



HAL
open science

Caractérisation des phénomènes de stiction d'un couple disque/garniture de friction

Rafik Tigane

► **To cite this version:**

Rafik Tigane. Caractérisation des phénomènes de stiction d'un couple disque/garniture de friction. Chimie théorique et/ou physique. Sorbonne Université, 2021. Français. NNT: 2021SORUS502 . tel-03789653

HAL Id: tel-03789653

<https://theses.hal.science/tel-03789653>

Submitted on 27 Sep 2022

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.



Sorbonne Université

École doctorale 388

Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris-Centre

Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques (LISE), UMR 8235 / HITACHI

Caractérisation des phénomènes de stiction d'un couple disque/garniture de friction

Thèse de doctorat de Chimie-Physique

Par Rafik Tigane

Dirigée par Mireille Turmine

Soutenue publiquement le 25 février 2021

Devant un jury composé de :

| | | |
|---------------------------|---|---------------------|
| Mme Nadine Pébère | Directeur de recherche CNRS, Ensiacet, Toulouse | Rapporteur |
| M. Hercílio Gomes de Melo | Professeur, Université de São Paulo, Brésil | Rapporteur |
| M. Lotfi Bessais | Professeur, Université de Paris Est Créteil (UPEC) | Examineur |
| M. Vincent Vivier | Directeur de recherche CNRS, Sorbonne Université | Examineur |
| Mme Mireille Turmine | Maitre de Conférences - HDR, Sorbonne Université | Directrice de thèse |
| M. Michel Keddam | Chercheur bénévole, Sorbonne Université | Invité |
| M. Denis Bauwens | Ingénieur Hitachi | Invité |
| M. Olivier Hude | Ingénieur Hitachi | Invité |

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier l'entreprise Hitachi (ex-Chassis Brakes International) d'avoir proposé cette thématique et d'avoir rendu le projet possible *via* un contrat de collaboration avec le laboratoire LISE. Un merci à François Huet puis Hubert Perrot, directeurs du laboratoire LISE, pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire LISE à Sorbonne Université (ex-Université Pierre-et-Marie-Curie).

Si je devais suivre un ordre chronologique, je remercierais tout d'abord Denis Bauwens et Olivier Hude, respectivement directeur du département matériaux et directeur du laboratoire corrosion à Hitachi, ainsi que Vincent Vivier, directeur de recherche au LISE, qui m'ont encadré tout au long de ce travail de recherche qui a pris la forme, en premier lieu, d'un stage de Master 2 puis d'une thèse de doctorat.

J'aimerais également remercier Mireille Turmine, maître de Conférences HDR au LISE, d'avoir été ma directrice de thèse. Elle a été présente dans tous les moments, mêmes ceux compliqués. Elle a su m'orienter et m'apporter les éclaircissements dont j'avais besoin pendant ces 3 années, qui ont été très enrichissantes pour moi, tant sur le plan professionnel qu'humain.

Merci infiniment à Michel Keddam, chercheur bénévole Sorbonne Université, qui m'a suivi tout au long de ce projet. M. Keddam était disponible à tout moment pour partager ses connaissances et il a su orienter pertinemment mon regard afin de mieux discuter mes résultats. Ses conseils et suggestions m'ont été d'une aide précieuse, surtout lors de la rédaction du manuscrit.

Je tiens également à remercier Lotfi Bessais, professeur à l'Université Paris-Est Créteil (et également mon ancien prof) pour avoir présidé mon jury de thèse, à Nadine Pébère et Hercílio Gomes de Melo, respectivement directrice de recherche à l'Ensiacet et professeur à l'Université de São Paulo pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce mémoire. Je les remercie d'avoir accepté de prendre part à mon jury et d'avoir soigneusement étudié mes travaux de recherche. Merci enfin pour les discussions que nous avons eues lors de la soutenance.

Je suis très reconnaissant envers toutes les personnes qui m'ont aidé de près ou de loin à accomplir ce travail de thèse, à commencer au LISE. Je tiens donc à remercier Axel Desnoyers de Marbaix et Daniel Rose pour l'élaboration de cellules et d'échantillons précis, Stéphanie Delbrel pour les belles images que nous avons obtenues au microscope électronique à balayage, Suzanne Joiret pour les analyses par spectroscopie Raman. Je suis également reconnaissant envers les personnes qui m'ont apporté leur aide pour mener à bien mon travail sur le site d'Hitachi, à commencer par Marie Kaumanns qui a effectué une bonne partie des mesures dont les résultats sont présentés dans le chapitre III de ce rapport. Je remercie également Ludovic Mare et Thameur Ghorrab pour leur aide dans la conception

et la mise en place des mesures sous pression. Enfin, merci à Nicolas Garabedian, François Collin, Claire Colin, Laurent Jeanneau de m'avoir accueilli et formé au sein des laboratoires Matériaux et Corrosion d'Hitachi. Un merci particulier à Philippe Creuson pour sa bienveillance et pour les discussions enrichissantes qu'on a pu avoir.

Merci à tous les non-permanents du LISE (et à Oumaïma, devenue permanente entre temps, bravo et puisses-tu atteindre des sommets dans ta carrière) avec qui j'ai partagé des moments agréables au cours de ces presque quatre années : Inès, Zakaria, Nesrine, Rita, Antoine, Duncan, Antonin, Élise, Guillaume, Sophie, Lin, Alice, Ekaterina...

Enfin, merci à toi Julie d'avoir été là et de m'avoir soutenu tout particulièrement vers la fin de cette thèse. Un merci à mes parents et à ma sœur. Merci de m'avoir apporté votre soutien tout au long de mes études, surtout ces dernières années, où les retrouvailles sont devenues rares à cause de la distance imposée. Je remercie mes amis sans qui l'exil et l'éloignement auraient été sans doute plus difficile à vivre.

Table des matières

| | |
|---|-----------|
| LISTE DES ABREVIATIONS | 1 |
| INTRODUCTION GENERALE | 2 |
| CHAPITRE I - LA STICTION D'UN COUPLE DISQUE/GARNITURE DE FRICTION – ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE | 4 |
| 1. Présentation du phénomène de stiction | 5 |
| 2. Composition d'un frein automobile | 7 |
| 2.1. Le disque de frein | 7 |
| 2.2. Le patin | 10 |
| 2.2.1. Les différents types de patins | 13 |
| 3. Phénomène de stiction, quelques hypothèses | 15 |
| 3.1. Le serrage | 15 |
| 3.2. Evolution après le serrage | 15 |
| 3.3. La stiction | 16 |
| 4. La stiction des freins : vers un phénomène contrôlé par l'électrochimie | 17 |
| 4.1. La corrosion généralisée : cas du disque seul | 19 |
| 4.2. Corrosion localisée : cas du disque en contact avec un patin | 20 |
| 4.2.1. Corrosion en milieu confiné (cellule occluse) | 20 |
| 4.2.2. Corrosion galvanique | 22 |
| 4.2.3. Corrosion galvanique en couche mince d'électrolyte | 24 |
| 5. Paramètres influençant la stiction dans les freins automobiles | 25 |
| 5.1. Effet du pH sur la stiction | 25 |
| 5.2. Effet de la porosité sur la stiction | 26 |
| 5.3. Effet des fibres métalliques sur la stiction | 26 |
| 5.4. Effet de l'état de surface sur la stiction | 27 |
| 5.5. Effet de la composition de la solution corrosive sur la stiction | 27 |
| 5.6. Effet de la pression sur la stiction | 28 |
| 6. Objectifs de la thèse | 29 |
| CHAPITRE II - MATERIAUX, DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET METHODES | 30 |
| 1. Matériaux | 31 |
| 1.1. Disques analysés | 31 |
| 1.2. Patins analysés | 32 |
| 1.3. Préparation des échantillons de disque | 34 |
| 1.4. Préparation des échantillons de patin | 35 |
| 1.5. Microstructure des échantillons de disque | 36 |
| 1.6. Microstructure des échantillons de patin | 37 |
| 2. Dispositifs expérimentaux | 39 |

| | | |
|---|---|-----------|
| 2.1. | Montage électrochimique sans force de serrage | 39 |
| 2.2. | Montage électrochimique avec force de serrage | 40 |
| 2.3. | Montage électrochimique avec patins instrumentés | 41 |
| 2.3.1. | Patin instrumenté pour étudier l'influence du cuivre contenu dans le patin commercial | 42 |
| 3. | Techniques de caractérisation | 42 |
| 3.1. | Les techniques électrochimiques | 43 |
| 3.1.1. | Mesures de potentiel de circuit ouvert (potentiel de corrosion) | 43 |
| 3.1.2. | Mesures de voltampérométrie | 44 |
| 3.1.3. | Estimation de la vitesse de corrosion au voisinage du potentiel de corrosion | 45 |
| 3.1.4. | Mesures d'impédance électrochimique | 46 |
| 3.1.5. | Mesure de densité de courant local avec bi-électrodes : | 49 |
| 3.1.6. | Mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique locale (SIEL) | 51 |
| 3.2. | Les techniques d'analyse de surface | 53 |
| 3.2.1. | Analyse MEB/EDS, Cartographie X | 53 |
| 4. | Simulations sous COMSOL® | 54 |
| 4.1. | Présentation de la simulation | 54 |
| 4.1.1. | Description du modèle | 54 |
| 4.1.2. | Paramètres d'entrée | 55 |
| CHAPITRE III – ETUDE DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DE COUPLES DISQUE-PATIN | | 57 |
| 1. | Introduction | 58 |
| 2. | Analyse du couple disque-patin | 59 |
| 2.1. | Influence de la présence du patin (Cas du couple disque B2 - Patin NAO 1) | 59 |
| 2.1.1. | Influence de la présence du patin sur l'évolution de E_{corr} | 59 |
| 2.1.2. | Influence de la présence du patin sur la cinétique de corrosion | 60 |
| 2.1.3. | Analyse des produits de corrosion | 64 |
| 3. | Influence de la composition du patin sur la réponse électrochimique du disque | 67 |
| 3.1. | Influence de la composition du patin sur E_{corr} | 67 |
| 3.2. | Influence de la composition du patin sur R_p et R_t | 72 |
| 3.3. | Influence de la composition du patin sur J_{corr} - Vers un premier critère de sélection de couple disque-patin | 75 |
| 4. | Conclusion | 79 |
| CHAPITRE IV - ETUDE DES MECANISMES DE CORROSION A L'INTERFACE DISQUE-PATIN | | 80 |
| 1. | Introduction | 81 |
| 2. | Origine du déplacement de E_{corr} du couple disque B2 patin NAO 1 | 82 |
| 3. | Rôle du cuivre | 85 |
| 3.1. | Mécanisme de dépôt du cuivre proposé | 86 |
| 3.2. | Thermodynamique associée à la dissolution et du dépôt du cuivre | 87 |
| 3.3. | Suivi du potentiel du disque et du fil de Cu | 88 |
| 3.4. | Identification des zones cathodiques et anodiques à l'aide d'indicateurs colorés | 93 |
| 4. | Effet de la couche mince d'électrolyte sur la réponse électrochimique du disque | 95 |

| | |
|---|------------|
| 5. Distribution de courant et de potentiel sur la surface du disque | 99 |
| 5.1. Simulations sous Comsol® : Effets de la distance patin-disque sur les caractéristiques de polarisation électrochimiques | 99 |
| 5.2. Mesures électrochimiques locales avec bi-électrode | 103 |
| 5.2.1. Suivi de la densité de courant locale j_{loc} en fonction du temps: | 103 |
| 5.2.2. Cartographie de la densité de courant locale j_{loc} après 3 heures : | 105 |
| 5.2.3. Mesures de spectroscopie d'impédance locales (SIEL ou LEIS pour Local Electrochemical Impedance Spectroscopy): | 107 |
| 6. Conclusions | 108 |
| | |
| CHAPITRE V - EFFET DE LA PRESSION SUR LES PHENOMENES DE CORROSION DU COUPLE DISQUE-PATIN | 109 |
| | |
| 1. Introduction | 110 |
| | |
| 2. Essais de corrosion en brouillard salin | 111 |
| | |
| 3. Mesures électrochimiques avec force de serrage : | 115 |
| 3.1. Mesures de suivi du potentiel de corrosion | 115 |
| 3.1.1. Suivi du potentiel de corrosion sur des temps courts | 115 |
| 3.1.2. Suivi du potentiel de corrosion sur des temps longs | 116 |
| 3.2. Mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique | 117 |
| 3.2.1. Suivi de l'impédance sur des temps courts | 117 |
| 3.2.2. Suivi de l'impédance sur des temps longs | 118 |
| 3.3. Observations des produits de corrosion | 121 |
| | |
| 4. Conclusion | 124 |
| | |
| CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES | 125 |
| | |
| BIBLIOGRAPHIE | 129 |
| | |
| LISTE DES FIGURES | 141 |
| | |
| LISTE DES TABLEAUX | 148 |
| | |
| LISTE DES EQUATIONS | 150 |
| | |
| ANNEXES | 153 |
| | |
| Annexe I - Observations au MEB des surfaces du patin NAO 1 et du disque B2 après les mesures électrochimiques (Figure 3.5) | 154 |

Liste des abréviations

| | |
|------------|---|
| EPB | Electric Parking Brake |
| C | Carbone |
| C_{dl} | Capacité de double couche électrochimique |
| CPE | Constant Phase Element (Element à phase constante) |
| Cu | Cuivre |
| E_{corr} | Potentiel de corrosion |
| ECS | Electrode à calomel saturée |
| EDS | Energy-dispersive X-ray spectroscopy (spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie) |
| Fe | Fer |
| I_a | Courant anodique |
| I_c | Courant cathodique |
| I_{corr} | Courant de corrosion |
| J_{corr} | Densité de courant de corrosion |
| J_{loc} | Densité de courant locale |
| LS | Low steel |
| MEB | Microscopie électronique à balayage |
| NaCl | Chlorure de sodium |
| NAO | Non-Asbestos Organics |
| OCP | Open circuit potential (Potentiel de circuit ouvert) |
| PC | Patin en céramique |
| R_p | Résistance de polarisation |
| R_t | Résistance de transfert de charge |
| SIE | Spectroscopie d'impédance électrochimique |
| σ | Conductivité électrique |

Introduction générale

Depuis une vingtaine d'année l'électronique a été progressivement introduite dans les véhicules commerciaux. Déjà en 2003 on prévoyait qu'en 2007 le contenu électronique d'un véhicule atteindrait le tiers du coût total de fabrication, dépassant même la partie mécanique [1]. Cette introduction a fait suite à l'évolution des exigences en matière de normalisation (antipollution et sécurité), de traçabilité, mais également de marketing. La technologie des freins automobiles n'a pas échappé à cette tendance et le frein de parking a évolué de la commande mécanique à la commande hydraulique puis électrique (EPB pour Electrical Parking Brake) [2].

A ces changements, s'ajoute celle des matériaux de frictions (*i.e.* les patins). En effet, ces derniers n'ont cessé d'être améliorés pour répondre à des critères de performances et environnementaux. L'interdiction de l'amiante à partir des années 1980-1990 aux Etats-Unis (en France l'amiante n'est interdit que depuis 1997 [3] et depuis 2005 en Europe [4]), et son remplacement progressif par d'autres matériaux en est un exemple particulièrement marquant [5]. Aujourd'hui, les patins peuvent contenir plus de dix constituants [6], [7] dont des métaux tels que l'acier [8] ou le cuivre [9]. Ainsi, le couple formé par le disque en fonte et le patin constitue un système complexe dont le comportement mécanique est très étudié mais dont la réactivité est mal connue.

Dans ce contexte, on a observé ces dernières années une augmentation de la fréquence des cas de stiction. Ce phénomène se traduit à l'interface disque-patin de frein par l'adhésion du patin au disque lors d'un serrage suffisamment long du frein de parking. Les mécanismes à l'origine de ce phénomène sont, à ce jour, largement inexpliqués et la littérature concernant ce sujet est peu abondante [10]–[13]. Cependant, à partir d'observations effectuées sur des surfaces de couples disque-patin ayant subi une stiction, l'hypothèse selon laquelle la corrosion du disque serait à l'origine de ce phénomène a été privilégiée. Plus précisément, les oxydes de fer produits à l'interface disque-patin pourraient, du fait de l'espace confiné, s'incruster dans les pores du matériau de friction et ainsi créer des liaisons assez fortes pour que le patin adhère au disque.

Les cas de stiction plus fréquents seraient liés, pour certains auteurs, aux pressions plus élevées produites par le frein de parking à commande électrique, comparées à celles d'un frein de parking à commande mécanique ou hydraulique [13]. De plus, d'autres auteurs ont considéré que la présence de fibres d'acier [11] ou de cuivre [14] dans le patin peut accélérer la corrosion du fer présent dans le disque.

La corrosion du disque au contact du patin peut être comparée aux situations de corrosion sous confinement pour lesquelles le volume de la couche d'électrolyte est très restreint (couche mince), comparé à la surface métallique exposée. D'autres exemples de telles situations se rencontrent par exemple dans la corrosion atmosphérique, la corrosion sous des revêtements ou encore la corrosion caverneuse.

Dans de tels milieux confinés, les cinétiques de corrosion peuvent être très différentes de celles observées dans des conditions de plein bain où le volume d'électrolyte est considéré comme pratiquement infini. De plus, les processus de corrosion peuvent dépendre de l'épaisseur de la couche mince d'électrolyte [15]. Bien qu'encore incomplètement compris, l'effet du confinement est généralement attribué aux caractéristiques du transport de matière dans la couche mince [16], c'est-à-dire une limitation de l'apport des réactifs depuis l'extérieur vers l'intérieur de la couche mince et de l'évacuation des produits de corrosion vers l'extérieur. Le confinement d'un milieu est donc susceptible d'influencer largement la composition locale de l'électrolyte et donc les mécanismes et la vitesse de corrosion ainsi que la nature des produits de corrosion.

La littérature traitant du phénomène de stiction est peu abondante et ces publications ne prennent pas en compte l'effet du confinement sur le phénomène de stiction. Dans ce contexte, le but de ce travail de thèse est d'améliorer la compréhension du phénomène de stiction en proposant des modèles de corrosion du disque en contact avec le patin en présence d'une couche mince d'électrolyte et proposer un critère qui permette de prédire l'apparition de stiction ou non entre un couple disque-patin. De façon plus générale, ce travail a également pour but de contribuer à une meilleure compréhension des mécanismes de corrosion en milieu confiné en utilisant l'électrochimie et plus particulièrement la spectroscopie d'impédance.

Le présent manuscrit se divise en cinq chapitres. Dans le premier, le contexte scientifique et industriel dans lequel s'inscrit cette étude et les résultats des recherches bibliographiques menées seront présentés. Le deuxième chapitre décrira les techniques expérimentales utilisées pour l'étude des phénomènes de corrosion des couples disque-patin. Les grandes lignes du comportement électrochimique seront présentées dans le troisième chapitre et sur cette base un critère de sensibilité de couples disque-patin à la stiction sera proposé. L'étude mécanistique plus poussée des phénomènes de corrosion à l'interface disque-patin fera l'objet du quatrième chapitre. Enfin, dans le cinquième chapitre, seront présentés les résultats de l'étude de l'effet de la pression sur les phénomènes de corrosion du couple disque-patin.

Chapitre I - La stiction d'un couple disque/garniture de friction – Etude bibliographique

1. Présentation du phénomène de stiction

Le terme de stiction est formé de deux mots qui sont static et friction [17] (ou stick et friction [18]). Il est utilisé dans plusieurs domaines comme par exemple pour la sauvegarde de données informatiques [19], les microsystèmes électroniques [20], les valves [21], etc. Dans ces domaines la stiction est définie comme étant le seuil de force tangentielle qu'il est nécessaire d'appliquer sur un objet solide « A » en contact avec un autre objet solide « B » pour permettre le mouvement relatif du premier objet solide « A » [18], [22].

Les mécanismes à l'origine de ce phénomène ont été largement discutés dans les domaines de la sauvegarde des données informatique (tête de lecture dans les disques durs) et des microsystèmes électroniques (accéléromètres, capteurs de pression...) [19], [22]–[24]. En effet, l'origine de ces forces de stiction est attribuée à la présence de lubrifiants liquides et d'humidité adsorbés à l'interface de deux objets solides en contact. La Figure 1.1 présente le schéma de l'aspérité d'un solide « A » en contact avec un solide « B ». A l'interface de ces deux objets, l'humidité (condensation capillaire), permet leur stiction.

Dans le cas d'une tête de lecture en contact avec un disque dur, Homola *et al.* [19] proposent de décrire cette force de stiction (F_s), d'après les analyses de Matthewson [25], par :

$$F_s = \mu(F_m + P) + F_v \quad (I.1)$$

Où μ est le coefficient de friction statique, P , la force appliquée sur l'objet en mouvement, F_m , la force du ménisque et F_v , la force due à la viscosité du liquide.

Les têtes de lecture possèdent une surface de contact de l'ordre du mm^2 les valeurs de la force stiction sont de l'ordre de 1 N [26].

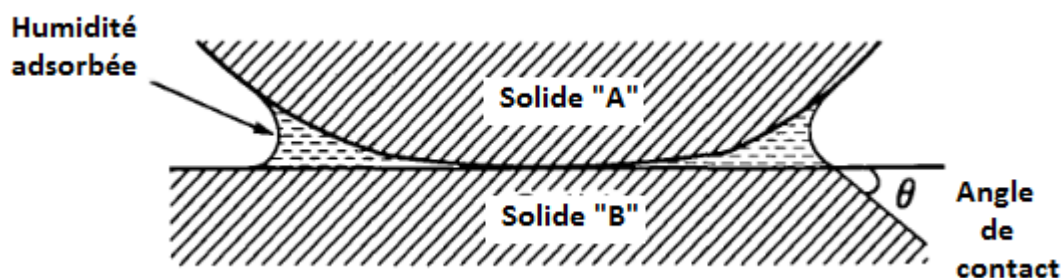


Figure 1.1 : Condensation capillaire entre une aspérité sphérique et substrat plat [19].

Dans le cas des freins automobiles, le phénomène de stiction se produit à l'interface disque-patin de frein et se traduit par l'adhésion du patin au disque lors du serrage du frein de parking. La surface du patin est de quelques dizaines de cm² et les forces de stiction mesurées dans la majorité des cas varient de quelques centaines de N à quelques milliers de N [27]. Cette force nécessite alors des efforts importants pour le décollement du patin et peut générer dans certains cas une immobilisation temporaire du véhicule et/ou des arrachements de matière au niveau du patin. La Figure 1.2 montre l'empreinte laissée par un patin sur un disque ayant subi une stiction. Une partie du matériau de friction (patin) est arrachée et reste collée au disque, sur lequel nous pouvons observer la corrosion de sa surface.

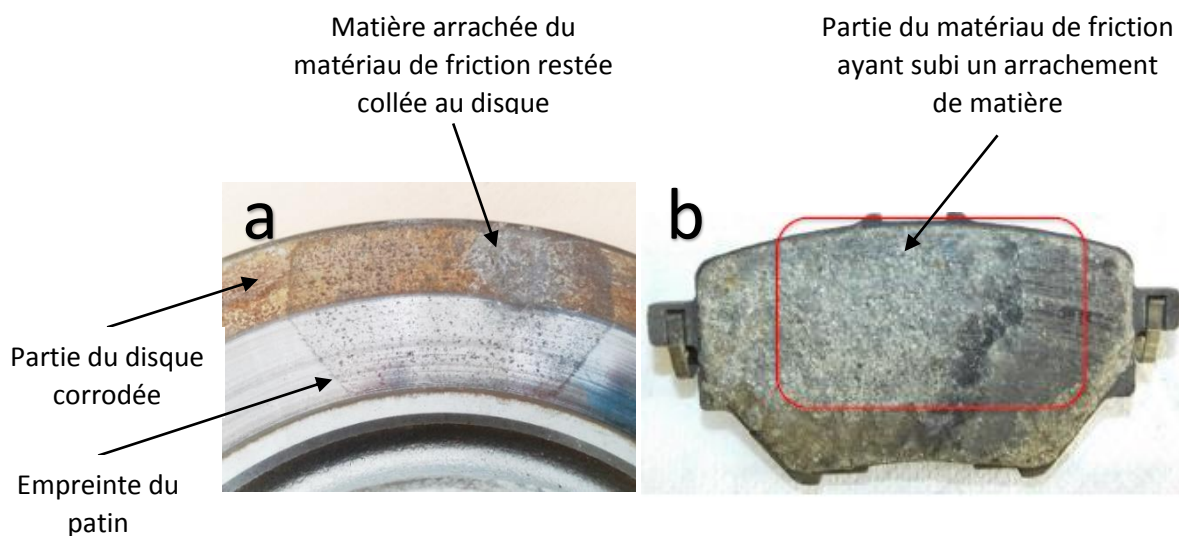


Figure 1.2 : (a) Empreinte du patin après stiction sur disque corrodé et matière arrachée du patin collée au disque. (b) Patin ayant subi le phénomène de stiction. Une partie du patin, arrachée est resté collé au disque [190].

Les mécanismes à l'origine de ce phénomène dans les freins automobiles sont, à ce jour, inexpliqués et la littérature concernant ce sujet est peu abondante [10]–[13]. Toutefois, lors d'études précédentes réalisées par CBI [28] et par l'un de ses fournisseurs de patins [29], les analyses de la surface d'un patin ayant subi une stiction, ont montré la présence d'oxydes de fer provenant de la corrosion du fer présent dans le disque de frein. L'hypothèse selon laquelle la corrosion du disque serait à l'origine de ce phénomène est, de ce fait, privilégiée. Les oxydes de fer produits à l'interface disque-patin pourraient, du fait de l'espace confiné, s'incruster dans les pores du matériau de friction et ainsi créer des liaisons assez fortes pour que le patin adhère au disque. C'est d'ailleurs une analyse partagée par de nombreux auteurs ayant traité ce sujet [10]–[13].

La fréquence d'apparition et l'intensité du phénomène de stiction dépendent du comportement électrochimique (corrosion) du disque et du patin. Ce comportement dépend à son tour de plusieurs paramètres, dont la composition des patins, des disques ainsi que d'autres propriétés physico-

chimiques (porosité, état de surface...). Il peut également dépendre de paramètres tels que l'environnement extérieur (humidité, oxygène, pH, sels utilisés sur les routes...). De ce fait, il nous semble nécessaire de nous attarder d'abord sur la composition des disques et des freins, pour ensuite discuter de l'influence des autres paramètres sur leur comportement électrochimique et en stiction.

2. Composition d'un frein automobile

L'utilité première d'un frein, quel que soit son domaine d'application (automobile, aviation, ferroviaire...), est de ralentir un corps en mouvement, de l'arrêter ou de le maintenir immobile (stationnement). Il existe plusieurs technologies de freins, dont celle qui nous concerne dans ce travail, à savoir, celle transformant idéalement l'énergie cinétique en chaleur par frottement entre deux solides.

Dans le domaine automobile, ce couple de solides est constitué soit, d'un disque et des plaquettes ou patins (frein à disque), soit d'un cylindre creux et des segments (frein à tambour). Actuellement le couple de friction tambour/segments n'est plus monté qu'à l'arrière du véhicule, tandis que le couple patin/disque peut être monté à l'avant comme à l'arrière [30]. On note cependant qu'actuellement le frein à tambour tend de plus en plus à être remplacé par le frein à disque, notamment pour des raisons de performance et de sécurité [31]. Dans ce qui suit nous nous limitons uniquement à la présentation du couple de friction patin/disque.

2.1. Le disque de frein

Lors du freinage, le frottement entre la surface du patin et la surface du disque appelée piste de frottement (Figure 1.3), produit de la chaleur qu'il est nécessaire de dissiper le plus rapidement possible, la température à la surface du disque pouvant atteindre 500°C [32]. De plus, le patin et le disque subissent au moment du freinage des efforts de flexion, de compression et une certaine usure [33]. Le matériau composant le disque de frein, doit alors résister à ces différentes sollicitations, dans le but d'assurer le meilleur freinage qui soit et ce, d'une manière durable.

Depuis son apparition sur les véhicules de tourisme, au milieu du siècle dernier, le disque de frein (Figure 1.3), composé de fonte grise moulée (fonte à graphite lamellaire), n'a vu sa composition changer que très peu [34].

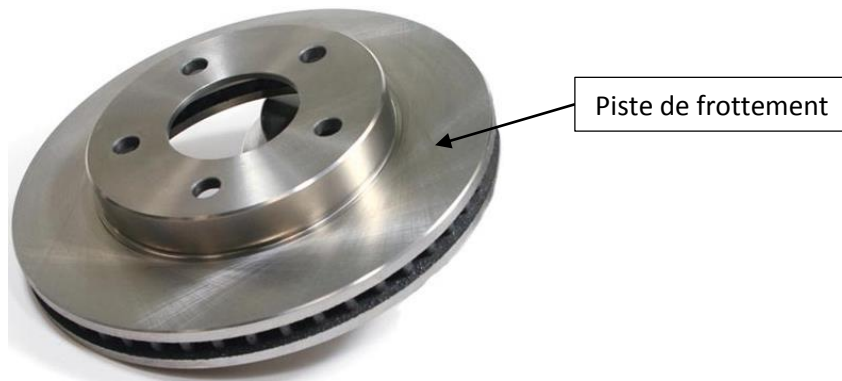


Figure 1.3 : Disque de frein en fonte grise [191].

Sur la Figure 1.4 représentant la micrographie d'une fonte grise, il est possible d'observer le graphite en lamelles, inclus dans une matrice perlitique, c'est-à-dire, un mélange de ferrite (phase α) et de cémentite (Fe_3C) (Figure 1.5). En plus de ces principales phases, la fonte grise peut contenir des eutectiques phosphoreux et des sulfures de manganèse [35] facilement identifiables sur la micrographie de la Figure 1.4.

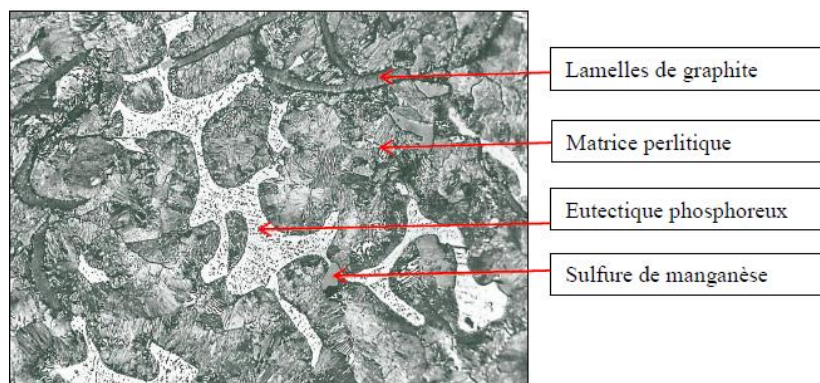


Figure 1.4 : Micrographie d'une fonte grise attaquée au Nital 4% [35].

Hormis le fer et le carbone, quatre autres éléments entrent principalement dans la composition de la fonte grise : le silicium (1 à 3 % en masse), le manganèse (0,1 à 1 %), le soufre (< 0,15 %) et le phosphore (< 1,3 %). La concentration élevée de silicium fait qu'en réalité, les fontes sont des alliages fer-carbone-silicium. La composition de la fonte compte également des éléments à l'état de traces, parfois volontairement ajoutés. Ils peuvent être utiles, nocifs ou sans effet identifié selon la qualité de la fonte recherchée ; les principaux de ces éléments sont le nickel, le chrome, le molybdène, le cuivre, l'étain, le vanadium et l'aluminium [35].

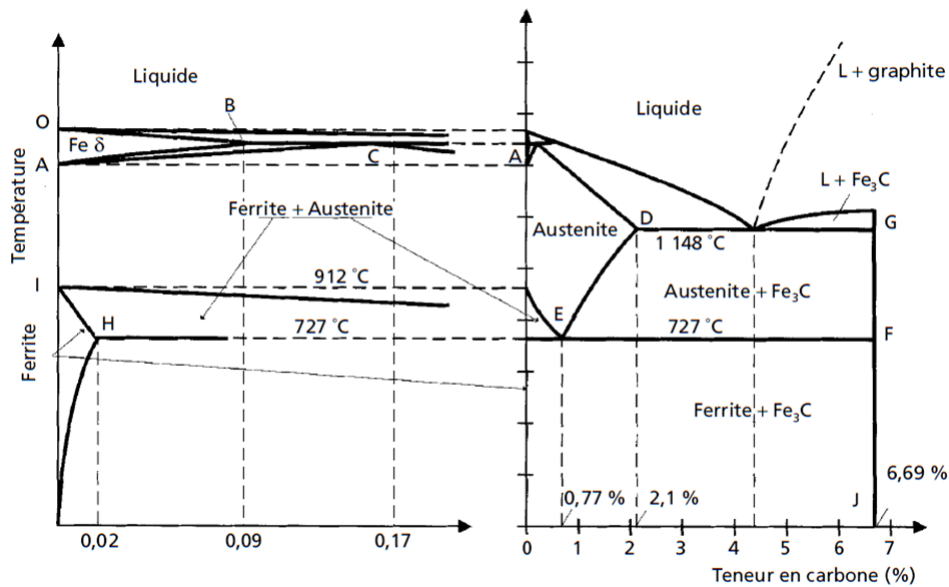


Figure 1.5 : Diagramme d'équilibre Fer-Carbone [192].

La fonte utilisée pour la fabrication de disques de frein chez CBI/Hitachi peut avoir plusieurs spécifications parmi lesquelles on peut citer les fontes GG 25, GG 15 HC ou GG 12 HC dont les compositions sont décrites dans le Tableau I.1.

Tableau I.1 - Spécification des fontes utilisées à CBI/Hitachi.

| Eléments | TYPES DE FONTE | | | | | |
|----------|----------------|-------|----------|-------|----------|-------|
| | GG 25 | | GG 15 HC | | GG 12 HC | |
| | % MIN | % MAX | % MIN | % MAX | % MIN | % MAX |
| C | 3,2 | 3,6 | 3,6 | 3,9 | 3,8 | 4,1 |
| Si | 1,8 | 2,4 | 1,6 | 2,2 | 1,6 | 2,2 |
| Mn | 0,5 | 0,9 | 0,5 | 0,9 | 0,5 | 0,9 |
| S | - | 0,15 | - | 0,15 | - | 0,15 |
| P | - | 0,12 | - | 0,12 | - | 0,12 |
| Cr | - | 0,35 | - | 0,35 | - | 0,35 |
| Cu | - | 0,6 | - | 0,6 | - | 0,6 |
| Céq | 3,8 | 4,4 | 4,1 | 4,6 | 4,3 | 4,8 |

Afin de caractériser la composition de la fonte par rapport à la composition eutectique, en se référant au système fer-carbone (Figure 1.5), on utilise la norme dite « carbone équivalent ». Celle-ci tient compte de la teneur de la fonte en carbone et en silicium et est calculée selon la relation :

$$C_{\text{éq}} = C + \frac{1}{3} Si \quad (I.2)$$

Dans laquelle C et Si sont les teneurs pondérales du carbone et du silicium respectivement.

Si $C_{\text{éq}}$ vaut environ 4,3 %, la fonte est eutectique, tandis que si $C_{\text{éq}}$ est inférieur à 4,3 %, la fonte est hypo-eutectique et sa résistance mécanique tend à être plus élevée. Dans le domaine des freins automobiles, les fontes sont principalement de composition hypo-eutectique ou eutectique [36]. De plus, les propriétés mécaniques des fontes, telles que son élasticité et sa résistance à l'usure, dépendent de la microstructure du graphite (dimension et répartition des lamelles), laquelle dépend de la teneur en C , en Si et de la vitesse de refroidissement de la coulée [37]. Cette microstructure est décrite par analyse visuelle comparative telle que celle préconisée par la norme ISO-945-1¹.

2.2. Le patin

Le disque étant solidaire du moyeu, c'est le patin qui vient presser le disque lors du freinage (Figure 1.6). A ce jour, on ne trouve dans le domaine automobile que le patin « partiel ». Ce type de patin ne recouvre qu'une portion restreinte de la piste de frottement du disque (environ 10 à 15% [38]), ce qui permet une meilleure évacuation de la chaleur [33].

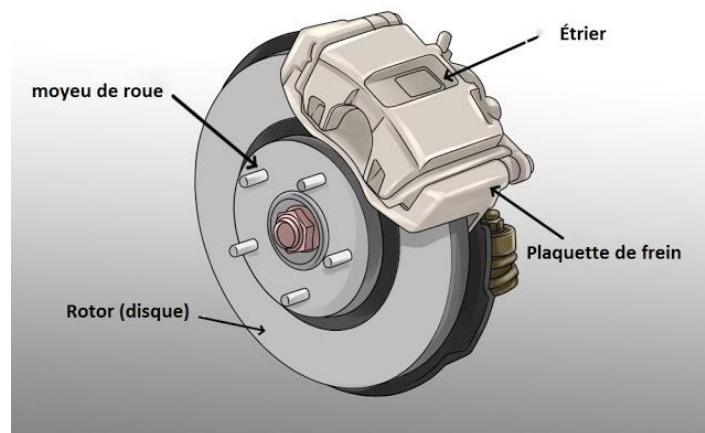


Figure 1.6 : Système de freinage automobile [193].

Lors du passage du disque sur le patin, ce dernier doit subir une usure faible et constante sur l'ensemble de sa surface [33]. Cette condition détermine la forme, les dimensions du patin (Figure 1.7), ainsi que les matériaux qui le composent. En plus de ce critère, le patin doit avoir un coefficient de frottement constant. En moyenne, ce coefficient est égal à environ 0,4 sur les véhicules étasuniens et il dépasse souvent 0,5 sur les véhicules européens [39]. Le patin doit également produire le moins de

¹ ISO 945-1:2019 : Microstructure des fontes — Partie 1: Classification du graphite par analyse visuelle

bruits et de vibrations possibles [40]. Ces propriétés doivent être stables sous différentes sollicitations : basse et haute températures, forte pression, humidité, etc. [41].

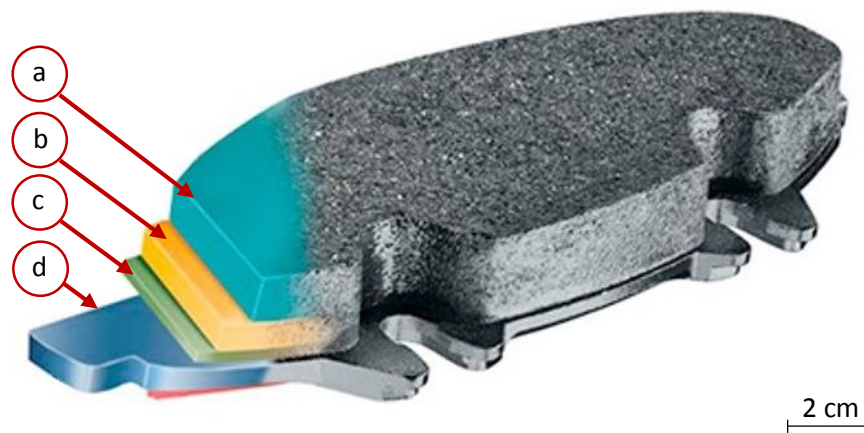


Figure 1.7 : Coupe horizontale d'un patin commercial - a - **Matériau de friction** : l'élément qui entre en friction avec la surface du disque - b - **Sous-couche** : couche de matériau de friction avec une teneur en résine plus élevée. Elle assure une meilleure adhésion avec le Back-plate et réduit le transfert de chaleur vers le liquide de frein - c - **Back-plate** : élément d'interface entre l'ensemble matériau de friction/sous-couche et l'étrier (piston) - d - **Shim** : Système d'amortissement en acier recouvert de caoutchouc pour atténuer le bruit de freinage [194].

Pour répondre à toutes ces contraintes, le matériau de friction et la sous-couche des patins (parties a et b de la Figure 1.7) peuvent contenir plus de dix constituants [6], [7] formant ainsi un matériau composite complexe. Cependant, sa composition exacte, ainsi que les teneurs de ses différents constituants, ne sont jamais communiquées par les fabricants. De plus, cette composition a souvent été modifiée au cours des quarante dernières années, pour diverses raisons liées aux coûts de fabrication, à la disponibilité des matières premières, aux performances et particulièrement pour des raisons sanitaires ; l'amiante qui représentait l'un des principaux constituants des patins, a été interdit à partir des années 1980, 1990 et a été remplacé progressivement par d'autres matériaux [5]. Egalement pour des raisons sanitaires [42], [43], le cuivre dans les patins tend à être graduellement remplacé dans certains pays. C'est le cas, par exemple, de l'Etat de la Californie, aux Etats-Unis [44].

Il existe dans la littérature des études qui fournissent des informations partielles sur la composition du patin. Ces études décrivent également les rôles qu'exercent les différents constituants du patin sur ses propriétés. On peut alors classer ces constituants, selon leurs rôles, en cinq catégories différentes [5], [9], [42] :

- 1- Les liants (la matrice) : la fonction première de ces matériaux, est d'assurer la cohésion de l'ensemble des constituants du patin [45]. Les liants les plus communément utilisés sont les résines phénoliques. Selon les types de patin, elles représentent 20 à 40% de leur volume total [5], [42]. De plus, ces résines sont stables à haute température [9]. Elles influencent également

le comportement tribologique du matériau de friction en augmentant son coefficient de frottement [6] et déterminent la porosité du patin [10]. Cette dernière représente environ 5 à 10% du volume total, voire plus dans certains cas [30].

- 2- Les fibres de renforcement : ces fibres ont pour rôle essentiel d'améliorer les propriétés mécaniques de la matrice [46], [47]. Après l'interdiction des fibres en amiante dans les patins, des fibres de substitution ont été incorporées dans la composition du patin. On peut classer ces fibres, selon leur nature, en trois groupes [5], [9], [42], [46] : les fibres organiques, les fibres inorganiques non métalliques et les fibres métalliques [48]. Elles peuvent également servir à améliorer les propriétés de conduction thermique du patin [49] ; c'est le cas des fibres métalliques. Toutefois, la corrosion de ce dernier type de fibres peut être un inconvénient à leur utilisation [46].

- 3- Les modificateurs de friction : les fabricants de patin utilisent ces constituants afin d'atteindre les propriétés frictionnelles finales du patin en terme d'usure et de coefficient de frottement [46]. Selon leur nature, les modificateurs de frictions peuvent soit abaisser le coefficient de frottement (ce sont les lubrifiants) comme par exemple le graphite [50], soit augmenter ce coefficient (alumine, zircone [9], [50]).

- 4- Les abrasifs : ces constituants, tels que la zircone [50] ou l'alumine [9] ont pour rôle de « nettoyer » la surface de frottement [5] en limitant l'accumulation des produits d'usure du patin sur cette surface [42]. Indirectement, ils améliorent aussi les performances tribologiques des patins [51].

- 5- Les charges diverses : ces matériaux, de faibles coûts, sont ajoutés à la composition globale du patin pour en augmenter le volume [52], tout en réduisant son prix. Ils peuvent aussi venir renforcer certaines propriétés autres que les propriétés tribologiques du patin, thermiques par exemple. On les appelle alors, charges fonctionnelles [9], [53].

Le Tableau I.2 présente un récapitulatif non exhaustif des matériaux qui peuvent constituer un patin. Ces derniers sont classés selon leurs fonctions. Le tableau montre également que certains constituants peuvent jouer plusieurs rôles lors du freinage et il est possible de les trouver dans plusieurs catégories.

Tableau I.2 - Principaux matériaux constituant un patin

| Types de constituants | Liants | Fibres de renforcement | Modificateurs de friction | Abrasifs | Charges diverses |
|-----------------------|---|---|--|--|--|
| Constituants | <ul style="list-style-type: none"> - Résines phénoliques [54] - Caoutchouc [39] | <ul style="list-style-type: none"> - Aramide [55] - Verre [46] - Acier [8] - Titanate de potassium (K₂TiO₃) [46], [56], [57] - Cuivre (Cu), laiton (Cu-Zn) [9] | <ul style="list-style-type: none"> - SnS, SnS₂ (lubrifiants) [58] - Graphite (lubrifiant) [50] - Sb₂S₃ (lubrifiant) [59], [60] - Cu₂S, PbS [59] - MoS₂ (lubrifiant) [50], [61] - Cu (poudre) [62], [63] | <ul style="list-style-type: none"> - ZrSiO₄ (Zircon) [64] - Al₂O₃ [9] - SiC [50] - Mica [50] - ZrO₂ [50] - SiO₂ [50] - Quartz [50] | <ul style="list-style-type: none"> - K₂TiO₃ [56] - BaSO₄ [9] - CaCO₃ [9] - Cu (poudre) [62], [63] - Laiton (Cu-Zn) (poudre) [65] - Mica [9] - Vermiculite [9] |

2.2.1. Les différents types de patins

L'évolution de la réglementation sanitaire concernant l'amiante et les avancées technologiques dans le domaine des freins automobiles fait qu'actuellement, il existe au moins trois types de patins [5], [59], [66], [67]. Cette classification s'articule autour de la nature des matériaux de renforcements (qu'ils soient sous forme de fibre ou de poudre) composant le patin [8], [9]. On peut alors distinguer :

- **Les patins NAO (Non-Asbestos Organics)** : les premiers patins présents sur les véhicules de tourisme, au milieu du siècle dernier, étaient essentiellement composés d'amiante noyé dans une résine organique [8], [9]. L'utilisation de ce type de patin s'est prolongée jusqu'à son interdiction graduelle dans les années 1980 et son interdiction complète dans les années 1990s. Ce n'est alors que progressivement, qu'on a vu émerger l'utilisation de patins organiques sans amiante (Non Asbestos Organic - NAO) [68].

L'amiante était présente sous forme de fibres de différentes longueurs, ce qui permettait à ce matériau de réunir plusieurs propriétés comme le renforcement mécanique, une bonne stabilité thermique, un coefficient de friction élevée et une bonne résistance à l'usure [9], [59].

Pour pallier à l'interdiction de l'amiante, il a fallu aux fabricants de patins utiliser plusieurs autres matériaux afin d'élaborer des patins ayant de bonnes propriétés frictionnelles, mécaniques et thermiques [5]. On peut alors trouver dans les patins NAO plus d'un constituant ayant comme fonction le renforcement mécanique du matériau composite [9]. Cependant, on observe une large utilisation des fibres d'aramide et peu ou pas de fibres en acier dans les patins NAO actuels [66], [67].

- **Les patins semi-métalliques (Semi-met)** : La production de véhicules plus légers et plus petits, qui s'est répandue à partir des années 1960 [69], s'est accompagnée de la réduction de la taille des freins et a eu pour effet d'augmenter les températures atteintes à la surface des disques [59], [70]. On voit alors, en parallèle aux patins en amiante, les patins semi-métalliques être utilisés pour des applications à plus haute température [59].

Ces patins peuvent contenir jusqu'à plus de 50% de leur poids en métaux, sous forme de fibres et poudres de renforcement à base d'acier [45], [68], [71]. De plus, les patins semi-métalliques se caractérisent par une très forte teneur en graphite [72].

Cependant, l'utilisation de ce type de patin tend à être remplacée par les patins NAO, notamment, du fait de leur coût supérieur à celui des patins organiques [59], [73].

- **Les patins low steel et les patins low metal (low met)** : l'absence de fibres en acier dans les patins NAO peut être un inconvénient dans la mesure où, ce type de fibres possède de bonnes propriétés thermiques [67]. Les patins low steel et les patins low met ont été, à ce titre, commercialisés plus récemment, afin d'apporter une solution à cet inconvénient.

Dans la majorité des cas, les low steel sont utilisés dans les freins avant des véhicules, tandis que les low met sont davantage utilisés à l'arrière. Autre différence notable, la teneur totale en matériaux métalliques est comprise entre 5 et 35% dans les patins low met [74], tandis que les patins low steel contiennent des fibres en acier à hauteur de 5 à 15% [66] et moins de matériaux abrasifs que les patins low met [73].

3. Phénomène de stiction, quelques hypothèses

3.1. Le serrage

Le frein de parking électrique est composé de trois éléments essentiels : un moteur à courant continu, un système vis-écrou et un étrier flottant [2]. La Figure 1.8 montre les forces appliquées sur le patin lors de l'actionnement du frein de parking. Du fait de la présence d'un espace entre le patin et le disque lors de l'actionnement du frein de parking, l'opération de serrage s'effectue en deux temps. Dans un premier temps, la force de serrage (F) est appliquée et l'espace entre le patin et le disque est mécaniquement supprimé. La force de serrage continue d'être appliquée jusqu'à un certain seuil de courant moteur correspondant à une force limite. La force de réaction (F'), perpendiculaire à la surface de contact, est alors engendrée, entraînant une augmentation soudaine de la force de friction, ce qui provoque le verrouillage mécanique et la position P est alors conservée.

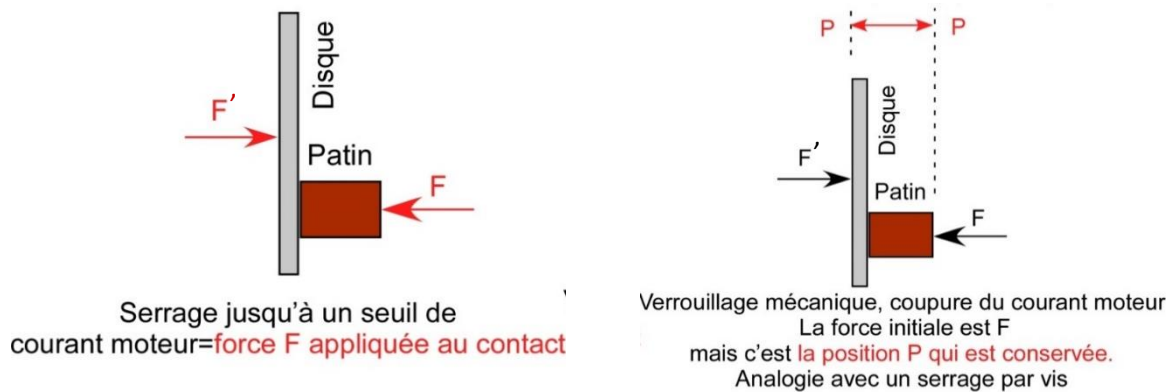


Figure 1.8 : Schéma montrant les forces appliquées sur le patin lors de l'actionnement du frein de parking.

3.2. Evolution après le serrage

Avant la mise en fonction du frein de parking, le patin qui est un matériau poreux, peut piéger un certain volume de solution électrolytique. Cette solution peut contenir des sels tels que le NaCl (provenant des sels de déneigement [75]) qui peuvent augmenter sa conductivité. A l'arrêt du véhicule et après la mise en fonction du frein de parking, le patin est « serré » contre le disque et l'interface patin-disque est en contact avec le volume d'électrolyte, initialement « emmagasiné » dans le patin. La corrosion du disque est alors amorcée et s'accompagne d'une accumulation des produits de corrosion à l'interface du disque.

L'existence d'une zone occluse à l'interface disque-patin occupée par une couche mince d'électrolyte provoquerait une corrosion par aération différentielle [76], [77] dont la conséquence serait une redistribution de potentiel s'accompagnant d'une redistribution de la réactivité. De plus, le contact direct des différents matériaux métalliques présents dans le patin et la surface du disque en présence d'un volume d'électrolyte, pourrait dans ce cas engendrer une corrosion galvanique et une aggravation

de la dissolution du fer que contient le disque, si toutefois le potentiel de corrosion des métaux du patin est plus positif que celui du disque. De tels scénarios provoqueraient une exacerbation de la dissolution du fer et une plus large accumulation des produits de corrosion.

3.3. La stiction

La stiction serait générée par la corrosion du disque et l'occupation de l'espace entre le disque et le patin par des produits de corrosion qui ont très généralement un volume nettement supérieur que celui du métal dont ils sont issus [78]. La Figure 1.9 présente les volumes, rapportés à celui du Fer α , des principaux produits de corrosion du fer. Certains de ces produits seraient responsables de la fissuration du béton [79], [80]. Suda *et al.* [79] ont observé de la Fe_3O_4 (magnétite), $\alpha\text{-FeOOH}$ (goéthite) et $\gamma\text{-FeOOH}$ (lépidocrocite), tandis que Jaffer and Hansson [80] ont identifié $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghémite).

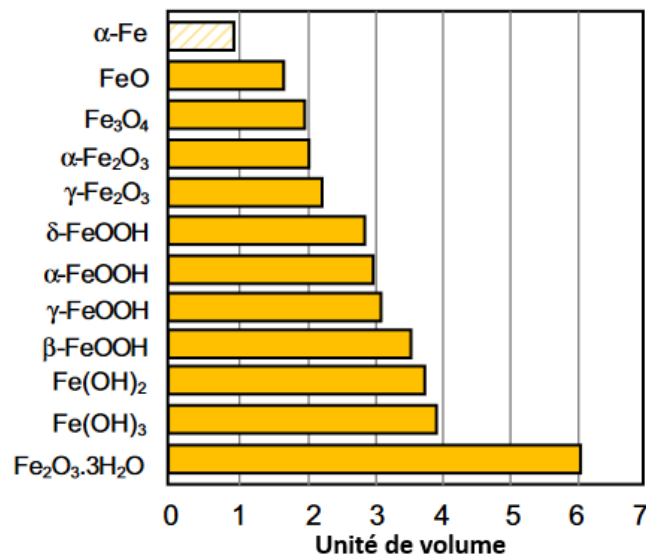


Figure 1.9 : Comparaison des volumes occupés par les produits de corrosion du fer et celui du fer dont ils sont issus [195].

La force exercée par la formation de ces produits sous une forme, plus ou moins hydratée, dans un espace confiné par le verrouillage de la distance disque-patin, pourrait expliquer leur incrustation dans le matériau du patin et l'établissement d'une liaison mécanique forte responsable de la stiction entre le disque, auquel ils restent chimiquement liés, et le patin. Dans un document interne [29], le fournisseur de patin liste les produits de corrosion du disque en fonction du degré de leur adhésion au matériau du patin (Figure 1.10).

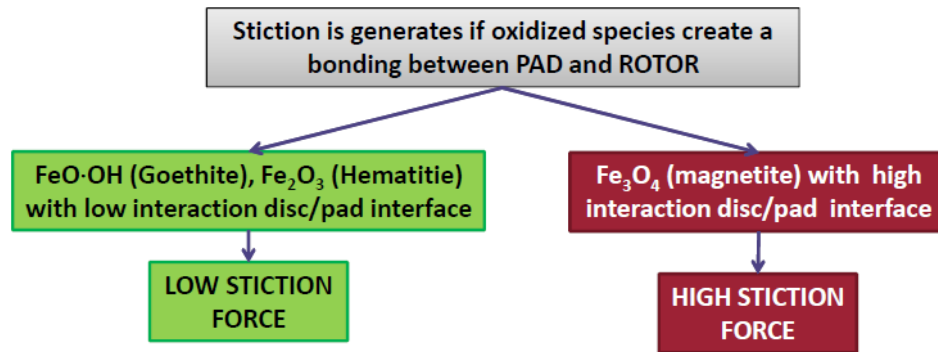


Figure 1.10 : Les produits de corrosion du disque en fonction du degré de leur adhésion au matériau du patin [29].

On peut aisément percevoir l'ordre de grandeur des forces mises en jeu en observant les déformations d'objets métalliques très robustes, grilles, armatures, rails... par la rouille. Toutefois ces forces n'ont fait l'objet que de rares tentatives de quantifications scientifiques. Dans le cas de la corrosion sous contrainte d'aciers inoxydables austénitiques, Pickering *et al.* ont déterminé que la pression exercée par les produits de corrosion sur les parois de la fissure du métal est comprise entre environ 28.10^6 et 48.10^6 Pa [78].

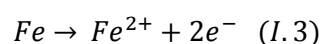
Plus récemment, dans le domaine du patrimoine, Shahidzadeh-Bonn *et al.* ont calculé les pressions exercées par le sulfate de sodium lors de sa cristallisation dans les pores de pierres en grès et ont obtenu des valeurs égales à environ $1,4.10^6$ Pa. Ces dernières sont supérieures à la résistance à la traction de la pierre qui est égale à environ $0,9.10^6$ Pa, ce qui entraîne sa rupture [81].

Il apparaît donc que la corrosion du disque en fonte et l'accumulation des produits de corrosion à l'interface patin-disque, jouent un rôle essentiel dans le phénomène de stiction. Il nous semble alors primordial de nous attacher à la description de la corrosion du fer en milieu chloruré. Il est également essentiel de s'intéresser à l'influence que pourrait avoir la configuration géométrique du contact disque-patin sur la corrosion du disque.

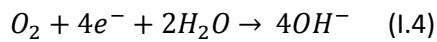
4. La stiction des freins : vers un phénomène contrôlé par l'électrochimie

Etant composé essentiellement d'un alliage de fer-carbone, la corrosion du disque de frein est un processus électrochimique impliquant deux réactions d'oxydoréduction (Figure 1.11) :

Une réaction anodique qui est la réaction d'oxydation du fer, dont la réaction globale est :



Une réaction cathodique, qui en milieu neutre est la réaction de réduction de l'oxygène :



Si l'oxygène fait défaut, on observe la réduction de l'eau :

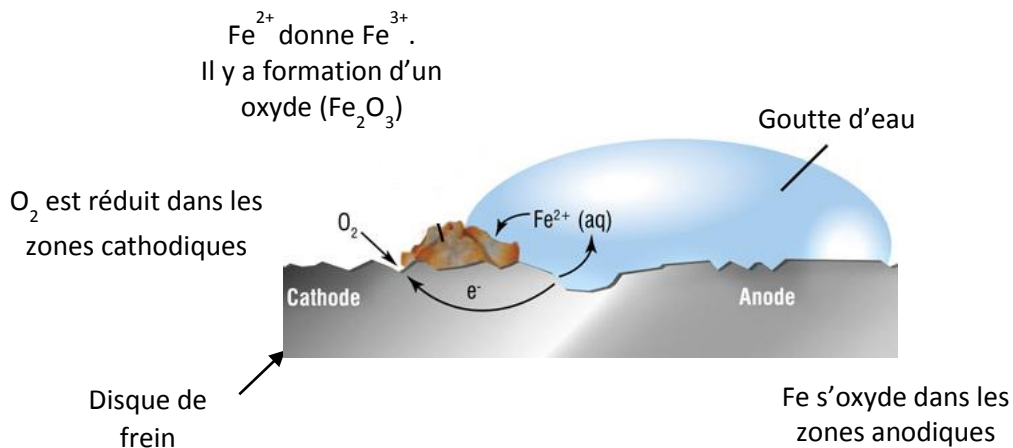
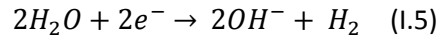


Figure 1.11 : Schéma résumant les différentes réactions électrochimiques impliquées dans le processus de corrosion du disque de frein [196].

Lorsque la fonte est en contact avec un environnement électrolytique, elle acquiert spontanément un potentiel par rapport à la solution, appelé potentiel de corrosion (E_{corr}). En l'absence de polarisation, les courants anodique (I_a) et cathodique (I_c) engendrés par ces réactions sont égaux (en valeur absolue) au courant de corrosion (I_{corr}) et leur somme est égale à zéro [82].

Dans la fonte grise, la majeure partie du carbone est présente sous la forme de graphite, lequel est insoluble et inerte dans la plupart des milieux corrosifs et c'est pour cette raison que l'on rencontre deux phénomènes intervenant lors de la corrosion des fontes. Le premier phénomène est le phénomène de **graphitisation** : l'attaque se concentre essentiellement sur le fer de la matrice. Ce dernier forme alors une couche superficielle qui contient également les constituants de la matrice qui résistent à la corrosion, ainsi que les éventuels produits de corrosion. En raison du graphite qu'elle renferme, cette couche est noire ou grise foncée et ce phénomène est appelé improprement « graphitisation » [83]–[85].

Le deuxième phénomène est la formation d'une couche d'oxydes due à l'exposition de la surface de la fonte à l'humidité et à l'air. Les mécanismes mis en jeu dans le processus d'oxydation du fer présent dans la fonte sont complexes et dépendent fortement de l'environnement (pH, présence de chlorure dans le milieu...) [86], [87].

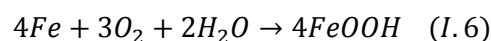
La corrosion susceptible d'affecter la fonte des disques de frein en contact avec le patin peut revêtir plusieurs formes. En effet, les conditions chimiques et géométriques à la surface du disque peuvent conduire à l'apparition de processus de corrosion localisée. Dans le cadre de ce travail, nous nous intéresserons d'abord au processus de corrosion généralisée qui est la forme la plus courante de corrosion des fontes et des alliages fer-carbone. Ensuite, nous présenterons les spécificités de la corrosion en zones occluses.

4.1. La corrosion généralisée : cas du disque seul

La corrosion généralisée se caractérise par une progression de la corrosion sur l'ensemble de la surface du métal exposé au milieu corrosif [88]. Dans le cas des métaux purs tel que le fer, le modèle suggéré par Wagner et Traud [82] explique que lors de la corrosion généralisée, les sites anodiques et cathodiques, de taille microscopique, sont réparties d'une manière homogène sur la totalité de la surface du métal où les réactions d'oxydation et les réactions de réduction se produisent simultanément.

Dans le cas des alliages, la corrosion généralisée peut être expliquée par la notion de pile locale ou d'hétérogénéité de surface [89] (impuretés, phases, variation locale des teneurs en éléments...) qui se traduit par des variations locales de la réactivité de l'alliage où peuvent se dérouler préférentiellement les réactions d'oxydation(s) ou de réduction. Pour ce qui est de la fonte, la cémentite [90]–[92] et le graphite pourraient jouer le rôle de cathode [93], [94].

