

Microsonde de corrosion humide: Conception, réalisation et application à la corrosion de carrosseries automobiles

Calixte Rolland

► To cite this version:

Calixte Rolland. Microsonde de corrosion humide : Conception, réalisation et application à la corrosion de carrosseries automobiles. Chimie analytique. Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), 2006. Français. NNT : 2006PA066081 . tel-04119125

HAL Id: tel-04119125 https://theses.hal.science/tel-04119125

Submitted on 6 Jun2023

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.



Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

Ecole doctorale : Chimie physique et chimie analytique de Paris - Centre

THESE

Présentée

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS VI – PIERRE ET MARIE CURIE Spécialité : Electrochimie

Par

Calixte ROLLAND

Microsonde de corrosion humide :

Conception, réalisation et application à la corrosion de carrosseries automobiles

Thèse dirigée par Hisasi TAKENOUTI

Soutenue le 4 avril 2006 devant le jury composé de :

M ^r F. DALARD	Rapporteur	Professeur de l'ENSEEG, Grenoble
M ^r H. MAZILLE	Rapporteur	Professeur de l'INSA de Lyon, Villeurbanne
M ^r C. FIAUD	Examinateur	Professeur de l'ENSCP, Paris
M ^r M. BAYER	Docteur Ingénieur	DaimlerChrysler, Sindelfingen
M ^r M. KEDDAM	Examinateur	Directeur de Recherche, LISE, Paris
M ^r W. NUDING	Encadrant industriel	DaimlerChrysler, Ulm
M ^r H. TAKENOUTI	Directeur de these	Directeur de Recherche, LISE, Paris

Je dédicace tout particulièrement ce travail à Clara qui m'a laissé partir en Allemagne accomplir cette thèse. Je voudrais souligner ta patience illimitée et la liberté que tu m'as donnée. au cours des huit années passées ensemble.

Merci aussi à mon frère, pour son soutien et surtout son inébranlable bonne humeur.

Merci à mes parents et ma famille en Allemagne.

Microsonde de corrosion humide : Conception, réalisation et application à la corrosion de carrosseries automobiles

ROLLAND Calixte

Résumé :

Les méthodes de protection de la carrosserie contre la corrosion sont efficaces dans la majorité des cas. Dans certaines zones géographiques et particulièrement les zones chaudes et humides avec un taux élevé de pollution de l'air comme la côte est des Émirats Arabes Unis des cas de corrosion sont recensés particulièrement dans les flanges (zone de recouvrement des tôles) de la partie basse des portes. Il est donc nécessaire d'appréhender d'abord les causes de l'agressivité de ces zones géographiques. La compréhension du processus de corrosion dans les zones confinés de la carrosserie permet de développer de nouvelles conceptions pour réduire la corrosion des flanges. Dans ce but, il est essentiel de mesurer exactement l'évolution du processus de corrosion à l'intérieur de la zone du flange. Pour cela, nous avons créé un micro capteur électrochimique qui permet d'évaluer l'environnement corrosif à l'intérieur d'un espace réduit. Ensuite, pour comprendre le phénomène de corrosion nous avons réalisé des mesures sur des flanges de laboratoire exposés dans deux tests de corrosion: Le VDA test 621-415, développé pour simuler la "salt-belt (chaussée salée)" corrosion et le SAE test J 2334 lequel simule la corrosion dans une Atmosphère chaude et humide. Enfin, ce même capteur a été implanté sur les véhicules au niveau des zones de recouvrement des tôles de la carrosserie. Ces véhicules ont été examinés dans le MEKO corrosion endurance test et sur le terrain dans un climat chaud et humide: Dubaï. Nous avons ainsi mesuré l'impact de l'agressivité de l'environnement (corrosivité) à l'intérieur du flange. Nous avons démontré que ce capteur développé dans cette étude est très utile pour suivre les processus de corrosion des flanges ou zones confinées d'une carrosserie.

Mot clés:

Test de corrosion, Acier électrozingué, Flange, Essai sur le terrain, Mécanisme de corrosion, Seam-sealing.

Abstract:

Though the anticorrosion methods applied to car-body are efficient to the majority of the situations, in certain geographical area, especially warm and humid zone with high degree of air pollution, such as Arabian Gulf, severe degradations, namely at the flange zone such as the door bottom, are taking place. It becomes necessary to apprehend, firstly, the reasons of the aggressiveness of these zones. The understanding on the corrosion process taking place in the occluded car-parts may allow, then, the development of new car-body conception to avoid the corrosion of flange zone. To reach this objective, it is considered essential to monitor the corrosion process taking place in the flange zone. To attend this objective, we realized first the electrochemical sensor evaluating the corrosion environment in a narrow space, second the corrosion experiments with a model flange with two corrosion tests: the VDA test 621-415, developed for a salt-belt corrosion, and SAE J 2334 for the corrosion induced by a cycling of humid and dry environment. Afterward, this sensor was installed at different positions of car-bodies. These cars were examined in the MEKO corrosion endurance test and then in a field test in a warm humid climate: Dubai. In this way, it is shown that the aggressiveness of environment (corrosivity) inside the flange zone can be monitored. It is demonstrated that the humid corrosion sensor devised in this study is very useful for the corrosion investigation of the flanges inside the car.

Ket words

Corrosion test, Electrozinc steel, Flange, Field test, Corrosion mechanism, Seam-sealing

TABLE DES MATIÈRES:

Table des matières:	1
remerciements	4
Introduction generale	7
Chapitre 1: etat des recherches sur la corrosion des véhicules	9
1.1 Introduction	9
1.2 corrosion et traitements anti-corrosion des véhicules	9
1.2.1 Corrosion de l'acier en milieu aqueux.	
1.2.2 Corrosion de l'aluminium	
1.2.3 Corrosion du zinc	
1.2.4 Corrosion par couplage ou corrosion galvanique	
1.2.5 L'acier électrozingué	
1.2.6 Traitements anti-corrosion utilisés dans l'industrie automobile	14
a - Revêtement de conversion	
b - Electro-coating (cataphorèse)	
c - Top coat	
d - Joints d'étanchéité (Seam-sealing)	
e - Cire chaude	
1.3 Corrosion automobile au niveau des assemblages	19
1.3.1 Perforation	
1.3.2 Corrosion caverneuse	
1.4 Capteurs électrochimiques pour l'étude de la corrosion	
1.4.1 Capteurs pour la mesure de la dégradation des revêtements organiques	
1.4.2 Capteurs pour mesurer le temps de mouillage	
1.4.3 Micro capteurs cylindriques	
1.5 Conclusion	
1.6 Références du Chapitre 1	
Chapitre 2: Conditions Experimentales	
2.1 Description de la zone d'accostage ou «flange»	
2.1.1 Définition de la zone d'accostage	
2.1.2 Différentes constructions de zones d'accostage automobiles	
a – Zone d'accostage avec ourlet assemblée par pliage (Hem ou V flange):	
b – Zone de liaison plate	
c - Rivetage (clinching)	
2.1.3 Zone d'accostage de laboratoire ou "Flat lab flange"	
a – Assemblage plat de laboratoire ou recouvrement plat (flat lab flange)	
b-Recouvrement de type Y avec un panneau transparent (flange Y)	



