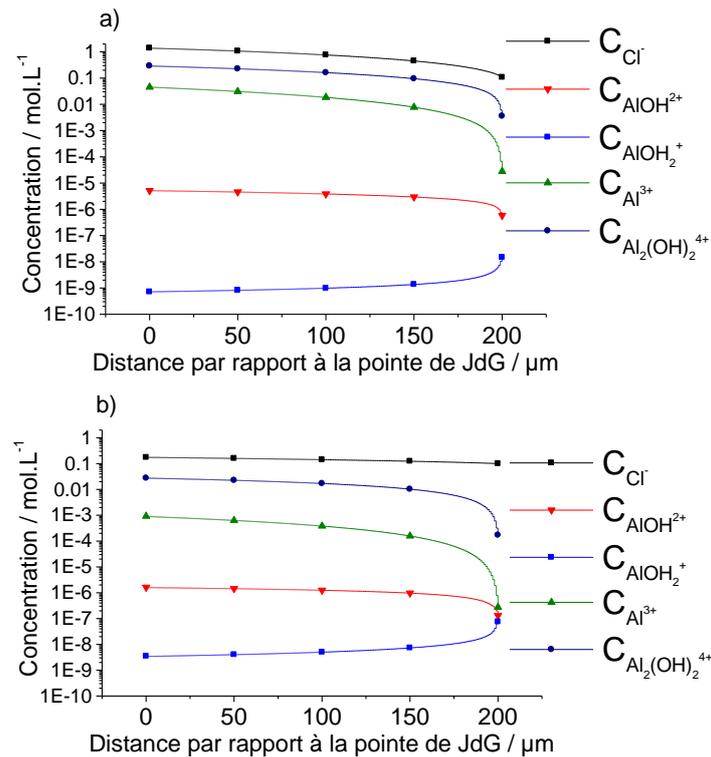


Figure IV- 40 : Concentration des espèces chimiques dans une cavité intergranulaire de profondeur 200 µm à différents potentiels : (a) -480 mV/ECS, (b) -600 mV/ECS

L'influence de la profondeur de la cavité intergranulaire sur les concentrations des espèces a également été étudiée. La Figure IV- 41 montre le pH calculé de l'électrolyte à la surface de la pointe de joint de grain pour différentes profondeurs de cavité intergranulaire et potentiels. La profondeur de la cavité intergranulaire a peu d'influence sur les valeurs de pH. Le flux molaire en ions Al^{3+} imposé diminue lorsque la profondeur augmente car la vitesse de propagation des pointes est plus faible. De façon concomitante, le confinement de l'électrolyte dans la cavité intergranulaire augmente. Les variations faibles de pH en fonction de la profondeur montrent que ces deux effets s'annulent.

Les lois de propagation expérimentales sont proches pour des potentiels supérieurs à E_{rup} , ce qui se traduit par de faibles différences dans les valeurs de pH. Les différences observées entre ces potentiels ne dépassent pas 0,2 unité pH et sont donc inférieures à la résolution de la mesure expérimentale par papier pH. Il est donc cohérent que la mesure expérimentale du pH de l'électrolyte en deçà de la pointe de joint de grain soit la même entre -480 mV et -560 mV. Cette valeur est proche de 1 et ne varie pas avec l'épaisseur de la tôle, ce qui montre que le modèle « transport réactif et flux » permet de décrire de façon réaliste l'évolution du pH de l'électrolyte dans la cavité intergranulaire.

En revanche, le modèle « transport réactif et flux » ne donne pas la même valeur de pH pour l'électrolyte dans la cavité intergranulaire à un potentiel de -600 mV contrairement à la mesure expérimentale.

Il est pour le moment difficile d'expliquer ces différences mais nous avons vu dans la partie 2.2.1 que le mécanisme de propagation est différent pour des potentiels inférieurs à E_{rup} . Zhang *et al.* [18] ont montré qu'un temps d'incubation était nécessaire pour que la CIG se développe en deçà d'un potentiel critique. Il se peut donc que les vitesses de propagation déterminées (et donc les flux

imposés) avec la méthode OTFP soient sous-estimées à ces potentiels, ce qui pourrait être une des causes des écarts observés entre le modèle et les mesures expérimentales du pH.

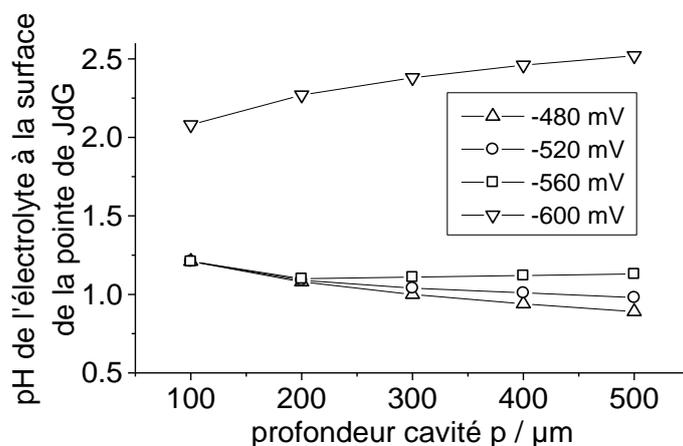


Figure IV- 41 : Valeurs du pH de l'électrolyte à la surface de la pointe de joint de grain pour différents potentiels et profondeurs de cavité intergranulaire

Pour étudier la corrosion intergranulaire à potentiel libre, la même approche ne peut pas être adoptée à cause de la difficulté à déterminer des lois de propagation fiables dans ces conditions.

Cependant, nous disposons de plusieurs résultats expérimentaux dans ces conditions qui peuvent servir d'expériences de validation pour un modèle numérique afin d'étayer la description phénoménologique de la corrosion intergranulaire à potentiel libre. C'est ce que nous avons essayé de faire dans la partie suivante en utilisant le modèle « transport réactif et cinétique » dans le but d'étudier plusieurs configurations pour la localisation des cathodes.

4.3. Propagation de la pointe de joint de grain à potentiel libre : influence de la localisation des cathodes sur la vitesse de propagation et sur l'évolution chimique de l'électrolyte dans la cavité intergranulaire

Le modèle « transport réactif et cinétique » a été utilisé pour étudier deux configurations différentes pour la localisation des cathodes pilotant la propagation de la pointe de joint de grain à potentiel libre : la configuration « cathode in » dans laquelle les réactions cathodiques se produisent au sein de la cavité intergranulaire et la configuration « cathode out » dans laquelle les réactions ont lieu à l'extérieur de la cavité intergranulaire (Figure IV- 37).

Dans un premier temps, une étude stationnaire en condition immersion a été réalisée pour une cavité intergranulaire de profondeur 200 μm. La Figure IV- 42 montre la concentration des espèces chimiques dans la cavité intergranulaire pour les configurations « cathode in » et « cathode out ». Les ions Al^{3+} sont entièrement consommés dans la configuration « cathode in » au profit de l'espèce $AlOH_2^+$. En revanche, cette espèce est présente en très faible quantité dans la configuration « cathode out » et les ions Al^{3+} et $Al_2(OH)_2^{4+}$ sont les composés majoritaires de l'aluminium. L'électrolyte dans la cavité intergranulaire est plus riche en ions chlorures dans la configuration « cathode out » que « cathode in ».

La localisation des cathodes a également une influence sur l'évolution du pH de l'électrolyte dans la cavité intergranulaire (Figure IV- 43). Dans la configuration « cathode in », le pH reste neutre à la

surface de la pointe de joint de grain mais évolue vers des valeurs alcalines dans la cavité intergranulaire. En revanche, l'électrolyte devient très acide dans la configuration « cathode out ». Les résultats de ces simulations numériques sont cohérents avec les expériences réalisées sur un alliage 2024 en condition crevasse [128]. En effet, cette étude a montré que l'électrolyte dans une crevasse devient basique lorsque les réactions cathodiques ont lieu dans la crevasse et qu'il devient acide lorsqu'elles se produisent à l'extérieur. Dans le cas de la cavité intergranulaire, les mesures expérimentales de pH par ressuage ont clairement mis en évidence une acidification prononcée (partie 2.3). Il est donc probable que les réactions cathodiques qui pilotent la propagation de la pointe de joint de grain se produisent à l'extérieur de la cavité intergranulaire, c'est-à-dire à la surface de l'alliage.

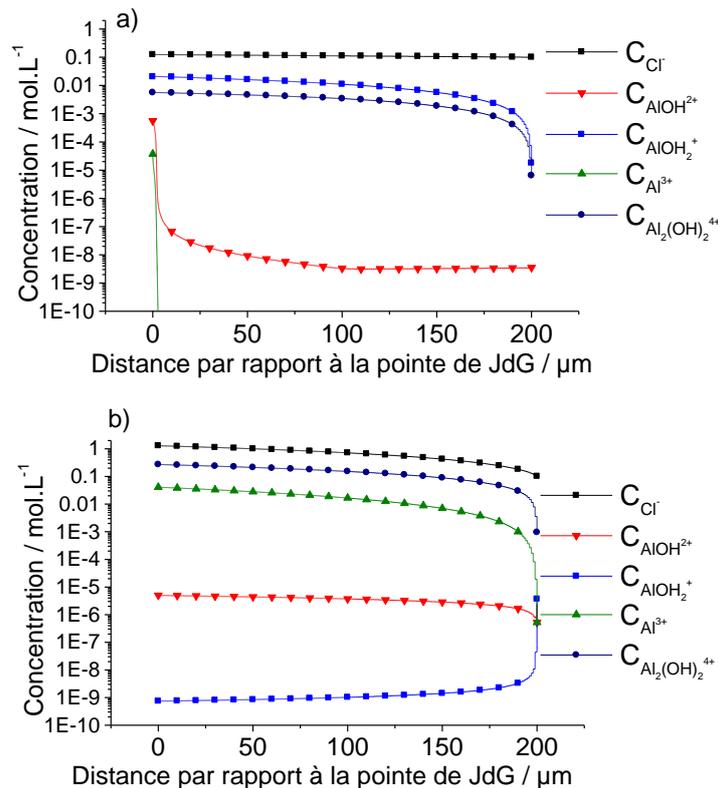


Figure IV- 42 : Concentration des espèces chimiques dans la cavité intergranulaire de profondeur 200 µm en condition immersion. Deux configurations ont été testées pour la localisation des cathodes : (a) « cathode in », (b) « cathode out »

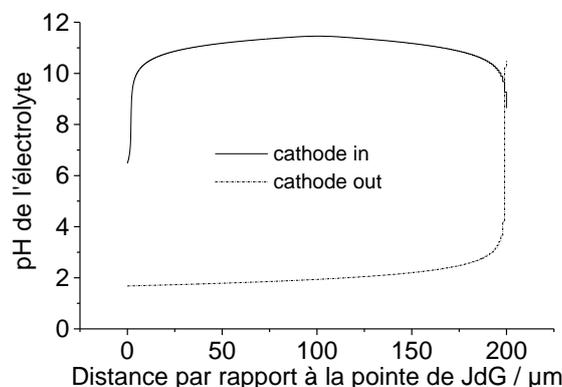


Figure IV- 43 : Evolution du pH de l'électrolyte dans la cavité intergranulaire pour différentes configurations concernant la localisation des cathodes : « cathode in » et « cathode out »

L'influence de la localisation des cathodes sur les courants de couplage et les potentiels d'électrodes pour différentes conditions (immersion et goutte) a également été étudiée. Les résultats obtenus pour des études stationnaires sont récapitulés dans le Tableau IV- 10. Pour la configuration « cathode in », le courant de couplage calculé est le même en conditions goutte et immersion. Malgré le meilleur transport de dioxygène vers la surface en condition goutte, la concentration en dioxygène reste faible dans la cavité intergranulaire et par conséquent la réaction cathodique majoritaire est la réduction du proton ($i_{H_2O} \approx 0.91i_{cath}$). Cette déplétion en oxygène dans la cavité intergranulaire explique le faible potentiel de couplage. En revanche, dans la configuration « cathode out », l'apport en oxygène à la surface est suffisant pour que la réduction du dioxygène pilote totalement la propagation de la pointe de joint de grain, le potentiel de couplage est alors plus élevé. Par conséquent, le meilleur transport de dioxygène vers la surface en conditions goutte se traduit par un courant de couplage 5 fois plus élevé (les courbes de polarisation cathodiques simulées pour les deux conditions sont présentées dans l'Annexe B). Des mesures OTFP sur une tôle d'épaisseur 210 μm réalisées dans les deux conditions ont montré que la vitesse de propagation des pointes de joint de grain est plus élevée dans une goutte qu'en immersion (Tableau IV- 11). Ce résultat corrobore l'hypothèse d'une réaction cathodique qui se produit à l'extérieur de la cavité intergranulaire.

	« Cathode in »			« Cathode out »		
	$E_{cathode}$ (mV)	E_{anode} (mV)	$i_{couplage}$ (A)	$E_{cathode}$ (mV)	E_{anode} (mV)	$i_{couplage}$ (A)
Immersion	-831	-834	2,46E-13	-549	-583	3,47E-12
Goutte	-831	-834	2,46E-13	-374	-438	1,59E-11

Tableau IV- 10 : Potentiels d'électrode et courants de couplage pour différentes configurations (« cathode in » et « cathode out ») et conditions expérimentales (immersion et goutte)

Epaisseur de la tôle / μm	Immersion		Goutte \varnothing 3 mm	
	t_{perf} / h	v_{moy} / $\mu\text{m.h}^{-1}$	t_{perf} / h	v_{moy} / $\mu\text{m.h}^{-1}$
210	30,4 \pm 13,1	6,91	7,97 \pm 2,57	26,3

Tableau IV- 11 : Influence des conditions d'exposition (goutte \varnothing 3 mm et immersion) sur les temps de perforation d'une tôle d'alliage 2024 AIRBUS d'épaisseur 210 μm (0,1M NaCl). Ces essais OTFP ont été réalisés sans étape de pré-attaque. 6 essais ont été effectués en condition goutte \varnothing 3 mm et 3 essais en condition immersion. Les vitesses moyennes correspondantes ont été calculées en divisant l'épaisseur de la tôle par le temps de perforation

Les résultats des simulations numériques permettent de montrer que les réactions cathodiques qui contrôlent la propagation de la pointe de joint de grain ont lieu à la surface de l'alliage. Ils s'opposent donc à l'hypothèse qui est communément rapportée dans la littérature [20,38].

En revanche, ils sont en accord avec les observations faites par tomographie par Knight *et al.* [42] qui laissent penser qu'il existe une compétition pour le courant entre plusieurs pointes de joint de grain dans le cas d'un alliage 7050 exposée à une goutte de chlorure de sodium. Sur la séquence d'images (Figure IV- 44), on observe qu'une première pointe de joint de grain s'amorce, se propage puis n'évolue plus après un temps de 345 minutes. Au bout de 1570 minutes, on voit qu'une seconde pointe s'est propagée jusqu'à une profondeur équivalente à la première. Les images ne permettent pas de dire si l'amorçage de la deuxième pointe coïncide avec l'arrêt de la propagation de la

première, mais ces images suggèrent qu'une source cathodique commune à la surface de l'alliage contrôle la propagation de ces pointes.

Des réactions cathodiques en surface pourraient également expliquer les différences observées entre les pointes de joint de grain à potentiel libre. En effet, nous avons remarqué sur nos essais OTFP que certaines pointes amorcées à haut potentiel se propagent à potentiel libre tandis que d'autres s'arrêtent. Cela peut se comprendre avec l'hypothèse de cathodes à l'extérieur de la cavité intergranulaire car la distribution des sites cathodiques (particules intermétalliques grossières) est statistique en surface. Dans le cas d'une paroi électrochimiquement réactive telle qu'elle est décrite par Svenningsen [20], on pourrait s'attendre à un comportement plus homogène de la population de pointes de joint de grain.

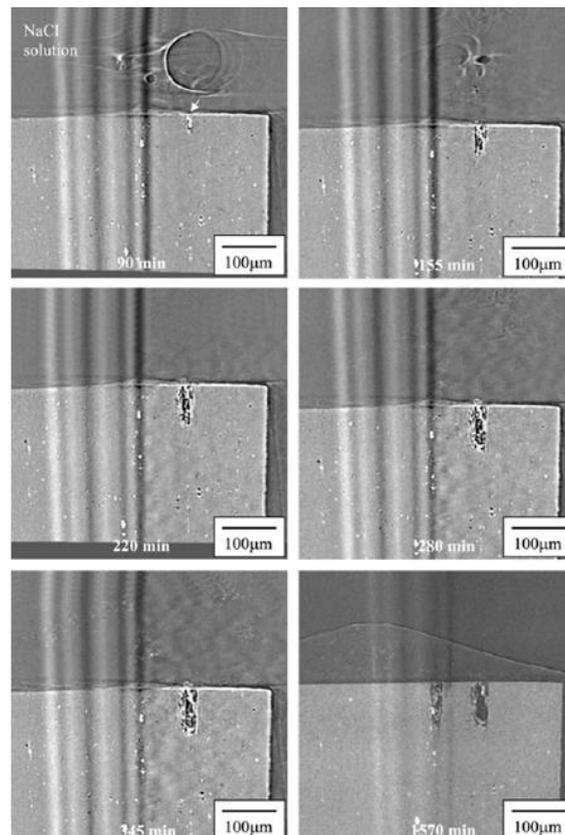


Figure IV- 44 : Séquence d'images obtenues par tomographie par rayons X correspondant à la propagation de pointes de joint de grain sur un alliage 7050 exposé à une goutte de chlorure de sodium [42]

5. Bilan

Dans ce chapitre, la méthode TFP conventionnelle a été améliorée en remplaçant le système de détection électrique (mesure de la résistance d'un papier filtre positionné sur la face opposée de l'échantillon) par un système de détection optique (méthode OTFP). Cette nouvelle version est plus simple à mettre en œuvre que la version conventionnelle qui est difficile à reproduire, notamment parce que cette dernière n'est pas normalisée. De plus, elle a l'avantage de permettre la collection de l'électrolyte issu des cavités intergranulaires perforantes.

Les essais avec la méthode OTFP ont été réalisés sur des tôles adaptées (avec des tailles de grain plus importantes que l'épaisseur des tôles dans la direction de propagation) dans le but de déterminer la vitesse intrinsèque de propagation de la pointe de joint de grain. Les mesures ont montré que maîtriser l'amorçage est primordial pour obtenir des résultats reproductibles et qu'une étape de pré-attaque à haut potentiel permet d'y parvenir.

Des lois de propagations similaires à celles obtenues par G.S. Frankel, de la forme $p = a.t^n$, ont été déterminées à des potentiels supérieurs au potentiel de rupture. Ces résultats confirment la décroissance de la vitesse de propagation de la pointe de joint de grain en fonction de la profondeur de la cavité intergranulaire, déjà mentionnée dans le chapitre III. En revanche, nos résultats ne sont pas en accord avec ceux de G.S. Frankel en ce qui concerne l'effet du potentiel, car ce dernier mentionne des valeurs de « a » et « n » indépendantes du potentiel tandis que nos résultats mettent en évidence une variation de « n » en fonction du potentiel.

En considérant les potentiels comme relatifs au potentiel de rupture, la loi de propagation de la pointe de joint de grain déterminée sur l'alliage 2024 AIRBUS est très proche de celle obtenue sur l'alliage 2024 ALUDIS dans le chapitre III. On peut donc penser que ces lois de propagations sont valables pour l'ensemble des alliages 2024 dans le même état thermique.

Une transition est observée lorsque le potentiel d'étude devient inférieur au potentiel de rupture, la vitesse de propagation de la pointe de joint de grain est beaucoup plus faible.

A potentiel libre, les mesures de vitesse sont très dispersées malgré la maîtrise de l'amorçage avec l'étape de pré-attaque. Ces résultats sont en accord avec ceux de G.S. Frankel et confirment qu'il n'est pas possible de définir une loi de propagation de la pointe de joint de grain dans ces conditions.

Le pH de l'électrolyte en deçà de la pointe de joint de grain a été mesuré en pompant l'électrolyte issu des cavités intergranulaires perforantes avec du papier pH positionné sur la face opposée de la tôle. Une couleur correspondante à la gamme de pH 0-1 a été observée quelles que soient la profondeur de la cavité intergranulaire et les conditions électrochimiques (potentiel libre ou potentiel imposé).

Un modèle numérique basé sur les lois de propagation expérimentales (modèle « transport réactif et flux ») a été développé afin de simuler l'évolution chimique de l'électrolyte dans la cavité intergranulaire en régime potentiostatique. En comparant les résultats fournis par le modèle et les analyses expérimentales de l'électrolyte en deçà de la pointe de joint de grain, les processus de transport et de réaction mis en jeu dans la cavité intergranulaire ont été validés.

Un modèle numérique (modèle « transport réactif et cinétique ») a également été développé pour simuler la propagation de la pointe de joint de grain à potentiel libre. Les résultats fournis par ce modèle permettent d'aboutir à une description phénoménologique plus précise de la corrosion intergranulaire qui laisse penser que les cathodes qui pilotent la propagation se situent sur la surface de l'alliage. Cela pourrait expliquer la dispersion sur les mesures de vitesse à potentiel libre étant donné que les cathodes (les particules intermétalliques grossières) sont distribuées aléatoirement à la surface de l'alliage.

CHAPITRE V : Evaluation de l'endommagement global associé à la corrosion intergranulaire

1. Bilan faradique lors du développement de la corrosion intergranulaire	147
1.1. Essais à l'échelle macroscopique	148
1.1.1. Détermination des différentes contributions au courant net	148
1.1.2. Détermination de l'évolution du courant associé aux différentes formes de dissolution à partir d'analyses de coupes métallographiques	150
1.2. Etude du développement d'un seul défaut de corrosion intergranulaire	161
1.2.1. Optimisation des conditions opératoires	161
1.2.2. Analyse des variations du courant lors de la perforation d'une tôle mince d'épaisseur 50 μm	163
1.2.3. Analyse du régime d'apparition des gouttes dans l'essai OTFP	167
2. Mesure de la porosité induite par la corrosion intergranulaire	169
2.1. Rappels : mesures de conductivité pour définir la porosité d'un matériau	169
2.2. Evolution de la porosité au cours d'essais potentiostatiques et en régime de spray alterné	170
3. Bilan	176

Comme cela a été démontré dans les chapitres III et IV il est possible de mesurer, notamment avec la méthode OTFP, une valeur représentative de la vitesse de propagation de la pointe des joints de grain en faisant l'hypothèse d'une propagation à une dimension (1D). Ce bilan (Chapitre IV partie 3) repose uniquement sur l'exploitation d'une seule donnée de sortie de l'essai OTFP, celle du temps de perforation d'une tôle mince et ceci dans la direction L qui est l'image la plus favorable d'une propagation à une dimension.

Cette hypothèse d'une propagation selon une seule dimension qui a pu être validée expérimentalement pour des essais menés pour des potentiels anodiques supérieurs au potentiel de rupture (chapitre III) est plus difficile à considérer si on s'intéresse à l'endommagement global intergranulaire.

En effet, nous avons vu au chapitre IV (par exemple Figure IV- 25) que l'endommagement induit par la corrosion intergranulaire ne se limite pas à la dissolution des pointes de joint de grain puisque les parois des grains dans les cavités intergranulaires subissent également une dissolution.

Par ailleurs, lors des essais OFTP on mesure non seulement l'arrivée de la première goutte d'électrolyte mais également la distribution dans le temps de l'apparition de l'ensemble des gouttes ainsi que le courant net. On peut se demander si ces deux informations peuvent et dans quelles limites être exploitées pour quantifier le régime d'endommagement qui apparaît relativement complexe. L'intérêt de pouvoir exploiter ces données expérimentales serait de permettre un suivi en temps réel de l'endommagement global par corrosion intergranulaire. C'est une analyse qui ne peut être réellement atteinte, comme nous l'avons mentionné au chapitre I, que par des analyses en trois dimensions (3D) comme par exemple par tomographie par rayons X.

Dans ce chapitre on a donc cherché à exprimer la corrosion intergranulaire par un bilan matière pour évaluer l'endommagement global, à savoir la dissolution des pointes de joint de grain et la dissolution des parois des grains dans les cavités intergranulaires, en s'appuyant sur :

- a) un bilan faradique
- b) sur l'analyse du régime d'apparition des gouttes issues de la perforation des tôles minces
- c) sur l'analyse de la porosité induite par CIG

Dans un premier temps, nous avons tenté de formuler un bilan faradique en exprimant les différentes contributions au courant net lors d'un essai mené sur l'alliage 2024 AIRBUS en tenant compte du fait que le nombre de cavités intergranulaires et les surfaces réactives restent des données inconnues et difficiles à exprimer.

Dans un deuxième temps, nous avons donc simplifié les conditions d'essai de façon à étudier le développement d'un seul défaut de corrosion intergranulaire à l'échelle microscopique avec une cellule électrochimique adaptée. En reproduisant le protocole expérimental de la méthode OTFP on a cherché à clarifier le lien entre l'émergence de gouttes d'électrolyte sur la face opposée et le phénomène de corrosion intergranulaire.

Enfin, de façon à montrer les limites de la mesure de la porosité comme paramètre indicateur de l'endommagement global, nous avons combiné la mesure de conductivité apparente par courants de

Foucault et la méthode OTFP de façon à illustrer la chronologie des étapes de dissolution « perforante » (dissolution de la pointe du joint de grain) et de dissolution « émousante » (dissolution des parois des grains dans les cavités intergranulaires). Pour des raisons liées à la méthode de mesure de la conductivité nous avons travaillé sur l'alliage 2024 ALUDIS.

1. Bilan faradique lors du développement de la corrosion intergranulaire

Peu d'études évoquent la possibilité de faire un bilan faradique pour estimer l'endommagement par CIG [18,23,37]. Zhang et Frankel [18] ont eu des difficultés à analyser le courant sur un alliage 2024 à cause de la coexistence de piqûres et de corrosion intergranulaire, probablement due à la forte concentration en ions chlorures du milieu d'étude (1M NaCl).

Dans une solution 10 fois moins concentrée, Rota et Böhni [37] ont essayé d'analyser les variations du courant net pour des essais dans la direction de propagation TC en s'appuyant sur des observations de coupes métallographiques. Cette analyse a révélé 3 étapes d'endommagement (Figure V- 1) :

- Une étape d'activation : le courant augmente car le nombre de défauts de corrosion intergranulaire s'accroît
- Une étape de transition : la faible décroissance du courant est associée à la propagation en volume des pointes de joint de grain
- Une étape de dissolution macroscopique : le courant se stabilise et une dissolution macroscopique des grains se met en place

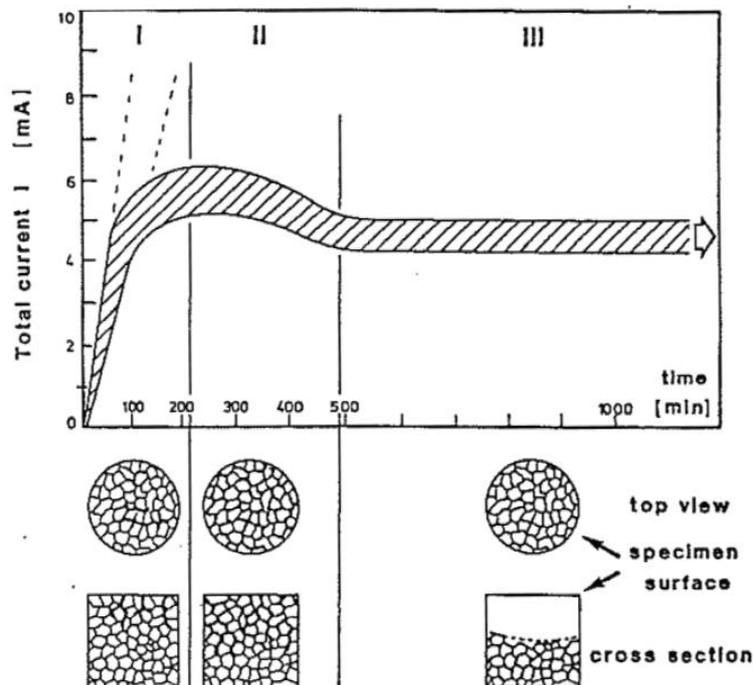


Figure V- 1 : Variation du courant net et endommagement volumique (observé sur des coupes métallographiques) au cours d'un essai potentiostatique sur un alliage 2024 dans la direction de propagation TC ($E = -500 \text{ mV/ECS}$ et $0,1\text{M NaCl}$) [37]

Rota et Böhni se sont limités à une analyse qualitative car le bilan faradique n'a pas été utilisé pour quantifier les différentes formes de dissolution, probablement à cause des ramifications des défauts induites par la direction de propagation TC.

Dans ce travail, nous nous sommes placés dans des conditions plus adaptées à l'analyse du courant en réalisant des essais dans la direction L. Pour l'analyse du courant net nous nous sommes appuyés sur des coupes métallographiques après des essais de longue durée afin de déterminer les différentes contributions faradiques.

1.1. Essais à l'échelle macroscopique

1.1.1. Détermination des différentes contributions au courant net

Dans un premier temps, nous avons essayé de déterminer les différentes contributions au courant net i_{net} mesuré en condition potentiostatique pour des potentiels imposés pouvant conduire à l'amorçage et au développement de la corrosion intergranulaire pour l'alliage 2024 (potentiels supérieurs au potentiel de rupture). En se basant sur les travaux de la littérature, plusieurs phénomènes sont susceptibles d'y contribuer (Figure V- 2) : la réduction du proton (i_{H_2}) [84] qui va se traduire pour partie par un dégagement gazeux, la dissolution sélective des particules intermétalliques grossières (i_{IM}) [111], la dissolution des grains en surface ($i_{Surface}$) [37], la dissolution des parois des grains dans les cavités intergranulaires (i_{paroi}) [41] et la dissolution des pointes de joint de grain (i_{pointe}) [18].