La corrosion généralisée du fer en milieu neutre est représentée par la réaction de bilan suivante [95] :



En réalité le produit de cette réaction (I.6), est un mélange complexe d'oxydes et d'oxy-hydroxydes de fer. Parmi les oxydes, nous pouvons citer la magnétite Fe_3O_4 , l'hématite $\alpha-Fe_2O_3$ et la maghémite $\gamma-Fe_2O_3$. Les oxy-hydroxydes sont au nombre de quatre, la goethite $\alpha-FeOOH$, l'akaganéite $\beta-FeOOH$, la lépidocrocite $\gamma-FeOOH$ et la feroxyhyte $\delta-FeOOH$.

L'apparition et l'évolution des espèces en solution aqueuse, à partir de la formation d'ions ferreux Fe^{2+} , sont régies par un schéma réactionnel relativement complexe [96], [97]. Dans le cas où la teneur en oxygène est faible et le pH inférieur à 6, alors les ions ferreux restent en solution. A l'inverse, si la teneur en oxygène est élevée et le pH supérieur à 6, alors les ions Fe^{2+} précipitent sous la forme de $Fe(OH)_2$. Ce dernier composé est instable en milieu aéré et s'oxyde en un composé de type rouille verte [98]–[101].

En fonction de la vitesse à laquelle s'oxydent ces rouilles vertes, nous pouvons observer la formation de lépidocrocite $\gamma-FeOOH$ ou de magnétite Fe_3O_4 . Ce dernier oxyde représente une phase assez stable

thermodynamiquement, mais avec du fer à un degré d'oxydation compris entre +2 et +3. De fait, elle peut évoluer vers une phase de même structure, mais avec du fer à un degré d'oxydation supérieur, la maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Toutefois, la lépidocrocite peut former de la maghémite par déshydroxylation, de l'oxyhydroxyde ferrique amorphe, ou encore de la ferrihydrite par dissolution-précipitation. Ces phases peu cristallisées évoluent ensuite pour se transformer en goethite $\alpha\text{-FeOOH}$ qui est la phase la plus stable thermodynamiquement. Comme présenté dans la partie 3.3, tous ces produits de corrosion occupent un volume plus important que celui du fer dont ils sont issus.

4.2. Corrosion localisée : cas du disque en contact avec un patin

4.2.1. Corrosion en milieu confiné (cellule ocluse)

Le milieu confiné entre le disque et le patin (Figure 1.12) peut conduire à une corrosion de type cellule ocluse [77]. La spécificité de cette corrosion est directement liée à l'existence de zones à la surface du métal (occluses) en contact avec un faible volume d'électrolyte (couche mince d'électrolyte) et d'autres zones en contact avec un volume pratiquement infini d'électrolyte (*bulk solution*). Autrement dit, le rapport V/S entre le volume d'électrolyte de la couche mince et la surface métallique ocluse est inférieur à quelques centaines de micromètres.

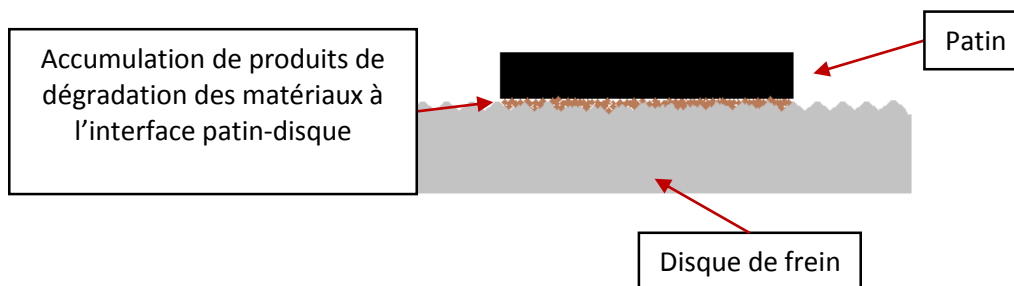


Figure 1.12 : Schéma décrivant le modèle de disque en contact avec un patin en vue de reproduire le phénomène de stiction.

Nous pouvons citer d'autres milieux qui présentent ces mêmes spécificités géométriques : crevasses, piqûres, corrosion atmosphérique, etc. Dans de tels milieux, il est fréquemment observé que les vitesses de corrosion peuvent être différentes de celles mesurées en plein bain et qu'elles dépendent du rapport V/S [15], [102]. Il est généralement admis que l'effet du confinement sur la réponse électrochimique du métal est dû à une modification de la composition chimique (pH, accumulation de produits de corrosion) de la couche mince d'électrolyte [103]–[105]. Par ailleurs, cette modification de la composition chimique n'est autre que la conséquence des spécificités du transport de matière des réactifs de l'extérieur vers l'intérieur de la zone ocluse et de l'évacuation des produits des réactions interfaciales [16].

Evolution du pH de la couche mince d'électrolyte

L'immersion des surfaces confinées et celles qui ne le sont pas, provoque dans un premier temps les réactions de dissolution du métal et de réduction du dioxygène dissous sur la totalité de la surface du métal. Cette dernière réaction est productrice d'ions hydroxydes (réaction I.4) dont l'évacuation limitée, de la couche mince vers l'extérieur, peut entraîner une augmentation du pH dans la couche mince. Cette augmentation de pH a été suggérée par certains auteurs pour expliquer la différence observée entre les produits de corrosion du zinc formés en milieu confiné et ceux formés en plein bain [105]. Un résultat qui peut être attribué, selon ces auteurs, à une augmentation du pH dans la zone occluse qui aurait pour conséquence de rendre thermodynamiquement stable des produits de corrosion qui ne se seraient pas formés en plein bain.

Toutefois, dans certains milieux confinés tels que les crevasses, l'oxygène initialement présent dans la couche mince est complètement réduit et sa teneur locale insuffisamment renouvelée par la diffusion en provenance de l'extérieur de couche mince (aération différentielle [76]), ce qui ne laisse lieu qu'aux seules réactions anodiques. Cette situation génère alors une accumulation des ions métalliques dans la couche mince et afin de maintenir la neutralité électrique de la solution, le transfert d'ions OH^- se produit depuis l'extérieur vers l'intérieur de la couche mince. Dans le cas de solutions chlorurées, le transfert d'ions Cl^- se produit également. Simultanément, la réaction d'hydrolyse des chlorures métalliques se produit, ce qui engendre un abaissement du pH de la couche mince [103], [104]. L'accumulation des ions métalliques a pour effet également d'épaissir le film passif dans un premier temps et des films de sel (FeCl_2) peuvent se former par la suite [106]. Ces processus sont résumés sur la Figure 1.13.

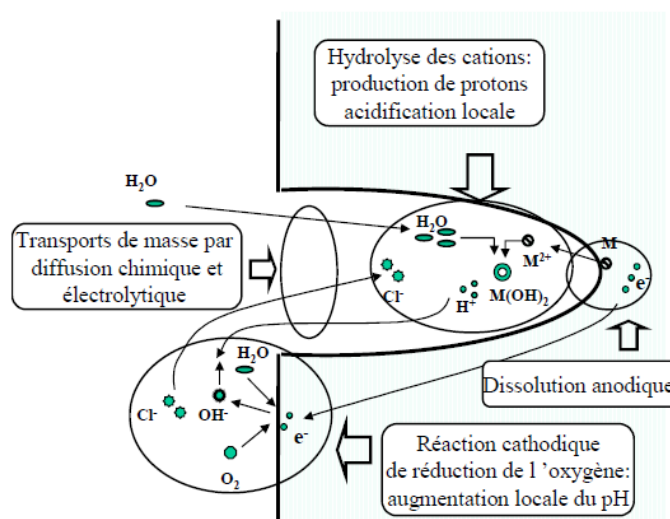


Figure 1.13 : Principaux processus à l'origine de l'acidification dans une zone occluse [197].

Distribution spatiale de la réactivité et chute ohmique RI

A ces modifications physicochimiques de la couche mince, s'ajoute l'effet de distribution de potentiel entre l'extérieur et l'intérieur de la zone occluse. En effet, la redistribution des zones de réactions anodiques et cathodiques conduit à la création d'une pile locale entre le milieu confiné et les surfaces externes à celui-ci. L'apparition de cette pile locale provoque une différence de potentiel négative entre l'intérieur et l'extérieur de la couche mince due à la résistivité de la solution (chute ohmique RI) qui accentue la dissolution du métal et qui génère la réduction de l'eau dans l'espace confiné [107].

Plusieurs auteurs ont mis en évidence l'existence de cette chute ohmique entre l'intérieur et l'extérieur de la zone occluse. Nous pouvons citer Pickering *et al.* dans l'étude expérimentale de la corrosion cavernueuse du fer pur [108], [109] ou Nystrom *et al.* dans le cas de l'acier [110]. Dans ces mêmes travaux, Pickering *et al.* ont montré que ce gradient de potentiel s'ajoute aux effets chimiques en plaçant le potentiel local de la zone de l'électrode à la frontière de la crevasse, dans la région du pic actif de la courbe de polarisation. L'amorçage de la corrosion cavernueuse est établi si la différence de potentiel entre la frontière et l'intérieur de la couche mince atteint une valeur critique $\Delta\varphi^*$ [108], [109], [111]–[113]. Cela se traduit par :

$$IR > \Delta\varphi^* \quad (I.7)$$

Où I est le courant ionique égal au courant de dissolution du métal dans la zone confinée

R : résistance de l'électrolyte dans la zone confinée

$\Delta\varphi^*$: différence de potentiel entre l'extérieur et l'intérieur de la zone confinée.

De plus, la corrosion en cellule occluse dépend fortement de la géométrie du système, c'est-à-dire de l'épaisseur de la couche mince (h) et de sa profondeur (L) ; plus le rapport h/L est petit, plus l'environnement dans la couche mince évolue vite [114]. La corrosion en cellule occluse dépend également des surfaces extérieures à la couche mince, où se déroule la réaction cathodique. Ainsi, plus ces surfaces extérieures sont grandes, plus le courant cathodique disponible est élevé et plus le potentiel dans la zone occluse est anodique. [115]. Toutefois, ce raisonnement ne prend pas en compte la limitation possible d'une des réactions par approvisionnement d'une espèce.

4.2.2. Corrosion galvanique

La corrosion galvanique est aussi connue sous le nom de corrosion bimétallique. Elle est caractérisée par la corrosion accélérée d'un métal « A » en raison d'un contact électrique avec un métal « B » dont le potentiel standard est plus positif (plus noble) dans un électrolyte corrosif [116]. Au cours de ce contact, le système métal « A » - métal « B » acquiert un potentiel de corrosion compris entre les

potentiels standards E_0 du métal « A » et E_0 du métal « B ». Le métal au potentiel standard le plus négatif est le siège des réactions anodiques et se corrode préférentiellement, tandis que le métal présentant le potentiel le plus noble agit comme une cathode.

Le frottement du patin contre le disque lors du freinage engendre des débris d'usure qui forment le film de transfert tribologique [48]. Ce film de transfert est composé de plateaux qui sont subdivisés en plateaux primaires et secondaires. Les plateaux primaires sont composés de constituants résistants à l'usure du patin et forment des sites de nucléation pour les plateaux secondaires (Figure 1.14). Le plateau primaire est constitué essentiellement de fibres (métalliques notamment).

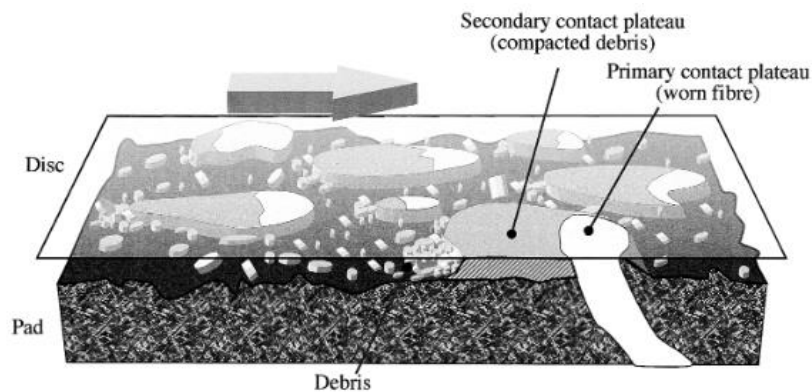


Figure 1.14 : Schéma du film de transfert à l'interface patin-disque, composé des plateaux de contact primaires et secondaires [46].

Dans la situation où le frein de parking est actionné, la surface du patin comprenant le film de transfert est en contact avec la surface du disque. On observe alors un contact entre les fibres métalliques (cuivre, acier...) du patin et la surface du disque. En présence d'un électrolyte oxydant, cette configuration peut provoquer une corrosion galvanique.

La Figure 1.15 donne la position des potentiels de corrosion de différents métaux et alliages dans l'eau de mer. Cette « série galvanique » est très utilisée par les industriels pour prédire lequel de deux métaux en contact dans un électrolyte aura tendance à voir sa vitesse de corrosion accélérée par le contact électrique.

Les potentiels de corrosion donnés dans la Figure 1.15 le sont sous forme de plages, car la composition de l'eau de mer peut varier d'une publication à l'autre. Par ailleurs, certains métaux peuvent être dans deux états différents dans l'eau de mer, un état passif et un état actif. Ces deux états sont représentés par deux bandes de potentiels de corrosion sur la Figure 1.15, respectivement en bleu et blanc.

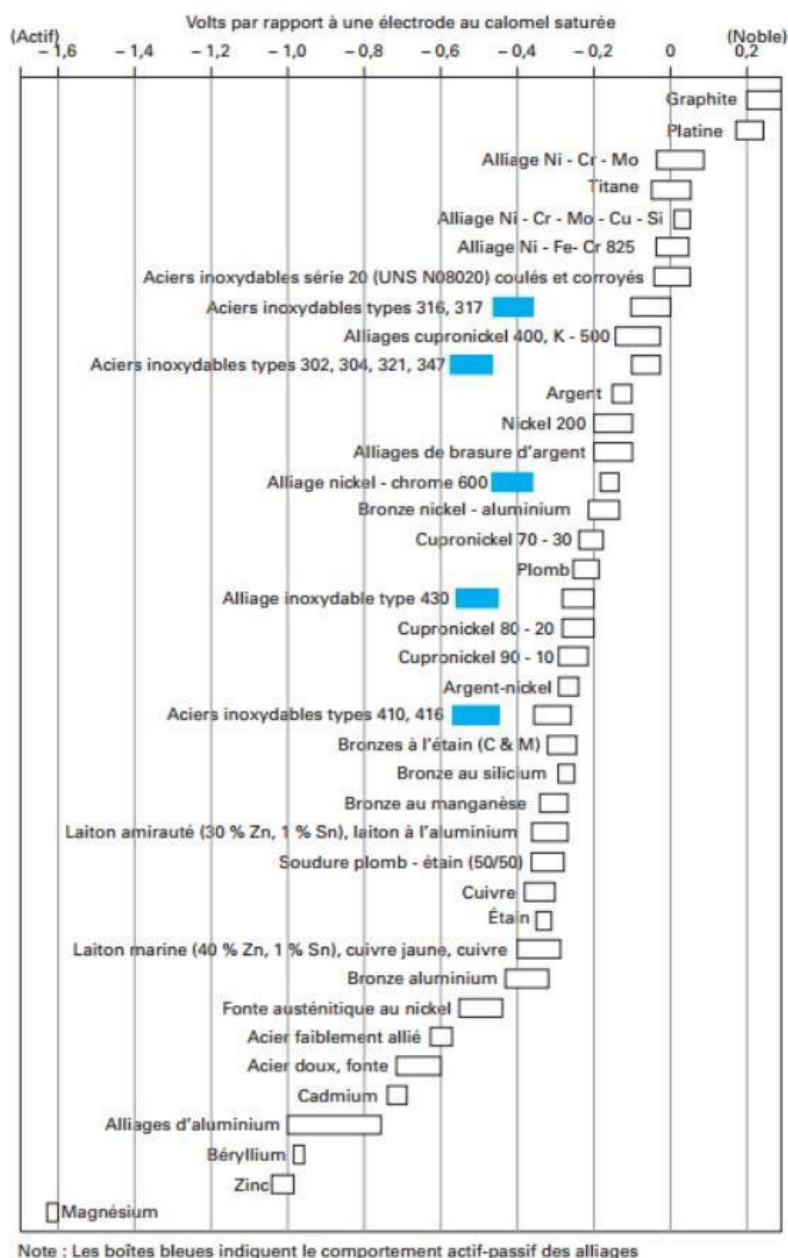


Figure 1.15 : Série galvanique de divers métaux et alliages dans l'eau de mer. Le potentiel est exprimé par rapport à l'électrode au calomel saturée. Les cases en bleu indiquent les potentiels dans l'état actif pour les métaux passivables [198].

4.2.3. Corrosion galvanique en couche mince d'électrolyte

La variation de l'épaisseur de la couche mince d'électrolyte affecte de nombreux processus, tel le transport de masse des réactifs en solutions, en particulier du dioxygène dissous. Cette configuration géométrique particulière engendre également une accumulation des produits de corrosions (§ 4.2.1) et le processus de corrosion galvanique peut être affecté. En effet, plusieurs auteurs ont étudié la corrosion galvanique de couples de métaux en condition de couche mince mais ont abouti, à des conclusions contradictoires [102], [117]–[119].

McCafferty [117] a développé un modèle mathématique pour décrire la distribution du potentiel et du courant à travers les cellules de corrosion circulaires concentriques où le couple galvanique possède des paramètres de polarisation différents. Ses résultats montrent que les densités de courant locales à la fois de l'anode et de la cathode augmentent avec l'épaisseur de l'électrolyte. Au contraire, Zhang et Veleriote [102] ont observé un résultat différent dans le cadre d'études expérimentales de la corrosion galvanique d'un couple acier-zinc dans une solution diluée de Na_2SO_4 en couche mince (entre 0,09 mm et 2,16 mm). Ces derniers auteurs ont observé que la variation de l'épaisseur de la couche d'électrolyte n'a pas d'effet notable sur le potentiel du zinc mais a un effet important sur celui de l'acier. Un autre effet de l'épaisseur de la couche d'électrolyte a été observé sur le courant galvanique. Celui-ci augmente (d'environ 100 à 250 $\mu\text{m}/\text{cm}^2$) avec la diminution de l'épaisseur de l'électrolyte, et ce du fait d'une diffusion plus rapide de l'oxygène à travers une couche d'électrolyte plus mince, d'après ces mêmes auteurs. Toutefois, au-delà d'une épaisseur de 0,5 mm, ce courant galvanique varie peu avec la variation de la couche d'électrolyte.

5. Paramètres influençant la stiction dans les freins automobiles

Les compositions du disque et du patin contrôlent les propriétés physico-chimiques des composants du frein qui à leur tour peuvent influencer le phénomène de stiction. A cet effet, plusieurs travaux ont étudié l'influence de ces propriétés sur le phénomène de stiction [10]–[13].

5.1. Effet du pH sur la stiction

Robere [13] a étudié l'influence de la teneur des patins en hydroxyde de calcium ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Cet élément est utilisé pour contrôler l'acidité de la solution à l'interface disque-patin (formée par l'humidité, le brouillard salin et/ou les sels de déneigement...) et de ce fait limite la corrosion du disque. [11], [12]. Robere [13] a élaboré trois patins avec différentes teneurs en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et a obtenu des patins présentant des pH de 7,2, 11,2 et 11,9. En effectuant des essais de corrosion sur ces échantillons de patin, Robere [13] a observé que plus la teneur en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ augmente (et donc le pH est plus élevé), plus la force de stiction diminue, expliquant ce résultat par une inhibition de la corrosion due au pH basique à l'interface disque-patin.

Au contraire, Gweon *et al.* [12] ont trouvé une faible corrélation entre l'acidité des patins (comprises entre pH = 11 et 12) et les forces de stiction mesurées, sans toutefois expliquer ce résultat. Afin d'étudier la corrélation de ces deux paramètres, Gweon *et al.* [12] ont mesuré les efforts de décollement d'échantillon de disque-patin après des essais en chambre climatique. En parallèle, ces auteurs ont caractérisé la corrosion du disque à l'aide de mesures de voltampérométrie dans une

solution contenant 14 g de poudre de patin dissoutes dans 400 mL d'eau distillée, sans toutefois expliquer les raisons d'une telle démarche. Au terme de cette caractérisation, ils ont observé une faible corrélation entre les vitesses de corrosion et les forces de stiction.

5.2. Effet de la porosité sur la stiction

La résine phénolique contrôlant la porosité, Passareli *et al.* [10] ont élaboré des patins avec différentes teneurs en résine, ce qui a eu pour effet de produire des patins ayant des taux de porosité différents allant de 29 à 44 %. Ces auteurs présentent les taux de porosité obtenus comme étant élevés, voire extrêmement élevés. Dans ce cas, ils ont montré que plus la porosité est grande, moins le patin adhère au disque (voire n'adhère pas du tout). Ils expliquent ce résultat par le fait que chaque patin possède une propension différente à retenir une fine couche de solution aqueuse à l'interface patin-disque, ce qui influencerait directement la corrosion du disque et par la suite le phénomène de stiction. Gweon *et al.* [12] ont observé un résultat similaire. En effet, ils ont caractérisé des patins possédant des porosités allant de 11% à 19% et n'ont trouvé aucune corrélation entre porosité et stiction. Gweon *et al.* [12] ont alors émis l'hypothèse qu'il y aurait d'autres facteurs que la composition du patin, qui pourrait jouer un rôle essentiel dans le phénomène de stiction.

Au contraire, Robere [13] a observé un résultat tout à fait opposé. Il a utilisé des patins ayant des porosités allant d'environ 7% à environ 12 % (comparables à celles des patins commerciaux) et a observé que plus la porosité augmente, plus la force de stiction augmente. Il faut cependant s'interroger sur la possibilité de comparer directement ces résultats. En effet, les porosités étudiées sont très sensiblement différentes d'un auteur à l'autre et ne se recouvrent pas facilement.

5.3. Effet des fibres métalliques sur la stiction

La littérature traitant de l'influence des fibres métalliques sur la stiction est peu abondante. Cependant, Sathickbasha *et al.* [11] ont étudié l'influence de la nature des fibres en acier constituant le patin sur la stiction. Pour ce faire, ils ont utilisé trois patins différents contenant chacun un type de fibres d'acier différent. Les fibres à acier doux, des fibres contenant 12% d'acier inoxydable et des fibres contenant 24% d'acier inoxydable. Les patins ont été immergés dans une solution chlorurée contenant 5% de NaCl, 0,5% de MgCl et 0,5% de CaCl₂, puis ont été installés dans enceinte climatique avec 95 ± 3% d'humidité relative à 50 ± 2 ° C pendant 4 heures. Les disques ont été maintenus dans la même enceinte climatique pendant 30 minutes. L'excès d'humidité a été éliminé à l'aide d'un papier absorbant l'humidité dans les surfaces des plaquettes de frein et la surface de contact du rotor. Enfin, l'ensemble disque patin a été mis dans une chambre climatique pendant 72 heures sous les mêmes conditions. Au terme de ces essais, Sathickbasha *et al.* [11] ont observé que la force de décollement du patin avec fibres en aciers doux était plus élevée, comparée aux forces de décollement du patin

avec fibres en acier inoxydable. De plus, les observations au microscope optique ont montré la présence de plus de produits de corrosion du disque présents sur la surface du patin contenant les fibres en aciers doux, comparé aux autres patins. Sathickbasha *et al.* [11] expliquent cette différence par le fait que les fibres en acier doux seraient moins résistantes à la corrosion, sans toutefois apporter plus d'explication sur le mécanisme d'adhésion observé.

5.4. Effet de l'état de surface sur la stiction

De nombreuses procédures d'essais de stiction en laboratoire préconisent la caractérisation de disque et patin avec des surfaces neuves (polis avec du papier abrasif) [120]. Robere [13] a effectué pour ses essais les mêmes types de préparation. Pour justifier cela, il a formulé l'hypothèse selon laquelle la tendance à la stiction devrait diminuer après l'accumulation de kilométrage et la distribution de la couche de transfert de matériau de friction [39] sur la surface du disque.

Gweon *et al.* [12] ont montré un effet de la rugosité de surface (R_a) sur la corrosion par stiction en polissant la surface du disque en fonte grise à l'aide de papier abrasif. La rugosité de surface après polissage était respectivement de 0,58, 1,53 et 3,1 μm . Ces auteurs ont montré que la rugosité de surface du disque peut affecter la stiction ; plus la surface du disque est lisse, plus la force de stiction est grande. Ils expliquent ce résultat par l'existence de zones de contact plus grandes entre la surface du disque et du patin. Dans la pratique le frottement et l'usure du patin produisent une couche de transfert de matériau de friction qui augmenterait la rugosité mesurée sur la surface du disque [39]. La probabilité d'apparition du phénomène de stiction devrait donc diminuer en fonction du nombre de kilomètre parcourus, ce qui est en accord avec les hypothèses de Robere [13].

5.5. Effet de la composition de la solution corrosive sur la stiction

Tous les auteurs cités précédemment s'accordent sur l'utilisation de solutions chlorurées dans le but de simuler un environnement extérieur corrosif comme ceux rencontrés dans les zones côtières ou ceux produits par la présence de sel de déneigement sur les routes [75]. Cependant, le choix des types de sel et de leurs teneurs diffèrent d'un auteur à un autre. Pour ses essais de stiction, Robere [13] a utilisé une solution à 0,9% de NaCl, 0,1 % de CaCl_2 et 0,075 % de NaHCO_3 en masse. Passareli *et al.* [10] ont utilisé une solution de MgCl_2 à 5 % en masse. Enfin Gweon *et al.* [12] ont immergé leurs échantillons de patin dans une solution de NaCl à 10 % pendant une heure avant de les mettre dans une chambre climatique à 80 % d'humidité relative. D'autres solutions utilisées dans différentes procédures d'essai de stiction peuvent être utilisées [120]. Il est donc difficile de comparer des résultats obtenus dans des conditions aussi différentes.

5.6. Effet de la pression sur la stiction

D'après Robere [13], l'utilisation de freins de parking électriques (EPB pour Electric Parking Brake) produit des pressions supérieures à celles mesurées sur des freins de parking mécaniques [2], ce qui augmenterait le risque d'apparition du phénomène de stiction en piégeant la solution corrosive à l'interface patin-disque et en augmentant la probabilité d'une corrosion galvanique.

Lors de leurs essais de stiction, Passareli *et al.* [10] ont posé les échantillons de patin sur le disque sans appliquer de force de serrage (la masse du patin est de 250 g) et ont pu observer une stiction sur deux des quatre échantillons de patin qu'ils ont caractérisés. Robere [13] a appliqué une force de 5 kN (la surface des patins n'a pas été donnée) lors de ses essais et a observé systématiquement une stiction sur ses échantillons de patin. Enfin, Gweon *et al.* [12] ont fait varier la pression de plusieurs types de patin contre le disque sur une plage comprise entre 10^5 et 4.10^6 Pa. Ils ont observé que la corrélation entre la pression et la stiction variait d'un type de patin à un autre. Ces travaux ayant été effectués sous différentes conditions, il nous est alors difficile d'en tirer une conclusion.

6. Objectifs de la thèse

La littérature traitant du phénomène de stiction dans les freins automobiles reste très insuffisante et les mécanismes à l'origine de ce phénomène restent très mal connus. Cependant, des observations concordantes ont montré la présence d'oxydes de fer provenant du disque et tous les auteurs favorisent l'hypothèse selon laquelle le phénomène de stiction serait lié à corrosion du disque en présence du patin. Ainsi, l'objet de cette thèse est d'améliorer la compréhension des mécanismes de corrosion qui sont à l'origine du phénomène de stiction décrit dans ce chapitre. Cette meilleure compréhension permettra de définir des critères de choix des compositions et de mise en œuvre du couple disque-patin permettant de réduire le risque de stiction.

Pour mener à bien ce projet, différentes techniques électrochimiques sont mises en œuvre sur différents systèmes disque, disque + patin, présentés dans le Chapitre II. La chronopotentiométrie est employée pour le suivi des potentiels de corrosion de différents systèmes disque seul et disque + patin. Les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) visent à mettre en évidence les différents processus électrochimiques. A ces deux techniques, s'ajoute la voltampérométrie qui nous permet de distinguer les contributions anodique et cathodique de part et d'autre du potentiel de corrosion ainsi que d'estimer le courant de corrosion. Dans un premier temps, toutes ces mesures électrochimiques sont effectuées sans appliquer d'effort sur le patin.

Des manipulations avec patins instrumentés et patins en céramiques sont également réalisées afin d'étudier l'influence des différents constituants du patin et celle de la couche mince d'électrolyte sur la corrosion du disque. A ces manipulations s'ajoutent des simulations effectuées sous COMSOL Multiphysics 3.5a® et des mesures de densité de courant et d'impédance locales à l'aide d'une bi-électrode afin de mettre en évidence la distribution de la réactivité à la surface du disque ainsi que l'effet de la couche mince d'électrolyte sur la réponse électrochimique du disque.

Chapitre II - Matériaux, dispositif expérimental et méthodes

Dans ce chapitre, tous les échantillons de disque et de patin caractérisés sont présentés, accompagnés des informations concernant leurs compositions chimiques, lorsque cela est possible.

Dans une seconde partie, sont détaillés les protocoles de préparation des échantillons, les différents montages et techniques électrochimiques employés, ainsi que les principales techniques de caractérisation utilisées. Y est détaillée également la démarche suivie afin d'effectuer les simulations sous COMSOL®.

1. Matériaux

1.1. Disques analysés

Au total, six références de disque différentes ont été caractérisées. Elles sont listées dans le Tableau II-1. Trois de ces disques, de référence B2, 5A et MF2, ont subi une stiction sur véhicule en stationnement, contrairement aux disques 1A, 2A et E26 qui n'ont, à ce jour, connu aucun cas de stiction.

Ces disques sont fournis par trois fabricants différents et d'après les informations qui nous ont été transmises, tous ces disques sont composés d'une fonte de type GG25, à l'exception des disques MF2 et E26. Le disque MF2 est composé d'une fonte possédant une teneur de 4,2% en carbone et de 2% en silicium. Ces niveaux de teneurs sont identiques à celles des fontes de type GG 12 HC. La spécification de la fonte qui compose le disque E26 correspond à une fonte de type GG 15 HC. Tous ces disques sont listés dans le Tableau II.1. La composition des fontes de type GG25 a été donnée dans le Chapitre I et est rappelée dans le Tableau II.2. Outre le fer, les trois principaux éléments d'alliage sont le C (3 à 4%), le Si (1 à 2,5%) et le Mn (< 1%).

Il est à noter également que certains disques comportent un revêtement qui disparaît par abrasion, lors des premiers freinages. Par exemple, le disque B2 est revêtu d'une couche de zinc (Zn) de l'ordre de quelques micromètres d'épaisseur. L'utilité de ce revêtement est la protection de la surface du disque lors du stockage et du transport du disque, avant son élimination par usure sur le véhicule.

Tableau II.1 – Liste des références de disque utilisées

| Disque | Type de fonte | Stiction observée sur véhicule en stationnement |
|--------|---------------|---|
| B2 | GG25 | Oui |
| 1A | GG25 | Non |
| 2A | GG25 | Non |
| 5A | GG25 | Oui |
| MF2 | GG 12 HC | Oui |
| E26 | GG 15 HC | Non |

Tableau II.2 - Spécification des fontes utilisées à CBI.

| Eléments | TYPES DE FONTE | | | | | |
|-------------------|----------------|-------|----------|-------|----------|-------|
| | GG 25 | | GG 15 HC | | GG 12 HC | |
| | % MIN | % MAX | % MIN | % MAX | % MIN | % MAX |
| C | 3,2 | 3,6 | 3,6 | 3,9 | 3,8 | 4,1 |
| Si | 1,8 | 2,4 | 1,6 | 2,2 | 1,6 | 2,2 |
| Mn | 0,5 | 0,9 | 0,5 | 0,9 | 0,5 | 0,9 |
| S | - | 0,15 | - | 0,15 | - | 0,15 |
| P | - | 0,12 | - | 0,12 | - | 0,12 |
| Cr | - | 0,35 | - | 0,35 | - | 0,35 |
| Cu | - | 0,6 | - | 0,6 | - | 0,6 |
| $C_{\text{éq}}^2$ | 3,8 | 4,4 | 4,1 | 4,6 | 4,3 | 4,8 |

1.2. Patins analysés

Huit références de patin ont été étudiées. Ces références sont celles utilisées avec les disques présentés précédemment et elles sont listées dans le Tableau II.3. Ce dernier donne aussi les patins ayant subi une stiction, c'est-à-dire les patins NAO 1, NAO 1 Bis et NAO 1 Ter montés successivement sur le véhicule avec le disque B2 et les patins LS 1, LS 3 montés respectivement avec les disques 5A et MF2. Les patins n'ayant pas subi de stiction, LS 2, NAO 2 et LS 4 sont également présentés.

² $C_{\text{éq}}$ pour carbone équivalent. $C_{\text{éq}} = C + \frac{1}{3} Si$. Voir le Chapitre I où ce paramètre est présenté plus en détail.

Tableau II.3 - Liste des références de patin utilisées

| Référence du patin | Type de Patin | Teneur en cuivre (% en masse) | Stiction observée sur véhicule en stationnement |
|--------------------|---|-------------------------------|---|
| NAO 1 | NAO | Non renseignée | Oui |
| NAO 1 Bis | NAO | Non renseignée | Oui |
| NAO 1 Ter | NAO | Non renseignée | Oui |
| LS 1 | LS | > 5 % | Oui |
| LS 2 | LS | Non renseignée | Non |
| LS 3 | LS | < 0,5 % | Oui |
| NAO 2 | NAO | < 5 % | Non |
| LS 4 | LS | Non renseignée | Non |
| Céramique | ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ | / | / |

Ces patins peuvent être de type NAO (Non Asbestos Organic) ou LS (Low steel). La spécificité de chacun de ces types de patin a déjà été détaillée dans la partie consacrée à la composition du patin dans le Chapitre I. Pour rappel, la principale différence entre ces deux types de patins réside dans la nature des fibres et poudres de renforcement. La composition exacte de ces patins ne nous a pas été fournie mais, d'une manière générale nous savons que les fibres d'aramide sont largement utilisées dans les patins NAO, alors que les fibres en acier en sont absentes. Au contraire, les patins de type LS peuvent contenir jusqu'à 15% de fibres en acier. Nous avons obtenu de la part du fournisseur, dans certains cas, une valeur approximative de la teneur en cuivre du patin qui peut être supérieure à 5% en masse.

Pour compléter cette étude, nous avons utilisé dans certaines de nos mesures électrochimiques des patins en céramique (PC) à base de Zircon (ZrO₂-Y₂O₃), développés par un fournisseur externe. Ces patins, étant chimiquement inertes, ont été utilisés comme référence lors de l'étude de l'influence de la composition chimique des patins commerciaux sur la réponse électrochimique du disque. Dans le but également de mettre en évidence le rôle éventuel de la couche mince d'électrolyte qui peut subsister entre le disque et le patin. Tous les couples disque-patin formés sont présentés dans le tableau II.4. Ils ont été utilisés pour l'étude de l'effet du patin sur la réponse électrochimique du disque, présentée dans le Chapitre II.

Tableau II.4 - Liste des couples disque-patin caractérisés pour l'étude de l'effet du patin sur la réponse électrochimique du disque

| Couples disque-patin |
|----------------------|
| B2 + NAO 1 |
| B2 + NAO 1 bis |
| B2 + NAO 1 ter |
| B2 + PC |
| 1A + LS 2 |
| 2A + LS 1 |
| 5A + LS 1 |
| 5A + LS 2 |
| 5A + NAO 2 |
| MF2 + LS 3 |
| E26 + LS 4 |

1.3. Préparation des échantillons de disque

Le protocole de préparation avant les mesures électrochimiques a été le même pour toutes les références de disques. Pour faciliter la manipulation des échantillons, le disque complet neuf a été d'abord découpé en plusieurs sections. Ensuite, une des deux surfaces de cette section a été polie avec un papier abrasif 120, puis un papier 320. Cette étape de polissage permet d'enlever les fines couches de revêtements présentes à la surface des disques (couche de Zn dans le cas des disques de référence B2). Elle permet aussi d'obtenir une surface de travail répétable. La surface a été ensuite rincée à l'eau déminéralisée puis séchée à l'air comprimé.

Enfin la surface du disque a été recouverte par un film adhésif laissant une surface circulaire de 10 cm² sur laquelle la cellule électrochimique est fixée. Cette dernière étape nous permet d'obtenir une surface d'étude dont la géométrie est répétable. Les exemples de disque complet de référence B2, une section et un échantillon de disque prêt à être caractérisé, sont montrés sur la Figure 2.1.

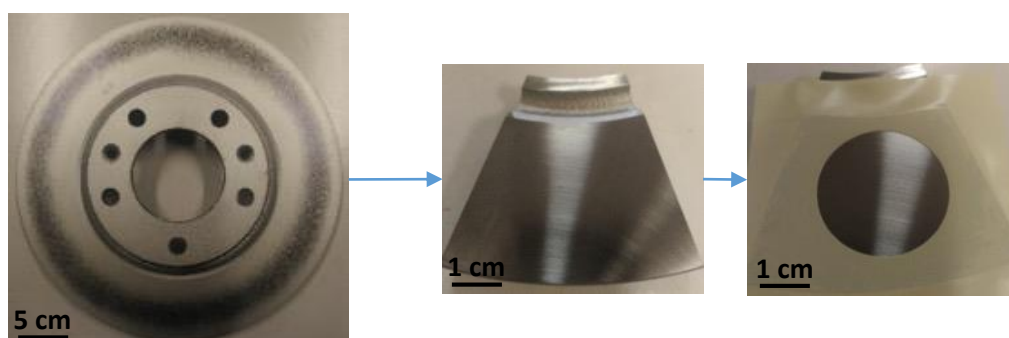


Figure 2.1 : Echantillon de disque de référence B2 avant découpe, après découpe et polissage et film adhésif déposé sur disque découpé et poli.

1.4. Préparation des échantillons de patin

Dans le cas des patins également, toutes les références étudiées ont été préparées suivant un même protocole. Un exemple de patin complet de référence NAO 1 est présenté dans la Figure 2.2. Des patins neufs ont été découpés en plusieurs échantillons cubiques, dont la surface en contact avec le disque, pour les mesures électrochimiques est de 15 X 15 mm².

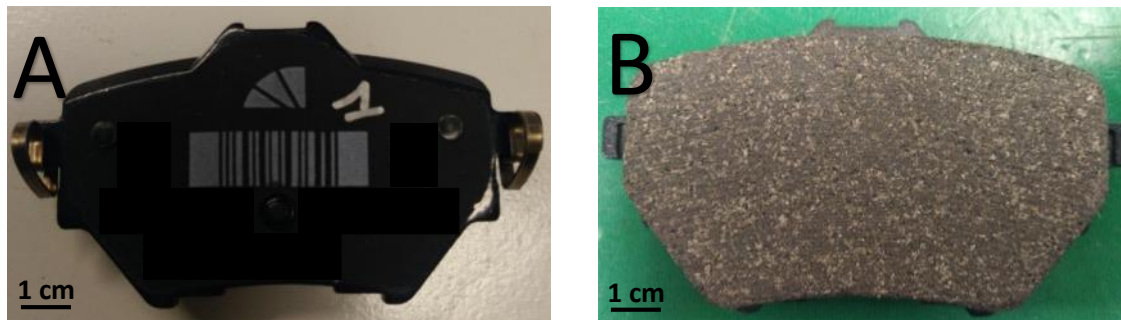


Figure 2.2 : a- Vue d'un patin neuf de référence NAO 1 coté appui étrier- b- Vue d'un patin neuf de référence NAO 1 coté stiction.

Afin de n'étudier que l'influence de la surface du patin en contact avec le disque sur sa corrosion, les faces latérales des échantillons de patin (de dimension 15 x 15 cm²) ont été peintes à l'aide d'une peinture étanche (Figure 2.3), après l'opération de découpage. Cette protection évite que les extrémités des fibres de cuivre, noyées dans la matrice polymérique, ne soient en contact avec l'électrolyte. Sur l'exemple du patin présenté (Figure 2.3), les tâches jaunes correspondent à ces fibres. Le rôle que nous attribuons à cet élément dans le mécanisme de stiction a été étudié et sera présenté dans la suite de ce travail. Enfin, la surface du matériau de friction a été polie avec du papier abrasif 120 suivi d'un papier abrasif 320, puis la surface d'étude a été rincée à l'eau déminéralisée et a été séchée à l'air comprimé.

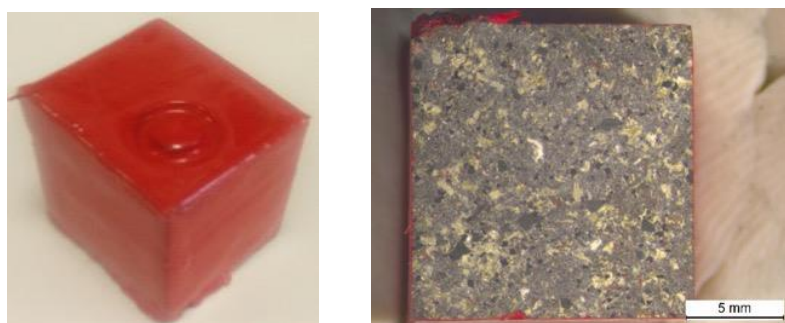


Figure 2.3 : photo d'un échantillon de patin de référence NAO 1, découpé et peint.

1.5. Microstructure des échantillons de disque

Nous avons procédé à des observations par microscopie optique et microscopie électronique à balayage (MEB) du disque avant les mesures électrochimiques. Ces observations nous apportent des informations concernant la microstructure de ces échantillons et serviront par la suite à la comparaison des surfaces avant et après les essais d'immersion et les caractérisations électrochimiques.

L'observation micrographique, effectuée après le polissage progressif du disque jusqu'à une granulométrie de 3 μm et un rinçage final à l'eau déminéralisée, permet de révéler la taille et la forme des particules de graphite que contient la fonte. Les normes utilisées pour la détermination de la forme, de la répartition et de la dimension des particules de graphite sont les normes AFNOR NF A 32-100 (Association Française de Normalisation) et ISO 945 (Organisation Internationale de Normalisation).

Un exemple de micrographie est présenté sur la Figure 2.4. Il révèle des particules de Forme I (selon la norme AFNOR NF A 32-100), particules de graphite sous forme de lamelles. Leur longueur varie de 0,12 à 0,5 mm et leur répartition est sans orientation préférentielle.

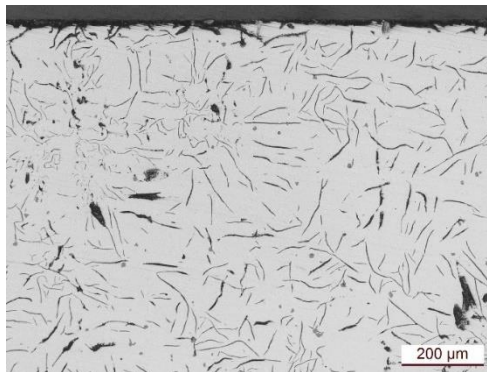


Figure 2.4 : Observation micrographique de la structure d'un échantillon de disque de référence B2.

Une attaque chimique au Nital à 4% (acide nitrique HNO_3 dilué dans de l'éthanol) du même échantillon de disque de référence B2, permet de mettre en évidence la microstructure de ce dernier. Le résultat de l'observation de la surface attaquée est présenté sur la Figure 2.5. On observe là encore les lamelles de graphite. Cette observation montre également une microstructure à majorité perlitique. Cette phase se présente sous la forme de couches alternées de ferrite (en blanc) et de cémentite (Fe_3C - en noir). Enfin, des inclusions de sulfures de manganèse et d'eutectique phosphoreux sont également observées.

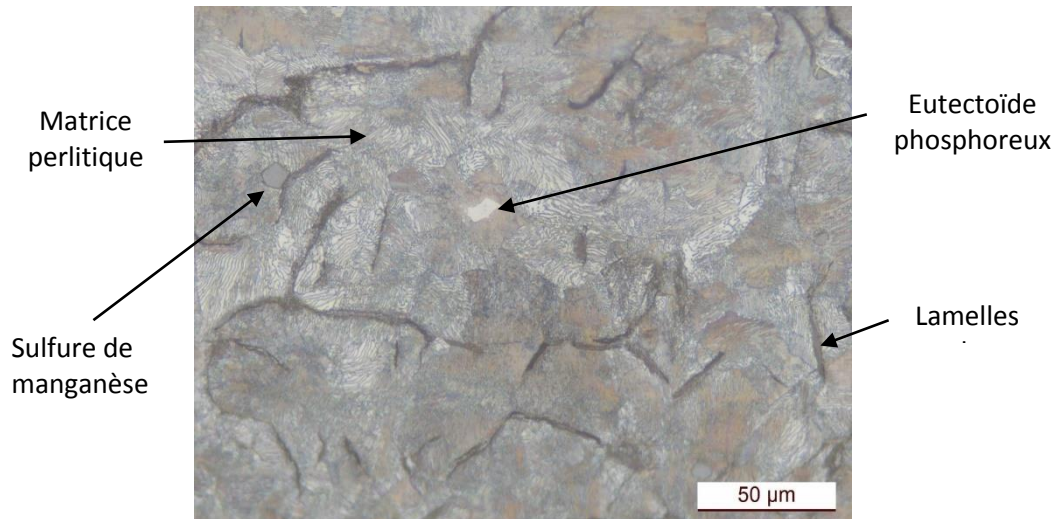


Figure 2.5 : Observation de la microstructure d'un échantillon de disque de référence B2.

En plus de ces observations micrographiques, une observation au MEB d'un échantillon de disque B2 a été effectuée (Figure 2.6). Elle fait apparaître les lamelles de graphite déjà observées précédemment ainsi que les stries dues au polissage.

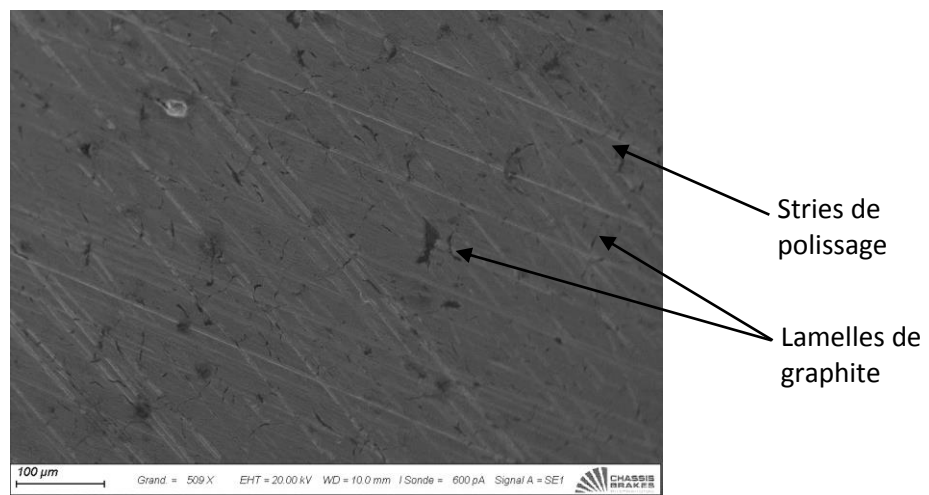


Figure 2.6 : Image prise au MEB d'un échantillon de disque de référence B2.

1.6. Microstructure des échantillons de patin

La Figure 2.7 présente une observation réalisée au MEB (électrons rétrodiffusés) d'un échantillon de patin de référence NAO 1. Le patin n'étant pas composé uniquement de matériaux conducteurs, certaines parties de sa surface faisant apparaître des effets de charge sur l'image analysée n'ont pas pu être observées convenablement.

Les nuances de gris du plus clair au plus foncé correspondent aux éléments du plus lourd au plus léger. Cela permet d'observer la composition hétérogène (contraste de phase) du matériau

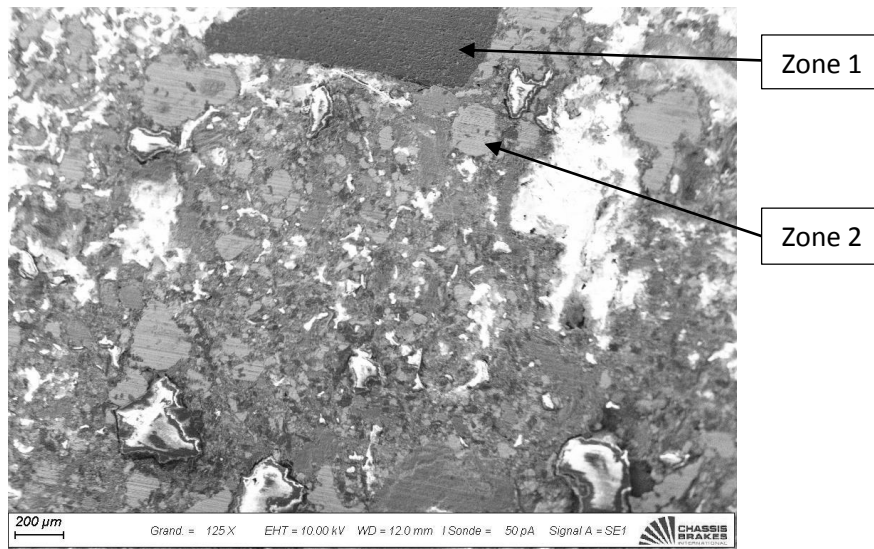


Figure 2.7 : Observation au MEB d'un échantillon de patin de référence NAO 1.

Cette observation au MEB a été complétée par une analyse EDS dont le résultat est présenté sur la Figure 2.8. Le spectre EDS obtenu montre la composition élémentaire du matériau de friction au niveau de la portion observée sur la Figure 2.7. On note la présence, dans le patin, d'éléments tels que le magnésium (Mg), l'aluminium (Al), le silicium (Si) et le zirconium (Zr), comme détaillé dans le Chapitre I, sous forme d'oxyde de magnésium (MgO), d'Alumine (Al_2O_3), de Silice (SiO_2) et de zircone (ZrO_2). Ces oxydes jouent le rôle d'abrasif dans le matériau de friction [9], [50], [121]. On observe également la présence du potassium (K) et du titane (Ti) qui se trouvent sous la forme de titanate de potassium (K_2TiO_3) qui peuvent jouer le rôle de fibres de renforcement dans certains types de patin [56]. Enfin, on observe la présence du baryum (Ba) et du soufre (S) qui se trouve dans le patin sous forme de baryte ($BaSO_4$), utilisée comme charge dans le matériau de friction [9]. Par ailleurs, une analyse élémentaire EDS a été effectuée sur les deux zones 1 et 2 (Figure 2.7) qui ont permis de conclure que la zone 1 correspond à du graphite et que la zone 2 est riche en cuivre (Cu), habituellement utilisés dans ce type de patin [9], [50].

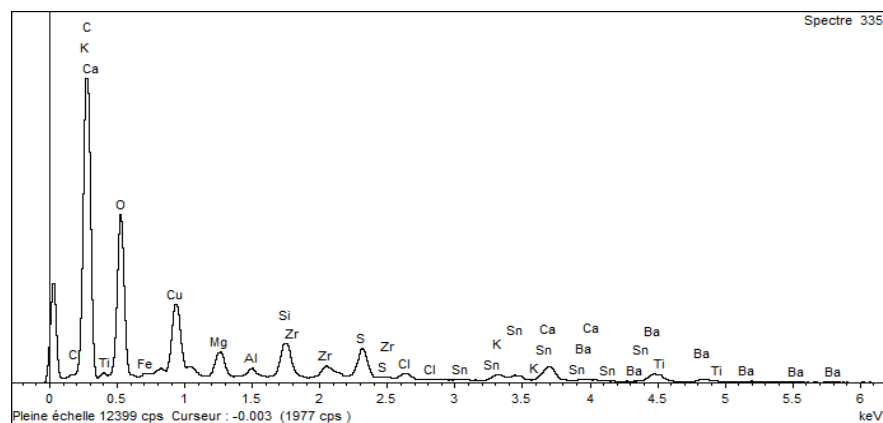


Figure 2.8 : Spectre EDS obtenu lors de l'analyse de la globalité de la surface observé sur la Figure 2.7.

2. Dispositifs expérimentaux

Dans cette partie, nous présentons les différents montages électrochimiques réalisés dans le but de caractériser les échantillons de disque et de patin présentés précédemment.

2.1. Montage électrochimique sans force de serrage

Le but de ce montage expérimental est de reproduire le modèle de disque, en contact avec un patin, totalement immergés dans une solution corrosive, dont les produits de corrosion viendraient se loger à l'interface patin/disque (Figure 2.9). Cette approche permet de reproduire en laboratoire les conditions d'apparition du phénomène de stiction, sans toutefois prendre en compte le paramètre d'effort de serrage, ni de limitation liée à l'évaporation du film d'eau à la surface du disque.

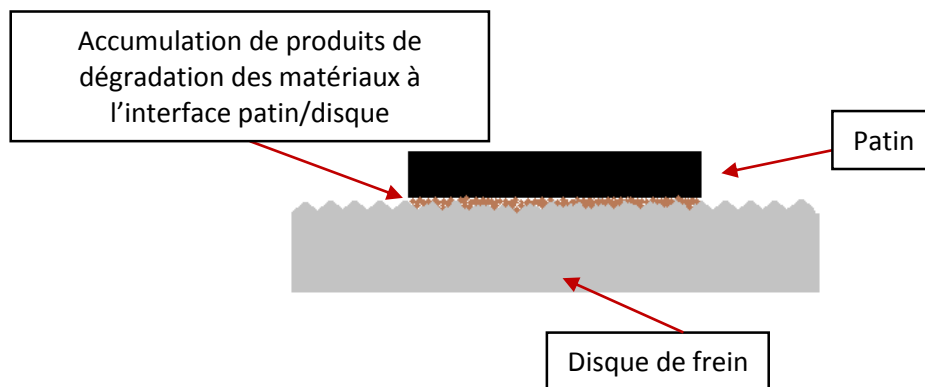


Figure 2.9 : Schéma décrivant le modèle de disque en contact avec un patin en vue de reproduire le phénomène de stiction.

Le modèle présenté ci-dessus est transposé sous forme d'une cellule électrochimique à trois électrodes dont l'électrode de référence est une électrode à calomel saturée (ECS) et la contre-électrode, un barreau de graphite. L'électrode de travail est l'échantillon de disque (seul ou en contact avec le patin).

Ces trois électrodes ont été totalement immergées dans une solution de NaCl à 5 % en masse ($0,85 \text{ mol.L}^{-1}$) de pH neutre compris entre 6,5 et 7, comme spécifié dans la norme ISO 9227 qui régit les essais de brouillard salin. Cette solution est couramment utilisée lors des essais de corrosion dans le domaine automobile. On considère qu'elle reproduit un milieu agressif que l'on peut rencontrer lorsque le véhicule est utilisé dans les zones côtières ou sur des routes traitées avec du sel de déneigement [75]. Enfin, les mesures électrochimiques ont été effectuées à l'aide d'un potentiostat GAMRY® INTERFACE 1000 (Figure 2.10).

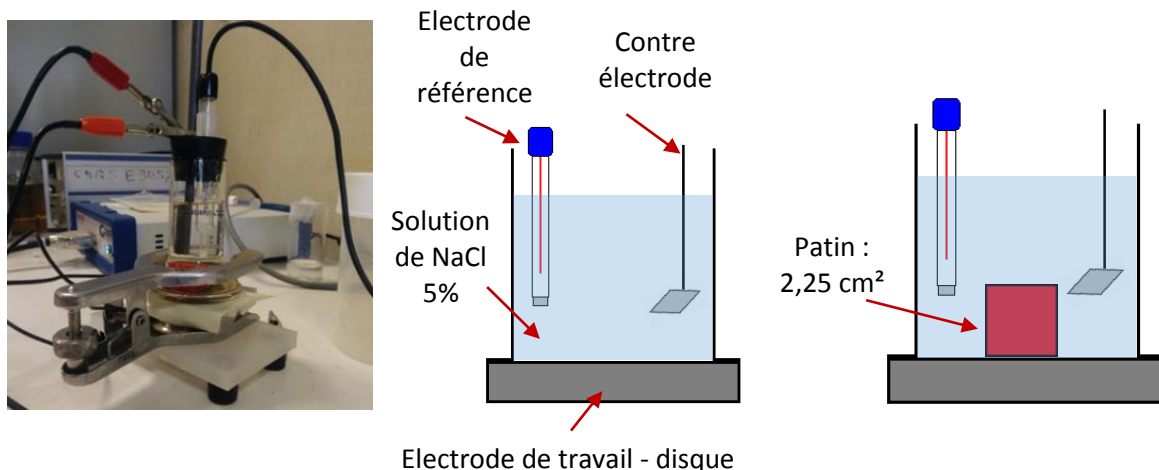


Figure 2.10 : Montage électrochimique à trois électrodes utilisé pour les mesures sans forces de serrage pour une configuration avec et sans patin. Montage connecté au potentiostat Gamry®

2.2. Montage électrochimique avec force de serrage

Dans ce cas, au montage électrochimique à trois électrodes décrit ci-dessus, s'ajoute le dispositif d'application d'une force normale à l'interface, l'objectif étant alors de reproduire en laboratoire les conditions mécaniques d'apparition du phénomène de stiction en tenant compte du paramètre d'effort de serrage du patin contre le disque. A cet effet, un barreau cylindrique à base de silicate d'alumine crue d'un diamètre de 25 mm et d'une longueur de 200 mm est placé sur le patin (Figure 2.11). Il sert à transmettre la force contrôlée par un dispositif extérieur à la cellule électrochimique, ici une presse Instron® E1000 (Figure 2.12), générant ainsi une pression homogène sur l'ensemble de la surface du patin.

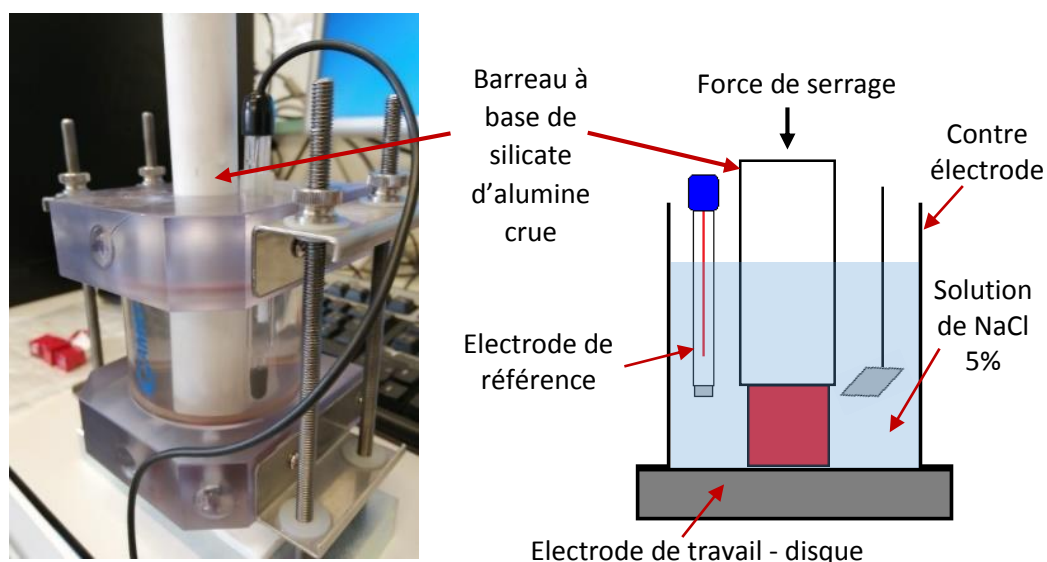


Figure 2.11 : Montage électrochimique à trois électrodes utilisé pour les mesures avec force de serrage. Un barreau à base de silicate d'alumine est utilisé pour serrer le patin contre le disque.

La résistance à la compression de ce barreau cylindrique est de 6 MPa (valeur fournie par le fournisseur). Cette valeur est supérieure à la valeur maximum de pression exercée sur les échantillons de patin qui est égale à environ 3 MPa, ce qui représente, sur une surface de $1,5 \times 1,5 \text{ cm}^2$, une force d'environ 700 N.



Figure 2.12 : Presse Instron® E1000 utilisée pour les mesures électrochimiques avec force de serrage.

Il est à noter également que les mesures électrochimiques sous pression ont été effectuées pour deux configurations de recouvrement de la surface du disque par le patin (Figure 2.13). Dans un premier cas le disque (10 cm^2) n'a été que partiellement recouvert par le patin ($2,25 \text{ cm}^2$), dans un deuxième cas, le disque (1 cm^2) a été entièrement recouvert par le patin ($2,25 \text{ cm}^2$).

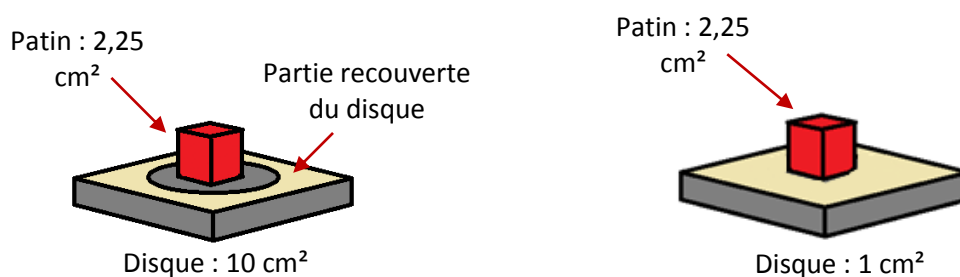


Figure 2.13 : Deux taux de recouvrement de la surface du disque par le patin ont été utilisés pour étudier l'effet de la pression sur la réponse électrochimique du disque.