c – Recouvrement plat métallique (Flat metallic flange)	
d - Contact plat avec joint (Flat sealed flange)	
2.1.4 Description des tôles utilisées	
a - Acier zingué	
b - Alliage d'aluminium	
2.2 Description des tests de corrosion	
2.2.1 VDA 621-415 test	
2.2.2 SAE J 2334 test	
2.2.3 Le test MEKO	
2.3 Le capteur d'humidité	
2.3.1 Description et construction	
2.3.2 Mesures fondamentales et calibration	39
a - Courbes individuelles de polarisation du disque et de l'anneau	40
b - Etude du capteur immergé dans l'eau	41
c - Effet de l'humidité relative sur le courant de la sonde	
d - Réponse du capteur en fonction de la température, à humidité relative constante	44
e - Relation entre le contenu d'eau et le courant	45
f - Étude du capteur et calcul de sa résistance	
g - Calcul des courbes équipotentielles à la surface du capteur	55
h - Etude de la position du disque par rapport à l'anneau et son influence sur la résistance	56
i - Etude du vieillissement de la surface du capteur soumis à des conditions corrosives	56
2.4 Les systèmes de mesure	58
2.5 References du Chapitre 2	58
Chapitre 3: corrosion des flanges de laboratoire	
3.1 La corrosion de la zone d'accostage de tôles	60
3.1.1 Analyse d'image de la progression de la corrosion dans la zone d'accostage	60
3.1.2 Etude des produits de corrosion de la zone confinée	63
a - Acier nu	63
b - Acier électrogalvanisé ZE	64
c - Acier électrogalvanisé avec revêtement organique ZEOC	66
3.1.3 Variations du pH dans les zones d'accostage	66
3.2 Utilisation du capteur pour l'étude de la zone d'accostage	68
3.2.1 Influence de la géométrie du le zone d'accostage (flanges Y et plats)	69
3.2.2 Influence de l'étanchéité inférieure sur la construction plane (flat sealed flange)	
3.2.3 Influence du substrat et des produits de corrosion	75
3.2.4 Temps de mouillage	77
3.3 Mesures de potentiel de corrosion	
3.4 Discussion et conclusion	
3.5 References chapitre 3:	
Chapitre 4: La Corrosion de la carrosserie	



4.1 Application du capteur d'humidité sur des pièces de carrosserie automobile	86
4.1.1 Cas d'une porte de classe E dans le test VDA	87
4.1.2 Cas d'une porte de classe E dans le test SAE	94
4.1.3 Cas d'une porte de Classe S dans le VDA test	100
4.2 Conclusion	104
Chapitre 5 : Utilisation du capteur d'humidité pour l'etude globale des flanges o	d'une
carrosserie	105
5.1 Description du système de mesure	105
5.2 descrpition du véhicule etudié	106
5.3 Mesure dans le test d'endurance MEKO	107
a - Cas de la zone d'accostage étanche avec joint PVC:	109
b – Cas d'une zone d'accostage étanche sans joint PVC: assemblage de porte de coffre	110
c – Cas d'une zone d'accostage non étanche sans joint PVC: liaison de bas de porte	111
d - Discussion	113
5.4 Mesure dans un environnement naturel: Dubaï (climat Chaud et humide)	115
a- Le climat de Dubaï	115
b - Dispositif de mesure et véhicule	117
c - Position des capteurs sur le véhicule	118
d - Résultats	119
e - Discussion et classification des différentes zones	122
5.5 Conclusion	123
References du chapitre 5	125
chapitre 6: conclusion Generale	126
annexe 1: Chambres de Corrosion	131
1.1 Chambre Q-fog	131
1.2 Chambre Kesternich	133
1.3 Chambre WBT Binder	134
References de l'Annexe 1	134
Annexe 2: Diagramme de Mollier / pression totale 1013.2 mbar	135
Annexe 3: Diagramme le l'air humide / pression totale 1013.2 mbar	136
Annexe 4: diagramme d'Hiller des produits de corrosion du fer	137
Annexe 5: composition des materiaux du capteur	138
5.1 Platine exposé dans le test SAE	138
5.2 Acier inoxidable (cannule)	139
5.2.1 Cannule exposée à 80 cycles dans le test SAE	139
5.2.2 Cannule avant le test (neuve)	140



REMERCIEMENTS

Ce travail est réalisé en collaboration entre le Département de Recherche de DaimlerChrysler et le Laboratoire Interfaces et Systèmes Électrochimiques (LISE - UPR n°15 du CNRS) associé à l'université Pierre et Marie Curie (Paris 6). DaimlerChrysler est vivement remercié pour sa contribution financière et technologique, laquelle a été importante pour l'élaboration de cette Thèse.

De nombreuses personnes ont participé à ce travail, je les en remercie:

Avant tout, je voudrais adresser mes sincères remerciements a M. Deslouis Directeur du Laboratoire LISE pour avoir suivi ce travail avec bienveillance. Le Dr. Keddam, ancien directeur du laboratoire, et le Dr. Takenouti, directeur de cette thèse lesquels m'ont fortement aidé pour l'avancement de mes différentes tâches. Je tiens à souligner les précieuses idées qu'ils m'ont apportées et surtout les fructueuses discutions que nous avons eues à Ulm et à Paris. Leur aide pour la conception et la réalisation du capteur étudié dans ce travail a été déterminante. Je leur adresse à tous les deux mes profonds remerciements.

J'adresse tout particulièrement de chaleureux remerciements au Dr. Nuding, pour son aide journalière, pour sa confiance dans mon travail et mes idées, ainsi que pour les longues discussions échangées sur les capteurs. Je salue la liberté qu'il m'a donnée pour réaliser ce travail.

Je ne peux pas oublier M. les Dr. Döttinger, Dr. Mezger, et Dr. Gailberger pour leurs appuis et l'opportunité qu'ils m'ont donnée d'accomplir cette tâche. Je voudrais remercier aussi Mr. Mayrhofer, lequel m'a permis de réaliser des mesures avec le test MEKO à Sindelfingen. Je voudrais aussi citer Dr. Bayer qui m'a donné la possibilité d'installer le système dans une Classe S type 221.

Tous mes remerciements à monsieur Waldmann, pour l'organisation du MEKO test, pour tous les chauffeurs qu'il a mis à ma disposition et l'importante logistique pour réaliser les mesures. Je pense tout particulièrement à M. Iser le chauffeur principal au cours de mes expériences.

Je voudrais aussi citer M. Soell. Il m'a donné la chance de travailler avec son équipe et de partager une voiture d'essai pour réaliser mes mesures dans différents climats critiques autour du monde. Je pense particulièrement à M. Stratmann pour son aide et sa coopération à Pappenburg. Ms. Schumacher et Schaal à Dubaï, lesquels ont organisé la voiture, les



chauffeurs et surtout coordonné le voyage. Je voudrais aussi mentionner toute l'équipe des chauffeurs de Dubaï.

Je tiens spécialement à mentionner et remercier M. Thomas Roth pour l'installation des premiers capteurs sur la Classe S et surtout pour les longues heures de travail que nous avons partagées et la création de la « corrosion data base » qui est un très bel outil.

Mr. Haworth de l'entreprise ACM instruments pour son importante aide téléphonique.

Merci aussi à M. Reiß pour tous les outils que je lui ai empruntés à son insu.

Je voudrais aussi citer le Dr. Walz et Mme Poepsel pour l'important travail de mesure qu'ils ont réalisé pour ma thèse.

Merci beaucoup aussi à M. Luic pour le soutien technique qu'il à apporté a l'ensemble de mes travaux.

Je tiens aussi à remercier Marco Maciej qui m'a aidé à concevoir les « flat flanges » et surtout pour avoir réalisé les tests de traction sur tous les échantillons.

Je voudrais aussi citer M. Mazille (responsable de mon Stage de DEA) qui m'a recommandé auprès des dirigeants du Laboratoire Interfaces et Systèmes Électrochimiques lesquels.

Je voudrais aussi mentionner tous ceux qui ont rendu ces trois années agréables:

Jochen Reitmayer, Christian Pitschel, Michael Enderle, Daniel Bode, Nikolay Gasich, Andreas Häckel, Ralf Buttler, Silvio Vasconi, Tobias Trumpp, Ralf Schlaich.

Merci aussi a Sabine, pour m'avoir conduit tous les jours à mon bureau pendant ma suspension de permis de conduire.

Natalia j'ai une pensée particulière pour toi, merci pour toutes les lettres que tu m'as envoyées.



INTRODUCTION GENERALE

Les méthodes de protection anti-corrosion utilisées de nos jours dans l'industrie automobile sont efficaces dans la majorité des cas. Cependant, dans certaines zones géographiques, particulièrement tropicales et subtropicales où le degré de pollution industrielle est élevé, de sérieux dégâts à cause de la corrosion peuvent survenir, par exemple au niveau des parties basses des portes. Ces problèmes de corrosion peuvent entraîner d'importants dommages lesquels conduisent à des coûts de garantie élevés. Les mécanismes physicochimiques générant ces problèmes ne sont pas jusqu'ici totalement comprises.