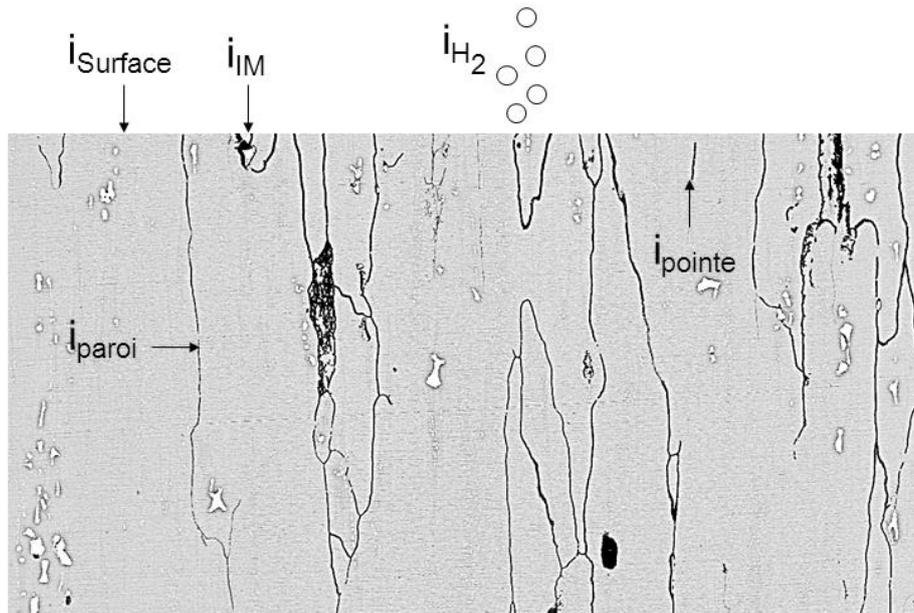


Figure V- 2 : Phénomènes susceptibles de contribuer au courant net lors de polarisation anodique d'un alliage 2024

Le courant net sera donc la résultante de ces différentes réactions électrochimiques:

$$i_{net} = i_{Surface} + i_{IM} + i_{H_2} + i_{paroi} + i_{pointe} \quad (V.1)$$

Les essais de polarisation réalisés dans cette thèse sont précédés par une étape à potentiel libre de 5 minutes. Boag *et al.* [111] ont montré que la dissolution sélective des phases S se produit pendant les 5 premières minutes après immersion dans une solution 0,1M NaCl. Nous considérerons donc que la

dissolution sélective des particules intermétalliques grossières a lieu au cours de l'étape à potentiel libre et négligerons sa contribution au courant net au cours de la polarisation.

Cette hypothèse nous permet de simplifier l'expression du courant net :

$$i_{net} = i_{Surface} + i_{H_2} + i_{paroi} + i_{pointe} \quad (V.2)$$

Un essai de polarisation longue durée de 8h à un potentiel de -520 mV/ECS (60 mV/E_{rup}) a été réalisé sur une tôle d'épaisseur 520 µm d'alliage 2024 AIRBUS (direction de propagation L) pour évaluer le poids relatif des différentes contributions au courant net. Les endommagements en surface et en volume (coupe métallographique) observés à la suite de cet essai sont présentés Figure V- 3.

La dissolution associée aux pointes de joint de grain est évidente sur les observations Figure V- 3. On observe également une dissolution des parois des grains dans les cavités intergranulaires (Figure V- 3(b)) qui se traduit par l'élargissement des cavités.

En revanche, très peu de piqûres sont observées à la surface de l'alliage et ces dernières restent très superficielles (Figure V- 3(a)). Les résultats ne sont pas en accord avec l'étude de Frankel [18] qui parle d'une coexistence entre la corrosion par piqûres et la corrosion intergranulaire sur un alliage 2024. Ces différences s'expliquent probablement par des conditions plus agressives dans le cas de Frankel car les essais ont été réalisés dans une solution 1M NaCl.

La dissolution macroscopique dont parle Rota et Böhni [37] n'est pas observée non plus puisque les traces d'usinages sont toujours visibles sur la surface de l'alliage (Figure V- 3(a)) à la fin de l'essai de polarisation.

Les différences de comportement des grains, qui se dissolvent dans la cavité intergranulaire et restent passifs en surface, s'expliquent probablement par l'évolution de la composition chimique de l'électrolyte qui permet une dissolution de l'oxyde protecteur. En effet, nous avons montré dans le chapitre IV que l'électrolyte dans la cavité intergranulaire est très acide contrairement à la solution externe (bulk solution) qui reste neutre.

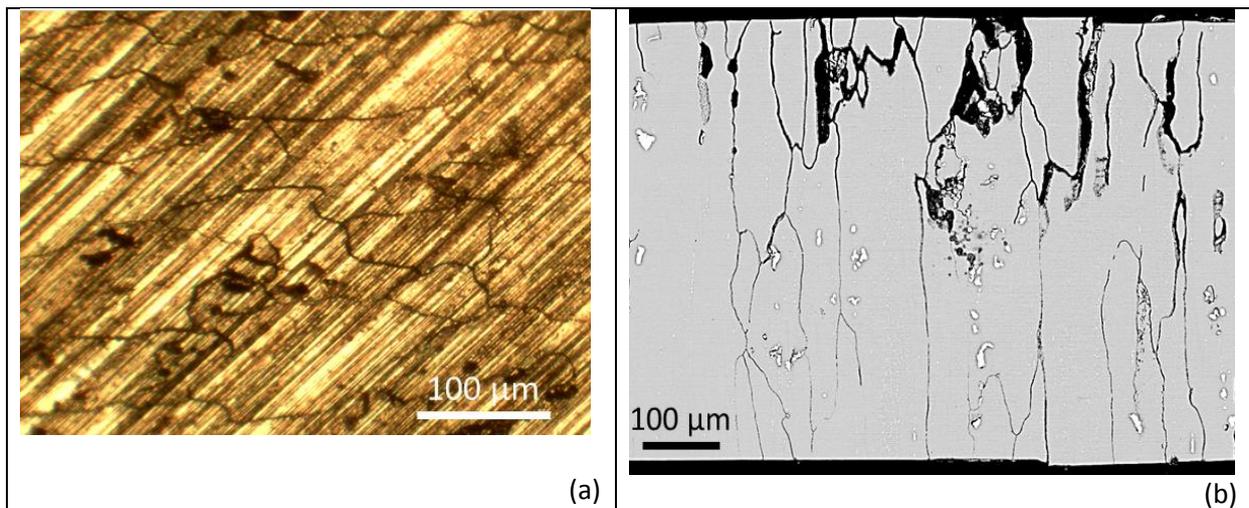


Figure V- 3 : Endommagement en surface (a) et en volume (b) après un essai de polarisation de 8 h sur une tôle d'épaisseur 520 µm d'alliage 2024 AIRBUS (E = -520 mV/ECS et 0,1M NaCl)

En se basant sur ces observations, nous négligerons le courant associé à la dissolution des grains en surface :

$$i_{net} = i_{H_2} + i_{paroi} + i_{pointe} \quad (V.3)$$

L'étude sur une électrode « 1D-artificial pit » d'aluminium (chapitre III), censée représenter la pointe de joint de grain qui se dissout lors de la corrosion intergranulaire, a montré que le ratio entre le courant de réduction du proton i_{H_2} et le courant anodique est constant (il est égal à 8,3% en valeur absolue pour l'électrode « 1D-artificial pit »). En considérant également que ce ratio est constant dans le cas de la corrosion intergranulaire sur un alliage 2024, on en déduit :

$$\frac{i_{H_2}}{i_{paroi} + i_{pointe}} = A \quad (V.4)$$

avec A une constante représentant la valeur du ratio entre le courant de réduction du proton et le courant anodique sur un alliage 2024.

En substituant l'équation V.4 dans l'équation V.3 :

$$i_{net} = (i_{paroi} + i_{pointe})(1 + A) \quad (V.5)$$

D'après ces hypothèses, le courant net est donc proportionnel à la somme du courant de dissolution des pointes de joint de grain et du courant de dissolution des parois des grains dans les cavités intergranulaires. C'est ce que nous tentons d'illustrer, par la suite, en analysant des coupes métallographiques.

1.1.2. Détermination de l'évolution du courant associé aux différentes formes de dissolution à partir d'analyses de coupes métallographiques

La Figure V- 4 montre le courant mesuré au cours d'un essai potentiostatique à -520 mV/ECS pendant 5400 secondes sur une tôle d'alliage 2024 AIRBUS (épaisseur de 520 μm) dans la direction de propagation L.

On distingue trois étapes sur le profil du courant net : le courant augmente au cours des 100 premières secondes (étape I), diminue ensuite légèrement jusqu'à 350 secondes (étape II) puis augmente continuellement (étape III).

Les deux premières étapes sont courtes, nous nous intéresserons donc à l'évolution de l'endommagement au cours de l'étape III. La croissance monotone du courant au cours de cette étape indique que la somme du courant de dissolution des pointes de joint de grain et du courant de dissolution des parois des grains dans les cavités intergranulaires augmente (équation V.5).

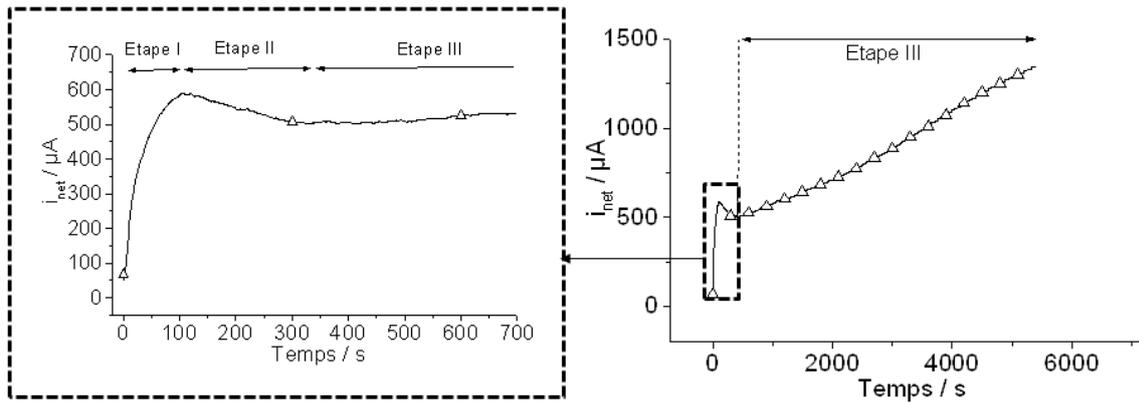


Figure V- 4 : Profil du courant net mesuré au cours d'un essai potentiostatique sur une tôle d'alliage 2024 AIRBUS d'épaisseur 520 μm dans la direction de propagation L ($E = -520$ mV/ECS et 0,1M NaCl), on distingue trois étapes différentes : étape I et II (figure de gauche) et étape III (figure de droite)

En revanche, le courant net ne nous renseigne pas sur l'évolution du courant associé à chacune des contributions. En effet, on ignore si l'augmentation du courant net traduit plutôt une augmentation du courant de dissolution des pointes de joint de grain, ou du courant de dissolution des parois des grains dans les cavités intergranulaires, ou bien même une augmentation simultanée des courants associés aux deux formes de dissolution.

Pour tenter d'en savoir plus sur l'évolution du courant associé à chaque forme de dissolution, nous avons essayé de formuler l'endommagement observé sur les coupes (illustration d'un défaut de corrosion intergranulaire en 2D Figure V- 5) par rapport aux événements élémentaires que sont :

- le courant de dissolution de la pointe de joint de grain i_{pointe}^k dans la cavité intergranulaire k (j_{pointe}^k étant la densité de courant sur cette pointe de joint de grain)
- le courant de dissolution des parois des grains i_{paroi}^k dans la cavité intergranulaire k (j_{paroi} étant la densité de courant sur ces parois)

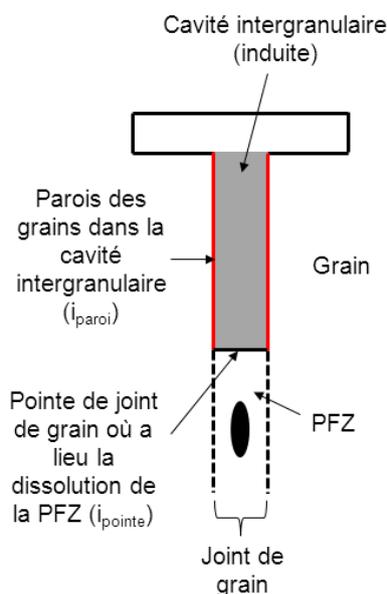


Figure V- 5 : Représentation schématique d'un défaut de corrosion intergranulaire en 2 dimensions

Pour exprimer le courant associé aux deux formes de dissolution, il est nécessaire de tenir compte du caractère tridimensionnel des défauts de corrosion intergranulaire (Figure V- 6). Les constantes et variables que nous utiliserons pour formuler mathématiquement les courants sont présentées Tableau V- 1.

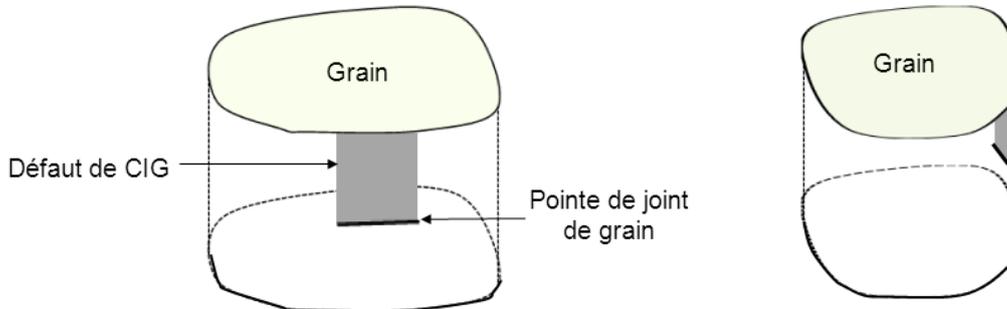


Figure V- 6 : Représentation schématique d'un défaut de corrosion intergranulaire en 3 dimensions. Les deux schémas représentent deux vues différentes du grain. La zone grise représente les parois des grains dans les cavités intergranulaires et la ligne noire correspond à la pointe de joint de grain

Constante / Variable	Description
i_{pointe}	Courant de dissolution des pointes de joint de grain
i_{pointe}^k	Courant de dissolution de la pointe de joint de grain dans la cavité intergranulaire k
j_{pointe}^k	Densité de courant sur la pointe de joint de grain dans la cavité intergranulaire k
j_{moy}	Moyenne arithmétique des densités de courant des pointes de joint de grain dans le volume
m	Nombre de cavités intergranulaires dans le volume concerné par l'essai
q	Nombre de cavités intergranulaires observées sur une coupe métallographique
B	Coefficient de proportionnalité entre le nombre de cavités intergranulaires observées sur une coupe métallographique et le nombre de cavités intergranulaires dans le volume
S_{pointe}	Constante correspondant à la surface réactive d'une pointe de joint de grain
P_k	Profondeur de la cavité intergranulaire k
i_{paroi}	Courant de dissolution des parois des grains dans les cavités intergranulaires
i_{paroi}^k	Courant de dissolution de la paroi d'un grain dans la cavité intergranulaire k
j_{paroi}	Constante correspondant à la densité de courant sur les parois des grains dans les cavités intergranulaires
S_{paroi}^k	Surface réactive de la paroi d'un grain dans la cavité intergranulaire k
l_k	Largeur de la cavité intergranulaire k
l	Constante correspondant à la largeur d'une cavité intergranulaire
σ	Profondeur cumulée de toutes les cavités intergranulaires observées sur une coupe métallographique

Tableau V- 1 : Constantes et variables utilisées pour exprimer les courants de dissolution associés aux pointes de joint de grain et aux parois des grains dans les cavités intergranulaires

Pour l'essai macroscopique Figure V- 4, le courant de dissolution des pointes de joint de grain i_{pointe} correspond à la somme des courants de dissolution de toutes les pointes de joint de grain dans les cavités intergranulaires (on notera m le nombre de cavités intergranulaires dans le volume concerné par l'essai) :

$$i_{pointe}(t) = \sum_{k=1}^{m(t)} i_{pointe}^k(t) \quad (V.6)$$

avec i_{pointe}^k représentant le courant de dissolution de la pointe de joint de grain dans la cavité intergranulaire k . La valeur de i_{pointe}^k est probablement dépendante du temps car nous avons vu dans le chapitre IV que la vitesse de propagation des pointes de joint de grain diminue au cours du temps. Le nombre de cavités intergranulaires m peut également varier au cours du temps si de nouvelles pointes de joint de grain s'amorcent.

En faisant les hypothèses suivantes :

- la distribution de la densité de courant est uniforme sur la surface de la pointe de joint de grain à chaque temps donné
- la surface réactive de toutes les pointes de joint de grain est la même (hypothèse illustrée Figure V- 7) et est indépendante du temps

On peut écrire l'équation V.6 sous la forme suivante :

$$i_{pointe}(t) = S_{pointe} \times \sum_{k=1}^{m(t)} j_{pointe}^k(t) \quad (V.7)$$

avec S_{pointe} et j_{pointe}^k représentant respectivement la surface réactive d'une pointe de joint de grain et la densité de courant de la pointe de grain dans la cavité intergranulaire k .

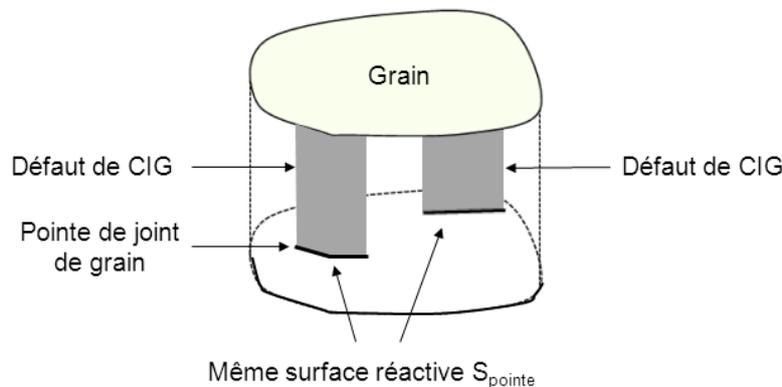


Figure V- 7 : Dans l'expression du courant de dissolution des pointes de joint de grain i_{pointe} , on suppose que la surface réactive de toutes les pointes de joint de grain est identique et égale à S_{pointe}

En définissant j_{moy} comme la moyenne arithmétique des densités de courant des pointes de joint de grain dans le volume, on peut écrire l'équation V.7 sous la forme suivante :

$$i_{pointe}(t) = S_{pointe} \times m(t) \times j_{moy}(t) \quad (V.8)$$

Le courant de dissolution des pointes de joint de grain est donc proportionnel au produit du nombre de cavités intergranulaires m et à la moyenne arithmétique des densités de courant des pointes de joint de grain j_{moy} .

Il est difficile de déterminer le nombre de cavités intergranulaires m dans le volume car cela nécessiterait de visualiser la microstructure en 3 dimensions. En revanche, l'analyse de coupes métallographiques nous permet d'avoir une vision en 2 dimensions de l'endommagement. Etant donné que la densité de défauts est élevée à potentiel imposé, on peut considérer que l'endommagement en 2 dimensions est représentatif de l'endommagement global (en 3 dimensions). On peut donc en déduire que le nombre de cavités intergranulaires q observées sur une coupe métallographique est proportionnel au nombre de cavités intergranulaires m dans le volume :

$$m(t) = B \times q(t) \quad (V.9)$$

avec B représentant le coefficient de proportionnalité entre le nombre de cavités intergranulaires q observées sur une coupe métallographique et le nombre de cavités intergranulaires m dans le volume.

Supposer que l'endommagement en 2 dimensions est représentatif de l'endommagement global revient également à dire que la moyenne arithmétique des densités de courant de toutes les pointes de joints de grain j_{moy} (qui dépend de la profondeur des cavités intergranulaires) peut être estimée à partir d'une coupe métallographique.

En substituant l'équation V.9 dans l'équation V.8, on obtient donc :

$$i_{pointe}(t) = S_{pointe} \times B \times q(t) \times j_{moy}(t) \quad (V.10)$$

Cette formule signifie que le courant de dissolution des pointes de joint de grain est proportionnel au produit du nombre de cavités intergranulaires q observées sur une coupe métallographique et de la moyenne arithmétique des densités de courant des pointes de joint de grain j_{moy} .

Pour estimer l'évolution du produit $q \times j_{moy}$, nous avons analysé des coupes métallographiques (Figure V- 8) correspondant à différents temps de polarisation à -520 mV/ECS (500, 3000 et 5400 secondes). Ces essais ont donc été stoppés au cours de l'étape III Figure V- 4.

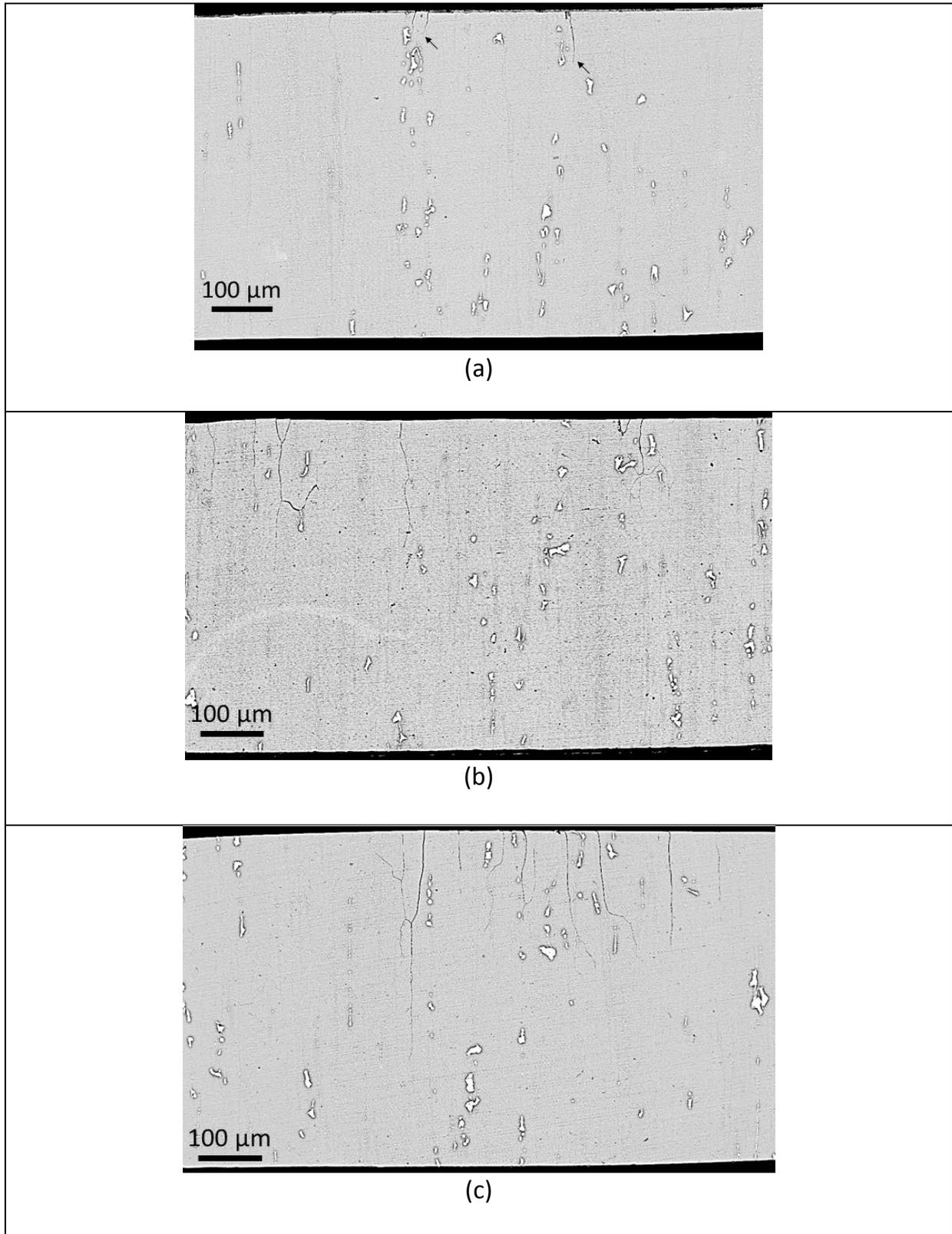


Figure V- 8 : Coupes métallographiques de l'alliage 2024 AIRBUS pour différents temps de polarisation (tôle d'épaisseur 520 µm, $E=-520$ mV/ECS et 0,1M NaCl) : (a) 500 s, (b) 3000 s, (c) 5400 s

Une section de longueur 13 mm a été analysée pour chaque essai (Figure V- 9).

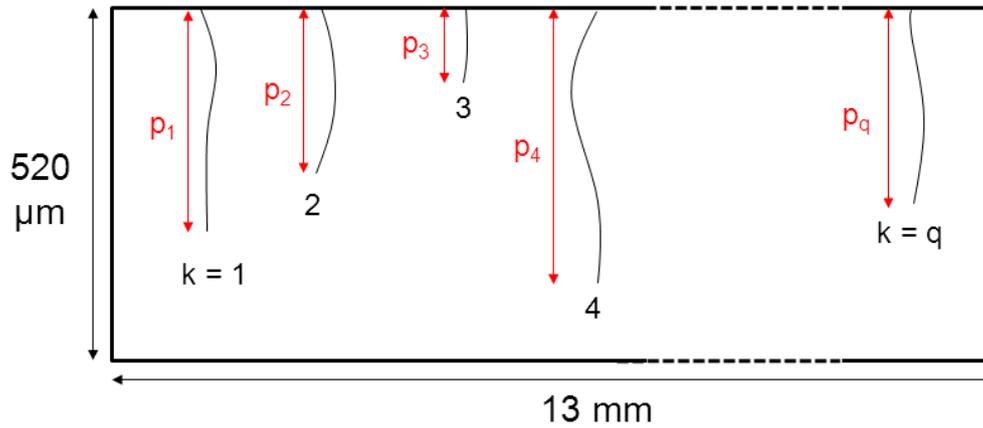


Figure V- 9 : Dans le but d'estimer la valeur du produit $q \times j_{moy}$, nous avons analysé des sections de longueur 13 mm pour différents temps de polarisation (500, 3000 et 5400 s). Les cavités intergranulaires ont été dénombrées pour obtenir la valeur de q et leur profondeur a été mesurée afin de calculer j_{moy}

La valeur de q a été déterminée en dénombrant les cavités intergranulaires sur la coupe métallographique (Tableau V- 2).

Les profondeurs de toutes les cavités intergranulaires ont également été mesurées afin de pouvoir déterminer la densité de courant sur chaque pointe de joint de grain. Cette dernière peut être calculée en combinant la loi de Faraday et la loi de propagation expérimentale déterminée avec la méthode OTFP (formule déjà utilisée dans le chapitre IV, équation IV.11) :

$$j_{pointe}^k = \frac{3F \rho_{Al}}{M_{Al}} \times a \times n \times \left(\frac{p_k}{a} \right)^{\frac{n-1}{n}} \quad (V.11)$$

avec F correspondant à la constante de Faraday, ρ_{Al} et M_{Al} respectivement à la masse volumique et à la masse molaire de l'aluminium, a et n aux constantes de la loi de propagation expérimentale (valeurs correspondantes à un potentiel de -520 mV/ECS, $a = 320$ et $n = 0,59$) et p_k à la profondeur de la cavité intergranulaire k .

La densité de courant d'une pointe de joint de grain est représentée en fonction de la profondeur de la cavité intergranulaire associée (Figure V- 10). On voit que la densité de courant diminue lorsque la profondeur de la cavité intergranulaire augmente (cela est dû au fait que la vitesse de propagation des pointes diminue lorsque la profondeur de la cavité augmente (résultats du chapitre IV)).

La valeur de j_{moy} a été déterminée en calculant la moyenne arithmétique des densités de courant de toutes les pointes de joint de grain. L'évolution du produit $q \times j_{moy}$ a ainsi pu être déduite (Tableau V- 2).

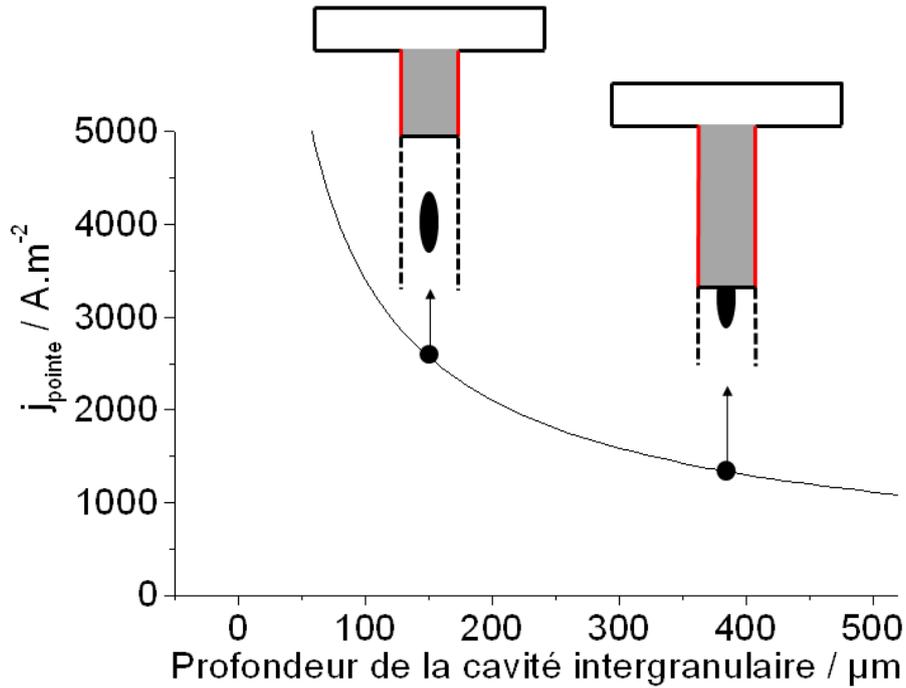


Figure V- 10 : Variation de la densité de courant sur une pointe de joint de grain en fonction de la profondeur de la cavité intergranulaire associée

L'augmentation de la valeur de q signifie que de nouveaux défauts de corrosion intergranulaire s'amorcent au cours du temps. Ce phénomène a tendance à augmenter le courant de dissolution des pointes de joint de grain i_{pointe} car il est proportionnel au produit $q \times j_{moy}$ (équation V.10).

Par contre, la valeur de la moyenne arithmétique des densités de courant des pointes de joint de grain j_{moy} décroît au cours du temps. Cela s'explique par la propagation des pointes de joint de grain qui conduit à des cavités intergranulaires plus profondes et ainsi à des densités de courant plus faibles sur les pointes (Figure V- 10). Ce phénomène a tendance à diminuer le courant de dissolution des pointes de joint de grain.