2.3. Montage électrochimique avec patins instrumentés

En plus des patins commerciaux et des patins en céramique listés dans le Tableau II.3, un autre type d'échantillon de patin, un patin instrumenté, a été utilisé au cours de cette thèse. Il est décrit ci-après.

2.3.1. Patin instrumenté pour étudier l'influence du cuivre contenu dans le patin commercial

Ce patin instrumenté a été développé pour étudier l'influence du cuivre présent dans la composition de certains des patins commerciaux, notamment de type NAO. Pour ce faire, des patins en Téflon® (TP) cubiques de dimension 1,5 x 1,5 x 1,5 cm³ ont été préparés. Dans ces patins, un trou d'un diamètre de 1,2 mm a été réalisé par perçage, dans lequel a été inséré un fil de cuivre, d'un diamètre de 1 mm. Enfin, ces trous ont été scellés avec une résine époxy (Figure 2.14).

Pour une première série d'expériences, nous avons élaboré des patins avec un seul fil de cuivre et pour une autre série, des patins avec cinq fils de cuivre, ceci dans le but d'étudier l'influence du rapport de surface cuivre/patin sur le comportement du disque.

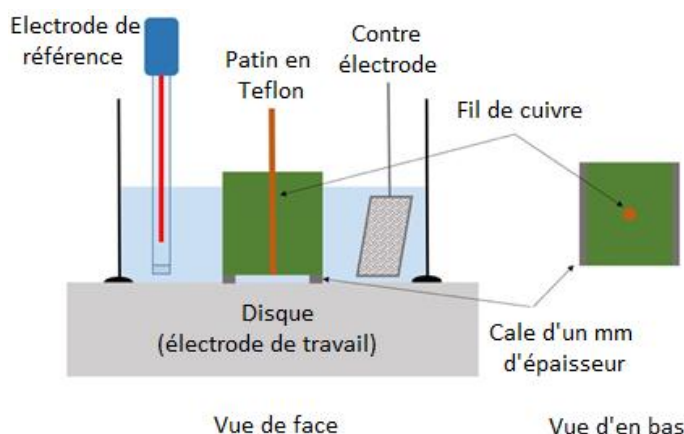


Figure 2.14 : Montage électrochimique en couche mince de 1 mm d'épaisseur avec patin en Téflon® comportant un fil de cuivre posé sur un disque.

Les échantillons de disque et de patins en Téflon ont été totalement immergés dans la solution d'étude. Leurs potentiels respectifs ont été mesurés ensuite, par rapport à l'électrode de référence à calomel saturé située au sein de la solution. Ces mesures ont été effectuées simultanément à l'aide d'une carte d'acquisition de données National Instruments® connectée à un adaptateur BNC.

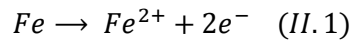
3. Techniques de caractérisation

Nous présentons ci-dessous les principales techniques de caractérisations utilisées au cours de cette thèse. D'abord les techniques électrochimiques, appliquées aux cellules et montages électrochimiques présentées ci-dessus. Ensuite la technique de caractérisation des surfaces MEB utile à l'observation des produits de corrosion.

3.1. Les techniques électrochimiques

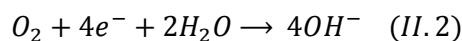
Etant composé essentiellement d'un alliage de fer-carbone, la corrosion du disque de frein est un processus électrochimique impliquant deux réactions d'oxydoréduction différentes en présence d'un électrolyte qui assure le transfert ionique :

La réaction anodique, essentiellement celle du fer :

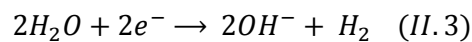


Le mécanisme décrivant la réaction cathodique de la réduction l'oxygène (en milieu pH neutre), abondamment étudié pour les piles à combustible, est très complexe.

Cette réaction peut se résumer par la réaction globale d'un échange à 4 électrons, selon :



Si l'oxygène fait défaut, on observera la réduction de l'eau :



En l'absence de polarisation, les courants anodique (I_a) et cathodique (I_c) générés par ces réactions sont égaux au courant de corrosion (I_{corr}) et leur somme est égale à zéro [82], alors même que la dissolution du fer se poursuit et le dioxygène continue d'être consommé, ce qui ne correspond certainement pas à une condition d'équilibre [122].

Le potentiel auquel le courant est égal zéro pour des réactions électrochimiques différentes, est nommé *potentiel mixte*. Dans le cas de la corrosion, ce potentiel est le *potentiel de corrosion* (E_{corr}).

3.1.1. Mesures de potentiel de circuit ouvert (potentiel de corrosion)

La différence de potentiel entre un échantillon de métal en contact avec l'électrolyte et une électrode de référence est mesurée en fonction du temps à l'aide d'un voltmètre à haute impédance d'entrée. Cette différence de potentiel correspond au potentiel de circuit ouvert (ou OCP pour Open Circuit Potential) et dans le cas de la corrosion d'un métal, cet OCP est le potentiel de corrosion (E_{corr}). L'OCP dépend essentiellement de la nature du métal, de son état de surface et des conditions expérimentales (nature de l'électrolyte, concentration des espèces électroactives, température, agitation...).

Le suivi de E_{corr} en fonction du temps, nous permet de connaître le temps nécessaire à l'interface électrode de travail-solution pour atteindre un état quasi-stationnaire. Cet état est nécessaire pour effectuer d'autres mesures électrochimiques, telle que la mesure d'impédance électrochimique ou les tracés voltampérométriques. Il peut également nous fournir une indication sur les changements électrochimiques survenant à la surface du métal.

Dans le cadre de notre étude, le suivi de E_{corr} a été effectué pour chaque type de disque et couple disque-patin. La durée de cette mesure a été fixée à 150 min caractérisé (soit 2 h 30 min), ce qui était suffisant pour toujours obtenir un état quasi-stationnaire reproductible.

3.1.2. Mesures de voltampérométrie

Cette technique électrochimique nous permet d'obtenir une courbe de polarisation (courbe courant-tension) en imposant à l'électrode de travail un potentiel et en mesurant le courant résultant (Figure 2.15). La courbe courant-tension est tracée en effectuant un balayage de potentiel avec une vitesse de balayage suffisamment faible pour se rapprocher d'un état stationnaire en chaque point de mesure. Dans notre cas, nous avons utilisé une vitesse de balayage égale à $0,2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Une valeur déjà utilisée dans l'étude de la corrosion du magnésium (Mg) en milieu chloruré, par exemple [123] ou la corrosion du fer dans des eaux naturelles [124]. Elle est par ailleurs largement plus faible que la valeur préconisée pour les métaux passivables ($1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) [125].

La mesure s'effectue sur un intervalle de potentiel de part et d'autre de E_{corr} . On applique une surtension $\eta = E - E_{corr}$ positive ou négative pour favoriser, respectivement, la réaction anodique ou cathodique. Dans le cadre de nos mesures, cet intervalle a été fixé à $[-0,8 \text{ V} ; +0,03 \text{ V}]$ par rapport à la valeur de E_{corr} pour obtenir la courbe de polarisation dans sa partie cathodique et $[-0,03 \text{ V} ; +0,8 \text{ V}]$ par rapport à E_{corr} pour obtenir la courbe de polarisation dans sa partie anodique.

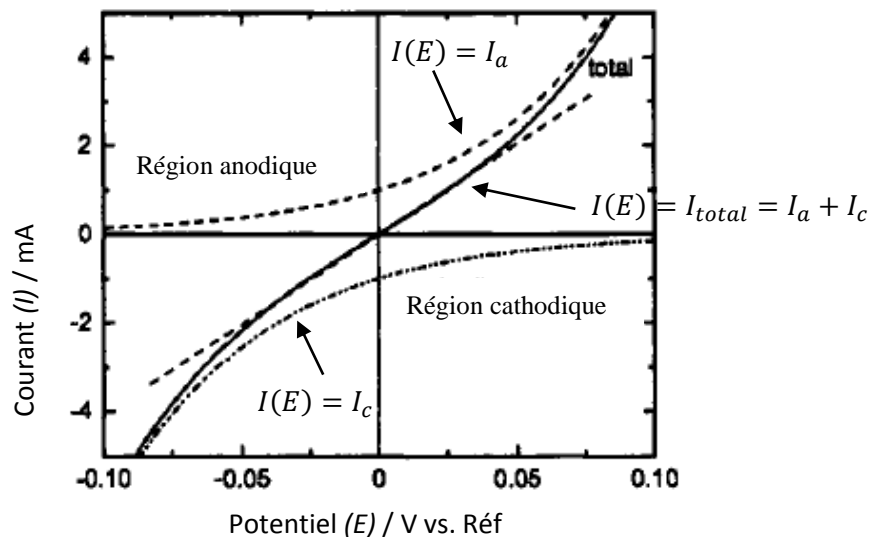


Figure 2.15 : Exemple de courbe courant-tension [121].

La courbe courant-tension ainsi obtenue correspond à la somme des contributions anodique I_a et cathodique I_c au courant global et par analogie avec un système électrochimique Red-Ox, on écrit [82] :

$$I = I_a + I_c = I_{corr} \left[\exp \frac{\alpha_a n F}{RT} \eta - \exp \frac{-\alpha_c n F}{RT} \eta \right] \quad (II.4)$$

où

$$I_a = I_{corr} \exp\left(\frac{\alpha_a n F}{RT} \eta\right) = I_{corr} \exp(B_a \eta) \text{ avec } B_a > 0 \quad (II.5)$$

$$I_c = -I_{corr} \exp\left(\frac{-\alpha_c n F}{RT} \eta\right) = -I_{corr} \exp(B_c \eta) \text{ avec } B_c < 0 \quad (II.6)$$

Où I_{corr} est le courant de corrosion, par analogie au courant d'échange d'un Red-Ox (en A)

η : surtension ($E - E_{corr}$) en Volt

n : nombre d'électrons intervenant dans la réaction

F : constante de Faraday

R : constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)

α_a et α_c : coefficients de transfert de charge anodique et cathodique

B_a et B_c : coefficients anodique et cathodique de Tafel.

3.1.3. Estimation de la vitesse de corrosion au voisinage du potentiel de corrosion

Pour des surtensions suffisamment grandes pour que l'une ou l'autre des réactions anodique ou cathodique puisse être négligée, le logarithme du courant varie linéairement en fonction de la surtension [126], [127]. En appliquant ceci aux relations II.5 et II.6, on obtient :

$$\eta = b_a \log\left(\frac{I}{I_{corr}}\right) \text{ avec } b_a = \frac{2,3}{B_a} \quad (II.7)$$

et

$$\eta = -b_c \log\left(\frac{I}{I_{corr}}\right) \text{ avec } b_c = \frac{2,3}{B_c} \quad (II.8)$$

Où b_a et b_c sont les pentes anodiques et cathodiques de Tafel.

Les relations (II.7) et (II.8), dites lois de Tafel, reliant la surtension η et le logarithme des courants I_a et I_c , sont représentées sur la Figure 2.16 dans un repère semi-logarithmique. Cette représentation nous permet d'obtenir une évaluation du courant de corrosion I_{corr} par extrapolation au potentiel de corrosion E_{corr} lequel doit être identique à sa valeur mesurée à courant nul.

La valeur ainsi estimée de I_{corr} est obtenue par l'intersection de la droite tangente (dite droite de Tafel) à la branche anodique ou cathodique de la courbe $\log(I(E))$, à une valeur de surtension

suffisamment grande, et la droite parallèle à l'axe des densités de courant $\log(j(E))$, passant par le point $E = E_{corr}$ (Figure 2.16).

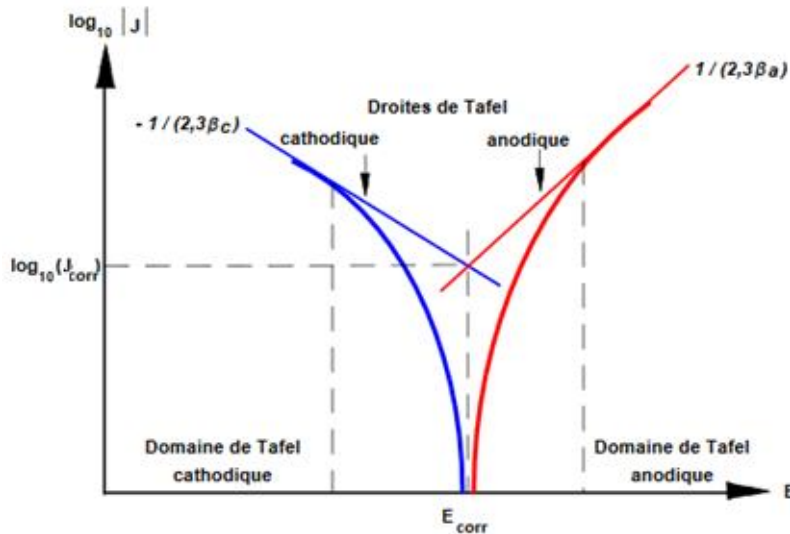


Figure 2.16 : Détermination expérimentale des courant et potentiel de corrosion I_{corr} et E_{corr} [199].

Tout l'enjeu est donc de définir un domaine de potentiel où la linéarité de la courbe peut être observée. Certains auteurs s'accordent à dire que ce domaine est compris entre des valeurs de surtensions allant de 50 mV à 100 mV [128], [129]. Toutefois ces valeurs ne sont que des indications et dépendent du matériau étudié.

3.1.4. Mesures d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une technique de mesure électrochimique transitoire dont le principe est d'imposer à une électrode de travail un potentiel sinusoïdal $E(t) = |\Delta E| \cos(\omega t)$ de pulsation $\omega = 2\pi f$, autour d'un potentiel continu E_0 correspondant à un état stationnaire (ou un courant sinusoïdal $I(t) = |\Delta I| \cos(\omega t)$, autour d'un courant continu I_0 correspondant à un état stationnaire) et de mesurer le courant résultant $I(t) = |\Delta I| \cos(\omega t)$ (ou le potentiel résultant) (Figure 2.17).

Cette mesure d'impédance ne s'applique qu'à des systèmes linéaires, ce qui n'est pas le cas des systèmes électrochimiques. Ceci implique qu'il faille appliquer des amplitudes suffisamment faibles (ΔE généralement inférieures à 10-15 mV.rms) pour que cette condition de linéarité soit satisfaite (Figure 2.18). Là encore il ne s'agit que d'un ordre de grandeur à valider pour chaque cas d'étude.

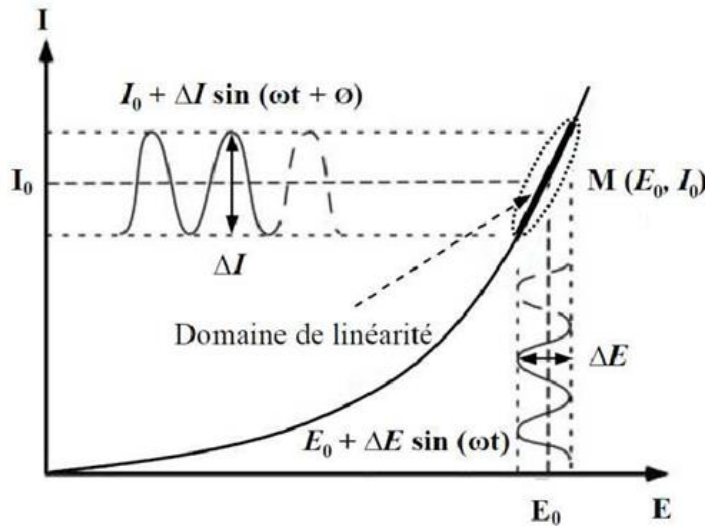


Figure 2.17 : Perturbation d'un système électrochimique non linéaire en un point de fonctionnement stationnaire. Autour de ce point, le comportement électrochimique du système est supposé être linéaire [200].

L'impédance du système électrochimique est définie comme étant le rapport de la perturbation en tension sur la réponse en courant pour chaque fréquence f de la perturbation potentiostatique

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = |Z|e^{j\phi(\omega)} = |Z|(\cos(\phi(\omega)) + j \sin(\phi(\omega))) \quad (II.9)$$

Où $|Z|$ est le module de l'impédance et ϕ le déphasage. On peut ainsi séparer les contributions des différents phénomènes participant au processus électrochimique d'une manière générale et dans le cas qui nous concerne à la corrosion.

Représentation graphique de l'impédance

La représentation la plus couramment utilisée est la représentation de Nyquist. Celle-ci consiste à représenter l'opposé de la partie imaginaire de l'impédance ($-Im(Z)$) en fonction de la partie réelle ($Re(Z)$) dont on peut voir un exemple sur la Figure 2.18. Le diagramme de Nyquist de l'impédance est un demi-cercle capacitif translaté de R_e (résistance d'électrolyte) sur l'axe des réels.

Cette Figure 2.18 correspond à un cas idéal de cinétique de corrosion où toute complication cinétique est exclue. L'interface électrochimique est le siège d'un courant de réaction électrochimique dit faradique dû au transfert de charge à travers l'interface et d'un courant de charge électrostatique dû à la double couche présente à l'interface.

Le courant instantané résultant est donc la somme de ces deux contributions et l'interface métal/électrolyte peut être représentée par un circuit électrique équivalent (Figure 2.18), dans lequel la capacité de double couche électrochimique (C_d), assimilée à un condensateur plan, est en parallèle avec l'impédance faradique, représentée par R_p (la résistance de polarisation) qui, pour des processus électrochimiques élémentaires, peut être confondue avec R_t (la résistance de transfert de charge).

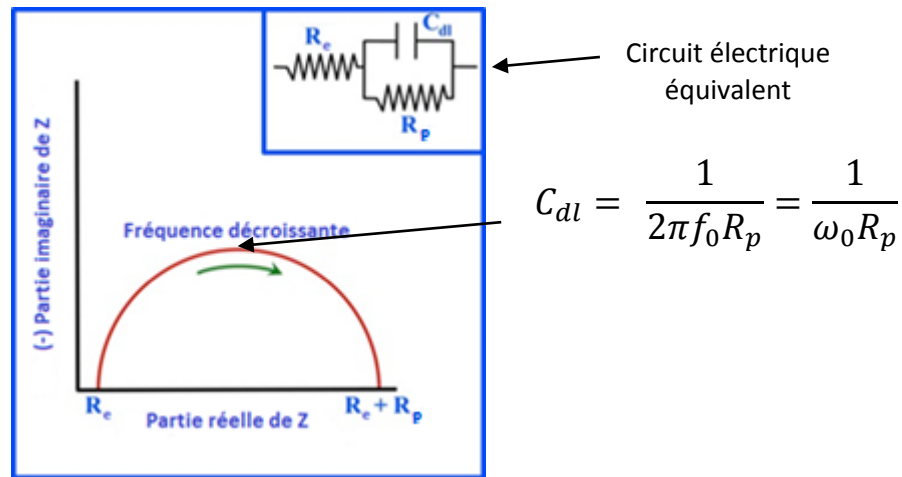


Figure 2.18 : représentation de Nyquist de l'impédance d'un système dont le processus déterminant la cinétique électrochimique est le transfert de charge [201].

R_p est la valeur limite basse fréquence de l'impédance. Elle correspond sur le diagramme de la Figure 2.18 à l'intersection de la boucle capacitive avec l'axe des réels dans le domaine des basses fréquences (à laquelle on retranche la résistance d'électrolyte). C_{dl} est donnée, pour une valeur de fréquence f_0 correspond à l'inverse de la constante de temps du circuit électrique ($\omega_0 = 2\pi f_0$), telle que $Im(Z) = Im(Z)_{max}$, par la formule :

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi f_0 R_p} = \frac{1}{\omega_0 R_p} \quad (II.10)$$

Dans le cas où le transfert de charge est couplé à d'autres processus tels que le transport de matière, la formation de films superficiels, le partage de la surface entre divers processus électrochimiques... il est établi que la composante faradique de l'impédance comporte deux composantes [130], une résistance de transfert de charge R_t et des termes exprimant la contribution de ces autres processus, qui peuvent éventuellement varier avec la fréquence.

On ajoute également, en série au circuit équivalent décrivant l'interface, la résistance d'électrolyte correspondant à la limite de l'impédance aux hautes fréquences. Cette résistance correspond à la résistance de la solution entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. L'impédance du système présenté sur la Figure 2.18 est donnée par :

$$Z(\omega) = R_e + \frac{R_p}{1 + j\omega R_p C_{dl}} \quad (II.11)$$

Dans le cadre de notre étude, plusieurs amplitudes de potentiel ont été appliquées autour de E_{corr} afin d'explorer la linéarité de notre système. Cette condition est vérifiée pour une amplitude $\Delta E \leq 10$ mV.rms (28 mV pic à pic), autour de E_{corr} .

L'intervalle de fréquence choisi est compris entre 100 kHz et 10 mHz. En deçà de cette fréquence la mesure prendrait beaucoup trop de temps pour que le système puisse être considéré comme stationnaire. La variation de la composante continue du courant, I_0 de la Figure 2.17 peut alors être comparable à $\Delta I(\omega)$.

Mesure d'impédance et estimation de la vitesse de corrosion

La résistance de polarisation, précédemment introduite, correspond également à la pente de la courbe $I = f(E)$ au potentiel de corrosion :

$$R_p = \left(\frac{dE}{dI} \right)_{I=0} \quad (II.12)$$

Cette grandeur est reliée au courant de corrosion par la relation dite de Stern et Geary [127] :

$$I_{corr} = \frac{1}{R_p(B_a - B_c)} \quad (II.13)$$

Où B_a et B_c sont les exposants des lois de Tafel, déjà introduits dans la partie traitant des mesures de voltampérométrie. Ces exposants sont reliés aux droites de Tafel de pentes b_a et b_c de sorte que (II.14) s'écrit également :

$$\frac{1}{R_p} = 2,3 \cdot I_{corr} \cdot \left(\frac{1}{b_a} + \frac{1}{b_c} \right) \quad (II.14)$$

Dans le cas où R_p est différent de R_t , l'estimation du courant de corrosion à partir R_p peut être erronée. En conséquent, on doit impérativement substituer à la relation de Stern (II.13) une relation, de même nature mais plus générale [131], portant uniquement sur les paramètres de transfert de charge, lesquels obéissent aux relations exponentielles de type lois de Tafel (II.7, II.8) :

$$R_t = \frac{1}{I_{corr} \left(\frac{1}{R_{ta}I_a} - \frac{1}{R_{tc}I_c} \right)} \quad (II.15)$$

où les limites des produits $R_{ta}I_a$ et $R_{tc}I_c$ sont extraits des mesures d'impédance sur les branches anodique et cathodique, de part et d'autre du potentiel de corrosion.

3.1.5. Mesure de densité de courant local avec bi-électrodes :

Cette mesure est effectuée à l'aide du même type de bi-électrode que celle utilisée dans des mesures de courant locales appliquée à la corrosion par piqûre par Rosenfeld en 1967 [132]. Cette méthode permet de mesurer localement la différence de potentiel à l'interface métal-solution et en appliquant

la loi d'Ohm, elle permet de déterminer la densité de courant en considérant que la résistivité de la solution est constante :

$$j_{loc} = \frac{\Delta V_{sonde} \kappa}{d} \quad (II.16)$$

Où d est la distance entre les deux électrodes, κ , la conductivité de la solution, j_{loc} , la densité de courant locale, ΔV_{sonde} , la différence de potentiel mesurée entre les deux électrodes.

Dans le cadre de nos mesures, la bi-électrode utilisée est composée de deux fils d'argent (électrode d'Ag) d'un diamètre d'environ 100 μm (Figure 2.19). Ces fils sont scellés à l'aide d'une résine époxy dans deux capillaires et sont espacés l'un de l'autre d'une distance égale à quelques diamètres du fil.

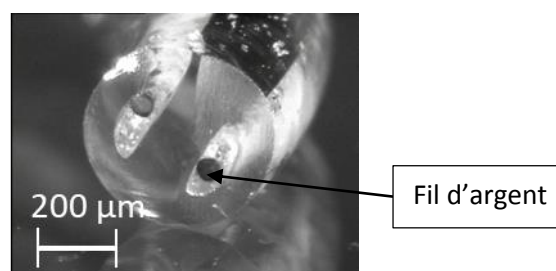


Figure 2.19 : Photo de l'extrémité d'une bi-électrode [202].

La cellule électrochimique (Figure 2.20) est reliée à un amplificateur différentiel analogique avec un gain variable et une impédance d'entrée élevée. La sonde peut également être positionnée à l'aide d'un système de positionnement à 3 axes (UTM25, Newport) piloté par un encodeur optique (MM4005, Newport) avec une résolution spatiale de 0,2 mm dans les trois directions. Le déplacement de la bi-électrode dans l'électrolyte, au plus près de la surface du métal et le calcul du courant local, permet la mise en évidence des zones anodiques et cathodiques. Toutefois, il faut garder à l'esprit que la résolution spatiale de ce dispositif est au mieux égale aux dimensions de la bi-électrode utilisée.

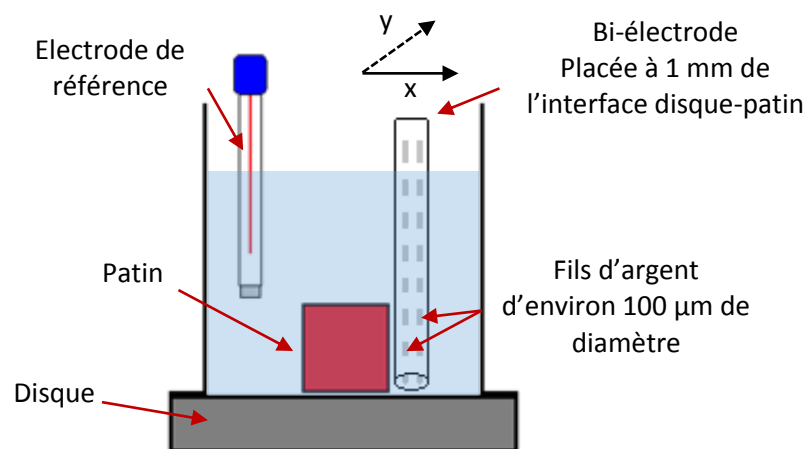


Figure 2.20 : Cellule électrochimique utilisée pour les mesures de suivi de la densité de courant local. La bi-électrode est placée à 1 mm de la surface du disque et au plus proche de l'interface disque-patin.

3.1.6. Mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique locale (SIEL)

Comme son nom l'indique, la SIEL permet de mesurer localement l'impédance électrochimique, au plus proche de l'interface électrode-solution. Cela permet d'étudier des phénomènes locaux se produisant sur un système macroscopique hétérogène. Le principe de la SIEL a été défini pour la première fois dans les travaux d'Isaacs *et al.* [133], [134]. La densité de courant locale, $\Delta j_{loc}(\omega)$, est obtenue à partir de la différence de potentiel locale en solution, ΔE_{loc} , mesurée à l'aide d'une sonde positionnée à proximité de l'interface d'intérêt. L'impédance locale pour une unité de surface est donc :

$$z_{loc} = \frac{\Delta E_{applied}(\omega)}{\Delta j_{loc}(\omega)} \quad (II.17)$$

où $\Delta E_{applied}(\omega)$ est la perturbation de tension appliquée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et $\Delta j_{loc}(\omega)$ la composante sinusoïdale de la densité de courant locale.

Il existe plusieurs montages qui permettent d'effectuer une mesure de SIEL, mais tous reposent sur un même principe, à savoir la mesure de la différence de potentiel locale en solution. Ces montages peuvent utiliser un SVET (Scanning Vibrating Electrode Technique), où une micro-électrode peut vibrer selon deux axes, ce qui permet d'accéder à la fois à la composante normale et à la composante radiale de la densité de courant locale. Un autre montage qui peut être utilisé repose sur la mesure de densité de courant locale à l'aide d'une bi-électrode (§3.1.5). Gharbi *et al.* [135] ont présenté une revue regroupant certains travaux remarquables, effectués à l'aide de ces montages.

Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé un montage développé au LISE et qui est basé sur l'utilisation d'une bi-électrode (Figure 2.21). L'acquisition des données a été effectuée à l'aide d'un FRA (Frequency Response Analyzer) à quatre voies Solartron 1254 permettant de mesurer simultanément le potentiel global (mesuré par l'électrode de référence), le courant global (mesuré entre l'électrode de travail et la contre-électrode), le potentiel local en considérant l'électrode inférieure de la bi-électrode comme une pseudo-référence et le courant local mesuré à l'aide de la bi-électrode. La bi-électrode utilisée est la même que celle utilisée pour les mesures de j_{loc} (§3.1.5), et il a été possible de la déplacer à l'aide d'un système de positionnement à 3 axes (UTM25, Newport®) piloté par un encodeur optique (MM4005, Newport®).

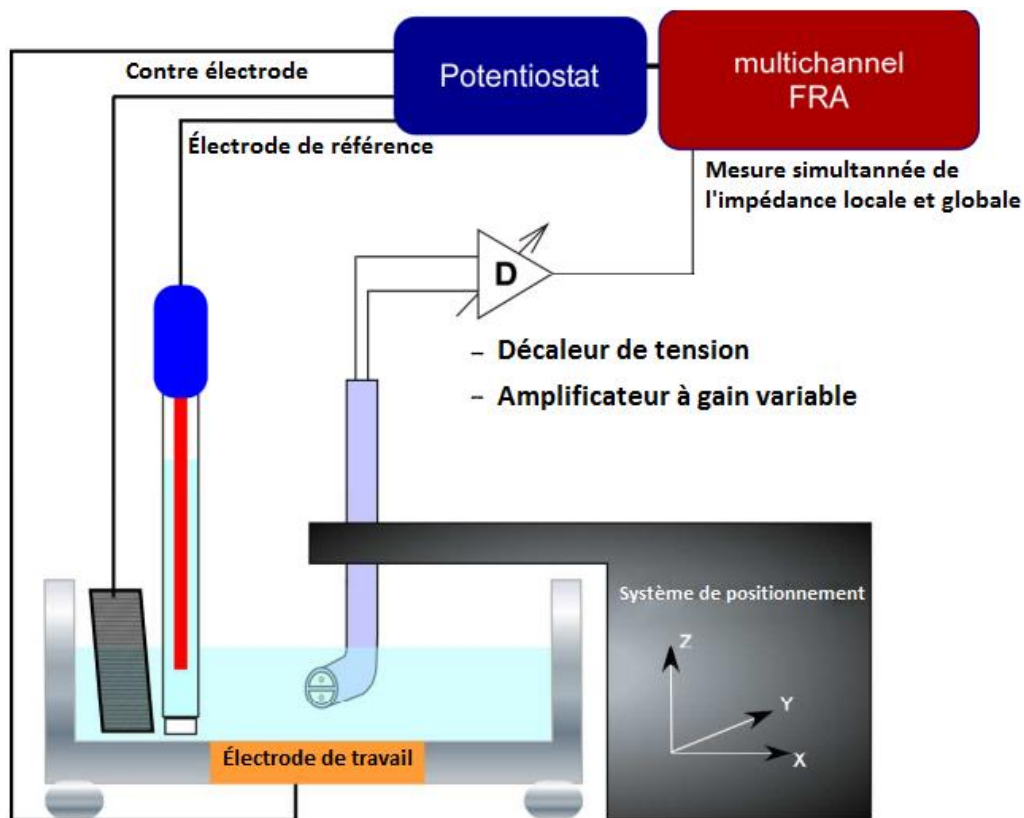


Figure 2.21 : Schéma du montage de mesure de SIEL développé au LISE.

Il existe deux modes de fonctionnement pour effectuer une mesure de SIEL : le mode cartographie et le mode spectral. Le premier mode consiste à effectuer des mesures d'impédance à une fréquence donnée en plusieurs points de la surface de façon à balayer la surface de l'échantillon étudié. En mode spectral, la bi-électrode est positionnée en un point fixe de la surface du système étudié et la mesure d'impédance est effectuée pour un balayage en fréquence comme pour les mesures d'impédance globales.

Que ce soit dans l'un ou l'autre des deux modes de fonctionnement, la résolution spatiale de la SIEL dépend de trois principaux paramètres : le diamètre de chacune des électrodes composant la bi-électrode, la distance entre la bi-électrode et la surface étudiée [135], enfin la distance séparant les deux électrodes. Cette distance entre les deux électrodes est importante car elle détermine la différence de potentiel mesurée ; plus cette distance est petite, plus la différence de potentiel est petite. C'est la raison pour laquelle la plupart des travaux rapportés dans la littérature ont été réalisés avec une "grande" distance entre les deux électrodes, dans un électrolyte dilué (donc de faible conductivité), ce qui a pour finalité d'augmenter la différence de potentiel entre les deux électrodes et de faciliter sa mesure.

Pour effectuer nos mesures de SIEL, nous avons tout de même pu utiliser une solution de NaCl concentrée à 5% en masse ($\sigma = 7,01 \text{ S.m}^{-1}$ [136]). Pour pouvoir mesurer les faibles différences de potentiel causées par la faible distance entre les électrodes et la conductivité de la solution, nous avons utilisé un décaleur de tension (Figure 2.21), afin que la différence de potentiel continue entre ces deux électrodes soit quasiment nulle ($< 0,01 \text{ mV}$), avant de placer la bi-électrode au plus proche de la surface étudiée. De plus, nous avons procédé à l'amplification (gain de 50) de notre signal mesuré à l'aide d'un amplificateur à gain variable (Figure 2.21).

3.2. Les techniques d'analyse de surface

3.2.1. Analyse MEB/EDS, Cartographie X

Les observations effectuées au microscope électronique à balayage (MEB) ont été réalisées au département MAT de Chassis Brakes International afin de caractériser les produits de corrosion à la surface du disque après les mesures électrochimiques (en présence ou non du patin). Le MEB utilisé est un Zeiss EVO 50® équipé d'une micro-analyse X à dispersion d'énergie Oxford Link®. Ce dispositif permet l'observation d'échantillons à des grossissements de 35 à 100 000, l'analyse élémentaire qualitative ainsi que l'acquisition de cartes de répartitions multi-éléments (Cartographie X).

Cette technique permet d'analyser l'échantillon sur une profondeur de champ de l'ordre du centaine de microns, à un grossissement plus important que celui du microscope optique et donne ainsi accès à des images de surfaces étudiées en haute résolution.

Il est également possible d'effectuer l'analyse élémentaire de la partie du matériau observée grâce un détecteur EDS (pour Energy Dispersive X-ray Spectroscopy), qui permet de détecter les photons X émis lors de l'interaction du matériau avec le faisceau d'électrons incident.

Lors de l'interaction du matériau avec le faisceau d'électrons incident, deux principaux types d'électrons peuvent être émis en réponse : les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés. Les électrons secondaires sont des électrons de basse énergie (quelques dizaines d'eV) résultant de collisions inélastiques avec les couches superficielles de surface. Leur faible énergie cinétique implique qu'ils ne pourront être détectés qu'à proximité de la surface où ils ont été produits. La variation de quantité d'électrons secondaires récoltés est donc directement reliée à la variation de la topographie de la surface, ce qui permet l'acquisition d'images de haute résolution où la morphologie de la surface est bien visible.

Les électrons rétrodiffusés, de plus haute énergie (quelques dizaines de keV), sont quant à eux réfléchis par collisions quasi-élastiques avec les atomes de l'échantillon. Leur énergie plus importante que celle des électrons secondaires leur permet d'être émis à partir d'une plus grande profondeur dans l'échantillon. Par ailleurs, les atomes plus lourds réémettant plus d'électrons rétrodiffusés que les atomes légers permettent l'obtention d'une image beaucoup plus sensible à la composition chimique et aux différentes phases présentes. Cette méthode d'imagerie est donc basée sur un contraste de phase qui permet d'apprécier l'homogénéité chimique d'un échantillon.

Enfin, il est à noter que l'imagerie MEB nécessite des échantillons suffisamment conducteurs pour pouvoir évacuer l'excès d'électrons reçus. Toutefois, on peut avoir recours à une métallisation de la surface (dépôt d'un film mince de carbone ou d'or) pour améliorer la conductivité de matériaux peu conducteurs.

4. Simulations sous COMSOL®

La simulation numérique est un outil complémentaire de l'expérimentation permettant de mieux comprendre les phénomènes de corrosion se produisant notamment à l'interface disque-patin. C'est pourquoi une étude par simulation a été réalisée à l'aide de COMSOL Multiphysics®, qui est un logiciel de modélisation utilisant la méthode des éléments finis. Cette simulation doit dans un premier temps construire la géométrie d'un ensemble disque + patin + couche mince d'électrolyte puis simuler la distribution de potentiel et de courant au sein de l'électrolyte en choisissant des valeurs de paramètres pour les processus interfaciaux et de volume.

4.1. Présentation de la simulation

4.1.1. Description du modèle

La simulation numérique a été réalisée avec le mode « *axial-symmetry 2D* » du logiciel afin de minimiser la taille mémoire requise et le temps de calcul. Parmi les différents modules que propose COMSOL Multiphysics®, nous avons choisi d'utiliser le module «DC Conductive Media», qui est adapté à la simulation des lignes de courants dans un milieu électrolytique.

Le modèle élaboré consiste en un disque de rayon égal à 30 cm au-dessus duquel se trouve un patin de rayon de 15 cm. Le disque et le patin sont séparés d'une distance égale à l'épaisseur de la couche mince d'électrolyte. Dans l'exemple de la Figure 2.22, cette épaisseur est égale à 1 mm.

Pour décrire la distribution de potentiel dans un milieu de conductivité homogène il faut résoudre l'équation de Laplace. Celle-ci est donc applicable en présence d'un électrolyte support suffisamment

conducteur, c'est-à-dire où les variations de la conductivité peuvent être négligées. L'équation de Laplace est définie comme suit :

$$\nabla^2 \varphi = 0 \quad (II.18)$$

Où la grandeur scalaire φ représente le potentiel électrique dans l'électrolyte.

Les distributions de courant sont quant à elles déterminées à partir de l'équation suivante, expression de la loi d'Ohm :

$$j = -\sigma \nabla \varphi \quad (II.19)$$

Où σ est la conductivité de l'électrolyte. Pour notre simulation, celle-ci a été fixée à 7,01 S.m⁻¹, ce qui correspond à la conductivité électrique d'une solution de NaCl concentrée de 5% en masse.

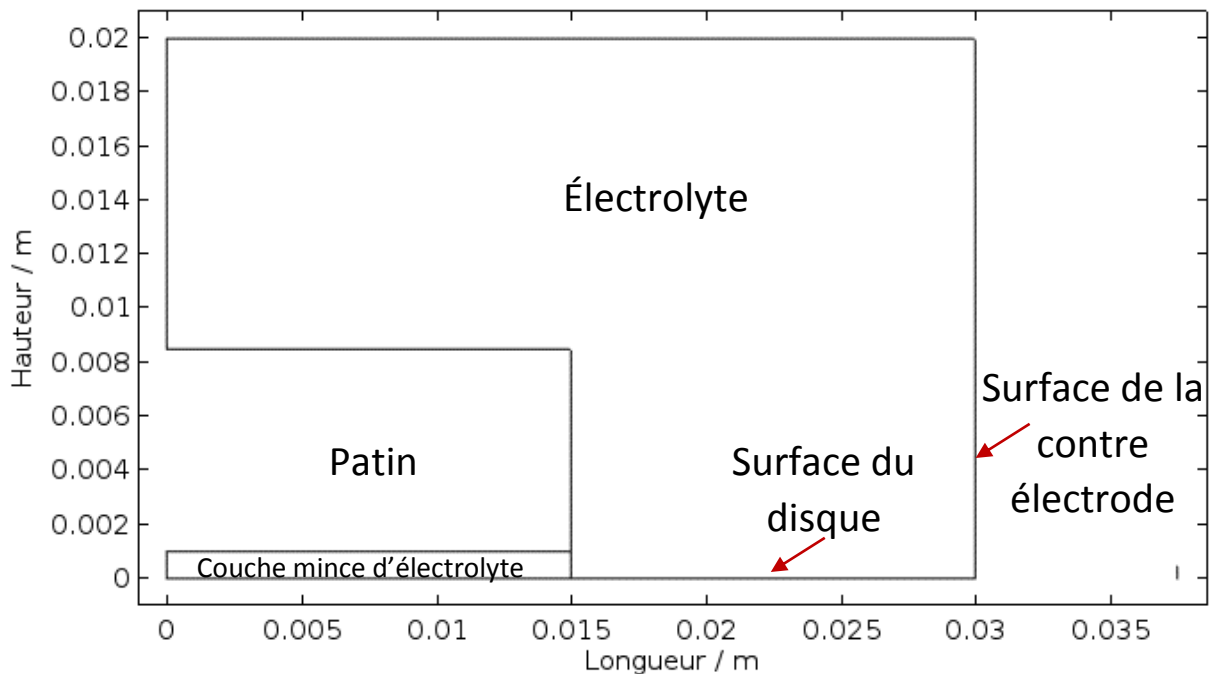


Figure 2.22 : Géométrie disque + patin + couche mince d'électrolyte étudiée.

4.1.2. Paramètres d'entrée

La simulation a été menée pour des conditions stationnaires et il a été supposé que la distribution du courant de notre système est une distribution de courant secondaire. Il faut alors utiliser une relation courant-potentiel pour modéliser les cinétiques de réaction en tout point de l'électrode. Dans notre cas, nous avons supposé que la cinétique de notre système est décrite par la loi de Butler-Volmer :

$$i = i_0 \times [\exp(B(V - V_0)) - \exp(-B(V - V_0))] \quad (II.20)$$

Avec $\frac{\alpha n F}{RT} = \frac{2,3}{b}$, l'exposant de la loi de Tafel, égal à 19 V^{-1} , le coefficient de transfert de charge étant fixé à 0,5, n à 1 et T à 300K. Il est à noter également que $B = \frac{2,3}{b}$, où b est la pente de Tafel donnée en mV/decade. De plus, le potentiel de la contre-électrode a été fixée à $V_0 + 30 \text{ mV}$ (Figure 2.23) compatible avec la linéarisation à $+30 \text{ mV}/E_{\text{corr}}$ et $V_0 = 0 \text{ V}$.

En dehors de la surface du disque et celle de la contre électrode, aucun courant ne traverse les limites, les parois sont dites isolantes. La condition aux limites s'écrit alors sous la forme :

$$\vec{n} \cdot \vec{j} = \vec{0} \quad (II.21)$$

Condition de Neumann, où \vec{n} est le vecteur normal sortant et \vec{j} le flux.

Le maillage de la géométrie, ainsi que les différentes conditions aux limites définies pour le système, sont représentés sur la Figure 2.23. Dans le but d'augmenter la précision du calcul dans les zones actives, le maillage est resserré au niveau des électrodes.

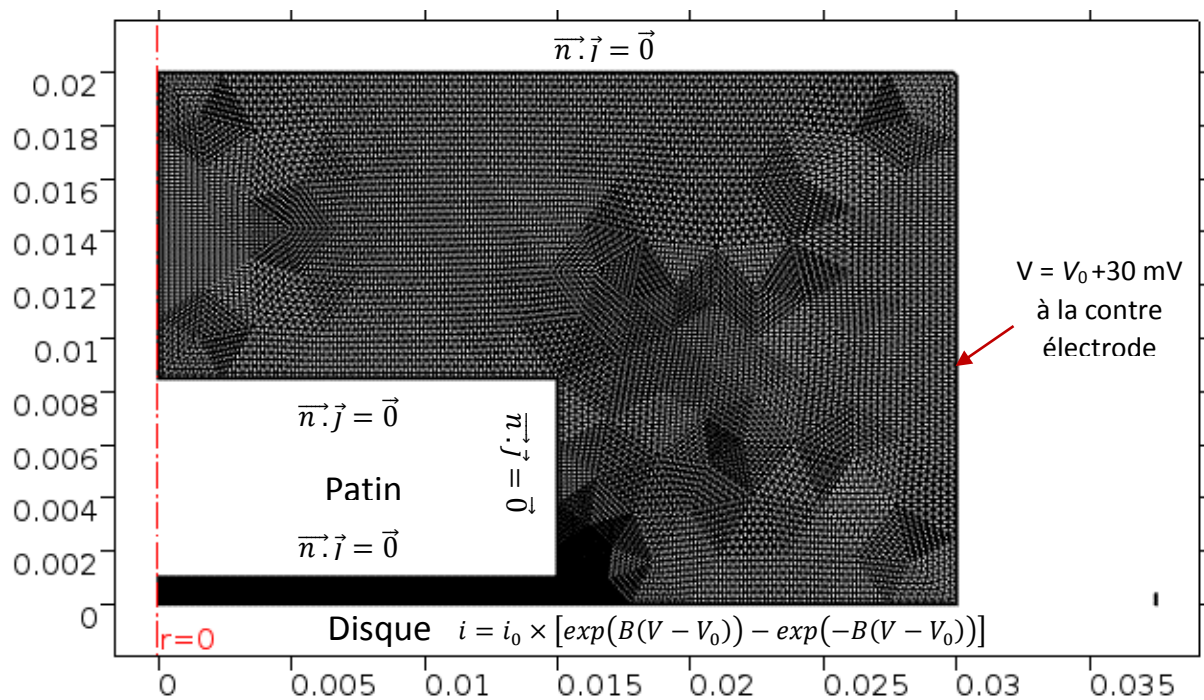


Figure 2.23 : Maillage du domaine. Afin d'augmenter la précision de la simulation, des nœuds sont ajoutés dans la couche mince d'électrolyte.

Chapitre III – Etude du comportement électrochimique de couples disque-patin

1. Introduction

Lors d'études précédentes réalisées par CBI/Hitachi [28] et par l'un des fournisseurs de patins présentés dans le Chapitre II [29], l'analyse de la surface d'un patin ayant été en contact avec un disque qui avait subi une stiction, a montré la présence d'oxydes de fer provenant de la corrosion du fer présent dans le disque de frein. L'hypothèse que nous souhaitons approfondir est de relier le phénomène de stiction à la corrosion du disque dans la configuration système de frein. Nous avons ainsi choisi d'entreprendre la caractérisation électrochimique du disque seul et du disque en contact avec un patin.

Dans une étude préliminaire à ce travail de thèse [137], nous avons étudié le comportement électrochimique d'un couple disque-patin (Disque B2 + patin NAO 1) ayant subi une stiction lors de son utilisation sur un véhicule commercial. Cette étude nous a permis de mettre en évidence une réactivité exacerbée du disque B2 en présence du patin NAO 1 lors des essais électrochimiques, sans toutefois observer de phénomène de stiction (adhésion) entre le disque et le patin. Nous avons alors émis l'hypothèse que cette influence du patin était due :

- (a) d'une part à sa composition, c'est-à-dire, à la présence de métaux tel que le cuivre (cf. §1.6 du Chapitre II) qui pourrait favoriser une corrosion galvanique et engendrer la dissolution active du fer présent dans le disque,
- (b) d'autre part à la présence d'une couche mince d'électrolyte à l'interface patin-disque qui pourrait provoquer la dissolution active du fer [77] par aération différentielle.

Pour cette raison nous avons décidé, dans un premier temps, d'étudier l'influence de la présence du patin sur la réponse électrochimique du disque, en effectuant des mesures électrochimiques sur des couples disque-patin possédant des compositions différentes. Parmi ces couples disque-patin, figurent des couples ayant subi une stiction au cours de leur utilisation sur des véhicules commerciaux. Leur caractérisation électrochimique devrait permettre d'établir une corrélation entre la réponse électrochimique du disque et la stiction.

2. Analyse du couple disque-patin

Dans ce qui suit, nous présentons les résultats obtenus sur un système disque seul de référence B2 et un système disque B2 couplé à un patin NAO 1.

2.1. Influence de la présence du patin (Cas du couple disque B2 - Patin NAO 1)

2.1.1. Influence de la présence du patin sur l'évolution de E_{corr}

Les échantillons de disque et de patin ont été préparés selon le protocole présenté dans le Chapitre II. Un premier résultat montrant l'influence de la présence du patin (de référence NAO 1) sur le comportement électrochimique du disque (de référence B2) est présenté sur la Figure 3.1. Elle présente les courbes de suivi du potentiel de corrosion pendant 150 minutes (c'est-à-dire 2 heures 30 minutes) d'un échantillon du disque seul et d'un échantillon du disque en contact avec le patin.

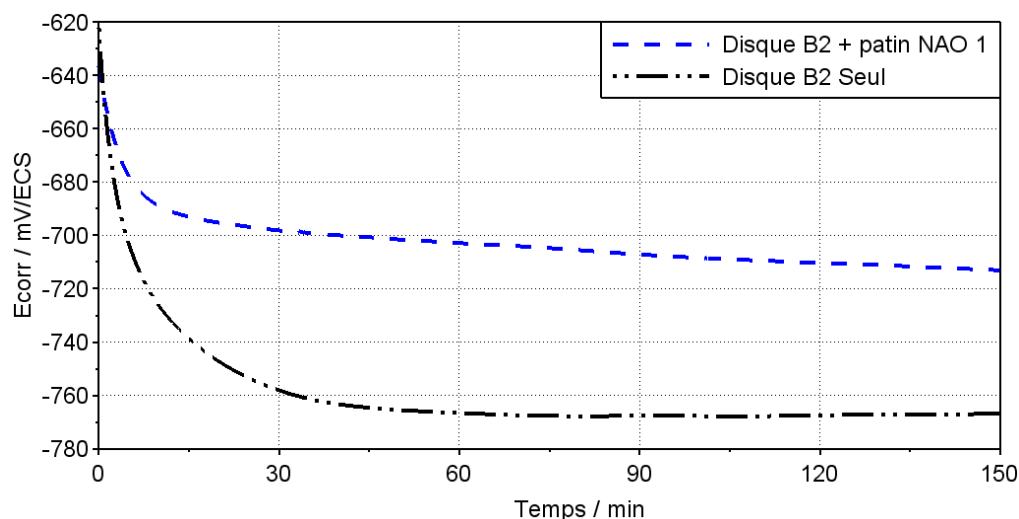


Figure 3.1 : Courbes de suivi du potentiel de corrosion d'un échantillon de disque B2 et d'un échantillon de disque B2 en contact avec un patin NAO 1.

Les deux potentiels de corrosion évoluent en fonction du temps vers des valeurs plus négatives. Après environ 60 min d'immersion, on observe que le potentiel de corrosion du disque seul atteint un état quasi-stationnaire d'environ -760 mV/ECS et reste constant jusqu'à 150 min.

Le potentiel de corrosion de l'échantillon de disque B2 en contact avec un patin NAO 1, diminue pour atteindre une valeur d'environ -710 mV/ECS à la fin de la mesure, sans atteindre un état quasi-stationnaire. Ce potentiel de corrosion présente une variation de 2 mV pendant les 30 dernières minutes de la mesure, ce qui correspond à une vitesse moyenne de $2 \cdot 10^{-3}$ mV/s. Cette faible variation de quelques mV sur une trentaine de minutes, durée d'une mesure de spectroscopie d'impédance électrochimique entre 100 kHz et 10 mHz, nous permet d'envisager la réalisation des mesures d'impédance sur la gamme de fréquences considérée avec une amplitude de 10 mV. Il faut noter que

ce critère est relatif aux contraintes de la mesure d'impédance et que d'autres critères, sans doute plus arbitraires, peuvent être trouvés dans la littérature, tel que celui utilisé par Buchanan et Stansbury [138] qui considèrent qu'un état quasi-stationnaire est atteint si le potentiel varie de moins de 1 mV sur une durée de 5 min.

Ce premier résultat montre donc qu'en contact avec un patin de référence NAO 1, le potentiel de corrosion du disque de référence B2 est déplacé d'une valeur d'environ 50 mV vers des valeurs plus anodiques. Sur six mesures effectuées, nous avons systématiquement observé le même déplacement de E_{corr} .

2.1.2. Influence de la présence du patin sur la cinétique de corrosion

La Figure 3.2 montre les diagrammes d'impédance obtenus sur un échantillon de disque seul de référence B2 et un échantillon de disque B2 couplé à un patin NAO 1 après 2h30 d'immersion à E_{corr} , dans une solution de NaCl à 5%.

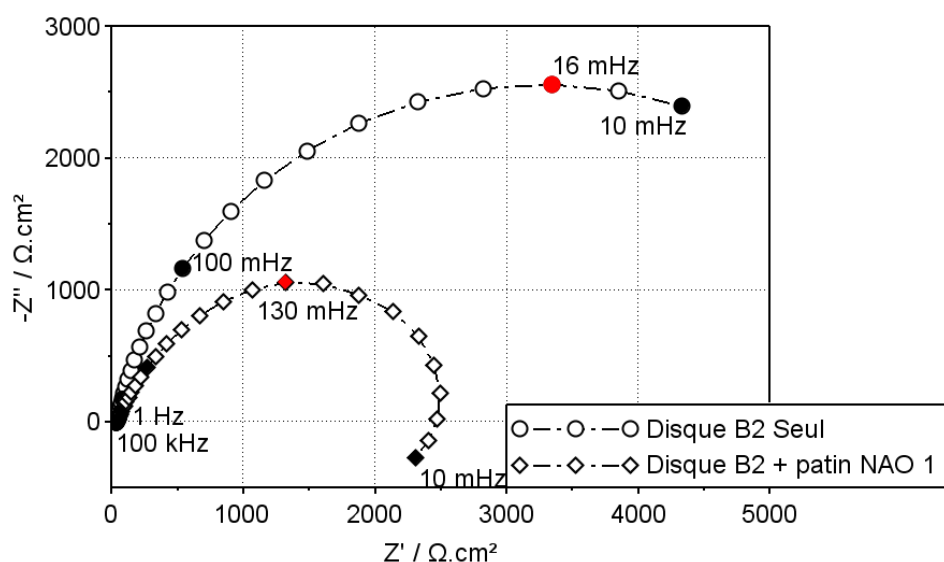


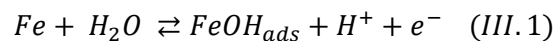
Figure 3.2 : Spectres d'impédance électrochimique d'échantillons de disque B2 seul et de disque B2 avec un patin NAO 1.

Le diagramme d'impédance du disque seul décrit une boucle capacitive avec une valeur limite basse fréquence de R_p égale à environ 7000 $\Omega.cm^2$. Cette boucle capacitive a déjà été observée sur un système en fonte (environ 4,5 % en masse de carbone) immergée dans une solution d'eau de mer du Golf Arabique [139] (contenant environ 2,5 % en masse de chlorure [140]) et sur une fonte austénitique dopée en manganèse (Mn), immergée dans une solution de NaCl à 3,5% [141]. Dans le premier cas, la boucle capacitive donne une valeur de R_p d'environ 1500 $\Omega.cm^2$ après 1h d'immersion et environ 3000 $\Omega.cm^2$ après 24h d'immersion. Dans le second cas, les boucles capacitives observées donnent des valeurs de R_p qui décroissent, d'environ 2000 à 1000 $\Omega.cm^2$, en fonction du pourcentage croissant de Mn présent dans la composition de la fonte. Ces divergences observées entre les valeurs de R_p

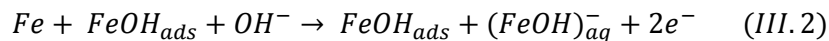
obtenues lors des mesures d'impédance obtenus dans ce travail et celles citées dans la littérature, pourraient s'expliquer par les différences de compositions des fontes, de temps d'immersion et de pourcentage en chlorure des solutions.

Dans le cas du disque en contact avec un patin, le diagramme d'impédance présente deux boucles correspondant à deux constantes de temps, l'une capacitive et l'autre inductive où la partie imaginaire de l'impédance est négative et son module diminue en même temps que la fréquence (Figure 3.2). Cette boucle inductive dans le domaine des basses fréquences a déjà été observée par Keddou *et al.* dans le cas du fer [142]–[144] ou d'alliage fer-chrome [145], [146] immergés dans une solution d'acide sulfurique (H₂SO₄). Elle est attribuée à la relaxation d'une espèce adsorbée intermédiaire FeOH_{ads}, produite lors de la dissolution active du fer.

Les deux principaux mécanismes décrivant la dissolution du Fe sont le mécanisme dit catalytique et le mécanisme à deux étapes de transfert de charge consécutives (mécanisme non catalytique) [147]. Il faut cependant souligner que ces mécanismes ont été proposés pour des valeurs de pH inférieures à celle de notre milieu d'étude. Les deux mécanismes s'articulent sur une étape initiale d'hydrolyse supposée être à l'équilibre :

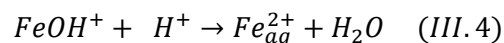


Ils divergent toutefois par la nature des étapes de dissolution, conduisant aux espèces divalentes solubles. Selon le mécanisme catalytique, le fer est dissous ensuite suivant la réaction III.2 :

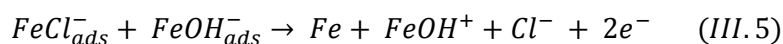


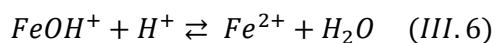
Cependant, une étape élémentaire impliquant le transfert simultané de plus d'un électron par Fe est considérée comme hautement improbable [148], ce qui fait que ce mécanisme fait l'objet de critiques récurrentes [147].

Selon le mécanisme non catalytique, (FeOH)_{ads} de la réaction III.1 est ensuite oxydée en FeOH⁺, lequel réagit avec un proton pour former un ion ferreux (Fe²⁺) :

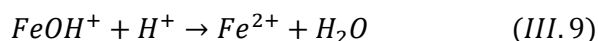
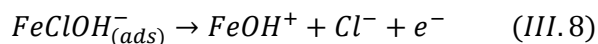


En présence d'ions chlorure, il existe une adsorption compétitive entre les ions chlorure et hydroxyle [149]. Selon le mécanisme catalytique, la dissolution du fer est décrite par la réaction III.5 [86], [149]:





Selon d'autres auteurs, Cl^- et OH^- joueraient un rôle symétrique en formant $(FeClOH)^-$ comme intermédiaire adsorbé dans un mécanisme non catalytique [150]:



Une ou plusieurs boucles inductives et/ou capacitives ont ensuite été observées sur de très nombreux systèmes métal-électrolyte dans des conditions de dissolution-passivation ou de dépôt cathodique dès que le domaine de fréquence s'étend vers les très basses fréquences. Ce caractère inductif de l'impédance fait encore l'objet de très nombreuses réflexions [151].

En présence d'une boucle inductive, l'estimation à partir de R_p de la vitesse de corrosion peut conduire à une surestimation de celle-ci [152]. Il est alors plus correct d'estimer cette vitesse de corrosion à partir de la valeur de R_t , correspondant à la mesure de la cinétique de transfert de charge que l'on peut estimer à partir de l'intersection de la boucle capacitive avec l'axe des réels du diagramme d'impédance. Nous déterminons alors, une valeur de R_t égale à environ $2500 \Omega \cdot cm^2$. Soit une vitesse de corrosion trois fois supérieure à celle obtenue sur un disque seul, ce qui témoigne d'une augmentation de la cinétique de corrosion du disque lorsque celui-ci est en contact avec le patin.

De plus, l'utilisation de la relation II.17, nous fournit une valeur de capacité de couche interfaciale égale à $880 \mu F/cm^2$ pour l'échantillon de disque seul et une valeur de $490 \mu F/cm^2$ pour l'échantillon de disque en contact avec un patin. A noter que cette dernière valeur de capacité est calculée pour une surface active de $10 cm^2$, soit la totalité de la surface du disque. Si l'on considère que la surface active, en présence du patin, ne correspond qu'à la surface non recouverte par ce dernier, alors la valeur de la capacité interfaciale sera égale à $630 \mu F/cm^2$ (R_t étant égale à environ $2000 \Omega \cdot cm^2$ dans ce cas-ci). Ces valeurs ne correspondent donc pas à une valeur de capacité de double couche d'une électrode non rugueuse (en générale 10 à 30 fois plus petite [153], [154]). Une explication pourrait résider dans la contribution capacitive de la double couche à laquelle s'ajoutent les capacités faradiques de certains composés, conducteurs électroniques et ioniques, présents dans les produits de corrosion du disque.

En plus de la mesure de spectroscopie d'impédance électrochimique, des mesures de voltampérométrie ont été effectuées sur un intervalle de $[-0,03 mV ; +0,8 mV]$ par rapport à E_{corr} , avec une vitesse de balayage de $0,2 mV/s$ afin d'obtenir une courbe quasi-stationnaire. La détermination de

la densité de courant de corrosion (J_{corr}) nous renseignera également sur l'influence de la présence du patin sur la cinétique de corrosion du disque.

La détermination du courant de corrosion à partir des courbes courant-tension cathodiques ayant été plus délicate, seules les courbes courant-tension anodiques d'un échantillon de disque B2 seul et d'un échantillon de disque B2 en contact avec un patin NAO 1 sont présentées sur la Figure 3.3, en coordonnées semi-logarithmiques.

La présence du patin provoque un notable déplacement positif de la composante cathodique. On observe également que les branches anodiques de ces deux courbes se superposent quasiment au-delà d'un potentiel égal à environ -680 mV/ECS tandis que le déplacement de la branche cathodique se traduit par un écart d'environ 50 mV entre le potentiel de corrosion de l'échantillon de disque (-760 mV/ECS) et celui du disque en contact avec le patin (-713 mV/ECS), ce qui est en bonne concordance avec les valeurs obtenues lors du suivi de potentiel de circuit ouvert, -758 mV/ECS pour le disque seul, -713 mV/ECS pour le disque + patin et ce malgré la faible polarisation cathodique appliquée à l'échantillon avant le début du balayage anodique. Les potentiels de corrosion étant sensibles à l'état de surface des échantillons et pouvant varier d'une manière significative d'une manipulation à une autre, nous avons répété ces mesures de voltampérométrie six fois. De manière analogue aux résultats de suivi de E_{corr} , nous avons systématiquement observé l'écart de 50 mV entre le E_{corr} du disque seul et celui du disque en contact avec le patin.