Pour appréhender ce problème et encore améliorer le traitement anti-corrosion des zones sensibles des véhicules, particulièrement dans les parties assemblées, DaimlerChrysler AG souhaite comprendre les mécanismes de corrosion qui se développent dans ces zones confinées et particulièrement entre deux tôles identiques ou différentes. La corrosion des véhicules se classifie en deux phénomènes distincts.

- La corrosion cosmétique, ou corrosion de surface à partir d'une lésion de la couche de peinture.

- La corrosion par effet de crevasse, ce phénomène apparaît à l'intérieur d'une zone confinée et peut provoquer dans le pire des cas, la perforation de la tôle

Le principal objectif de ce travail est la compréhension des processus de corrosion dans les zone confinées et surtout d'établir une corrélation avec le climat extérieur. Dans ce but, nous allons développer un capteur électrochimique qui peut être installé à l'intérieur de zones confinées ou structures soudées entre 2 tôles, pour mesurer les conditions atmosphériques à l'intérieur du véhicule.

Le présent mémoire est composé de 5 chapitres. Le premier chapitre est consacré à l'étude de la corrosion des véhicules. Dans le second chapitre nous décrivons les conditions expérimentales, c'est à dire la construction des assemblages de laboratoire, les différents tests de corrosion utilisés, ainsi que le capteur développé dans le cadre de ce travail. L'impact des tests de corrosion en laboratoire sur les échantillons de labo est présenté dans le chapitre 3. Les résultats obtenus au cours des tests de corrosion sur des pièces automobiles sont illustrés dans le chapitre 4. La comparaison des résultats obtenus dans les chapitres 3 et 4 nous a révélé l'importance capitale d'effectuer ces mesures sur des véhicules dans des conditions réelles de circulation. Enfin, dans le chapitre 5 nous présentons des résultats obtenus dans le test MEKO



lequel inclut des phases de conduite et enfin, dans un climat subtropical humide: Dubaï. Pour terminer, la conclusion générale est résumée dans le chapitre 6.

CHAPITRE 1: ETAT DES RECHERCHES SUR LA CORROSION DES VEHICULES

1.1 INTRODUCTION

Un des cas typiques de corrosion des véhicules soumis à de sévères conditions climatiques concerne la détérioration des assemblages, c'est-à-dire la partie confinée entre deux tôles. L'étude de ce type de corrosion avec des capteurs électrochimiques demande une certaine connaissance des matériaux utilisés dans l'industrie automobile, de la chimie des revêtements et de l'électrochimie. Ces différents points doivent d'abord être étudiés pour comprendre les aspects de ce travail.

Dans un deuxième temps nous allons énumérer les différentes méthodes qui utilisent des capteurs électrochimiques dans le but d'étudier des paramètres de vieillissement des revêtements ainsi que la corrosion atmosphérique d'échantillons, de véhicules et d'avions. Enfin, à la suite de cette synthèse, à l'aide de l'expérience de différents auteurs, nous donnerons les raisons qui ont motivé ces travaux et surtout pourquoi nous avons créé et utilisé un micro capteur cylindrique pour cette étude.

1.2 CORROSION ET TRAITEMENTS ANTI-CORROSION DES VEHICULES

L'introduction de tôles électrozinguées ainsi que l'utilisation de revêtements organiques à base de poudre de zinc dans les années 70 et 80 ont été une véritable révolution dans la stratégie de protection contre la corrosion des assemblages de tôles ou zones d'accostage. [1, 2]. De nombreux auteurs ont étudié le comportement de ce nouveau substrat électrozingué sous des conditions atmosphériques. Ils ont montré que sa résistance à la corrosion est beaucoup plus élevée que celle d'un acier nu. [3] D'autres études ont établi des résultats similaires avec des méthodes électrochimiques appliquées sur de l'acier électrozingué. Ils ont démontré qu'une importante déformation du substrat provoque un fort taux de délamination du substrat lorsqu'il est soumis à des conditions atmosphériques sévères. [4].

L'acier électrogalvanisé peint soumis à différents tests de corrosion présente une importante corrosion cosmétique. Le taux de délamination dépend de la dissolution anodique de la couche de zinc sous le revêtement. Pour une protection durable contre la corrosion, la couche de zinc doit assurer un bon compromis entre la protection galvanique et une barrière efficace contre les ions en solution [5, 6]. Pour mieux comprendre la corrosion de l'acier



électrozingué, nous allons résumer dans le prochain paragraphe la corrosion de l'acier nu, la corrosion du zinc et enfin l'effet du couplage entre ces deux matériaux.

1.2.1 Corrosion de l'acier en milieu aqueux.

L'éventualité de la corrosion d'un métal en milieu aqueux est contrôlée par l'équilibre thermodynamique qui définit les domaines de stabilité des différentes espèces en fonction du potentiel des électrodes et du pH de la solution. Cet ensemble décrit par un graphique connu sous le nom de diagramme de Pourbaix ou diagramme potentiel-pH. La Fig.1 illustre le cas du fer en présence ou en absence d'ions chlorures qui sont les agents les plus agressifs pour la corrosion des véhicules dans de nombreuses zones climatiques.



Fig 1: diagramme potentiel-pH du fer en milieu aqueux (a) ou en milieu aqueux contenant des ions chlorures (b)

Sur la figure ci-dessus, dans les zones où les espèces ioniques sont stables sur le plan thermodynamique, il y a un risque de corrosion. Lorsque l'acier est en contact avec une eau pure sans anion agressif, la surface du métal sera recouverte d'une couche d'oxyde ou d'hydroxyde en milieu alcalin ou neutre et le processus de corrosion n'aura pas lieu. L'acier est dans ce cas protégé par un film passif. Au contraire, en présence d'ions chlorures, la zone de protection de l'acier est très limitée, la corrosion peut se développer. La ligne "b" sur la figure 1a indique la limite de réduction du proton ou de l'eau en hydrogène. En milieu acide, les deux réactions globales ci-dessous vont se dérouler simultanément:

$$Fe \to Fe^{2+} + 2e^{-} \tag{1}$$

$$2 \operatorname{H}^{+} + 2 \operatorname{e}^{-} \to \operatorname{H}_{2} \tag{2}$$



En milieu faiblement acide ou alcalin, deux processus cathodiques peuvent se dérouler, l'électrolyse de l'eau et la réduction de l'oxygène dissous dans la solution:

$$2 \operatorname{H}_2 \operatorname{O} + 2 \operatorname{e}^{-} \rightarrow 2 \operatorname{OH}^{-} + \operatorname{H}_2$$
(3)

$$2 O_2 + 2 H_2 O + 4e^- \rightarrow 4 OH^-$$

$$\tag{4}$$

De plus, les ions ferreux formés par la réaction (1) seront oxydés en ions ferriques Fe^{3+} par l'oxygène dissous dans l'électrolyte et ainsi transformés en Fe_3O_4 (rouille noire) ou Fe_2O_3 (rouille rouge).

La réaction 4 prévaut au sein de l'électrolyte en contact avec l'air. Le potentiel de corrosion de l'acier en milieu neutre est d'environ -0.62V vs SCE.

Il est important de remarquer que les réactions 2 à 4 rendent la solution au voisinage de la surface de l'électrode plus alcaline. Sur les figures 1a et 1b, on peut remarquer que lorsque le métal est polarisé à un potentiel suffisamment négatif dans la zone immunitaire, aucun phénomène de corrosion peut survenir. Cette situation est appelée la zone de protection cathodique.