L'augmentation du nombre de cavités intergranulaires q et la diminution de la moyenne des densités de courant des pointes de joint de grain j_{moy} ont donc des effets antagonistes sur le courant de dissolution des pointes de joint de grain i_{pointe} . Entre 500 et 3000 secondes, le premier effet est prépondérant (la valeur de $q \times j_{moy}$ augmente) et le courant de dissolution des pointes de joint de grain augmente. En revanche, entre 3000 et 5400 secondes, les deux phénomènes se compensent et le courant de dissolution des pointes de joint de grain est stable.

Durée de l'essai / s	q	$j_{moy} / A.m^{-2}$	$q \times j_{moy} / A.m^{-2}$
500	14	5639	78944
3000	60	3850	231024
5400	87	2651	230597

Tableau V- 2 : Valeurs du nombre de cavités intergranulaires q , de la moyenne des densités de courant des pointes de joint de grain j_{moy} et du produit $q \times j_{moy}$ en fonction de la durée de l'essai ($E = -520$ mV/ECS et 0,1M NaCl). Le courant de dissolution des pointes de joint de grain i_{pointe} est proportionnel au produit $q \times j_{moy}$ (équation V.10)

La deuxième contribution au courant net est le courant de dissolution des parois des grains i_{paroi} dans les cavités intergranulaires. Ce courant correspond à la somme du courant de toutes les parois des grains dans les cavités intergranulaires :

$$i_{paroi}(t) = 2 \times \sum_{k=1}^{m(t)} i_{paroi}^k(t) \quad (V.12)$$

avec i_{paroi}^k correspondant au courant de dissolution des parois dans la cavité intergranulaire k . Le facteur 2 dans la formule traduit le fait que deux parois de grain se dissolvent au sein d'une cavité intergranulaire (Figure V- 5).

On connaît mal le comportement électrochimique des parois des grains au contact de l'électrolyte dans la cavité intergranulaire. Dans ce travail, nous considérerons un cas idéal en faisant l'hypothèse que la densité de courant sur toute la surface des parois est constante et qu'elle est indépendante du temps. On peut donc déduire de l'équation V.12 :

$$i_{paroi}(t) = 2j_{paroi} \times \sum_{k=1}^{m(t)} S_{paroi}^k(t) \quad (V.13)$$

avec j_{paroi} une constante représentant la densité de courant sur les parois des grains dans les cavités intergranulaires et S_{paroi}^k la surface réactive de la paroi d'un grain dans la cavité intergranulaire k .

La surface réactive des parois ne peut en revanche pas être considérée comme constante car à mesure que les pointes de joint de grain se propagent, une surface plus importante des parois des grains se découvre dans la cavité intergranulaire.

En considérant les défauts de corrosion intergranulaire en 3 dimensions, il paraît raisonnable d'assimiler la surface réactive des parois des grains dans la cavité intergranulaire à un rectangle (Figure V- 11). On peut donc déduire de l'équation V.13 :

$$i_{paroi}(t) = 2j_{paroi} \times \sum_{k=1}^{m(t)} p_k(t) \times l_k(t) \quad (V.14)$$

avec l_k représentant la largeur de la cavité intergranulaire k (Figure V- 11).

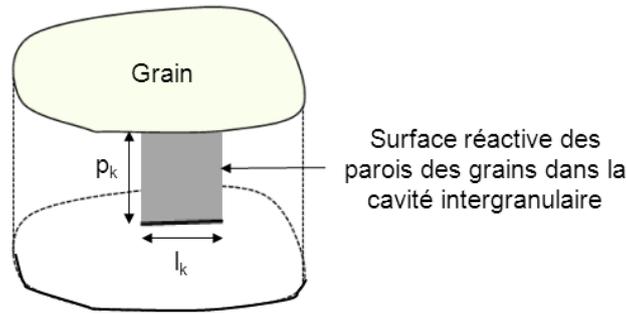


Figure V- 11 : Représentation schématique d'un défaut de corrosion intergranulaire en 3 dimensions. Il paraît raisonnable d'assimiler la surface réactive des parois des grains dans la cavité intergranulaire à celle d'un rectangle de dimensions $p_k \times l_k$

Nous avons supposé précédemment que la surface réactive de toutes les pointes de joint de grain est la même, ce qui revient à dire que la largeur de toutes les cavités intergranulaires est identique. On peut donc déduire de l'équation V.14 :

$$i_{\text{Paroi}}(t) = 2j_{\text{paroi}}l \times \sum_{k=1}^{m(t)} p_k(t) \quad (\text{V.15})$$

avec l une constante représentant la largeur des cavités intergranulaires.

En s'appuyant sur l'hypothèse déjà énoncée, selon laquelle l'endommagement observé sur une coupe métallographique (2 dimensions) est représentatif de l'endommagement global, on obtient :

$$i_{\text{Paroi}}(t) = 2j_{\text{paroi}}lB \times \sum_{k=1}^{q(t)} p_k(t) \quad (\text{V.16})$$

où B est le coefficient de proportionnalité entre le nombre de cavités intergranulaires q observées sur une coupe métallographique et le nombre de cavités intergranulaires m dans le volume.

On définit le paramètre σ correspondant à la profondeur cumulée de toutes les cavités intergranulaires observées sur la coupe métallographique :

$$\sigma(t) = \sum_{k=1}^{q(t)} p_k(t) \quad (\text{V.17})$$

En substituant l'équation V.17 dans l'équation V.16, on obtient :

$$i_{\text{Paroi}}(t) = 2j_{\text{paroi}}lB \times \sigma(t) \quad (\text{V.18})$$

Cette formule signifie que le courant de dissolution des parois des grains i_{paroi} dans les cavités intergranulaires est proportionnel à la profondeur cumulée σ de toutes les cavités intergranulaires.

Le Tableau V- 3 montre l'évolution de la valeur de σ en fonction de la durée de l'essai. L'augmentation de la profondeur cumulée σ de toutes les cavités intergranulaires est logique car des pointes de joints de grain s'amorcent et se propagent au cours du temps. On peut donc en

déduire que le courant de dissolution des parois des grains i_{paroi} dans les cavités intergranulaires augmente (équation V.18).

Durée de l'essai / s	σ / μm
500	752
3000	6455
5400	15798

Tableau V- 3 : Valeurs de la profondeur cumulée σ de toutes les cavités intergranulaires en fonction de la durée de l'essai (E = -520 mV/ECS et 0,1M NaCl). Le courant de dissolution des parois des grains i_{paroi} dans les cavités intergranulaires est proportionnel à σ (équation V.18)

Nous avons représenté les valeurs des paramètres $q \times j_{moy}$ et σ en fonction de la durée de l'essai (Figure V- 12). Ils ne peuvent pas directement être traduits en courant mais leur variation est respectivement représentative de l'évolution du courant de dissolution des pointes de joint de grain et du courant de dissolution des parois des grains dans les cavités intergranulaires. Les valeurs du courant net pour les différents temps, déterminées à partir des mesures Figure V- 4, ont également été représentées.

L'augmentation du courant net entre 500 et 3000 secondes pourrait donc s'expliquer par des augmentations conjointes du courant de dissolution des pointes de joint de grain i_{pointe} et du courant de dissolution des parois des grains i_{paroi} dans les cavités intergranulaires. En revanche, l'augmentation du courant net entre 3000 et 5400 secondes est uniquement due à l'augmentation du courant i_{paroi} puisque le courant i_{pointe} reste constant sur cet intervalle.

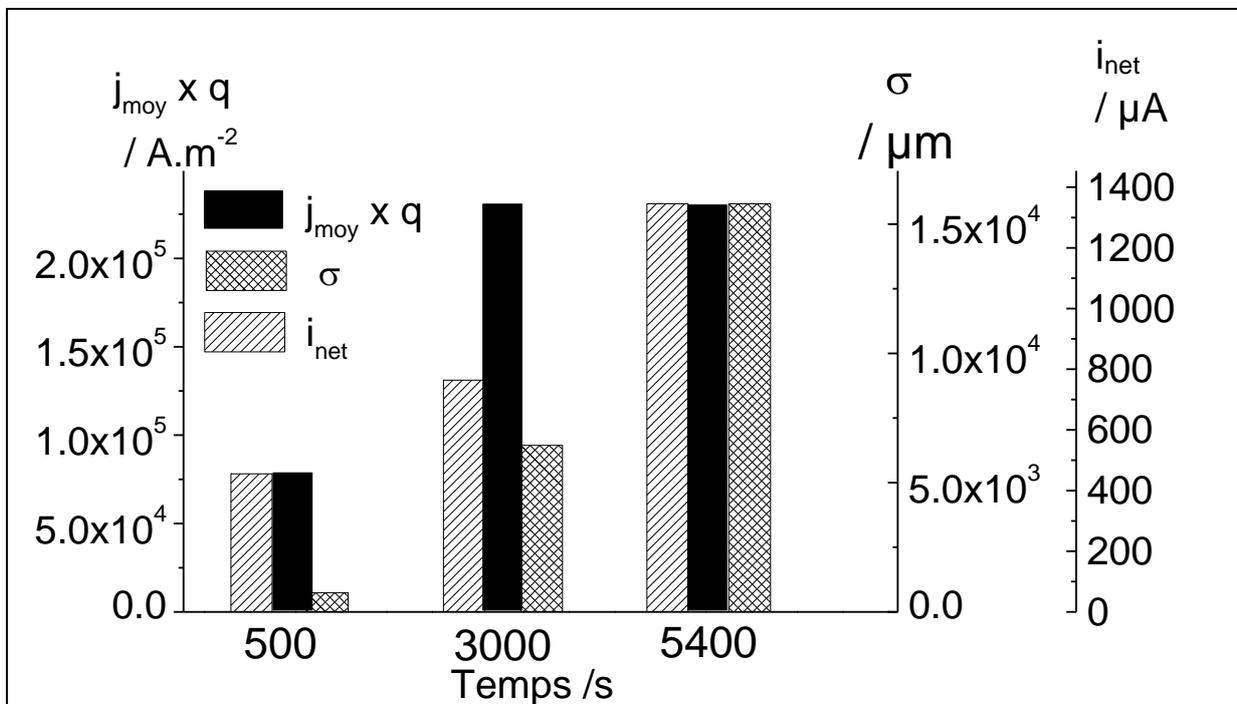


Figure V- 12 : Evolution de la valeur des paramètres $q \times j_{moy}$ et σ qui sont respectivement représentatifs du courant de dissolution des pointes de joint de grain i_{pointe} et du courant de dissolution des parois des grains i_{paroi} dans les cavités intergranulaires. Les valeurs du courant net pour les différents temps, déterminées à partir des mesures Figure V- 4, sont également représentées

L'augmentation du courant net pour les temps courts résulterait donc de l'augmentation conjointe des deux contributions (pointes et parois). Par contre, aux temps longs, elle serait uniquement due à l'augmentation du courant de dissolution des parois des grains dans les cavités intergranulaires.

Nous avons vu qu'il est nécessaire de faire de nombreuses hypothèses pour formuler un bilan faradique sur des essais macroscopiques, notamment parce que le nombre de cavités intergranulaires dans le volume et les surfaces réactives sont inconnus. Dans la partie suivante, nous simplifions les conditions d'essai de façon à étudier la propagation d'une seule pointe de joint de grain avec une cellule électrochimique adaptée.

1.2. Etude du développement d'un seul défaut de corrosion intergranulaire

La microcellule capillaire est probablement la méthode la plus utilisée pour réaliser des études électrochimiques à l'échelle micrométrique. Elle a notamment permis d'étudier la piqûration sur des inclusions dans le cas des aciers inoxydables [129] et les attaques par « trenching » autour des particules intermétalliques grossières sur les alliages d'aluminium [130],... Cette technique a également été suggérée pour étudier l'amorçage de la corrosion intergranulaire [131] en positionnant successivement le capillaire à l'intérieur et sur les bords d'un grain (en contact avec un joint de grain). A notre connaissance, seuls Padgett et Buchheit [132] ont appliqué cette méthode en réalisant des courbes de polarisation locales. Ces travaux ont montré qu'il était possible de caractériser les réactions électrochimiques mises en jeu lors de l'amorçage de la corrosion intergranulaire avec cette technique.

Au cours de cette thèse, nous avons tenté d'utiliser la microcellule capillaire pour suivre localement le développement de la corrosion intergranulaire. Cependant, les mesures n'ont pas été concluantes à cause de la formation de bulles de dihydrogène au niveau de la pointe effilée du capillaire entraînant la coupure du circuit électrique.

Pour s'affranchir de cette difficulté, nous avons utilisé une cellule électrochimique dite « droplet cell » qui a l'avantage de se présenter comme une buse à cône plein inversé (Figure V- 13) plus favorable à l'évacuation du dihydrogène gazeux produit à la surface de l'alliage.

1.2.1. Optimisation des conditions opératoires

La cellule électrochimique utilisée pour suivre localement le développement de la corrosion intergranulaire est représentée schématiquement Figure V- 13.

Nous avons couplé la mesure électrochimique avec la méthode OTFP (méthode présentée dans la partie 1.2 du chapitre IV) qui permet d'observer la perforation des pointes de joint de grain sur la face opposée d'une tôle mince. L'objectif de l'utilisation de la méthode OTFP est double :

- permettre de relier les variations du courant net à la séquence qui mène à la perforation de la tôle
- comprendre le régime d'apparition des gouttes lors de la perforation en se focalisant sur une zone restreinte

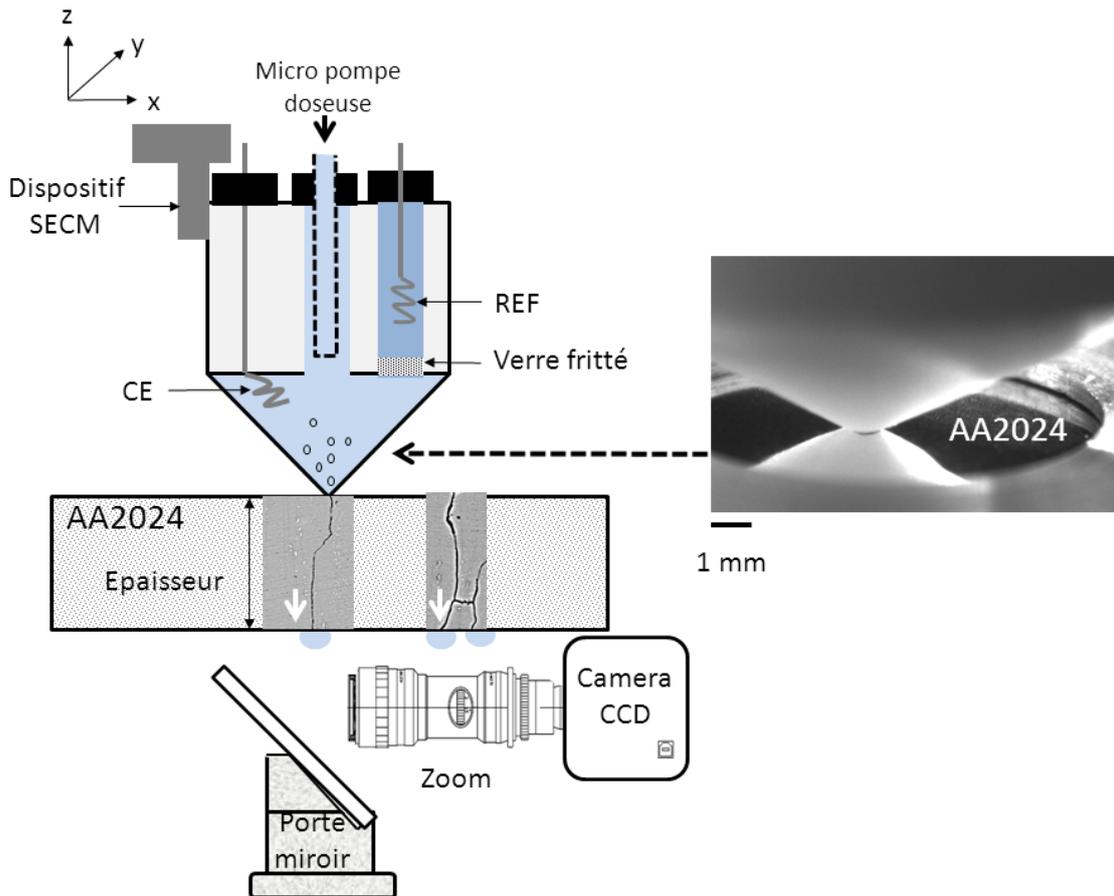


Figure V- 13 : Représentation schématique du montage expérimental utilisé pour étudier localement le développement de la corrosion intergranulaire sur un alliage 2024. L'image sur la droite montre la cellule « droplet cell » au contact d'une tôle mince d'alliage 2024. La méthode OTFP, qui permet d'observer la perforation des pointes de joint de grain sur la face opposée d'une tôle mince, a été couplée à la mesure électrochimique

Comme pour l'étude électrochimique à l'échelle macroscopique, les essais ont été réalisés sur des tôles minces d'alliage 2024 AIRBUS. Les premiers tests ont été effectués sur la surface usinée (après dégraissage à l'éthanol) d'une tôle d'épaisseur 210 μm dans la direction de laminage. Pour se placer dans des conditions très favorables à la propagation, l'échantillon a été polarisé à un potentiel de -480 mV/ECS après une étape à potentiel libre de 120 s.

Le courant mesuré au cours de cet essai et la surface exposée à la fin de la polarisation sont présentés Figure V- 14. On remarque une brusque augmentation sur le profil du courant autour de 150 s. *A posteriori*, en observant la surface exposée (Figure V- 14(b)), on peut attribuer cette augmentation aux crevasses qui se forment sur la périphérie de la cellule électrochimique. Dans ces conditions, le courant électrochimique provient en grande partie de ces attaques en surface et ne peut donc pas être relié au phénomène de corrosion intergranulaire.

Le courant chute subitement pour un temps voisin de 1100 s. Cette brusque diminution du courant a également été observée sur d'autres essais réalisés dans les mêmes conditions. Il est fort probable qu'elle soit due au dihydrogène gazeux qui s'accumule dans la cellule, bien que cela ne puisse être vérifié étant donné que l'on ne voit pas l'électrolyte à travers la buse conique.

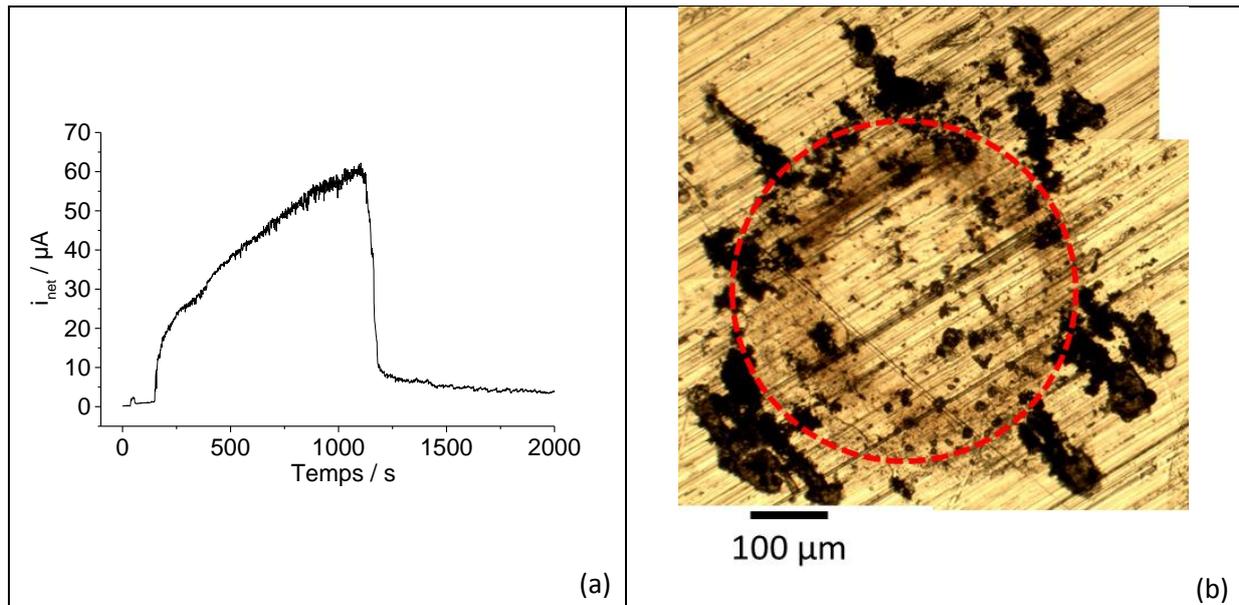


Figure V- 14 : (a) Mesure du courant net lors d'un essai potentiostatique sur une tôle mince d'alliage 2024 AIRBUS d'épaisseur 210 μm (0,1M NaCl et $E = -480 \text{ mV/ECS}$), (b) Surface exposée à la fin de l'essai figure (a), on observe que des crevasses se sont formées sur la périphérie de la cellule électrochimique. Le cercle en pointillés rouges représente la position de la cellule électrochimique au cours de l'essai

Pour pouvoir observer la perforation d'une tôle mince sur la face opposée avec la méthode OTFP, il est nécessaire de travailler sur des tôles moins épaisses que 210 μm car nous avons vu dans le chapitre IV que le temps de perforation de ces dernières est voisin de 2000 s, valeur bien supérieure au temps critique de 1100 s observé sur la Figure V- 14(a).

Nous avons donc aminci des tôles d'épaisseur 210 μm dans la direction TL par polissage mécanique jusqu'à une épaisseur de 50 μm . La probabilité de ramification de la corrosion intergranulaire dans le volume est faible sur ces tôles car la taille moyenne des grains dans la direction de propagation ($\approx 300 \mu\text{m}$) est 6 fois supérieures à l'épaisseur des tôles. Néanmoins, ce cas de figure est possible si la jonction entre 2 grains se produit sur l'intervalle de 50 μm constituant l'épaisseur de la tôle (cas de figure illustré Figure V- 13) et ne peut donc pas être exclu.

La finition du polissage a été réalisée à la pâte diamantée jusqu'à 3 μm dans le but d'obtenir une surface moins rugueuse que la surface usinée (Figure V- 14(b)). Nous verrons dans la partie suivante que ces nouvelles conditions opératoires ont permis d'éliminer les crevasses et ainsi de relier le courant net au phénomène de corrosion intergranulaire.

1.2.2. Analyse des variations du courant lors de la perforation d'une tôle mince d'épaisseur 50 μm

Les essais potentiostatiques ont été réalisés à un potentiel de -560 mV/ECS (seulement 20 mV au-dessus du potentiel de rupture) dans le but d'amorcer l'attaque d'un nombre réduit de joints de grain et ainsi simplifier l'analyse du courant net.

Le courant mesuré au cours d'un essai et des images de la face opposée à différents temps sont présentés Figure V- 15. On distingue différentes étapes sur le profil du courant.

Tout d'abord, il y a une étape de 230 secondes (étape I) pendant laquelle un courant cathodique est mesuré. Le courant augmente ensuite (étape II) et atteint un maximum autour de 570 secondes pour l'essai réalisé. La face opposée de la tôle mince reste vierge (image A Figure V- 15) au cours de ces

deux premières étapes. Puis, le courant décroît (étape III) et une fissure superficielle se dessine simultanément sur la face opposée de la tôle mince (image B). L'apparition de cette fissure superficielle traduit la perforation d'une portion de pointe de joint de grain. Le courant continue de décroître jusqu'à environ 700 secondes et de façon concomitante, la première fissure superficielle s'étend et une seconde fissure superficielle qui semble déconnectée de la première apparaît sur la face opposée (image C). Enfin, le courant augmente (étape IV) et simultanément, de l'électrolyte émerge depuis les fissures superficielles et des gouttes de tailles plus importantes se forment sur la face opposée (image D).

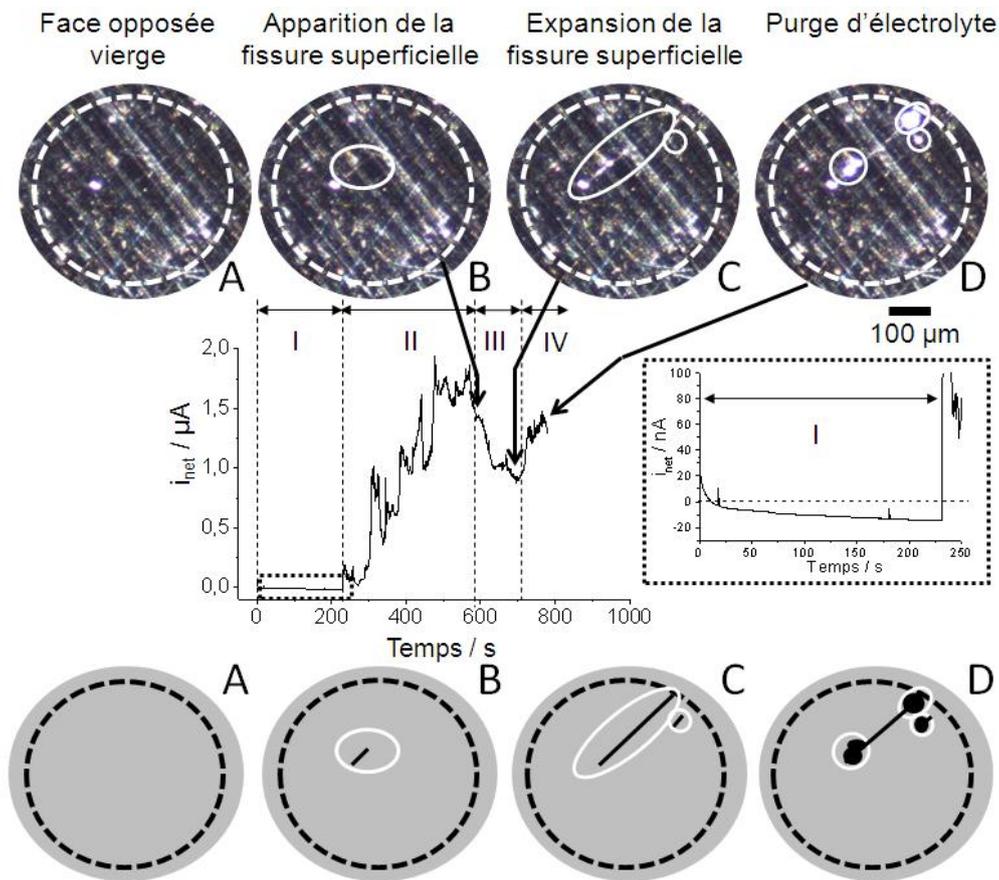


Figure V- 15 : Courant mesuré au cours d'un essai potentiostatique sur une tôle mince d'alliage 2024 AIRBUS d'épaisseur 50 µm dans la direction TL ($E=-560$ mV/ECS et 0,1M NaCl), on distingue plusieurs étapes sur le profil du courant. Sur la droite, la figure représente la variation du courant pendant l'étape I. Des images de la face opposée (et leur représentation schématique) à des temps critiques sont également présentées. Les cercles en pointillés représentent la position de la cellule électrochimique sur la face supérieure de l'alliage

De la même manière que nous l'avons fait dans la partie 1 de ce chapitre, on peut supposer, en s'appuyant sur l'étude de Boag *et al.* [111], que la dissolution sélective des phases se produit au cours de l'étape à potentiel libre qui précède la polarisation. Il est donc fort probable que le courant cathodique mesuré au cours de l'étape I corresponde à la réduction du dioxygène sur les particules résiduelles enrichies en cuivre. On sait que la réduction du dioxygène sur les phases est responsable des attaques par « trenching » [31] qui sont des sites d'amorçage préférentiels pour la corrosion intergranulaire [27], l'étape I peut donc être considérée comme une étape d'incubation.

Il semble donc que l'amorçage de la CIG ne soit pas forcément immédiat lors de la polarisation anodique à un potentiel proche du potentiel de rupture, ce qui est en accord avec les résultats

obtenus dans le chapitre IV (partie 2.1). Ces résultats confirment qu'une étape de pré-attaque (destinée à maîtriser l'amorçage) est nécessaire pour mesurer des vitesses de propagation avec la méthode OTFP.

On peut raisonnablement penser que l'étape II, qui précède l'étape de perforation, correspond à la propagation des pointes de joint de grain. Sur la surface exposée à la fin de l'essai de polarisation (Figure V- 16), on observe une seule fissure superficielle apparente correspondant à la trace d'un joint de grain attaqué. En se basant sur cette observation, nous ferons l'hypothèse que le courant mesuré au cours de l'étape II correspond à la propagation d'une seule pointe de joint de grain.