La courbe de polarisation du disque seul montre un comportement Tafelien sur presque trois décades de densité de courant, ce qui justifie la détermination de J_{corr} par extrapolation de Tafel [155]. En traçant la droite de Tafel à $E = E_{corr} + 50$ mV, nous avons déterminé une valeur de J_{corr} d'environ 2.10^{-3} mA/cm² pour l'échantillon de disque seul. En effectuant la même opération sur la courbe de polarisation du disque en contact avec le patin, nous avons trouvé une valeur d'environ $2,5.10^{-2}$ mA/cm², soit une valeur dix fois supérieures à celle observée sur l'échantillon de disque seul.

Il est à noter que la détermination du courant de corrosion, à partir des courbes de polarisation anodiques du couple disque B2 et patin NAO 1, s'est avérée plus délicate que pour les disques B2 seuls. En effet le domaine de potentiel où il est possible d'effectuer une extrapolation de Tafel est plus restreint (une décade de densité de courant).

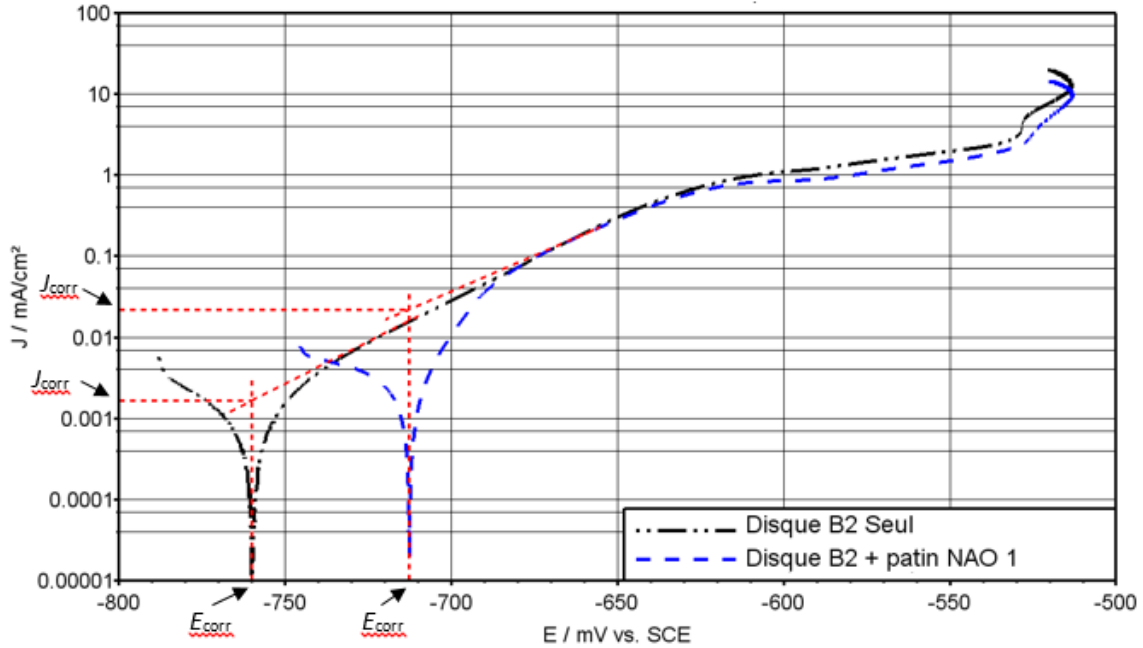


Figure 3.3 : Courbes courant-tension d'un échantillon de disque B2 seul et d'un échantillon de disque B2 en contact avec un patin NAO 1.

La partie linéaire de la courbe de polarisation du disque B2 seul nous permet de déterminer une valeur de pente de Tafel anodique b_a égale à environ 49 mV/decade. Dans le cas du disque B2 + patin NAO 1, la partie linéaire de la courbe nous fournit une pente de Tafel anodique b_a d'environ 57 mV/decade. Pour commenter ces valeurs nous ne disposons pas de publications récentes et pertinentes sur la cinétique anodique de l'interface Fe-NaCl. Des articles plus anciens font état de pentes de Tafel dans l'intervalle 32-54 mV.decade⁻¹ dans une solution NaCl 2M et 37-61 mV/decade dans une solution NaCl 0,2M [156] pour différentes valeurs de pH, 40 mV.decade⁻¹ lors de polarisation rapide et 80 mV/decade lors de polarisation lente dans un solution de KCl 1N désaérée [157].

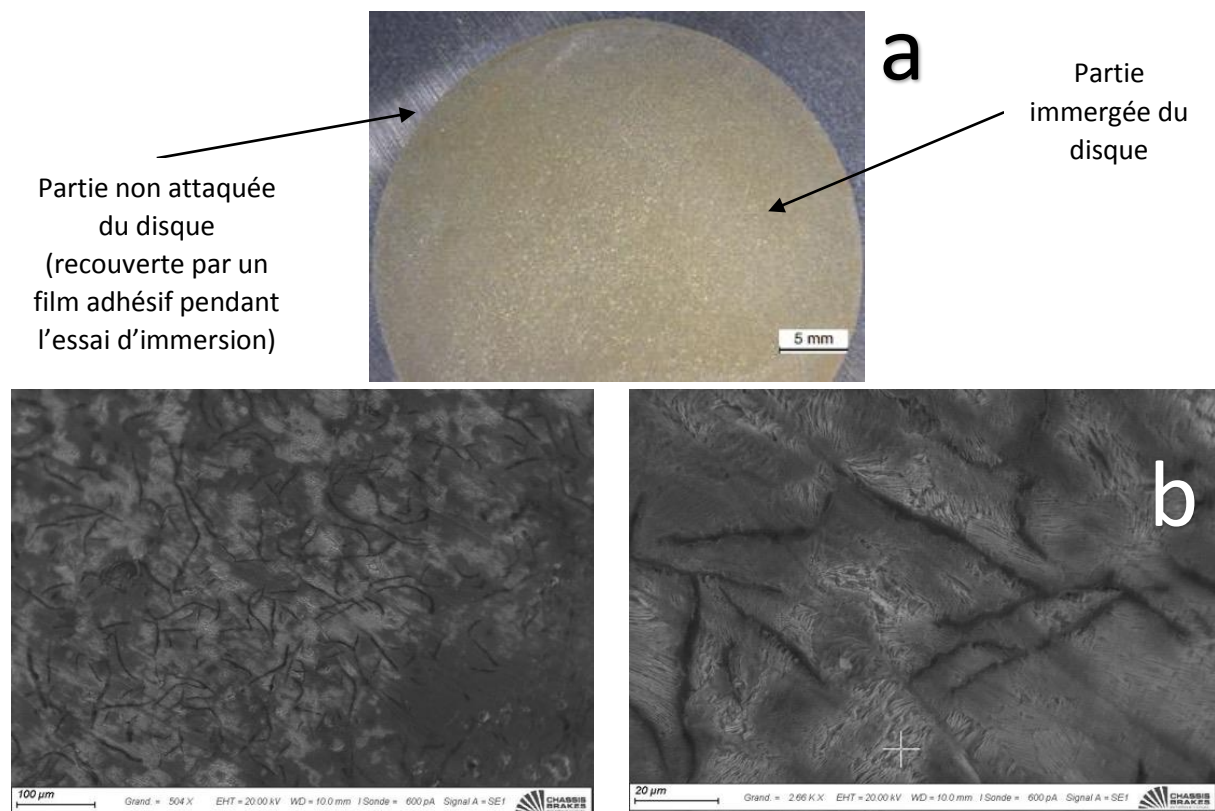
Par ailleurs, les conditions expérimentales (composition du milieu, mode de polarisation...) et le cadre conceptuel des interprétations ne permettent pas d'en tirer des conclusions applicables à notre système. L'augmentation de la pente de Tafel pour le disque B2 + Patin NAO 1 peut être due à la modification des paramètres électrochimiques sous le patin.

Ces résultats confirment que la présence d'un patin NAO 1 sur le disque B2 provoque une augmentation de la réactivité du disque comme précédemment indiqué par les mesures d'impédance. Cette influence du patin sur le disque peut être également confirmée en comparant des produits de corrosion obtenus sans et avec patin, ce que nous allons détailler dans la partie suivante.

2.1.3. Analyse des produits de corrosion

La Figure 3.4 illustre les observations réalisées à la loupe binoculaire sur un échantillon de disque B2 seul après la mesure de voltampérométrie en balayage anodique pour une charge d'échange d'environ

29 C/cm². Celle-ci montre que l'attaque se concentre essentiellement sur le fer de la matrice perlitique, plus précisément sur le fer de la ferrite, la cémentite pouvant jouer le rôle de cathode [90]–[92]. Le graphite pourrait également jouer le rôle de cathode dans la corrosion du disque [93], [94]. Ce dernier forme une couche superficielle contenant également les éventuels produits de corrosion qui donne une couleur grise à la partie attaquée du disque [83], [85]. Des observations au MEB (Figure 3.4 - b) ont été également effectuées sur la partie attaquée du disque. Celles-ci confirment les premières conclusions, c'est-à-dire que les lamelles de graphite n'ont pas été attaquées, contrairement à la matrice perlitique.



A titre de comparaison, la Figure 3.5 montre une observation à la loupe binoculaire effectuée sur la partie du disque B2 en contact avec le patin NAO 1 après les mesures d'impédance et de voltampérométrie (en balayage anodique). Il est possible alors de distinguer plusieurs zones sur la surface attaquée du disque, de couleurs et de formes différentes. La photo du patin montre également des zones dont les formes correspondent par symétrie à celles observées sur le disque.

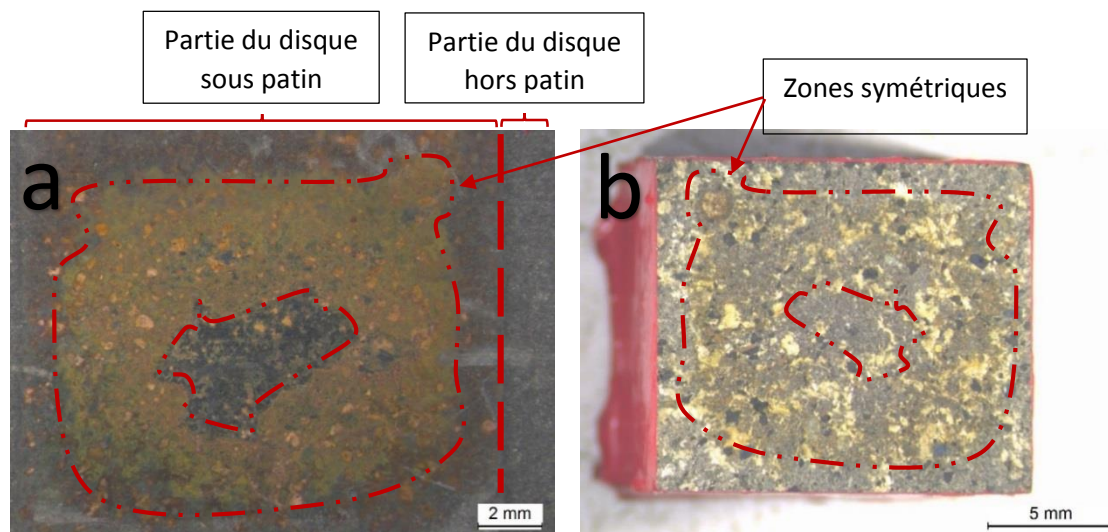


Figure 3.5 : a - observation à la binoculaire de l'empreinte laissée par le patin NAO 1 sur le disque B2 - b - observation binoculaire de la surface du patin NAO 1 en contact avec le disque B2.

Les observations au MEB couplées aux analyses EDS effectuées sur ces différentes zones permettent de mettre en évidence la présence de produits de corrosion de formes et de compositions différentes (voir Annexe I). Parmi ceux-ci, nous pouvons observer des particules dont le diamètre avoisine les 3 μm , déposées à la surface du disque recouverte par le patin lors de la mesure électrochimique (Figure 3.6 - a). Le résultat de l'analyse EDS de ces particules (Figure 3.6 - b) a permis de mettre en évidence la présence de Cu. Des composés oxydés du fer ont également été mis en évidence. Ces composés recouvrent pratiquement les deux tiers de la surface du disque qui était sous le patin.

En conclusion, ces observations à la loupe binoculaire et au MEB, ainsi que les résultats des différentes mesures électrochimiques, mettent en évidence une réactivité accrue du disque B2 en présence du patin NAO 1. Nous attribuons cette réactivité à la composition du patin et à la couche mince d'électrolyte à l'interface patin-disque. La combinaison de ces deux facteurs jouerait un rôle essentiel dans l'apparition du phénomène de stiction. Il est donc intéressant dans un premier temps de vérifier le rôle du premier facteur (composition du patin) en variant le couple disque-patin lors des mesures électrochimiques.

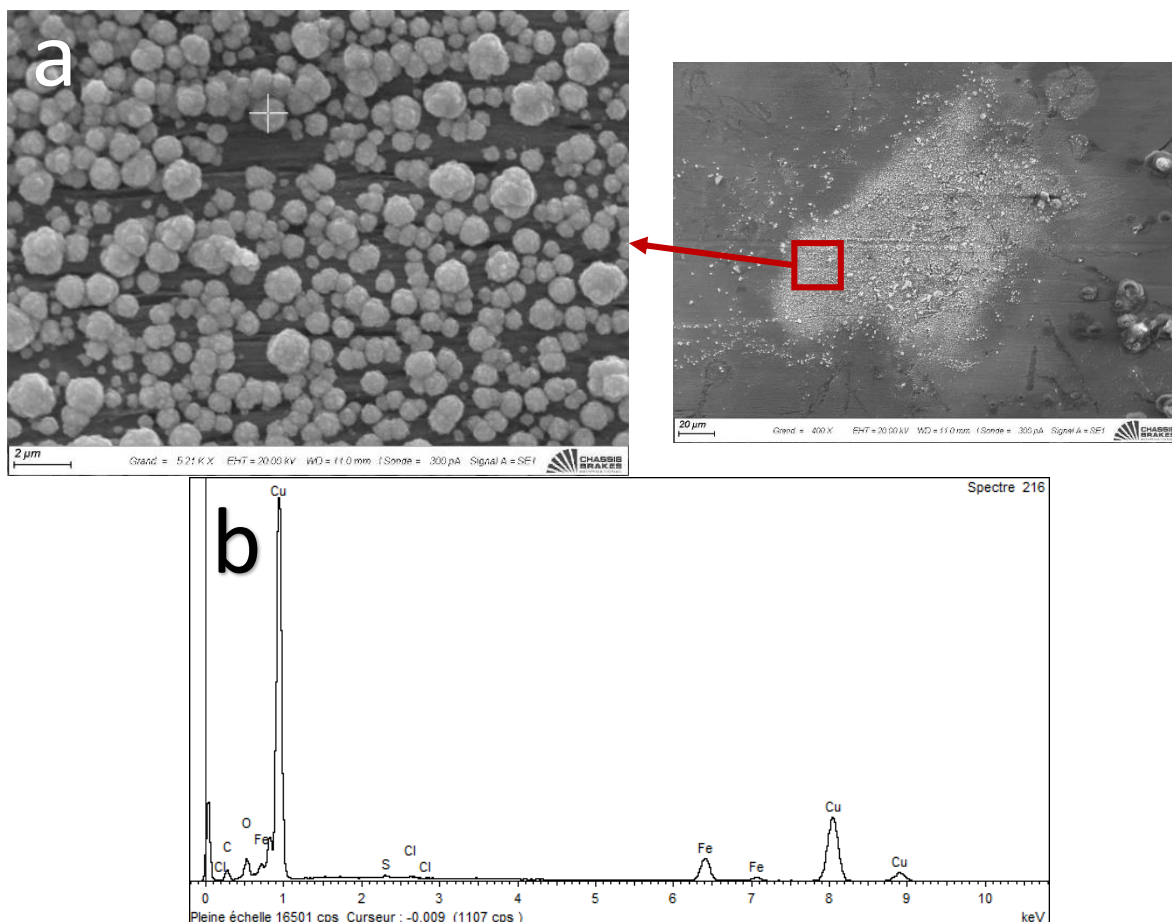


Figure 3.6 : a - observations au MEB de particules de cuivre - b - Analyse EDS des particules de cuivre observées au MEB.

3. Influence de la composition du patin sur la réponse électrochimique du disque

Dans cette partie nous allons caractériser la réponse électrochimique de plusieurs couples disque-patin en variant la composition du disque et du patin, ceci afin de mesurer l'influence de la présence de ces patins sur le potentiel de corrosion (E_{corr}) des disques, sur leurs résistances de polarisation (R_p) ou de transfert de charge (R_t) et sur leurs densités de courant de corrosion (J_{corr}). La caractérisation électrochimique des disques seuls a été réalisée dans une première étape, puis une étude similaire avec ces mêmes disques en contact avec des patins a été effectuée.

3.1. Influence de la composition du patin sur E_{corr}

Les listes des disques et des patins caractérisés sont données dans le Tableau II.4 du Chapitre II. Pour chaque référence de disque, le suivi de E_{corr} a été répété six fois. Chaque mesure a été effectuée sur un échantillon correspondant à une portion différente découpée dans un même disque. Les moyennes des valeurs de potentiel de corrosion de toutes les références caractérisées, sont présentées sur la

Figure 3.7. En plus des valeurs moyennes de E_{corr} , la Figure 3.7 présente les extrema des valeurs mesurées. Ils décrivent ainsi la dispersion des valeurs de E_{corr} obtenues.

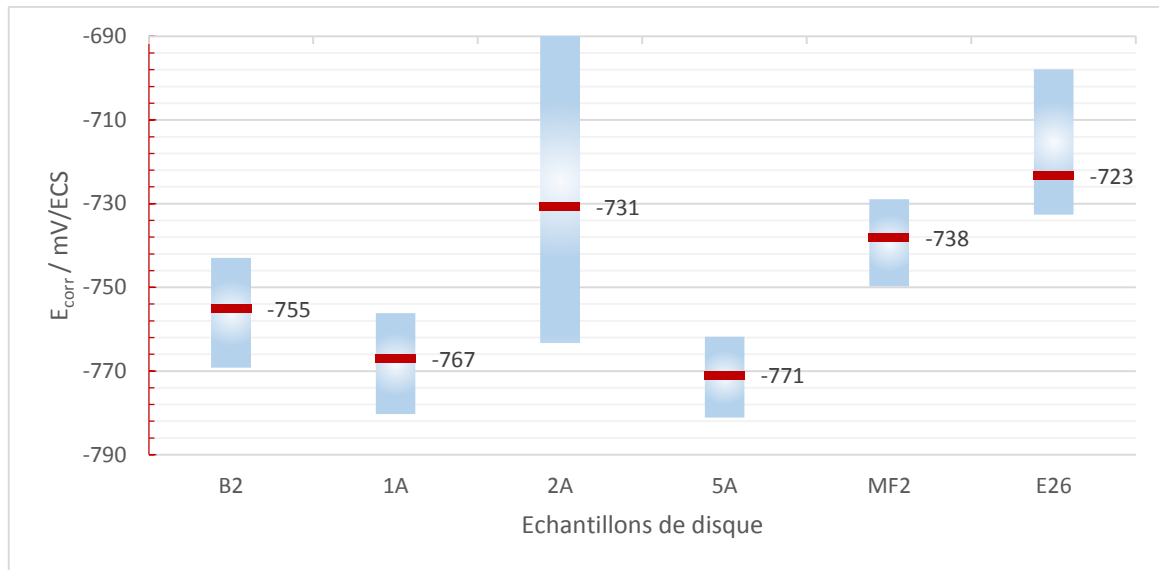


Figure 3.7 : Valeurs moyennes des potentiels de corrosion des disques et leurs dispersions.

Comme présenté dans le Tableau II.1, pendant leur utilisation sur véhicule, les disques B2, 5A et MF2 ont tous subi une stiction. Les moyennes des E_{corr} mesurées sur ces disques sont respectivement de -755, -771 et -738 mV/ECS. Il y a donc une différence d'environ 20 à 40 mV entre les valeurs de E_{corr} de ces disques, ce qui ne permet pas de dire que les disques ayant subi de la stiction possèdent un E_{corr} identique. Au niveau des variations des E_{corr} mesurés, celles-ci sont de 26, 19, et 21 mV pour les références B2, 5A et MF2 respectivement, ce qui peut témoigner d'une hétérogénéité au niveau de la composition de la fonte de ces disques.

Les disques 1A, 2A et E26, n'ayant pas subi une stiction, présentent des moyennes de potentiel de corrosion de -767, -731 et -723 mV/ECS. Ce sont donc des valeurs moyennes de E_{corr} identiques à celles des disques ayant subi une stiction, à l'exception du disque E26 qui présente la valeur moyenne de E_{corr} la plus anodique.

A partir de l'analyse des valeurs moyennes de E_{corr} obtenus sur les disques ayant subi une stiction et sur les disques ne l'ayant pas subi, il est donc difficile, voire impossible, de relier le potentiel de corrosion du disque seul à l'apparition du phénomène de stiction.

Ce résultat montre, en plus du résultat mettant en évidence l'influence du patin NAO 1 sur E_{corr} du disque B2 présenté en début de ce chapitre, l'intérêt d'effectuer le suivi de E_{corr} de ces différentes références de disque en les couplant aux références des patins présentés dans le Tableau II.3. Dans ce même tableau, sont présentées les différentes combinaisons de couples disque-patin caractérisés.

Pour rappel, les références NAO 1 Bis et NAO 1 Ter (patins de type NAO) sont des améliorations consécutives de la référence NAO 1 effectuées par le fournisseur de patin, en vue de prévenir l'apparition du phénomène de stiction. Ces trois références de patins ont été commercialisées couplées au disque B2. En fonction de l'amélioration de la formulation, ces couples ont subi une stiction de diverses sévérités et à différentes fréquences d'apparition. Nous avons donc caractérisé le disque B2 en contact avec ces trois patins. De plus, nous avons caractérisé ce disque en contact avec un patin en céramique, inerte chimiquement.

Dans le cadre du patin LS 1 qui est un patin de type LS, celui-ci avait subi une stiction lors de son utilisation sur véhicule commercial avec le disque 5A. C'est la raison pour laquelle nous avons caractérisé ce disque 5A en contact avec le patin LS 1. Le dernier disque ayant subi une stiction, le MF2, a été caractérisé avec le patin LS 3 (de type LS). Pour son utilisation sur véhicule, ce disque était couplé avec un autre patin (non caractérisé ici) et le choix de le caractériser en contact avec le patin LS 3 s'est fait d'une manière arbitraire. Enfin, le reste des couples ont également été choisis de manière arbitraire, dans le but d'observer l'influence de la présence du patin sur la réponse électrochimique du disque.

Comme pour les mesures sur disque seul, nous avons réalisé six mesures de suivi de potentiel sur chaque couple de disque-patin. Les valeurs moyennes de potentiel de corrosion mesurées sur ces couples et leurs dispersions, sont rapportées sur la Figure 3.8.

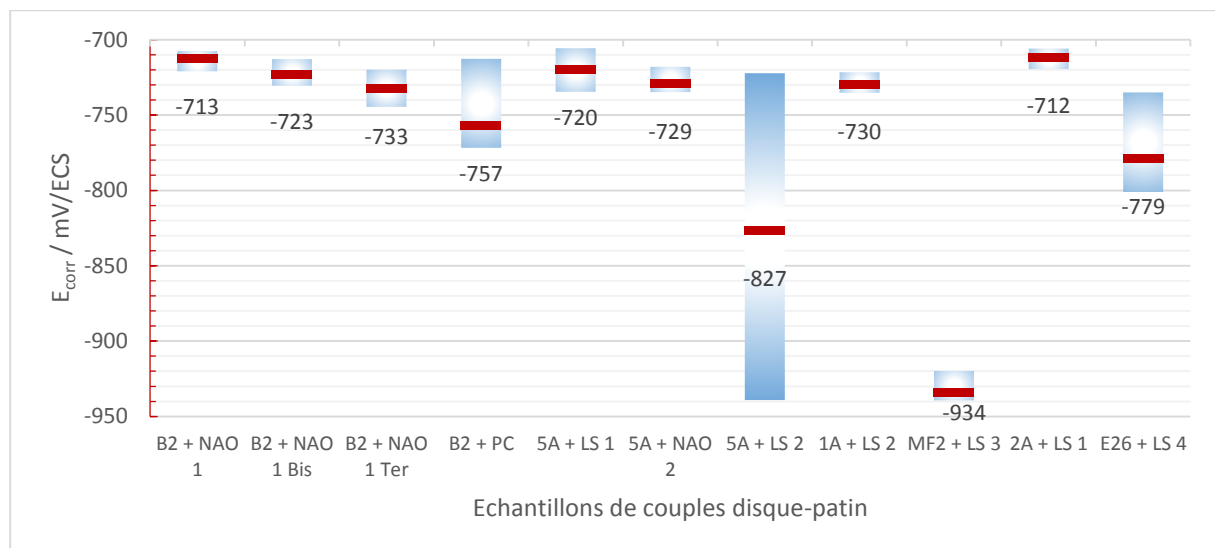


Figure 3.8 : Valeurs moyennes des potentiels de corrosion des couples disque-patin et leurs dispersions.

D'une manière générale et à l'exception du disque B2 en contact avec le patin en céramique, la valeur de E_{corr} des disques en contact avec les patins, qu'ils soient de type NAO ou LS, est différente de celle des disques seuls. Toutefois, nous observons que le potentiel de corrosion des disques mis en contact

avec les patins peut évoluer vers des valeurs plus cathodiques, c'est le cas des disques 5A, MF2 et E26 (-771, -738 et -723 mV/ECS) en contact avec les patins LS 1, LS 3 et LS 4 (-827, -934 et -779 mV/ECS) respectivement, ou plus anodiques, ce qui est le cas de tous les autres couples disque-patin. En conclusion, nous pouvons dire que la composition des patins commerciaux possède une influence sur le E_{corr} qui dépend du type de disque associé.

Par ailleurs, il est à noter que les valeurs moyennes de E_{corr} des couples ayant subi une stiction sur véhicules (B2 + NAO 1 et ses améliorations et 5A + LS 1), sont plus anodiques que celles de leurs disques seuls. Dans les premiers cas, les E_{corr} du disque B2 en contact avec les patins NAO 1, NAO 1 Bis et NAO 1 Ter, sont égaux à -713, -723 et -733 mV/ECS respectivement, ce qui correspond à un déplacement de E_{corr} du disque B2 seul (-755 mV/ECS) d'environ +40, +30 et +20 mV. Dans le cas du couple 5A + LS 1, la valeur de E_{corr} du disque seul (-771 mV/ECS) est déplacé d'environ +50 mV (-720 mV/ECS).

De plus, concernant les couples B2 + NAO 1, NAO 1 Bis et NAO 1 Ter, nous observons que plus la formulation du patin est améliorée vis-à-vis du problème de stiction, plus la valeur de E_{corr} du couple est proche de celle du disque B2 seul. Cela illustre l'effet de la composition du patin sur la réponse électrochimique du disque et la relation qu'il y a entre celle-ci et le phénomène de stiction. De façon analogue, lorsque le patin en céramique (inerte chimiquement) est couplé au disque B2, nous mesurons un potentiel moyen de corrosion (-757 mV/ECS) identique à celui d'un disque B2 seul (-755 mV/ECS).

Un écart d'environ 50 mV entre la valeur de E_{corr} du disque seul et de son couple est donc observé sur les couples ayant subi une stiction lors de leur utilisation sur des véhicules commercialisés. Un tel écart entre la valeur de E_{corr} du disque seul et de son couple avec un patin, peut être également observé sur les couples 1A + LS 1 et 2A + LS 1. La Figure 3.9 montre le suivi des potentiels de corrosion du couple 1A + LS 1. Pour certains échantillons, l'influence du patin provoque d'abord une évolution du potentiel de corrosion vers des valeurs plus cathodiques pendant environ 2 heures, avant d'être déplacé à son tour vers des valeurs plus anodiques. Au terme de 2 heures 30 minutes d'immersion, la valeur moyenne des E_{corr} mesurés est égale à -712 mV/ECS.

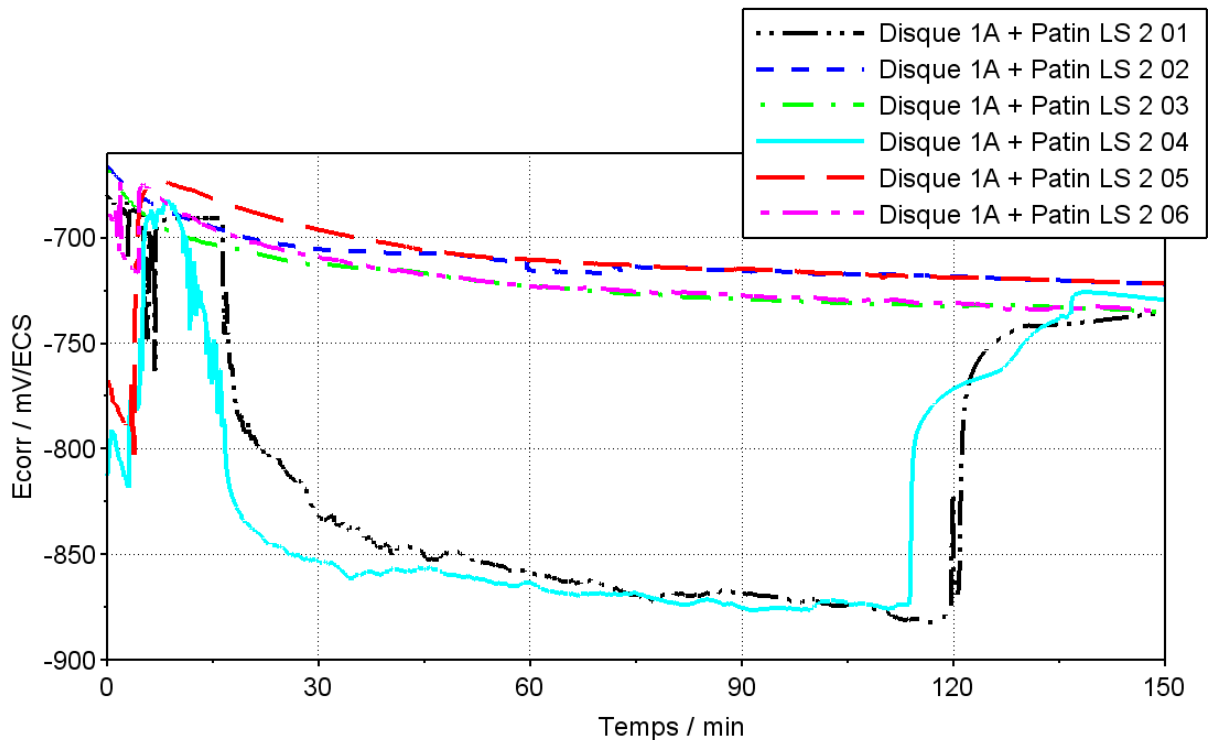


Figure 3.9 : Suivi du potentiel de corrosion des échantillons de disque 1A + patin LS 1.

Concernant le disque 2A en contact avec le patin LS 1, la valeur moyenne de E_{corr} de ce disque est légèrement déplacée de -731 mV à -712 mV/ECS. Les valeurs de E_{corr} du disque 2A présentent, par ailleurs, une grande étendue (la valeur maximale mesurée étant de -776 mV et la valeur minimale étant égale à -700 mV). Cela implique que dans certains cas, l'écart entre le potentiel de corrosion du disque 2A seul et celui du disque 2A couplé au patin LS 1 est égal à environ 60 mV.

En conclusion, les résultats montrent que ces couples 1A + LS 1 et 2A + LS 1 pourraient être de bons candidats pour étudier l'apparition du phénomène de stiction. Nous voyons là un premier critère de sélection se dégager qu'il va s'agir de valider à travers l'étude de la cinétique de corrosion des disques seuls et des disques couplés aux patins.

Nous avons donc étudié l'influence de la composition des patins sur la réponse électrochimique des disques, cette fois-ci en s'intéressant à la cinétique de corrosion de nos échantillons de disques seuls et de disques couplés aux patins. Pour ce faire, nous avons effectué des mesures d'impédance électrochimique afin d'obtenir les valeurs de résistance de polarisation (R_p) de nos échantillons, suivi des mesures de voltampérométrie pour obtenir les valeurs de densité de courant de corrosion (J_{corr}) de ces mêmes échantillons.

3.2. Influence de la composition du patin sur R_p et R_t

Les mesures d'impédance électrochimique ont été effectuées sur les échantillons de disques seuls et les disques en contact avec les patins après qu'un état quasi-stationnaire a été atteint, c'est-à-dire après une mesure de suivi du potentiel de corrosion pendant 2 heures 30. Les paramètres utilisés sont les mêmes que ceux présentés dans le Chapitre II.

La Figure 3.10 donne les valeurs moyennes de R_p obtenues sur les échantillons de disque seuls par extrapolation du diagramme d'impédance dans le domaine des basses fréquences, ainsi que leurs dispersions. Il ressort de cette Figure 3.10 que les disques ayant subi une stiction (B2, 5A et MF2), possèdent des valeurs moyennes de R_p identiques d'environ 7500 $\Omega.cm^2$. Celles-ci sont plus élevées comparées aux valeurs moyennes de R_p des autres disques.

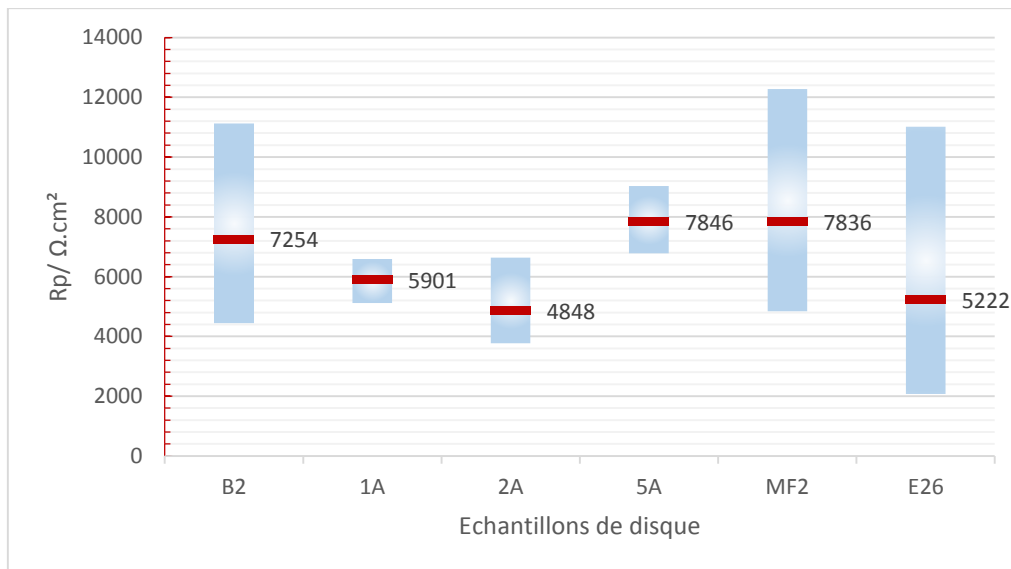


Figure 3.10 : Valeurs moyennes des résistances de polarisation des disques et leurs dispersions.

Nous avons montré précédemment que la pose du patin NAO 1 sur le disque B2 modifie sa réponse en impédance électrochimique (Figure 3.2). Cela a pu être observé grâce à l'apparition d'un début de boucle inductive dans le domaine des basses fréquences du diagramme d'impédance du disque B2 en contact avec le patin NAO 1 et également dans la diminution de la largeur de la boucle capacitive ; celle-ci est passée d'environ 7000 $\Omega.cm^2$ pour le disque seul à environ 3000 $\Omega.cm^2$ pour le disque en contact avec le patin. Cette boucle inductive n'a d'ailleurs été observée sur aucun autre système, à l'exception du couple disque + patin B2 + NAO 1 Bis.

La Figure 3.11 présente les valeurs moyennes de R_p des échantillons de disques en contact avec les patins présentés dans le Tableau II.3. De manière analogue au résultat obtenu lors du suivi des E_{corr} , la présence du patin affecte la valeur de R_p du disque. R_p de ces couples diminue, à l'exception des couples B2 + PC et E26 + LS 4, où l'on passe de valeurs d'environ 7000 et 5000 $\Omega.cm^2$ respectivement

pour les disques B2 et E26 seuls à des valeurs de R_p d'environ 9000 et 6500 $\Omega.cm^2$. La présence des patins a donc pour effet, dans la majorité des cas, d'accélérer la corrosion des disques.

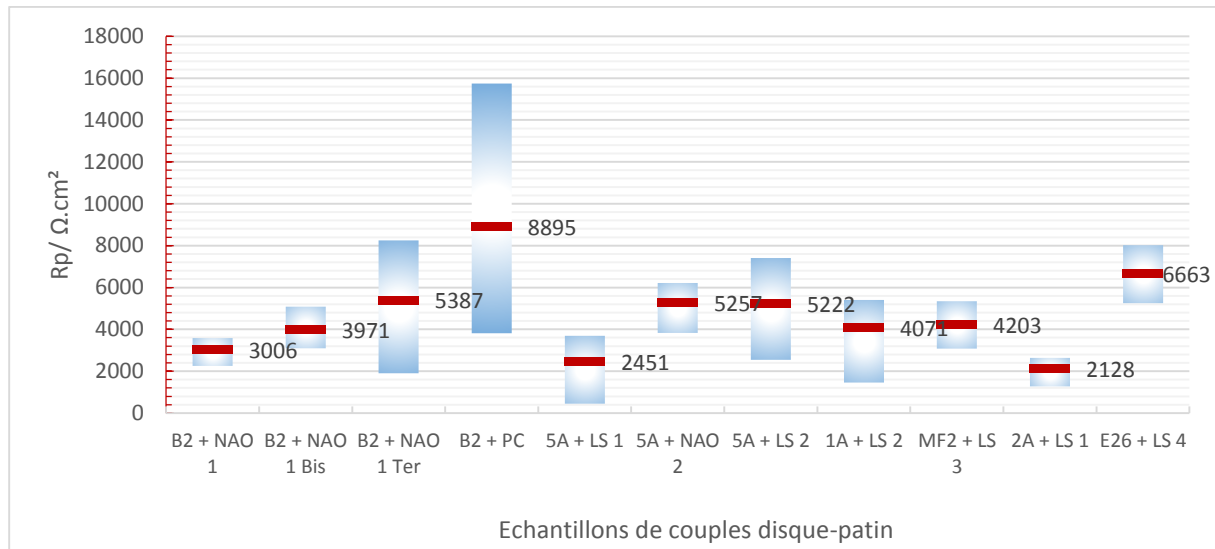


Figure 3.11 : Valeurs moyennes des résistances de polarisation des couples disque-patin et leurs dispersions.

La valeur de R_p du couple B2 + PC est donnée en considérant la totalité de la surface du disque comme étant active (c'est-à-dire 10 cm^2). Dans le cas où l'on considère uniquement la partie du disque non recouverte par le patin comme étant active, la valeur de R_p serait alors égale à environ 7000 $\Omega.cm^2$. Un choix qui peut être justifié par les observations effectuées après les mesures de voltampérométrie (Figure 3.12) où l'on voit que la surface du disque sous le patin présente le même aspect que la surface du disque non immergée, ce qui traduit le fait qu'elle n'a subi quasiment aucune corrosion.

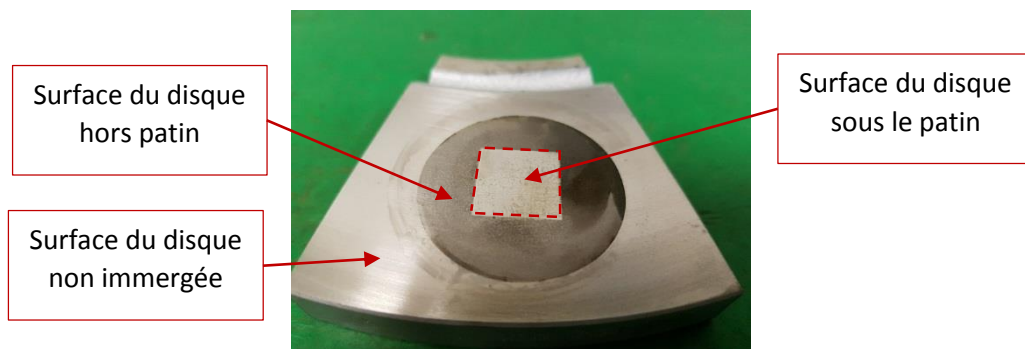


Figure 3.12 : Photographie d'un échantillon de disque B2 en contact avec un patin en céramique après mesures électrochimique (suivi de E_{corr} , impédance et voltampérométrie en balayage anodique).

La couche mince d'électrolyte produite par la pose du patin en céramique n'accélère donc pas la corrosion du disque. Toutefois, bien qu'inerte chimiquement, le patin en céramique en contact avec le disque confine cependant une couche mince d'électrolyte à l'interface patin-disque et nous observons une accélération de la cinétique de corrosion sur des temps d'immersion plus longs

(Chapitre IV, §3) comme déjà observé sur des systèmes présentant une corrosion par aération différentielle [147].

Notons que les couples ayant subi une stiction sur véhicules commercialisés, c'est-à-dire les couples B2 + NAO 1 et 5A + LS 1, présentent les valeurs moyennes de R_p parmi les plus faibles, environ 3000 et 2500 $\Omega.cm^2$ respectivement. En tenant compte des dispersions, certaines valeurs de R_p de ces deux couples sont environ 2 à 5 fois plus faibles que pour les disques B2 et 5A seuls. Ces diminutions traduisent une accélération de la corrosion de ces disques plus importante, comparées aux autres couples, par exemple le 5A + NAO 2 (environ 5000 $\Omega.cm^2$) et le 1A + LS 1 (environ 4000 $\Omega.cm^2$). De ce fait, les patins provoquant une stiction (NAO 1 et LS 1) ont pour effet d'accroître la réactivité du disque, en plus de faire évoluer le potentiel du disque vers des valeurs plus anodiques (Figure 3.8). Cette influence sur la réactivité du disque pourrait être expliquée par la composition de ces patins.

Toujours dans ce sens, les couples disque B2 associé aux patins NAO 1 Bis et NAO 1 Ter présentent des valeurs moyennes de R_p égales à environ 4000 $\Omega.cm^2$ et 5500 $\Omega.cm^2$ respectivement. Comme déjà évoqué précédemment, ces deux formulations sont des améliorations successives du patin NAO 1 effectuées par le fournisseur de patins, en vue de remédier au problème de stiction rencontré sur le couple B2 + NAO 1. A la comparaison de ces valeurs de R_p , il est évident que plus la formulation du patin est performante en termes d'immunité à la stiction, plus la valeur moyenne de R_p augmente, se rapprochant de celle du disque B2 seul. De plus, comme le montre la Figure 3.13, l'amélioration de la composition du patin NAO 1 s'accompagne de l'effacement progressif de la boucle inductive observée pour le couple B2 + NAO 1 dont le domaine de fréquences peut alors se confondre avec celui de l'arc capacitif.

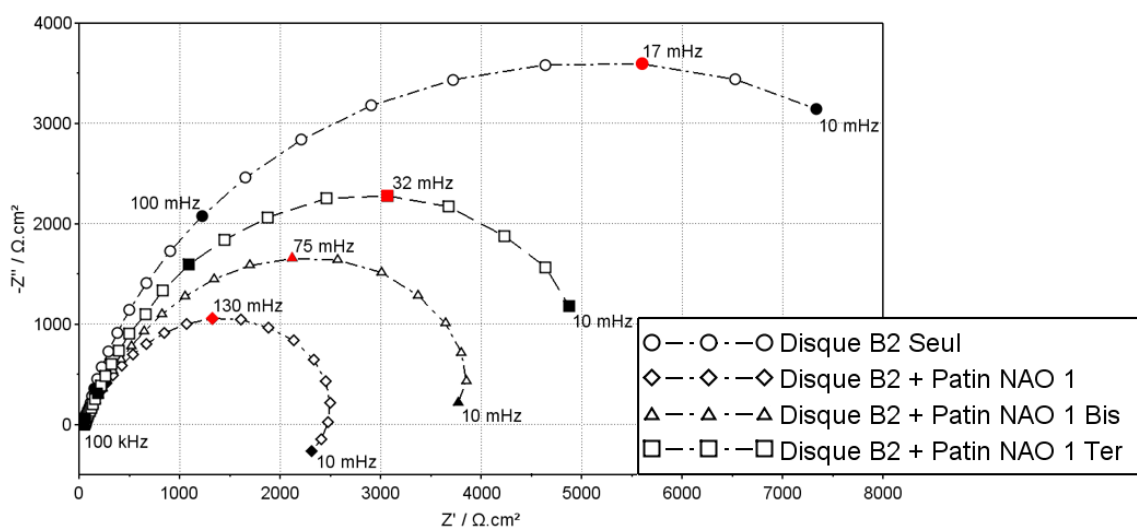


Figure 3.13 : Diagrammes d'impédance électrochimique des échantillons de disque B2 seul et couplés aux patins NAO 1, NAO 1 Bis, NAO 1 Ter.

Cette corrélation entre l'amélioration de la composition du patin et la réponse électrochimique du disque a déjà été observée sur ces couples lors du suivi de E_{corr} . Il apparaît donc que la composition du patin joue un rôle autant sur la valeur de E_{corr} du disque que sur sa cinétique de corrosion. De plus, ces observations vont dans le sens de l'hypothèse selon laquelle l'accroissement de la réactivité du disque, en présence du patin, serait un paramètre essentiel à l'apparition du phénomène de stiction.

Pour rappel, le potentiel de corrosion des couples 2A + LS 1 et LS 1 + 1A a suivi la même évolution que celui de couples ayant subi une stiction sur véhicules : une évolution vers des valeurs d'environ 50 mV plus anodiques. Nous avons alors émis l'hypothèse que ces deux couples pourraient subir une stiction. Cependant, d'après les valeurs de R_p , nous nous attendons davantage à observer une stiction après les mesures électrochimiques sur les couples B2 + NAO 1, 5A + LS 1 et 2A + LS 1 que sur le couple 1A + LS 1. En effet, en ce qui concerne le couple 2A + LS 1, nous observons une accélération de la corrosion, en couplant le patin LS 1 au disque 2A, R_p diminuant d'environ 5000 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ à 2000 $\Omega \cdot \text{cm}^2$. Concernant le couple disque 1A + patin LS 1, nous observons une diminution de R_p d'environ 6000 à environ 4000 $\Omega \cdot \text{cm}^2$. Cette diminution de R_p est donc plus faible que celle de R_p observée sur les couples ayant subi une stiction et sur le couple 2A + LS 1.

Ces mesures d'impédance montrent donc l'influence de la présence du patin sur la valeur de R_p du disque. Cette influence se traduit par une diminution systématique de R_p (à l'exception du couple E26 + LS 4), en particulier pour les couples B2 + NAO 1, 5A + LS 1 et 2A + LS 1. L'influence du patin sur la cinétique de corrosion du disque a été aussi caractérisée à l'aide de mesures de voltampérométrie, au terme desquelles la stiction des couples a été observée ou non.

3.3. Influence de la composition du patin sur J_{corr} - Vers un premier critère de sélection de couple disque-patin

Un premier résultat de voltampérométrie présenté dans la première partie de ce chapitre montre un déplacement du potentiel de corrosion du disque B2 vers des valeurs plus anodiques. De plus, la présence du patin NAO 1 a également augmenté la vitesse de corrosion du disque. Ces deux influences ont été également mises en évidence en étudiant la réponse électrochimique de disques seuls et de disques en contact avec le patin.

Dans ce qui suit, nous analysons les variations de J_{corr} obtenues par voltampérométrie effectuées sur les disques seul et sur les disques couplés à un patin, présentés dans le Tableau II.4, ensuite nous vérifions l'apparition ou non de stiction.

Suite aux mesures de suivi de potentiel et d'impédances électrochimiques effectuées sur les différents disques listés dans le Tableau II.1, la voltampérométrie a été effectuée par rapport à E_{corr} . Pour chaque type de disques ou de couple disque-patin, 3 balayages cathodiques et 3 balayages anodiques ont été effectués.

La Figure 3.14 présente les valeurs de J_{corr} des disques seuls. Les disques B2, 1A, 5A et MF2 présentent des valeurs moyennes de J_{corr} sensiblement identiques, proches de 2.10^{-3} mA/cm². Les disques 2A et E26, présentent des valeurs moyennes de J_{corr} égales à environ 4.10^{-3} et 5.10^{-3} mA/cm². Ces différences pourraient s'expliquer par les différences dans les compositions des fontes composant le disque et de leurs hétérogénéités.

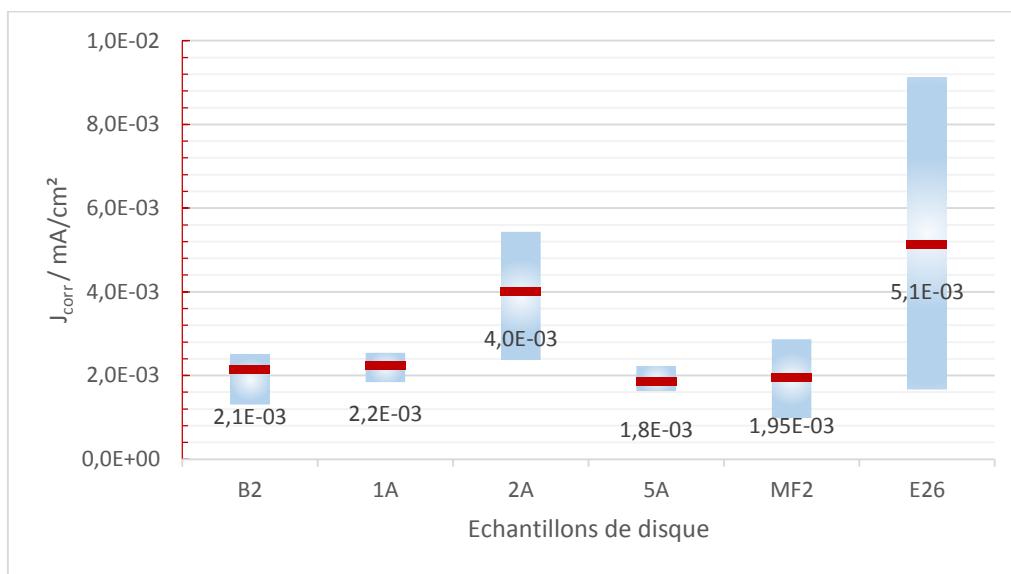


Figure 3.14 : Valeurs moyennes des densités de courant de corrosion des disques et leurs dispersions.

La Figure 3.15 présente les valeurs moyennes de J_{corr} des couples disque-patin ainsi que leurs valeurs minimales et maximales. On observe, par comparaison avec les valeurs moyennes de J_{corr} obtenues sur les échantillons de disque seul, que les valeurs moyennes de J_{corr} de ces couples sont toutes plus élevées.

Les valeurs de J_{corr} du disque B2 lorsqu'il est en contact avec les patins NAO 1, NAO 1 Bis et NAO 1 Ter sont respectivement égales à 10^{-2} , $4,6.10^{-3}$ et $3,2.10^{-3}$ mA/cm², ce qui veut dire que plus la formulation est améliorée, dans le but de prévenir la stiction, plus la vitesse de corrosion du disque couplé au patin diminue, se rapprochant de celle du disque B2 seul, ce qui est en accord avec les conclusions des mesures d'impédance effectuées sur ces couples disque-patin.

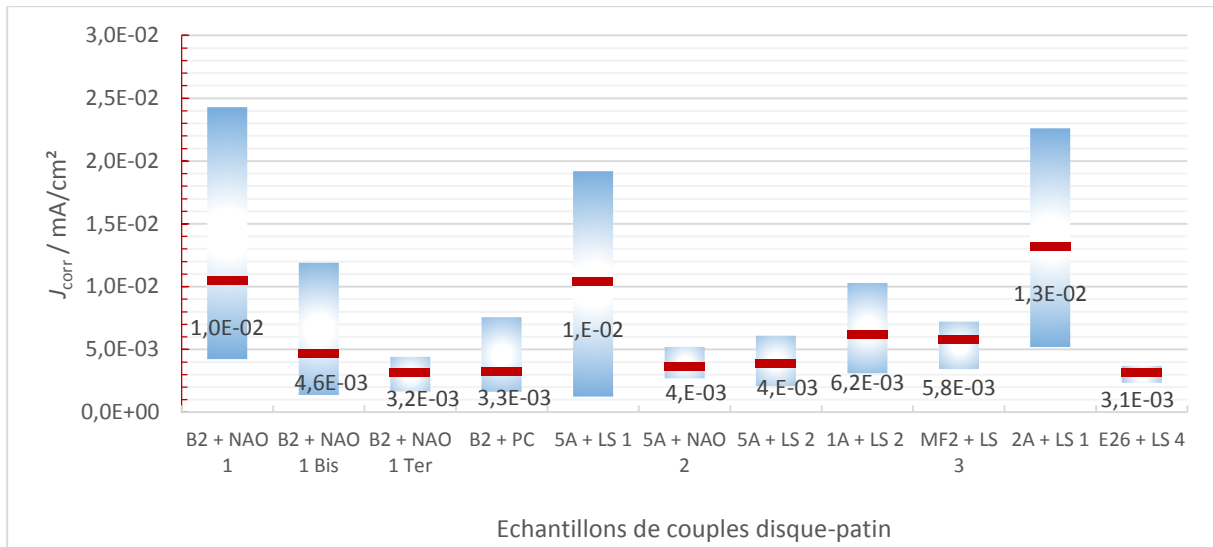


Figure 3.15 : Valeurs moyennes des densités de courant de corrosion des couples disque-patin et leurs dispersions.

Comme pour le couple B2 + NAO 1, nous observons une faible influence de la présence du patin en céramique sur la cinétique électrochimique du disque B2. En effet, la valeur moyenne obtenue pour ce couple est de $3,3 \cdot 10^{-3}$ mA/cm², ce qui confirme là aussi que la composition du patin a une influence significative sur la vitesse de corrosion du disque.

Sur les quatre couples considérés dans les paragraphes précédents, le couple disque B2 + patin NAO 1, ayant subi une stiction sur véhicule, présente une valeur moyenne de J_{corr} (10^{-2} mA/cm²) élevée comparée à celles des autres couples. Ce couple présente également la valeur maximale de J_{corr} la plus élevée ($2 \cdot 10^{-2}$ mA/cm²). Cette valeur moyenne de J_{corr} est égale à cinq fois la valeur moyenne de J_{corr} d'un disque B2 seul et la valeur maximale de J_{corr} de ce couple est égale à dix fois la valeur moyenne de J_{corr} du disque seul. De telles valeurs moyennes et maximales de J_{corr} ont également été mesurées sur le couple 5A + LS 1, ayant également subi une stiction et le couple 2A + LS 1 pour lesquelles nous avons trouvé des valeurs moyennes de J_{corr} égales à 10^{-2} et $1,3 \cdot 10^{-2}$ respectivement. Ce résultat prouve une fois encore, en accord les résultats des mesures d'impédance, que les patins NAO 1 et LS 1 augmentent la réactivité des disques B2 et 5A.

Il est important de souligner qu'au terme de ces mesures de voltampérométrie, nous n'avons observé la stiction (adhésion du patin au disque) spontanée sans force appliquée qu'une seule fois. Ceci s'est produit avec le couple 5A + LS 1 qui a présenté la valeur maximale de J_{corr} , environ $2 \cdot 10^{-2}$ mA/cm², soit environ 10 fois la valeur moyenne de J_{corr} du disque 5A seul.

La Figure 3.16 montre cet échantillon après décollage du patin. Une force tangentielle de 43 N a dû être exercée pour produire ce décollage, ce qui est une valeur comparable à celles obtenues en laboratoire par le fournisseur de patin sur des patins NAO 1 d'une surface de 1 cm², après une mesure

de voltampérométrie en appliquant une force de serrage entre le patin et le disque [27]. Une simple observation à la loupe binoculaire a permis de montrer la présence d'oxydes de fer plus abondants sur la surface du disque sous le patin après décollement.

Sens de mouvement de l'outil

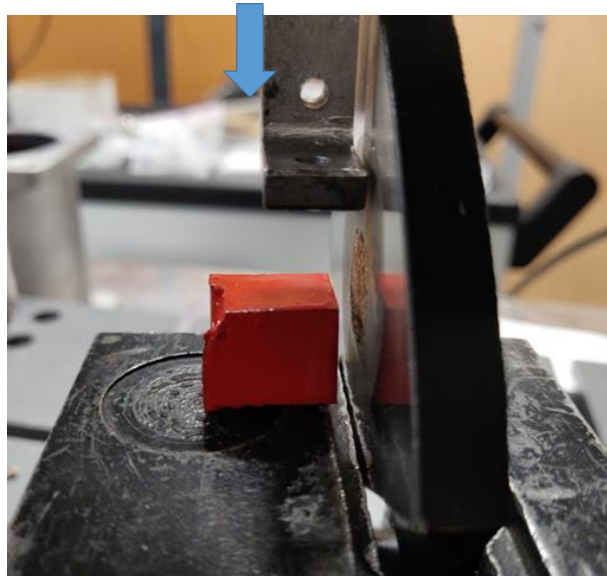


Figure 3.16 : Décollement de l'échantillon de patin LS 1 couplé au disque 5A ayant présenté la valeur maximale de J_{corr} sur les six échantillons caractérisés.

Nous avons considéré les couples disque 2A + patin LS 1 et disque B2 + patin NAO 1 comme de bons candidats à la stiction, au vu de l'influence de ces patins sur les potentiels et cinétiques de corrosion des disques, observée également sur le couple 5A + LS 1. Ces couples n'ont toutefois pas subi de stiction après les mesures électrochimiques. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que pour ces couples, l'application d'un effort de serrage serait nécessaire afin d'engendrer une stiction, contrairement au couple 5A + LS 1. Dans le même sens, Passareli *et al.* [10] ont observé une stiction sur un patin artisanal sans application d'une force. Gweon *et al.* [12] ont conclu, en variant la force de serrage sur plusieurs types de patin sur une plage de pression comprise entre 10^5 et 4.10^6 Pa, que la corrélation entre la pression et la stiction variait d'un type de patin à un autre.

4. Conclusion

Nous avons vu au cours de ce chapitre que la présence du patin a une influence sur la réponse électrochimique du disque. Cette influence serait due à la composition du patin et elle se traduit dans la majorité des cas par le déplacement du potentiel de corrosion du disque vers des valeurs plus anodiques.

Le déplacement du potentiel de corrosion est systématiquement suivi par une augmentation de la valeur moyenne de la densité de courant de corrosion du disque. Toutefois, il ressort que l'évolution du potentiel vers des valeurs plus anodiques peut être considéré comme une condition nécessaire mais non suffisante pour que la stiction ait lieu. Le cas du couple 5A + NAO 2 montre que nous pouvons avoir une évolution du potentiel de corrosion du disque vers des valeurs anodiques sans que cela ne soit suivi par une exacerbation de la réactivité du disque. Cela nous amène à penser que la connaissance du potentiel de corrosion du disque et celui de son couple disque-patin uniquement ne suffit pas pour prédire l'apparition ou non du phénomène de stiction.

De plus, à partir des différentes valeurs de J_{corr} (et de R_p ou de R_t) que nous avons présentées, nous avons pu constater que les couples ayant subi une stiction sur véhicules pouvaient présenter des valeurs maximales de J_{corr} jusqu'à dix fois supérieure à celles de leur disque seul. Ces mêmes couples présentent un J_{corr} moyen cinq fois supérieur à celui de leurs disques respectifs. Nous voyons ici un critère se dégager ; les couples présentant des valeurs de J_{corr} égales à au moins cinq fois la valeur de J_{corr} de leurs disques respectifs peuvent être de bons candidats à l'apparition du phénomène de stiction.

Nous avons également observé sur l'échantillon de disque 5A couplé au patin LS 1 ayant présenté la valeur maximale de J_{corr} , le collage du patin avec le disque. Un effort tangentiel de décollement de 43 N a pu être mesuré et l'observation de la surface du disque sous le patin a révélé la présence d'oxydes de fer plus abondants. Nous avons rappelé également que les observations à la loupe binoculaire et au MEB, sur les échantillons de disque B2 couplés aux patins NAO 1 (couple ayant subi une stiction), avaient montré la présence de microcristaux de cuivre dont l'origine, liée à la présence d'une couche mince d'électrolyte, sera expliquée au chapitre suivant.

Ces premières observations montrent que l'accroissement de la réactivité du disque au contact du patin serait dû à l'activité électrochimique de la surface du disque sous le patin et à la périphérie de ce dernier. Il convient alors, de tenter de comprendre les mécanismes mis en jeu.

Chapitre IV - Etude des mécanismes de corrosion à l'interface disque-patin

1. Introduction

Dans le chapitre précédent nous avons présenté les résultats obtenus par les techniques électrochimiques sur plusieurs échantillons de disques seuls et de disques couplés aux patins. Nous avons observé systématiquement le déplacement anodique des valeurs de E_{corr} des disques lorsque ceux-ci étaient en contact avec les patins (à l'exception des couples 5A + LS 1, MF2 + LS 3 et E26 + LS 4), ce déplacement allant de pair avec une accélération de la cinétique de corrosion du disque qui, selon les références, était plus ou moins sévère.