1.2.2 Corrosion de l'aluminium

L'aluminium a le potentiel standard de -1.66V vs. SCE et peut réagir très rapidement avec l'oxygène et l'air humide. Cette réaction provoque une oxydation accélérée. L'oxyde Al_2O_3 présente une grande stabilité et protège le métal sous-jacent. Cet oxyde a une épaisseur de 0.01 à 0.05 µm et présente une faible conductivité ionique et électronique. Le métal est ainsi protégé de la solution et toute réaction électrochimique est ainsi impossible. [7, 8]

Sur le diagramme suivant, il est facile de voir le caractère amphotère de l'aluminium qui peut être dissous en environnement acide et alcalin. En milieu neutre, l'aluminium présente un film passif. [9]



Fig. 2: (a) Diagramme de Pourbaix de l'aluminium dans l'eau; (b) taux de corrosion empirique de l'aluminium en fonction du pH.

L'aluminium pur ne peut-être utilisé pour toutes les applications à cause de propriétés mécaniques médiocres. L'aluminium est, dans le cas des tôles automobiles, utilisé sous forme d'alliage. Les principaux éléments mélangés à l'aluminium sont présentés dans le tableau suivant.

Principaux éléments magnésium (Mg) manganèse (Mn) silicium (Si) zinc (Zn) cuivre (Cu) Alliages de dépot nickel (Ni), (Sn), (Pb) Alliages spéciaux fer (Fe), argent (Ag), bismuth (Bi)

Composition des alliages d'aluminium

Tableau 1: principaux éléments des alliages d'aluminium [8]

1.2.3 Corrosion du zinc

La Fig. 3a présente les diagrammes de Pourbaix d'une électrode de zinc en milieu aqueux. On peut observer que le zinc forme un film passif dans un milieu légèrement alcalin, par



contre en milieu acide ou fortement alcalin il se dissout sous forme de cations Zn^{2+} ou d'ions zincates $HZnO_2^{-}$.



Fig. 3: (a) diagramme de Pourbaix du zinc dans l'eau; (b) Taux de corrosion empirique du zinc en fonction du pH [10].

En solution contenant des chlorures, les ions zinc peuvent former un composé de type oxyhydroxy-chlorure lequel est généralement peu soluble et protège la surface de zinc de la corrosion.

Il est intéressant de noter que la limite de potentiel entre la zone d'immunité et la zone de corrosion en milieu neutre à acide est très négative comparée au cas du fer. En effet le potentiel de corrosion spontanée du zinc dans des solutions acides ou faiblement alcalines est environ -1.1V vs. SCE.

Les revêtements de zinc sont réalisés soit par trempage des tôles d'acier dans un bain de zinc ou bien par électrodéposition, procédé que l'on décrit ultérieurement. Notre étude concerne essentiellement l'acier électrozingué car ce matériau est largement utilisé chez DaimlerChrysler.

1.2.4 Corrosion par couplage ou corrosion galvanique

La corrosion par couplage est définie par la norme DIN 50900 comme une dissolution accélérée d'un métal au sein d'un couple de deux matériaux différents. Ce couplage peut être métal/métal ou métal/conducteur solide avec des potentiels de repos différents. Dans ce cas, le métal le moins noble présentera une corrosion accélérée et jouera le rôle de l'anode. [11]



La vitesse du processus de corrosion dépend entre autres, de la différence de potentiel entre les deux matériaux. Plus l'écart entre les deux métaux est important, plus le processus est rapide. La corrosion par couplage peut aussi se produire au sein de couches métalliques poreuses ou dans des alliages hétérogènes. Les différents facteurs peuvent influencer le processus:

la différence de potentiel entre les deux métaux,

les pentes de Tafel de chacun des métaux,

la conductivité de l'électrolyte,

le rapport de surface entre le métal le plus noble et le moins noble,

et la nature du contact entre les deux partenaires du couplage. [12]

1.2.5 L'acier électrozingué

A cause de la différence de potentiel de repos de l'électrode de fer et de l'électrode de zinc, le couplage du zinc et du fer engendre une dissolution prématurée du zinc et une protection du fer lequel se trouve dans ce cas dans son domaine d'immunité. Cependant la dissolution du zinc est réduite par la stabilité et l'insolubilité des produits de corrosion du zinc. L'acier électrozingué présente pour cette raison une vitesse de corrosion plus faible que l'acier nu.

La vitesse de corrosion de l'acier électrozingué peut-être réduit par l'application d'une couche organique supplémentaire. La protection la plus efficace contre la corrosion est obtenue par la combinaison de revêtement de zinc et de peintures cataphorétiques. Dans le paragraphe suivant nous présentons les différentes méthodes utilisées dans l'industrie automobile pour améliorer la résistance à la corrosion.

1.2.6 Traitements anti-corrosion utilisés dans l'industrie automobile

Dans cette partie, nous développons un bref exposé des techniques de protection utilisées sur les véhicules pour protéger contre la corrosion les zones critiques, soit les longerons, les parties fermées et les zones d'assemblages des tôles. Les carrosseries sont traitées dans l'ordre présenté ci-dessous :



a - Revêtement de conversion

Le revêtement de conversion est appliqué pour améliorer l'adhésion de la peinture et indirectement augmenter la résistance à la corrosion de l'acier électrozingué. Après rinçage et dégraissage de la carrosserie, la couche de phosphate est obtenue par immersion et/ou aspersion de la carrosserie par une solution chaude pendant 8 à 10 minutes. L'épaisseur de cette couche est déterminée par plusieurs facteurs: le procédé de rinçage, le temps d'immersion, la composition du bain et la nature du revêtement de zinc. Sur la figure 4 est illustré le procédé de conversion utilisé chez DaimlerChrysler.



Fig. 4: porcessus de convertion (DaimlerChrysler Sindelfingen)

b - Electro-coating (cataphorèse)

Le procédé de cataphorèse est un dépôt électrolytique au cours duquel des liants chargés électriquement sont fixés sur la carrosserie par un phénomène de migration. Pour cela la carrosserie doit être connectée à une source de courant. Ce stade du traitement est très important car l'immersion de la carrosserie permet le remplissage des cavités et la protection de l'ensemble des assemblages. La cataphorèse, véritable révolution pour la corrosion des assemblages, a été introduite en 1960 avec l'anaphorèse. Dans ce dernier cas la carrosserie est polarisée positivement ce qui peut provoquer une dissolution du métal parallèlement au dépôt des liants. Pour cette raison la cataphorèse à remplacé progressivement l'anaphorèse à partir des années 80. Contrairement à la précédente, la carrosserie est polarisée négativement et les liants positivement. La réaction cathodique qui se produit parallèlement sur la carrosserie entraîne la réduction de l'oxygène dissous et l'augmentation du pH à la surface du revêtement ce qui provoque la coagulation des liants avec les pigments.



Ce procédé doit être réalisé dans un bain à l'intérieur duquel la carrosserie est immergée, et retournée pour que l'ensemble des assemblages et cavités soit rempli pendant l'immersion. La figure 4 illustre l'entrée d'un véhicule dans le bain. La carrosserie est ensuite portée à 175°C pendant 25 min pour renforcer la réticulation des liants. La cataphorèse est la couche primaire appliquée sur la carrosserie, elle est renforcée par l'application de plusieurs couches successives lesquelles augmentent les propriétés barrière du revêtement et apportent un aspect esthétique à la carrosserie.

La composition du bain est la suivante:

La cataphorèse contient 80% de solvant (eau et solvants organiques miscibles en phase aqueuse). Les 20% restant sont constitués de particules solides qui sont des liants ou des pigments. Le liant contient essentiellement un agent de liaison de type Epoxi-Amine-Additif et Polyuréthane. Les pigments constituent 10 à 35 % des corps solides, ils sont essentiels pour la protection contre la corrosion et le choix de la couleur. La constitution des pigments est la suivante: composés organiques et inorganiques, suies, additif type KT-lack et apprêts. Le mécanisme de transfert des ions dans le bain est représenté figure 6.