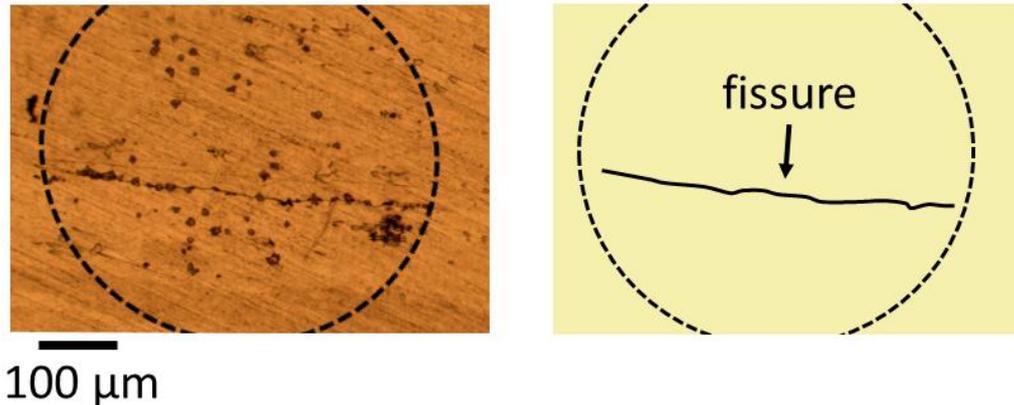


Figure V- 16 : Surface exposée à la fin de l'essai de polarisation Figure V- 15, on observe une seule fissure superficielle apparente correspondant à la trace d'un joint de grain attaqué

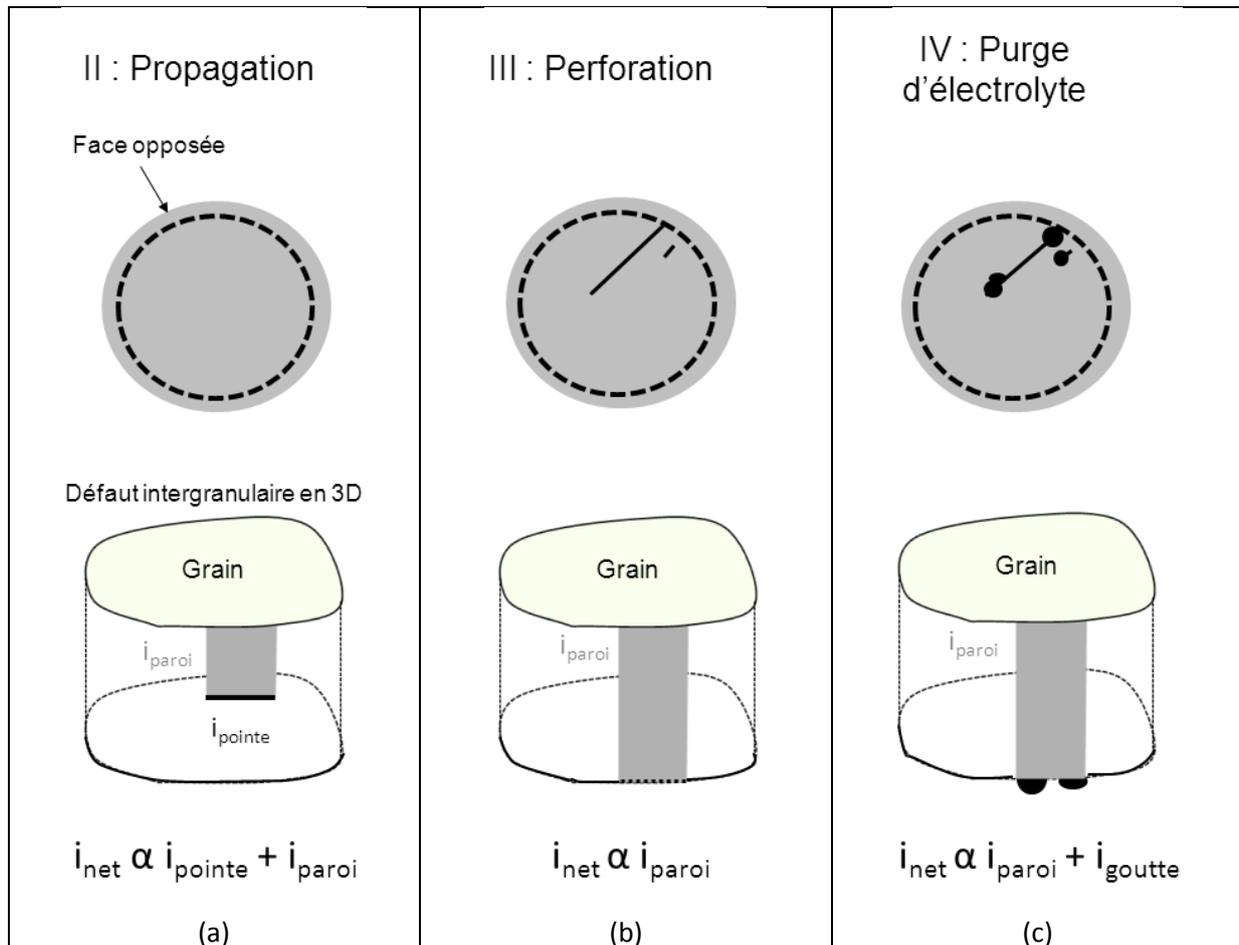
En comparant les observations faites à la fois sur la face d'attaque (Figure V- 16) et sur la face de détection (Figure V- 15), nous avons représenté la morphologie en 3 dimensions du défaut de corrosion intergranulaire au cours des différentes étapes (Figure V- 17) (l'étape I n'est pas représentée car nous nous intéressons ici à la propagation). Même si nous n'avons pas d'informations sur la morphologie du défaut dans le volume, cette représentation est en accord avec les fissures superficielles observées en surface et sur la face opposée.

Ces représentations permettent également de visualiser les différentes contributions faradiques au courant net au cours des étapes successives de la corrosion intergranulaire. Lors de l'étape de propagation (étape II), le courant net est proportionnel à la somme du courant de dissolution de la pointe du joint de grain i_{pointe} et du courant de dissolution des parois des grains i_{paroi} dans les cavités intergranulaires (équation V.5). Les nombreuses fluctuations que présente le courant net au cours de cette étape pourraient être dues à des variations de surface réactive. En effet, on observe notamment l'apparition de deux fissures superficielles lors de la perforation (image C Figure V- 15) qui sont probablement liées à une ramification du même défaut de corrosion intergranulaire (cette ramification n'a pas été prise en compte dans les représentations schématiques par souci de simplification mais cela n'a aucune incidence sur l'interprétation des résultats qui est proposée).

Ces variations possibles de la surface réactive devraient être prises en compte dans l'analyse du courant de dissolution des pointes de joint de grain proposée dans la partie 1.1.2 afin de représenter plus fidèlement la réalité (la surface réactive des pointes de joint de grain S_{pointe} est considérée comme constante).

A la fin de l'étape de perforation (étape III Figure V- 17), la pointe de joint de grain du défaut n'existe plus, on peut donc penser que le courant de dissolution de la pointe du joint de grain devient nul. Ce phénomène explique la chute du courant net observée au cours de cette étape. Le courant net n'atteint toutefois pas une valeur nulle car les parois dans la cavité intergranulaire continue à se dissoudre. Ce résultat confirme l'hypothèse émise dans la partie 1.1.1 selon laquelle il existe deux contributions sur le courant net qui sont la dissolution des pointes de joint de grain et la dissolution des parois des grains dans les cavités intergranulaires.

On peut penser que les gouttes émergentes lors de l'étape IV induisent une nouvelle contribution (notée i_{goutte} Figure V- 17) sur le courant net qui est responsable de l'augmentation observée. En effet, nous avons montré dans le chapitre IV que l'électrolyte issu des cavités intergranulaires est très corrosif ($\approx \text{pH}1$).



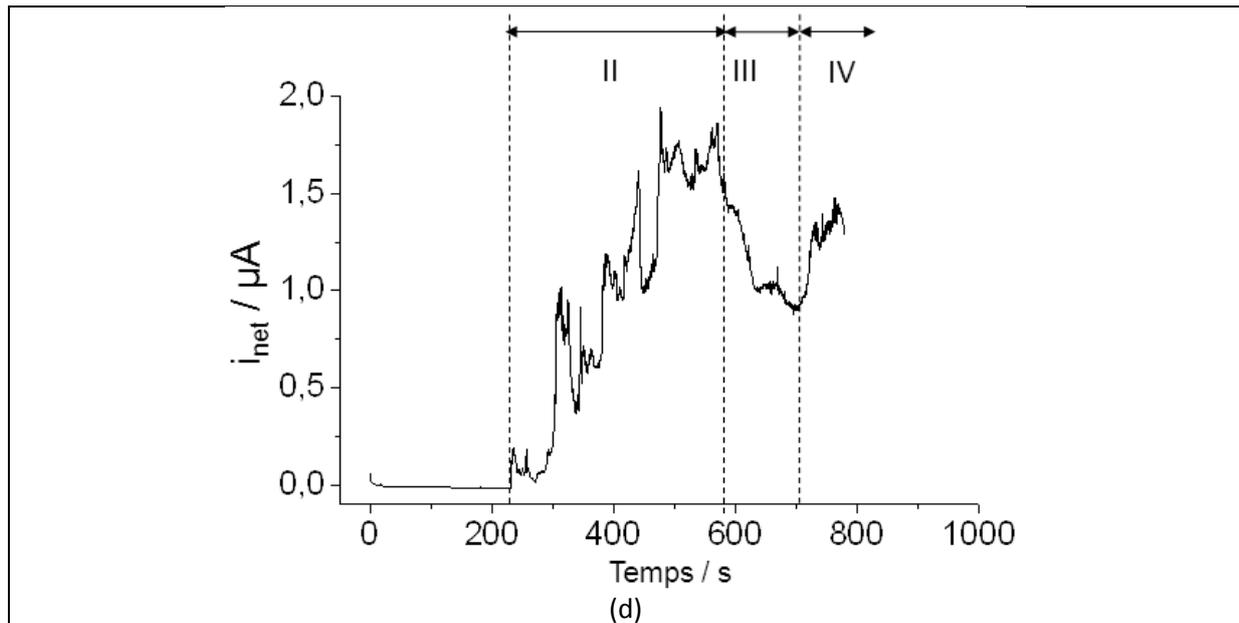


Figure V- 17 : Correspondance entre les variations du courant net (d) et les observations sur la face opposée, l'endommagement volumique et les contributions au courant net pendant les différentes étapes : (a) Etape de propagation, (b) Etape de perforation, (c) Etape correspondant à la purge d'électrolyte depuis les fissures superficielles

En plus de mettre en évidence les différentes contributions au courant net, cet essai permet de clarifier le lien existant entre la perforation des défauts de corrosion intergranulaire et l'émergence de gouttes sur la face opposée.

1.2.3. Analyse du régime d'apparition des gouttes dans l'essai OTFP

Un des avantages majeurs de la méthode OTFP est qu'elle nous renseigne sur la distribution temporelle des gouttes sur la face opposée (liée à la perforation de tous les défauts de CIG) contrairement à la méthode TFP conventionnelle qui ne permet de mesurer que le temps de perforation associé au défaut le plus rapide. Cependant, nous n'avons pas analysé cette donnée jusqu'à présent parce que le lien entre la perforation de défauts de corrosion intergranulaire tridimensionnels et l'émergence de gouttes ponctuelles n'était pas clairement défini.

L'essai Figure V- 15 nous a permis de clarifier le lien existant entre la perforation des défauts de CIG et l'émergence de gouttes. En effet, il montre que l'émergence des gouttes (image D) est précédée par l'apparition d'une fissure superficielle (image B) sur la face opposée de la tôle. On peut donc en déduire qu'une goutte est associée à la perforation d'une portion de pointe de joint de grain.

La séquence décrite Figure V- 15 a été confirmée pour des essais macroscopiques (Figure V- 18).

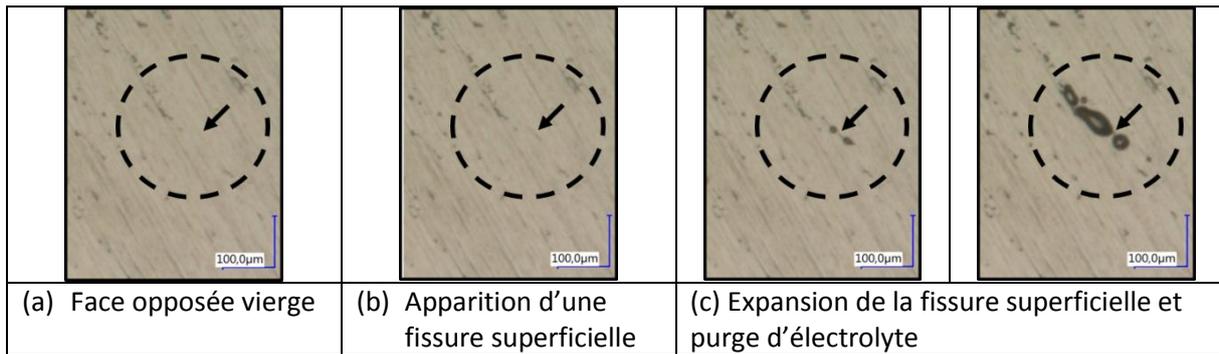


Figure V- 18 : Séquence de perforation d'un défaut de corrosion intergranulaire pour un essai macroscopique sur une tôle d'épaisseur 210 μm dans la direction TL (E = -480 mV/ECS et 0,1M NaCl)

Le nombre de gouttes décorant la fissure superficielle augmente à mesure que celle-ci s'étend sur la face opposée. On ne peut donc pas interpréter la distribution temporelle des gouttes émergentes en faisant l'hypothèse que chaque goutte émergente correspond à la perforation d'une pointe de joint de grain indépendante.

Néanmoins, le flux de gouttes a un sens physique vis-à-vis de l'endommagement volumique induit par la corrosion intergranulaire et peut être considéré comme proportionnel à une vitesse de « gravure » des pointes de joint de grain perforantes sur la face opposée. Cette vitesse de « gravure » est une résultante complexe des lois d'amorçage et de propagation de la CIG ainsi que de la vitesse d'expansion volumique des défauts de corrosion intergranulaire tridimensionnels.

Nous avons étudié l'influence du potentiel sur le flux de gouttes pour des essais macroscopiques sur une tôle d'épaisseur 210 μm dans la direction L (Figure V- 19). Les essais sont répétables et le nombre cumulé de gouttes émergentes varie linéairement avec le temps pour des valeurs supérieures à 10, la vitesse de « gravure » des pointes de joint de grain perforantes est donc constante. Cette vitesse est plus élevée lorsque le potentiel augmente.

Cette vitesse de « gravure » est un paramètre intéressant car elle permet de mettre en évidence des différences en fonction du potentiel alors que pour cette épaisseur de tôle, le temps de perforation du défaut le plus rapide est faiblement dépendant du potentiel (chapitre IV partie 2.2.1).

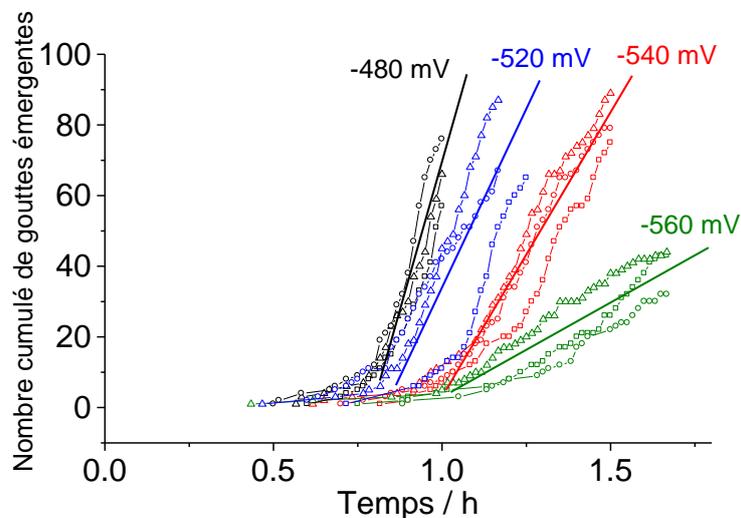


Figure V- 19 : Distribution temporelle des gouttes émergentes en fonction du potentiel : -480 mV (noir), -520 mV (bleu), -540 mV (rouge), -560 mV/ECS (vert)

Par la suite, nous avons combiné la mesure du flux de gouttes émergentes avec la méthode OTFP et la mesure de porosité avec une sonde à courants de Foucault de façon à illustrer la chronologie des étapes de dissolution « perforante » (dissolution de la pointe du joint de grain) et de dissolution « émousante » (dissolution des parois des grains dans les cavités intergranulaires).

2. Mesure de la porosité induite par la corrosion intergranulaire

Dans la partie consacrée au bilan faradique lors du développement de la corrosion intergranulaire, nous avons vu que le courant net est un indicateur de l'endommagement global, mais ne permet pas de séparer les deux contributions que sont la dissolution des pointes de joint de grain et la dissolution des parois des grains dans les cavités intergranulaires.

Même si l'analyse des coupes métallographiques (Figure V- 8) nous permet d'illustrer l'évolution du courant associé à chaque forme de dissolution, il reste nécessaire de faire de nombreuses hypothèses pour faire le lien entre l'endommagement « observable » en 2D et l'endommagement réel en 3D.

Comme nous l'avons indiqué dans l'introduction de ce chapitre, nous avons choisi de caractériser cet aspect 3D par la porosité induite par la corrosion intergranulaire qui est clairement mise en évidence dans toute coupe métallographique.

Dans cette partie, on propose donc de démontrer qu'il est possible de suivre en temps réel la porosité 3D induite par la corrosion intergranulaire en réalisant une mesure continue de la conductivité électrique d'un alliage 2024 avec une sonde à courants de Foucault. Si cette approche n'a rien d'original en soi ; les contrôles non destructifs par courants de Foucault étant largement pratiqués à l'échelle industrielle pour détecter tout type de défaut interne, peu de résultats ont été publiés dans le cas d'études de laboratoire de la corrosion intergranulaire [133].

2.1. Rappels : mesures de conductivité pour définir la porosité d'un matériau

La conductivité électrique d'un échantillon dépend de plusieurs facteurs tels que sa composition chimique et sa structure cristalline. La mesure de la conductivité électrique apparente permet également de détecter la présence de défauts (des fissures ou du vide) au sein d'un matériau. Par exemple, la Figure V- 20 montre la relation empirique obtenue par Gelbstein *et al.* [108] entre la porosité de matériaux frittés et la conductivité électrique apparente. Plus la porosité du matériau est élevée, plus sa conductivité apparente est faible.

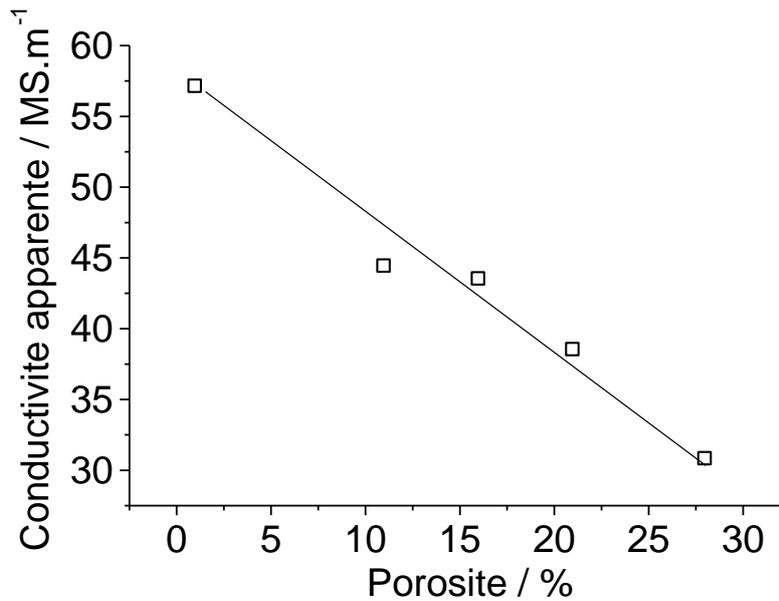


Figure V- 20 : Variation de conductivité apparente de cibles de cuivre élaborées par frittage en fonction de leur porosité [108]

Pour pouvoir relier la variation de conductivité apparente au phénomène de corrosion intergranulaire, il faut que l'épaisseur de la tôle ne varie pas au cours des essais, c'est-à-dire qu'il n'y ait pas de corrosion générale. Nous n'avons constaté aucune variation d'épaisseur lors d'analyses *post-mortem* de coupes métallographiques, même à la suite d'essais de corrosion de plusieurs jours, nous ferons donc l'hypothèse que l'épaisseur de la tôle ne varie pas au cours des essais.

Les expériences ont été réalisées sur une tôle mince d'alliage 2024 ALUDIS (épaisseur 30 μm dans la direction TC). L'objectif étant de clarifier la chronologie des étapes de dissolution « perforante » (dissolution de la pointe du joint de grain) et de dissolution « émoussante » (dissolution des parois des grains dans les cavités intergranulaires), la méthode OTFP a été couplée en parallèle de la sonde à courants de Foucault.

2.2. Evolution de la porosité au cours d'essais potentiostatiques et en régime de spray alterné

Des essais potentiostatiques en condition d'immersion ont été réalisés (Figure V- 21) en suivant la procédure décrite dans le chapitre III : on applique un prétraitement cathodique avant la polarisation anodique afin de générer des attaques dites par « trenching » qui représentent des sites d'amorçage préférentiels pour la corrosion intergranulaire.

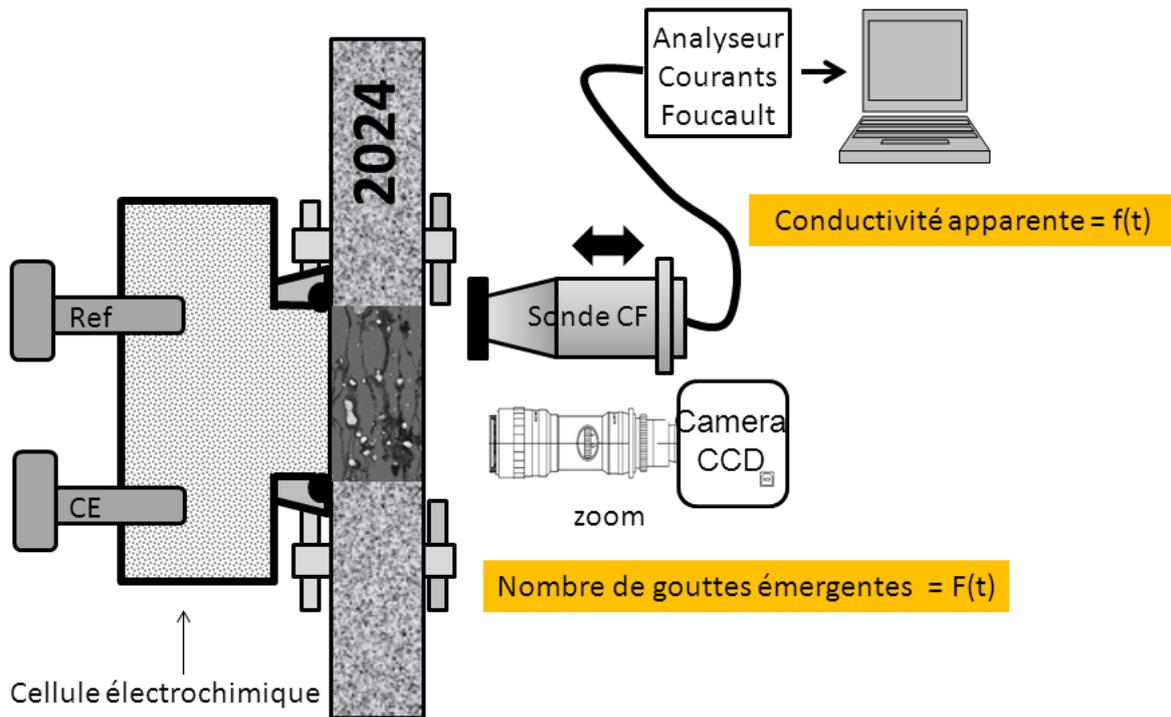


Figure V- 21 : Représentation schématique du montage expérimental utilisé pour les essais potentiostatiques en immersion

Les variations de conductivité apparente de l'alliage au cours d'essais potentiostatiques à différents potentiels sont représentées Figure V- 22(a). Les essais sont répétables et montrent une décroissance linéaire de la conductivité apparente qui est d'autant plus grande que le potentiel est élevé. A un potentiel de -540 mV/ECS, la variation de conductivité apparente atteint environ 6 MS/m au bout de 2h, ce qui représente 25% de la conductivité intrinsèque de l'alliage (24 MS/m).

L'idéal pour calibrer quantitativement la réponse en conductivité apparente serait de déterminer physiquement la porosité 3D au sein du matériau. Cependant, cette donnée est uniquement accessible par tomographie par rayons X [41] car elle nécessite de connaître le volume dissout. Par conséquent, nous nous sommes limités dans ce travail à une calibration qualitative en analysant l'endommagement en 2D sur des coupes métallographiques.

Les coupes métallographiques analysées pour les essais Figure V- 22(a) sont présentées Figure V- 22(b). Plus la variation de conductivité apparente est importante, plus les cavités intergranulaires sont larges et profondes, ce qui traduit une augmentation de la porosité si l'on considère le volume du matériau. Ces résultats semblent montrer que la mesure de conductivité apparente permet de suivre la porosité 3D induite par la corrosion intergranulaire.

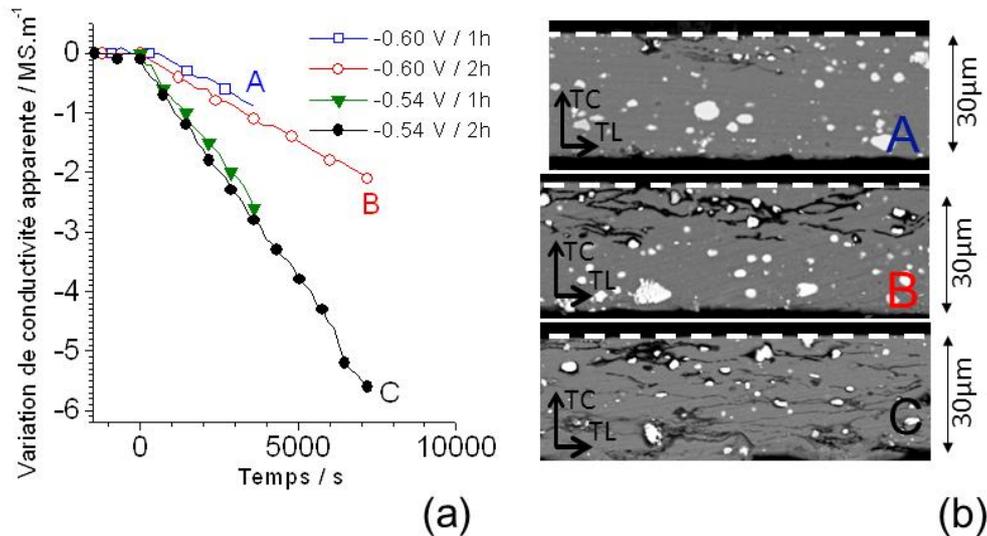


Figure V- 22 : (a) Variations de la conductivité apparente de l'alliage 2024 ALUDIS au cours d'essais potentiostatiques à différents potentiels (0,1M NaCl), (b) Coupes métallographiques des essais présentés sur la figure (a), le trait en pointillés blancs correspond à la surface exposée à l'électrolyte. Plus la variation de conductivité apparente est élevée, plus l'endommagement en volume est important

Même si la porosité 3D ne peut pas être mesurée, on peut proposer une valeur de porosité en faisant l'analogie avec les matériaux frittés (Figure V- 20). Pour des variations de conductivité de 25% de la conductivité intrinsèque (cas de l'essai à -540 mV(ECS) – 2h), on atteindrait une porosité de l'ordre de 15%, ce qui semble réaliste au vu de l'image C Figure V- 22.

En parallèle, le régime de perforation de la tôle mince a été défini pour un potentiel de -540 mV/ECS en utilisant la méthode OTFP. La mesure de conductivité apparente à ce même potentiel (Figure V- 22(a)) a été traduite en porosité en faisant l'analogie avec les matériaux frittés (Figure V- 20). L'évolution des deux indicateurs, la porosité et le nombre cumulé de gouttes émergentes, est comparée Figure V- 23(a).

Contrairement au signal de porosité, on observe un temps de latence (≈ 12 min) précédant la détection des gouttes émergentes. Ceci s'explique par la façon dont sont détectées les gouttes avec la méthode OTFP (face opposée de la tôle) qui nécessite que les défauts parcourent l'épaisseur de la tôle au préalable (avant d'être détectés). En revanche, la mesure de conductivité, quant à elle, s'applique instantanément au volume de la tôle que les défauts intergranulaires aient ou non traversés la tôle dans toute son épaisseur.

Après le temps de latence, le nombre de gouttes émergentes augmente linéairement. Comme nous l'avons montré dans la partie 1.2.3, cela peut être considéré comme une augmentation de la « gravure » des pointes de joint de grain perforantes. On comprend que plus le nombre de gouttes émergentes sera important, plus la surface des parois des grains dans les cavités intergranulaires qui pourra être soumise à une dissolution sera grande, et donc plus la porosité se développera.

On peut donc conclure que les deux phénomènes, la dissolution des pointes de joint de grain et la dissolution des parois des grains dans les cavités intergranulaires, se produisent de façon concomitante (évolution de l'endommagement illustrée Figure V- 23(b)). Ce résultat est cohérent avec l'analyse du courant net réalisée précédemment qui a également mis en évidence ces deux formes de dissolution en régime potentiostatique.

Il reste cependant difficile d'expliquer les variations linéaires observées tant pour l'augmentation de la porosité que du nombre cumulé de gouttes émergentes (Figure V- 23(a)).