Les premières observations à la loupe binoculaire et au MEB, effectuées sur les échantillons de disque B2 + patin NAO 1 après les mesures de voltampérométrie, ont montré la présence d'oxydes de fer qui recouvrent les deux tiers de la surface du disque sous le patin. Ces observations montrent également la présence de particules de cuivre dont l'origine serait liée aux fibres de cuivre incluses dans le patin.

Nous nous proposons dans ce chapitre de revenir sur différents résultats présentés dans le chapitre précédent afin de proposer des mécanismes pouvant les expliquer et déterminer de quelle manière ils contribuent au phénomène de stiction. Le plus caractéristique de ces résultats est le déplacement du potentiel de corrosion des disques observé après la pose du patin et l'accélération de leur corrosion, notamment pour le couple disque B2 + patin NAO 1. Ce déplacement de E_{corr} pourrait être expliqué par l'effet des dépôts de cuivre observés à la surface du disque, lesquels constitueraient des aires cathodiques qui intensifient le courant de couplage galvanique et donc la vitesse de corrosion.

Un scénario capable d'expliquer la formation de ces dépôts de cuivre dans une configuration en couche mince d'électrolyte sera décrit. L'influence de cette couche mince sur la réponse électrochimique du disque, indépendamment de l'influence de la composition du patin, sera également étudiée. Cette étude se fera en effectuant des mesures de suivi de potentiel et d'impédance sur des disques B2 + patin en céramique (inerte chimiquement) en faisant varier l'épaisseur de la couche mince d'électrolyte.

En dernier lieu, seront présentés les résultats des mesures de densité de courant et d'impédance locales. Ces mesures ont été effectuées, à l'aide d'une bi-électrode à proximité et loin de l'interface disque-patin afin de mettre en évidence la distribution de la réactivité du disque en dehors du patin et son évolution temporelle.

2. Origine du déplacement de E_{corr} du couple disque B2 patin NAO 1

Le déplacement du potentiel de corrosion du couple disque B2 patin NAO 1 est suivi d'une augmentation de la vitesse de la corrosion qui est mise en évidence par une augmentation des valeurs moyennes de J_{corr} : de $2,1 \cdot 10^{-3}$ mA/cm² à 10^{-2} mA/cm² pour le couple B2 + NAO 1. Corrélativement, on a également observé une diminution des valeurs moyennes de l'impédance faradique : d'environ 7500 à 3000 $\Omega \cdot \text{cm}^2$.

La Figure 4.1 reprend les diagrammes d'impédance électrochimique obtenus sur des échantillons représentatifs de disque B2 et de disque B2 couplés aux patins NAO 1, NAO 1 Bis et NAO 1 Ter, déjà présentés dans le Chapitre III (Figure 3.12). Ces diagrammes dessinent des arcs capacitifs qui forment, dans le domaine des hautes fréquences, des angles avec l'axe des réels inférieurs à 90° (environ 70°), valeur attendue pour le cas idéal qui prendrait la forme d'un demi-cercle parfait et qui correspond à la réponse en impédance d'une capacité interfaciale en parallèle avec la limite haute fréquence purement résistive de l'impédance faradique.

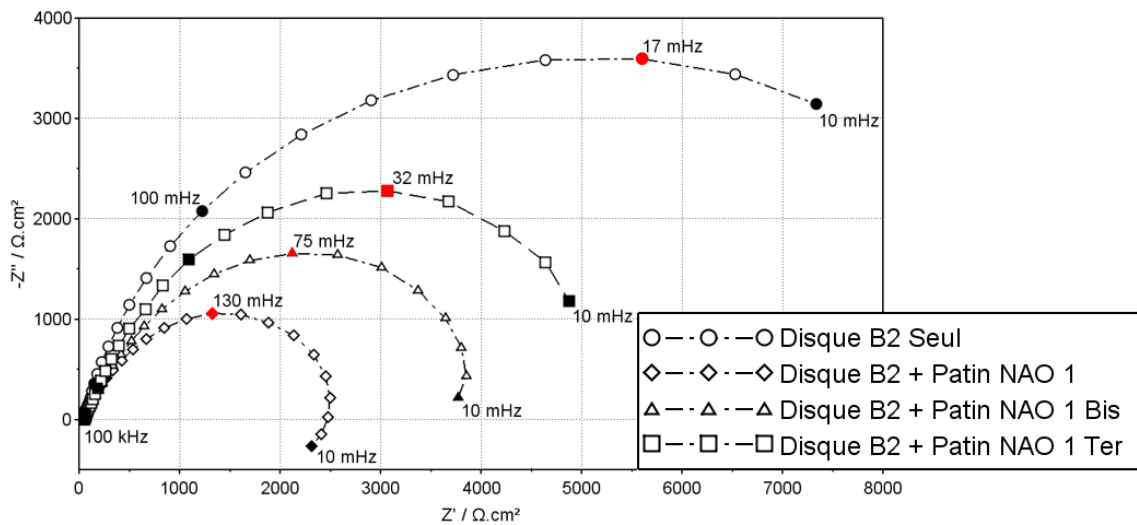


Figure 4.1 : Diagrammes d'impédance électrochimique des échantillons de disque B2 seul et couplé aux patins NAO 1, NAO 1 Bis, NAO 1 Ter.

Cet écart à l'idéalité est très général pour des électrodes solides et son origine reste sujette à débat. Formellement, cela peut être dû à la dispersion des constantes de temps, elle-même causée par la distribution à la surface de l'électrode de paramètres déterminant la répartition locale du courant et du potentiel. Dans ce cadre, Jorcin *et al.* ont attribué l'origine du CPE à une distribution de constantes de temps suivant une direction parallèle à la surface de l'électrode qui serait due à la géométrie de l'électrode [158]. Nous pouvons citer aussi Hirschorn *et al.* [159], [160] qui, dans leurs travaux, ont montré que la distribution de la résistivité selon l'épaisseur d'un film formé sur l'électrode, suivant une loi de puissance, pouvait engendrer un CPE.

Notons toutefois que certains auteurs attribuent l'écart de l'arc capacitif au cas idéal, à la rugosité de la surface de l'électrode [161]–[163]. Cependant, cette dernière hypothèse n'est a priori pas celle que l'on peut retenir dans notre cas, car si la rugosité de surface joue un rôle sur la réponse en impédance, la contribution observée ne pourra l'être que dans le domaine des hautes, voire des très hautes, fréquences, c'est-à-dire sur une gamme de fréquences où la variation de la profondeur de pénétration du signal avec la fréquence pourra être observée [164], [165]. Dans notre cas, une distribution surfacique des constantes de temps avec une possible influence de l'épaisseur de la couche de produits d'oxydation formée à la surface est probablement responsable de ce comportement. A cela s'ajoute la distribution de potentiel et de courant résultant de la chute ohmique dans la couche mince d'électrolyte entre le patin et le disque, comme cela est mis en évidence dans le Chapitre V.

Par ailleurs, on observe sur le diagramme d'impédance du couple B2 + NAO 1 l'apparition d'une amorce de boucle inductive dans le domaine des basses fréquences (couple possédant le E_{corr} le plus anodique et la valeur d'impédance faradique la plus faible). L'origine de cette boucle a été discutée précédemment (§1.1.2). Nous l'attribuons à la relaxation d'une espèce adsorbée intermédiaire FeOH_{ads} , dans le mécanisme de dissolution active du fer.

Dans le Tableau IV.1, sont présentées, les valeurs de R_p obtenues à partir de l'analyse graphique des diagrammes d'impédance de l'échantillon de disque B2 seul et des échantillons de disque B2 en contact avec les patins NAO 1 Bis et NAO 1 Ter. Dans le cas du couple B2 en contact avec le patin NAO 1 cette résistance correspond à la résistance de transfert de charge (R_t) comme expliqué précédemment (§1.1.2). Figurent également dans ce tableau, les valeurs du potentiel de corrosion de chaque échantillon mesurées avant d'effectuer les mesures d'impédance.

Tableau IV.1 - Valeurs de R_p des échantillons de Disque B2 seul et du même disque couplé à trois formulations de patin B2 + NAO 1, NAO 1 Bis, NAO 1 Ter, ainsi que leurs E_{corr} respectifs.

| Echantillon | R_p ou R_t ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) | E_{corr} (mV/ECS) |
|-----------------------------|---|----------------------------|
| Disque B2 seul | 8000 | -763 |
| Disque B2 + Patin NAO 1 | 2500 | -713 |
| Disque B2 + Patin NAO 1 Bis | 3500 | -728 |
| Disque B2 + Patin NAO 1 Ter | 5500 | -735 |

Il est intéressant de remarquer que plus E_{corr} est anodique, plus la boucle capacitive est petite. De plus, dans le cas du couple B2 NAO 1, qui présente la valeur de résistance la plus faible, nous observons

l'apparition d'une amorce de boucle inductive (Figure 4.1). La taille de la boucle capacitive ainsi que l'apparition de la boucle inductive, preuve directe que de la dissolution active du fer, sont corrélées avec l'évolution du potentiel de corrosion. En d'autres termes, les variations de E_{corr} pourraient être un moyen sur le plan industriel pour caractériser une corrosion accélérée qui peut mener à la stiction.

La corrélation entre l'apparition d'une boucle inductive et le potentiel du disque peut être vérifiée en effectuant des mesures d'impédance sur des échantillons de disque B2 seul polarisé potentiostatiquement à $E = E_{corr} + 40$ mV. Le potentiel du disque B2 est donc imposé à une valeur égale à celle prise spontanément en moyenne par le couple B2 + NAO 1. La Figure 4.2 présente le diagramme d'impédance obtenu dans ces conditions. Sur la même figure se trouve également les diagrammes d'impédance du disque B2 seul à $E = E_{corr}$ et celui du disque B2 + patin NAO 1 à $E = E_{corr}$ également. La comparaison des diagrammes d'impédance du disque B2 à E_{corr} et du disque B2 à $E_{corr} + 40$ mV montre que, l'application d'une surtension de +40 mV a pour effet de réduire la taille de la boucle capacitive du disque B2 seul, chutant d'une valeur de résistance d'environ 8000 $\Omega.cm^2$ à une valeur d'environ 2000 $\Omega.cm^2$. Cette application d'une surtension de +40 mV a également pour conséquence l'apparition d'un début de boucle inductive dans le domaine des basses fréquences.

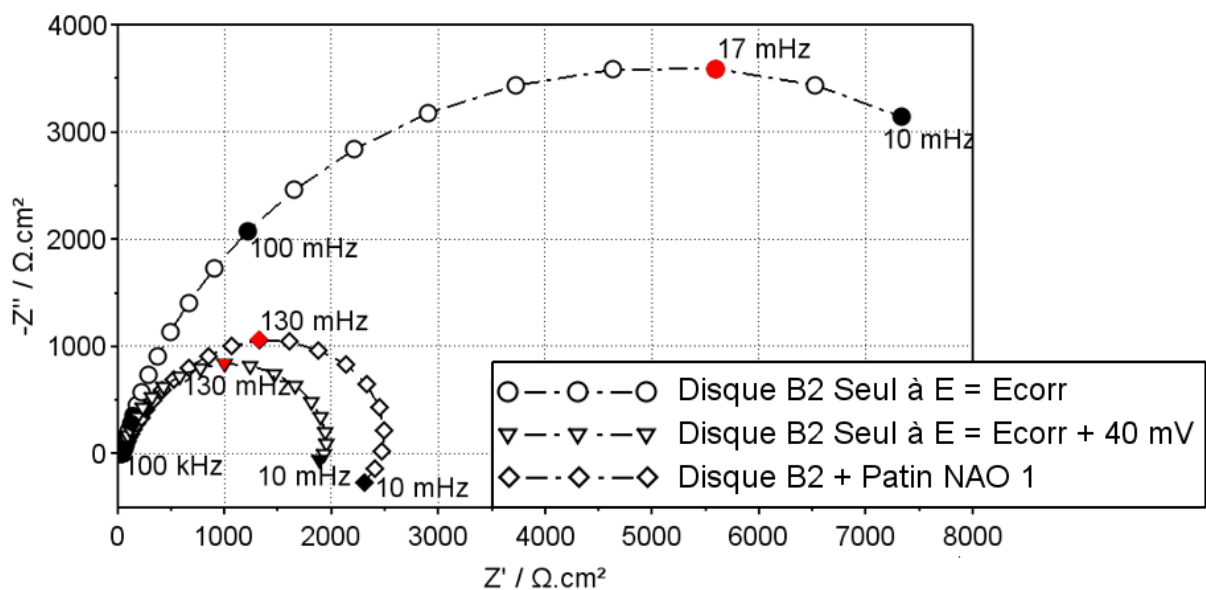


Figure 4.2 : Diagrammes d'impédance des échantillons de disque B2 seul à $E = E_{corr}$, B2 seul à $E = E_{corr} + 40$ mV et le disque B2 couplé au patin NAO 1 à $E = E_{corr}$.

Dans le cas d'un disque B2 + patin NAO 1, l'origine de cette variation de potentiel par rapport à E_{corr} pourrait être attribuée à l'effet du couplage galvanique du cuivre observé sur la surface du disque après les mesures électrochimiques. Le mécanisme proposé pour expliquer la présence de ce cuivre sur la surface du disque B2 est présenté ci-dessous.

3. Rôle du cuivre

Les observations à la loupe binoculaire (Figure 3.5) et au MEB (Figure 3.6), de la surface d'échantillons de disques B2 en contact avec un patin NAO 1 après des mesures de voltampérométrie en balayage anodique ont mis en évidence la présence de particule de cuivre. Ce même couple de patin/disque a été également immergé pendant 72h à E_{corr} dans une solution de NaCl à 5%. Cette plus longue durée d'immersion, comparée à la durée des manipulations présentées dans le Chapitre III, a été fixée dans le but d'accumuler plus de produits de corrosion à l'interface disque-patin. La Figure 4.3 est une image optique de l'empreinte laissée par le patin sur la surface du disque. Les observations des produits de corrosion à la surface du disque sous le patin par microspectrométrie Raman ont mis en évidence la présence de d'oxydes de Cu I et II, en accord avec la littérature [166], [167].

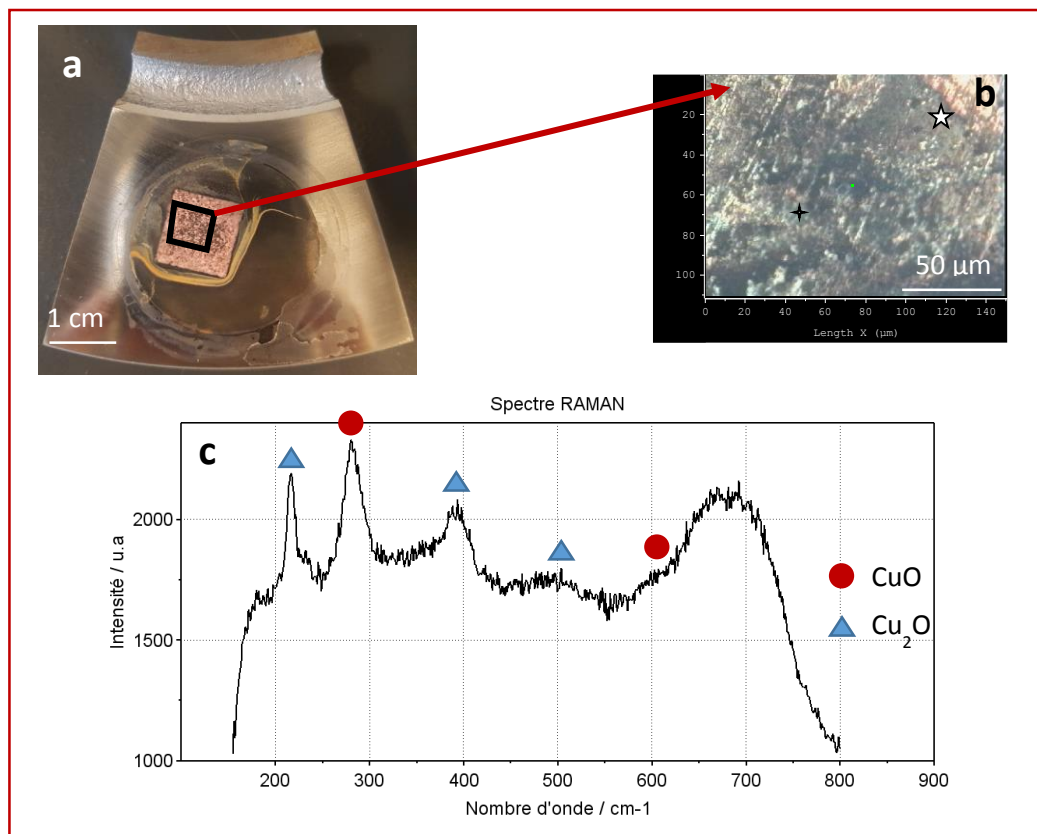


Figure 4.3 : a et b - Observations de l'échantillon de disque B2 en contact avec un patin NAO 1 après 72 heures d'immersion au potentiel de corrosion à différents grossissements – c - Spectre Raman mesuré sur un grain déposé sur le disque sous le patin.

Le disque ne contenant pas de cuivre, cet élément ne peut provenir que du patin, qui, lui, en comporte dans sa formulation comme déjà mentionné aux Chapitres I (§1.6) et II (§2.2). Il est alors naturel de s'interroger sur la manière dont cet élément est déplacé du patin vers le disque.

Si l'on admettait que la section de ces fils de cuivre puisse entrer en contact avec le disque, les potentiels mesurés sur le disque en fonction du temps (*i.e.* pour des durées d'immersion courtes ou longues) interdiraient toute dissolution du cuivre qui se comporterait alors comme cathode et le disque comme anode. Nous proposons ci-dessous un mécanisme expliquant comment le cuivre se dissout dans la couche mince de solution électrolytique entre le disque et le patin, puis se redépose sur le disque.

3.1. Mécanisme de dépôt du cuivre proposé

Le fil ou la particule de Cu qui se trouve dans le patin NAO 1 n'est pas en contact avec le disque B2. Le potentiel de corrosion mesuré alors sur le disque (environ 750 mV/ECS), ne s'applique pas au cuivre mais à la fonte seule. Le cuivre se dissout et génère ainsi des produits de corrosion bien connus dans les milieux chlorurés, tel que le complexe de chlorure cuivreux ($CuCl_2^-$).

En présence de la fonte à un potentiel avoisinant les -750 mV, assez cathodique pour réduire les ions cuivreux, le cuivre se dépose sous forme de microcristaux (§3.1). Cette réaction contribue donc à la composante cathodique du couple conduisant à l'oxydation du fer comme cela est résumé dans la Figure 4.4.

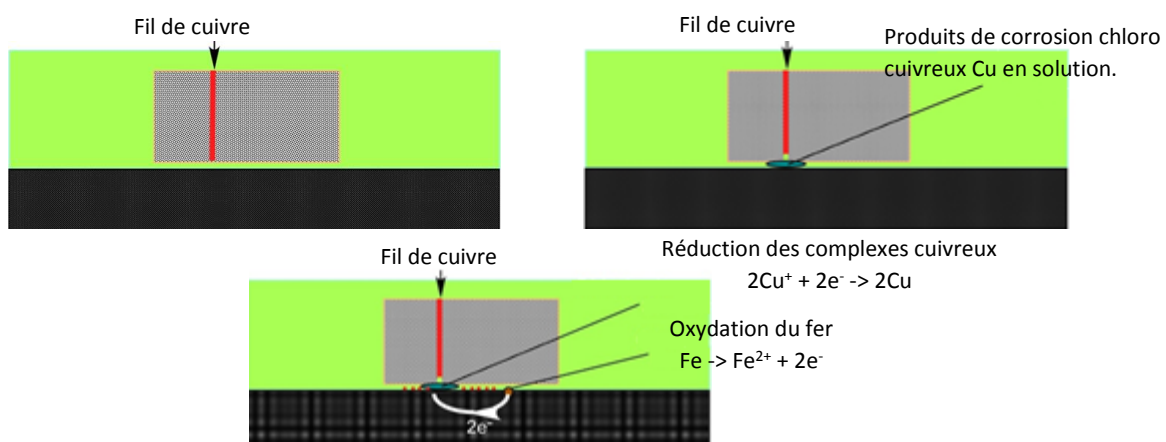


Figure 4.4 : Mécanisme proposé de dissolution et de dépôt du cuivre à la surface du disque de frein.

Les zones cuivrées sur la fonte vont alors être soumises au même potentiel que la fonte, et constituer des surfaces cathodiques favorisant les réactions de réduction du milieu, en particulier l'oxygène tant qu'il sera présent dans la couche mince, puis éventuellement l'eau. En résumé, la dissolution puis le dépôt du cuivre facilite la corrosion de la fonte par introduction de deux composantes cathodiques. Nous pourrions prédire que cette corrosion serait circonscrite à proximité immédiate du Cu redéposé, mais étant donné la conductivité élevée du milieu ($7,01 \text{ S.m}^{-1}$ [136]), elle peut également être localisée sur des sites éloignés mais chimiquement ou structurellement plus sensibles à la dissolution anodique.

Afin de vérifier ce scénario, faute d'un accès à un contact électrique avec le cuivre contenu dans le patin, nous avons effectué des mesures de suivi de potentiel sur un disque couplé à des échantillons de patin en Téflon®, décrit dans le Chapitre II (§2.3.2), dans lesquels nous avons inséré dans un cas un fil de cuivre et dans un autre cas cinq fils, d'un diamètre de 1 mm. Nous avons ensuite posé ce patin sur le disque, le patin étant tenu à une distance de 1 mm, du disque par un intercalaire annulaire en Teflon® enserrant ainsi une couche mince d'électrolyte entre le disque et le patin. Avant d'aborder les résultats de ces mesures, nous présentons les diagrammes E-pCl et E - pH du cuivre dans une solution de NaCl à 5% afin d'identifier les espèces susceptibles de se former dans de telles conditions.

3.2. Thermodynamique associée à la dissolution et du dépôt du cuivre

Les Figures 4.5 - a et 4.5 - b montrent les diagrammes de variation du potentiel du cuivre (Cu) en fonction du cologarithme de la concentration d'ions Cl⁻ (E - pCl) et en fonction du pH (E - pH - diagramme de Pourbaix). Ils ont été tracés pour deux concentrations en cuivre au degré d'oxydation (+II), C₁ = 10⁻³ mol.L⁻¹ et C₂ = 10⁻⁵ mol.L⁻¹. Le diagramme E - pCl montre que pour un potentiel proche de 0 mV/ESH (-244 mV/ECS), pour une valeur de pCl proche de 0 (l'équivalent d'une concentration en Cl⁻ de 5% en masse) et pour une concentration de Cu²⁺ égale à C₂, on observe la dissolution de Cu et la formation de $CuCl_2^-$. Si cette concentration était égale à C₁ et que la valeur de pCl était proche de 1,8 (l'équivalent d'une concentration de 0,1 % en masse) on observerait alors la formation de cristaux de CuCl à la surface des fils de cuivre.

Le diagramme E - pCl montre également que pour des potentiels beaucoup plus négatifs que le potentiel de réduction de $CuCl_2^-$, nous observons la formation du Cu métallique, ce qui signifie que le cuivre dissous, présent dans la couche mince d'électrolyte au voisinage de la fonte, au contact du disque dont le potentiel est beaucoup plus négatif, peut se redéposer sur la surface de la fonte.

Par ailleurs, le diagramme de Pourbaix du cuivre montre que la principale espèce qui se forme à des valeurs de pH neutre et pour un potentiel inférieur à 0 V/ESH (-244 mV/ECS) est le cuivre métallique. Cette analyse étant basée uniquement sur des considérations thermodynamiques, nous présentons dans ce qui suit les résultats obtenus lors du suivi des potentiels des fils de cuivre et du disque, complètement immergés dans une solution de NaCl à 5%.

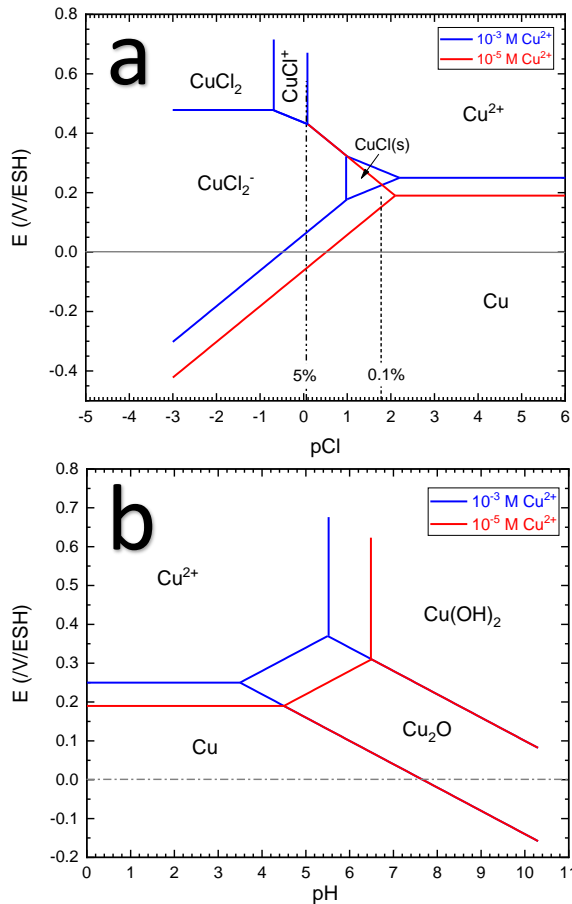


Figure 4.5 : a - Diagramme E - pCl de Cu pour 10^{-3} M Cu^{2+} et 10^{-5} M Cu^{2+} . b - Diagramme E - pH de Cu pour 10^{-3} M Cu^{2+} et 10^{-5} M Cu^{2+} .

3.3. Suivi du potentiel du disque et du fil de Cu

Comme pour le suivi des échantillons de disque, le suivi du potentiel du disque B2 et des fils de cuivre du patin en Téflon complètement immergé dans une solution de NaCl 5%, a été effectué sur une durée d'une heure et trente minutes.

Suivi du potentiel du disque et du patin avec un fil de cuivre (intercalaire de 1 mm ou 2 mm d'épaisseur)

La valeur du potentiel du fil de cuivre à 2 mm de distance après une heure et trente minutes d'immersion est plus anodique que celle du disque B2, comme l'illustre la Figure 4.6 qui montre que le potentiel du disque est d'environ -750 mV/ECS et celui du fil de cuivre d'environ -200 mV/ECS. Il faut noter ici que nous n'avons observé aucune différence significative entre les valeurs obtenues avec un patin à deux épaisseurs, 1 mm et 2 mm, de la couche mince d'électrolyte.

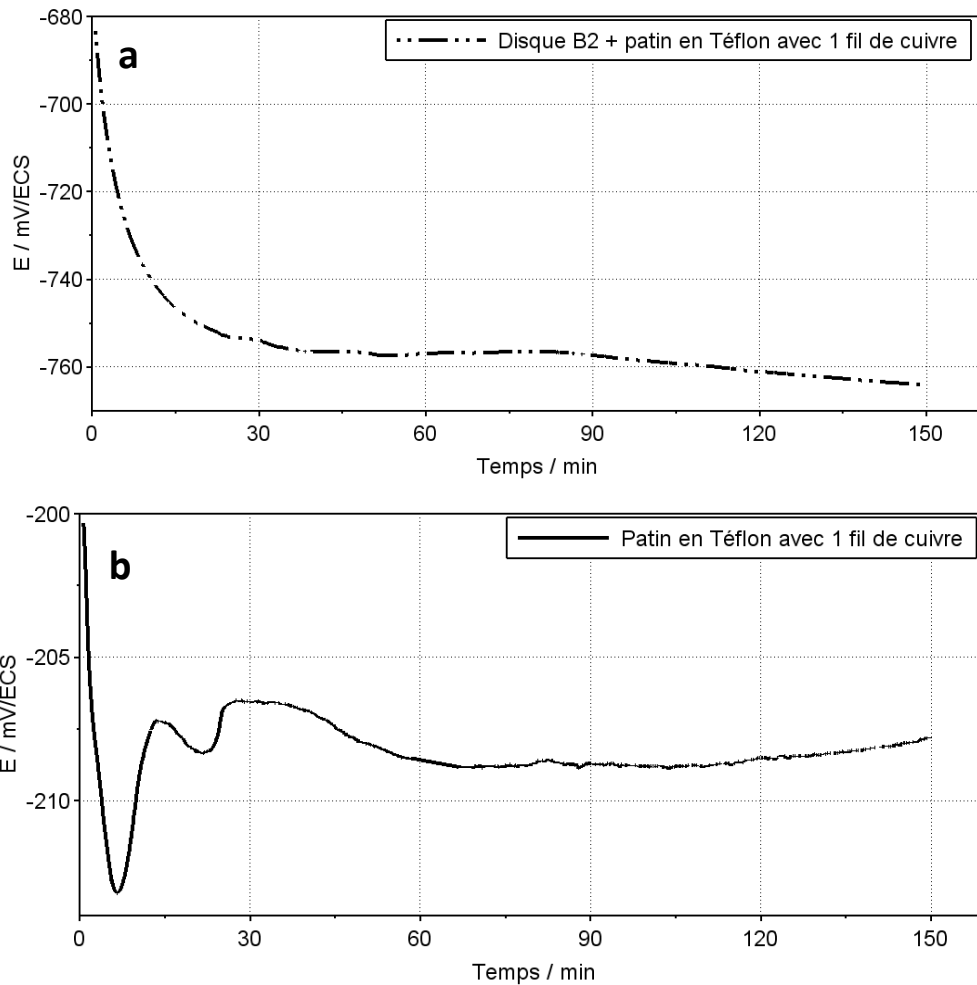
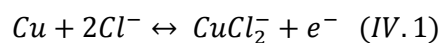


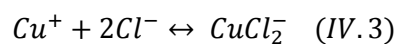
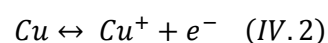
Figure 4.6 : a - Potentiel de l'échantillon de disque B2 - b - Potentiel du fil de cuivre du patin en Téflon en contact avec le disque B2.

A ce potentiel, le cuivre va donc se dissoudre pour former des ions cuivreux (Cu^+) qui, avec les ions chlorures, formeront le complexe de chlorure cuivreux (CuCl_2^-), en accord avec les résultats présentés Figure 4.5. La dissolution du cuivre en milieu chloruré a fait l'objet de plusieurs études, dont celle de Kear *et al.* qui en ont présenté une revue critique [168]. Selon eux, cette complexation peut s'effectuer selon différents mécanismes que nous rappelons ici :

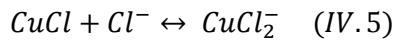
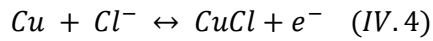
Cas I :



Cas II :



Cas III :



Dans tous les cas, le complexe résultant de la dissolution du cuivre en milieu chloruré reste le CuCl_2^- qui, selon Bianchi *et al.* [169] est le principal complexe de chlorure cuivreux dans l'eau de mer et les solutions de NaCl avec des concentrations de $[\text{Cl}^-]$ d'environ $0,55 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Après deux heures et trente minutes d'immersion et de suivi du potentiel de corrosion, nous avons observé les produits de corrosion à la surface du disque B2 à la loupe binoculaire (Figure 4.7 - a) et au MEB (4.7 - b). Ces observations montrent la présence d'un dépôt à la surface du disque sous le fil de cuivre du patin en Téflon®. Nous avons complété ces observations par une analyse EDS du dépôt qui confirme qu'il s'agit bien d'un dépôt de cuivre (Figure 4.7 - c).

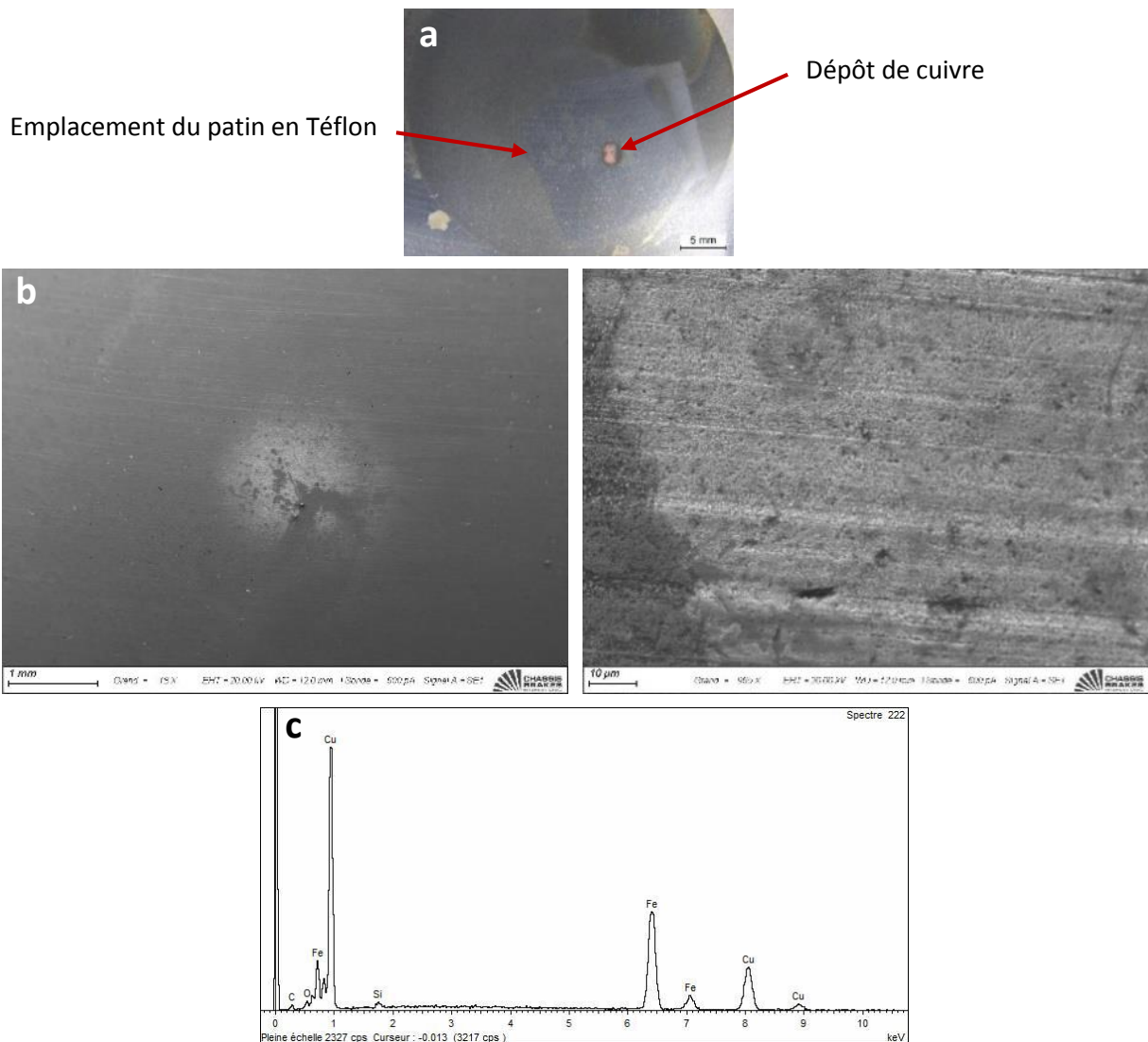


Figure 4.7 : a - Observations du dépôt du Cu à la loupe binoculaire - b - au MEB - c - Spectre EDS du dépôt.

Suivi du potentiel du disque et du patin avec cinq fils de cuivre (intercalaire de 1 mm ou 2 mm d'épaisseur)

Dans le cas d'un disque B2 en présence d'un patin en Téflon comportant 5 fils de Cu, à 1 mm du disque nous observons également au moyen d'une loupe binoculaire, après 2 h 30 min d'immersion, des dépôts de cuivre sur la surface du disque en cinq endroits situés sous les fils de Cu.

Nous observons également que les potentiels des fils de cuivre mesurés sont différents de celui du disque, comme le montre la Figure 4.8. La valeur de E_{corr} du disque est d'environ -740 mV/ECS, celle des fils de cuivre varie de -100 mV à -300 mV/ECS. Cette différence observée dans les potentiels des fils de cuivre peut être attribuée à l'effet de la couche mince d'électrolyte qui se traduit à la fois par un gradient de concentration et de potentiel dans cet espace confiné. Comme dans le cas du patin avec un seul fil de cuivre, nous n'avons observé aucune différence entre les valeurs de potentiel obtenues pour 1 mm et 2 mm de distance.

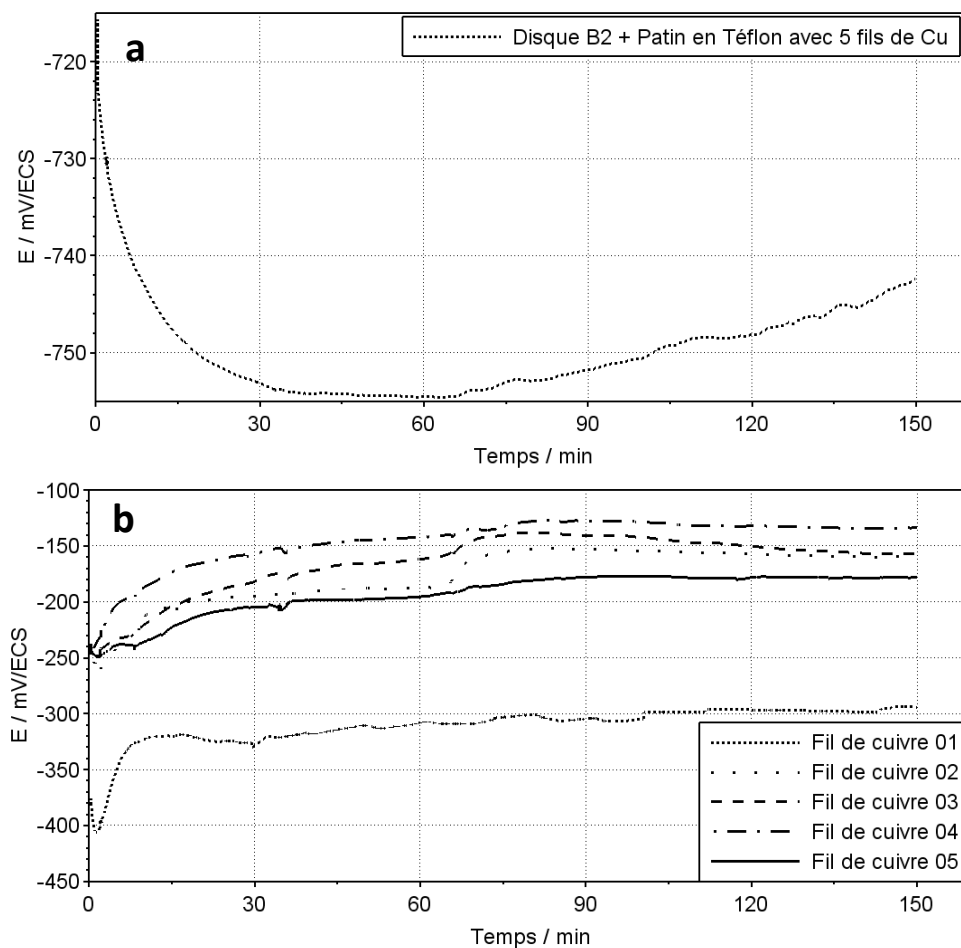


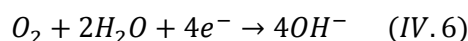
Figure 4.8 : a – Suivi du potentiel du disque B2 en contact avec un patin en Téflon contenant 5 fils de Cu - b – Suivi du potentiel des 5 fils de Cu.

Toutefois, on note que le potentiel de corrosion du disque augmente à partir d'une heure d'immersion environ pour passer d'une valeur d'environ -755 mV à environ -740 mV/ECS. Ce déplacement de E_{corr} , vers une valeur plus anodique rappelle la variation de E_{corr} du disque B2 après la pose du patin NAO 1. Cela n'est pas surprenant puisque l'analyse d'image du patin NAO 1 permet d'estimer la densité superficielle de fibres de Cu à environ 300 fibres/cm². Leur section étant comprise entre 100 et 200 µm de diamètre, cette densité équivaut à 5 à 6% de la surface du patin ; une valeur identique à celle présentée par le patin en Téflon® avec 5 fils de Cu. Ce déplacement de E_{corr} peut également être vu sous l'angle de l'influence du rapport entre les zones anodiques et cathodiques du système galvanique si l'on compare le suivi du potentiel de corrosion du disque B2 en contact avec un patin à un fil de Cu et celui en contact avec un patin à 5 fils. Dans le cas du disque en contact avec un patin à un fil, la valeur de E_{corr} mesurée est d'environ -760 mV/ECS, soit une valeur identique à celle d'un disque B2 seul (Figure 3.1).

Ces résultats renforcent également l'hypothèse selon laquelle le cuivre que contient le patin NAO 1, en se dissolvant puis en se redéposant, modifie nettement le comportement électrochimique du disque. Cette modification du comportement électrochimique qui se traduit par le déplacement du potentiel du disque vers les valeurs anodiques et l'augmentation de sa vitesse de corrosion peut être due, d'une part aux réactions de dépôt du cuivre (celles-ci étant cathodiques, elles augmenteraient la composante cathodique globale) et/ou, d'autre part, au rôle des cristaux de Cu déposés qui forment des sites cathodiques de réduction de l'oxygène ou de l'eau. Toutefois, à ce stade, nous ne pouvons pas trancher sur l'importance de ces deux contributions.

Le mécanisme de dépôt du Cu sur la surface du disque que nous proposons, montre donc que le couplage galvanique du Cu et du disque est précédé d'une étape de dissolution du cuivre contenu dans le patin. De ce fait, le mode d'action de ce couplage galvanique est plus complexe que l'hypothèse que nous avons émise au Chapitre I (§4.2.2) basée sur le contact direct des fibres et particules de cuivre du patin avec la surface du disque.

De plus, la présence de cuivre, déposés sous forme de microparticules sur la surface du disque, peut catalyser la réaction de réduction de l'oxygène [170], [171], donnée par IV. 6 dans des conditions de pH neutre et donc favoriser la dissolution du fer par couplage galvanique à $E = E_{corr}$:

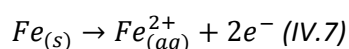


Afin de mettre en évidence ces effets de la présence du dépôt de Cu sur la réaction de réduction de l'oxygène, nous avons immergé le disque B2 en contact avec le patin NAO 1 dans une solution de NaCl à 5% dans laquelle nous avons ajouté des indicateurs colorés.

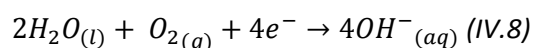
3.4. Identification des zones cathodiques et anodiques à l'aide d'indicateurs colorés

Le but de cette démarche expérimentale est d'identifier les zones cathodiques et anodiques du disque B2 en contact avec le patin NAO 1. Pour ce faire, nous avons utilisé des indicateurs colorés (hexacyanoferrate de potassium (III) ($K_3Fe(CN)_6$) + phénolphtaléine) qui réagissent avec les produits de réaction d'oxydation du fer en milieu aéré et de la réaction de réduction du dioxygène dissous (réactions IV.7 et IV.8). Ceci est une caractérisation très couramment utilisée en corrosion et a été proposée la première fois par Evans en 1962 [172].

Réaction d'oxydation :



Réaction de réduction :



Lorsque la phénolphtaléine réagit avec les ions OH^- , donc sur les aires cathodiques, elle prend une couleur rose, tandis que lorsque l'hexacyanoferrate de potassium (III) réagit avec les ions de Fe^{2+} , donc sur les zones anodiques, ce composé prend une couleur bleue.

Pour effectuer cette expérience sur le disque B2, nous avons tout d'abord imbibé du papier Joseph d'une solution de NaCl 5% additionnée d'hexacyanoferrate de potassium (III) ($K_3Fe(CN)_6$) et de la phénolphtaléine. Ce papier Joseph a ensuite été appliqué sur la surface du disque seul dans une première expérience. Dans une seconde expérience, le papier Joseph imbibé de solution chlorurée contenant les mêmes indicateurs colorés a été appliqué sur le disque avant d'y poser le patin. A l'aide d'une caméra, nous avons pu suivre l'évolution de la répartition des couleurs à la surface du disque sur une durée de 55 minutes (Figure 4.9).

Dans le cas du disque seul, nous pouvons observer que les zones roses et les zones bleues sont aléatoirement réparties sur la surface du disque et y occupent des aires cumulées du même ordre de grandeur. Cependant, sur un disque B2 avec un patin NAO 1, on observe que sous le patin se concentrent les zones cathodiques et qu'à l'extérieur de cette partie se concentrent des zones anodiques. Ce qui confirme que le dépôt de Cu observé à la surface du disque catalyse la réaction de réduction de l'oxygène, comme attendu.

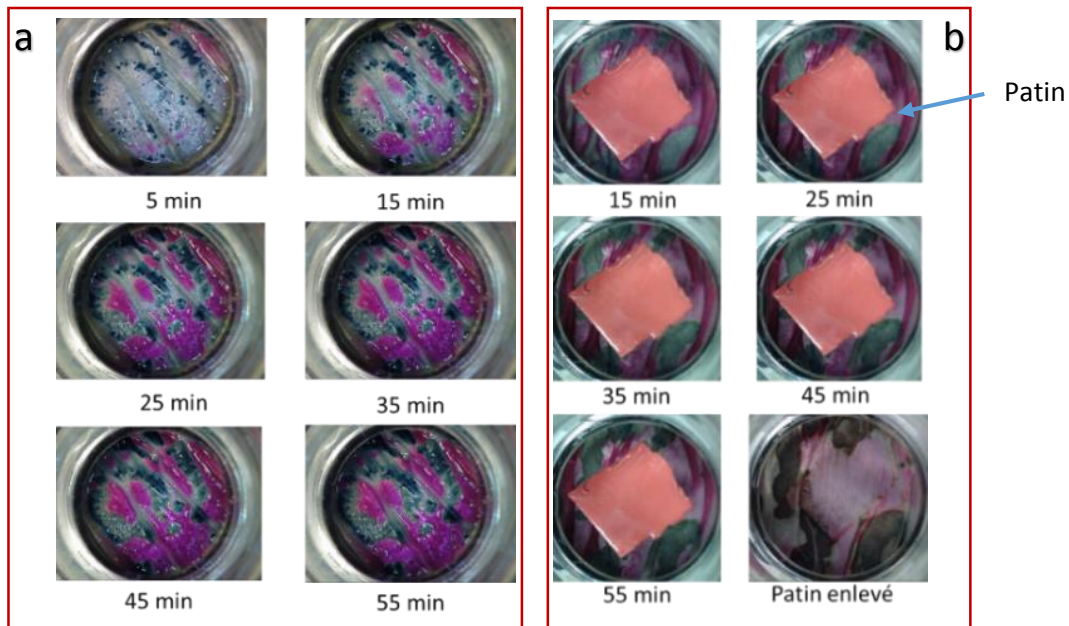


Figure 4.9 : a - Modification de la répartition des zones anodiques et cathodiques pendant 55 min, sur un échantillon de disque B2 seul - b - et sur un échantillon de disque B2 + patin GA531.

Cette augmentation de la concentration en ion OH^- et donc du pH a déjà été observée par Chin et Sabde [173] pour des échantillons d'acier au contact avec une couche mince de solution de NaCl dont les concentrations variaient de 0,001 à 0,6 mol.dm⁻³. Plusieurs potentiels cathodiques, variant de -0,8 à -1,2 V/Ag/AgCl ont été appliqués à ces échantillons sur des durées variant de 46 à 264 h. En fonction de la concentration de la solution en NaCl et du potentiel appliqué, le pH a évolué d'une valeur initiale de 6 à une valeur finale comprise entre 9 et 12.

Une augmentation du pH a également été suggérée par certains auteurs pour expliquer la différence observée entre les produits de corrosion du zinc formés en zone occluse et ceux formés en plein bain [105]. En effet, selon ces auteurs, ce résultat s'expliquerait par une augmentation du pH dans la zone occluse qui aurait pour conséquence de rendre thermodynamiquement stable des produits de corrosion qui ne se seraient pas formés en plein bain.

La corrosion du fer et de ses alliages dans les milieux alcalins et leurs produits de corrosion ont été largement étudiés [174]–[177]. Par exemple, Hugot-Le Goff *et al.* [175] ont étudié la corrosion du fer dans une solution de NaOH de concentration 1 mol.dm⁻³ à l'aide de mesures de voltampérométrie cyclique avec électrode tournante couplées à des analyses des produits de corrosion par spectroscopie Raman *in situ*. Ces auteurs ont mis en évidence la formation de Fe_3O_4 dans une large gamme de potentiels, de $\delta\text{-FeOOH}$ et/ou Fe_3O_4 à un potentiel d'environ -650 mV/ECS. Comme déjà expliqué dans le Chapitre I, de tels produits de corrosion auraient un rôle primordial dans le phénomène de stiction en occupant un volume plus grand que le fer dont ils sont issus (Figure 1.10).

Dans ce qui suit nous étudions l'influence de la couche mince d'électrolyte indépendamment de l'influence de la composition chimique sur la réponse électrochimique du disque.

4. Effet de la couche mince d'électrolyte sur la réponse électrochimique du disque

Afin de mettre en évidence l'effet de la couche mince d'électrolyte sur la réponse électrochimique du disque B2, nous avons effectué des mesures de suivi de potentiel et d'impédance sur des échantillons de disque seul et de disque en contact avec un patin en céramique en variant la distance patin-disque. Ce patin a été utilisé afin d'étudier l'influence de la couche mince d'électrolyte sur la réponse du disque en écartant le rôle d'autres facteurs telle que la présence de dépôt de Cu sur la surface du disque. Nous avons par ailleurs effectué ces mesures sur des temps d'immersion plus longs (72 h) car les effets d'une configuration en couche mince millimétrique sur la corrosion du disque peuvent ne pas apparaître au cours des premières heures d'immersion [147].

La Figure 4.10 montre l'évolution de E_{corr} du disque B2 seul, du disque B2 couplé à un patin en céramique à des distances de 50 et 100 μm sur une durée d'immersion allant de 2h 30 min à 72h. L'évolution du potentiel de corrosion du disque couplé au patin céramique à des distances de 50 et 100 μm entre le début de l'immersion et 2h 30 min est identique à celle observée sur le disque B2 seul (Figure 3.1 du Chapitre III).

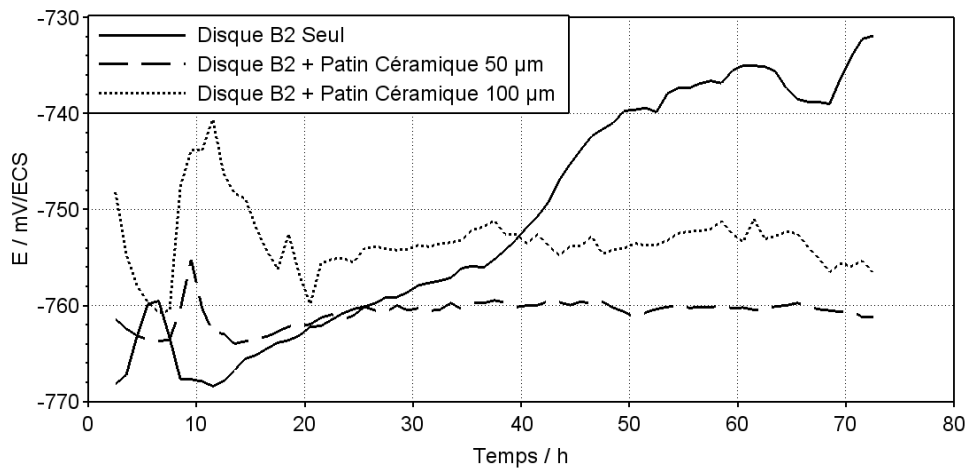


Figure 4.10 : Evolution de E_{corr} des échantillons de disque seul et du disque couplé à un patin en céramique à 50 μm et à 100 μm .

Les comportements du disque seul et du disque couplé au patin en céramique sont globalement identiques pendant les 20 premières heures d'immersion (si l'on ne tient pas compte de la première diminution de E_{corr} pour l'échantillon avec patin à 100 μm) avec cependant un décalage temporel de la réponse (en avance) pour le disque sans patin. On observe donc un décalage de E_{corr} vers des valeurs

plus anodiques, corrélé à la distance patin-disque, qui illustre l'influence de l'épaisseur de la couche mince.

Au-delà de 20 h d'immersion, le potentiel de corrosion du disque seul évolue vers des valeurs plus anodiques et atteint au bout de 72 h d'immersion une valeur d'environ -730 mV/ECS. Au contraire, la présence du patin en céramique semble déplacer E_{corr} vers des valeurs plus cathodiques et nous notons, à partir de 20 h d'immersion, la quasi-stabilité de E_{corr} (environ -755 mV/ECS) des deux systèmes disque plus patin en céramique et ce, jusqu'à la fin de la manipulation.

L'influence du patin en céramique se traduit également sur les valeurs de R_p , là également sur les temps longs d'immersion, comme le montre la Figure 4.11. Il est à souligner par ailleurs que tous les diagrammes d'impédance (pour le disque B2 seul, disque B2 couplé à un patin céramique à 50 et 100 μm) ont montré un comportement capacitif mais aucune boucle inductive n'a été observée.

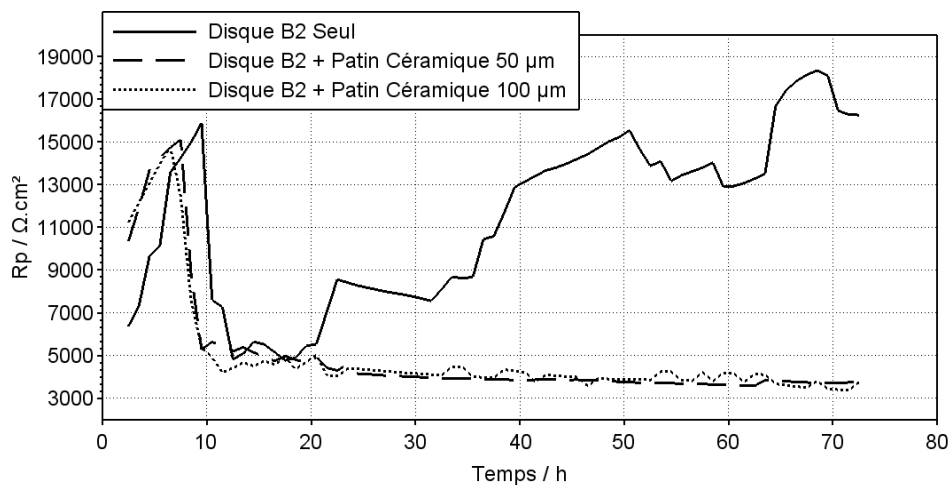


Figure 4.11 : Evolution de R_p en fonction du temps des échantillons du disque seul et du disque couplé à un patin en céramique à 50 μm et à 100 μm .

La Figure 4.11 montre que les R_p de ces trois disques évoluent d'une manière identique pendant les 20 premières heures d'immersion, avec cependant un décalage temporel de la réponse (en retard) pour le disque sans patin. R_p augmente jusqu'à atteindre une valeur d'environ 15 $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, à environ 10 h d'immersion, puis diminue jusqu'à atteindre une valeur d'environ 5 $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, ce qui témoigne d'une passivation de la surface des disques suivi de sa réactivation.

Au-delà de 20 h d'immersion, R_p augmente pour l'échantillon de disque seul (atteignant une valeur d'environ 16 $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$) témoignant d'une passivation de sa surface. Au contraire, les R_p des échantillons de disque couplés au patin en céramique diminuent pour atteindre, après 20h d'immersion, une valeur d'environ 4 $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, ce qui témoigne d'une accélération de la corrosion du disque. Ce deuxième résultat montre également l'influence de la couche mince d'électrolyte sur la réponse électrochimique

du disque qui se traduit par une augmentation de sa cinétique de corrosion sur les temps longs d'immersion.

Au terme de ces mesures électrochimiques, nous avons effectué des observations sur les échantillons de disque. La Figure 4.12, montre l'observation effectuée sur un disque B2 couplé à un patin céramique à une distance de 100 μm . On remarque que la surface du disque sous le patin n'a quasiment pas subi d'attaque, celle-ci s'étant concentrée en majorité sur la partie du disque non recouverte par le patin.

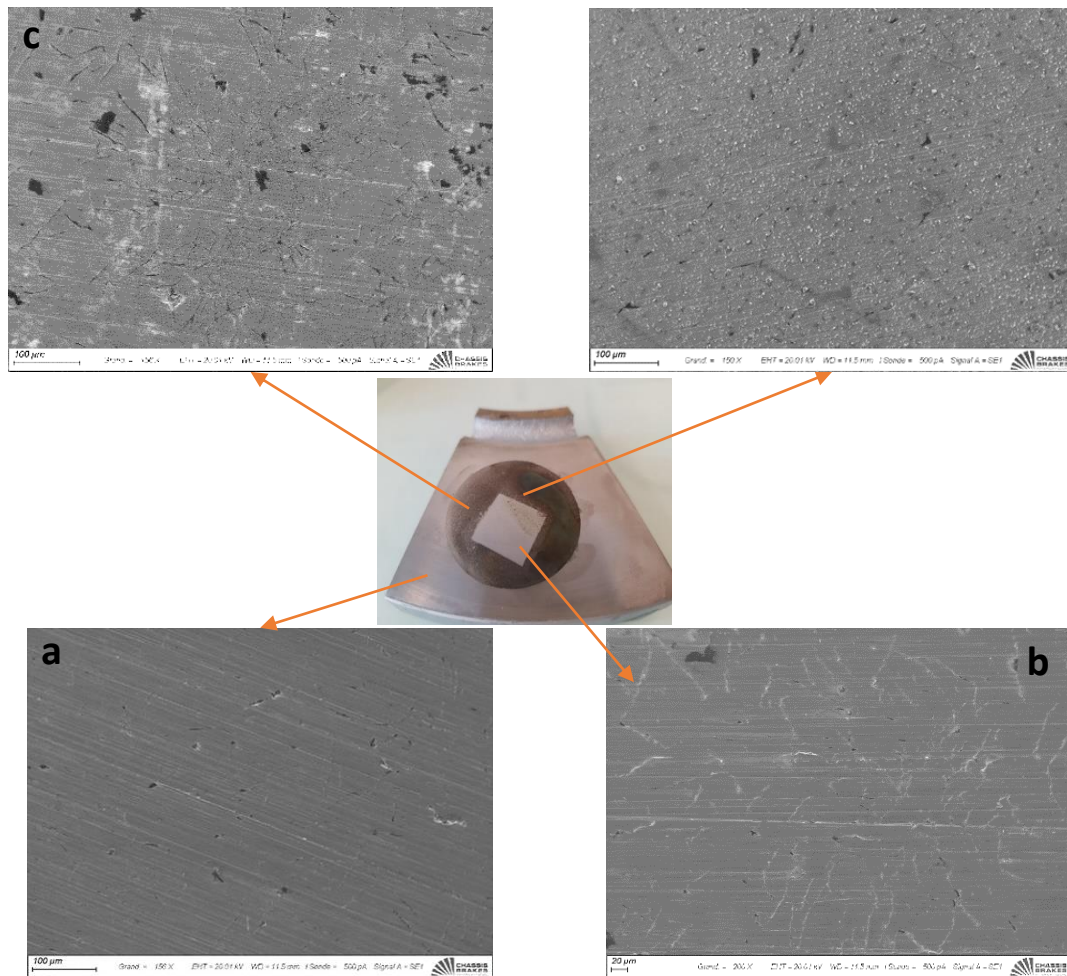
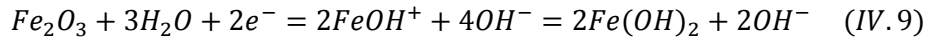


Figure 4.12 : Observation visuelle de l'échantillon du disque B2 couplé à un patin en céramique à 100 μm et observations au MEB - a - de la surface neuve du disque - b - de la surface du disque sous le patin en céramique - c - de la surface du disque non recouverte par le patin.

Ce résultat, contraire à la prédiction du modèle selon lequel on doit observer une aggravation de la corrosion sous le patin, a déjà été observé par Isaacs *et al.* [178]. Cette observation a été effectuée sur des échantillons de fer et d'acier au carbone dont une partie de la surface était recouverte d'une pièce en verre. Ces échantillons étaient immergés dans des solutions de NaCl et de Na_2SO_4 de concentration variant de 1 à 100 mM, au potentiel de corrosion pendant plusieurs jours. Pendant toute la période d'immersion, la corrosion n'a pas pénétré sous le verre et ne s'est développée qu'à ses bords et sur la surface non recouverte. De plus, Issacs *et al.* ont effectué une cartographie de la densité locale de

courant sur la surface de l'acier sous la pièce en verre (après avoir enlevé celle-ci) et ont observé un courant cathodique à son centre, témoignant d'une passivation de la surface occluse.

D'après Issacs *et al.* une explication possible de ce comportement serait l'augmentation de la vitesse de corrosion sur la surface exposée de l'acier, suivie d'une diminution du potentiel de l'échantillon, entraînant la réduction des ions ferriques que contient le film d'oxyde, selon la réaction :



Dans notre cas cette intensification de la corrosion est associée à la diminution de R_p après 10 h d'immersion (Figure 4.11). Par ailleurs, dans les premières heures d'immersion, la réduction de l'oxygène dissous dans la couche mince d'électrolyte peut augmenter le pH comme on l'observe habituellement [103], [104].