Fig. 5: immersion de la carrosserie dans le bain de cataphorèse



Fig. 6: Echange d'ion dans le bainIon exchange in an electro-coating bath

c - Top coat

Le traitement suivant correspond à l'application sur la carrosserie de plusieures couches de peinture soit par projection pneumatique ou électrostatique (ESTA). La couche de finition est constituée d'un apprêt, d'une laque de base et d'un vernis, lesquels remplissent les trois fonctions suivantes: protection contre le gravillonnage et contre la corrosion, protection contre les UV et enfin une fonction esthétique.

d - Joints d'étanchéité (Seam-sealing)

Les joints d'étanchéité sont appliqués au niveau des zones critiques de la carrosserie, soit le dessous de caisse, les caisses de roues et les parties basses des portes. En effet la protection par la cataphorèse est insuffisante au niveau de ces zones; un joint PVC doit être appliqué sur le bord extérieur des assemblages entre les tôles. Ce joint joue trois rôles très importants: la protection contre la corrosion, l'étanchéité du de la zone d'accostage et un meilleur amortissement acoustique du véhicule. La figure 7 illustre un cas de corrosion où le joint PVC n'a pas été utilisé. La figure 8 montre l'efficacité du joint PVC sur une caisse de roue.









Fig. 8: Zone d'accostage avec joint PVC

Le joint est appliqué sur la carrosserie à deux différentes étapes du processus de production:

- dans un premiers temps, certains joints sont directement appliqués sur la carrosserie nue par des robots et dans les endroits difficiles à atteindre à la main (cf. Fig. 9).
- enfin, sur les ouvrants et les bas de caisse, les joints sont dans ce cas appliqués après la cataphorèse également par des robots, seules les finitions sont réalisées à la main (cf. Fig. 10).

Les joints sont généralement appliqués par un procédé sec « airless » ou directement injectés au pistolet.



Fig. 9: Application robotisée des joints PVC



Fig. 10: Vue d'un joint PVC dans la zone du bas de caisse

e - Cire chaude

Dans certaines cavités et longerons, la pénétration de la cataphorèse est parfois incertaine. Pour cette raison de la cire chaude est injectée pour protéger les entrées des assemblages de



ces parties contre toute agression par l'eau et le sel. La cire est appliquée en général après la peinture [13].

1.3 CORROSION AUTOMOBILE AU NIVEAU DES ASSEMBLAGES

Malgré l'avancée considérable sur le traitement anticorrosion de la carrosserie, dans certains cas la corrosion peut survenir notamment au sein des assemblages. On distingue ainsi deux niveaux de corrosion: la corrosion en zone confinée et la perforation.

1.3.1 Perforation

Dans la corrosion des assemblages, le substrat joue un rôle très important. En effet, au sein de ces zones la tôle n'est pas protégée par un revêtement. Dans le cas d'infiltrations de solution saline dans cette zone confinée, le substrat doit présenter une bonne résistance à la corrosion. Dans le pire des cas, la corrosion peut aboutir à la perforation de la zone, phénomène guère étudié dans la littérature. La perforation est amorcée en général par la corrosion par piqûre et apparaît aussi avec les tôles electrozinguées, lorsque celles-ci sont soumises à l'agression des ions chlorures en milieu confiné. La combinaison de concentrations élevées de sels ainsi que l'alternance de phases sèches et humides entraîne dans ces zones de fortes vitesses de corrosion [14, 15].

Un résumé de la littérature a été conduit par la Society of Automotive Engineering (SAE), lequel expose les efforts entrepris dans les années 1990 afin de développer des méthodes pour évaluer la perforation de manière systématique. A la suite de ce travail, un échantillon de perforation (SAE coupon) [Fig. 11] a été proposé pour étudier la corrosion des assemblages [16].

D'autres auteurs ont utilisé la spectroscopie d'impédance sur ces échantillons pour tenter de comprendre l'effet du rapport entre les phases humides et sèches et de la température sur la corrosion d'aciers zingués [17]. Pour réaliser ces mesures, les auteurs ont déposé une électrode en or à l'intérieur de l'assemblage. Des mesures du courant galvanique ont été réalisées entre l'or et le zinc. Grâce à cette technique le degré de mouillage de l'assemblage est évalué. D'autres expériences ont été réalisées sur ces échantillons avec un système à trois électrodes. Plus de détails sur cette étude peuvent être trouvés dans la littérature [18]. Il a été démontré que les périodes de phase sèche et l'augmentation de la température sont d'importants facteurs qui agissent sur la perforation. L'assemblage ne peut sécher si les



durées des phases sèches sont trop courtes. De plus une augmentation de la température de 35°C à 50°C provoque une accélération drastique de la corrosion du zinc.



Fig. 11: Vue de l'échantillon type SAE coupon.

1.3.2 Corrosion caverneuse

La corrosion caverneuse est un phénomène qui apparaît dans les zones confinées. Ces zones se trouvent en général entre deux tôles soudées. L'étroitesse de l'entrée de l'assemblage entrave la pénétration de la peinture cataphorétique et la tôle à l'intérieur de l'assemblage est donc sans protection. La corrosion caverneuse est souvent associée à de petits volumes de solution qui stagnent dans des cavités, sous les supports, au niveau des joints, ou les zones de dépôt difficile d'accès.

Dans la littérature deux explications distinctes sont données pour comprendre la corrosion dans les zones confinées. La première théorie associe la corrosion caverneuse à des différences de concentration en ions dissous et en oxygène entre la crevasse et les surfaces environnantes. Autrement dit, la corrosion caverneuse est due à une aération différentielle causée par une concentration élevée en oxygène à la surface de la partie externe et faible à la surface intérieure de la crevasse. Cette dernière devient alors anodique entraînant une dissolution du métal. Au contraire, à la surface exposée à la solution la concentration en oxygène est élevée, cette zone devient par conséquent cathodique. Par contre, ce modèle n'explique pas l'augmentation marquée de la vitesse de corrosion dans la crevasse.

La seconde théorie sur la corrosion caverneuse est basée sur la formation de conditions acides à l'intérieur de la crevasse. La dissolution du métal dans la crevasse induit un excès d'ions



positifs. Cet excès est contrebalancé par la migration d'anions (Cl⁻) de la solution vers la crevasse. La concentration en chlorures augmente, ce qui provoque l'hydrolyse du métal et la chute du pH à l'intérieur de la crevasse qui à son tour accélère la dissolution anodique.

1.4 CAPTEURS ELECTROCHIMIQUES POUR L'ETUDE DE LA CORROSION

Dans cette partie, nous allons décrire brièvement les différentes applications de capteurs électrochimiques pour l'étude de la corrosion ou des phénomènes de dégradation.

Deux classes de capteurs sont utilisées dans la littérature, la première permet l'estimation de l'effet protecteur de revêtements organiques et la seconde regroupe des capteurs d'humidité qui permettent d'apprécier l'agressivité de zones corrosives.

1.4.1 Capteurs pour la mesure de la dégradation des revêtements organiques

Le premier type de dispositif est assez simple. Des peignes en or sont déposés par un procédé de dépôt chimique en phase vapeur sur une couche de cataphorèse. Sa structure est présentée figure 12. Ces capteurs permettent de mesurer, *in situ*, la corrosion en milieu atmosphérique d'un métal revêtu d'un polymère. Les auteurs ont trouvé que la délamination et la conductivité de l'électrolyte contribuent au processus de vieillissement du polymère [19, 20].



Fig. 12: Capteur constitué de 2 peignes en or intercalés et déposés sur une peinture époxy.

Un travail similaire a été réalisé en Floride avec la même sonde. Les auteurs ont établi avec la méthode EIS une corrélation entre l'exposition au bord de l'océan et les tests de corrosion [23].

Des capteurs plus élaborés ont été proposés pour distinguer la propriété barrière et l'effet d'inhibition des pigments et additifs dans la peinture. Dans ce but une fine grille de nickel a été insérée entre deux couches de revêtement comme le montre le schéma figure 13. Les spectres d'impédance électrochimique réalisés sur les parties internes et externes du



revêtement leurs ont permis de comparer la perte de la propriété barrière à cause de la pénétration de l'eau ainsi que l'effet des pigments et apprêts sur la zone d'adhésion. [21, 22]



Fig. 13: Vue de la grille de nickel utilisée comme capteur.

1.4.2 Capteurs pour mesurer le temps de mouillage

Une autre application de capteurs électrochimiques est la caractérisation de la corrosion atmosphérique (agressivité) par la mesure du temps de mouillage et du taux de corrosion.