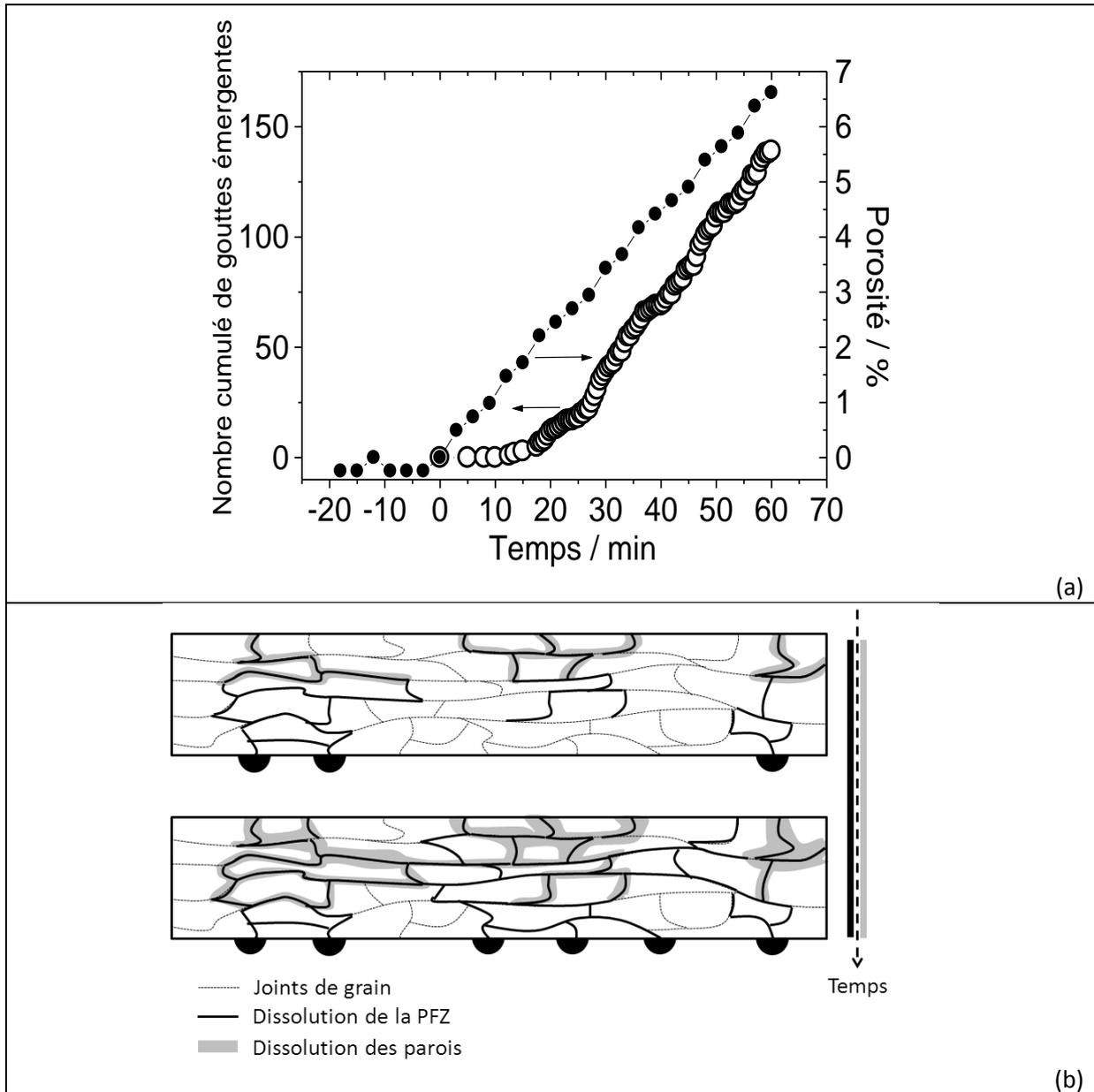
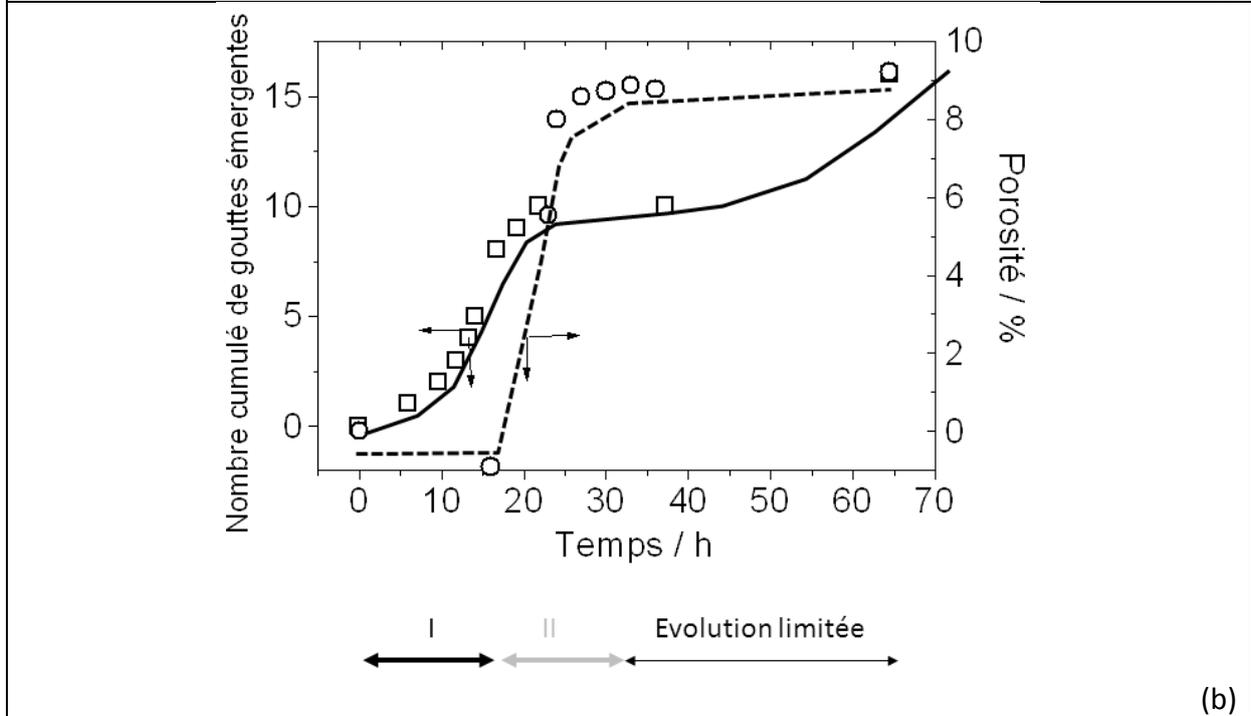
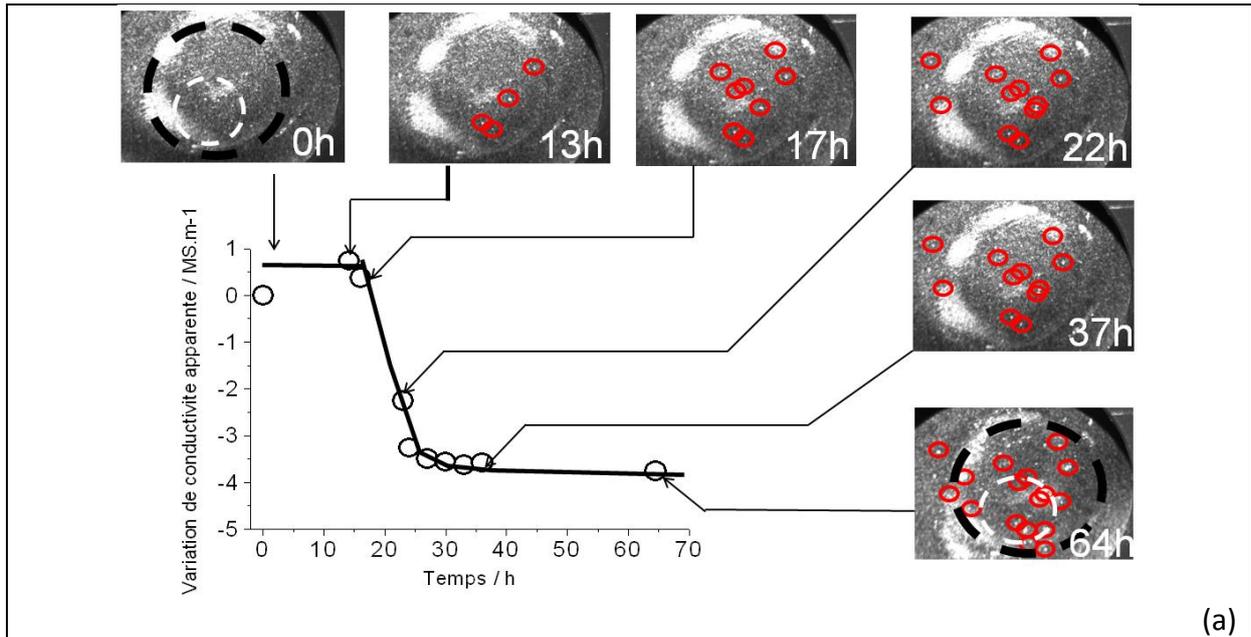


Figure V- 23 : (a) Evolution de la porosité (●) et distribution temporelle des gouttes émergentes (○) sur l'alliage 2024 ALUDIS en régime potentiostatique ($E = -540 \text{ mV/ECS}$ et $0,1\text{M NaCl}$), (b) Représentation schématique de l'évolution de l'endommagement sur l'alliage 2024 en régime potentiostatique : la dissolution des pointes de joint de grain et la dissolution des parois des grains dans les cavités intergranulaires se produisent de façon concomitante

Afin de découpler les deux phénomènes (dissolution des pointes de joint de grain et des parois des grains dans les cavités intergranulaires), on a décidé de reproduire la même approche dans des conditions d'exposition très différentes. Nous avons choisi de tester le même type de cible à potentiel libre en régime de spray alterné (expérience décrite au chapitre II). Dans ces conditions, l'évolution des paramètres, nombre cumulé de gouttes émergentes et porosité, varie de façon décalée dans le temps (Figure V- 24(a)-(b)).



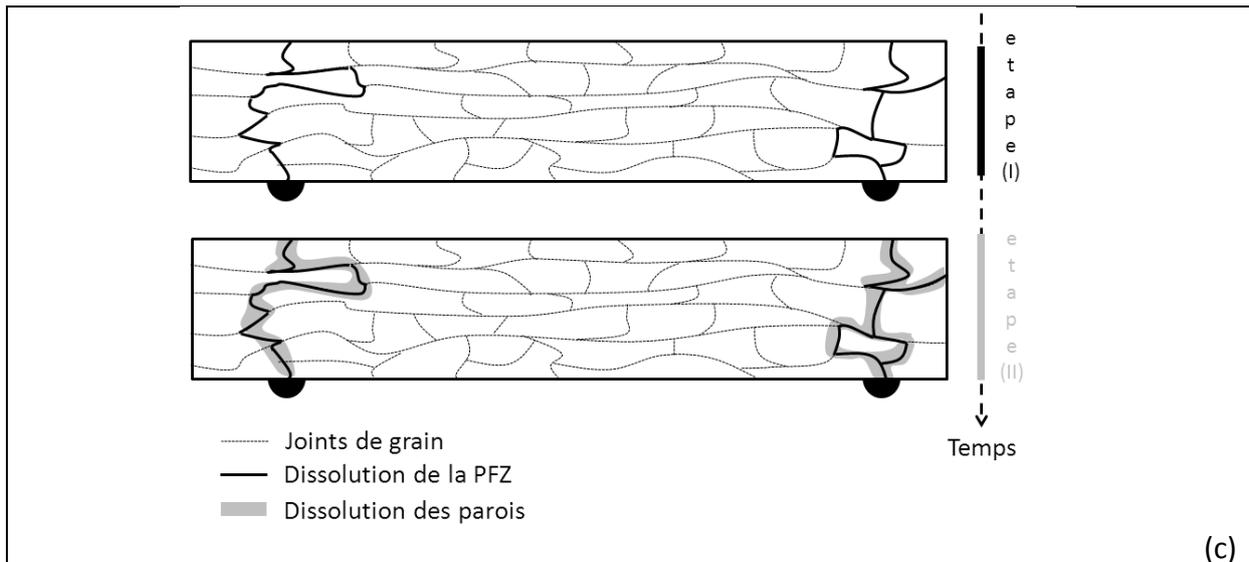


Figure V- 24 : Comportement de l'alliage 2024 ALUDIS en régime de spray alterné, (a) détection des gouttes émergentes sur la face opposée de l'échantillon (gouttes symbolisées par les cercles rouges) ; le cercle noir sur les images définit la position de la cible exposée au milieu corrosif (sur l'autre face) et le cercle blanc correspond à la zone analysée par la sonde à courants de Foucault, (b) Evolution de la porosité (○) et du nombre cumulé de gouttes émergentes (□), (c) Représentation schématique de l'évolution de l'endommagement qui se décline en plusieurs étapes ; étape I : dissolution « perforante » (dissolution des pointes de joint de grain), étape II : dissolution « émousante » (dissolution des parois des grains dans les cavités intergranulaires)

La Figure V- 24(a) montre des images de la face opposée enregistrées au cours d'un essai en régime de spray alterné. Les cercles rouges correspondent aux gouttes émergentes détectées avec la méthode OTFP, le cercle blanc représente la zone analysée par la sonde et le cercle noir définit la position de la cible métallique. On remarque que le nombre de gouttes détectées est beaucoup plus faible qu'en régime potentiostatique (pour $E = -540$ mV/ECS on observe 150 gouttes après 1h d'essai (Figure V- 23)). Cela s'explique en partie par le fait que l'amorçage de la CIG est bien moins contrôlé dans ces conditions qu'à potentiel imposé.

En comparant l'évolution de la porosité et du nombre cumulé de gouttes émergentes (Figure V- 24(b)), on peut définir trois étapes qui caractérisent l'évolution phénoménologique du dommage en volume induit par la corrosion intergranulaire.

Au cours de l'étape I, des gouttes émergentes sont détectées mais la porosité de la tôle est très faible puisqu'elle est inférieure au seuil de détection de la sonde. Cette étape peut alors être associée à la phase « perforante » de la corrosion intergranulaire (Figure V- 24(c)). La porosité ne se développe pas immédiatement parce que la densité des défauts de corrosion intergranulaire est faible et la dissolution des parois des grains dans les cavités intergranulaires est plus lente dans ces conditions qu'en régime potentiostatique.

Lors de l'étape II, le nombre cumulé de gouttes émergentes varie peu mais on détecte un accroissement de la porosité qui peut être attribué à la phase « émousante » des cavités intergranulaires (Figure V- 24(c)). L'endommagement volumique évolue peu par la suite (étape III).

Cette description phénoménologique de l'endommagement à potentiel libre est en accord avec une étude récente [41] de la corrosion intergranulaire sur un alliage 2024 qui a montré que la phase « perforante » précédait la phase « émousante » en utilisant la tomographie par rayons X (Figure V- 25).

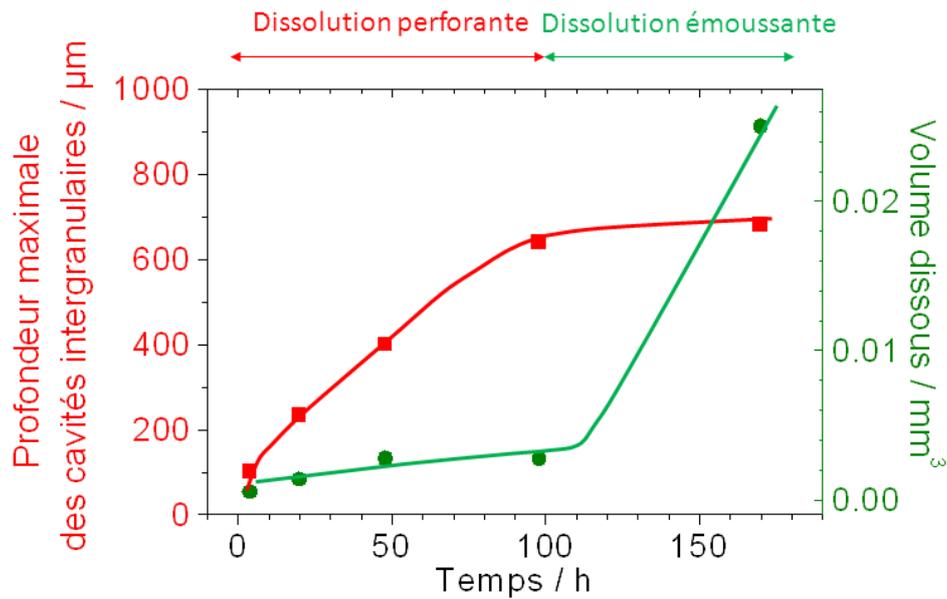


Figure V- 25 : Evolution de la profondeur maximale des cavités intergranulaires et du volume dissous pour un alliage 2024 exposé à une goutte de solution de NaCl à 3,5% avec une humidité relative de 97% (surface exposée = 3,1 mm²). La phase « perforante » de la corrosion intergranulaire précède la phase « é moussante »

3. Bilan

Dans ce chapitre, nous avons tenté d'évaluer l'endommagement global associé à la corrosion intergranulaire qui se résume à deux formes de dissolution : la dissolution des pointes de joint de grain (dissolution « perforante ») et la dissolution des parois des grains dans les cavités intergranulaires (dissolution « é moussante »). Dans ce but, nous avons essayé d'exploiter le courant net mesuré par le potentiostat, la distribution temporelle des gouttes émergentes obtenue avec la méthode OTFP, et la conductivité apparente mesurée avec une sonde à courants de Foucault.

Le courant net mesuré lors d'un essai macroscopique est un indicateur de l'endommagement global associé à la corrosion intergranulaire mais ne permet pas de mesurer séparément le courant associé aux deux formes de dissolution. L'évolution des deux contributions au courant net peut être déterminée à partir de l'analyse de coupes métallographiques, mais il est nécessaire de faire de nombreuses hypothèses (que l'on ne peut justifier pour le moment) pour faire le lien entre l'endommagement « observable » en 2D et l'endommagement réel en 3D.

En combinant une microcellule adaptée et la méthode OTFP, nous avons réussi à mettre en évidence le courant associé à la pointe d'un joint de grain. Ce courant est pour le moment difficile à traduire en vitesse de dissolution car l'on ne connaît pas la surface réactive, mais cette étude constitue un premier pas vers l'analyse quantitative du courant net.

Nous avons également vu dans ce chapitre que le flux de gouttes émergentes sur la face opposée d'une tôle mince a un sens physique vis-à-vis de l'endommagement induit par la corrosion intergranulaire et peut être considéré comme proportionnel à une vitesse de « gravure » des pointes de joint de grain perforantes. Ceci confirme l'intérêt de la méthode OTFP qui fournit plus d'informations sur le phénomène de corrosion intergranulaire que la méthode TFP conventionnelle.

Pour finir, nous avons étudié la relation entre la conductivité électrique mesurée avec une sonde à courants de Foucault et la porosité 3D induite par la corrosion intergranulaire. Même si la mesure de conductivité n'a pas été calibrée quantitativement (car cela nécessitait l'utilisation de la tomographie par rayons X), les résultats semblent montrer qu'il existe une corrélation entre la conductivité apparente et la porosité induite par la CIG.

En combinant la méthode OTFP et la sonde à courants de Foucault, nous avons montré qu'il était possible de mesurer séparément la dissolution « perforante » et la dissolution « émoussante » de la corrosion intergranulaire. Des mesures ont été réalisées dans deux conditions expérimentales : en régime potentiostatique en condition d'immersion et à potentiel libre en régime de spray alterné. Il apparaît que les deux formes de dissolution se produisent de façon concomitante à potentiel imposé alors que la dissolution « perforante » précède la dissolution « émoussante » à potentiel libre.

Conclusion

La politique de maintenance actuelle dans le domaine aéronautique consiste très souvent à remplacer les parties affectées par la corrosion. Cette approche entraîne des coûts supplémentaires qui pourraient être réduits en mettant en place des stratégies d'inspection intégrant des outils prédictifs des risques de propagation d'un défaut existant, comme les défauts de corrosion intergranulaire par exemple, qui constituent des sites potentiels d'amorçage de ruptures en fatigue très dommageables pour l'intégrité d'une structure avion.

Cependant, la mise en place de stratégies d'inspection « intelligentes » ne peut être efficace que si elles s'appuient sur des données prédictives de l'évolution des défauts telles que leur vitesse de propagation par exemple. Or, il y a un manque de données quantitatives sur les défauts de corrosion microstructurale, en particulier de type intergranulaire, qui s'explique en partie par les limites des méthodes d'essai existantes qui visent principalement à définir la sensibilité des matériaux à la corrosion microstructurale. Seule la méthode TFP, qui reste peu utilisée, a permis d'obtenir des lois de propagation d'un défaut de corrosion intergranulaire. Mais cette méthode n'est pas normalisée et donc délicate à reproduire. Quant à la tomographie par rayons X, qui permet de quantifier la corrosion intergranulaire en volume, elle reste très difficile à mettre en œuvre dans des essais de laboratoire.

Dans cette thèse, nous avons cherché à quantifier les deux modes d'endommagement associés à la corrosion intergranulaire : la dissolution « perforante » correspondant à la dissolution de la pointe des joints de grain et la dissolution « émoussante » représentant la dissolution des parois des grains dans les cavités intergranulaires.

Pour évaluer la composante « perforante », nous proposons une nouvelle variante de la méthode TFP, plus facile à mettre en œuvre d'un point de vue pratique, et permettant d'évaluer la vitesse de propagation des pointes de joint de grain. Cette méthode, dénommée « Optical Thin Foil Penetration » (OTFP) dans le mémoire, est plus complète. Elle ne se limite pas à caractériser le défaut le plus rapide mais permet de suivre l'ensemble des défauts perforants grâce à la nature optique de la détection. Ainsi, le suivi des gouttes d'électrolyte émergeant des cavités intergranulaires permet de définir une vitesse de « gravure » des pointes de joint de grain perforant la face opposée.

Ainsi, en suivant un protocole bien défini, des lois de propagation de la forme $p = a.t^n$ (avec n compris entre 0 et 1) ont été déterminées pour la composante « perforante » en régime potentiostatique sur deux alliages 2024. Le type de loi obtenu, qui traduit une décroissance de la vitesse instantanée de la propagation des pointes de joint de grain en fonction de la profondeur de la cavité intergranulaire, est indépendant de l'origine métallurgique des alliages testés.

En parallèle, nous avons mesuré la vitesse de dissolution d'une électrode « 1D-artificial pit » d'aluminium et ainsi vérifié l'analogie que présente le chemin de propagation de CIG avec un pore à fond actif. Ce résultat démontre que les réactions électrochimiques se produisant lors de la propagation de la pointe du joint de grain, difficiles à étudier sur l'alliage 2024 à cause de l'impossibilité de séparer les contributions des deux modes de dissolution au courant net, peuvent être caractérisées plus aisément par le biais d'une électrode de type « 1D-artificial pit ».

Le dispositif expérimental OTFP, qui laisse libre la face de détection, permet également de prélever l'électrolyte émergent contrairement à la méthode TFP. Dans ce travail de thèse, nous nous sommes limités à une mesure de pH qui a permis de mettre en évidence sa forte acidité. Bien que le prélèvement des faibles volumes d'électrolyte émergent constitue un challenge expérimental, il serait intéressant par la suite de procéder à des analyses plus fines de cet électrolyte afin de disposer de données expérimentales plus robustes pour la validation de modèles physico-chimiques.

Les données recueillies avec la méthode OTFP nous ont permis de progresser sur le plan de la simulation numérique en disposant de données d'entrée « réalistes » car issues des mesures expérimentales. L'application de modèles dits de « transport réactif », basés sur des lois de propagation expérimentales, a permis de décrire les processus de réaction et de transport mis en jeu dans la cavité intergranulaire en régime potentiostatique. A potentiel libre, leur application a permis d'aboutir à une description phénoménologique plus précise de la corrosion intergranulaire qui laisse penser que les cathodes qui pilotent la propagation des pointes de joint de grain se situent à la surface de l'alliage. Ces approches de simulation numérique par éléments finis constituent une base solide pour le développement de modèles intégrant des lois cinétiques électrochimiques réalistes, à caractère prédictif, de la vitesse de propagation des pointes de joint de grain.

Dans ce travail de thèse, nous avons également tenté de quantifier la dissolution « é moussante » en exploitant le courant net mesuré par le potentiostat et la conductivité apparente mesurée par une sonde à courants de Foucault. L'interprétation du courant net est relativement complexe, en particulier parce que l'évolution du nombre de cavités intergranulaires et des surfaces réactives sont difficiles à évaluer. Cependant, la porosité induite par la dissolution « é moussante » (porosité clairement mise en évidence sur les coupes métallographiques) a pu être suivie en temps réel par mesure de la conductivité électrique avec une sonde à courants de Foucault.

Au bilan, les méthodes développées dans ce travail ont permis de quantifier la propagation de la corrosion intergranulaire sur l'alliage 2024 tant dans son aspect « perforant » que dans sa forme « é moussante ». Dans le premier cas, les résultats confirment que la propagation de la pointe de joint de grain peut être décrite par des lois de la forme $p = \alpha.t^n$. Pour la composante « é moussante », la porosité induite par la corrosion intergranulaire a été estimée à 10% sur les cibles testées lors d'essais potentiostatiques en condition d'immersion d'une heure et lors d'essais à potentiel libre en régime de spray alterné de plusieurs jours. De plus, pour la première fois à notre connaissance, une analyse chimique (pH dans un premier temps) de l'électrolyte au sein des cavités intergranulaire a été réalisée et a révélé un électrolyte très acide avec une valeur de pH proche de 1 (valeur validée par les modèles de « transport réactif »).

Si on revient à l'objectif à long terme du projet, la mise en place de stratégies d'inspection intégrant des outils prédictifs, il reste une étape critique à franchir qui consiste à établir un lien entre les conditions d'essais de laboratoire et celles rencontrées en service. Les méthodes développées dans cette thèse peuvent être appliquées dans les conditions plus proches de celles rencontrées en service telles que les expositions naturelles ou les tests normalisés d'exposition (brouillard salin artificiel ou naturel). C'était d'ailleurs l'objectif des mesures décrites à la fin du chapitre V qui visaient à déterminer l'endommagement associé à la corrosion intergranulaire en régime de spray alterné. Même si l'alliage est moins sensible à la corrosion intergranulaire dans ces conditions, les mesures ont montré que les méthodes (méthode OTFP et mesure de la conductivité électrique par sonde à

courants de Foucault) étaient adaptées pour évaluer l'endommagement associé à la corrosion intergranulaire lors d'une corrosion de type atmosphérique.

Annexe A : Evolution du courant net au cours des essais potentiostatiques avec la méthode OTFP

Dans cette annexe, les courants nets mesurés au cours des essais potentiostatiques avec la méthode OTFP sont présentés. La Figure A- 1(a) montre les courants mesurés sans l'étape de pré-attaque sur des tôles d'épaisseur 210 μm (direction L) et la Figure A- 1(b) présente les courants mesurés avec l'étape de pré-attaque sur des tôles d'épaisseur 520 μm (direction L).

D'après le raisonnement proposé dans le chapitre V, ces courants sont proportionnels à la somme du courant de dissolution des pointes de joint de grain et des parois des grains dans les cavités intergranulaires. Au-delà du temps de perforation des tôles, un courant associé aux gouttes émergentes sur la face opposée pourrait également contribuer aux variations du courant.

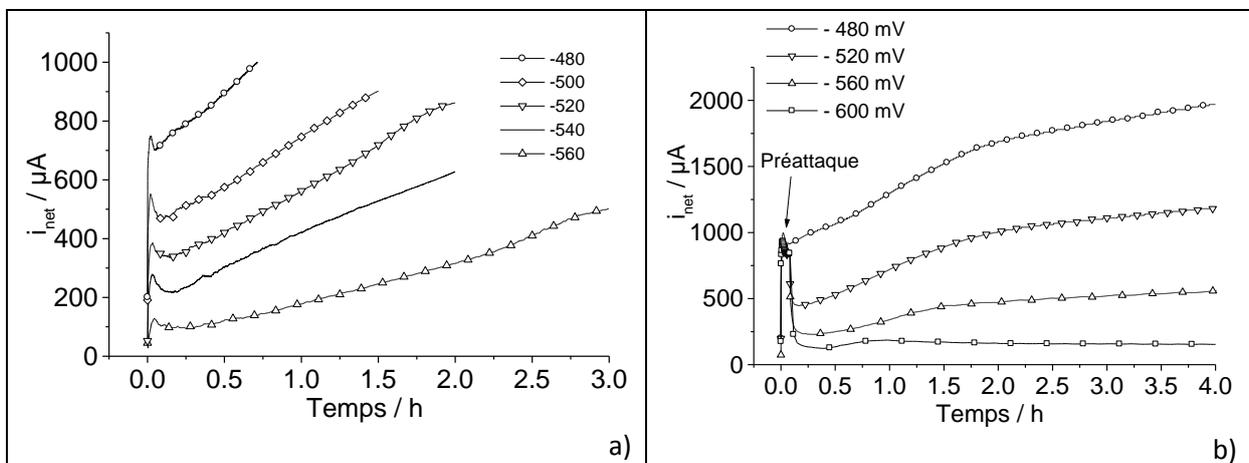


Figure A- 1 : Courants nets mesurés au cours des essais potentiostatiques avec la méthode OTFP, (a) courants mesurés sans l'étape de pré-attaque sur des tôles d'épaisseur 210 μm (direction L) à différents potentiels : (○) -480 mV, (◊) -500 mV, (∇) -520 mV, (—) -540 mV, (Δ) -560 mV, (b) courants mesurés avec l'étape de pré-attaque sur des tôles d'épaisseur 520 μm (direction L) à différents potentiels : (○) -480 mV, (∇) -520 mV, (Δ) -560 mV, (□) -600 mV

Annexe B : Modélisation de la courbe de polarisation cathodique en conditions goutte et immersion pour la configuration « cathode out »

Dans le modèle « transport réactif et cinétique », les réactions de réduction du proton et du dioxygène ont été considérées sur les sites cathodiques (particules intermétalliques au cuivre) :



Nous avons choisi d'utiliser des relations de type Butler-Volmer pour décrire les cinétiques de ces réactions électrochimiques :

$$j_{H_2O} = -2Fk_{H_2O} \exp\left(-\frac{V_m - \phi - E_{H_2O}^0}{b_{H_2O}}\right) \quad (B.3)$$

$$j_{O_2} = -4Fk_{O_2} C_{O_2} \exp\left(-\frac{V_m - \phi - E_{O_2}^0}{b_{O_2}}\right) \quad (B.4)$$

avec k_{O_2} et k_{H_2O} les constantes de vitesses interfaciales, $E_{O_2}^0$ et $E_{H_2O}^0$ les potentiels standards, b_{O_2} et b_{H_2O} les paramètres de Tafel et C_{O_2} la concentration en dioxygène à l'interface cathode/électrolyte calculée dans le modèle.

Les coefficients de la réduction du dioxygène sont des données de la littérature pour une électrode de fer pur [127], on suppose qu'ils sont identiques pour des particules intermétalliques au cuivre sur un alliage 2024. Les coefficients de la réduction du proton ont été obtenus en ajustant une courbe de polarisation tracée sur du cuivre dans une solution concentrée à 0,1M NaCl à pH neutre [56].

Pour simuler le meilleur transport du dioxygène dans une goutte, on a considéré une couche de diffusion de plus faible épaisseur (100 μm) que dans des conditions immersion (500 μm) (Figure B-1(a)).

Les courbes de polarisation cathodiques ont été simulées dans les deux conditions pour la configuration « cathode out » (cathode située à l'extérieur de la cavité intergranulaire). Pour les tracer, on fait varier le paramètre V_m grâce à un module ajouté au solveur permettant de faire une étude paramétrique. On trace ensuite la moyenne de la densité de courant sur la surface en fonction de $V_m - \phi$ (potentiel de l'électrode) pour obtenir une courbe de polarisation. Ces courbes (Figure B-1(b)) montrent que la réactivité cathodique sur les particules intermétalliques au cuivre est plus importante dans une goutte qu'en conditions immersion. Ceci explique que le courant de couplage

soit plus élevé dans ces conditions lorsque la cathode se situe à l'extérieur de la cavité intergranulaire (Tableau IV- 10).