Nous pouvons estimer le temps nécessaire à l'épuisement de l'oxygène présent dans la couche mince d'électrolyte des échantillons de disque couplé au patin à 50 et 100 μm grâce à la loi de Faraday [103] :

$$t = \frac{nFC_{O_2}h}{J_{corr}} \quad (IV.10)$$

Où n est le nombre d'électrons échangés, F , la constante de Faraday, C_{O_2} la concentration initiale en oxygène dissous dans la solution en $mol.cm^{-3}$, h la distance patin-disque et J_{corr} , la densité de courant de corrosion.

La Figure 4.13 montre le temps nécessaire pour consommer $4.9.10^{-7} mol.cm^{-3}$ [179] d'oxygène, en supposant $n = 4$, pour des valeurs de J_{corr} de $0,1 \mu A.cm^{-2}$ à $2 \mu A.cm^{-2}$ et pour des distances patin-disque de 50 et 100 μm . On observe que ce temps de consommation totale de l'oxygène dissous augmente comme l'inverse de la densité de courant de corrosion de l'interface disque-patin. Pour des valeurs de J_{corr} de moins de $1 \mu A.cm^{-2}$ par exemple, le temps nécessaire à la consommation de l'oxygène dissous varie de 5 à 35 min. On note par ailleurs que plus la distance disque-patin est grande, plus la chute de concentration de l'oxygène est lente, ce qui pourrait expliquer les écarts observés dans le suivi de E_{corr} (Figure 4.10). Cependant, il est à noter que ce calcul :

- correspond à une situation où une aire de $1 cm^2$ sous le patin serait soumise à une densité de courant cathodique égale à la densité de courant de corrosion J_{corr} . Il pourrait être modifié aisément pour prendre en compte des rapports de surfaces effectifs entre patin et disque.
- néglige tout apport d'oxygène par la périphérie de la couche mince, ce qui fait que les durées nécessaires à l'épuisement de l'oxygène dans la « réalité » sont plus longues.

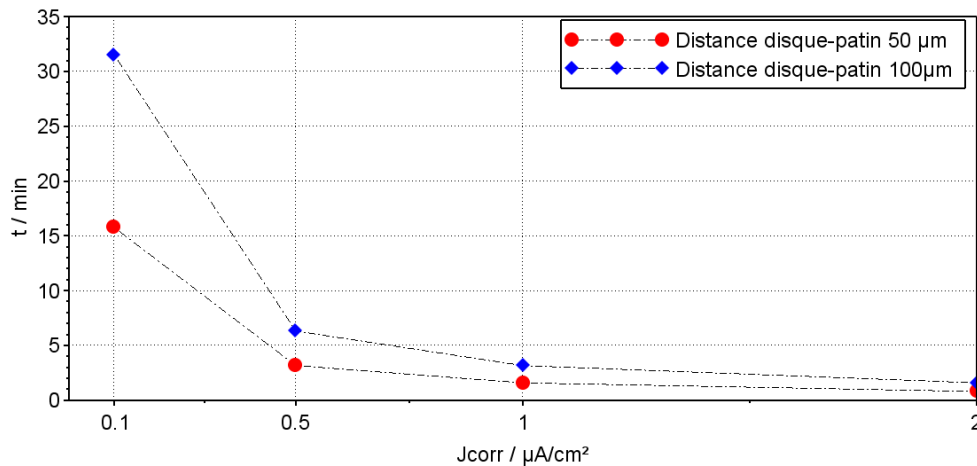


Figure 4.13 : Evolution du temps de consommation de l'oxygène dissous dans la couche mince d'électrolyte pour différentes valeurs de J_{corr} et pour des distances patin-disque de 50 et 100 μm .

Toujours selon Isaacs *et al.* [178], une fois que l'oxygène a été consommé, une réduction cathodique partielle du film d'oxyde passif, selon la réaction (IV.10), peut entraîner une alcalinisation de la couche mince d'électrolyte, ce qui peut expliquer le fait que nous n'observons pas de corrosion à la surface du disque sous le patin en céramique.

5. Distribution de courant et de potentiel sur la surface du disque

5.1. Simulations sous Comsol® : Effets de la distance patin-disque sur les caractéristiques de polarisation électrochimiques

Nous présentons dans cette partie les résultats de simulations de l'influence de la distance patin-disque sur la réponse électrochimique du disque. La Figure 4.14 présente la section axiale de la cellule modélisée où l'on peut voir le patin posé sur le disque et les lignes de courant qui « s'écrasent » en pénétrant sous le patin.

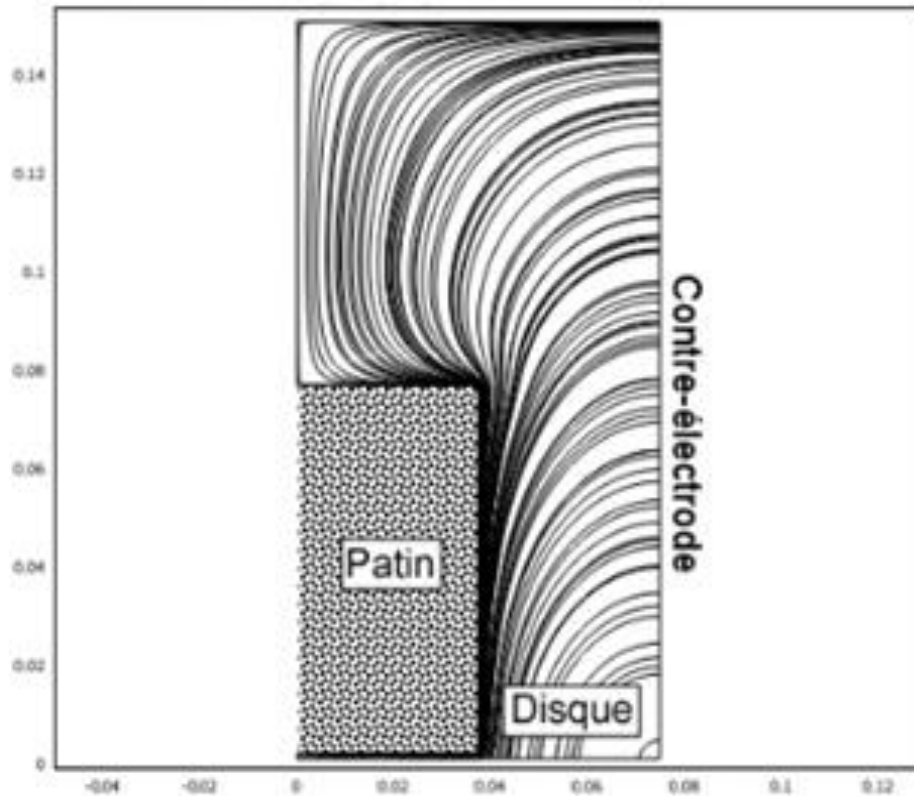


Figure 4.14 : Section axiale de la cellule, dimensions en m.

La Figure 4.15 présente les courbes de l'évolution du courant des différentes zones du disque (sous le patin, en dehors du patin, la somme des deux et le courant sur la contre-électrode), en fonction de la distance disque-patin, pour une densité de courant de corrosion $J_{\text{corr}} = 1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Nous observons que le courant sur la partie du disque hors patin contribue, majoritairement au courant total et ne varie pas en fonction de l'épaisseur d'électrolyte sous patin. Au contraire, plus l'épaisseur de la couche mince de l'électrolyte augmente, plus la valeur du courant sous le patin augmente, faisant augmenter par la même le courant total. Nous observons cette tendance jusqu'à ce que l'épaisseur de la couche d'électrolyte dépasse les 0,01 mm environ. Entre 0,01 et 0,1 mm le courant varie moins vite que l'épaisseur. Au-delà d'une épaisseur de 0,1 mm, les courants, total et sous le patin, ne varient plus en fonction de la distance patin-disque (ce qui est en accord avec les résultats présentés précédemment). Ils atteignent alors un palier d'environ, $8 \cdot 10^{-6}$ A et $3,4 \cdot 10^{-5}$ A. Sur une voiture garée, la distance patin-disque, du fait des forces de serrages, est bien inférieure à 0,01 mm, ce qui veut dire que dans la réalité nous devons observer un effet de la distance patin-disque sur la corrosion du disque.

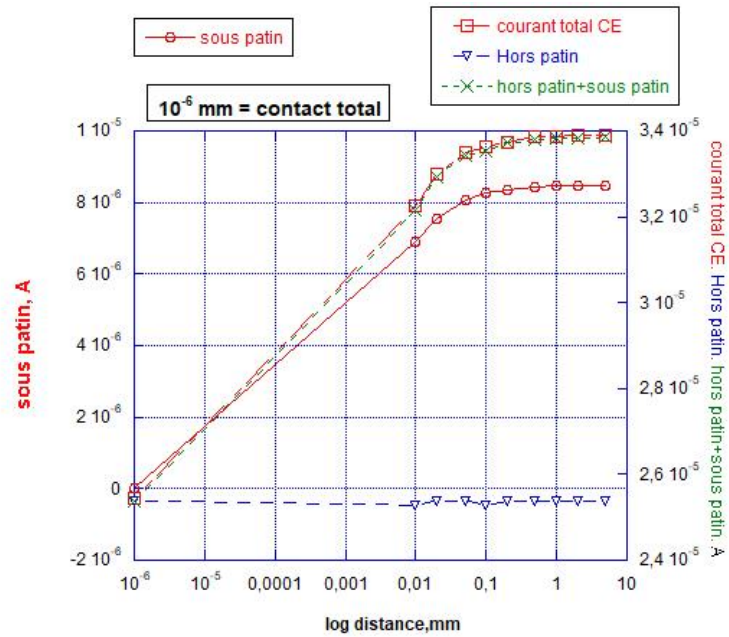


Figure 4.15 : Profils et courant-distance pour $i_{corr} = 1 \mu A.cm^{-2}$ / Courants en fonction de la distance patin-disque.

Lorsque le courant de corrosion est de $i_{corr} = 10 \mu A.cm^{-2}$ comme le montre la Figure 4.16, nous observons un courant hors patin d'environ $0,25.10^{-4} A$, plus élevé que celui observé précédemment avec un i_{corr} de $1 \mu A.cm^{-2}$. Là encore, ce courant hors patin contribue en grande partie au courant total et on observe que le courant sous le patin augmente en fonction de l'épaisseur de la couche mince jusqu'à atteindre une valeur limite d'environ $8.10^{-5} A$, au-delà 1 mm d'épaisseur.

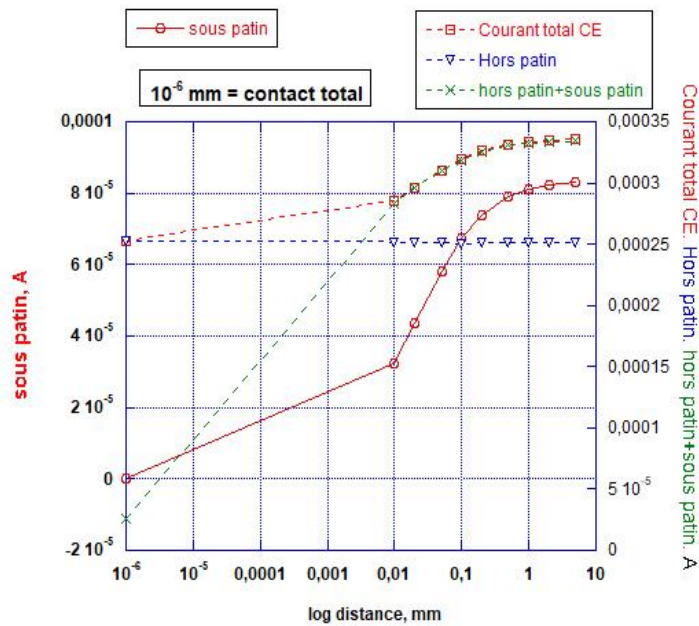


Figure 4.16 : Profils et courant-distance pour $i_{corr} = 10 \mu A.cm^{-2}$ / Courants en fonction de la distance patin-disque.

Cette faible contribution du courant sous le patin s'explique par une « résistance » à la pénétration du courant dont la valeur augmente à mesure que l'on pénètre dans la couche mince d'électrolyte. Cette résistance peut être décrite avec la loi d'Ohm :

$$R(r) = \rho \cdot h^{-1} \int_0^{r_0} \frac{dr}{2\pi r} \quad (IV.11)$$

Et en intégrant, on obtient :

$$R(r) = \frac{\rho h^{-1}}{2\pi} \log_e(r_0) \quad (IV.12)$$

Où r_0 est le rayon extérieur, h l'épaisseur, ρ la résistivité de la solution, $R(r)$ augmente quand on s'enfonce vers le centre de l'interface disque-patin. La densité de courant diminue donc corrélativement à mesure que l'on se rapproche du centre de l'interface disque-patin. Ceci est illustré par la Figure 4.17 qui montre la répartition du courant sur le disque. On observe que lorsqu'on se rapproche du patin, la densité de courant totale décroît, passe par un maximum à la périphérie du patin puis décroît de nouveau jusqu'au centre. La présence d'un maximum au bord externe du patin peut s'expliquer par le brusque étranglement des lignes de courant à l'entrée sous le patin. Il s'agit donc d'un effet comparable à l'effet de bord bien connu en électrostatique, inhérent à la solution de l'équation de Laplace dans cette géométrie. Dans le paragraphe suivant nous mettons en évidence, à l'aide de mesures avec bi-électrodes, ce pic d'activité observé à la périphérie d'un patin NAO 1 en contact avec un disque B2.

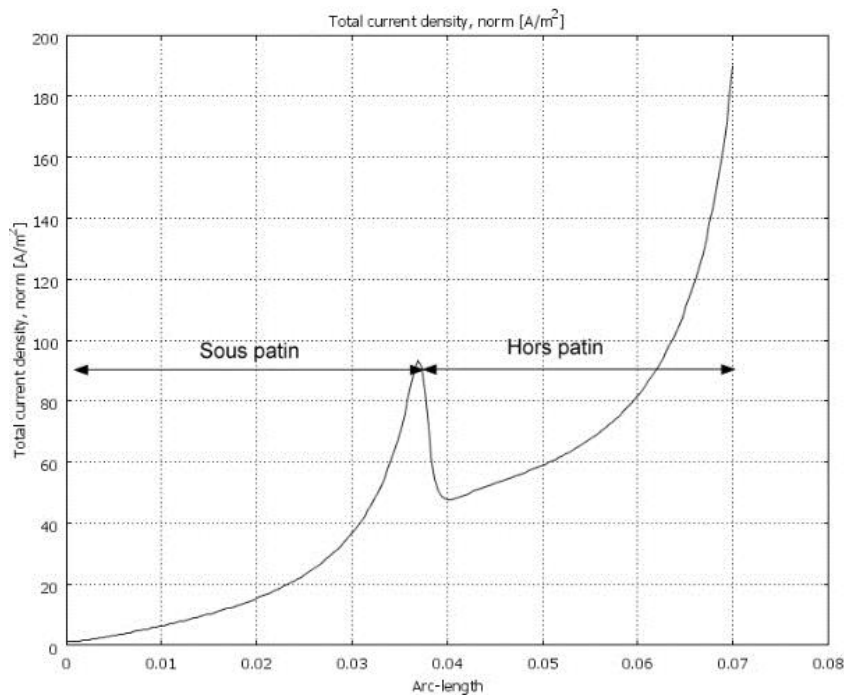


Figure 4.17 : profil diamétral de densité normale de courant.

5.2. Mesures électrochimiques locales avec bi-électrode

5.2.1. Suivi de la densité de courant locale j_{loc} en fonction du temps:

Ces mesures ont été effectuées sur un échantillon de disque B2 où la bi-électrode a été placée à environ 1 mm de sa surface, afin de mesurer la composante du potentiel normale à la surface. Après une minute d'immersion, l'échantillon de patin NAO 1 a été placé sur le disque, à 1 mm de la bi-électrode. La Figure 4.18-a présente l'évolution du potentiel de corrosion en fonction du temps du disque, immédiatement après la pose du patin, jusqu'à 2h d'immersion et 18h d'immersion. La densité de courant locale pour les mêmes périodes d'immersion, est présentée dans la Figure 4.18-b.

Le suivi de j_{loc} du disque montre que pendant les premières minutes d'immersion donc en l'absence de patin, j_{loc} est positif (environ $+0,5 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$), indiquant que la bi-électrode a été placée au plus proche d'un site anodique. Le potentiel global du disque, est d'environ -715 mV/ECS et diminue lentement vers des valeurs plus cathodiques, jusqu'à la pose du patin. Après cet instant, le potentiel E_{corr} se déplace légèrement vers des valeurs plus anodiques. Cela est suivi par une augmentation de j_{loc} (avec un pic notable mais très court à cette échelle de temps au moment de la pose du patin) jusqu'à atteindre une valeur d'environ $+2 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ après 10 min d'immersion pour baisser à nouveau jusqu'à une valeur d'environ $+0,5 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ après 30 min d'immersion. Nous voyons là que la première augmentation du courant local est bien associée à la pose du patin et est comparable à l'effet du patin sur le courant de corrosion du disque observé lors des mesures globales (Figure 3.3, Chapitre III). La baisse du courant observée par la suite pourrait, elle, s'expliquer par une passivation de la surface. Cette exacerbation de la réactivité du disque pourrait s'expliquer, pour des temps courts d'immersion, par la dissolution puis le dépôt du cuivre sur le disque.

Au-delà de 2 h d'immersion, le potentiel du disque évolue lentement vers des valeurs plus cathodiques, passant d'environ -710 mV/ECS à environ -720 mV/ECS après plus de 5h d'immersion. En parallèle, on observe l'augmentation sévère du courant anodique jusqu'à atteindre la valeur d'environ $10 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, soit une valeur 10 fois supérieure aux valeurs observées avant la pose du patin, ce qui est comparable à l'écart observé entre J_{corr} du disque B2 + patin NAO 1 et celui du disque B2 seul (Figure 3.3 du Chapitre III). Cette augmentation du courant anodique témoigne d'une manière plus accentuée, de l'exacerbation de l'activité du disque à proximité de l'interface disque-patin et sans doute d'une dissolution active du fer.

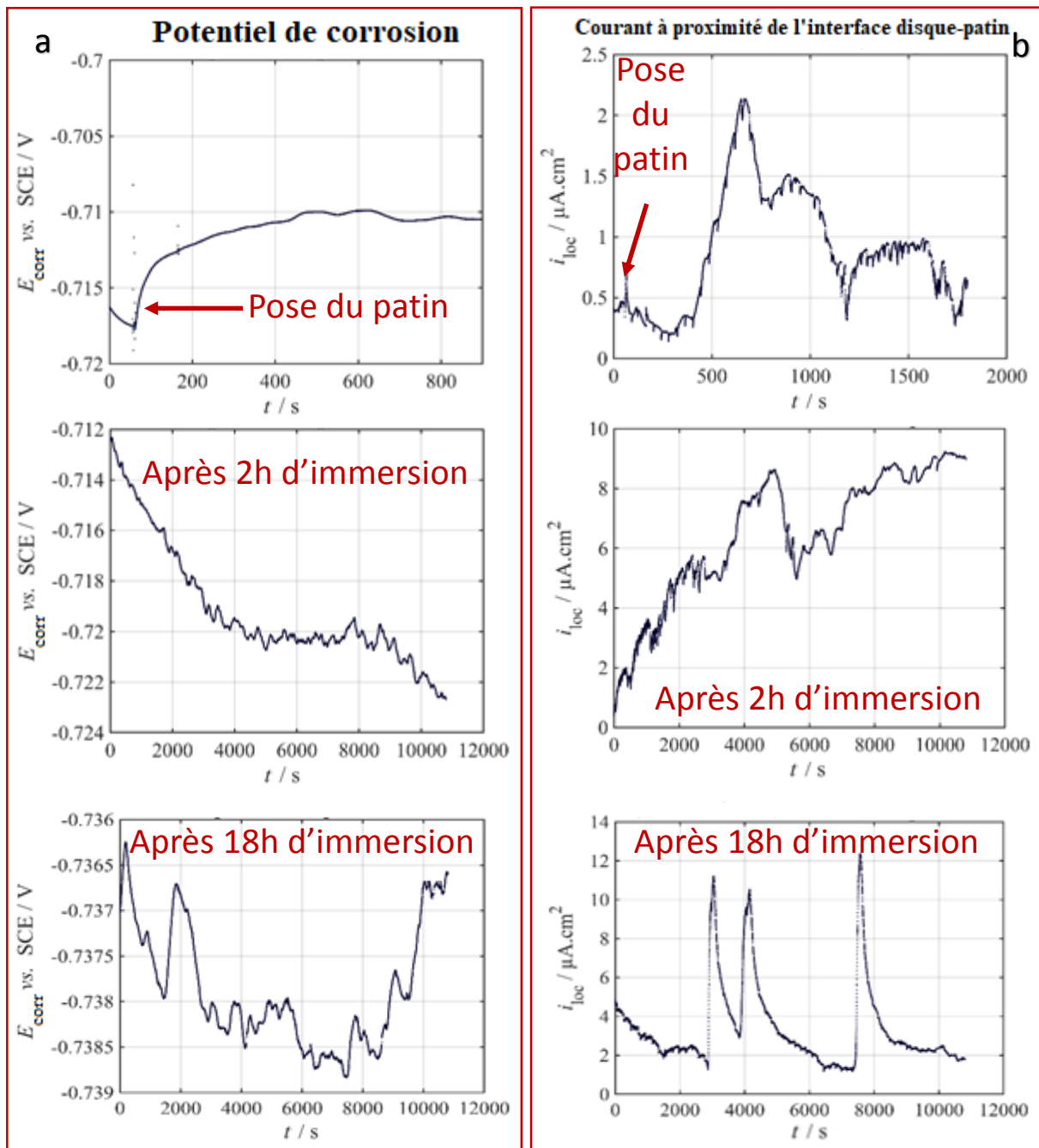


Figure 4.18 : a - Suivi de E_{corr} du disque - b - suivi de la densité de courant j_{loc} du disque au plus proche de l'interface disque-patin.

Enfin, au-delà de 18 h, nous observons que le potentiel du disque varie très légèrement (environ 1 mV) autour d'une valeur d'environ -737 mV/ECS. Le suivi de j_{loc} , montre de grandes fluctuations, non corrélées à E_{corr} , avec une augmentation brusque suivie d'une relaxation selon une constante de temps de l'ordre de 1000 s. Ce comportement pourrait s'expliquer par le déplacement des aires anodiques et cathodiques par suite de l'accumulation et de l'évacuation des produits de corrosion à la périphérie de l'interface patin disque.

L'intensification de la corrosion du disque, sur des temps longs d'immersion, pourrait s'expliquer par l'effet de la couche mince sur la réponse électrochimique du disque, comme cela a été observé au cours des mesures avec patin en céramique.

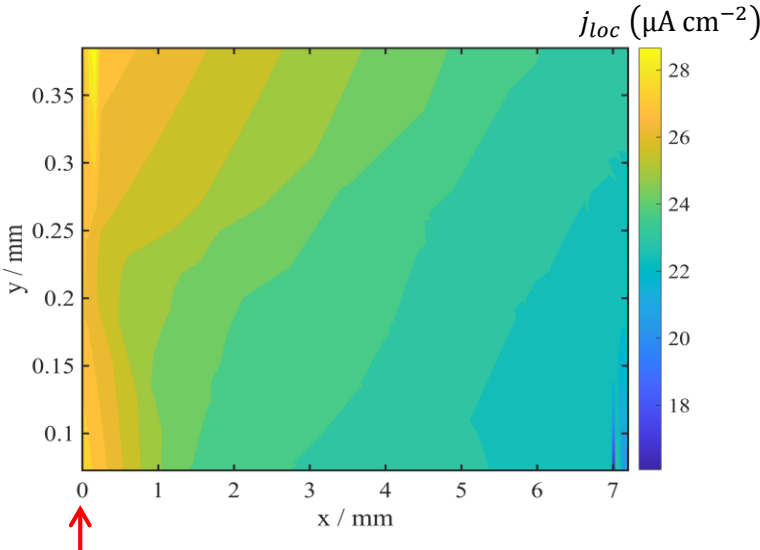
5.2.2. Cartographie de la densité de courant locale j_{loc} après 3 heures :

Une cartographie de la densité de courant locale a été également effectuée sur un échantillon de disque B2 + patin NAO 1. Cette technique consiste à mesurer, en déplaçant une sonde sur le plan parallèle et perpendiculaire à l'échantillon, les variations de densité de courant local à la surface de l'échantillon à caractériser. Dans notre cas, nous avons utilisé la même bi-électrode que celle utilisée lors du suivi de j_{loc} . Le déplacement de la sonde suivant les axes X-Y-Z est effectué à l'aide du dispositif présenté dans le Chapitre II (§3.1). Les mouvements suivant les axes X et Y de la table permettent de déplacer la sonde dans le plan parallèle à l'échantillon. La troisième motorisation permet d'abaisser ou relever la sonde de mesure. Cette dernière est fixée avant la mesure et n'est plus utilisée par la suite.

Cette technique a déjà été utilisée dans la caractérisation spatiale de la corrosion localisée des aciers au carbone en milieu anaérobie sulfurogène par exemple [180]. Une autre manière de faire consiste à utiliser l'électrode vibrante à balayage [181] (ou SVET pour Scanning Vibrating Electrode Technique). Isaacs *et al.* [178] ont utilisé cette technique pour cartographier la densité de courant locale d'échantillons de fer pur et d'acier au carbone, lorsque certaines parties de leurs surfaces présentent des zones occluses, immergés dans une solution d'eau potable synthétique. L'électrode était une électrode à fil de platine conique de 0,5 mm de diamètre avec une pointe d'environ 10 μm de diamètre. La pointe vibre à la fois parallèlement et perpendiculairement à la surface avec des amplitudes de 20 μm et des fréquences différentes, 0,3 mm au-dessus de la surface métallique.

La Figure 4.19 présente la cartographie réalisée après 3 h d'immersion à proximité de l'interface disque-patin. La surface de balayage de la sonde de mesure à micro-électrode est de 7 x 0,4 mm² pour la cartographie proche de l'interface disque-patin, et de 7 x 0,9 mm². Elle est représentative de la distribution des densités de courant à la surface du disque à proximité de l'interface disque-patin. Nous pouvons observer, à proximité de l'interface disque-patin (à 1 mm), une zone à fort caractère anodique. Dans cette zone, les valeurs de densité de courant maximale et minimale sont d'environ 28 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ et 22 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, respectivement. L'observation de cette activité exacerbée du disque à l'interface disque-patin est en accord avec les résultats obtenus précédemment (Figure 4.18). De plus, ces valeurs de j_{loc} sont identiques aux valeurs de J_{corr} obtenues sur l'échantillon de disque B2 + NAO 1 (Figure 3.3). Notons également que Isaacs *et al.* [178] ont observé une augmentation de l'activité anodique au bord de leurs échantillons. Toutefois, si dans le cas d'Isaacs *et al.* cette exacerbation de

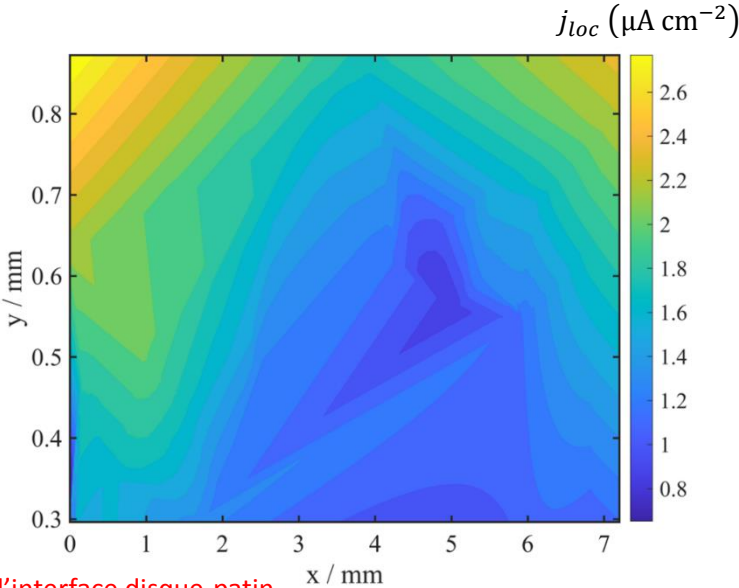
l'activité anodique est due à l'unique effet de la couche mince d'électrolyte, dans notre cas l'exacerbation de l'activité du disque au bord de l'interface disque-patin peut être également causée par le couplage galvanique des dépôts de cuivre au disque.



Interface disque-patin

Figure 4.19 : Cartographie de la densité de courant locale réalisée après 3 h d'immersion à proximité de l'interface disque-patin.

Sur les zones se trouvant loin de l'interface disque-patin (Figure 4.20), les valeurs de densité de courant maximale et minimales sont d'environ 3 µA.cm⁻² et 0,5 µA.cm⁻², respectivement, ce qui est en accord avec la modélisation qui montre que sur un rayon d'environ 150 mm, on observe la diminution du courant anodique.



Loin de l'interface disque-patin

Figure 4.20 : Cartographie de la densité de courant locale réalisée après 3 h d'immersion loin de l'interface disque-patin.

5.2.3. Mesures de spectroscopie d'impédance locales (SIEL ou LEIS pour Local Electrochemical Impedance Spectroscopy):

Ce type de mesures permet de déterminer l'impédance électrochimique locale en différentes positions. La Figure 4.21 présente les diagrammes d'impédance locale mesurée après 2 h et 3 h d'immersion à proximité de l'interface disque-patin B2-NAO 1 et après 2 h 30 et 3 h 30 d'immersion à 4 mm de l'interface disque-patin B2-NAO 1. Les diagrammes obtenus à proximité de l'interface présentent un comportement capacitif et l'amorce d'une boucle inductive. Résultat identique à celui obtenu lors des mesures d'impédance globale sur le même couple (Figure 4.1). On observe également que l'amplitude de la boucle capacitive correspondant à $R_e + R_t$ diminue avec le temps, passant de 1500 à 1200 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, ce qui est comparable à l'écart observé précédemment entre les densités de courant locales mesurées après 2h et 3h d'immersion (Figure 4.18 et 4.19), établissant sans ambiguïté l'augmentation de la vitesse de corrosion. Ces valeurs de $R_{t \text{ locale}}$ sont par ailleurs identiques à celles obtenues lors des mesures globales (Figure 4.1).

Les diagrammes obtenus à 4 mm de l'interface montrent un comportement capacitif où l'amplitude de la boucle augmente d'environ 10 à 20 $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, témoignant d'un ralentissement de la dissolution du fer au niveau de la zone caractérisée. Ces valeurs de R_p locales sont toutefois bien supérieures à celles obtenues lors des mesures globales.

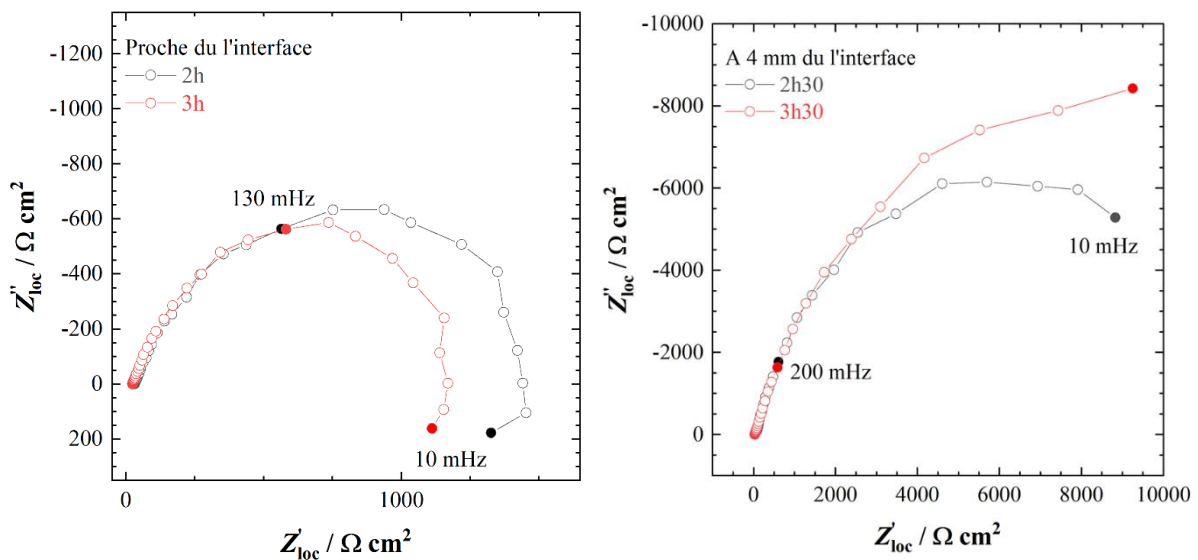


Figure 4.21 : Diagrammes d'impédances locales mesurées après 2 et 3 heures d'immersion à proximité de l'interface disque-patin et après 2 h 30 et 3 h 30, à 4 mm de l'interface.

Les mesures d'impédance locale montrent donc une réactivité différente selon la distance par rapport à l'interface disque-patin. D'une manière analogue aux observations précédentes (Figure 4.17 et 4.18), nous notons que la présence de la boucle inductive basse fréquence dans le diagramme d'impédance à proximité de l'interface et son absence à 4 mm de celle-ci, témoigne de l'intensification de la réactivité du disque à proximité de l'interface disque-patin.

6. Conclusions

Ce chapitre nous a permis de progresser dans la compréhension des mécanismes se déroulant à la surface du disque (sous le patin et en dehors du patin) et qui sont l'origine de l'augmentation de la vitesse de corrosion du disque observée dans le chapitre précédent. La mesure d'impédance électrochimique a permis de mettre en évidence que le déplacement du potentiel vers des valeurs plus anodique, observé sur l'échantillon disque B2 + patin NAO 1, est corrélé à une intensification de la dissolution active du fer, donc de sa vitesse de corrosion.

Le déplacement du potentiel de corrosion du disque vers des valeurs anodique et l'augmentation notable de la vitesse de corrosion pourrait s'expliquer par la dissolution du cuivre présent dans le patin et son dépôt sur la surface du disque. Bien entendu, ce phénomène se produit uniquement en couche mince d'électrolyte. Un modèle expliquant la dissolution du cuivre contenu dans le patin et son dépôt sur le disque a été proposé. Celui-ci est en accord avec les équilibres thermodynamiques décrivant la physicochimie du système.

Nous avons montré alors, en associant ces résultats à ceux obtenus lors des mesures électrochimiques sur disque couplé à un patin en céramique, que la configuration en couche mince seule ne semble pas être suffisante pour modifier la distribution du courant et du potentiel, du moins, pour les courtes durées d'immersion (moins de 20 heures).

Pour un temps d'immersion plus long, un déplacement significatif du potentiel de corrosion vers des valeurs plus cathodiques a été observé avec une augmentation de la vitesse de corrosion, mise en évidence par la baisse de la résistance de polarisation dans le cas du patin en céramique et par l'augmentation du courant local de corrosion lors des mesures avec bi-électrode.

A ce stade, nous n'avons encore étudié notre système disque-patin qu'en absence de force de serrage. Dans le dernier chapitre nous nous intéresserons à l'effet de cette force sur la réponse électrochimique du disque.

Chapitre V - Effet de la pression sur les phénomènes de corrosion du couple disque-patin

1. Introduction

La pression est responsable du confinement entre le disque et le patin. En cela, elle possède un rôle important dans le phénomène de stiction. En effet, dans un tel espace confiné, les produits de corrosion, qui possèdent un volume supérieur que celui du métal dont ils sont issus, pourraient s'incruster dans la matrice du patin et provoquer la stiction en établissant des liaisons mécaniques fortes avec cette matrice.

De plus, l'application d'une pression sur le patin a pour effet d'emprisonner une couche mince d'électrolyte à l'interface disque-patin et ainsi modifier les phénomènes de transport [16] entre cette région et le reste de la solution, et par conséquent de modifier le comportement électrochimique du disque. Nous avons déjà observé cet effet sur le couple disque B2 + patin en céramique, pour des temps longs d'immersion et en absence de pression.

Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats obtenus à l'issue d'essais de corrosion en brouillard salin d'un couple disque B2 + patin NAO 1 sur lequel nous avons appliqué une pression. Parmi ces résultats figurent les observations au MEB des produits de corrosion, que nous comparerons à ceux observés après des mesures électrochimiques sous pression. Ces dernières mesures ont été effectuées pour plusieurs valeurs de pression et pour deux rapports de surfaces disque-patin différents, afin d'étudier l'influence de la pression sur la réponse électrochimique du couple disque-patin et le rapport des aires sous patin et hors patin.

2. Essais de corrosion en brouillard salin

Ces essais ont été effectués sur des échantillons de disque B2 et patin NAO 1 préparés selon le même protocole que pour les mesures électrochimiques (§1.3 du Chapitre II). Avant l'essai, le patin a été immergé dans une solution de NaCl 5%, pendant 1, 5 ou 10 minutes. Le patin a ensuite été serré contre le disque à l'aide d'une presse munie d'une vis sans fin (Figure 5.1).

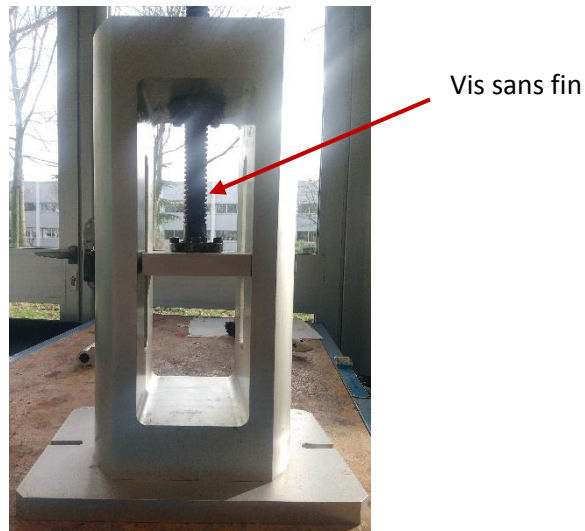


Figure 5.1 : Presse utilisée pour les essais en brouillard salin.

A l'aide d'une clé dynamométrique, une force de 3000 N a été appliquée, ce qui représente une pression de 13 MPa. Cette pression, dix fois supérieure à celles préconisées par les constructeurs automobiles et les fabricants de frein pour leurs essais de stiction [120], a été appliquée dans le but d'amplifier l'effet du confinement à l'interface disque-patin. La presse a ensuite été placée dans une chambre climatique (brouillard salin à 5% NaCl, à 35° C) pendant 72 h.

Nous avons effectué quatre essais : pour chaque essai, nous avons fait varier le temps de pré-immersion du patin, comme cela est indiqué dans le Tableau V.1. Au terme de ces essais, nous n'avons observé la stiction qu'une seule fois (échantillon 2). Cependant, nous n'avons pas pu mesurer d'effort de décollement car l'échantillon de patin s'est décollé spontanément du disque lors des manipulations.

Tableau V.1 - Tableau récapitulatif des essais menés en chambre climatique

| Essai | Paramètres | Comportement en stiction |
|-------|---|---|
| 1 | Mouillage des échantillons pendant 1 minute avant l'essai | Pas de stiction et collage du Shim à la plaque de la presse. |
| 2 | Mouillage de l'échantillon de disque et de l'échantillon patin pendant 5 min avant l'essai. | Stiction (Décollement du patin lors des manipulations) |
| 3 | Mouillage de l'échantillon de disque et de l'échantillon patin pendant 5 min avant l'essai. | Pas de stiction |
| 4 | Mouillage de l'échantillon de disque et de l'échantillon patin pendant 10 min avant l'essai. | Pas de stiction |

La Figure 5.2 présente les observations effectuées à la loupe binoculaire sur les disques après les essais de corrosion. Notre attention s'est portée à la partie des disques sous le patin. Ces observations montrent que tous les disques ont subi une corrosion autour de l'empreinte du patin laissée sur le disque, ce qui témoigne d'un effet de bord, comme déjà mis en évidence par la simulation effectuée sous COMSOL et par les résultats des mesures locales avec bi-électrode.

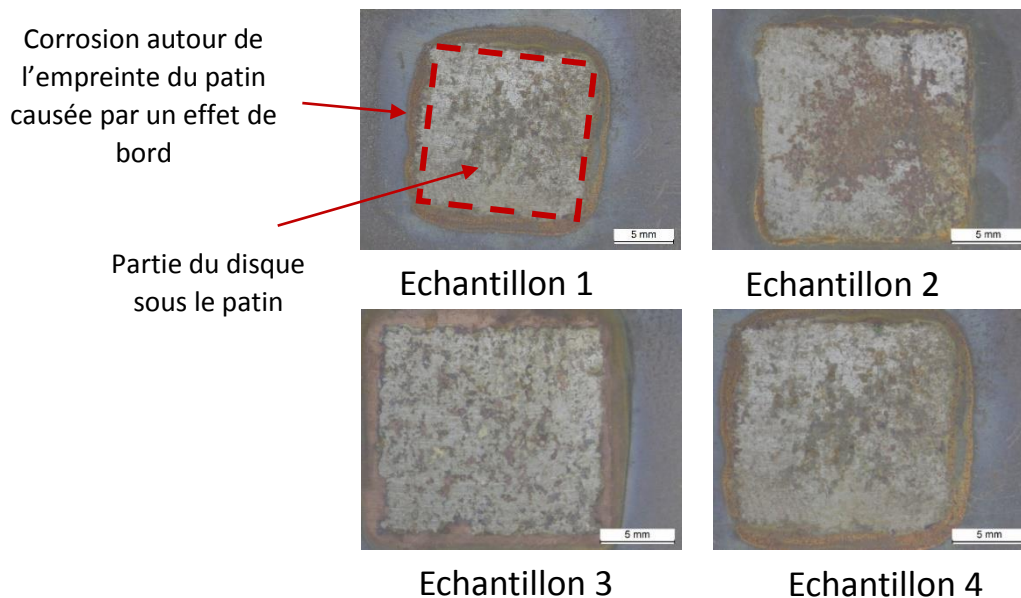


Figure 5.2 : Empreintes laissées par le patin sur le disque lors des essais en bouillard salin 1, 2, 3 et 4.

Ces observations montrent également qu'il y a eu une corrosion du disque sous le patin : à l'exception de l'échantillon 3, il apparaît que cette corrosion est essentiellement concentrée au centre de l'empreinte laissée par le patin. Par ailleurs, l'échantillon 2 présente une plus grande surface corrodée

sous le patin comparée à celles des autres échantillons. Celle-ci représente environ la moitié de la surface sous le patin, ce qui pourrait expliquer le fait que nous n'avons observé de stiction que sur cet échantillon. Toutefois, il faudrait reproduire plus de résultats qui aillent dans ce sens afin de confirmer cette hypothèse.

Les observations au MEB couplées aux analyses EDS, effectuées sur les différents échantillons de disque, montrent que les produits de dégradation du disque et du patin sont les mêmes pour tous les échantillons. Nous présentons dans ce qui suit les produits observés sur l'échantillon 4.

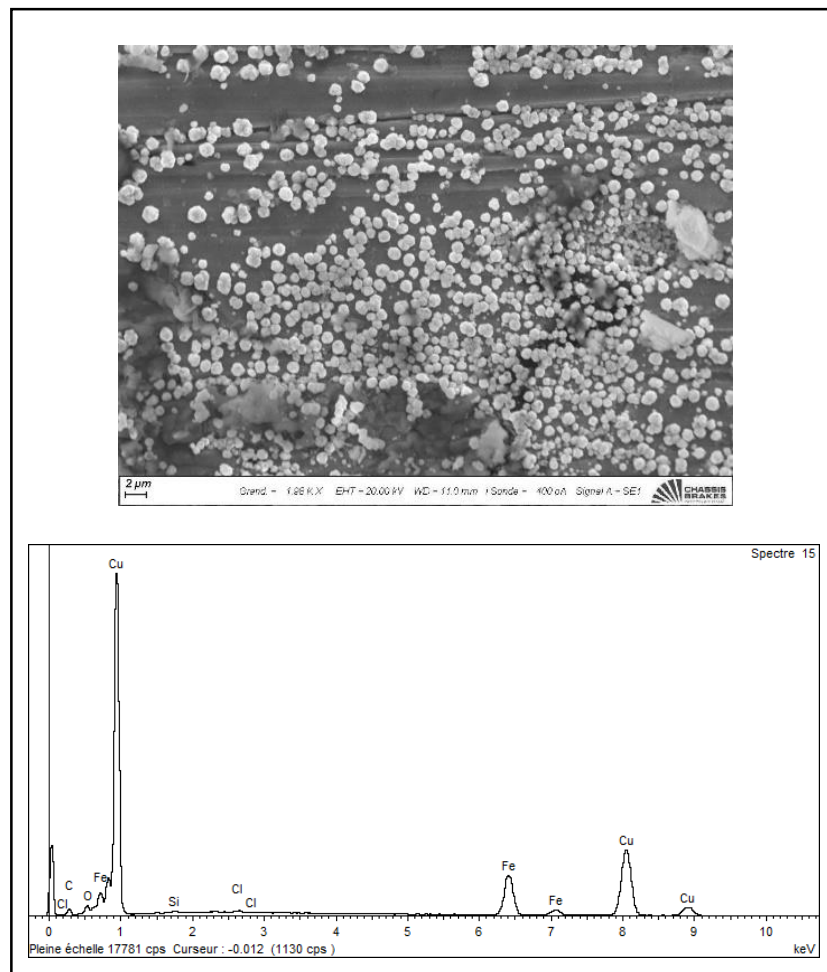


Figure 5.3 : Particules de cuivre observées au MEB sur la surface de l'échantillon de disque 4 à l'issue d'un essai de corrosion en brouillard salin sous pression.

Nous observons à nouveau les particules de cuivre comme le montre l'observation au MEB et l'analyse EDS sur la Figure 5.3. Toutefois, nous avons constaté que ces particules couvrent moins de surface que lors des essais en absence de pression. Nous pouvons expliquer cela par le fait qu'avec l'application d'une pression, la surface de contact disque-patin serait plus grande, ce qui augmenterait la probabilité que les fibres de cuivre du patin soient en contact avec le disque, empêchant de ce fait la dissolution du cuivre et son dépôt sur la surface du disque.

La Figure 5.4 montre la présence de produits de dégradation du patin que nous n'avions pas observé sur ce couple de disque-patin en absence de pression. Ces produits possèdent une forme aplatie, ont un diamètre d'environ 4 μm et sont riches en calcium (Ca), en oxygène (O) et en fer (Fe). Si le fer provient du disque, le calcium entre dans la composition du patin (Figure 2.8 du Chapitre II) et peut se trouver sous deux formes : le carbonate de calcium (CaCO_3) [9] ou l'hydroxyde de calcium (Ca(OH)_2) [13].

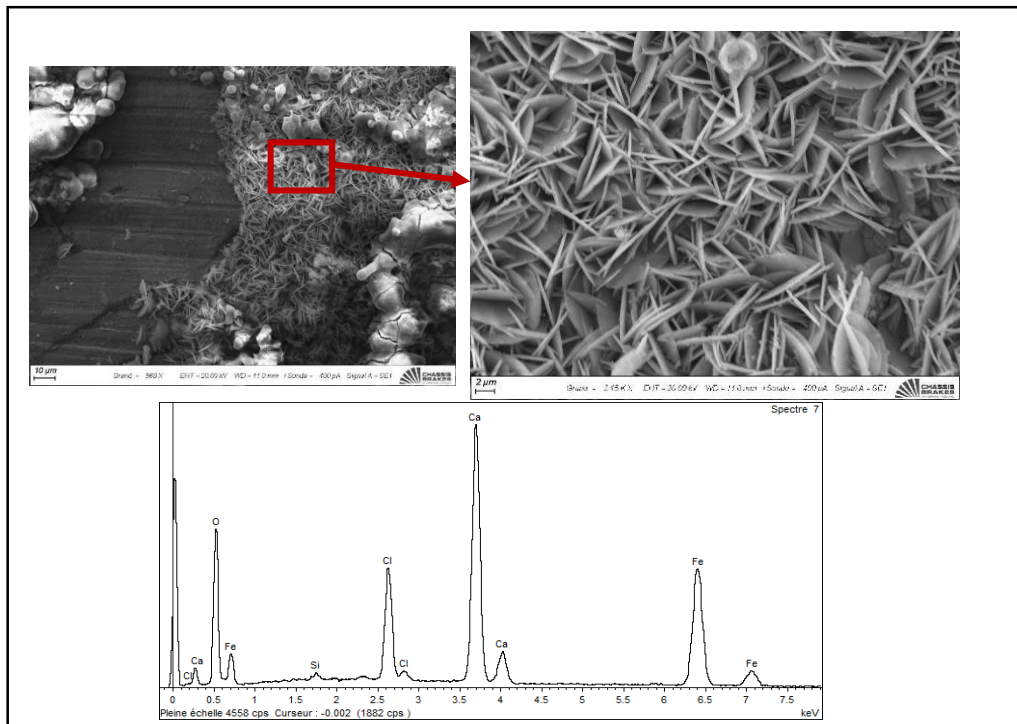


Figure 5.4 : Particules riches en calcium, en oxygène et en fer observées au MEB sur la surface de l'échantillon de disque 4 à l'issue d'un essai de corrosion en brouillard salin sous pression.

Un autre type de produits de dégradation que nous avons observé et qui étaient absents des surfaces disque B2 en contact avec un patin NAO 1 en absence de pression, sont des fragments de matériau de friction ayant adhéré au disque, comme le montre l'analyse au MEB sur la Figure 5.5. La taille de ces derniers peut atteindre 100 μm . Par ailleurs, l'analyse EDS a permis de mettre en évidence le fait que ces fragments sont composés essentiellement de magnésium (Mg), d'aluminium (Al) et de silicium (Si) ainsi que d'oxygène avec lequel ces premiers éléments forment des oxydes présents dans la formulation des patins [9], [50], [182].

La pression de serrage possède donc, pour le couple disque B2 + patin NAO 1, un effet sur les produits de corrosion du disque et sur l'adhésion de fragments de matériaux de friction à celui-ci. De plus, lorsqu'environ la moitié de la surface du disque sous le patin est corrodée, ce dernier adhère au disque. Dans ce qui suit, nous étudierons donc l'effet de la pression sur la réponse électrochimique du disque.

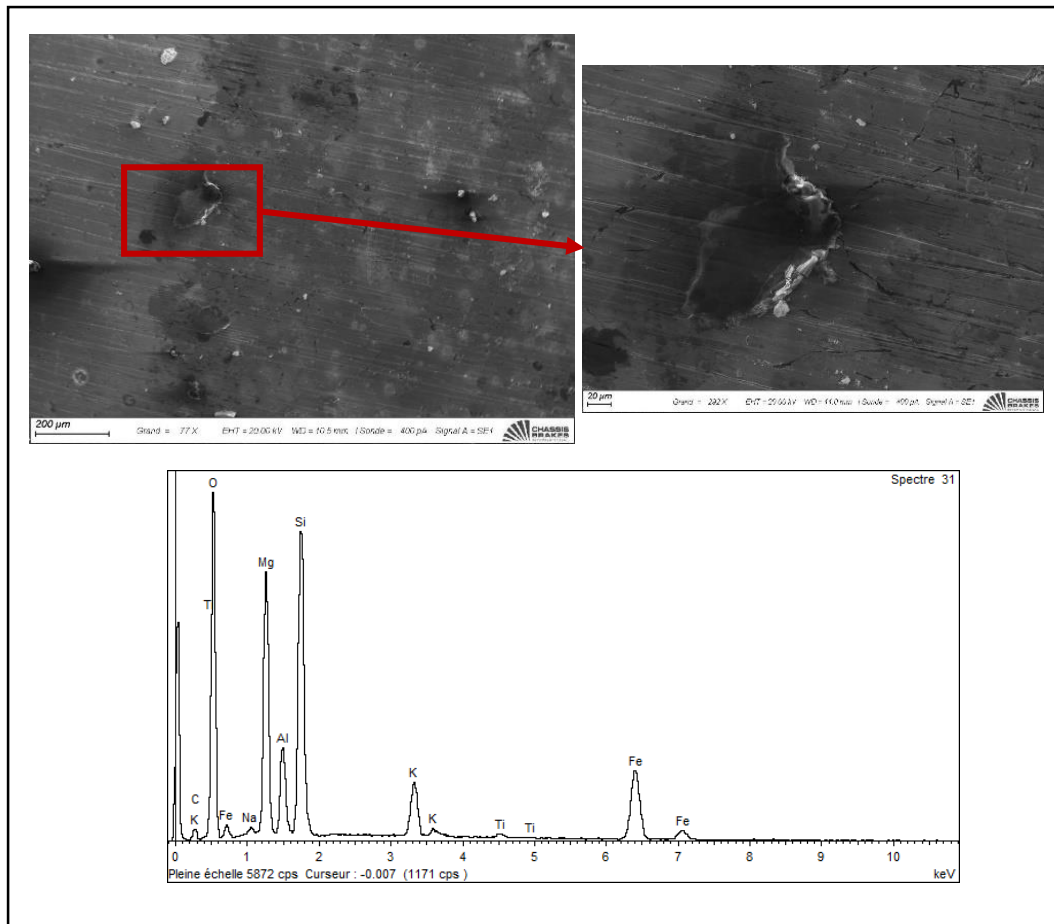


Figure 5.5 : Fragments de matériau de friction riches en aluminium, silicium et en magnésium observés au MEB sur la surface de l'échantillon de disque 4 à l'issu d'un essai de corrosion en brouillard salin sous pression.

3. Mesures électrochimiques avec force de serrage :

3.1. Mesures de suivi du potentiel de corrosion

3.1.1. Suivi du potentiel de corrosion sur des temps courts

Afin d'étudier l'effet de la pression sur le potentiel de corrosion du couple disque B2 + patin NAO 1, nous avons effectué le suivi de E_{corr} du disque en appliquant une force de serrage, entre le patin et le disque, à l'aide de la presse Instron® E1000, présentée dans le Chapitre II (§2.2). Cette force a été appliquée par paliers de 100 N (ce qui correspond à une pression d'environ 450 kPa) pour des durées de maintien de 10 min.

La Figure 5.6 présente l'enregistrement du potentiel de corrosion sur une durée d'une heure et demie. Nous remarquons que ce dernier présente le même comportement que celui du même couple en absence de pression (Figure 3.1 du Chapitre III) et présente une valeur similaire (environ -710 mV/ECS). Toutefois, à chaque application d'une force, on observe une très faible perturbation transitoire du potentiel de corrosion de l'ordre de 1 mV. Ces perturbations durent moins d'une minute et le potentiel

de corrosion revient à sa valeur initiale, sauf pour les cas où l'on réduit la pression de 200 à 100 N et de 100 à 0 N. Dans ces cas, le potentiel est déplacé de 1 à 2 mV vers des valeurs plus cathodiques.

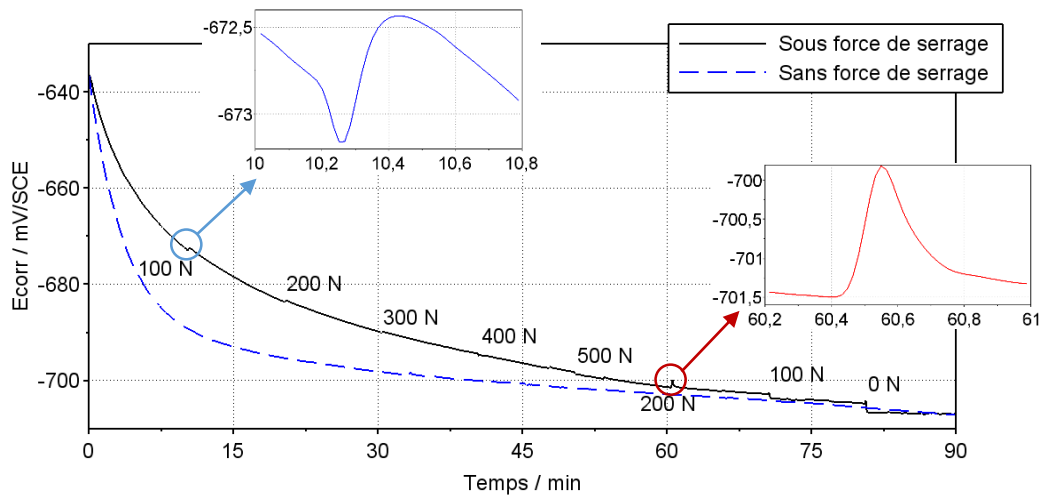


Figure 5.6 : Influence de la force appliquée sur le potentiel de corrosion d'un couple disque B2 + patin NAO 1.

3.1.2. Suivi du potentiel de corrosion sur des temps longs

La Figure 5.7 présente le suivi du potentiel de corrosion de l'échantillon B2 + NAO 1 sous une force de 700 N. Nous observons que E_{corr} évolue vers des valeurs plus cathodiques pendant les 10 premières heures et reste ensuite quasiment stable à une valeur d'environ -750 mV/ECS. Ce comportement rappelle celui observé sur des disques en contact avec un patin en céramique, sur des temps longs d'immersion (Figure 4.10 du Chapitre IV).

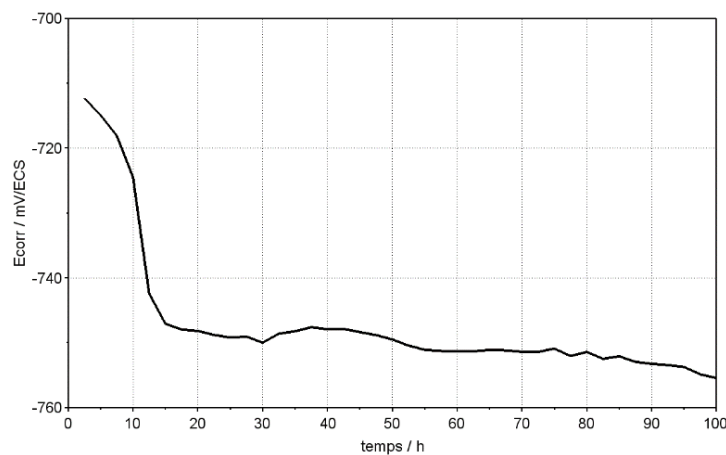


Figure 5.7 : Suivi de E_{corr} d'un couple B2 + patin NAO 1 sous une force de 700 N dont la surface du disque est 10 cm^2 , celle du patin 1,5 x 1,5 cm^2 .

Nous avons également effectué le suivi du potentiel de corrosion pour un échantillon de disque de surface égale à 1 cm^2 totalement recouvert par un patin de surface égale à 1,5 x 1,5 cm^2 (2,25 cm^2), sous une force de 200 N. Dans ce cas, l'évolution du potentiel de corrosion est totalement différente, comme le montre la Figure 5.8. Nous observons des variations erratiques du potentiel sur un domaine de 70 mV et son déplacement vers des valeurs anodiques. Au terme de la mesure, celui-ci est égal à

environ -670 mV. Ce premier résultat montre donc que l'évolution de la réponse électrochimique du disque sous le patin est différente de celle de la surface du disque en dehors du patin, ce qui est confirmé par les mesures d'impédance que nous présentons dans ce qui suit.

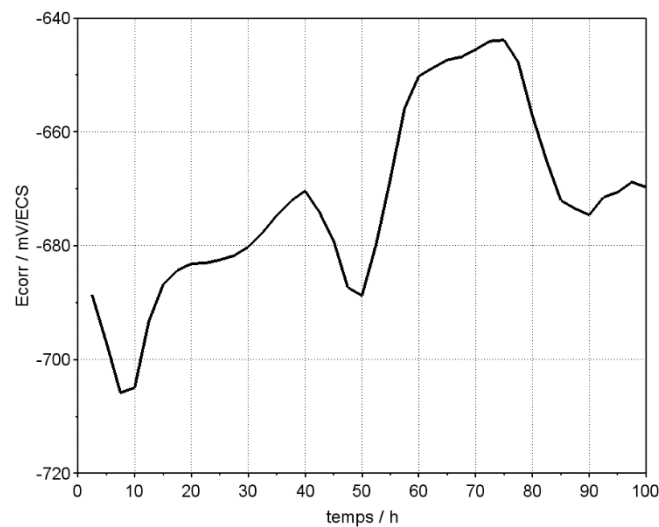


Figure 5.8 : Suivi de E_{corr} d'un disque B2 + patin NAO 1 sous une force de 200 N.

3.2. Mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique

3.2.1. Suivi de l'impédance sur des temps courts

L'influence de la pression sur la réponse en impédance du disque a été étudiée en effectuant des mesures d'impédance en absence de pression que l'on compare à celles avec celles obtenues en appliquant une force de 200 N. Dans l'ordre, une première mesure sans force de serrage a été effectuée, une deuxième avec une force de 200 N et enfin une troisième mesure sans force. Les diagrammes d'impédance obtenus (Figure 5.9) montrent pour les trois mesures une boucle capacitive et l'amorce d'une boucle inductive. Par ailleurs, les résistances faradiques obtenues sont peu différentes : le diamètre des boucles capacitatives diminue, mais il semble que l'influence du temps domine celle des conditions mécaniques.