Dans ce cas, les capteurs sont construits avec deux métaux différents, lesquels se corrodent sous les conditions atmosphériques. Dans ce cas le zinc et le nickel sont utilisés et connectés parallèlement (cf. Fig. 14). Ces capteurs sont directement exposés aux conditions extérieures, ils permettent ainsi d'estimer la dégradation du matériau. [24, 25, 26]. Il est aussi possible d'apprécier l'effet de l'agressivité du climat extérieur. Ces capteurs ont été aussi utilisés comme instruments de mesure du temps de mouillage. [27].



Fig. 14: Vue du capteur de type ACRM.

Une application automobile intéressante, est la mesure du temps de mouillage des différentes zones d'un véhicule. Cette étude a été réalisée aux Pays Bas sur des véhicules Renault R4. Les capteurs ont été placés non pas dans les contacts entre tôles mais à l'intérieur de cavités telles que longerons, montant verticaux et horizontaux et enfin le toit. Les capteurs sont constitués de deux fils de cuivre recouverts d'or séparés d'une distance de 0.25 mm. Le



capteur est illustré sur la figure 15. Une tension alternative de 3.3 V_{rms} à une fréquence de 1.5 kHz est appliquée aux bornes des deux électrodes et la réponse en courant I est mesurée. Les résultats obtenus ne montrent pas de variation significative au cours d'un cycle journalier (24h), par contre des variations sont observées entre l'hiver et l'été [28].



Fig. 15: Capteur circulaire à deux électrodes plaquées or.

Des capteurs plus sophistiqués ont été utilisés dans l'industrie aéronautique. Dans ce cas, ils permettent d'estimer la corrosivité de l'environnent sur les appareils en cours de fonctionnement et ainsi de développer une banque de données qui permet de mieux comprendre les dommages dus à la corrosion et réduire les heures de maintenance des appareils. Ces capteurs sont placés dans des zones critiques ou difficiles à atteindre.



Fig. 16: Vue du capteur de corrosion bimétallique.

Le capteur est fabriqué à partir d'anneaux de deux métaux différents, très fins et disposés de façon alternée sur un film de 2 mil ($50\mu m$) Kapton[®] (film de polyimide). La fig. 16 illustre ce capteur. Les anneaux concentriques sont séparés par un espace. Les métaux les plus souvent utilisés sont un élément noble tel que l'or et un autre actif tel que le Cd, Zn, ou Ni.

Les variations de température et d'humidité relative engendrent des phénomènes de condensation dus aux variations de températures diurnes et nocturnes et surtout aux variations de températures induites par les phases de fonctionnement des appareils. Ces informations permettent d'informer le personnel de maintenance en temps réel des problèmes de corrosion. [29, 30]. Le prix est le problème principal de ce capteur. De plus sa taille ne permet pas de l'installer à l'intérieur d'un flange.

1.4.3 Micro capteurs cylindriques

Nous avons donc élaboré un capteur cylindrique pour répondre aux contraintes suivantes :

Le matériau qui compose le capteur peut être facilement trouvé dans le commerce. Ils ne demandent pas de préparation particulière. La construction du capteur lui même est aisée et peu coûteuse. La canule en acier inoxidable peut être facilement adaptée à des constructions ou pièces particulières pour atteindre l'intérieur de la zone de liaison. L'installation du capteur requiert un "micro trou" dans lequel la partie active est introduite. Cette méthode ne modifie en aucun cas la construction de la zone d'accostage et par conséquent le processus de corrosion n'est pas altéré.

1.5 CONCLUSION

Les capteurs électrochimiques sont de plus en plus utilisés pour l'étude de constructions métalliques. La plupart des capteurs cités dans ce chapitre ont une taille trop importante pour être utilisés dans notre étude. Une autre contrainte, l'installation des capteurs qui doit être effectuée sur des pièces terminées nous a imposé la conception d'un capteur spécifique. Ce système devra être optimisé pour la zone d'accostage automobile et pourra être disposé dans toutes les zones du véhicule et dans toutes les positions.



1.6 Références du Chapitre 1

- K. Sardemann, E.-J Drewes, D. Wolfhard: Charakteristische Beispiele f
 ür die Anwendung Bandbeschichteter Feinblechwerkstoffe, *Blech Rohre.Profile*, 40, 386 (1993)
- [2] B Schuhmacher, D. Wolfhard: Corrosion resistance of unpainted and coil-coated sheets under atmospheric exposure. *Materials and Corrosion* 49 725-735 (1998)
- [3] Forgren and D. Thierry: Corrosion properties of coil-coated Galvanised Steel, Using Field Exposure and Advanced Electrochemical techniques, *KI report* (2001), 1-12
- [4] Amirudin, D. Thierry: Corrosion mechanism of phosphated zinc layers on steel as substrates for automotive coatings *Progress in Organic Coatings*, 28, 59-76 (1996)
- [5] M.-B. Knaster and J.-M. Parks: Mechanism of corrosion and delamination of painted phosphated steel during accelerated corrosion testing, *SAE-Papers Nr.* 860110, 1-10, (1986)
- [6] Institut f
 ür Korrosionsschutz, Vorlesungen
 über Korrosion und Korrosionsschutz von Werkstoffe.: TAW Verlag, Dresden (1996).
- [7] K. Catrin: Aluminium-Taschenbuch. Düsseldorf: Aluminium-Verlag (1995).
- [8] K. H. Tostmann: Korrosion Ursachen und Vermeidung. Weinheim: Wiley-VCH Verlag (2001).
- [9] K. Van Oeteren: Korrosionsschutz durch Beschichtungsstoffe, Passau: Carl Hanser Verlag, Band 1 (1980).
- [10] N.N.: DIN 50 900 Teil 1: Korrosion der Metalle. Begriffe. Berlin: Beuth Verlag (1975).
- [11] G. Paul: Korrosion und Korrosionsschutz metallischer Werkstoffe. Anlagen zur Vorlesung. Technische Universität Kaiserslautern (2003).
- [12] A guide to corrosion protection, *Light Truck Frame Project Team*, Auto/Steel Partnership 2000 town center, suite 320, Southfield, Michigan.
- [13] F. Zhu, D. Persson and D. Thierry: Formation of corrosion Products on open and confined Metal Surfaces Exposed to periodic Wet/Dry Conditions for Zinc and Electro galvanized Steel *Corrosion, Houston * Band 57.* 7, 582-590, (2001)
- [14] M. Keddam, A. Hugot-le Goff, H. Takenouti, D Thierry, M.C. Arevalo: Corros. Sci. 33, (8); 1243 (1992)



- [15] L. A Roudabusch and T. E. Dorsett: "A review of perforation corrosion testing-1980 to 1990", SAE Paper 912285, society of Automotive Engineers, Dearborn, MI, (1991)
- [16] F. Zhu, B. Rendahl, D. Thierry: Perforation corrosion of automotive materials: comparison between laboratory and field exposures. *British Corrosion Journal * 35*, 3, 195-203 (2000)
- [17] F. Zhu, S. Hedlund, and D. Thierry: British Corrosion Journal, 31, (2), 113 (1996).
- [18] A. Amirudin, D. Thierry: Electrochemical sensor for monitoring atmospheric corrosion of polymer coated metal, *British Corrosion Journal* * 30, 3, 214-220 (1995)
- [19] A. Amirudin, C. Barreau, D. Massinon, and D. Thierry: *Mater. Sci. Forum*, 111-112, 291, (1992).
- [20] G.D. Davis, L.A Krebs, and C.M. Dacres DACCO SCI, Inc.: Coating Evaluation and Validation of Accelerated test Conditions Using an In-Situ Corrosion sensor, *Journal of coating technology*, Vol. 74, No. 935, (2002)
- [21] J. Kittel, M Keddam: Nouvelles données sur l'origine du pouvoir protecteur anticorrosion de revêtements organiques et sur sa dégradation, *Thesis from the university Paris 6*, France (2001)
- [22] J. Kittel, N. Celati, M. Keddam, H. Takenouti : New methods for the study of organic coatings by EIS New insights into attached and free films, *Progress in Organic Coatings*, 41, 1-3, 93-98(2001)
- [23] F. Mansfeld: Monitoring of atmospheric Corrosion Phenomena with Electrochemical Sensors, *Journal of the Electrochemical Society* * 135, 6, 1354-1358, (1988)
- [24] F. Mansfeld, in "Corrosion Processes," R. N. Parkins, Editor, p.139, The Electrochemical Society Corrosion Monograph Serie, Wiley Interscience, New York (1982).
- [25] F. Mansfeld, in "Corrosion Processes," R. N. Parkins, Editor, Appl. Sci. Publ, p.1 (1982).
- [26] F. H. Haynie, D. C. Stiles: Evaluation of an atmospheric Corrosion Rate Monitor as Time-of-Wetness meter, *Environmental effects*, MP/june, 48, (1992)
- [27] F. Blekkenhorst, E. Nagel Soepenberg, M. Roelofsen, J.P. Schoen, Hoogovens Groep BV: A new corrosion test for automotive steel products, based upon micro climate measurements in running vehicules 9th European Congress on Corrosion, European Federation of Corrosion * 1, TR-188. Oct, 1-8, (1989)