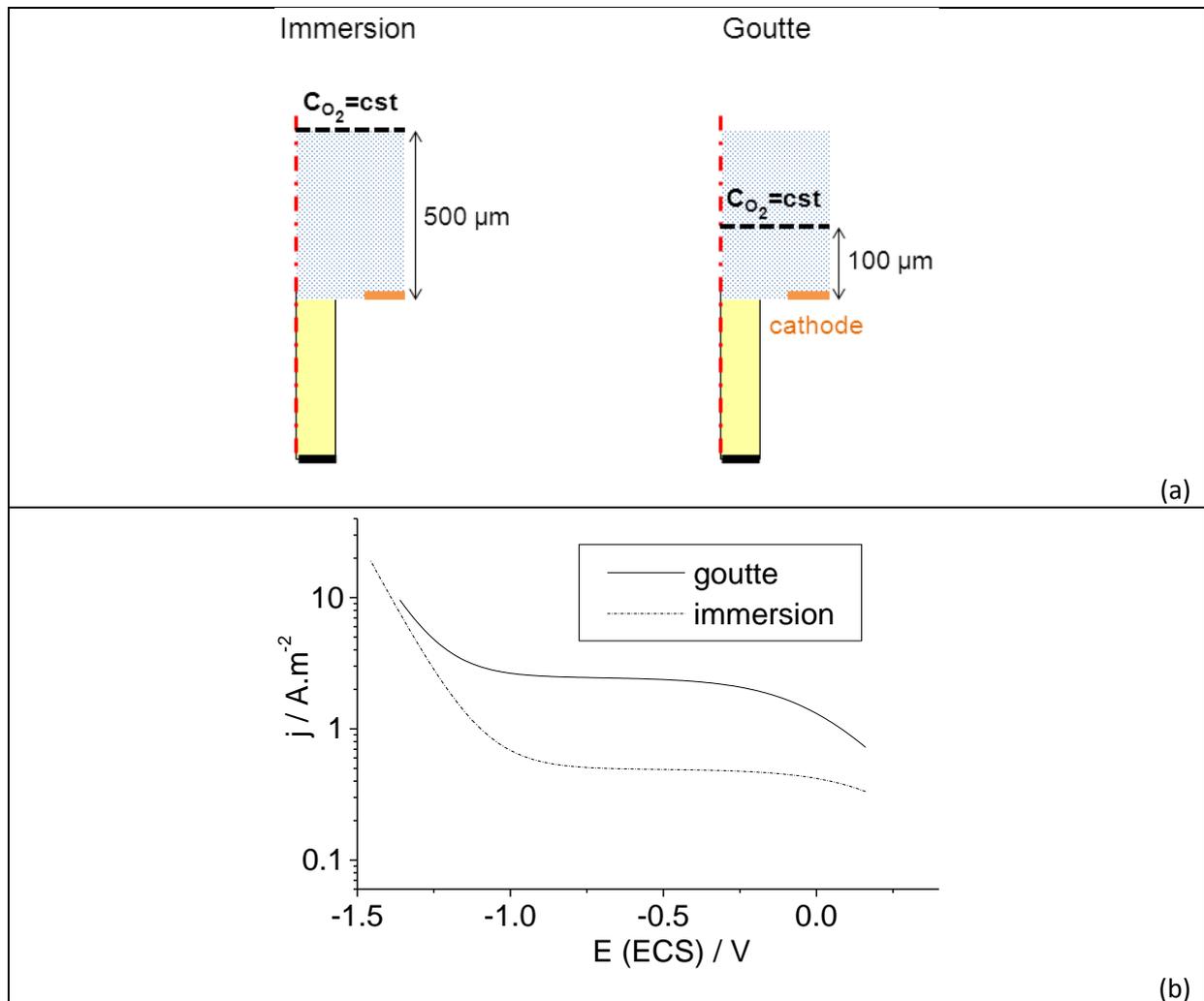


Figure B- 1 : (a) Simulation de différentes conditions d'exposition (immersion et goutte) en configuration « cathode out », une couche de diffusion de plus faible épaisseur est choisie pour simuler le transport plus efficace du dioxygène vers la surface dans une goutte, (b) Courbes de polarisation sur la cathode pour différentes conditions (goutte et immersion), la réactivité cathodique est plus importante dans le cas d'une goutte

Sigles et abréviations

CIG : corrosion intergranulaire

JdG : joint de grain

L : direction de laminage

MEB : microscope électronique à balayage

N – P : Nernst-Planck

OTFP : Optical Thin Foil Penetration

PFZ : « precipitate free zone »

TC : direction travers court

TFP : Thin Foil Penetration

TL : direction travers long

Glossaire

a : constante des lois de propagation expérimentales de la forme $p = at^n$

A : constante représentant la valeur du ratio entre le courant de réduction du proton et le courant anodique sur un alliage 2024

b_i : paramètre de Tafel associé à l'espèce i

B : coefficient de proportionnalité entre le nombre de cavités intergranulaires observées sur une coupe métallographique et le nombre de cavités intergranulaires dans le volume

C_i : concentration de l'espèce i

D_i : coefficient de diffusion de l'espèce i

e : épaisseur des tôles minces

E : potentiel de l'électrode

$E_{cathode}$: potentiel de la cathode

E_{anode} : potentiel de l'anode

E_i^0 : potentiel standard du couple associé à l'espèce i

E_{rup} : potentiel de rupture

F : constante de Faraday

i_{OAl} : densité de courant d'échange de l'aluminium

i_{Al} : courant associé à la dissolution de l'aluminium sur l'électrode « 1D-artificial pit »

i_{cath} : courant cathodique

$i_{couplage}$: courant de couplage

i_{goutte} : courant associé aux gouttes émergentes sur la face opposée d'une tôle mince

i_{H_2} : courant de réduction du proton

i_{IM} : courant associé à la dissolution sélective des particules intermétalliques grossières

i_{net} : courant net mesuré par le potentiostat

i_{paroi} : courant de dissolution des parois des grains dans les cavités intergranulaires

i_{paroi}^k : courant de dissolution de la paroi d'un grain dans la cavité intergranulaire k

i_{pointe} : courant de dissolution des pointes de joint de grain

i_{pointe}^k : courant de dissolution de la pointe de joint de grain dans la cavité intergranulaire k

$i_{Surface}$: courant de dissolution des grains à la surface de l'alliage

j_{Al} : densité de courant associée à la dissolution de l'aluminium sur l'électrode « 1D-artificial pit »

j_{paroi} : constante correspondant à la densité de courant sur les parois des grains dans les cavités intergranulaires

j_{net} : densité de courant net

j_{moy} : moyenne arithmétique des densités de courant des pointes de joint de grain dans le volume

j_{pointe}^k : densité de courant sur la pointe de joint de grain dans la cavité intergranulaire k

k_f, k_b : constante cinétique *forward* ou *backward* d'une réaction chimique homogène

k_i : constante cinétique interfaciale de la réduction ou de l'oxydation de i

l : constante correspondant à la largeur d'une cavité intergranulaire

l_k : largeur de la cavité intergranulaire k

$L_{pre-attaque}$: profondeur maximale des cavités intergranulaires après l'étape de pré-attaque (E = -480 mV/ECS pendant 5 minutes)

m : nombre de cavités intergranulaires dans le volume de l'échantillon concerné par l'essai

M_{Al} : masse molaire de l'aluminium

n : constante des lois de propagation expérimentales de la forme $p = at^n$

n_{e-} : nombre d'électrons impliqués dans la réaction d'oxydation de l'aluminium

n_{H_2} : quantité de matière de dihydrogène produit sur l'électrode « 1D-artificial pit »

N_i : flux de l'espèce i

P : pression

p : profondeur de la cavité sur l'électrode « 1D-artificial pit » et profondeur de la cavité intergranulaire sur l'alliage 2024

p_k : profondeur de la cavité intergranulaire k

p_0 : profondeur initiale de la cavité sur l'électrode « 1D-artificial pit »

q : nombre de cavités intergranulaires observées sur une coupe métallographique

Q_{Al} : charge associée à l'oxydation de l'aluminium sur l'électrode « 1D-artificial pit »

Q_{H_2} : charge associée à la réduction du proton sur l'électrode « 1D-artificial pit »

Q_{net} : charge nette mesurée lors de la dissolution de l'électrode « 1D-artificial pit »

R : constante des gaz parfaits

R_i : terme de production/consommation de l'espèce i

R_{CA} : ratio entre la densité de courant cathodique et la densité de courant anodique

R_c : résistance moyenne de l'électrolyte dans la cavité de l'électrode « 1D-artificial pit »

R_{cs} : résistance moyenne spécifique de l'électrolyte dans la cavité de l'électrode « 1D-artificial pit »

R_{ext} : résistance de l'électrolyte à l'extérieur de la cavité pour l'électrode « 1D-artificial pit »

$R_{experimental}$: résistance s'opposant au passage du courant sur l'électrode « 1D-artificial pit »

$R_{theorique}$: résistance théorique de l'électrolyte pour une électrode « 1D-artificial pit »

r_{cavite} : rayon de la cavité sur l'électrode « 1D-artificial pit »

S_{Al} : surface réactive de l'électrode « 1D-artificial pit »

S_{paroi}^k : surface réactive de la paroi d'un grain dans la cavité intergranulaire k

S_{pointe} : constante correspondant à la surface réactive d'une pointe de joint de grain

T : température

t_{perf} : temps de perforation, soit le temps de propagation nécessaire pour que le défaut de CIG le plus rapide perce une tôle mince

$t_{pre-attaque}$: durée de l'étape de pré-attaque

V_{H_2} : volume de dihydrogène gazeux produit à la surface de l'électrode « 1D-artificial pit »

v_{inst} : vitesse instantanée de dissolution de l'électrode « 1D-artificial pit » et vitesse instantanée de propagation des pointes de joint de grain sur l'alliage 2024

V_m : potentiel du métal

v_{moy} : vitesse moyenne de propagation des pointes de joint de grain sur un intervalle de profondeur

z_i : charge de l'espèce i

ΔE : chute ohmique dans la cavité de l'électrode « 1D-artificial pit »

ρ_{Al} : masse volumique de l'aluminium

ρ_{ext} : résistivité de l'électrolyte à l'extérieur de la cavité de l'électrode « 1D-artificial pit »

ρ_{int} : résistivité de l'électrolyte à l'intérieur de la cavité de l'électrode « 1D-artificial pit »

σ : profondeur cumulée de toutes les cavités intergranulaires observées sur une coupe métallographique

ϕ : potentiel électrique de la solution

Table des illustrations

<i>Figure 0- 1 : Fissures observées dans le volume d'une cornière de fixation intégrée dans une structure avion [Source : AIRBUS]</i>	15
<i>Figure 0- 2 : a) Représentation schématique de la microstructure d'un alliage aluminium cuivre proposée par Galvele [4], (b) Représentation schématique d'un défaut de corrosion intergranulaire sur un alliage AlMgSiCu proposée par Svenningsen [20]. Les parois des grains dans les cavités intergranulaires sont recouvertes de cuivre</i>	17
<i>Figure 0- 3 : Représentation schématique d'un défaut de corrosion intergranulaire. La terminologie précisée sur ce schéma sera celle que nous utiliserons tout au long de ce travail</i>	17
<i>Tableau I- 1 : Composition chimique de l'alliage 2024 []</i>	20
<i>Figure I- 1 : Représentation schématique de la microstructure d'un alliage 2024-T351</i>	21
<i>Figure I- 2 : (a) Zone analysée par Boag et al. [12], la composition chimique de plus de 18000 phases a été étudiée avec une microsonde de Castaing. Une image représente la zone encadrée à un grossissement plus élevé, (b) Exemples de particules « multiphasées » et de particules possédant une phase périphérique de composition chimique distincte. Couleurs des phases : $Al_{20}(Cu,Fe,Mn)Si(Al_8Fe_2Si)$: jaune, $Al_{10}(Cu,Mg)$: vert, $(Al,Cu)_{93}(Fe,Mn)_5(Mg,Si)_2$: vert clair, Al_2CuMg : mauve, Al_2Cu : orange, Al_7Cu_2Fe : olive, $Al_3(Cu,Fe,Mn)$: marron, phase périphérique : cyan</i>	22
<i>Figure I- 3 : Formation de zones dépourvues en précipités (PFZ) de part et d'autre des joints de grain par appauvrissement en soluté [5]</i>	22
<i>Figure I- 4 : Courbes de polarisation réalisées sur des phases modèles censées représenter les différentes phases d'un alliage aluminium cuivre après durcissement structural en milieu chloruré, (A₁) Polarisation anodique sur Al (composition proche de la PFZ), (A₂) Polarisation anodique de Al-4%Cu (solution solide) et Al₂Cu (précipités intermétalliques), (C₁) Polarisation cathodique de Al-4%Cu en absence d'oxygène, (C₂) Polarisation cathodique de Al dans une solution saturée en air, (C₃) Polarisation cathodique de Al-4%Cu dans une solution saturée en air</i>	23
<i>Figure I- 5 : Courbes de polarisation anodiques sur un alliage 2024 selon différentes orientations. Cette courbe a été tracée en milieu 1M NaCl désaéré à 1 mV/s. Plusieurs potentiels de ruptures sont visibles, Zhang et Frankel associe E₁ à l'attaque des phases S et E₂ au développement de la corrosion intergranulaire [18]</i>	24
<i>Figure I- 6 : Représentation schématique d'un défaut de corrosion intergranulaire sur un alliage AlMgSiCu [20]. Les parois des grains dans les cavités intergranulaires se recouvrent progressivement de cuivre</i>	25
<i>Figure I- 7 : Description schématique de la transition entre l'amorçage et le développement de la CIG dans les zones à forte densité en particules intermétalliques grossières [27] ; (a) Couplage galvanique entre les phases S anodiques et les particules cathodiques. Cette étape se traduit par la dissolution sélective des phases S et la redéposition de cuivre sur les particules cathodiques. (b) Couplage galvanique entre les particules enrichies en cuivre et la matrice qui entraîne la formation de sillons autour des particules (attaques par « trenching »), (c) Lorsqu'un sillon rencontre un joint de grain, la PFZ devient l'anode et la CIG se développe</i>	26
<i>Figure I- 8 : Variations du courant et endommagement volumique (observé sur des coupes métallographiques) au cours d'un essai potentiostatique sur un alliage 2024 dans la direction de propagation TC (E = -500 mV/ECS et 0,1M NaCl) [37]</i>	27
<i>Figure I- 9 : (a) Allure des courbes charge/déformation pour des éprouvettes d'alliage 2024 saine et corrodée, la charge à la rupture du matériau corrodé est plus faible que celle du matériau sain, (b) Section d'une éprouvette de traction corrodée, la zone morte correspond à la zone mécaniquement affectée par la CIG [34]</i>	28
<i>Figure I- 10 : Représentation schématique de la méthode « Thin Foil Penetration » [36], le temps de perforation est mesuré à partir de la variation de la résistivité du papier filtre qui est induite par l'absorption de l'électrolyte issu du défaut perforant</i>	28
<i>Figure I- 11 : Principales étapes de mise en œuvre de la technique d'acquisition de données par tomographie, (a) Prélèvement d'une tranche de matière (dimensions typiques : 30 x 2 x 0,8 mm), (b) et (c) Enrobage de</i>	

l'échantillon dans la résine en laissant nu le plan à mettre en contact avec la solution corrosive, (d) Mise en place de l'échantillon dans une cellule électrochimique et irradiation avec des rayons X, (e) Enregistrement en temps réel du nombre et de la profondeur des cavités intergranulaires [40] _____ 29

Figure I- 12 : Evolution de la profondeur maximale des cavités intergranulaires (direction L) pour un alliage 2024 T351 exposé dans 1M NaCl à potentiel libre [34] _____ 30

Figure I- 13 : Mesures réalisées avec la méthode TFP pour différentes épaisseurs de tôles (1M NaCl et E = -580 mV/ECS). Une propagation continue de la pointe de joint de grain la plus rapide a été simulée avec une fonction profondeur = $a.t^{1/2}$. Ces mesures mettent en évidence l'anisotropie de la CIG qui se développe plus rapidement dans les directions L et TL que dans la direction TC [39] _____ 31

Figure I- 14 : Mesures réalisées avec la méthode TFP dans le but d'étudier l'influence du potentiel sur la vitesse de propagation de la pointe de joint de grain (1M NaCl et direction de propagation L). Les temps de perforation sont indépendants du potentiel au-dessus de -610 mV/ECS [38] _____ 32

Figure I- 15 : Mesures de la profondeur de cavités intergranulaires associées à une population de pointes de joint de grain par tomographie au cours d'un essai potentiostatique à -580 mV/ECS (1M NaCl et direction de propagation L). La loi de propagation de la pointe de joint de grain la plus rapide obtenue avec la méthode TFP est également représentée. Toutes les pointes de joint de grain ne se propagent pas à la même vitesse [40] _____ 32

Figure I- 16 : Configurations testées par Abodi et al. [53] pour la localisation des cathodes : (a) « cathode in » : la cathode est localisée au sein de la cavité intergranulaire, (b) « cathode in and out » : les cathodes sont localisées au sein et à l'extérieur de la cavité intergranulaire, (c) « cathode out » : la cathode est localisée à l'extérieur de la cavité intergranulaire _____ 34

Figure I- 17 : Influence de la localisation des cathodes sur le pH de l'électrolyte à la surface de la pointe de joint de grain [53]. Ces valeurs sont les résultats d'études stationnaires pour une cavité intergranulaire de profondeur 1 mm et de largeur 100 nm _____ 35

Figure I- 18 : Description schématique du modèle « brick-wall », la microstructure d'une tôle d'alliage 2024 est assimilée à un mur de briques. Les dimensions de ces briques « a » et « b », qui représentent la taille des grains, sont déterminées dans l'étude par le biais d'attaques métallographiques [57] _____ 36

Figure I- 19 : Concept des automates cellulaires pour la propagation de la pointe de joint de grain, (a) 5 entités différentes sont considérées pour simuler le phénomène de CIG, (b) Les phases sur la figure (a) sont subdivisées en un ensemble de cellules définies par 5 états différents [59] _____ 37

Figure I- 20 : Règles définissant l'évolution des cellules à chaque pas de temps discret [59] _____ 37

Figure I- 21 : (a) Défauts de CIG observés sur la coupe métallographique d'un alliage 7XXX, (b) Défauts de CIG générés par les automates cellulaires. Les morphologies 2D des défauts réels et simulés sont identiques [59] _____ 38

Figure I- 22 : (a) Reconstitution de la microstructure 3D réelle d'un alliage 2024 à partir d'analyses EBSD, (b) Comparaison entre l'évolution de la profondeur de la cavité intergranulaire calculée et celle observée sur des coupes métallographiques : (—) modèle (●) expérimental [60] _____ 38

Figure I- 23 : Le dégagement gazeux de dihydrogène à la surface d'une électrode « 1D-artificial pit » d'aluminium entraîne la formation de bulles dans la cavité qui coupent le circuit électrique [71] _____ 40

Figure I- 24 : Etude de la cinétique de repassivation d'une électrode à cavité à parois inertes d'aluminium de diamètre 125 μm . Le balayage a été réalisé dans le sens cathodique. Des images ponctuelles du front de dissolution de l'électrode sont également présentées [74] _____ 40

Figure I- 25 : Profils de surface d'une électrode « 1D-artificial pit » d'aluminium de diamètre 125 μm après polarisation à différents potentiels : (a) 2 V/ECS : dissolution contrôlée par le transport de matière, (b) 1,5 V/ECS : potentiel de transition entre les deux régimes, (c) -0,78 V/ECS : dissolution sous contrôle ohmique [74] _____ 41

Figure I- 26 : (a) Représentation schématique du phénomène de CIG sur les alliages d'aluminium 5XXX, les phases β anodiques vis-à-vis des autres entités microstructurales se corrodent préférentiellement et libèrent des ions Mg^{2+} dans la cavité intergranulaire [71], (b) Image du volume d'un alliage 2024 représentant une phase S résiduelle ayant subi une dissolution sélective en aluminium et magnésium [28] _____ 42

Figure I- 27 : Essais potentiostatiques réalisés sur la surface de révolution d'un fil d'aluminium pur de diamètre 250 μm à un potentiel de -750 mV/ECS dans des solutions saturées en AlCl_3 et MgCl_2 [71] _____ 42

Figure I- 28 : Courants mesurés simultanément sur un disque d'aluminium (□) et un anneau de platine (●) en milieu NaCl désaéré. L'axe des abscisses indique le potentiel du disque d'aluminium. Le potentiel du platine a été maintenu à -0,1 V/ECS au cours de l'essai [85]	43
Figure I- 29 : Dispositif utilisé par Frankel et Akiyama [84] pour collecter le dihydrogène gazeux produit dans une crevasse artificielle d'aluminium. Le volume de gaz produit a été déterminé à la fin de l'expérience en mesurant le volume de liquide nécessaire pour remplir le « piège à gaz » avec une microsiringue	44
Figure I- 30 : Courant associé à la réduction du dihydrogène en fonction du courant d'oxydation de l'aluminium pour différents potentiels et différentes valeurs de pH : (●) 1, (□) 2, (Δ) 3, (○) 6,5 [85], (b) Valeur du ratio i_{H_2}/i_{Al} en fonction du potentiel [75]	45
Figure I- 31 : Méthodes développées récemment pour étudier le phénomène « negative difference effect » en temps réel, (a) Méthode gravimétrique de Frankel et Fajardo [94], (b) Méthode développée par Ogle et al. [95] qui permet de mesurer simultanément le volume de gaz produit et les vitesses de dissolution élémentaires	46
Figure I- 32 : Illustration du prélèvement de l'électrolyte intra-fissure par positionnement d'un capillaire en verre sur les flancs de l'éprouvette CT – (a) travaux de Marek [101] : l'électrolyte dans la fissure est collecté, (b) travaux de Brown [102] : mesure du pH de l'électrolyte avec une micro-électrode	48
Figure I- 33 : Concept de cellule de mesure intrusive : (a) des sondes de pH et de potentiel sont positionnées dans le plan de fissuration, (b) détails sur la fabrication de la cellule [104]	48
Figure I- 34 : Variations simultanées de la profondeur de la fissure (a), du potentiel (b), de la teneur en chlorures et du pH de l'électrolyte (c) en fond de fissure lors d'un essai potentiostatique sur un alliage d'aluminium 7050. Au-delà d'une certaine teneur en chlorures et acidité du milieu, un changement de régime de propagation est observé, la vitesse de propagation initialement lente devient plus rapide [104]	50
Figure I- 35 : Exemple de positionnement d'une optode (fibre optique fonctionnalisée à son extrémité (encapsulation de fluorescéine dans un polymère)) en pointe de fissure [45]	50
Tableau II- 1 : Composition chimique (en %massique) de l'alliage 2024 AIRBUS	54
Figure II- 1 : Alliage 2024 ALUDIS, tôle laminée d'épaisseur 30 μm	54
Tableau II- 2 : Composition chimique (en %massique) de l'alliage 2024 ALUDIS	54
Figure II- 2 : Vue en coupe du fil d'aluminium enrobé dans de la résine, la gaine isolante en polyimide est visible sur la périphérie du fil	55
Figure II- 3 : Montage expérimental utilisé pour étudier la dissolution d'un fil d'aluminium, (a) Vue globale du montage, (b) Cellule électrochimique, (c) Représentation schématique du montage expérimental	56
Figure II- 4 : (a) Cellule électrochimique utilisée pour étudier la propagation de la CIG sur l'alliage 2024 ALUDIS dans la direction TC, (b) Représentation schématique de la cellule électrochimique figure (a)	57
Figure II- 5 : (a) Alliage 2024 ALUDIS enrobé pour étudier le développement de la corrosion intergranulaire dans la direction L, (b) Vue en microscopie optique de la surface de l'alliage, (c) Représentation schématique de l'échantillon figure (a)	57
Figure II- 6 : (a) Cellule électrochimique utilisée pour étudier le développement de la corrosion intergranulaire dans la direction L sur l'alliage 2024 ALUDIS, (b) Représentation schématique de la cellule électrochimique figure (a)	58
Figure II- 7 : (a) Table à dépression du même type que celle utilisée pour usiner les tôles minces d'alliage 2024, (b) Tôle mince d'épaisseur 520 μm usinée pour les essais avec la méthode OTFP	58
Figure II- 8 : Préparation des échantillons pour les essais avec la méthode OTFP, la surface des tôles minces a été recouverte d'un masque de PTFE	59
Figure II- 9 : La tôle mince est disposée entre deux flasques en PTFE renforcées par des supports métalliques ou PVC et assemblées par des vis, (a) Vue de la flasque au contact de l'électrolyte, (b) Face externe de la flasque assurant le maintien de la membrane métallique (vue du côté où se fait l'observation optique)	59
Figure II- 10 : (a) Montage expérimental pour détecter l'arrivée des défauts perforants sur la face opposée d'une tôle mince (méthode « Optical Thin Foil Penetration »), (b) Face opposée de la tôle mince où au cours d'un essai de corrosion des gouttes émergeant des défauts perforants sont visibles (c) Représentation schématique du montage expérimental figure (a)	60

Figure II- 11 : Illustration de la mesure <i>in situ</i> du pH de l'électrolyte issu des défauts perforants. En haut à droite, vue du papier pH scotché sur la face opposée _____	61
Figure II- 12 : (a) Cellule électrochimique « droplet cell » utilisée pour réaliser des études électrochimiques locales sur l'alliage 2024 AIRBUS, (b) Représentation schématique de la cellule électrochimique (a), (c) Orifice de diamètre 500 μm à l'extrémité de la buse conique en PTFE _____	62
Figure II- 13 : Photo de l'afficheur LCD et de la sonde à courants de Foucault _____	63
Figure II- 14 : Mesure sans contact de la conductivité électrique d'un matériau, la sonde à courants de Foucault est positionnée à une distance « d » de la cible métallique ($d = \text{« lift-off »}$) [] _____	64
Figure II- 15 : (a) Variation de la conductivité d'un alliage 2024 en fonction de la distance entre la sonde et la cible, (b) Il n'y a pas de dérive de la sonde lorsque la variation de température est inférieure à 1°C. Nous avons contrôlé sa valeur en travaillant dans un environnement régulé en température _____	64
Figure II- 16 : Variation de conductivité apparente de cibles de cuivre élaborées par frittage en fonction de leur porosité [108] _____	65
Figure II- 17 : Représentation schématique du montage expérimental utilisé pour mesurer la conductivité apparente de l'alliage 2024 ALUDIS au cours de cycles d'exposition à un aérosol _____	66
Figure II- 18 : La cible métallique a été soumise à des cycles humide-sec (aspersion de 10 μL d'eau pure en 12 secondes puis séchage pendant 20 minutes). Une quantité de sel contrôlée (12 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$) a préalablement été déposée sur la cible métallique _____	67
Figure II- 19 : Méthodologie utilisée pour caractériser l'endommagement volumique en corrosion pour des essais de propagation dans la direction L, le disque hachuré représente la surface exposée à un environnement corrosif _____	67
Figure III- 1 : (a) Corrosion intergranulaire : les parois des grains dans les cavités intergranulaires sont recouvertes de cuivre susceptible de jouer un rôle électrochimique (représentation schématique de Svenningsen et al. [20]), (b) Représentation schématique du fil d'aluminium pur enrobé dans une résine inerte _____	70
Figure III- 2 : Représentation schématique de la cellule utilisée pour les essais électrochimiques sur l'électrode « 1D-artificial pit ». Sur la droite, une image enregistrée avec la caméra montrant une électrode à cavité à parois inertes avec une cavité de profondeur 610 μm est présentée _____	71
Figure III- 3 : Surface du fil d'aluminium de diamètre 100 μm après polissage, la gaine en polyimide recouvrant le fil est indiquée par une flèche _____	72
Figure III- 4 : (a) Courbe de polarisation sur un « fil enrobé et poli » d'aluminium de diamètre 100 μm (0,1M NaCl), l'intervalle représente la différence entre les valeurs extrêmes de E_{rup} mesurées sur neuf essais, (b) Surface du fil d'aluminium après la courbe de polarisation présentée sur la figure (a) _____	73
Figure III- 5 : (a) Courant mesuré lors de la polarisation d'un « fil enrobé et poli » à -600 mV/ECS (0,1M NaCl), (b) Schéma explicatif de la chute du courant observée sur la figure (a) à des temps proches de 1800 s, le gel visqueux est devenu épais et empêche le gaz de s'évacuer hors de la cavité, ce qui engendre la coupure du circuit électrique _____	74
Figure III- 6 : (a) Courant mesuré lors de la polarisation d'un « fil enrobé et poli » à 0 V/ECS (0,1M NaCl), (b) Image de l'électrode pour un temps de polarisation de 900 s. Une bulle s'est formée dans la cavité et a entraîné une brève coupure du circuit électrique (voir figure (a)), (c) Image de l'électrode à la fin de la polarisation _____	75
Figure III- 7 : Images des 4 électrodes à cavité à parois inertes de différentes profondeurs de cavité avant et après l'étape de polarisation à -600 mV/ECS (0,1M NaCl), la durée de cette étape est précisée _____	76
Figure III- 8 : Vitesse instantanée de dissolution calculée à partir d'une dissolution incrémentale sur des électrodes à cavité à parois inertes de différentes profondeurs de cavité ($E = -600 \text{ mV/ECS}$ et 0,1M NaCl) _____	77
Figure III- 9 : (a) Courant net mesuré lors de la polarisation à -600 mV/ECS d'une électrode à cavité à parois inertes avec une profondeur de cavité de 260 μm (0,1M NaCl), (b) Image de l'électrode avant l'étape de polarisation, (c) Image de l'électrode à la fin de l'étape de polarisation _____	77
Figure III- 10 : (a) Potentiel mesuré lors d'un essai galvanostatique à 30 μA sur un « fil enrobé et poli » dans 0,1M NaCl, (b) Image de l'électrode à la fin de l'essai galvanostatique. Des fragments d'aluminium déconnectés électriquement du fil sont observés dans la zone partiellement dissoute. Ils représentent des obstacles pour l'évacuation du gaz hors de la cavité, un schéma illustre cette situation _____	79