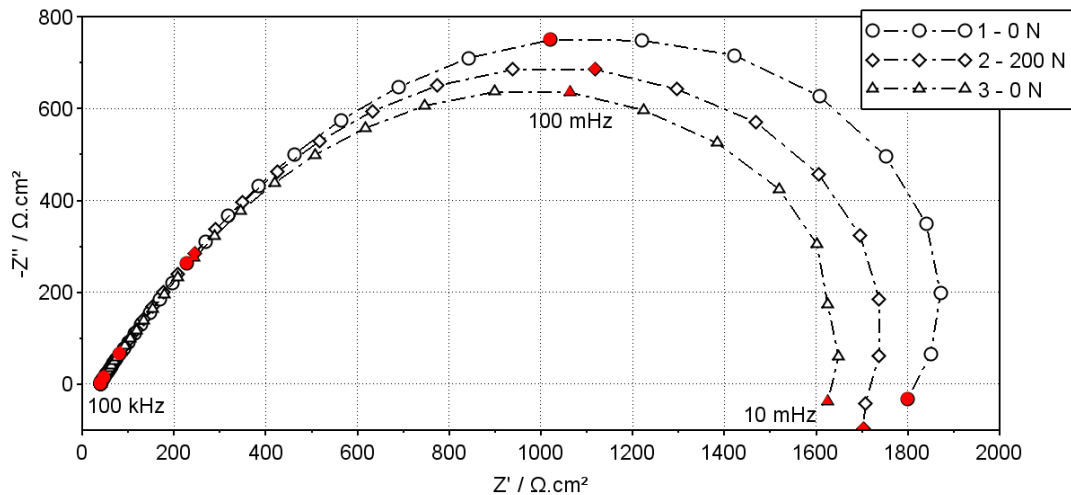


Figure 5.9 : Spectres d'impédances obtenus pour une pression de 200 N et sans pression sur un échantillon de disque B2 + patin NAO 1.

3.2.2. Suivi de l'impédance sur des temps longs

La Figure 5.10 présente l'évolution des spectres d'impédance d'un échantillon de disque B2 en contact avec un patin NAO 1 sous une force de serrage de 700 N, sur une durée de 100 h. Le spectre d'impédance obtenu à 2 h 30 est identique à celui d'un couple disque B2 + patin NAO 1 en absence de force et pour une même durée d'immersion. L'impédance faradique évolue peu sur la totalité de la durée d'immersion du disque. Cette impédance passe d'environ 2000 $\Omega.cm^2$ à environ 2500 $\Omega.cm^2$ après 100 h d'immersion. On note également que la boucle inductive disparaît avec le temps, ceci pourrait être lié à l'accumulation des produits de corrosion à la surface du disque.

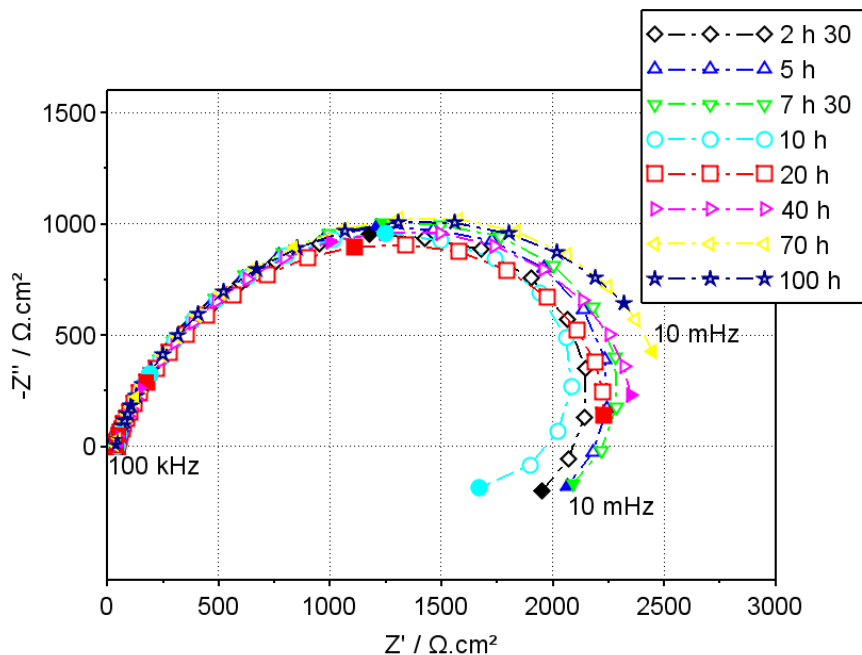


Figure 5.10 : Spectres d'impédance obtenus sur 100 h pour une force appliquée de 700 N.

D'une manière analogue aux résultats du suivi du potentiel de corrosion sur les temps longs, les diagrammes d'impédance, pour un échantillon de disque B2 entièrement recouvert par le patin NAO 1 et pour une force de serrage de 200 N (Figure 5.11), sont totalement différents de ceux obtenus sur des échantillons de disque de 10 cm² et de patin de 1,5 x 1,5 cm². Cette différence s'explique par le fait que dans la deuxième configuration d'échantillon, l'impédance des surfaces non recouvertes par le patin contribue à l'impédance totale du disque. A cela s'ajoute la contribution des effets de bords au courant du disque et donc à l'impédance totale.

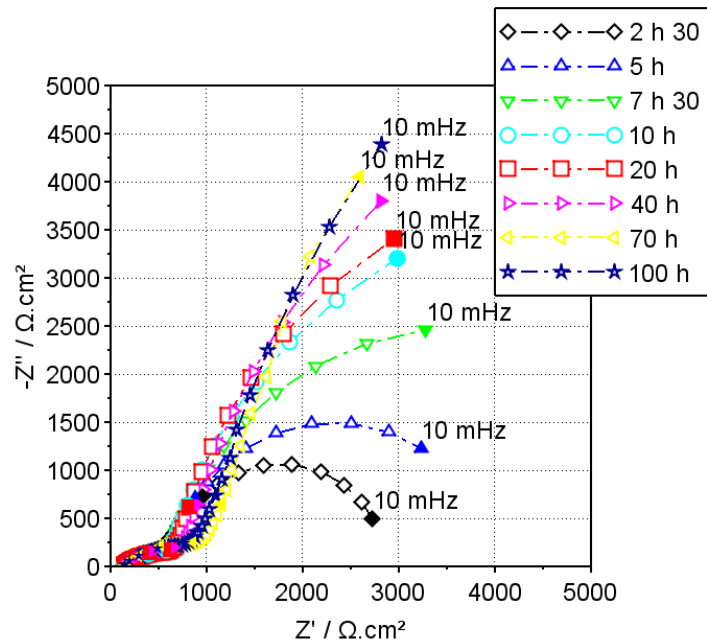


Figure 5.11 : Spectres d'impédance obtenus sur 100 h d'immersion, sur un échantillon disque de 1 cm² totalement recouvert par le patin, sous une force de serrage de 200 N.

Nous observons que la réactivité du disque, estimée d'après la valeur de l'impédance diminue pendant les 20 premières heures et qu'au-delà, il n'y a plus d'évolution significative de celle-ci. Ceci pourrait être, là encore, lié à l'accumulation des produits de corrosion à la surface du disque. Par ailleurs, la partie haute fréquence des diagrammes EIS est « écrasée ». Afin de mieux analyser les diagrammes d'impédance, nous avons isolé le spectre obtenu après 2 h 30 min d'immersion (Figure 5.12). Dans le domaine des basses fréquences, l'impédance correspond à un arc capacitif et l'extrapolation de celui-ci, et son intersection avec l'axe des réels, nous fournit la résistance de transfert de charge R_t . On obtient alors une valeur d'environ 2500 $\Omega.cm^2$, comparable à celle obtenue sur le même échantillon disque-patin en absence de pression et où le patin ne couvre que le quart de la surface du disque. Dans le domaine des hautes et moyennes fréquences, les résistances R_e et R_D correspondent respectivement à la résistance d'électrolyte entre l'électrode de référence et le disque, et à la composante ohmique de l'impédance répartie dans la couche mince d'électrolyte.

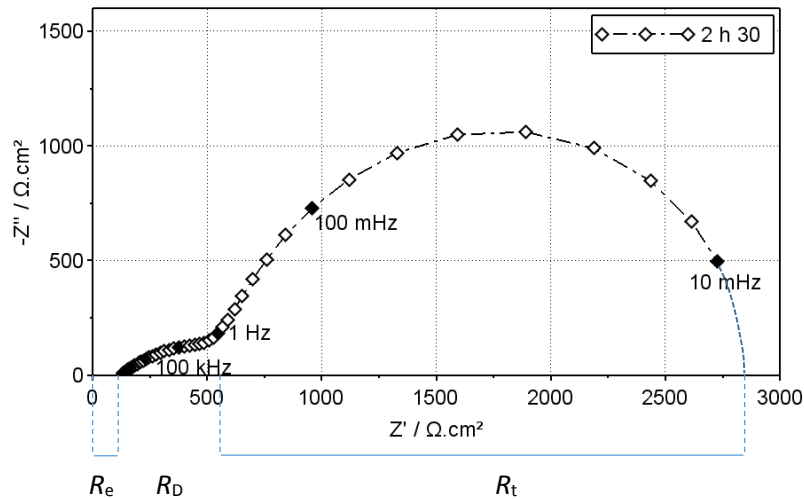


Figure 5.12 : Spectre d'impédance obtenu après 2 h 30 d'immersion sur un échantillon disque de 1 cm² totalement recouvert par le patin, sous une force de serrage de 200 N.

Cet effet "d'écrasement" de la partie hautes fréquences du diagramme d'impédance, pourrait être expliqué par la distribution radiale du potentiel dans la couche mince d'électrolyte à l'interface disque-patin [183]. L'impédance d'une électrode présente dans une cellule à couche mince cylindrique a déjà été modélisée [183], [184]. Pour ce faire, on prend en compte la distribution radiale du potentiel, causée par la chute ohmique dans la zone confinée. L'approche est basée sur un modèle de ligne de transmission introduit en électrochimie par De Levie [185] pour décrire l'impédance d'un pore cylindrique rempli de manière homogène par l'électrolyte. Dans son modèle, De Levie a supposé que la résistance de l'électrode ainsi que le gradient de concentration axial sont nuls.

Afin de mettre en évidence le rôle de la chute ohmique sur l'impédance d'une électrode recouverte d'une couche mince d'électrolyte, Fiaud et *al.* [184] ont mesuré et modélisé l'impédance d'un alliage Fe-36 Ni au contact d'une couche mince de solution désaérée de 0.05 M Na₂SO₄ + 0.05 M H₂SO₄, en fonction de la position de l'électrode de référence dans la couche mince et à l'extérieur de celle-ci. Dans leur modèle, ces auteurs ont supposé que la vitesse de corrosion en circuit ouvert de l'acier est faible et qu'aucune aération différentielle n'intervient. De plus, la composition de l'électrolyte et le potentiel de corrosion sont uniformes sur toute la surface de l'électrode. Ils ont alors exprimé l'impédance en fonction de la position de l'électrode de référence en multipliant l'expression de l'impédance d'un pore cylindrique décrit par De Levie par la fonction de transfert complexe du potentiel entre 0 et x. Après le calcul de l'impédance pour différentes positions de l'électrode de référence, ils ont observé que l'effet de la chute ohmique sur l'impédance était éliminé à mesure que l'électrode de référence était placée plus près du centre de la couche mince et plus loin de son bord.

En parallèle aux mesures d'impédance, nous avons mesuré le déplacement du patin en fonction du temps sous force constante. La régulation de cette force se fait sur toute la durée de l'expérience et on note une fluctuation ou bruit de 0,1 % de la consigne de régulation. On observe des variations de

quelques micromètres (pouvant aller jusqu'à une dizaine de micromètres) de la distance entre le patin et le disque, en particulier vers 40 heures d'immersion où l'on observe que le patin se déplace dans le sens opposé à celui de son déplacement lors de l'application de la force de serrage. Autrement dit, il s'éloigne de la surface du disque (Figure 5.13). Ces variations pourraient être provoquées par l'augmentation de volume des produits de corrosion à l'interface disque-patin face à une force constante. Sous des conditions de distance maintenue constante entre patin et disque ce même phénomène se traduirait par une pression croissante provoquant un ancrage entre les deux antagonistes comme le prévoit notre hypothèse de départ pour expliquer la stiction.

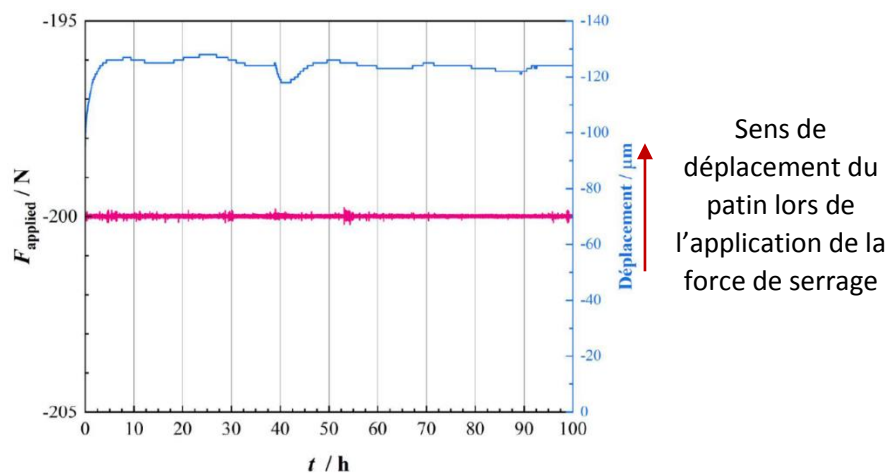


Figure 5.13 : Evolution de la force et du déplacement pour un échantillon B2 + NAO 1 sous 200 N.

3.3. Observations des produits de corrosion

A l'issu des mesures d'impédance sur un échantillon de disque B2 de 1 cm² en contact avec un patin NAO 1 et sous une pression de 200 N, nous avons effectué des observations au MEB couplées à des analyses EDS (Figure 5.14). D'une manière analogue aux observations effectuées sur un échantillon de disque B2 en contact avec un patin NAO 1 après des essais de corrosion en brouillard salin, nous retrouvons des particules de cuivre à la surface du disque. Celles-ci possèdent un diamètre de moins

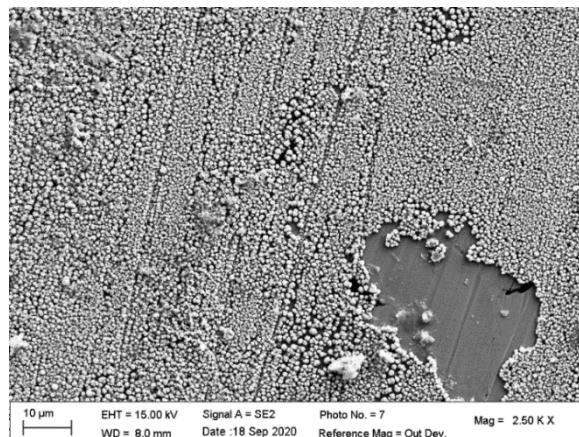


Figure 5.14 : Particules de cuivre observées au MEB à la surface d'un disque B2 en contact avec un patin NAO 1 sous 200 N.

de 2 μm et couvrent moins de surface que sur un disque B2 en contact avec un patin NAO 1 en l'absence de pression.

Il est également remarquable que l'on observe des produits de corrosion (Figure 5.15) identiques à ceux observés en essais de corrosion en brouillard salin. Ceux-ci possèdent une forme aplatie et un diamètre d'environ 4 μm . Ils sont riches en Ca, C, Fe et O. Ces éléments pourraient former un produit de corrosion de type $\text{Fe}_x\text{Ca}_y\text{CO}_3$ (où $x + y = 1$) [186], la calcite (CaCO_3) et la sidérite (FeCO_3) étant iso-structurales (système cristallin trigonal à réseau rhomboédrique), cela implique que leurs cations constitutifs (Ca^{2+} et Fe^{2+}) peuvent coexister dans un carbonate mixte de substitution.

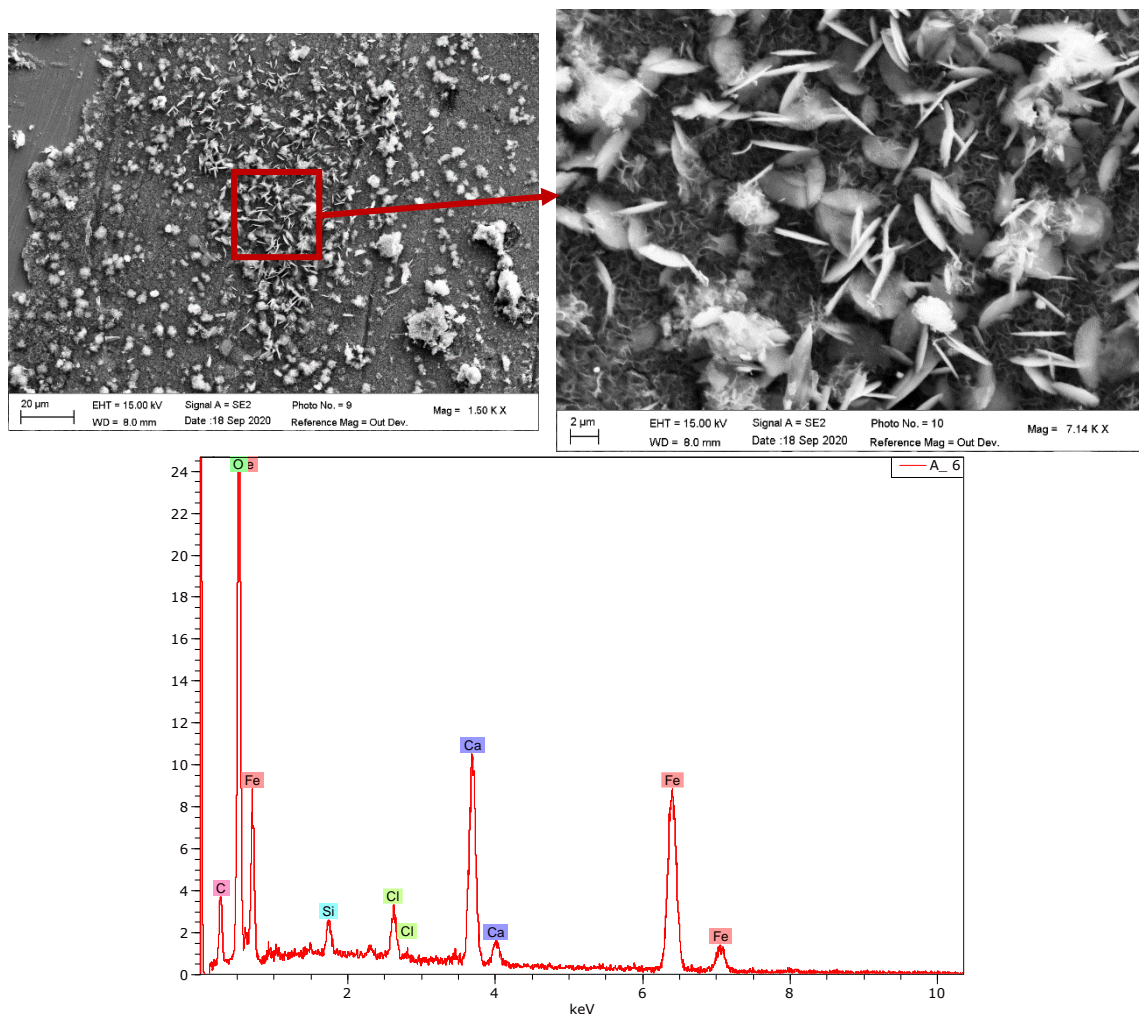


Figure 5.15 : Particules riches en Ca observées au MEB à la surface d'un disque B2 en contact avec un patin NAO 1 sous 200 N.

Le FeCO_3 possède une densité d'environ $3,96 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [187]. Le rayon atomique du Ca étant supérieur à celui du Fe, la densité des produits de corrosion $\text{Fe}_x\text{Ca}_y\text{CO}_3$, serait au moins égale à celle de la sidérite. Si on applique la formule de Pilling–Bedworth [188], [189] (V.1) au produit de corrosion FeCO_3 , on obtient un rapport $\frac{V_{\text{oxyde}}}{V_{\text{métal}}} \approx 4,2$.

$$R_{PB} = \frac{V_{oxyde}}{V_{m\acute{e}tal}} = \frac{M_{oxyde} \cdot \rho_{m\acute{e}tal}}{n \cdot M_{m\acute{e}tal} \cdot \rho_{oxyde}} \quad (V.1)$$

Où R_{PB} est le rapport du volume de la cellule élémentaire d'un oxyde métallique au volume de la cellule élémentaire du métal correspondant (à partir duquel l'oxyde est créé), M , la masse atomique ou moléculaire, n , le nombre d'atomes de métal par molécule de l'oxyde et ρ , la densité.

La Figure 5.16 présente le rapport de volumes de différents produits de corrosion du fer, dont la sidérite, à celui du fer. Il est clair que la sidérite occupe plus de volume que les produits de corrosions du fer habituellement rencontrés dans la corrosion en milieu aéré et en absence d'ions Ca^{2+} .

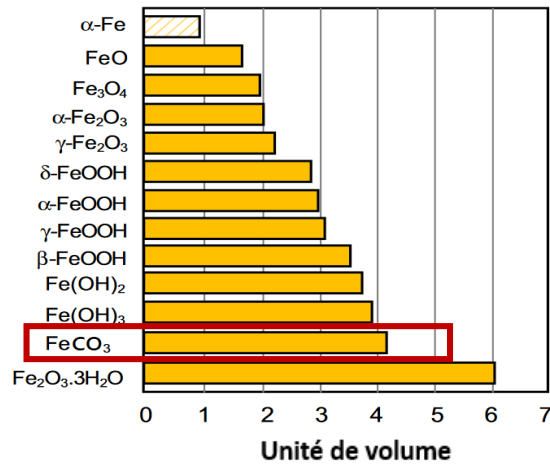


Figure 5.16 : Comparaison des volumes des produits de corrosion du fer (dont la sidérite) à celui du fer α .

4. Conclusion

Ce chapitre nous a permis d'étudier certains aspects du rôle de la pression sur la corrosion du disque en contact avec un patin. Celle-ci contribue à l'apparition de produits de corrosion que nous n'avions pas observés en l'absence de pression. Ces produits que nous avons observés, riches en Ca pourraient être de la forme $\text{Fe}_x\text{Ca}_y\text{CO}_3$ et occuper un plus grand volume que le métal dont ils sont issus, jouant ainsi un rôle primordial dans le phénomène de stiction. Nous avons également mis en évidence une adhésion de fragments de matériau de friction à la surface du disque qui confirme que dans le cas du couple B2 + NAO 1, le paramètre de pression est une condition nécessaire à l'apparition d'une stiction.

Les mesures électrochimiques en présence d'une pression ont permis de mettre en évidence le fait que la pression en tant que telle n'a pas d'effet sur les paramètres électrochimiques du disque tels que son potentiel de corrosion et son impédance. Néanmoins, les mesures d'impédance sous pression effectuées sur un disque complètement recouvert par un patin ont permis de mettre en évidence une distribution radiale du potentiel dans la couche mince d'électrolyte.

Conclusions générales et perspectives

Les travaux de cette thèse ont porté sur la compréhension du phénomène de stiction d'un couple disque / garniture de friction (c'est-à-dire disque / patin). Les analyses de la surface d'un patin ayant subi une stiction, ont montré la présence d'oxydes de fer provenant de la corrosion du fer présent dans le disque de frein. L'hypothèse selon laquelle les produits de corrosion du disque, en s'incrétant dans le patin, provoquent la stiction est de ce fait, privilégiée. Par conséquent, la corrosion du disque en absence et en présence de patin a été caractérisée au moyen de méthodes électrochimiques. Cette caractérisation a également été effectuée en présence et en absence de force de serrage entre le disque et le patin.

Dans la première partie de cette thèse, les suivis du potentiel de corrosion, les mesures d'impédance électrochimique et les mesures de voltampérométrie, en absence de pression, ont permis de mettre en évidence que la présence du patin modifie systématiquement la réponse électrochimique du disque : sur dix couples de disque-patin différents caractérisés, sept ont présenté un potentiel de corrosion plus anodique que celui de leurs disques seuls et tous les couples ont présenté des vitesses de corrosions, estimées à partir des mesures d'impédance et de voltampérométrie, supérieures à celles du disque seul. Par ailleurs, à partir de cette étude, nous avons pu dégager un critère de sélection de couple disque-patin ; les couples présentant des valeurs de J_{corr} égales à au moins cinq fois la valeur de J_{corr} de leurs disques respectifs peuvent être de bons candidats à l'apparition du phénomène de stiction.

Une seconde partie de ce travail de thèse, nous a permis de progresser dans la compréhension des mécanismes se déroulant à la surface du disque (sous le patin et en dehors du patin) et qui sont l'origine de l'augmentation de la vitesse de corrosion du disque observée dans la première partie. En effet, l'analyse des produits de dégradation d'un des couples disque-patin a montré la présence de particule de cuivre à la surface du disque sous le patin et les mesures d'impédance effectuées sur ce même couple sont caractérisées par la présence d'une boucle inductive dans le domaine des basses fréquences. Nous avons alors attribué cette boucle à la relaxation d'une espèce adsorbée intermédiaire $FeOH_{ads}$, produite lors de la dissolution active du fer et avons proposé un modèle expliquant la dissolution du cuivre contenu dans le patin, dans une configuration de couche mince, et son dépôt sur le disque, en accord avec les équilibres thermodynamiques décrivant la physicochimie du système. Les évolutions du comportement électrochimique du disque ont alors été attribuées, d'une part aux réactions cathodiques de dépôt du cuivre et/ou, d'autre part, au rôle des cristaux de Cu déposés qui forment des sites cathodiques préférentiels pour la réduction de l'oxygène ou de l'eau. Dans les deux cas, cela correspond à une augmentation de la contribution cathodique du courant.

L'influence de la couche mince d'électrolyte sur la réponse électrochimique du disque a également été étudiée, indépendamment de l'influence des matériaux que contiennent les patins commerciaux, au moyen d'un patin en céramique, inerte chimiquement. Nous avons alors mis en évidence que la configuration en couche mince n'a pas d'effet sur la réponse électrochimique du disque pour les courtes durées d'immersion (moins de 20 heures). Pour un temps d'immersion plus long, un déplacement significatif du potentiel de corrosion vers des valeurs plus cathodiques a été observé avec une augmentation de la vitesse de corrosion, mise en évidence par la baisse de la résistance de polarisation.

Les observations effectuées sur les disques après les essais de corrosion en brouillard salin sous presse ont montré une corrosion plus importante à proximité de l'interface disque-patin, ce qui témoigne d'un effet de bord. Cet aspect a été mis en évidence par une simulation pour étudier la répartition du courant sur le disque. En effet, lorsqu'on se rapproche du patin, la densité de courant totale décroît, passe par un maximum à la périphérie du patin puis décroît de nouveau jusqu'au centre. Ces résultats théoriques ont été confirmés par des mesures de densité de courant et d'impédance locales avec une bi-électrode qui ont montré que la densité de courant totale décroît et passe par un maximum à proximité de l'interface disque-patin. De plus, l'influence de la répartition du courant sous le patin, causée par la chute ohmique dans la zone confinée, a été mise en évidence plus finement par les mesures d'impédance électrochimiques effectuées sur un disque totalement recouvert par le patin et sous pression.

Certains aspects du rôle de la pression sur la corrosion du couple disque-patin ont été étudiés en effectuant des essais de corrosion en brouillard salin sous presse et des mesures de suivi de potentiel de corrosion et d'impédance électrochimique, sous presse. Cette étude a permis de mettre en évidence que la pression n'exerce pas d'effet sur les paramètres électrochimiques du disque, mais qu'elle contribue à l'apparition de produits de corrosion riches en Ca pouvant être de la forme $\text{Fe}_x\text{Ca}_y\text{CO}_3$. De plus, lors des essais en brouillard salin, nous avons pu reproduire la stiction en laboratoire et avons mis en évidence une adhésion de fragments de matériau de friction à la surface du disque. Par ailleurs, le suivi du déplacement du patin lors des mesures électrochimique sous presse a permis de mettre en évidence que les produits de corrosion, en s'accumulant à l'interface disque-patin, exerçaient une force sur le patin, ce qui confirme l'hypothèse émise au cours de cette thèse pour expliquer le phénomène de stiction.

Notre étude a permis d'apporter de nouvelles connaissances sur la stiction d'un couple disque-garniture de friction, à travers le comportement électrochimique de ce système. En perspectives et

dans le but d'apporter de nouveaux éléments à la compréhension du phénomène de stiction, les aspects suivants pourraient être explorés :

- Au cours de cette thèse, une seule solution de NaCl à 5% en masse a été utilisée et les mesures électrochimiques ont été effectuées, à température ambiante, sur des surfaces de disque neuves. Il serait donc intéressant d'effectuer ces mesures en variant la température, la composition et la concentration de l'électrolyte et/ou en faisant varier l'état de surface des échantillons, notamment en effectuant des cycles séchages/mouillage ou en effectuant des opérations de rodage.
- La composition exacte du matériau de friction étant confidentielle, cela rend difficile une étude raisonnée du phénomène de stiction. Une manière de mieux appréhender le problème serait donc d'élaborer des échantillons de patin modèles en contrôlant la nature et la quantité de chaque élément pour étudier leur influence sur la réponse électrochimique et sur la stiction du système. Une première étape serait d'élaborer des patins avec des quantités contrôlées de métaux (tel le cuivre), ou de produits carbonatés. Nous pouvons également envisager la caractérisation des propriétés mécaniques du patin et des produits de corrosions, en plus des propriétés électrochimiques, pour expliquer l'adhésion ou non du patin au disque.
- La mesure du courant en milieu confiné est également une perspective à approfondir. En plus de cette mesure, nous pouvons également proposer la mesure du pH en milieu confiné qui pourrait confirmer certaines observations effectuées lors des manipulations avec indicateurs colorés (Chapitre IV).

Bibliographie

- [1] J.-P. VERNAY et P.-Y. BOCQUET, « ELECTRONIQUE ET AUTOMOBILE LA FUSION », *L'USINE NOUVELLE*, sept. 25, 2003. <https://www.usinenouvelle.com/article/electronique-et-automobile-la-fusion.N36227> (consulté le juill. 17, 2020).
- [2] M. Ji, X. Guo, Z. Chen, et B. Wang, « The Research on Electrical Parking Brake System based on Frictional Model », in *SAE Brake Colloquium & Exhibition - 33rd Annual*, sept. 2015, p. 2015-01-2701, doi: 10.4271/2015-01-2701.
- [3] « Le drame de l'amiante en France : comprendre, mieux réparer, en tirer des leçons pour l'avenir (rapport) », *Sénat - Un site au service des citoyens*. <https://www.senat.fr/rap/r05-037-1/r05-037-127.html> (consulté le juill. 17, 2020).
- [4] « Historique de la problématique « amiante » », *inrs - Santé et sécurité au travail*. <https://www.inrs.fr/risques/amiante/historique-problematique-amiante.html>.
- [5] P. Blau, « Compositions, Functions, and Testing of Friction Brake Materials and Their Additives », ORNL/TM-2001/64, 788356, oct. 2001. doi: 10.2172/788356.
- [6] M. H. Cho, S. J. Kim, D. Kim, et H. Jang, « Effects of ingredients on tribological characteristics of a brake lining: an experimental case study », *Wear*, vol. 258, n° 11-12, p. 1682-1687, juin 2005, doi: 10.1016/j.wear.2004.11.021.
- [7] K. W. Hee et P. Filip, « Performance of ceramic enhanced phenolic matrix brake lining materials for automotive brake linings », *Wear*, vol. 259, n° 7-12, p. 1088-1096, juill. 2005, doi: 10.1016/j.wear.2005.02.083.
- [8] T. Liu et S. K. Rhee, « High temperature wear of semimetallic disc brake pads », *Wear*, vol. 46, n° 1, p. 213-218, janv. 1978, doi: 10.1016/0043-1648(78)90122-9.
- [9] J. Bijwe, « Composites as friction materials: Recent developments in non-asbestos fiber reinforced friction materials - a review », *Polymer Composites*, vol. 18, n° 3, p. 378-396, juin 1997, doi: 10.1002/pc.10289.
- [10] U. P. Passarelli, F. Merlo, D. Pellerej, et P. Buonficio, « Influence of Brake Pad Porosity and Hydrophilicity on Stiction by Corrosion of Friction Material against Gray Cast Iron Rotor », in *SAE 2012 Brake Colloquium & Exhibition - 30th Annual*, sept. 2012, p. 2012-01-1803, doi: 10.4271/2012-01-1803.
- [11] K. Satikbaša, A. S. Selvakumar, B. Sal, et R. Surja, « Effect of steel family fibers on friction and stiction behavior of brake pads », *FME Transactions*, vol. 47, n° 4, p. 856-864, 2019, doi: 10.5937/fmet1904856S.
- [12] J. Gweon, S. Shin, H. Jang, W. Lee, D. Kim, et K. Lee, « The Factors Governing Corrosion Stiction of Brake Friction Materials to a Gray Cast Iron Disc », in *Brake Colloquium & Exhibition - 36th Annual*, oct. 2018, p. 2018-01-1899, doi: 10.4271/2018-01-1899.
- [13] M. Robere, « Disc Brake Pad Corrosion Adhesion: Test-to-Field Issue Correlation, and Exploration of Friction Physical Properties Influence to Adhesion Break-Away Force », in *SAE 2016 Brake Colloquium & Exhibition - 34th Annual*, sept. 2016, p. 2016-01-1926, doi: 10.4271/2016-01-1926.
- [14] R. Tigane *et al.*, « On the local corrosion in a thin layer of electrolyte separating two materials: specific aspects and their contribution to pad-to-disk stiction in automobile brake system », *Journal of Solid State Electrochemistry*, nov. 2020, doi: 10.1007/s10008-020-04867-w.
- [15] M. Yamashita, H. Nagano, et R. A. Oriani, « Dependence of corrosion potential and corrosion rate of a low-alloy steel upon depth of aqueous solution », *Corrosion Science*, vol. 40, n° 9, p. 1447-1453, sept. 1998, doi: 10.1016/S0010-938X(98)00041-9.
- [16] E. Remita *et al.*, « Diffusion Impedance in a Thin-Layer Cell: Experimental and Theoretical Study on a Large-Disk Electrode », *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, n° 12, p. 4626-4634, mars 2008, doi: 10.1021/jp710407a.
- [17] « Definition of stiction by Merriam-Webster », *Merriam-Webster*. <https://www.merriam-webster.com/dictionary/stiction#h1> (consulté le avr. 07, 2020).
- [18] M. Ruel, « Stiction: The Hidden Menace », *Control Magazine*, nov. 2000.

- [19] A. M. Homola, C. M. Mate, et G. B. Street, « Overcoats and Lubrication for Thin Film Disks », *MRS Bull.*, vol. 15, n° 3, p. 45-52, mars 1990, doi: 10.1557/S0883769400060176.
- [20] J. A. Walraven, « Failure mechanisms in mems », in *International Test Conference, 2003. Proceedings. ITC 2003.*, Washington, DC, USA, 2003, vol. 1, p. 828-833, doi: 10.1109/TEST.2003.1270915.
- [21] M. A. A. Shoukat Choudhury, N. F. Thornhill, et S. L. Shah, « Modelling valve stiction », *Control Engineering Practice*, vol. 13, n° 5, p. 641-658, mai 2005, doi: 10.1016/j.conengprac.2004.05.005.
- [22] K. M. Slanina, « Factors contributing to stiction in high performance disk drives », Massachusetts Institute of Technology, 1992.
- [23] Chin Liu et P. Mee, « Stiction at the Winchester head-disk interface », *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 19, n° 5, p. 1659-1661, sept. 1983, doi: 10.1109/TMAG.1983.1062670.
- [24] B. Bhushan, « Adhesion and stiction: Mechanisms, measurement techniques, and methods for reduction », *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, vol. 21, n° 6, p. 2262, 2003, doi: 10.1116/1.1627336.
- [25] M. J. Matthewson, « Adhesion of spheres by thin liquid films », *Philosophical Magazine A*, vol. 57, n° 2, p. 207-216, févr. 1988, doi: 10.1080/01418618808204510.
- [26] J. Gui et B. Marchon, « A stiction model for a head-disk interface of a rigid disk drive », *Journal of Applied Physics*, vol. 78, n° 6, p. 4206-4217, sept. 1995, doi: 10.1063/1.359882.
- [27] Document Interne, « ITT: Stiction Study ». 2019.
- [28] Rapport d'analyse interne confidentiel N° 2002 – 1192, « XRD & XRF on 4 braking pad materials ». 2002.
- [29] Document Interne, « ITT : Mechanism Of Stiction and Preliminary Electrochemical Analysis ». 2016.
- [30] « Le marché des plaquettes et disques de frein », *Les Echos Etudes*, juill. 10, 2003. <https://www.lesechos-etudes.fr/news/2003/07/10/le-marche-des-plaquettes-et-disques-de-frein/> (consulté le juill. 10, 2020).
- [31] H. Khairnar, V. Phalle, et S. S. Mantha, « Comparative Frictional Analysis of Automobile Drum and Disc Brakes », *Tribology in Industry*, vol. 38, n° 1, p. 11-23, 2016.
- [32] L. Augustins, « Dimensionnement à la fatigue thermomécanique de disques de frein automobiles en fonte à graphite lamellaire », p. 198.
- [33] J.-J. Carré, « Technologie du freinage - Freins à disque », p. 21, 1993.
- [34] O. Maluf, M. Angeloni, M. T. Milan, D. Spinelli, et W. W. B. Filho, « Development of materials for automotive disc brakes », p. 10.
- [35] F. Condet et A. Reynaud, *Atlas métallographique des fontes*, Techniques des industries de la fonderie. 2007.
- [36] A. Vaucheret, « Étude du vieillissement des fontes à graphite lamellaire en vue de amélioration de leur usinabilité », Arts et Métiers ParisTech, Paris, 2018.
- [37] L. Collini, G. Nicoletto, et R. Konečná, « Microstructure and mechanical properties of pearlitic gray cast iron », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 488, n° 1-2, p. 529-539, août 2008, doi: 10.1016/j.msea.2007.11.070.
- [38] I. Hutchings et P. Shipway, « Applications and case studies », in *Tribology*, Elsevier, 2017, p. 303-352.
- [39] M. Eriksson et S. Jacobson, « Tribological surfaces of organic brake pads », *Tribology International*, vol. 33, n° 12, p. 817-827, déc. 2000, doi: 10.1016/S0301-679X(00)00127-4.
- [40] S. K. Rhee, M. G. Jacko, et P. H. S. Tsang, « The Role of Friction Film in Friction, Wear, and Noise of Automotive Brakes », *Wear*, vol. 146, n° 1, p. 89-97, 1991, doi: [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(91\)90226-K](https://doi.org/10.1016/0043-1648(91)90226-K).
- [41] Y. Handa et T. Kato, « Effects of Cu Powder, BaSO₄ and Cashew Dust on the Wear and Friction Characteristics of Automotive Brake Pads », *Tribology Transactions*, vol. 39, n° 2, p. 346-353, janv. 1996, doi: 10.1080/10402009608983537.

- [42] A. Thorpe et R. M. Harrison, « Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: A review », *Science of The Total Environment*, vol. 400, n° 1-3, p. 270-282, août 2008, doi: 10.1016/j.scitotenv.2008.06.007.
- [43] M. Gasser *et al.*, « Toxic effects of brake wear particles on epithelial lung cells in vitro », *Part Fibre Toxicol*, vol. 6, n° 1, p. 30, 2009, doi: 10.1186/1743-8977-6-30.
- [44] California Stormwater Quality Association, « Brake pad copper reduction status report (2018) ». janv. 2019, Consulté le: avr. 07, 2020. [En ligne]. Disponible sur: https://www.casqa.org/sites/default/files/downloads/brake_cu_reduction_status_report_12-20-18_final.pdf.
- [45] J.-J. Carré, « Technologie du freinage - Organes de friction », p. 14, 1990.
- [46] D. Chan et G. W. Stachowiak, « Review of automotive brake friction materials », *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering*, vol. 218, n° 9, p. 953-966, sept. 2004, doi: 10.1243/0954407041856773.
- [47] M. Eriksson, F. Bergman, et S. Jacobson, « Surface characterisation of brake pads after running under silent and squealing conditions », *Wear*, vol. 232, n° 2, p. 163-167, oct. 1999, doi: 10.1016/S0043-1648(99)00141-6.
- [48] N. Hentati, « Matériaux composites à matrice organique pour garnitures de frein: analyse des liens entre le procédé d'élaboration, la microstructure, les propriétés et le comportement tribologique: analyse des liens entre le procédé d'élaboration, la microstructure, les propriétés et le comportement tribologique », Ecole Centrale de Lille ; École nationale d'ingénieurs de Sfax (Tunisie), 2014.
- [48] H. Jang et S. J. Kim, « Brake friction materials », in *Polymer Tribology*, Imperial College Press, 2009, p. 506-532.
- [50] M. H. Cho, J. Ju, S. J. Kim, et H. Jang, « Tribological properties of solid lubricants (graphite, Sb₂S₃, MoS₂) for automotive brake friction materials », *Wear*, vol. 260, n° 7-8, p. 855-860, avr. 2006, doi: 10.1016/j.wear.2005.04.003.
- [51] M. G. Jacko et S. K. Rhee, « Brake Linings and Clutch Facings », in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Inc., Éd. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2000, p. 0218011110010311.a01.
- [52] P. Gopal, L. R. Dharani, et F. D. Blum, « Fade and wear characteristics of a glass-fiber-reinforced phenolic friction material », *Wear*, vol. 174, n° 1-2, p. 119-127, mai 1994, doi: 10.1016/0043-1648(94)90093-0.
- [53] J. Bijwe, M. Kumar, P. V. Gurunath, Y. Desplanques, et G. Degallaix, « Optimization of brass contents for best combination of tribo-performance and thermal conductivity of non-asbestos organic (NAO) friction composites », *Wear*, vol. 265, n° 5-6, p. 699-712, août 2008, doi: 10.1016/j.wear.2007.12.016.
- [54] A. Gardziella, L. A. Pilato, et A. Knop, *Phenolic Resins*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2000.
- [55] T. Kato et A. Magario, « The Wear of Aramid Fiber Reinforced Brake Pads: The Role of Aramid Fibers », *Tribology Transactions*, vol. 37, n° 3, p. 559-565, janv. 1994, doi: 10.1080/10402009408983329.
- [56] M. L. Halberstadt, S. K. Rhee, et J. A. Mansfield, « Effects of potassium titanate fiber on the wear of automotive brake linings », *Wear*, vol. 46, n° 1, p. 109-126, janv. 1978, doi: 10.1016/0043-1648(78)90114-X.
- [57] K. H. Cho, M. H. Cho, S. J. Kim, et H. Jang, « Tribological Properties of Potassium Titanate in the Brake Friction Material; Morphological Effects », *Tribology Letters*, vol. 32, n° 1, p. 59-66, oct. 2008, doi: 10.1007/s11249-008-9362-x.
- [58] P. Faullant, « Particle Size Effects of Tin Sulfides in Disc Brake Pads », in *20th Annual Brake Colloquium And Exhibition*, oct. 2002, p. 2002-01-2591, doi: 10.4271/2002-01-2591.
- [59] A. Levin, « Proceedings of the National Workshop on Substitutes for Asbestos », United States Environmental Protection Agency United States Consumer Product Safety Commission

- Interagency Regulatory Liaison Group, 1980. [En ligne]. Disponible sur: <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/910138XY.PDF?Dockkey=910138XY.PDF>.
- [60] A. M. Martinez et J. Echeberria, « Towards a better understanding of the reaction between metal powders and the solid lubricant Sb_2S_3 in a low-metallic brake pad at high temperature », *Wear*, vol. 348-349, p. 27-42, févr. 2016, doi: 10.1016/j.wear.2015.11.014.
- [61] L. Gudmand-Høyer, A. Bach, G. T. Nielsen, et P. Morgen, « Tribological properties of automotive disc brakes with solid lubricants », *Wear*, vol. 232, n° 2, p. 168-175, oct. 1999, doi: 10.1016/S0043-1648(99)00142-8.
- [62] M. Kumar et J. Bijwe, « Non-asbestos organic (NAO) friction composites: Role of copper; its shape and amount », *Wear*, vol. 270, n° 3-4, p. 269-280, janv. 2011, doi: 10.1016/j.wear.2010.10.068.
- [63] W. Österle, C. Prietzel, H. Kloß, et A. I. Dmitriev, « On the role of copper in brake friction materials », *Tribology International*, vol. 43, n° 12, p. 2317-2326, déc. 2010, doi: 10.1016/j.triboint.2010.08.005.
- [64] K. H. Cho, H. Jang, Y.-S. Hong, S. J. Kim, R. H. Basch, et J. W. Fash, « The size effect of zircon particles on the friction characteristics of brake lining materials », *Wear*, vol. 264, n° 3-4, p. 291-297, févr. 2008, doi: 10.1016/j.wear.2007.03.018.
- [65] B. K. Satapathy et J. Bijwe, « Performance of friction materials based on variation in nature of organic fibres », *Wear*, vol. 257, n° 5-6, p. 573-584, sept. 2004, doi: 10.1016/j.wear.2004.03.003.
- [66] S. B. Park, K. H. Cho, S. Jung, et H. Jang, « Tribological properties of brake friction materials with steel fibers », *Metals and Materials International*, vol. 15, n° 1, p. 27-32, févr. 2009, doi: 10.1007/s12540-009-0027-6.
- [67] R. C. Dante, « Types of friction material formulas », in *Handbook of Friction Materials and their Applications*, Elsevier, 2016, p. 29-54.
- [68] P. G. Sanders, N. Xu, T. M. Dalka, et M. M. Maricq, « Airborne Brake Wear Debris: Size Distributions, Composition, and a Comparison of Dynamometer and Vehicle Tests », *Environmental Science & Technology*, vol. 37, n° 18, p. 4060-4069, sept. 2003, doi: 10.1021/es034145s.
- [69] « Histoire des inventions : la traction avant date en fait de... 1770 ! », *Le Journal de Saône-et-Loire*, juin 02, 2020. <https://www.lejsl.com/magazine-automobile/2020/06/02/histoire-des-inventions-la-traction-avant-date-en-fait-de-1770> (consulté le juill. 10, 2020).
- [70] M. G. Jacko, P. H. S. Tsang, et S. K. Rhee, « Automotive friction materials evolution during the past decade », *Wear*, vol. 100, n° 1-3, p. 503-515, déc. 1984, doi: 10.1016/0043-1648(84)90029-2.
- [71] G. Nicholson, *Facts about Friction: A Friction Material Manual Almost All You Need to Know about Manufacturing*. Gedoran, 1995.
- [72] T. A. Libsch et S. K. Rhee, « Microstructural changes in semimetallic disc brake pads created by low temperature dynamometer testing », *Wear*, vol. 46, n° 1, p. 203-212, janv. 1978, doi: 10.1016/0043-1648(78)90121-7.
- [73] G. Straffelini, R. Ciudin, A. Ciotti, et S. Gialanella, « Present knowledge and perspectives on the role of copper in brake materials and related environmental issues: A critical assessment », *Environmental Pollution*, vol. 207, p. 211-219, déc. 2015, doi: 10.1016/j.envpol.2015.09.024.
- [74] I. Rampin, M. Zanon, J. Echeberria, A. M. Martínez, et A. di Loreto, « Development of copper-free low steel brake pads for passenger cars », *World PM 2014, Orlando (US)*, p. 12.
- [75] C. Houska, « Deicing Salt – Recognizing The Corrosion Threat », p. 11.
- [76] U. R. Evans, « XVI.—The passivity of metals. Part II. The breakdown of the protective film and the origin of corrosion currents », *J. Chem. Soc.*, n° 0, p. 92-110, 1929, doi: 10.1039/JR9290000092.
- [77] B. F. Brown, « Concept of the Occluded Corrosion Cell », *Corrosion*, vol. 26, n° 8, p. 349-350, 1970, doi: 10.5006/0010-9312-26.8.349.

- [78] H. W. Pickering, F. H. Beck, et M. G. Fontana, « Wedging Action of Solid Corrosion Product During Stress Corrosion of Austenitic Stainless Steels », *Corrosion*, vol. 18, n° 6, p. 230t-239t, 1962, doi: 10.5006/0010-9312-18.6.230.
- [79] K. Suda, S. Misra, et K. Motohashi, « Corrosion products of reinforcing bars embedded in concrete », *Corrosion Science*, vol. 35, n° 5-8, p. 1543-1549, janv. 1993, doi: 10.1016/0010-938X(93)90382-Q.
- [80] S. J. Jaffer et C. M. Hansson, « Chloride-induced corrosion products of steel in cracked-concrete subjected to different loading conditions », *Cement and Concrete Research*, vol. 39, n° 2, p. 116-125, févr. 2009, doi: 10.1016/j.cemconres.2008.11.001.
- [81] N. Shahidzadeh-Bonn, J. Desarnaud, F. Bertrand, X. Chateau, et D. Bonn, « Damage in porous media due to salt crystallization », *Physical Review E*, vol. 81, n° 6, p. 066110, juin 2010, doi: 10.1103/PhysRevE.81.066110.
- [82] C. Wagner et W. Traud, « “On the Interpretation of Corrosion Processes through the Superposition of Electrochemical Partial Processes and on the Potential of Mixed Electrodes”, with a Perspective by F. Mansfeld », *Corrosion*, vol. 62, n° 10, p. 843-855, oct. 2006, doi: 10.5006/1.3279894.
- [83] L. M. Leedom, « Graphitic Corrosion of Cast Iron », *Journal (American Water Works Association)*, vol. 38, n° 12, p. 1392-1397, 1946.
- [84] Centre d'Information des Fontes Moulées, *Manuel des Fontes Moulées*. Editions Techniques des Industries de la Fonderie, 1983.
- [85] R. Logan *et al.*, « Graphitic corrosion of a cast iron trunk main: implications for asset management », The Algarve, Portugal, mai 2014, p. 411-422, doi: 10.2495/UW140351.
- [86] N. A. Darwish, F. Hilbert, W. J. Lorenz, et H. Rosswag, « The influence of chloride ions on the kinetics of iron dissolution », *Electrochimica Acta*, vol. 18, n° 6, p. 421-425, juin 1973, doi: 10.1016/0013-4686(73)80046-5.
- [87] L. Felloni, « The effect of pH on the electrochemical behaviour of iron in hydrochloric acid », *Corrosion Science*, vol. 8, n° 3, p. 133-148, janv. 1968, doi: 10.1016/S0010-938X(68)80196-9.
- [88] ISO 8044:2020, « Corrosion des métaux et alliages — Vocabulaire ». 2020.
- [89] P. Janssen Bennynck et M. Piens, « Theorie de la corrosion », *Progress in Organic Coatings*, vol. 7, n° 2, p. 113-139, mai 1979, doi: 10.1016/0300-9440(79)80040-5.
- [90] J. Sánchez, J. Fullea, C. Andrade, J. J. Gaitero, et A. Porro, « AFM study of the early corrosion of a high strength steel in a diluted sodium chloride solution », *Corrosion Science*, vol. 50, n° 7, p. 1820-1824, juill. 2008, doi: 10.1016/j.corsci.2008.03.013.
- [91] S. Xiang *et al.*, « Chloride-induced corrosion behavior of cold-drawn pearlitic steel wires », *Corrosion Science*, vol. 141, p. 221-229, août 2018, doi: 10.1016/j.corsci.2018.07.015.
- [92] M. Kadowaki *et al.*, « Anodic Polarization Characteristics and Electrochemical Properties of Fe₃C in Chloride Solutions », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 166, n° 12, p. C345-C351, 2019, doi: 10.1149/2.1311912jes.
- [93] B.-Y. Jeong et M.-H. Kim, « Corrosion characteristics of duplex surface-treated spheroidal graphite cast iron », *Surface and Coatings Technology*, vol. 141, n° 2-3, p. 262-268, juin 2001, doi: 10.1016/S0257-8972(01)01230-0.
- [94] D. A. Jones, *Principles and Prevention of Corrosion*, 2nd éd. Prentice Hall Inc, 1992.
- [95] H. J. Grahke, « Traité des Matériaux. Vol 12: Corrosion et chimie de surfaces des métaux. Von D. Landolt. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes. Lausanne 1993. Preis: SF 118,- », *Materials and Corrosion*, vol. 45, n° 2, p. 146-146, 1994, doi: 10.1002/maco.19940450217.
- [96] U. Schwertmann et R. M. Cornell, « Magnetite », in *Iron Oxides in the Laboratory*, John Wiley & Sons, Ltd, 2007, p. 135-140.
- [97] T. Misawa et S. Shimodaira, « The mechanism of formation of iron oxide and oxyhydroxides in aqueous solutions at room temperature », *Corrosion Science*, vol. 14, n° 2, p. 19, 1974.

- [98] P. Refait, M. Abdelmoula, J.-M. R. Génin, et R. Sabot, « Green rusts in electrochemical and microbially influenced corrosion of steel », *Comptes Rendus Geoscience*, vol. 338, n° 6-7, p. 476-487, juin 2006, doi: 10.1016/j.crte.2006.04.012.
- [99] Ph. Refait, O. Benali, M. Abdelmoula, et J.-M. R. Génin, « Formation of 'ferric green rust' and/or ferrihydrite by fast oxidation of iron(II–III) hydroxychloride green rust », *Corrosion Science*, vol. 45, n° 11, p. 2435-2449, nov. 2003, doi: 10.1016/S0010-938X(03)00073-8.
- [100] J.-M. R. Génin, P. Refait, G. Bourrié, M. Abdelmoula, et F. Trolard, « Structure and stability of the Fe(II)–Fe(III) green rust "fougerite" mineral and its potential for reducing pollutants in soil solutions », *Applied Geochemistry*, vol. 16, n° 5, p. 559-570, avr. 2001, doi: 10.1016/S0883-2927(00)00043-3.
- [101] V. Lair, H. Antony, L. Legrand, et A. Chaussé, « Electrochemical reduction of ferric corrosion products and evaluation of galvanic coupling with iron », *Corrosion Science*, vol. 48, n° 8, p. 2050-2063, août 2006, doi: 10.1016/j.corsci.2005.06.013.
- [102] X. G. Zhang et E. M. Valeriotte, « Galvanic protection of steel and galvanic corrosion of zinc under thin layer electrolytes », *Corrosion Science*, vol. 34, n° 12, p. 1957-1972, déc. 1993, doi: 10.1016/0010-938X(93)90053-J.
- [103] J. W. Oldfield et W. H. Sutton, « Crevice Corrosion of Stainless Steels: I. A Mathematical Model », *British Corrosion Journal*, vol. 13, n° 1, p. 13-22, janv. 1978, doi: 10.1179/000705978798358671.
- [104] J. W. Oldfield et W. H. Sutton, « Crevice Corrosion of Stainless Steels: II. Experimental studies », *British Corrosion Journal*, vol. 13, n° 3, p. 104-111, janv. 1978, doi: 10.1179/000705978798276258.
- [105] M. Keddam, A. Hugot-Le-Goff, H. Takenouti, D. Thierry, et M. C. Arevalo, « The influence of a thin electrolyte layer on the corrosion process of zinc in chloride-containing solutions », *Corrosion Science*, vol. 33, n° 8, p. 1243-1252, août 1992, doi: 10.1016/0010-938X(92)90133-N.
- [106] J.-L. Mousson, B. Vuillemin, R. Oltra, D. Crusset, G. Santarini, et P. Combrade, « Modeling of the propagation of crevice corrosion », *EUROCORR 2004: long term prediction and modeling of corrosion, France, 2004*.
- [107] B. De Force et H. Pickering, « A clearer view of how crevice corrosion occurs », *JOM*, vol. 47, n° 9, p. 22-27, sept. 1995, doi: 10.1007/BF03221250.
- [108] H. W. Pickering, « The significance of the local electrode potential within pits, crevices and cracks », *Corrosion Science*, vol. 29, n° 2, p. 325-341, 1989, doi: [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(89\)90039-5](https://doi.org/10.1016/0010-938X(89)90039-5).
- [109] K. Cho, M. I. Abdulsalam, et H. W. Pickering, « The Effect of Electrolyte Properties on the Mechanism of Crevice Corrosion in Pure Iron », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 145, n° 6, p. 1862-1869, juin 1998, doi: 10.1149/1.1838568.
- [110] E. A. Nystrom, J. B. Lee, A. A. Sagüés, et H. W. Pickering, « An Approach for Estimating Anodic Current Distributions in Crevice Corrosion from Potential Measurements », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 141, n° 2, p. 358-361, févr. 1994, doi: 10.1149/1.2054731.
- [111] E. A. Nystrom, J. B. Lee, A. A. Sagüés, et H. W. Pickering, « An Approach for Estimating Anodic Current Distributions in Crevice Corrosion from Potential Measurements », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 141, n° 2, p. 358-361, févr. 1994, doi: 10.1149/1.2054731.
- [112] B. A. Shaw, P. J. Moran, et P. O. Gartland, « The role of ohmic potential drop in the initiation of crevice corrosion on alloy 625 in seawater », *Corrosion Science*, vol. 32, n° 7, p. 707-719, 1991, doi: [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(91\)90085-4](https://doi.org/10.1016/0010-938X(91)90085-4).
- [113] E.-Y. Na, J.-Y. Ko, et S.-Y. Baik, « Electrochemical evaluation of crevice corrosion of 430 ferritic stainless steel using the microcapillary tube technique », *Desalination*, vol. 186, n° 1-3, p. 65-74, déc. 2005, doi: 10.1016/j.desal.2005.05.016.

- [114] M. Watson et J. Postlethwaite, « Numerical Simulation of Crevice Corrosion of Stainless Steels and Nickel Alloys in Chloride Solutions », *Corrosion*, vol. 46, n° 7, p. 522-530, juill. 1990, doi: 10.5006/1.3585142.
- [115] E. McCafferty, « Crevice Corrosion and Pitting », in *Introduction to Corrosion Science*, New York, NY: Springer New York, 2010, p. 263-313.
- [116] ASTM G193-20a, « Standard Terminology and Acronyms Relating to Corrosion », *ASTM International, West Conshohocken, PA*, 2020, [En ligne]. Disponible sur: <http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?G193-20a>.
- [117] E. McCafferty, « Distribution of Potential and Current in Circular Corrosion Cells Having Unequal Polarization Parameters », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 124, n° 12, p. 1869-1878, déc. 1977, doi: 10.1149/1.2133178.
- [118] J.-M. Lee, « Numerical analysis of galvanic corrosion of Zn/Fe interface beneath a thin electrolyte », *Electrochimica Acta*, vol. 51, n° 16, p. 3256-3260, avr. 2006, doi: 10.1016/j.electacta.2005.09.026.
- [119] F. Thébault, B. Vuillemin, R. Oltra, C. Allely, et K. Ogle, « Modeling bimetallic corrosion under thin electrolyte films », *Corrosion Science*, vol. 53, n° 1, p. 201-207, janv. 2011, doi: 10.1016/j.corsci.2010.09.010.
- [120] Document Interne, « 180705_Inventaire_Stiction ». 2018.
- [121] K. Y. Zhao, W. Jiang, Z. K. Li, et X. K. Zhu, « The Study of Friction Materials in Brake Pad of Small Electric Car », *AMR*, vol. 1004-1005, p. 1406-1409, août 2014, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.1004-1005.1406.
- [122] M. E. Orazem et B. Tribollet, *Electrochemical impedance spectroscopy*. Hoboken (New Jersey): Wiley, 2008.
- [123] Z. Shi, M. Liu, et A. Atrens, « Measurement of the corrosion rate of magnesium alloys using Tafel extrapolation », *Corrosion Science*, vol. 52, n° 2, p. 579-588, févr. 2010, doi: 10.1016/j.corsci.2009.10.016.
- [124] F. Mansfeld, M. W. Kendig, et S. Tsai, « Corrosion kinetics in low conductivity media—I. Iron in natural waters », *Corrosion Science*, vol. 22, n° 5, p. 455-471, janv. 1982, doi: 10.1016/0010-938X(82)90021-X.
- [125] F. Mansfeld et M. Kendig, « Technical Note: Concerning the Choice of Scan Rate in Polarization Measurements », *Corrosion*, vol. 37, n° 9, p. 545-546, sept. 1981, doi: 10.5006/1.3580804.
- [126] M. Stern, « A Method For Determining Corrosion Rates From Linear Polarization Data », *Corrosion*, vol. 14, n° 09, p. 60-64, sept. 1958, doi: 10.5006/0010-9312-14.9.60.
- [127] A. L. Geary et M. Stern, « Electrochemical Polarization: I. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves », *Journal of The Electrochemical Society*, p. 8, 1957.
- [128] R. G. Kelly, J. R. Scully, D. Shoesmith, et R. G. Buchheit, *Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering*, 0 éd. CRC Press, 2002.
- [129] E. Poorqasemi, O. Abootalebi, M. Peikari, et F. Haqdar, « Investigating accuracy of the Tafel extrapolation method in HCl solutions », *Corrosion Science*, vol. 51, n° 5, p. 1043-1054, mai 2009, doi: 10.1016/j.corsci.2009.03.001.
- [130] I. Epelboin et M. Keddam, « Faradaic Impedances: Diffusion Impedance and Reaction Impedance », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 117, n° 8, p. 1052, 1970, doi: 10.1149/1.2407718.
- [131] M. Keddam, « Principes et applications des techniques électrochimiques en corrosion », *Matériaux & Techniques*, vol. 82, n° 1-2, p. 39-45, 1994, doi: 10.1051/mattech/199482010039.
- [132] I. L. Rosenfeld et I. S. Danilov, « Electrochemical aspects of pitting corrosion », *Corrosion Science*, vol. 7, n° 3, p. 129-142, janv. 1967, doi: 10.1016/S0010-938X(67)80073-8.
- [133] R. S. Lillard, P. J. Moran, et H. S. Isaacs, « A Novel Method for Generating Quantitative Local Electrochemical Impedance Spectroscopy », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 139, n° 4, p. 1007-1012, avr. 1992, doi: 10.1149/1.2069332.