- [28] V. S. Agerwala: Corrosivity Monitoring on Operational Aircraft, Condition-Based Maintenance Symp. 1998, 157-164, (1998)
- [29] V. S. Agerwala and A. Fabiszewski, "Thin Film Microsensors for Integrity of coatings, composites, and hidden Structures", *Corrosion/94 Conference, Baltimore, MD*, 342, NACE International, Houston, TX.
- [30] G. Maurin, P. B. P Phipps: Application of a new electrochemical cell to nickel atmospheric corrosion study, *ann. Chim. Fr.*, 1979, 8, 575-584

CHAPITRE 2: CONDITIONS EXPERIMENTALES

Dans ce chapitre nous décrivons d'abord les différents types de dispositifs d'accostage qui sont utilisés pour l'assemblage de carrosseries ainsi que les constructions simplifiés utilisés dans nos laboratoires pour simuler la corrosion en milieu confiné. Par la suite nous donnons une brève description des trois principaux tests de corrosion utilisés dans cette étude. Enfin, la construction et la validation scientifique du capteur sont explicités en détail.

2.1 DESCRIPTION DE LA ZONE D'ACCOSTAGE OU «FLANGE»

L'analyse du "microclimat" au sein de la zone d'accostage, et par conséquent des conditions de corrosion demande une description complète de la construction des zones de liaison et des phénomènes de corrosion qui apparaissent dans ces zones confinées. Dans cette partie nous donnons d'abord une définition de la zone d'accostage et ensuite une description des jonctions entre tôles rencontrées sur les carrosseries Mercedes-Benz.

2.1.1 Définition de la zone d'accostage

Cette jonction est la zone de recouvrement ou de contact entre deux tôles. Ces deux tôles sont assemblées soit par soudure par point, rivetage, soudure laser, pliage ou bien par des adhésifs. Dans certains cas les adhésifs sont combinés aux autres techniques. L'espace entre les deux points de soudure qui relient les deux tôles, est en général de 50 mm. Le substrat situé entre ces deux points est sans aucune protection, ce qui peut entraîner, dans certains cas la corrosion des tôles lorsqu'un électrolyte pénètre dans la zone de liaison,.

2.1.2 Différentes constructions de zones d'accostage automobiles

Sur une carrosserie on peut trouver différents types d'assemblages. Les trois constructions suivantes sont les plus utilisées: zone d'accostage avec ourlet de tôle assemblé par pliage, zone de liaison plate assemblée par soudure ou rivetage. Nous les présentons successivement.

a – Zone d'accostage avec ourlet assemblée par pliage (Hem ou V flange):

Dans ce cas, l'assemblage des deux tôles est réalisé par pliage. La tôle la plus mince est repliée sur la tôle la plus épaisse. La figure 17 illustre ce type de construction.





Fig. 17: Zone d'accostage avec ourlet ou « hem flange »

Dans la zone d'accostage avec ourlet le procédé de pliage de la tôle mince provoque la formation d'une petite cavité où la tôle n'à aucune protection. A cet endroit, l'humidité, ou le sel, peut être emprisonné et engendrer une corrosion prématurée de la tôle. Cette zone est appelée **droop** ou affaissement

b – Zone de liaison plate

Les deux tôles sont assemblées par soudure par point. (cf. Fig 18).



Fig. 18: Zone de liaison plate ou « normal flange »

Cette construction est la méthode la plus utilisée dans l'industrie automobile pour assurer la jonction entre substrats à base d'acier.

c - Rivetage (clinching)

Le rivetage est utilisé essentiellement pour assembler des tôles de natures différentes ou d'épaisseur différente. Par exemple l'aluminium et l'acier électrozingué. Le rivet est une pièce réalisée dans un matériau dur et résistant à la corrosion. Il est, par l'intermédiaire d'un piston, pressé dans les deux tôles. La Fig. 19 illustre le procédé de rivetage.





Fig. 19: Procédé de rivetage

2.1.3 Zone d'accostage de laboratoire ou "Flat lab flange"

Les liaisons entre tôles décrites précédemment sont difficiles à reproduire et à construire en laboratoire. Pour cette raison nous avons décidé de concevoir deux types de constructions, lesquelles sont simples à monter et de dimensions reproductibles. Ces jonctions sont utilisées pour réaliser des expériences en labo. Ces deux constructions sont nommées "Flat lab flange" et "Y glass flange".

a – Assemblage plat de laboratoire ou recouvrement plat (flat lab flange)

Ce dispositif est constitué de deux parties assemblées par collage. La première est une tôle de dimensions (100mm \times 100mm) confectionnée avec le substrat à étudier et la seconde un panneau de plastique (ou verre) transparent (100 mm \times 100 mm). Ces deux pièces sont assemblées de telle sorte que le recouvrement qui constitue la zone d'accostage est de 40 mm et l'espace entre les deux panneaux de 120 μ m. L'utilisation de ce panneau transparent nous permet d'observer l'évolution de la corrosion à l'intérieur du recouvrement. La figure 20a illustre un tel assemblage.





b – Recouvrement de type Y avec un panneau transparent (flange Y).

L'assemblage de type Y est basé sur une construction similaire à la zone d'accostage citée précédemment. Par contre dans ce cas, la tôle en métal est pliée au dessus de l'entrée du contact avec un angle de 45°. Grâce à cette modification, une quantité d'eau plus importante peut entrer dans la crevasse grâce à cet effet d'entonnoir. Cette construction est représentée schématiquement sur la figure 20b.

c – Recouvrement plat métallique (Flat metallic flange)

Nous avons aussi utilisé pour différentes expériences un assemblage dont la construction est identique aux deux précédents. Dans ce cas les deux panneaux sont en métal et le recouvrement de 16 mm. Cette dimension correspond au recouvrement maximal des tôles sur les carrosseries DaimlerChrysler. La figure 20 c dépeint l'assemblage plan métallique

d - Contact plat avec joint (Flat sealed flange)

Nous citons ici une dernière variante du recouvrement plat où la partie inférieure est obstruée par un joint appliqué au pistolet. Dans ce cas, l'électrolyte reste emprisonnée dans l'assemblage entraînant ainsi un accroissement du taux de corrosion.

2.1.4 Description des tôles utilisées

Avant de présenter les tests de corrosion, nous allons décrire brièvement les variétés de tôles appliquées sur les carrosseries Mercedes-Benz. On compte deux importants matériaux de tôles: des aciers électrozingués et des alliages d'aluminium.

a - Acier zingué

L'acier bas carbone est très largement utilisé dans l'automobile. L'épaisseur des tôles est de 0.8 mm. La composition nominale des substrats acier bas carbone est présentée dans le tableau 2.