Figure III- 11 : (a) Image d'une électrode à cavité à parois inertes après une polarisation à 0 V/ECS pendant 20 secondes (0,1M NaCl), le gaz généré à la surface de l'électrode pendant cet essai s'est accumulé en bouche de cavité, un schéma illustre les mouvements des bulles de gaz au cours de l'essai, (b) Courant mesuré lors d'un essai potentiostatique à 0 V/ECS sur l'électrode présentée sur la figure (a), le circuit électrique n'est pas coupé malgré la formation de larges bulles dans la cavité	80
Tableau III- 1 : Charges calculées pour 3 essais de polarisation à 0 V/ECS pendant 20 s sur une électrode à cavité à parois inertes	80
Figure III- 12 : Evolution de la profondeur de la cavité au cours du temps lors de la polarisation à -600 mV/ECS d'une électrode à cavité à parois inertes avec une profondeur de cavité de 260 μm (0,1M NaCl). Les profondeurs calculées avec la loi de Faraday (o) ont été ajustées avec une fonction polynomiale pour simuler une évolution continue de la profondeur. La profondeur de la cavité a également été suivie avec la caméra (●)	81
Figure III- 13 : Vitesses instantanées de dissolution de l'électrode « 1D-artificial pit » d'aluminium en fonction de la profondeur de la cavité initiale obtenues pour des mesures incrémentales (o) et une dissolution continue (-) à un potentiel de -600 mV/ECS (0,1M NaCl)	82
Figure III- 14 : Essais électrochimiques sur l'alliage 2024 ALUDIS en milieu 0,1M NaCl ; a) Mesure du potentiel libre pendant 300 s, b) Balayage cathodique pour favoriser la réduction du dioxygène sur les particules intermétalliques	84
Figure III- 15 : Attaques par « trenching » autour des phases S observées en surface de l'alliage 2024 ALUDIS après les essais électrochimiques présentés sur la Figure III- 14	84
Figure III- 16 : Courbe de polarisation d'un alliage 2024 ALUDIS dans 0,1M NaCl aéré	85
Figure III- 17 : Mise en évidence de la transition attaque par « trenching » vers CIG autour d'une phase S	85
Figure III- 18 : Transition dans les modes d'endommagement à partir d'une phase intermétallique (type S). Description schématique proposée à partir des observations présentées sur les Figure III- 15 et Figure III- 17, et de [27]	86
Figure III- 19 : Correspondance entre les étapes électrochimiques et les phases d'amorçage et de propagation de la pointe de joint de grain	86
Figure III- 20 : Représentation schématique de la méthodologie utilisée pour mesurer les profondeurs des cavités intergranulaires dans la direction L sur le feuillard 2024 ALUDIS, (a) La face TL-TC de l'échantillon est exposée à l'électrolyte. L'échantillon enrobé est ensuite découpé perpendiculairement à la direction L (à une distance de la surface exposée largement supérieure à la profondeur des cavités intergranulaires), (b) La partie découpée est enrobée de manière à pouvoir observer la face L-TC après polissage (étape (c)), (d) Observation au MEB de la face L-TC après un essai de corrosion, la profondeur des cavités intergranulaires est mesurée à partir de la ligne de démarcation entre les deux enrobages	87
Figure III- 21 : Courants nets mesurés lors de la polarisation de l'alliage 2024 ALUDIS (face TL-TC) à -600 mV/ECS pendant différents temps de propagation (1000 s, 2300 s, 3600 s et 7200 s) dans 0,1M NaCl	88
Figure III- 22 : Profondeurs de cavités intergranulaires mesurées sur l'alliage 2024 ALUDIS pour différents temps de polarisation (1000 s, 2300 s, 3600 s, 7200 s) à -600 mV/ECS dans 0,1M NaCl. Ces coupes représentent une des dix coupes analysées pour chaque temps de propagation	89
Tableau III- 2 : Profondeurs de cavités intergranulaires (μm) mesurées sur l'alliage 2024 ALUDIS pour différents temps de polarisation (1000 s, 2300 s, 3600 s et 7200 s) à -600 mV/ECS dans 0,1M NaCl. 10 coupes ont été analysées pour chaque temps de propagation, la case correspondante à la cavité intergranulaire de profondeur maximale a été colorée en noir. L'incertitude sur les mesures de profondeur a été estimée à $\pm 10 \mu\text{m}$. N.D. = non disponible signifie qu'aucun défaut de CIG n'a été observé	90
Figure III- 23 : (a) Ajustement des profondeurs maximales de cavité intergranulaire mesurées sur des coupes avec une courbe d'équation polynomiale pour simuler une variation continue de la profondeur en fonction du temps ($E = -600 \text{ mV/ECS}$ et 0,1M NaCl), (b) Variation de la vitesse instantanée obtenue en dérivant la fonction polynomiale de la figure (a) par rapport au temps	90
Figure III- 24 : Comparaison entre la vitesse instantanée de dissolution de l'électrode « 1D-artificial pit » (o) et la vitesse instantanée de propagation des pointes de joint de grain (Figure III- 23(b)) (-) en fonction de la	

<i>profondeur de la cavité (-600 mV/ECS et 0,1M NaCl). Le trait en pointillés représente une interpolation linéaire des mesures de vitesses sur l'électrode « 1D-artificial pit »</i>	91
<i>Figure III- 25 : Variation de l'inverse de j_{net}^2 en fonction du temps pour une électrode « 1D-artificial pit » d'aluminium polarisée à -600 mV/ECS (0,1M NaCl). La densité de courant a été calculée à partir de la courbe lissée des mesures de courant présentées sur la Figure III- 9(a)</i>	92
<i>Figure III- 26 : Variation de la vitesse instantanée de propagation des pointes de joint de grain et du courant net en fonction du temps sur l'alliage 2024 ALUDIS (-600 mV/ECS et 0,1 M NaCl)</i>	93
<i>Figure III- 27 : Essais galvanodynamiques entre 50 μA et 0 μA (0,5 μA/s) sur des électrodes à cavité à parois inertes avec différentes profondeurs de cavité : 110 μm (rouge), 300 μm (bleu), 440 μm (vert), 680 μm (noir) (0,1M NaCl)</i>	93
<i>Figure III- 28 : (a) Représentation schématique d'une électrode à cavité à parois inertes de rayon $r_{cavité}$ et de profondeur p, (b) Résistances théoriques (calculées à partir de la formule III.16) et expérimentales (pentes des courbes de polarisation Figure III- 27) pour des électrodes à cavité à parois inertes de différentes profondeurs. Nous avons utilisé la valeur de résistivité d'une solution 0,1M NaCl (79,4 Ω.cm) pour les calculs</i>	94
<i>Figure IV- 1 : Profils de courant enregistrés pour différents temps d'essai : (\square) 2,5 min, (Δ) 15 min, (\circ) 30 min, (∇) 60 min. Essais potentiostatiques à $E = -600$ mV/ECS dans 0,1M NaCl sur le feuillard 2024 ALUDIS</i>	99
<i>Figure IV- 2 : Défauts de CIG observés sur l'alliage 2024 ALUDIS à des temps de propagation différents (0,1M NaCl et $E = -600$ mV/ECS) ; (a) 2,5 min, (b) 15 min, (c) 30 min, (d) 60 min ; la face exposée à l'électrolyte est en haut de l'image et la ligne en pointillés blancs représente la profondeur maximale des cavités intergranulaires</i>	100
<i>Figure IV- 3 : (a) Gouttes observées sur la face opposée de l'alliage 2024 ALUDIS pour un temps de polarisation de 60 min à $E = -600$ mV/ECS dans 0,1M NaCl ; (b) Défaut de corrosion intergranulaire observé sur une section de l'alliage. Le point blanc montre un défaut perforant, point duquel de l'électrolyte a pu émerger pour former une goutte semblable à celles observées sur la figure (a)</i>	101
<i>Figure IV- 4 : Vue schématique de la méthode « Thin Foil Penetration » modifiée (pas à l'échelle)</i>	102
<i>Figure IV- 5 : Observations réalisées après une polarisation de 40 min à $E = -600$ mV/ECS du feuillard 2024 ALUDIS (0,1M NaCl) ; (a) Cellule simple compartiment : la solution est devenu très alcaline (pH 9-10) (b) Cellule double compartiment : l'alcalinisation ne se produit que dans le compartiment de la contre-électrode, la solution au contact de l'électrode de travail n'évolue pas et reste neutre</i>	102
<i>Figure IV- 6 : Séquence d'images mettant en évidence l'émergence de gouttes sur la face opposée de l'alliage 2024 au cours d'un essai de polarisation ($E = -600$ mV/ECS et 0,1M NaCl) ; (a) Avant l'étape de polarisation, (b) et (c) Temps de polarisation de 15 et 30 min. Les gouttes sont indexées en fonction de leur temps d'apparition, (d) Zoom sur la zone encadrée sur la figure (c)</i>	103
<i>Figure IV- 7 : Distribution temporelle des gouttes émergentes et évolution du courant au cours d'un essai de polarisation sur l'alliage 2024 ALUDIS ($E = -600$ mV/ECS et 0,1M NaCl)</i>	104
<i>Figure IV- 8 : Face opposée de l'alliage 2024 ALUDIS après 15 min de polarisation à -600 mV/ECS (0,1M NaCl) ; les traits en pointillés noirs représentent les sections qui révéleraient un défaut perforant</i>	105
<i>Figure IV- 9 : Images MEB représentant la microstructure des alliages ; (a) Alliage 2024 ALUDIS, (b) Alliage 2024 AIRBUS</i>	106
<i>Figure IV- 10 : Comparaison des comportements électrochimiques des alliages 2024 ALUDIS (noir) et 2024 AIRBUS (rouge) dans 0,1M NaCl aéré ; (a) Mesure du potentiel libre, (b) Courbes de polarisation</i>	106
<i>Figure IV- 11 : Protocole expérimental utilisé pour déterminer le temps de perforation associé à la CIG ; Le début de l'étape de propagation a lieu lorsque le potentiel anodique ($E = -480$ mV/ECS) est imposé. Le temps de perforation correspond au temps de propagation auquel la première goutte d'électrolyte émerge sur la face opposée</i>	107
<i>Figure IV- 12 : Face opposée d'une tôle d'alliage 2024 AIRBUS d'épaisseur 210 μm (direction L) à différents temps de propagation (-480 mV/ECS et 0,1M NaCl) ; (a) Avant la polarisation, les points blancs observés sont des défauts initialement présents à la surface de la tôle qui réfléchissent la lumière et ne sont pas liés à la corrosion, (b) Temps de polarisation de 1,5 h, des gouttes d'électrolyte sont observées sur la face opposée</i>	107

Figure IV- 13 : Défauts de corrosion intergranulaire observés sur la section d'une tôle d'alliage AIRBUS d'épaisseur 210 μm (direction L) polarisé à -480 mV/ECS pendant 1,5 h (0,1M NaCl), la face exposée à l'électrolyte est en haut de l'image	108
Figure IV- 14 : Section d'une tôle d'alliage AIRBUS d'épaisseur 210 μm (direction L) polarisée pendant 90 minutes à -480 mV/ECS (0,1M NaCl), la face exposée à l'électrolyte est en haut de l'image ; (a) Grains attaqués sous la forme de ramifications (b) Zoom sur la zone encadrée sur la figure (a)	108
Figure IV- 15 : Moyenne sur le temps de perforation pour une tôle d'épaisseur 210 μm (direction L) en fonction du potentiel (0,1M NaCl), 3 essais ont été réalisés pour chaque potentiel	109
Figure IV- 16 : Sections d'un alliage 2024 AIRBUS d'épaisseur 210 μm (direction L) après une polarisation de 1,5h à différents potentiels (0,1M NaCl) ; a) -480 mV/ECS, b) -500 mV/ECS, c) -520 mV/ECS, d) -540 mV/ECS	110
Figure IV- 17 : Défauts de corrosion intergranulaire observés sur la section d'un alliage 2024 AIRBUS polarisé à $E = -480$ mV/ECS pendant 5 minutes (0,1M NaCl). Les cavités intergranulaires ont une profondeur maximale de 60 μm	110
Figure IV- 18 : Nouveau protocole utilisé pour maîtriser l'amorçage de la CIG sur l'alliage 2024 AIRBUS ; Une étape de pré-attaque à -480 mV/ECS a été insérée, elle engendre la création de défauts de CIG de profondeur maximale 60 μm (mesurée sur des coupes) ; Le temps de perforation dans ce cas sera le temps de propagation nécessaire pour qu'un défaut de CIG parcourt l'épaisseur effective (150 μm)	111
Figure IV- 19 : Temps de perforation pour une tôle d'épaisseur 210 μm (direction L) en fonction du potentiel, déterminé à partir de deux protocoles expérimentaux différents (3 essais réalisés pour chaque potentiel dans 0,1M NaCl) ; (□) protocole avec pré-attaque (Figure IV- 18), (○) protocole sans pré-attaque (Figure IV- 11). Les courants nets mesurés au cours de ces essais sont présentés dans l'Annexe A	112
Tableau IV- 1 : Temps de perforation et vitesses moyennes de propagation des pointes de joint de grain en fonction de l'épaisseur effective et du potentiel (0,1M NaCl)	113
Figure IV- 20 : Défauts de CIG observés sur des sections de tôles d'alliage 2024 AIRBUS de différentes épaisseurs après polarisation à -480 mV/ECS (0,1M NaCl) ; (a) 210 μm , (b) 350 μm , (c) 520 μm . L'allongement des grains dans la direction L contraint la majorité des défauts de CIG à se propager uniquement selon la direction de propagation	114
Figure IV- 21 : Méthodologie proposée pour approcher la vitesse instantanée de propagation des pointes de joint de grain à partir des résultats obtenus avec la méthode OTFP	115
Figure IV- 22 : (a) Ajustement des résultats obtenus avec la méthode OTFP (0,1M NaCl et $E = -480$ mV/ECS) avec une courbe d'équation $p = 320.t^{0.67}$; (b) Variation de la vitesse instantanée de propagation des pointes de joint de grain obtenue en dérivant la fonction $p = 320.t^{0.67}$ par rapport au temps	116
Figure IV- 23 : Influence du potentiel sur la loi de propagation des pointes de joint de grain (0,1 M NaCl)	117
Figure IV- 24 : (a) Ajustement des résultats obtenus avec la méthode OTFP pour un potentiel de -600 mV/ECS avec une courbe d'équation $p = 100.t^{0.37}$ (0,1M NaCl) (b) Variation de la vitesse instantanée de propagation des pointes de joint de grain en fonction de la profondeur de la cavité intergranulaire	117
Figure IV- 25 : Morphologie des défauts de CIG observés sur des sections de tôles d'alliage 2024 AIRBUS pour différents temps de polarisation à $E = -600$ mV/ECS après une étape de pré-attaque (0,1M NaCl) ; (a) Préattaque + $E = -600$ mV/ECS pendant 24h (b) Pré-attaque + $E = -600$ mV/ECS pendant 102 h	118
Tableau IV- 2 : Temps de perforation et vitesses moyennes de propagation en fonction de l'épaisseur effective pour des essais à potentiel libre (0,1M NaCl). Une étape de pré-attaque (60 μm) a été réalisée avant l'étape à potentiel libre	119
Figure IV- 26 : Coupes métallographiques correspondant à des échantillons exposés à potentiel libre dans 0,1 M NaCl après une étape de pré-attaque, (a) Tôle d'épaisseur 210 μm exposée à potentiel libre pendant 33 h, (b) Tôle d'épaisseur 520 μm exposée à potentiel libre pendant 358 h	120
Figure IV- 27 : Variations du potentiel d'une tôle 2024 AIRBUS dans une solution 0,1M NaCl. Trois essais similaires sont superposés pour des temps inférieurs à 5h. Par souci de clarté, les variations d'un seul essai sont présentées pour un temps supérieur à 5h	120
Tableau IV- 3 : Couleurs observées du papier pH pour des solutions de pH connus. Les couleurs données par le fournisseur sont également présentées. Les solutions acides ont été réalisées à partir d'acide chlorhydrique	

concentré et la solution à pH 10 à partir d'une solution de soude à 1 mol.L^{-1} . La solution à pH 7 est une solution tampon commerciale. Le pH de ces solutions a été vérifié au pH-mètre avant les tests _____ 121

Figure IV- 28 : (a) Illustration de la mesure post-mortem du pH de l'électrolyte en deçà de la pointe de joint de grain. L'électrolyte émergeant sur la face opposée d'une tôle mince est pompé sur un morceau de papier pH, (b) Mesure post-mortem de pH dans le cas de l'alliage 2024 ALUDIS d'épaisseur $30 \mu\text{m}$ ($E = -600 \text{ mV/ECS}$ et $0,1\text{M NaCl}$) _____ 122

Figure IV- 29 : Illustration de la mesure in situ du pH de l'électrolyte en deçà de la pointe de joint de grain. Un morceau de papier pH est scotché sur la face opposée d'une tôle mince et permet de pomper l'électrolyte émergent. Le changement de couleur du papier est observé en temps réel avec une caméra _____ 123

Figure IV- 30 : Images de la face opposée d'une tôle d'alliage 2024 AIRBUS d'épaisseur $210 \mu\text{m}$ à des temps de polarisation différents à $E = -480 \text{ mV/ECS}$ ($0,1\text{M NaCl}$), (a) Face opposée au temps initial, (b) Face opposée après 1,3h de polarisation, un changement de couleur est observée dans la zone encadrée, le papier pH est devenu rose _____ 123

Figure IV- 31 : Images de la face opposée d'une tôle d'alliage 2024 AIRBUS d'épaisseur $210 \mu\text{m}$ à des temps de polarisation différents à $E = -600 \text{ mV/ECS}$ ($0,1\text{M NaCl}$), (a) Face opposée au temps initial, (b) Face opposée après 9,3h de polarisation, un changement de couleur est observé dans la zone encadrée, le papier pH est devenu rose _____ 124

Figure IV- 32 : Images de la face opposée d'une tôle d'alliage 2024 AIRBUS d'épaisseur $210 \mu\text{m}$ pour différents temps d'exposition à potentiel libre ($0,1\text{M NaCl}$), (a) Face opposée au temps initial, (b) Face opposée après 31,3h d'exposition, un changement de couleur est observé dans la zone encadrée, le papier pH est devenu rose _____ 124

Figure IV- 33 : Lois de propagation déterminées pour trois systèmes différents : fil d'aluminium pur (bleu) et pointes de joint de grain sur l'alliage 2024 AIRBUS (noir) et sur l'alliage 2024 ALUDIS (rouge). Ces lois de propagation ont été déterminées à un potentiel donné qui est précisé sur la figure _____ 125

Figure IV- 34 : (a) Courbes de polarisation tracées sur l'aluminium pur, l'alliage 2024 ALUDIS et l'alliage 2024 AIRBUS dans une solution $0,1\text{M NaCl}$ (1 mV/s). Les potentiels de rupture des trois systèmes sont différents : -700 mV pour l'aluminium pur, -650 mV pour l'alliage 2024 ALUDIS et -580 mV pour l'alliage 2024 AIRBUS, (b) Lois de propagation obtenues sur les trois systèmes pour des potentiels relatifs à leur potentiel de rupture _____ 126

Tableau IV- 4 : Valeurs des constantes de diffusion utilisées dans les modèles numériques _____ 128

Tableau IV- 5 : Constantes cinétiques des réactions chimiques homogènes utilisées dans les modèles numériques [53,] _____ 128

Tableau IV- 6 : Termes de production/consommation pour chaque espèce chimique dans les modèles numériques. Les numéros en indice correspondent aux numéros des réactions chimiques homogènes (Tableau IV- 5) _____ 129

Figure IV- 35 : Modélisation de la corrosion intergranulaire par une géométrie 2D axisymétrique, (a) Maillage adaptatif, un zoom sur la cavité intergranulaire montre le maillage affiné dans cette zone, (b) Représentation schématique de la géométrie figure (a) (pas à l'échelle) _____ 129

Tableau IV- 7 : Lois de propagation expérimentales de la pointe de joint de grain mesurées sur l'alliage 2024 AIRBUS avec la méthode OTFP _____ 130

Tableau IV- 8 : Concentrations imposées sur la limite de la couche de diffusion pour le modèle « transport réactif et flux » _____ 131

Figure IV- 36 : Deux configurations différentes sont envisagées pour la localisation des cathodes à potentiel libre, (a) « cathode in » : les réactions cathodiques se produisent au sein de la cavité intergranulaire, (b) « cathode out » : les réactions cathodiques ont lieu à l'extérieur de la cavité intergranulaire _____ 132

Tableau IV- 9 : Valeurs des constantes utilisées pour décrire les cinétiques des réactions électrochimiques dans le modèle « transport réactif et cinétique » _____ 134

Figure IV- 37 : Flux molaires aux interfaces pour les deux configurations différentes : (a) « cathode in », (b) « cathode out » _____ 134

Figure IV- 38 : Simulation de différentes conditions d'exposition (immersion et goutte) en configuration « cathode out », une couche de diffusion d'épaisseur plus faible est choisie pour simuler le transport plus

<i>efficace du dioxygène vers la surface dans une goutte. Nous avons procédé de la même façon pour la configuration « cathode in »</i>	135
<i>Figure IV- 39 : Evolution du pH et de la concentration des espèces chimiques dans la cavité intergranulaire en fonction du temps ($E = -480$ mV/ECS et profondeur de cavité intergranulaire = 200 μm) : (a) pH, (b)-(f) Concentration en ions Al^{3+} (b), AlOH_2^+ (c), AlOH^{2+} (d), $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ (e), Cl^- (f)</i>	137
<i>Figure IV- 40 : Concentration des espèces chimiques dans une cavité intergranulaire de profondeur 200 μm à différents potentiels : (a) -480 mV/ECS, (b) -600 mV/ECS</i>	138
<i>Figure IV- 41 : Valeurs du pH de l'électrolyte à la surface de la pointe de joint de grain pour différents potentiels et profondeurs de cavité intergranulaire</i>	139
<i>Figure IV- 42 : Concentration des espèces chimiques dans la cavité intergranulaire de profondeur 200 μm en condition immersion. Deux configurations ont été testées pour la localisation des cathodes : (a) « cathode in », (b) « cathode out »</i>	140
<i>Figure IV- 43 : Evolution du pH de l'électrolyte dans la cavité intergranulaire pour différentes configurations concernant la localisation des cathodes : « cathode in » et « cathode out »</i>	140
<i>Tableau IV- 10 : Potentiels d'électrode et courants de couplage pour différentes configurations (« cathode in » et « cathode out ») et conditions expérimentales (immersion et goutte)</i>	141
<i>Tableau IV- 11 : Influence des conditions d'exposition (goutte \varnothing 3 mm et immersion) sur les temps de perforation d'une tôle d'alliage 2024 AIRBUS d'épaisseur 210 μm (0,1M NaCl). Ces essais OTFP ont été réalisés sans étape de pré-attaque. 6 essais ont été effectués en condition goutte \varnothing 3 mm et 3 essais en condition immersion. Les vitesses moyennes correspondantes ont été calculées en divisant l'épaisseur de la tôle par le temps de perforation</i>	141
<i>Figure IV- 44 : Séquence d'images obtenues par tomographie par rayons X correspondant à la propagation de pointes de joint de grain sur un alliage 7050 exposé à une goutte de chlorure de sodium [42]</i>	142
<i>Figure V- 1 : Variation du courant net et endommagement volumique (observé sur des coupes métallographiques) au cours d'un essai potentiostatique sur un alliage 2024 dans la direction de propagation TC ($E = -500$ mV/ECS et 0,1M NaCl) [37]</i>	147
<i>Figure V- 2 : Phénomènes susceptibles de contribuer à courant net lors de polarisation anodique d'un alliage 2024</i>	148
<i>Figure V- 3 : Endommagement en surface (a) et en volume (b) après un essai de polarisation de 8 h sur une tôle d'épaisseur 520 μm d'alliage 2024 AIRBUS ($E = -520$ mV/ECS et 0,1M NaCl)</i>	149
<i>Figure V- 4 : Profil du courant net mesuré au cours d'un essai potentiostatique sur une tôle d'alliage 2024 AIRBUS d'épaisseur 520 μm dans la direction de propagation L ($E = -520$ mV/ECS et 0,1M NaCl), on distingue trois étapes différentes : étape I et II (figure de gauche) et étape III (figure de droite)</i>	151
<i>Figure V- 5 : Représentation schématique d'un défaut de corrosion intergranulaire en 2 dimensions</i>	151
<i>Figure V- 6 : Représentation schématique d'un défaut de corrosion intergranulaire en 3 dimensions. Les deux schémas représentent deux vues différentes du grain. La zone grise représente les parois des grains dans les cavités intergranulaires et la ligne noire correspond à la pointe de joint de grain</i>	152
<i>Tableau V- 1 : Constantes et variables utilisées pour exprimer les courants de dissolution associés aux pointes de joint de grain et aux parois des grains dans les cavités intergranulaires</i>	152
<i>Figure V- 7 : Dans l'expression du courant de dissolution des pointes de joint de grain i_{pointe}, on suppose que la surface réactive de toutes les pointes de joint de grain est identique et égale à S_{pointe}</i>	153
<i>Figure V- 8 : Coupes métallographiques de l'alliage 2024 AIRBUS pour différents temps de polarisation (tôle d'épaisseur 520 μm, $E = -520$ mV/ECS et 0,1M NaCl) : (a) 500 s, (b) 3000 s, (c) 5400 s</i>	155
<i>Figure V- 9 : Dans le but d'estimer la valeur du produit $q \times j_{\text{moy}}$, nous avons analysé des sections de longueur 13 mm pour différents temps de polarisation (500, 3000 et 5400 s). Les cavités intergranulaires ont été dénombrées pour obtenir la valeur de q et leur profondeur a été mesurée afin de calculer j_{moy}</i>	156
<i>Figure V- 10 : Variation de la densité de courant sur une pointe de joint de grain en fonction de la profondeur de la cavité intergranulaire associée</i>	157
<i>Tableau V- 2 : Valeurs du nombre de cavités intergranulaires q, de la moyenne des densités de courant des pointes de joint de grain j_{moy} et du produit $q \times j_{\text{moy}}$ en fonction de la durée de l'essai ($E = -520$ mV/ECS et 0,1M</i>	

<i>NaCl). Le courant de dissolution des pointes de joint de grain i_{pointe} est proportionnel au produit $q \times j_{\text{moy}}$ (équation V.10)</i>	157
<i>Figure V- 11 : Représentation schématique d'un défaut de corrosion intergranulaire en 3 dimensions. Il paraît raisonnable d'assimiler la surface réactive des parois des grains dans la cavité intergranulaire à celle d'un rectangle de dimensions $p_k \times l_k$</i>	159
<i>Tableau V- 3 : Valeurs de la profondeur cumulée σ de toutes les cavités intergranulaires en fonction de la durée de l'essai ($E = -520$ mV/ECS et $0,1M$ NaCl). Le courant de dissolution des parois des grains i_{paroi} dans les cavités intergranulaires est proportionnel à σ (équation V.18)</i>	160
<i>Figure V- 12 : Evolution de la valeur des paramètres $q \times j_{\text{moy}}$ et σ qui sont respectivement représentatifs du courant de dissolution des pointes de joint de grain i_{pointe} et du courant de dissolution des parois des grains i_{paroi} dans les cavités intergranulaires. Les valeurs du courant net pour les différents temps, déterminées à partir des mesures Figure V- 4, sont également représentées</i>	160
<i>Figure V- 13 : Représentation schématique du montage expérimental utilisé pour étudier localement le développement de la corrosion intergranulaire sur un alliage 2024. L'image sur la droite montre la cellule « droplet cell » au contact d'une tôle mince d'alliage 2024. La méthode OTFP, qui permet d'observer la perforation des pointes de joint de grain sur la face opposée d'une tôle mince, a été couplée à la mesure électrochimique</i>	162
<i>Figure V- 14 : (a) Mesure du courant net lors d'un essai potentiostatique sur une tôle mince d'alliage 2024 AIRBUS d'épaisseur $210 \mu\text{m}$ ($0,1M$ NaCl et $E = -480$ mV/ECS), (b) Surface exposée à la fin de l'essai figure (a), on observe que des crevasses se sont formées sur la périphérie de la cellule électrochimique. Le cercle en pointillés rouges représente la position de la cellule électrochimique au cours de l'essai</i>	163
<i>Figure V- 15 : Courant mesuré au cours d'un essai potentiostatique sur une tôle mince d'alliage 2024 AIRBUS d'épaisseur $50 \mu\text{m}$ dans la direction TL ($E=-560$ mV/ECS et $0,1M$ NaCl), on distingue plusieurs étapes sur le profil du courant. Sur la droite, la figure représente la variation du courant pendant l'étape I. Des images de la face opposée (et leur représentation schématique) à des temps critiques sont également présentées. Les cercles en pointillés représentent la position de la cellule électrochimique sur la face supérieure de l'alliage</i>	164
<i>Figure V- 16 : Surface exposée à la fin de l'essai de polarisation Figure V- 15, on observe une seule fissure superficielle apparente correspondant à la trace d'un joint de grain attaqué</i>	165
<i>Figure V- 17 : Correspondance entre les variations du courant net (d) et les observations sur la face opposée, l'endommagement volumique et les contributions au courant net pendant les différentes étapes : (a) Etape de propagation, (b) Etape de perforation, (c) Etape correspondant à la purge d'électrolyte depuis les fissures superficielles</i>	167
<i>Figure V- 18 : Séquence de perforation d'un défaut de corrosion intergranulaire pour un essai macroscopique sur une tôle d'épaisseur $210 \mu\text{m}$ dans la direction TL ($E = -480$ mV/ECS et $0,1M$ NaCl)</i>	168
<i>Figure V- 19 : Distribution temporelle des gouttes émergentes en fonction du potentiel : -480 mV (noir), -520 mV (bleu), -540 mV (rouge), -560 mV/ECS (vert)</i>	168
<i>Figure V- 20 : Variation de conductivité apparente de cibles de cuivre élaborées par frittage en fonction de leur porosité [108]</i>	170
<i>Figure V- 21 : Représentation schématique du montage expérimental utilisé pour les essais potentiostatiques en immersion</i>	171
<i>Figure V- 22 : (a) Variations de la conductivité apparente de l'alliage 2024 ALUDIS au cours d'essais potentiostatiques à différents potentiels ($0,1M$ NaCl), (b) Coupes métallographiques des essais présentés sur la figure (a), le trait en pointillés blancs correspond à la surface exposée à l'électrolyte. Plus la variation de conductivité apparente est élevée, plus l'endommagement en volume est important</i>	172
<i>Figure V- 23 : (a) Evolution de la porosité (●) et distribution temporelle des gouttes émergentes (○) sur l'alliage 2024 ALUDIS en régime potentiostatique ($E = -540$ mV/ECS et $0,1M$ NaCl), (b) Représentation schématique de l'évolution de l'endommagement sur l'alliage 2024 en régime potentiostatique : la dissolution des pointes de joint de grain et la dissolution des parois des grains dans les cavités intergranulaires se produisent de façon concomitante</i>	173