- [134] F. Zou, D. Thierry, et H. S. Isaacs, « A High-Resolution Probe for Localized Electrochemical Impedance Spectroscopy Measurements », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, n° 6, p. 1957-1965, juin 1997, doi: 10.1149/1.1837729.
- [135] O. Gharbi, K. Ngo, M. Turmine, et V. Vivier, « Local electrochemical impedance spectroscopy: A window into heterogeneous interfaces », *Current Opinion in Electrochemistry*, vol. 20, p. 1-7, avr. 2020, doi: 10.1016/j.coelec.2020.01.012.
- [136] W. M. Haynes, « CRC Handbook of Chemistry and Physics, 97th Edition. », 2016. <http://www.hbcnetbase.com/>.
- [137] R. Tigane, « Caractérisation des phénomènes de stiction d'un couple disque – garnitures de friction », Université Paris-Est Créteil, Rapport de Stage M2, 2017.
- [138] R. A. Buchanan et E. E. Stansbury, « Electrochemical Corrosion », in *Handbook of Environmental Degradation of Materials*, Elsevier, 2012, p. 87-125.
- [139] E.-S. Sherif, H. Abdo, et A. Almajid, « Corrosion Behavior of Cast Iron in Freely Aerated Stagnant Arabian Gulf Seawater », *Materials*, vol. 8, n° 5, p. 2127-2138, avr. 2015, doi: 10.3390/ma8052127.
- [140] E.-S. M. Sherif, « Corrosion and Corrosion Inhibition of Aluminum in Arabian Gulf Seawater and Sodium Chloride Solutions by 3-Amino-5-Mercapto-1,2,4-Triazole », *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 6, p. 15, 2011.
- [141] X. Li *et al.*, « Wear and corrosion resistant Mn-doped austenitic cast iron prepared by powder metallurgy method », *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 9, n° 3, p. 6376-6385, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.03.099>.
- [142] I. Epelboin et M. Keddam, « Kinetics of formation of primary and secondary passivity in sulphuric aqueous media », *Electrochimica Acta*, vol. 17, n° 2, p. 177-186, 1972.
- [143] M. Keddam, O. R. Mattos, et H. Takenouti, « Reaction Model for Iron Dissolution Studied by Electrode Impedance: I. Experimental Results and Reaction Model », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 128, n° 2, p. 257-266, févr. 1981, doi: 10.1149/1.2127401.
- [144] M. Keddam, O. R. Mattos, et H. Takenouti, « Reaction Model for Iron Dissolution Studied by Electrode Impedance: II. Determination of the Reaction Model », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 128, n° 2, p. 266-274, févr. 1981, doi: 10.1149/1.2127402.
- [145] M. Keddam, O. R. Mattos, et H. Takenouti, « Mechanism of anodic dissolution of iron-chromium alloys investigated by electrode impedances—I. Experimental results and reaction model », *Electrochimica Acta*, vol. 31, n° 9, p. 1147-1158, 1986, doi: [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(86\)80127-X](https://doi.org/10.1016/0013-4686(86)80127-X).
- [146] M. Keddam, O. R. Mattos, et H. Takenouti, « Mechanism of anodic dissolution of iron-chromium alloys investigated by electrode impedances—II. Elaboration of the reaction model », *Electrochimica Acta*, vol. 31, n° 9, p. 1159-1165, 1986, doi: [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(86\)80128-1](https://doi.org/10.1016/0013-4686(86)80128-1).
- [147] M. Miller, *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*, 3rd Edition. Boca Raton: CRC Press, 2011.
- [148] R. Guidelli *et al.*, « Defining the transfer coefficient in electrochemistry: An assessment (IUPAC Technical Report) », *Pure and Applied Chemistry*, vol. 86, n° 2, p. 245-258, févr. 2014, doi: 10.1515/pac-2014-5026.
- [149] E. McCafferty et N. Hackerman, « Kinetics of Iron Corrosion in Concentrated Acidic Chloride Solutions », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 119, n° 8, p. 999, 1972, doi: 10.1149/1.2404426.
- [150] T. Tsuru, « Anodic dissolution mechanisms of metals and alloys », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 146, n° 1-2, p. 1-14, oct. 1991, doi: 10.1016/0921-5093(91)90264-N.
- [151] D. Klotz, « Negative capacitance or inductive loop? – A general assessment of a common low frequency impedance feature », *Electrochemistry Communications*, vol. 98, p. 58-62, janv. 2019, doi: 10.1016/j.elecom.2018.11.017.

- [152] M. Keddam, « **2006 W.R. Whitney Award Lecture:** Application of Advanced Electrochemical Techniques and Concepts to Corrosion Phenomena », *CORROSION*, vol. 62, n° 12, p. 1056-1066, déc. 2006, doi: 10.5006/1.3278239.
- [153] D. C. Grahame, « The Electrical Double Layer and the Theory of Electrocapillarity. », *Chem. Rev.*, vol. 41, n° 3, p. 441-501, déc. 1947, doi: 10.1021/cr60130a002.
- [154] E. McCafferty et N. Hackerman, « Double Layer Capacitance of Iron and Corrosion Inhibition with Polymethylene Diamines », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 119, n° 2, p. 146, 1972, doi: 10.1149/1.2404150.
- [155] E. McCafferty, « Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method », *Corrosion Science*, vol. 47, n° 12, p. 3202-3215, déc. 2005, doi: 10.1016/j.corsci.2005.05.046.
- [156] J. J. Podestá et A. J. Arvía, « Kinetics of the anodic dissolution of iron in concentrated ionic media: galvanostatic and potentiostatic measurements », *Electrochimica Acta*, vol. 10, n° 2, p. 171-182, févr. 1965, doi: 10.1016/0013-4686(65)87017-7.
- [157] S. Asakura et K. Nobe, « Electrodeposition Kinetics of Iron in Chloride Solutions: Part I. Neutral Solutions », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 118, n° 1, p. 13, 1971.
- [158] J.-B. Jorcin, M. E. Orazem, N. Pébère, et B. Tribollet, « CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy », *Electrochimica Acta*, vol. 51, n° 8-9, p. 1473-1479, janv. 2006, doi: 10.1016/j.electacta.2005.02.128.
- [159] B. Hirschorn, M. E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur, et M. Musiani, « Constant-Phase-Element Behavior Caused by Resistivity Distributions in Films I. Theory », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 157, n° 12, p. C452, 2010, doi: 10.1149/1.3499564.
- [160] B. Hirschorn, M. E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur, et M. Musiani, « Constant-Phase-Element Behavior Caused by Resistivity Distributions in Films II. Applications », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 157, n° 12, p. C458, 2010, doi: 10.1149/1.3499565.
- [161] T. Pajkossy, « Impedance of rough capacitive electrodes », *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 364, n° 1, p. 111-125, 1994, doi: [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(93\)02949-I](https://doi.org/10.1016/0022-0728(93)02949-I).
- [162] R. de Levie, « Fractals and rough electrodes », *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 281, n° 1-2, p. 1-21, mars 1990, doi: 10.1016/0022-0728(90)87025-F.
- [163] M. Keddam et H. Takenouti, « Fonctions de transfert complexes aux interfaces fractals: un traitement basé sur le modèle de Von Koch », *Comptes rendus de l'Académie des sciences. Série II. Mechanics. Physics. Chemistry. Space sciences. Earth sciences*, vol. 302, n° 6, p. 281-284, 1986.
- [164] H.-K. Song, H.-Y. Hwang, K.-H. Lee, et L. H. Dao, « The effect of pore size distribution on the frequency dispersion of porous electrodes », *Electrochimica Acta*, vol. 45, n° 14, p. 2241-2257, mars 2000, doi: 10.1016/S0013-4686(99)00436-3.
- [165] C. L. Alexander, B. Tribollet, et M. E. Orazem, « Contribution of Surface Distributions to Constant-Phase-Element (CPE) Behavior: 1. Influence of Roughness », *Electrochimica Acta*, vol. 173, p. 416-424, août 2015, doi: 10.1016/j.electacta.2015.05.010.
- [166] Y. Deng, A. D. Handoko, Y. Du, S. Xi, et B. S. Yeo, « In Situ Raman Spectroscopy of Copper and Copper Oxide Surfaces during Electrochemical Oxygen Evolution Reaction: Identification of Cu^{III} Oxides as Catalytically Active Species », *ACS Catal.*, vol. 6, n° 4, p. 2473-2481, avr. 2016, doi: 10.1021/acscatal.6b00205.
- [167] A. Singhal, M. R. Pai, R. Rao, K. T. Pillai, I. Lieberwirth, et A. K. Tyagi, « Copper(I) Oxide Nanocrystals - One Step Synthesis, Characterization, Formation Mechanism, and Photocatalytic Properties: Copper(I) Oxide Nanocrystals », *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2013, n° 14, p. 2640-2651, mai 2013, doi: 10.1002/ejic.201201382.
- [168] G. Kear, B. D. Barker, et F. C. Walsh, « Electrochemical corrosion of unalloyed copper in chloride media—a critical review », *Corrosion Science*, vol. 46, n° 1, p. 109-135, janv. 2004, doi: 10.1016/S0010-938X(02)00257-3.

- [169] G. Bianchi, G. Fiori, P. Longhi, et F. Mazza, « “Horse Shoe” Corrosion of Copper Alloys in Flowing Sea Water: Mechanism, and Possibility of Cathodic Protection of Condenser Tubes in Power Stations », *Corrosion*, vol. 34, n° 11, p. 396-406, 1978, doi: 10.5006/0010-9312-34.11.396.
- [170] F. King, M. J. Quinn, et C. D. Litke, « Oxygen reduction on copper in neutral NaCl solution », p. 11.
- [171] F. Li *et al.*, « Boosting oxygen reduction catalysis with abundant copper single atom active sites », *Energy Environ. Sci.*, vol. 11, n° 1, p. 2263-2269, 2018, doi: doi.org/10.1039/C8EE01169A.
- [172] U. R. Evans, « The fundamental principles of corrosion », *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 45, n° 30, p. 504-516, juill. 1926, doi: 10.1002/jctb.5000453003.
- [173] D.-T. Chin et G. M. Sabde, « Current Distribution and Electrochemical Environment in a Cathodically Protected Crevice », *CORROSION*, vol. 55, n° 3, p. 229-237, mars 1999, doi: 10.5006/1.3283983.
- [174] J.-Y. Zou et D.-T. Chin, « Mechanism of steel corrosion in concentrated NaOH solutions », *Electrochimica Acta*, vol. 32, n° 12, p. 1751-1756, déc. 1987, doi: 10.1016/0013-4686(87)80010-5.
- [175] A. H. Goff, J. Flis, N. Boucherit, S. Joiret, et J. Wilinski, « Use of Raman Spectroscopy and Rotating Split Ring Disk Electrode for Identification of Surface Layers on Iron in 1M NaOH », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 137, n° 9, p. 2684-2690, sept. 1990, doi: 10.1149/1.2087010.
- [176] G. J. Bignold, R. Garnsey, et G. M. W. Mann, « High temp. aqueous corrosion of iron development of theories of equilibrium solution phase transport through a porous oxide », *Corrosion Science*, vol. 12, n° 4, p. 325-332, janv. 1972, doi: 10.1016/S0010-938X(72)90962-6.
- [177] R. S. Schreiber Guzman, J. R. Vilche, et A. J. Arvia, « The voltammetric detection of intermediate electrochemical processes related to iron in alkaline aqueous solutions », *J Appl Electrochem*, vol. 11, n° 5, p. 551-561, sept. 1981, doi: 10.1007/BF00616674.
- [178] H. S. Isaacs, S. Huang, et V. Jovancicevic, « Location of Corrosion on Iron and Carbon Steel Surfaces with Cavities », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 143, n° 8, p. L178-L180, août 1996, doi: 10.1149/1.1837022.
- [179] J. H. Carpenter, « New Measurements Of Oxygen Solubility In Pure And Natural Water », *Limnol. Oceanogr.*, vol. 11, n° 2, p. 264-277, avr. 1966, doi: 10.4319/lo.1966.11.2.0264.
- [180] D. Festy, B. Forest, M. Keddou, R. Marchal, N. Monfort Moros, et B. Tribollet, « Détection et caractérisation spatiale de la corrosion localisée des aciers au carbone en milieu anaérobie sulfurogène », *Matériaux & Techniques*, vol. 90, n° 9-10, p. 31-38, 2002, doi: 10.1051/mattech/200290090031.
- [181] A. C. Bastos, M. C. Quevedo, O. V. Karavai, et M. G. S. Ferreira, « Review—On the Application of the Scanning Vibrating Electrode Technique (SVET) to Corrosion Research », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, n° 14, p. C973-C990, 2017, doi: 10.1149/2.0431714jes.
- [182] Y. Lu, C.-F. Tang, et M. A. Wright, « Optimization of a commercial brake pad formulation », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 84, n° 13, p. 2498-2504, juin 2002, doi: 10.1002/app.10606.
- [183] E. Remita, « Investigation of the corrosion of a low alloyed steel in confined aqueous environments containing dissolved CO₂ », Chimie ParisTech, 2007.
- [184] C. Fiaud, M. Keddou, A. Kadri, et H. Takenouti, « Electrochemical impedance in a thin surface electrolyte layer. Influence of the potential probe location », *Electrochimica Acta*, vol. 32, n° 3, p. 445-448, mars 1987, doi: 10.1016/0013-4686(87)85011-9.
- [185] R. De Levie, « Electrochemical response of porous and rough electrodes », *Advances in electrochemistry and electrochemical engineering*, vol. 6, p. 329-397.
- [186] H. Mansoori, D. Young, B. Brown, et M. Singer, « Influence of calcium and magnesium ions on CO₂ corrosion of carbon steel in oil and gas production systems - A review », *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, vol. 59, p. 287-296, nov. 2018, doi: 10.1016/j.jngse.2018.08.025.

- [187] D. P. Burkle, « Understanding the Formation of Protective FeCO₃ on to Carbon Steel Pipelines during CO₂ Corrosion », University of Leeds, 2017.
- [188] C. Xu et W. Gao, « Pilling-Bedworth ratio for oxidation of alloys », p. 5.
- [189] L. Arurault, « Pilling–Bedworth ratio of thick anodic aluminium porous films prepared at high voltages in H₂SO₄ based electrolyte », *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, vol. 86, n° 1, p. 5, 2008.
- [190] Document interne CBI/Hitachi.
- [191] « Profusion Brake Disc », Garage Supplies.
<https://www.garagesupplies.ca/fr/product/profusion-brake-disc/> (consulté le avr. 07, 2020).
- [192] G. Murry, « Aide-mémoire - Métallurgie (Métaux - Alliages - Propriétés) ». Dunod, L'Usine Nouvelle, 2010.
- [193] « Les 8 problèmes de freins à surveiller », Point S. [En ligne]. Disponible sur : <https://point-s.ca/blogue-et-conseils/les-8-problemes-de-freins-a-surveiller/>. [Consulté le 07 avril 2020].
- [194] « Brakes Part 4: Brake Pads », Zrt Motor Sport. <https://www.zrtmotorsport.com/brakes-part-4-brake-pads/> (consulté le avr. 07, 2020).
- [195] Poursaee, A. (2016). Corrosion of steel in concrete structures. *Corrosion of Steel in Concrete Structures*, 19–33. doi:10.1016/b978-1-78242-381-2.00002-x
- [196] « Inhibiting Rust and Corrosion to Prevent Machine Failures », Machinery Lubrication.
<https://www.machinerylubrication.com/Read/29116/inhibiting-rust-corrosion> (consulté le avr. 07, 2020).
- [197] Y-P. Kim, « Etude de la corrosion cavernuse d'un acier inoxydable austénitique : utilisation conjointe de l'émission acoustique et des techniques électrochimiques », Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2003.
- [198] Standard G82, Guide for Development and Use of a Galvanic Series for Predicting Galvanic Corrosion Performance, ASTM International, West Conshohocken, PA.
- [199] Insa Corrosion, « Droites de Tafel », http://insa-corrosion.over-blog.com/pages/Droites_de_Tafel-4323134.html (consulté le juill. 03, 2020).
- [200] D. Daoud, « Etude du pouvoir complexant et inhibiteur de nouveaux ligands bases de Schiff », Université Ferhat Abbas Sétif 1, 2016.
- [201] Gold Standard Corrosion Group, « Electrochemical Impedance Spectroscopy », <https://www.gscsg.com/Electrochemical-Impedance-Spectroscopy.html> (consulté le juill. 03, 2020).
- [202] G. Galicia Aguilar, « Étude par spectroscopie d'impédance globale et locale de la corrosion du magnésium et des alliages de magnésium AZ91 », Université Pierre et Marie Curie, Paris, 2006.
- [203] C. P. de Abreu et al., « Influence of probe size for local electrochemical impedance measurements », *Electrochimica Acta*, vol. 233, p. 256-261, avr. 2017, doi: 10.1016/j.electacta.2017.03.017.

Liste des figures

| | |
|--|----|
| Figure 1.1 : Condensation capillaire entre une aspérité sphérique et substrat plat [19]..... | 5 |
| Figure 1.2 : (a) Empreinte du patin après stiction sur disque corrodé et matière arrachée du patin collée au disque (b) Patin ayant subi le phénomène de stiction. Une partie du patin, arrachée est resté collé au disque [190]..... | 6 |
| Figure 1.3 : Disque de frein en fonte grise [191]..... | 8 |
| Figure 1.4 : Micrographie d'une fonte grise attaquée au Nital 4% [35]..... | 8 |
| Figure 1.5 : Diagramme d'équilibre Fer-Carbone [192]..... | 9 |
| Figure 1.6 : Système de freinage automobile [193]..... | 10 |
| Figure 1.7 : Coupe horizontale d'un patin commercial - a - Matériau de friction : l'élément qui entre en friction avec la surface du disque - b - Sous-couche : couche de matériau de friction avec une teneur en résine plus élevée. Elle assure une meilleure adhésion avec le Back-plate et réduit le transfert de chaleur vers le liquide de frein - c - Back-plate : élément d'interface entre l'ensemble matériau de friction/sous-couche et l'étrier (piston) - d - Shim : Système d'amortissement en acier recouvert de caoutchouc pour atténuer le bruit de freinage [194]..... | 11 |
| Figure 1.8 : Schéma montrant les forces appliquées sur le patin lors de l'actionnement du frein de parking..... | 15 |
| Figure 1.9 : Comparaison des volumes occupés par les produits de corrosion du fer et celui du fer dont ils sont issus [195]..... | 16 |
| Figure 1.10 : Les produits de corrosion du disque en fonction du degré de leur adhésion au matériau du patin [29]..... | 17 |
| Figure 1.11 : Schéma résumant les différentes réactions électrochimiques impliquées dans le processus de corrosion du disque de frein [196]..... | 18 |
| Figure 1.12 : Schéma décrivant le modèle de disque en contact avec un patin en vue de reproduire le phénomène de stiction..... | 20 |
| Figure 1.13 : Principaux processus à l'origine de l'acidification dans une zone occluse [197].... | 21 |
| Figure 1.14: Schéma du film de transfert à l'interface patin-disque, composé des plateaux de contact primaires et secondaires [46]..... | 23 |
| Figure 1.15 : Série galvanique de divers métaux et alliages dans l'eau de mer. Le potentiel est exprimé par rapport à l'électrode au calomel saturé. Les cases en bleu indiquent les potentiels dans l'état actif pour les métaux passivables [198]..... | 24 |
| Figure 2.1 : Echantillon de disque de référence B2 avant découpe, après découpe et polissage et film adhésif déposé sur disque découpé et poli..... | 35 |
| Figure 2.2 : a- Vue d'un patin neuf de référence NAO 1 coté appui étrier - b- Vue d'un patin neuf de référence NAO 1 coté stiction..... | 36 |
| Figure 2.3 : photo d'un échantillon de patin de référence NAO 1, découpé et peint..... | 36 |
| Figure 2.4 : Observation micrographique de la structure d'un échantillon de disque de référence B2..... | 37 |

| | |
|--|----|
| Figure 2.5 : Observation de la microstructure d'un échantillon de disque de référence B2..... | 38 |
| Figure 2.6 : Image prise au MEB d'un échantillon de disque de référence B2..... | 38 |
| Figure 2.7 : Observation au MEB d'un échantillon de patin de référence NAO 1..... | 39 |
| Figure 2.8 : Spectre EDS obtenu lors de l'analyse de la globalité de la surface observé sur la Figure 2.7..... | 39 |
| Figure 2.9 - Schéma décrivant le modèle de disque en contact avec un patin en vue de reproduire le phénomène de stiction..... | 40 |
| Figure 2.10 : Montage électrochimique à trois électrodes utilisé pour les mesures sans forces de serrage. Montage connecté au potentiostat Gamry® Interface 1000 E..... | 41 |
| Figure 2.11 : Montage électrochimique à trois électrodes utilisé pour les mesures avec force de serrage. Un barreau à base de silicate d'alumine est utilisé pour serrer le patin contre le disque..... | 41 |
| Figure 2.12 : Presse Instron® E1000 utilisée pour les mesures électrochimiques avec force de serrage..... | 42 |
| Figure 2.13 : Deux taux de recouvrement de la surface du disque par le patin ont été utilisés pour étudier l'effet de la pression sur la réponse électrochimique du disque..... | 42 |
| Figure 2.14 : Montage électrochimique en couche mince de 1 mm d'épaisseur avec patin en Téflon® comportant un fil de cuivre posé sur un disque..... | 43 |
| Figure 2.15 : Exemple de courbe courant – tension (diagramme d'Evans) [121]..... | 45 |
| Figure 2.16 : Détermination expérimentale des courant et potentiel de corrosion I_{corr} et E_{corr} . [199]..... | 47 |
| Figure 2.17 : Perturbation d'un système électrochimique non linéaire en un point de fonctionnement stationnaire. Autour de ce point, le comportement électrochimique du système est supposé être linéaire [200]..... | 48 |
| Figure 2.18 : représentation de Nyquist de l'impédance d'un système dont le processus déterminant la cinétique électrochimique est le transfert de charge [201]..... | 49 |
| Figure 2.19 : Photo de l'extrémité d'une bi-électrode [202]..... | 51 |
| Figure 2.20 : Cellule électrochimique utilisée pour les mesures de suivi de la densité de courant local. La bi-électrode est placée à 1 mm de la surface du disque..... | 51 |
| Figure 2.21 : Schéma du montage de mesure de SIEL développé au LISE..... | 53 |
| Figure 2.22 : Géométrie disque + patin + couche mince d'électrolyte étudiée..... | 56 |
| Figure 2.23 : Maillage du domaine. Afin d'augmenter la précision de la simulation, des nœuds sont ajoutés dans la couche mince d'électrolyte..... | 57 |
| Figure 3.1 : Courbes de suivi du potentiel de corrosion d'un échantillon de disque B2 et d'un échantillon de disque B2 en contact avec un patin NAO 1..... | 60 |

| | |
|---|----|
| Figure 3.2 : Spectres d'impédance électrochimique d'échantillons de disque B2 seul et de disque B2 avec un patin NAO 1..... | 61 |
| Figure 3.3 : Courbes courant-tension d'un échantillon de disque B2 seul et d'un échantillon de disque B2 en contact avec un patin NAO 1..... | 65 |
| Figure 3.4 : a - Image prise à la loupe binoculaire d'un échantillon de disque B2 seul - b - Observations au MEB de la partie attaquée du même échantillon..... | 66 |
| Figure 3.5 : a - observation à la binoculaire de l'empreinte laissée par le patin NAO 1 sur le disque B2 - b - observation binoculaire de la surface du patin NAO 1 en contact avec le disque B2..... | 67 |
| Figure 3.6 : a - observations au MEB de particules de cuivre - b - Analyse EDS des particules de cuivre observées au MEB..... | 68 |
| Figure 3.7 : Valeurs moyennes des potentiels de corrosion des disques et leurs dispersions.... | 69 |
| Figure 3.8 : Valeurs moyennes des potentiels de corrosion des couples disque-patin et leurs dispersions..... | 70 |
| Figure 3.9 : Suivi du potentiel de corrosion des échantillons de disque 1A + patin LS 1..... | 72 |
| Figure 3.10 : Valeurs moyennes des résistances de polarisation des disques et leurs dispersions..... | 73 |
| Figure 3.11 : Valeurs moyennes des résistances de polarisation des couples disque-patin et leurs dispersions..... | 74 |
| Figure 3.12 : Photographie d'un échantillon de disque B2 en contact avec un patin en céramique après mesures électrochimique (Suivi de E_{corr} , impédance et voltampérométrie en balayage anodique)..... | 74 |
| Figure 3.13 : Diagrammes d'impédance électrochimique des échantillons de disque B2 seul et couplés aux patins NAO 1, NAO 1 Bis, NAO 1 Ter..... | 75 |
| Figure 3.14 : Valeurs moyennes des densités de courant de corrosion des disques et leurs dispersions..... | 77 |
| Figure 3.15 : Valeurs moyennes des densités de courant de corrosion des couples disque-patin et leurs dispersions..... | 78 |
| Figure 3.16 : Décollement de l'échantillon de patin LS 1 couplé au disque 5A ayant présenté la valeur maximale de J_{corr} sur les six échantillons caractérisés..... | 79 |
| Figure 4.1 : Diagrammes d'impédance électrochimique des échantillons de disque B2 seul et couplé aux patins NAO 1, NAO 1 Bis, NAO 1 Ter..... | 83 |
| Figure 4.2 : Diagrammes d'impédance des échantillons de disque B2 seul à $E = E_{corr}$, B2 seul à $E = E_{corr} + 40$ mV et le disque B2 couplé au patin NAO 1 à $E = E_{corr}$ | 85 |
| Figure 4.3 : a et b - Observations optiques de l'échantillon de disque B2 en contact avec un patin NAO 1 après 72 heures d'immersion au potentiel de corrosion à différents grossissements – c - Spectre Raman mesuré sur un grain déposé sur le disque sous le patin.... | 86 |

| | |
|--|-----|
| Figure 4.4 : Mécanisme proposé de dissolution et de dépôt du cuivre à la surface du disque de frein..... | 87 |
| Figure 4.5 : a - Diagramme E - pCl de Cu pour 10^{-3} M Cu^{2+} et 10^{-5} M Cu^{2+} . b - Diagramme E - pH de Cu pour 10^{-3} M Cu^{2+} et 10^{-5} M Cu^{2+} | 89 |
| Figure 4.6 : a - Potentiel de l'échantillon de disque B2 - b - Potentiel du fil de cuivre du patin en Téflon en contact avec le disque B2..... | 90 |
| Figure 4.7 : a- Observations du dépôt du Cu à la loupe binoculaire - b - au MEB - c - Spectre EDS du dépôt..... | 91 |
| Figure 4.8 : a – Suivi du potentiel du disque B2 en contact avec un patin en Téflon contenant 5 fils de Cu - b – Suivi du potentiel des 5 fils de Cu..... | 92 |
| Figure 4.9 : a - Modification de la répartition des zones anodiques et cathodiques pendant 55 min, sur un échantillon de disque B2 seul - b - et sur un échantillon de disque B2 + patin GA531..... | 95 |
| Figure 4.10 : Evolution de E_{corr} des échantillons de disque seul et du disque couplé à un patin en céramique à 50 μm et à 100 μm | 96 |
| Figure 4.11 : Evolution de R_p en fonction du temps des échantillons du disque seul et du disque couplé à un patin en céramique à 50 μm et à 100 μm | 97 |
| Figure 4.12 : Observation visuelle de l'échantillon du disque B2 couplé à un patin en céramique à 100 μm et observations au MEB - a - de la surface neuve du disque - b - de la surface du disque sous le patin en céramique - c - de la surface du disque non recouverte par le patin..... | 98 |
| Figure 4.13 : Evolution du temps de consommation de l'oxygène dissous dans la couche mince d'électrolyte pour différentes valeurs de i_{corr} , pour des distances patin-disque de 50 et 100 μm | 100 |
| Figure 4.14 : Section axiale de la cellule, dimensions en m..... | 101 |
| Figure 4.15 : Profils et courant-distance pour $i_{\text{corr}} = 1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ / Courants en fonction de la distance patin-disque..... | 102 |
| Figure 4.16 : Profils et courant-distance pour $i_{\text{corr}} = 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ / Courants en fonction de la distance patin-disque..... | 102 |
| Figure 4.17 : profil diamétral de densité normale de courant..... | 103 |
| Figure 4.18 : a - Suivi de E_{corr} du disque - b - suivi de la densité de courant j_{loc} du disque au plus proche de l'interface patin/disque..... | 105 |
| Figure 4.19 : Cartographie de la densité de courant locale réalisée après 3 h d'immersion à proximité de l'interface disque-patin..... | 107 |
| Figure 4.20 : Cartographie de la densité de courant locale réalisée après 3 h d'immersion loin de l'interface disque-patin..... | 107 |
| Figure 4.21 : Diagrammes d'impédances locales mesurées après 2 et 3 heures d'immersion à proximité de l'interface disque-patin et après 2 h 30 et 3 h 30, à 4 mm de l'interface..... | 109 |

| | |
|--|-----|
| Figure 5.1 : Presse utilisée pour les essais en brouillard salin..... | 113 |
| Figure 5.2 : Empreintes laissées par le patin sur le disque lors des essais en bouillard salin 1, 2, 3 et 4..... | 114 |
| Figure 5.3 : Particules de cuivre observées au MEB sur la surface de l'échantillon de disque 4 à l'issu d'un essai de corrosion en brouillard salin sous pression..... | 115 |
| Figure 5.4 : Particules riches en calcium, en oxygène et en fer observées au MEB sur la surface de l'échantillon de disque 4 à l'issu d'un essai de corrosion en brouillard salin sous pression..... | 116 |
| Figure 5.5 : Fragments de matériau de friction riches en aluminium, silicium et en magnésium observés au MEB sur la surface de l'échantillon de disque 4 à l'issu d'un essai de corrosion en brouillard salin sous pression..... | 117 |
| Figure 5.6 : Influence de la force appliquée sur le potentiel de corrosion d'un couple disque B2 + patin NAO 1..... | 118 |
| Figure 5.7 : Suivi de E_{corr} d'un couple B2 + patin NAO 1 sous une force de 700 N dont la surface du disque est 10 cm^2 , celle du patin $1,5 \times 1,5 \text{ cm}^2$ | 118 |
| Figure 5.8 : Suivi de E_{corr} d'un disque B2 + patin NAO 1 sous une force de 200 N..... | 119 |
| Figure 5.9 : Spectres d'impédances obtenus pour une pression de 200 N et sans pression sur un échantillon de disque B2 + patin NAO 1..... | 120 |
| Figure 5.10 : Spectres d'impédance obtenus sur 100 h pour une force appliquée de 700 N..... | 120 |
| Figure 5.11 : Spectres d'impédance obtenus sur 100 h d'immersion, sur un échantillon disque de 1 cm^2 totalement recouvert par le patin, sous une force de serrage de 200 N..... | 121 |
| Figure 5.12 : Spectre d'impédance obtenu après 2 h 30 d'immersion sur un échantillon disque de 1 cm^2 totalement recouvert par le patin, sous une force de serrage de 200 N..... | 122 |
| Figure 5.13 : Evolution de la force et du déplacement pour un échantillon B2 + NAO 1 sous 200 N..... | 123 |
| Figure 5.14 : Particules de cuivre observées au MEB à la surface d'un disque B2 en contact avec un patin NAO 1 sous 200 N..... | 123 |
| Figure 5.15 : Particules riches en Ca observées au MEB à la surface d'un disque B2 en contact avec un patin NAO 1 sous 200 N..... | 124 |
| Figure 5.16 : Comparaison des volumes des produits de corrosion du fer (dont la sidérite) à celui du fer α | 125 |
| Figure A1.1 : a - observation à la binoculaire de l'empreinte laissée par le patin NAO 1 sur le disque B2 - b - observation binoculaire de la surface du patin NAO 1 en contact avec le disque B2..... | 156 |
| Figure A1.2 : Observations au MEB de la Zone 1 de la Figure A1.1..... | 157 |
| Figure A1.3 : Observations au MEB de la Zone 2 de la Figure A1.1..... | 158 |
| Figure A1.4 : Observations au MEB de la Zone 3 de la Figure A1.1..... | 159 |

Figure A1.5 : Diagramme de diffraction X de la surface du disque de la Figure A1.1 (1/2)..... 160

Figure A1.5 : Diagramme de diffraction X de la surface du disque de la Figure A1.1 (2/2)..... 161

Liste des tableaux

| | |
|--|-----|
| Tableau I.1 - Spécification des fontes utilisées à CBI/Hitachi..... | 9 |
| Tableau I.2 - Principaux matériaux constituant un patin..... | 13 |
| Tableau II.1 - Liste des références de disque utilisées..... | 33 |
| Tableau II.2 - Spécification des fontes utilisées à CBI..... | 33 |
| Tableau II.3 - Liste des références de patin utilisées..... | 34 |
| Tableau II.4 - Liste des références de patin utilisées..... | 35 |
| Tableau IV.1 - Valeurs de R_p des échantillons de Disque B2 seul et du même disque couplé à trois formulations de patin B2 + NAO 1, NAO 1 Bis, NAO 1 Ter, ainsi que leurs E_{corr} respectifs..... | 84 |
| Tableau V.1 - Tableau récapitulatif des essais menés en chambre climatique..... | 114 |

Liste des équations

| | |
|------------------------|----|
| Equation (I.1)..... | 5 |
| Equation (I.2)..... | 10 |
| Equation (I.3)..... | 17 |
| Equation (I.4)..... | 18 |
| Equation (I.5)..... | 18 |
| Equation (I.6)..... | 19 |
| Equation (I.7)..... | 22 |
| Equation (II.1)..... | 44 |
| Equation (II.2)..... | 44 |
| Equation (II.3)..... | 44 |
| Equation (II.4)..... | 45 |
| Equation (II.5)..... | 46 |
| Equation (II.6)..... | 46 |
| Equation (II.7)..... | 46 |
| Equation (II.8)..... | 46 |
| Equation (II.9)..... | 48 |
| Equation (II.10)..... | 49 |
| Equation (II.11)..... | 49 |
| Equation (II.12)..... | 50 |
| Equation (II.13)..... | 50 |
| Equation (II.14)..... | 50 |
| Equation (II.15) | 50 |
| Equation (II.16) | 51 |
| Equation (II.17) | 52 |
| Equation (II.18) | 56 |
| Equation (II.19) | 56 |
| Equation (II.20) | 56 |
| Equation (II.21) | 57 |
| Equation (III.1)..... | 62 |
| Equation (III.2)..... | 62 |
| Equation (III.3)..... | 62 |
| Equation (III.4)..... | 62 |
| Equation (III.5)..... | 63 |
| Equation (III.6)..... | 63 |

| | |
|-----------------------|-----|
| Equation (III.7)..... | 63 |
| Equation (III.8)..... | 63 |
| Equation (III.9)..... | 63 |
| Equation (IV.1)..... | 90 |
| Equation (IV.2)..... | 90 |
| Equation (IV.3)..... | 90 |
| Equation (IV.4)..... | 90 |
| Equation (IV.5)..... | 90 |
| Equation (IV.6)..... | 93 |
| Equation (IV.7)..... | 94 |
| Equation (IV.8)..... | 94 |
| Equation (IV.9)..... | 99 |
| Equation (IV.10)..... | 99 |
| Equation (IV.11)..... | 103 |
| Equation (IV.12)..... | 103 |
| Equation (V.1)..... | 124 |

Annexes

Annexe I - Observations au MEB des surfaces du patin NAO 1 et du disque B2 après les mesures électrochimiques (Figure 3.5)

Nous pouvons observer trois zones (Zone 1, 2, 3) distinctes sur l’empreinte laissée par le patin sur le disque:

- La zone 3 se trouve au centre de l’empreinte.
- La zone 1 se trouve à l’extrémité de l’empreinte.
- La zone 2 se trouve entre les zones 1 et 3.

Le contact du patin avec le disque produit aussi une empreinte sur le patin, ici notée zone 4.

- La forme et l’emplacement de la zone 4 sur le patin correspondent à ceux de la zone 2 sur le disque.

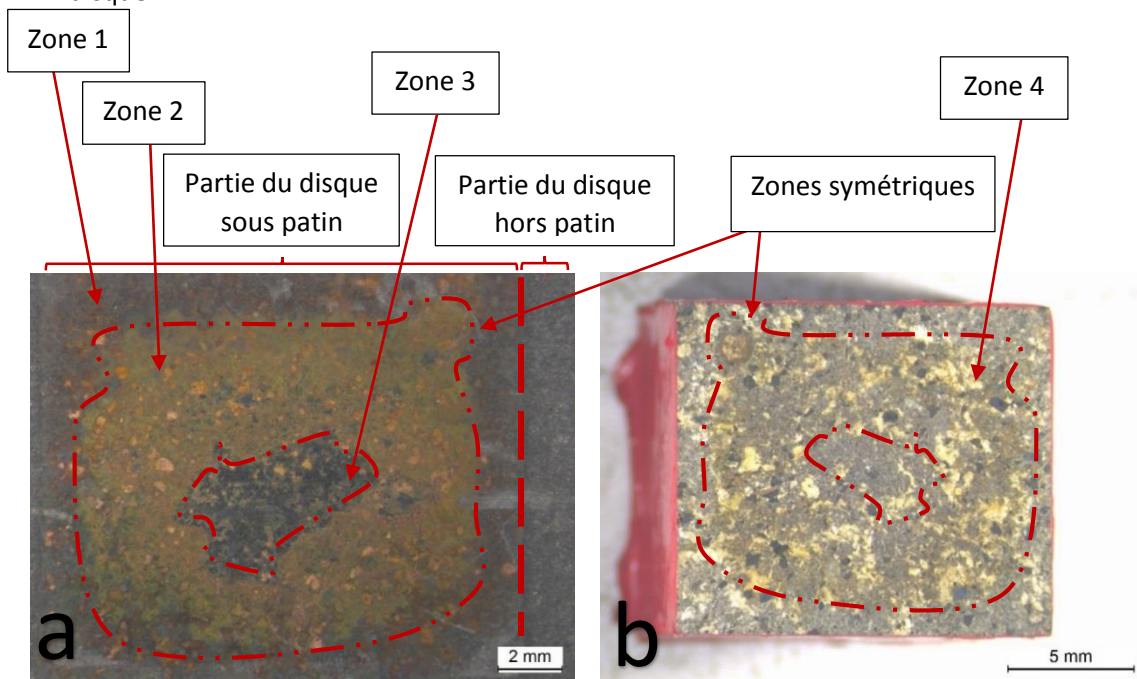


Figure A1.1 : a - observation à la binoculaire de l'empreinte laissée par le patin NAO 1 sur le disque B2 - b - observation binoculaire de la surface du patin NAO 1 en contact avec le disque B2.

Observations au MEB de la zone 1 :

L'analyse MEB + EDS de la zone 1 montre la présence de particules de cuivre. Cette analyse montre également que les lamelles de graphites sont plus apparentes (dénudées), témoignant du fait que le fer a été sévèrement attaqué dans cette zone. Toutefois, nous n'observons pas de produits d'oxydation du fer.

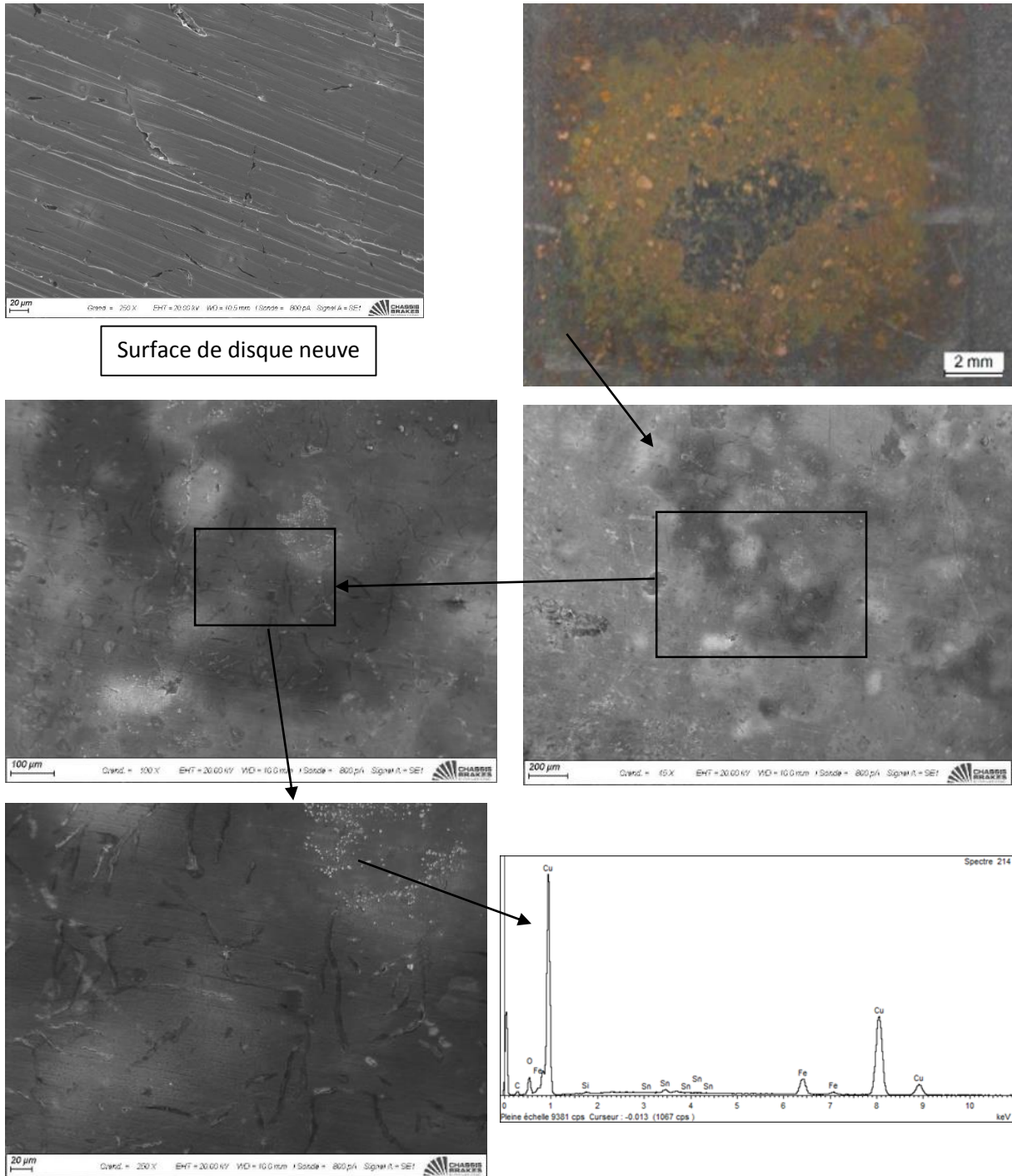


Figure A1.2 : Observations au MEB de la Zone 1 de la Figure A1.1

Analyse de la zone 2:

L'analyse MEB + EDS de la zone 2 montre la présence de produits d'oxydation du fer.

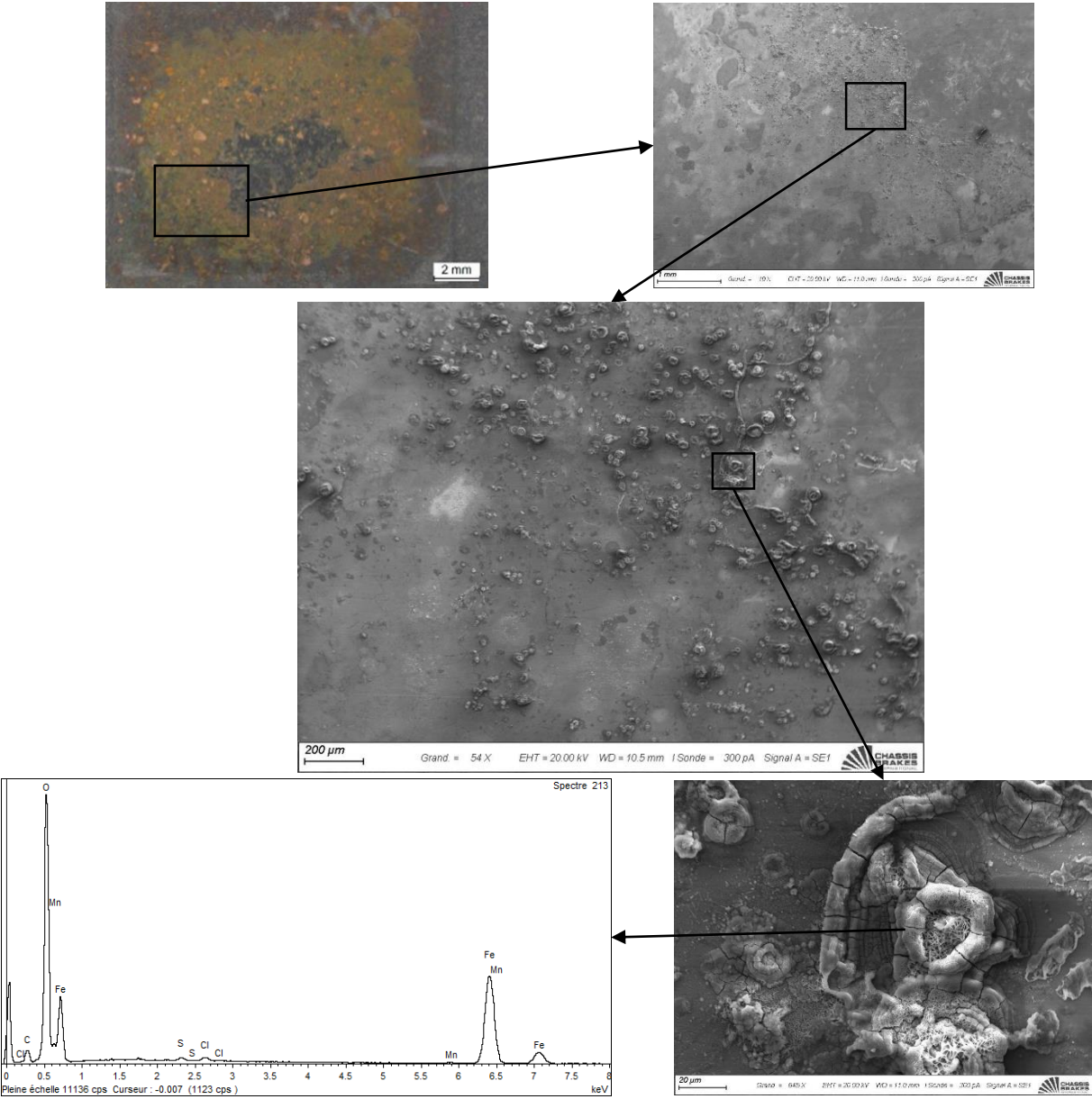


Figure A1.3 : Observations au MEB de la Zone 2 de la Figure A1.1

Analyse de la zone 3:

L'analyse MEB + EDS de la zone 3 montre la présence de produits d'oxydation du fer en plus faible quantité que sur la zone 2.

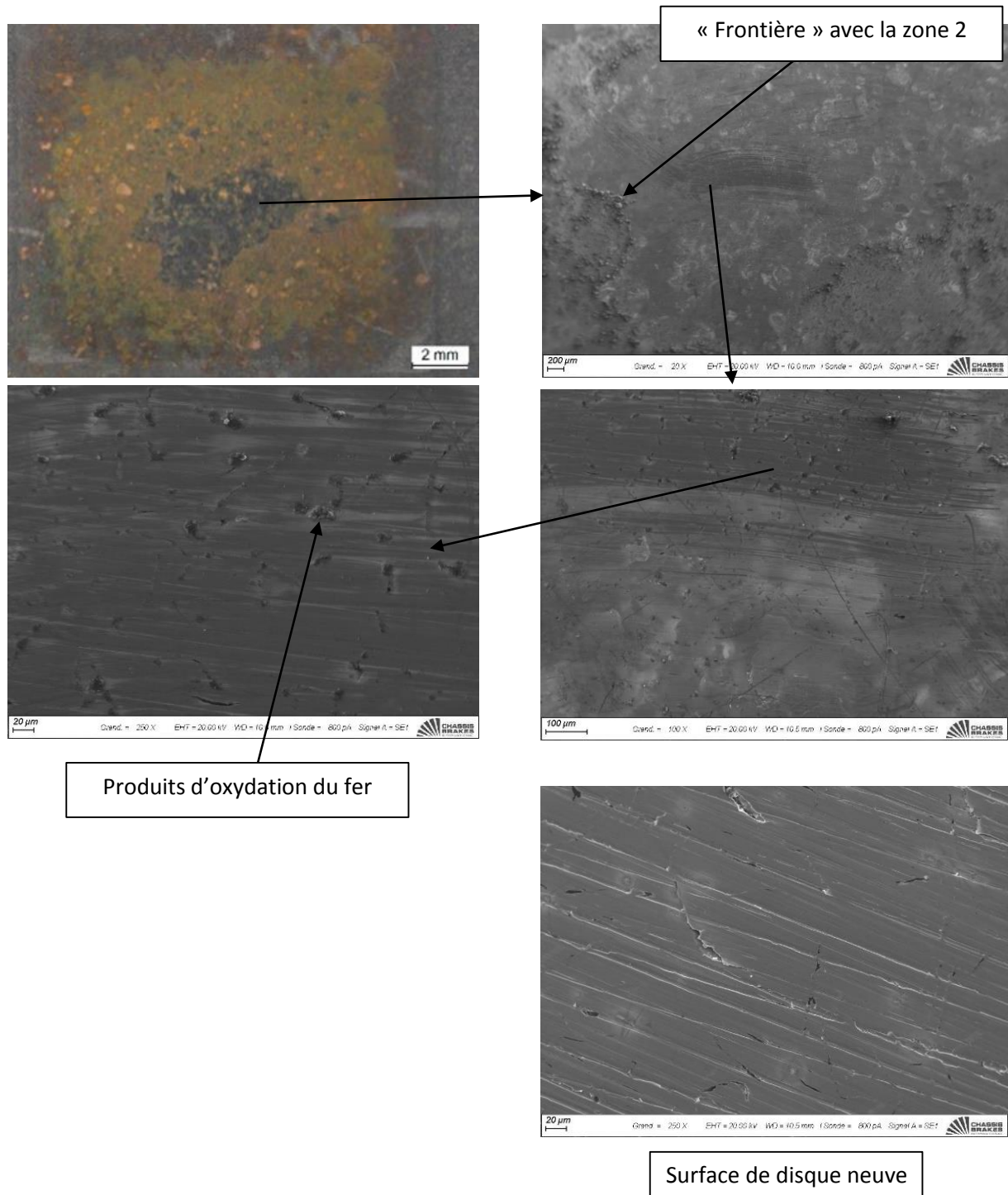


Figure A1.4 : Observations au MEB de la Zone 3 de la Figure A1.1

L'analyse par diffraction X de la surface du disque de la Figure A1.1, montre la présence de carbonate de fer FeCO_3 , d'oxydes de fer et manganèse MnFe_2O_4 et des hydroxydes de fer, manganèse et phosphore $\text{MnFe}_4(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_5$. Les pics marqués d'une flèche sont relatifs à la résine d'enrobage.

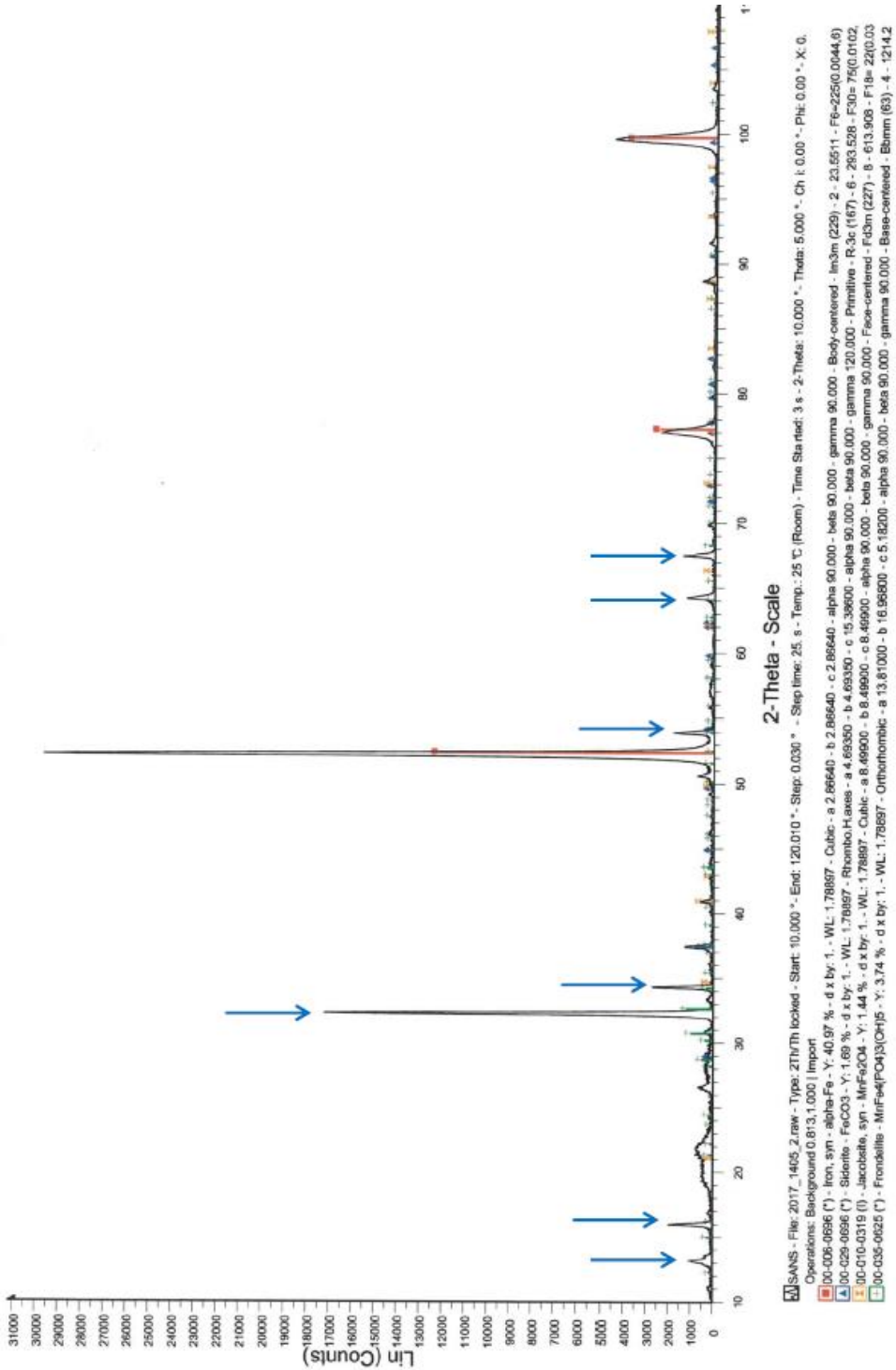


Figure A1.5 : Diagramme de diffraction X de la surface du disque de la Figure A1.1 (1/2)

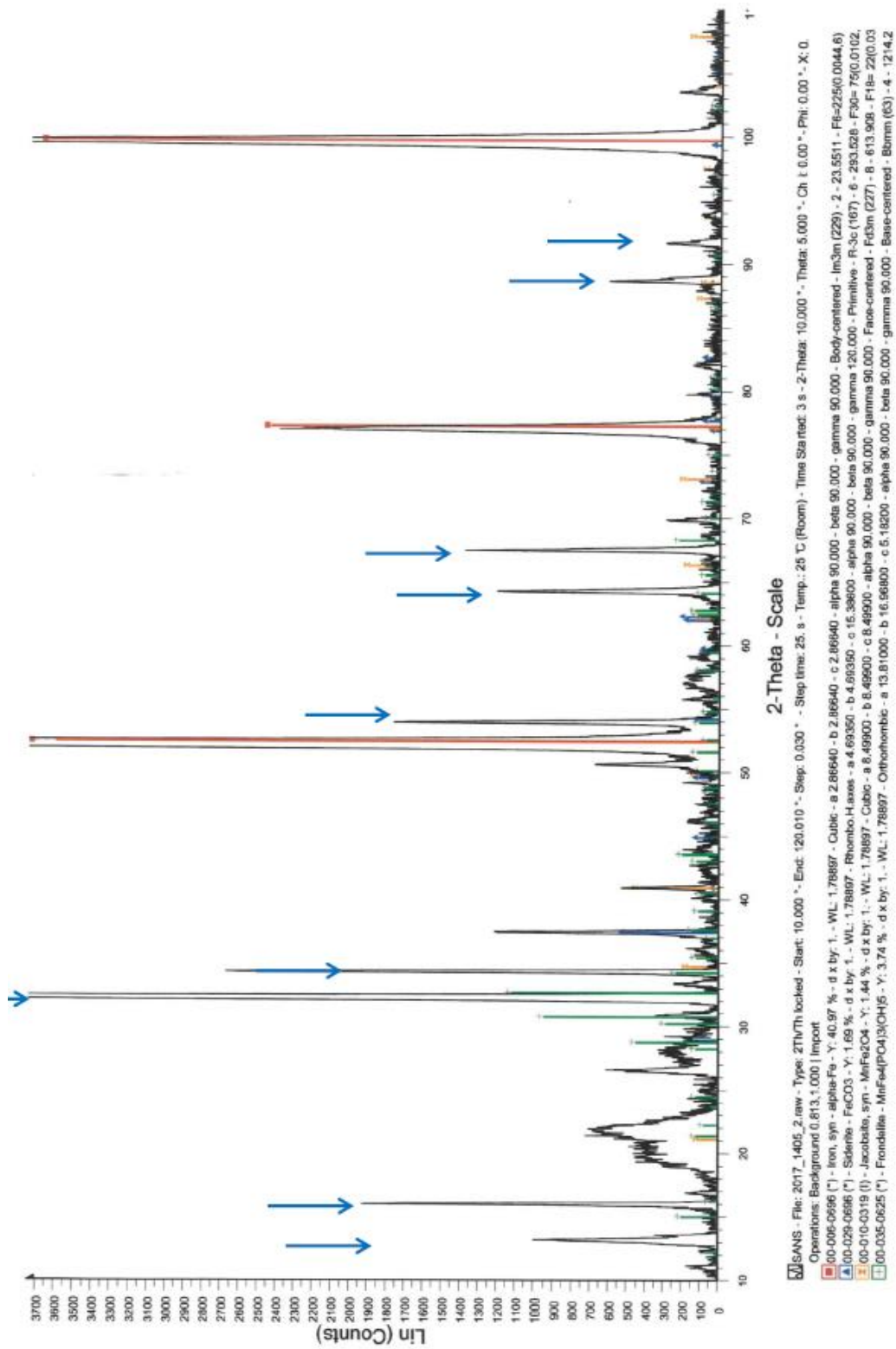


Figure A1.6 : Diagramme de diffraction X de la surface du disque de la Figure A1.1 (2/2)

Résumé : Le phénomène de stiction se traduit à l'interface disque-patin de frein par l'adhésion du patin au disque lors d'un serrage suffisamment long du frein de parking. Les mécanismes à l'origine de ce phénomène sont, à ce jour, largement inexpliqués. Cependant, à partir d'observations effectuées sur des surfaces de couples disque-patin ayant subi une stiction, l'hypothèse selon laquelle les produits de corrosion du disque, en s'incrustant dans les pores du matériau de friction, seraient à l'origine de ce phénomène, a été privilégiée. Les travaux de cette thèse ont porté sur la compréhension du phénomène de stiction en s'articulant sur trois volets qui sont : (a) la caractérisation du comportement électrochimique de divers couples disque-patin à l'aide de mesures de suivi du potentiel de corrosion, de spectroscopie d'impédance électrochimique et de voltampérométrie, (b) l'étude mécanistique des phénomènes de corrosion à l'interface disque-patin et (c) l'étude de l'effet de la pression sur les phénomènes de corrosion du couple disque-patin. L'étude sans force de serrage nous a permis, d'une part, de mettre en évidence une réactivité exacerbée du disque en présence du patin et d'autre part d'établir un critère de sélection de couple disque-patin. Le suivi du déplacement du patin lors des mesures électrochimique sous presse a permis de mettre en évidence que les produits de corrosion, en s'accumulant à l'interface disque-patin, exerçaient une force sur le patin, confirmant l'hypothèse émise au cours de cette thèse pour expliquer le phénomène de stiction.

Mots clés : Stiction, disque de frein, fonte à graphite lamellaire, patin, corrosion, spectroscopie d'impédance électrochimique, couche mince.

Abstract: The phenomenon of stiction occurs at the pad-brake disc interface by the adhesion of the pad to the disc when the parking brake is applied long enough. The mechanisms behind this phenomenon are, to date, largely unexplained. However, from observations made on surfaces of disc-pad pairs having undergone a stiction, the hypothesis according to which the corrosion products of the disc, by becoming encrusted in the pores of the friction material, would be at the origin of this phenomenon, was privileged. The work of this thesis focused on understanding the phenomenon of stiction by focusing on three components which are: (a) the characterization of the electrochemical behavior of various disc-pad couples using measurements to monitor the corrosion potential, electrochemical impedance spectroscopy and voltammetry, (b) the mechanistic study of corrosion phenomena at the disc-pad interface and (c) the study of the pressure effect on corrosion phenomena of the disc-pad couple. The study without a clamping force allowed us, to demonstrate an exacerbated reactivity of the disc in the presence of the pad and to establish a selection criterion for the disc-pad torque. Monitoring the movement of the pad during electrochemical measurements with a clamping force revealed that corrosion products, accumulating at the disc-pad interface, exerted a force on the pad, confirming the hypothesis put forward during this thesis to explain the phenomenon of stiction.

Key words: Stiction, brake disc, gray cast iron, brake pad, corrosion, electrochemical impedance spectroscopy, thin layer.