- Figure V- 24 : Comportement de l'alliage 2024 ALUDIS en régime de spray alterné, (a) détection des gouttes émergentes sur la face opposée de l'échantillon (gouttes symbolisées par les cercles rouges) ; le cercle noir sur les images définit la position de la cible exposée au milieu corrosif (sur l'autre face) et le cercle blanc correspond à la zone analysée par la sonde à courants de Foucault, (b) Evolution de la porosité (○) et du nombre cumulé de gouttes émergentes (□), (c) Représentation schématique de l'évolution de l'endommagement qui se décline en plusieurs étapes ; étape I : dissolution « perforante » (dissolution des pointes de joint de grain), étape II : dissolution « é moussante » (dissolution des parois des grains dans les cavités intergranulaires) _____ 175
- Figure V- 25 : Evolution de la profondeur maximale des cavités intergranulaires et du volume dissous pour un alliage 2024 exposé à une goutte de solution de NaCl à 3,5% avec une humidité relative de 97% (surface exposée = 3,1 mm²). La phase « perforante » de la corrosion intergranulaire précède la phase « é moussante » _____ 176
- Figure A- 1 : Courants nets mesurés au cours des essais potentiostatiques avec la méthode OTFP, (a) courants mesurés sans l'étape de pré-attaque sur des tôles d'épaisseur 210 μm (direction L) à différents potentiels : (○) -480 mV, (◊) -500 mV, (◑) -520 mV, (—) -540 mV, (Δ) -560 mV, (b) courants mesurés avec l'étape de pré-attaque sur des tôles d'épaisseur 520 μm (direction L) à différents potentiels : (○) -480 mV, (◑) -520 mV, (Δ) -560 mV, (□) -600 mV _____ 183
- Figure B- 1 : (a) Simulation de différentes conditions d'exposition (immersion et goutte) en configuration « cathode out », une couche de diffusion de plus faible épaisseur est choisie pour simuler le transport plus efficace du dioxygène vers la surface dans une goutte, (b) Courbes de polarisation sur la cathode pour différentes conditions (goutte et immersion), la réactivité cathodique est plus importante dans le cas d'une goutte _____ 185

Références

- [1] Corrosion control in the aerospace industry , Ed. S. Benavides, Woodhead Pub., 2009
- [2] P.S. Young, J. H. Prayer, Stages of damage evolution for Al 2024-T3 around fasteners in marine atmosphere, *Corrosion*, 10 (2015) 1278-1293
- [3] P. Bourdet, Développement d'une méthode de simulation du comportement en fatigue de pièces minces en alliage d'aluminium soumises à de la corrosion par piqûres, Thèse de doctorat à l'INSA Toulouse, 2007
- [4] J.R. Galvele, D. Micheli, Mechanism of intergranular corrosion of Al-Cu alloys, *Corrosion Science*, 10 (1970) 795-807
- [5] B. Dubost, P. Sainfort, Durcissement par précipitation des alliages d'aluminium, *Techniques de l'ingénieur*, 1991
- [6] R. Develay, Les alliages d'aluminium à haute résistance, *Matériaux et Techniques*, 61 (1973) 277-287
- [7] International Alloy Designations and Chemical Composition Limits for Wrought Aluminum and Wrought Aluminum Alloys (Revised January 2015) The Aluminum Association, Inc.
- [8] N. Birbilis, M.K. Cavanaugh, L. Kovarik, R.G. Buchheit, Nano-scale dissolution phenomena in Al-Cu-Mg alloys, *Electrochemistry Communications*, 10 (2008) 32-37
- [9] R.G. Buchheit, R. P. Grant, P.F. Hlava, B. McKenzie, G.L. Zender, Local dissolution phenomena associated with S phase (Al_2CuMg) particles in aluminum alloy 2024-T3, *Journal of The Electrochemical Society*, 144 (1997) 2621-2628
- [10] G.O. Llevbare, O. Schneider, R.G. Kelly, J.R. Scully, In situ confocal laser scanning microscopy of AA2024-T3 Corrosion Metrology I. Localized Corrosion of Particles, *Journal of The Electrochemical Society*, 151 (2004) B453-B464
- [11] M. Schneider, O. Yezerska, M.M. Lohrengel, Anodic oxide formation on AA2024 : electrochemical and microstructure investigation, *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 43 (2008) 304-312
- [12] A. Boag, A.E. Hughes, N.C. Wilson, A. Torpy, C.M. MacRae, A.M. Glenn, T.H. Muster, How complex is the microstructure of AA2024, *Corrosion Science*, 51 (2009) 1565-1568
- [13] J.A DeRose, T. Suter, A. Balkowiec, J. Michalski, K.J. Kurzydowski, P. Schmutz, Localised corrosion initiation and microstructural characterization of an Al 2024 alloy with a higher Cu to Mg ratio, *Corrosion Science*, 55 (2012) 313-325
- [14] G.H. Aydogdu, M.K. Aydinol, Determination of susceptibility to intergranular corrosion and electrochemical reactivation behavior of AISI 316L type Stainless Steel, *Corrosion Science*, 48 (2006) 3565-3583
- [15] K. Ravindranath, S.N. Malhotra, The influence of aging on the intergranular corrosion of 22 chromium-5 Nickel Duplex Stainless Steel, *Corrosion Science*, 37 (1995) 121-129

- [16] K. Urushino, K. Sugimoto, Stress corrosion cracking of aged Al-Cu-Mg alloys in NaCl solutions, *Corrosion Science*, 19 (1979) 225-236
- [17] V. Guillaumin, G. Mankowski, Localized corrosion of 2024 T351 aluminium alloy in chloride media, *Corrosion Science*, 41 (1999) 421-438
- [18] W. Zhang, G.S. Frankel, Transitions between pitting and intergranular corrosion in AA2024, *Electrochimica Acta*, 48 (2003) 1193-1210
- [19] C. Luo, X. Zhou, G.E. Thompson, A.E. Hughes, Observations of intergranular corrosion in AA2024-T351: the influence of grain stored energy, *Corrosion Science*, 61 (2012) 35-44
- [20] G. Svenningsen, M.H. Larsen, J.C. Walmsley, J.H. Nordlien, K. Nisancioglu, Effect of artificial aging on intergranular corrosion of extruded AlMgSi alloy with small Cu content, *Corrosion Science*, 48 (2006) 1528-1543
- [21] C. Larignon, J. Alexis, E. Andrieu, C. Blanc, G. Odemer, J.-C. Salabura, Corrosion damages induced by cyclic exposure of 2024 aluminum alloy in chloride-containing environments, *Journal of The Electrochemical Society*, 158 (2011) C284-C295
- [22] M.L. de Bonfils-Lahovary, L. Laffont, C. Blanc, Characterization of intergranular corrosion defects in a 2024 T351 aluminium alloy, *Corrosion Science*, 119 (2017) 60-67
- [23] J.G. Brunner, N. Birbilis, K.D. Ralston, S. Virtanen, Impact of ultrafine-grained microstructure on the corrosion of aluminium alloy AA2024, *Corrosion Science*, 57 (2012) 209-214
- [24] S. P. Lynch, Hydrogen embrittlement (HE) phenomena and mechanisms, *Corrosion Reviews*, 30 (2012) 105-123
- [25] A.P. Boag, D.G. McCulloch, D.N. Jamieson, S.M. Hearne, A.E. Hughes, C.G. Ryan, S.K. Toh, Combined nuclear microprobe and TEM study of corrosion pit nucleation by intermetallics in aerospace aluminium alloys, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, B231 (2005) 457-462
- [26] A. Boag, R.J. Taylor, T.H. Muster, N. Goodman, D. McCulloch, C. Ryan, B. Rout, D. Jamieson, A.E. Hughes, Stable pit formation on AA2024-T3 in a NaCl environment, *Corrosion Science*, 52 (2010) 90-103
- [27] A.E. Hughes, A. Boag, A.M. Glenn, D. McCulloch, T.H. Muster, C. Ryan, C. Luo, X. Zhou, G.E. Thompson, Corrosion of AA2024-T3 Part II: Co-operative corrosion, *Corrosion Science*, 53 (2011) 27-39
- [28] X. Zhou, C. Luo, T. Hashimoto, A.E. Hughes, G.E. Thompson, Study of localized corrosion in AA2024 aluminium alloy using electron tomography, *Corrosion Science*, 58 (2012) 299-306
- [29] P. C. King, I. S. Cole, P. A. Corrigan, A.E. Hughes, T. H. Muster, S. Thomas, FIB/SEM study of AA2024 corrosion under a seawater drop: part II, *Corrosion science*, 55 (2012) 116-125
- [30] A.M. Glenn, T.H. Muster, C. Luo, X. Zhou, G.E. Thompson, A. Boag, A.E. Hughes, Corrosion of AA2024-T3 Part III: Propagation, *Corrosion Science*, 53 (2011) 40-50

- [31] R. Oltra, B. Malki, F. Rechou, Influence of aeration on the localized trenching on aluminium alloys, *Electrochimica Acta*, 55 (2010) 4536-4542
- [32] R. Oltra, A. Zimmer, C. Sorriano, F. Rechou, C. Borkowski, O. Néel, Simulation of pH-controlled dissolution of aluminium based on a modified Scanning Electrochemical Microscope experiment to mimic localized trenching on aluminium alloys, *Electrochimica Acta*, 56 (2011) 7038-7044
- [33] J.M. Sánchez-Amaya, L. González-Rovira, M.R. Amaya-Vázquez, F.J. Botana, Experimental correlation between metallographic evaluation and electrochemical noise in intergranular corrosion tests of aluminium alloys, *Surface and Interface Analysis*, 44 (2012) 1279-1286
- [34] C. Augustin, E. Andrieu, C. Blanc, G. Mankowski, J. Delfosse, Intergranular corrosion of 2024 alloy in chloride solutions, *Journal of The Electrochemical Society*, 154 (2007) C637-C644
- [35] C. Larignon, J. Alexis, E. Andrieu, G. Odemer, C. Blanc, Propagation of intergranular corrosion defects in AA 2024-T351 evaluated by a decrease in mechanical resistance, *Journal of The Electrochemical Society*, 161 (2014) C339-C348
- [36] F. Hunkeler, H. Böhni, New method for the determination of pit growth kinetics – Results on aluminium, *Werkstoffe und Korrosion*, 32 (1981) 129-135
- [37] A. Rota, H. Böhni, Contribution to the growth kinetics of the intergranular corrosion of age-hardened Al-Cu alloys – Part I : Results of the foil penetration technique, *Werkstoffe und Korrosion*, 40 (1989) 219-228
- [38] W. Zhang, G.S. Frankel, Localized corrosion growth kinetics in AA2024 alloys, *Journal of The Electrochemical Society*, 149 (2002) B510-B519
- [39] W. Zhang, G.S. Frankel, Anisotropy of localized corrosion in AA2024-T3, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 3 (2000) 268-270
- [40] X. Zhao, G.S. Frankel, B. Zoofan, S. I. Rokhlin, In-situ X-ray radiographic study of intergranular corrosion in aluminum alloys, *Corrosion*, 59 (2003) 1012-1018
- [41] S.P. Knight, M. Salagaras, A.R. Trueman, The study of intergranular corrosion in aircraft aluminium alloys using X-ray tomography, *Corrosion Science*, 53 (2011) 727-734
- [42] S.P. Knight, M. Salagaras, A.M. Wythe, F. De Carlo, A.J. Davenport, A.R. Trueman, In-situ X-ray of intergranular corrosion of 2024 and 7050 aluminium alloys, *Corrosion Science*, 52 (2010) 3855-3860
- [43] F. Hunkeler, H. Böhni, Determination of pit growth rates on aluminum using a metal foil technique, *Corrosion*, 37 (1981) 645-650
- [44] F. Hunkeler, H. Böhni, in *Corrosion chemistry within pits, crevices and cracks*, A. Turnbull, Editor, HMSO Books, London (1987), pp. 27-43
- [45] P.D. Peterson, A.P. Reynolds, M.A. Sutton, Measurement of the effect of artificial crack geometry on the rate bulk H^+ transport using fiber optic chemical sensors, *Corrosion*, 57 (2001) 693-701

- [46] C. Ho, R. Qiao, J.B. Heng, A. Chatterjee, R.J. Timp, N.R. Aluru, G. Timp, Electrolytic transport through a synthetic nanometer-diameter pore, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 102 (2005) 10445-10450
- [47] D.M. Cannon, T.C. Kuo, P.W. Bohn, J.V. Sweedler, Nanocapillary array interconnects for gated analyte injections and electrophoretic separations in multilayer microfluidic architectures, *Analytical chemistry*, 75 (2003) 2224-2230
- [48] L. D. Gelb, K.E. Gubbins, R. Radhakrishnan, M. Sliwinska-Bartkowiak, Phase separation in confined systems, *Reports on Progress in Physics*, 62 (1999) 1573-1659
- [49] P. Fievet, A. Szymczyk, B. Aoubiza, J. Pagetti, Evaluation of three methods for the characterization of the membrane-solution interface: streaming potential, membrane potential and electrolyte conductivity inside pores, *Journal of Membrane Science*, 168 (2000) 87-100
- [50] B. Zhang, Y. Zhang, H.S. White, The nanopore electrode, *Analytical chemistry*, 76 (2004) 6229-6238
- [51] J. Cervera, B. Schiedt, P. Ramirez, A Poisson/Nernst-Planck model for ionic transport through synthetic conical nanopores, *Europhysics letters*, 71 (2005) 35-41
- [52] F. Thebault, B. Vuillemin, R. Oltra, J. Kunze, A. Seyeux, P. Schmuki, Modeling of growth and dissolution of nanotubular titania in fluoride-containing electrolytes, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 12 (2009) C5-C9
- [53] L.C. Abodi, O. Guseva, J.A. DeRose, S. Van Damme, A. Demeter, T. Suter, J. Deconinck, P. Schmutz, Modelling of the aluminium alloy AA2024 at the microscale, in: J.A. DeRose, T. Suter, T. Hack, R.A. Adey (Eds.), *Pitting and Intergranular Corrosion, in Aluminium Alloy Corrosion of Aircraft Structures: Modelling and Simulation*, WIT Press, 2013, pp. 41-57
- [54] M. Pourbaix, *Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C*, Ed. Gauthier Villars, Paris, 1963, p. 263
- [55] M.J. Pryor, D.S. Keir, Galvanic corrosion : effect of pH and dissolved oxygen concentration on the aluminum steel couple, *Journal of The Electrochemical Society*, 105 (1958) 629-635
- [56] C. Sorriano, *Contribution à la modélisation de la corrosion microstructurale des alliages d'aluminium : simulation numérique et vérification expérimentale sur systèmes modèles*, Thèse de doctorat de l'université de Bourgogne, 2012
- [57] W. Zhang, S. Ruan, D.A. Wolfe, G.S. Frankel, Statistical model for intergranular corrosion growth kinetics, *Corrosion Science*, 45 (2003) 353-370
- [58] B. Malki, B. Baroux, Computer simulation of the corrosion pit growth, *Corrosion Science*, 47 (2005) 171-182
- [59] B. Malki, ANR-05-RNMP-003 « Sicoral », Données non publiées, 2005
- [60] S.V. Lischuk, R. Akid, K. Worden, J. Michalski, A cellular automaton model for predicting intergranular corrosion, *Corrosion Science*, 53 (2011) 2518-2526

- [61] D.C. Johnson, D.T. Napp, S. Bruckenstein, A ring-disk electrode study of the current/potential behavior of platinum in 1.0 M sulphuric and 0.1 perchloric acids, *Electrochimica Acta*, 15 (1970) 1493-1509
- [62] U.A. Paulus, T.J. Schmidt, H.A. Gasteiger, R.J. Behm, Oxygen reduction on a high-surface area Pt : Vulcan carbon catalyst : a thin-film rotating ring-disk electrode study, *Journal of The Electroanalytical Chemistry*, 495 (2001) 134-145
- [63] J.W. Still, D.O. Wipf, Breakdown of the iron passive layer by use of the scanning electrochemical microscope, *Journal of The Electrochemical Society*, 144 (1997) 2657-2665
- [64] K.P. Wong, R.C. Alkire, Local chemistry and growth of single corrosion pits in aluminum, *Journal of The Electrochemical Society*, 10 (1990) 3010-3015
- [65] D.W. Buzza, R.C. Alkire, Growth of corrosion pits on pure aluminum in 1M NaCl, *Journal of The Electrochemical Society*, 142 (1995) 1104-1111
- [66] R. Oltra, G.M. Indrianjafy, R. Roberge, Effect of electrical transient coupling phenomena on the initiation of pits by a pulsed laser, *Journal of The Electrochemical Society*, 140 (1993) 343-347
- [67] C. Tang, A.J. Davenport, Magnetic field effects on the corrosion of artificial pit electrodes and pits in thin films, *Journal of The Electrochemical Society*, 154 (2007) C362-C370
- [68] N.J. Laycock, R.C. Newman, Localised dissolution kinetics, salt films and pitting potentials, *Corrosion Science*, 39 (1997) 1771-1790
- [69] H.S. Isaacs, R.C. Newman, Local electrochemistry of pitting corrosion in stainless steels, in: A. Turnbull (Ed.), *Corrosion Chemistry Within Pits, Crevice and Cracks*, HMSO Pub., London, (1987), pp. 45-59
- [70] J. Srinivasan, M.J. McGrath, R.G. Kelly, A high-throughput artificial pit technique to measure kinetic parameters for pitting stability, *Journal of The Electrochemical Society*, 162 (2015) C725-C731
- [71] R.J. Winsley, *Corrosion resistance of heat-treated and friction stir welded AA5083-H116*, PhD University of Birmingham, 2007
- [72] J. Soltis, N. Laycock, A. Cook, D. Krouse, S. White, Artificial pit studies of anodic dissolution kinetics in localized corrosion of aluminum, *ECS Transactions*, 11 (2008) 75-87
- [73] A.B. Cook, R. C. Newman, in *Critical Factors in Localized Corrosion IV- A symposium in honour of the 65th birthday of Hans Boehni*, S. Virtanen, P. Schmuki, G.S. Frankel, Editors, PV 2002-24, p. 187, *The Electrochemical Society Proceedings Series*, Pennington, NJ (2002)
- [74] A.B. Cook, D.L. Engelberg, N.P.C. Stevens, N. Laycock, S. White, M. Ghahari, M. Monir, N.J.H. Holroyd, R.C. Newman, Pit propagation in pure aluminum investigated via the 1D artificial pit technique : growth regimes, surface morphology and implications for stability criteria, *ECS Transactions*, 41 (2012) 121-132
- [75] T.R. Beck, Salt film formation during corrosion of aluminum, *Electrochimica Acta*, 29 (1984) 485-491

- [76] G.T. Gaudet, W.T. Mo, T.A. Hatton, J.W. Tester, J. Tilly, H. S. Isaacs, R.C. Newman, Mass transfer and electrochemical kinetic interactions in localized pitting corrosion, *AIChE Journal*, 32 (1986) 949-958
- [77] H. Kaesche, in *Advances in Localized corrosion*, H. S. Isaacs, U. Bertocci, J. Kruger, S. Smialowska, Editors, p153, NACE, Houston, TX (1990); *Werkstoffe und Korrosion*, 39 (1988) 153-161
- [78] M. Baumgärtner, H. Kaesche, Aluminum pitting in chloride solutions : morphology and pit growth kinetics, *Corrosion Science*, 31 (1990) 231-236
- [79] S. Tricoit, Modélisation et simulation numérique de la propagation de la corrosion par piqûres du fer en milieu chloruré : contribution à l'évaluation de la durabilité des aciers au carbone en conditions de stockage géologique, Thèse de doctorat de l'université de Bourgogne, 2012
- [80] S. Jain, M.L.C. Lim, J.L. Hudson, J.R. Scully, Spreading of intergranular corrosion on the surface of sensitized Al-4.4Mg alloys : A general finding, *Corrosion Science*, 59 (2012) 136-147
- [81] A. J. Davenport, Y. Yuan, R. Ambat, B. J. Connolly, M. Strangwood, A. Afseth, G. M. Scamans, *Intergranular Corrosion and Stress Corrosion Cracking of Sensitised AA5182*, *Materials Science Forum*, Vols. 519-521, pp. 641-646, 2006
- [82] M.C. Reboul, T.J. Warner, H. Mayet, B. Baroux, A ten step mechanism for the pitting corrosion of aluminium alloys, *Corrosion Reviews*, 15 (1997) 471-496
- [83] G.S. Frankel, The growth of 2-D pits in thin film aluminum, *Corrosion Science*, 30 (1990) 1203-1218
- [84] E. Akiyama, G.S. Frankel, The influence of dichromate ions on aluminum dissolution kinetics in artificial crevice electrode cells, *Journal of The Electrochemical Society*, 146 (1999) 4095-4100
- [85] D.M. Drazic, J.P. Popic, Corrosion rates and negative difference effects for Al and some Al alloys, *Journal of Applied Electrochemistry*, 29 (1999) 43-50
- [86] G. Knörnschild (2012). Mechanism of Pit Growth in Homogeneous Aluminum Alloys, *Pitting Corrosion*, Prof. Nasr Bensalah (Ed.), InTech, DOI: 10.5772/31864. Available from: <http://www.intechopen.com/books/pitting-corrosion/mechanism-of-pit-growth-in-aluminum-and-in-homogeneous-aluminum-alloys>
- [87] S. Fajardo, G.S. Frankel, Effect of impurities on the enhanced catalytic activity for hydrogen evolution in high purity magnesium, *Electrochimica Acta*, 165 (2015) 255-267
- [88] G. Song, A. Atrens, D. Stjohn, J. Nairn, Y. Lit, The electrochemical corrosion of pure magnesium in 1N NaCl, *Corrosion Science*, 39 (1997) 855-875
- [89] G. Song, A. Atrens, D. Stjohn, X. Wut, J. Nairn, The anodic dissolution of magnesium in chloride and sulphate solutions, *Corrosion Science*, 39 (1997) 1981-2004
- [90] G.S Frankel, S. Fajardo, B.M. Lynch, Introductory lecture on corrosion chemistry : a focus on anodic hydrogen evolution on Al and Mg, *Faraday Discussions*, 180 (2015) 11-33

- [91] G. Song, A. Atrens, D. Stjohn, in *Magnesium Technology 2001*, J.N. Hryn, Editor, p.255, John Wiley & Sons, INC. (2001)
- [92] T. B. Abbott, *Magnesium : Industrial and research developments over the last 15 years*, *Corrosion*, 71 (2015) 120-127
- [93] G.S. Frankel, *Magnesium alloys: Ready for the road*, *Nature Materials*, 14 (2015) 1189-1190
- [94] S. Fajardo, G.S. Frankel, *Gravimetric method for hydrogen evolution measurements on dissolving magnesium*, *Journal of The Electrochemical Society*, 162 (2015) C693-C701
- [95] S. Lebouil, A. Duboin, F. Monti, P. Tabeling, P. Volovitch, K. Ogle, *A novel approach to on-line measurement of gas evolution kinetics : Application to the negative difference effect of Mg in chloride solution*, *Electrochimica Acta*, 124 (2014) 176-182
- [96] J. W. Oldfield, W. H. Sutton, *Crevice corrosion of stainless steels I. A mathematical model*, *British Corrosion Journal*, 13 (1978) 12-22
- [97] B. Vuillemin, R. Oltra, C. Allely, *Méthodes expérimentales d'investigation de la corrosion en milieu occlus, dans Mesures de la corrosion: De la conceptualisation à la méthodologie*, Eds. B. Normand, R. Oltra et N. Pébère , PPUR, Collection : METIS Lyon Tech, 2016, pp. 125-141
- [98] B. F. Brown, C. T. Fujii, and E. P. Dahlberg, *Methods for studying the solution chemistry within stress corrosion cracks*, *Journal of The Electrochemical Society*, 116 (1969) 218-219
- [99] K.R. Cooper, R.G. Kelly, *Using capillary electrophoresis to study the chemical conditions within cracks in aluminum alloys*, *Journal of Chromatography A*, 850 (1999) 381-389
- [100] A.H. Le, R.T. Foley, *On the nature of the occluded cell in the stress corrosion cracking of AA7075-T651 - Analysis of the solution inside the crack*, *Corrosion*, 40 (1984) 195-197
- [101] M. Marek, *Electrochemical conditions within stress corrosion cracks*, Final report Contract No. DAAG29-80-C-0098, Georgia Institute of Technology (USA).
Available https://smartech.gatech.edu/bitstream/.../e-19-612_169028_fr.pdf
- [102] J.A. Smith, M.H. Peterson, B.F. Brown, *Electrochemical conditions at the tip of an advancing stress corrosion crack in AISI 4340 Steel*, *Corrosion*, 26 (1970) 539-542
- [103] K.R. Cooper and R.G. Kelly, *Measurement and modeling of crack conditions during the environment-assisted cracking of an Al-Zn-Mg-Cu alloy*, 2001 TMS Annual Meeting, Proc. of Symp. on Chemistry and Electrochemistry of Corrosion and Stress Corrosion, Warrendale, PA (2001)
- [104] K. R. Cooper, R.G. Kelly, *Crack tip chemistry and electrochemistry of environmental cracks in AA 7050*, *Corrosion Science*, 49 (2007) 2636-2662
- [105] Q. Peng, G. Li and T. Shoji, *The crack tip solution chemistry in sensitized stainless steel in simulated boiling water reactor water studied using a microsampling technique*, *Journal of Nuclear Science and Technology*, 40 (2003) 397-404
- [106] R. Srinivasan, Y. Takeda, T. Shoji, *pH probes for crevice/crack tip solution chemistry at elevated temperature* , proceedings EDEM 2003, Bordeaux, paper 3108

- [107] Disponible à l'adresse : <http://www.sciensoria.fr/>
- [108] Y. Gelbstein, Y. Haim, S. Kalabukhov, V. Kasiyan, S. Hartmann, S. Rothe, N. Frage, Chapter 8 "Correlation between thermal and electrical properties of spark plasma sintered (SPS) porous copper materials science" Sintering techniques of materials, Ed. A. Lakshmanan, 2015
- [109] R. Rajan, A.B. Pandit, Correlations to predict droplet size in ultrasonic atomization, *Ultrasonics*, 39 (2001) 235-255
- [110] B. Millington, V. Whipple, B.G. Pollet, A novel method for preparing proton exchange membrane fuel cell electrodes by the ultrasonic-spray technique, *Journal of Power Sources*, 196 (2011) 8500-8508
- [111] A. Boag, A.E. Hughes, A.M. Glenn, T.H. Muster, D. McCulloch, Corrosion of AA2024-T3 Part I: Localized corrosion of isolated IM particles, *Corrosion Science*, 53 (2011) 17-26
- [112] A.M. Bond, D. Luscombe, K.B. Oldham, C. G. Zoski, A comparison of the chronoamperometric response at inlaid and recessed disc microelectrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 249 (1988) 1-14
- [113] F. Hunkeler, H. Böhni, Mechanism of pit growth on aluminum under open circuit conditions, *Corrosion*, 40 (1984) 534-540
- [114] D. Landolt, 12. Corrosion et chimie de surfaces des métaux, Lausanne, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, *Traité des Matériaux*, 1993
- [115] Z.Y. Chen, F. Cui, R.G. Kelly, Calculations of the cathodic current delivery capacity and stability of crevice corrosion under atmospheric environments, *Journal of The Electrochemical Society*, 155 (2008) C360-C368
- [116] K. Sasaki, H.S. Isaacs, Origins of electrochemical noise during pitting corrosion of aluminum, *Journal of The Electrochemical Society*, 151 (2004) B124-B133
- [117] M. Hashimoto, S. Miyajima, T. Murata, A stochastic analysis of potential fluctuation during passive film breakdown and repair on iron, *Corrosion Science*, 33 (1992) 885-904
- [118] M. Hashimoto, S. Miyagima, T. Murata, An experimental study of potential fluctuation during passive film breakdown and repair on iron, *Corrosion Science*, 33 (1992) 905-915
- [119] M. Hashimoto, S. Miyagima, T. Murata, A spectrum analysis of potential fluctuation during passive film breakdown and repair on iron, *Corrosion Science*, 33 (1992) 917-925
- [120] J.A. Davis, Use of microelectrodes for study of stress corrosion of aluminum alloys, in "Localized Corrosion", R. Staehle, B.F. Brown, J. Kruger, Editors, NACE Houston, TX (1974), pp. 168-172
- [121] E. Mattson, Eurocorr 77, 6th European Congress on Metallic Corrosion, Society of Chemical Industry, London, 1977, pp. 219-238
- [122] CRC Handbook of Chemistry and Physics 85 th edition, D. R. Lide, editor, CRC Press, Boca Raton (2005)

- [123] R. Oltra, A. Zimmer, J. Deconinck, Modelling of the aluminium alloy AA2024 at the microscale, in: J.A. DeRose, T. Suter, T. Hack, R.A. Adey (Eds.), Pitting and Intergranular Corrosion, in Aluminium Alloy Corrosion of Aircraft Structures: Modelling and Simulation, WIT Press, 2013, pp. 77-93
- [124] I.L. Rosenfel'd, Atmospheric corrosion of metals – Some questions of theory, 1st International Congress on Metallic Corrosion, London (England) (1962) pp. 243-253
- [125] F.M. Song, D.W. Kirk, J.W. Graydon, D.E. Cormack, Predicting carbon dioxide corrosion of bare steel under an aqueous boundary layer, Corrosion, 60 (2004) 736-748
- [126] R.F. Weiss, Solubility of nitrogen, oxygen, and argon in water and seawater, Deep Sea research, 17 (1970) 721-735
- [127] J.O. Bockris, S.U.M. Khan, Surface Electrochemistry : A molecular approach, 1st ed., Springer, 1993
- [128] L. Le, Simulation de l'effet du confinement sur l'endommagement d'un assemblage en alliage d'aluminium, Thèse de doctorat de l'université de Bourgogne, 2013
- [129] H. Böhni, T. Suter, A. Schreyer, Micro and nanotechniques to study localized corrosion, Electrochimica Acta, 40 (1995) 1361-1368
- [130] R. Oltra, B. Vuillemin, F. Rechou, C. Henon, Effect of aeration on the microelectrochemical characterization of Al₂Cu intermetallic phases, Electrochemical Solid-State Letters, 12 (2009) C29-C31
- [131] T. Suter, H. Böhni, The microcell technique, in : P. Marcus and F. Mansfeld (Eds), Analytical methods Corrosion Science and Engineering, CRC Press, 2006, pp. 649-696
- [132] B.N. Padgett, R.G. Buchheit, R.M. Leard, Electrochemical characterization of 7075 aluminum alloys using the microcell, Senior Project, Ohio State University, unpublished results
- [133] H. Shaikh, N. Sivaibharasi, B. Sasi, T. Anita, R. Amirthalingam, B.P.C. Rao, T. Jayakumar, H.S. Khatak, B. Raj, Use of eddy current testing method in detection and evaluation of sensitisation and intergranular corrosion in austenitic stainless steels, Corrosion Science, 48 (2006) 1462-1482