Tableau 2: Composition nominale de l'acier des substrats ZE et ZEOC (épaisseur 0.8 mm)

	С	Р	S	Mn
Substrate steel of ZE coating	0.06	0.025	0.025	0.35
Substrate steel of ZEOC coating	0.08	0.03	0.03	0.04

Sur l'acier sont appliqués deux types de couches de zinc; ZE et ZEOC



ZE: Ce matériau est un acier électrozingué standard avec une fine couche de 7.5 µm de zinc laquelle est déposée par un procédé électrolytique et enfin traitée chimiquement. La qualité de la couche de zinc est l'intérêt majeur de ce procédé. La figure 21 illustre un système de dépôt électrolytique. [1]



Fig. 21: Procédé d'électrozinguage des tôles [2]

ZEOC: Cette tôle est utilisée dans les zones humides et confinées de la carrosserie. Dans ce cas une couche de 5 μ m de zinc est électrodéposée. Cette couche est complétée par une couche organique à base de poudre de zinc qui améliore la soudabilité de la tôle. Cette couche organique renforce la résistance à la corrosion du matériau.

b - Alliage d'aluminium

Les alliages d'aluminium sont de plus en plus utilisés dans l'industrie d'abord pour réduire le poids des véhicules et enfin pour augmenter la résistance à la corrosion. Deux types d'alliages sont essentiellement utilisés AC120 et AC170. Leur composition est présentée ci dessous.

 Tableau 3: Composition nominale des alliages d'aluminium utilisés dans cette étude

(épaisseur 1 mm)

Element	Cu	Fe	Zn	Mn	Mg	Cr	Si	Ti
AC120	0.2	0.5	0.2	0.2	0.25-0.6	0.1	1.0-1.5	-
AC170	0,300	0,350	0,100	0.3	0,900	0.2	1.5	0,100

L'essentiel des flanges examiné dans cette étude est construit avec deux tôles identiques type (ZE/ZE), mais il existe d'autres combinaisons dans les carrosseries Mercedes-Benz:
ZE/ZEOC, ZEOC/ZEOC, AC120/AC120, AC120/ZE, AC120/ZEOC. L'alliage AC 170 a été introduit récemment pour remplacer l'alliage AC120.

L'un des aspects important de la préparation des "constructions de laboratoire" concerne le contrôle de l'espace entre les deux panneaux en verre et en acier. Pour cela, une feuille de PE de 120 μ m est introduite entre les 2 panneaux avant l'immersion dans le bain de cataphorèse. Cette feuille est ensuite supprimée avant la mise au four (175°C, 25 min) des échantillons.

La couche de cataphorèse est appliquée dans les laboratoires de DaimlerChrysler à Sindelfingen. Le produit dénommé Cathoguard 500 provient de BASF.

2.2 DESCRIPTION DES TESTS DE CORROSION

Nous avons utilisé pour mesurer le microclimat formé à l'intérieur des zones d'accostage trois tests différents.

2.2.1 VDA 621-415 test

Le test de VDA est utilisé essentiellement dans l'industrie automobile allemande. Ce test représente les climats européens et nord-américains où le sel est intensément utilisé en hiver pour limiter le risque de verglas. Ce test contient une succession de phases chaudes et humides ainsi que tièdes et sèches. La durée de ce test est de 10 semaines dont les cycles sont décrits dans la figure 22.



Test VDA 621-415

Fig. 22: Description du test VDA 621-415



Le cycle d'une semaine est constituée des phases suivantes :

- un jour de brouillard salin, DIN 50021 SS
- Quatre jours de chambre climatique avec alternance de périodes sèches et humides.
 - 8 h à 40°C et 98% humidité relative, DIN 50 017
 - 16 h à 23°C et 50% humidité relative, DIN 50 017
- Deux jours de régénération, 48 h à température ambiante, entre 18 et 28°C, DIN 50014
- La solution saline utilisé est 5% NaCl.

Le brouillard salin est appliqué au sein d'une chambre de corrosion de type Q-fog. La description de cette chambre est décrite plus en détail dans l'annexe 1.

2.2.2 SAE J 2334 test

Ce test est conçu particulièrement pour la corrosion accélérée des carrosseries protégées par des peintures. Il fait l'objet de trois phases successives qui sont répétées chaque jour, week-ends inclus.

- Phase humide à 50°C et 100% humidité relative, d'une durée de 6h.
- Phase de brouillard salin (brumisation ou immersion), d'une durée de 15 min à température ambiante.
- Phase sèche à 60°C et 50% d'humidité relative, d'une durée de 17h45min.

La figure 23 illustre le cycle du test SAE J 2334.



Fig. 23: Description du test de corrosion cosmétique SAE J 2334 [3]

La phase sèche du test SAE impose une régulation de l'humidité à 50%. Ce point ne peut être régulé par la chambre de corrosion dont nous disposons. Pour s'approcher de cette valeur nous utilisons un programme particulier qui met en jeu une succession de phases humides à 98% RH et sèches (dwell) à la température constante de 60°C pour obtenir une humidité

relative moyenne de 50 à 60% (courbe orange figure 24). La figure 24 illustre la variation de la température et de l'humidité au cours d'un cycle.



Fig 24: Régulation de la température et de l'humidité dans le test SAE J 2334



2.2.3 Le test MEKO

Fig. 25: Programme journalier du test MEKO [4]

Le test MEKO est le test de corrosion et d'endurance de Mercedes-Benz. Il a été conçu pour recouvrir l'ensemble des climats du monde. On compte plusieurs phases: chaud humide, chaud sec, froid humide et froid polaire. Le test a une durée de 16 semaines. Ce test comporte une phase de conduite de 6 heures chaque jour ouvrable. Pendant cette phase, les voitures sont conduites sur autoroute, piste et piste de distorsion. Cette phase est très importante et permet de simuler les conditions normales d'utilisation d'un véhicule. Sur la figure 25 est représenté le déroulement journalier du test. Une solution de 5% de NaCl est brumisée chaque jour sur la carrosserie. Le dessous de caisse reçoit par contre une solution de 3% NaCl et 0.2% de chlorure de calcium.

Trois différents week-ends sont programmés dans les chambres:

- Climat chaud et humide (Huit fois par test)
- Brumisation d'eau distillée (quatre fois par test)
- Phase polaire à -35°C (quatre fois par test)

Les différentes phases de ce test sont effectuées dans trois chambres séparées. Une chambre est réservée pour la brumisation du brouillard salin, une seconde chambre est destinée aux phases chaudes et humides et enfin une troisième chambre permet d'atteindre des températures de -35° C. Sur la figure 26 sont illustrés les trois différents week-ends.

	Samedi	dimanche	Samedi	dimanche	Samedi	Sunday
00.00-00.30 h	20.30-01.30	20.30-01.30				
0:30-1:30 h	98% 40°C	98% 40°C				
1:30-2:30 h			0:00-07:00	0:00-07:00		
2:30-3:00 h	98% 50°C	98% 50°C	pure water 35°C	pure water 35°C		
3:00-4:00 h	01:30 - 05:00	01:30 - 05:00	Spray phase	Spray phase		
4:00-5:00 h						
6 h	1h 80% 50°C	1h 80% 50°C				
6:00-6:30 h	1h 70% 50°C	1h 70% 50°C				
6:30-7:30 h						
7:30-8:30 h						
8:30-9:30 h						
9:30-10:30 h	07:00 - 13:00	07:00 - 13:00	07:00 - 13:00	07:00 - 13:00		
10:30-11:00 h	50% 50°C	50% 50°C	35°C	35°C		
12 h						
12:00-12:30 h					0:00-24:00	0:00-24:00
12:30-13:30 h					-35°C	-35°C
13:30-14:30 h	1h 70% 50°C	1h 70% 50°C				
14:30-15:30 h	1h 80% 50°C	1h 80% 50°C				
15:30-16:30 h						
16:30-17:00 h	15:30 - 20.30	15:00 - 03:00	13:00-24:00	13:00-24:00		
18 h	98% 50°C	98% 50°C	pure water 35°C	pure water 35°C		
18:00-18:30 h			Spray phase	Spray phase		
18:30-19:30 h						
19:30-20:30 h						
20:30-21:30 h	20.30-01.30					
21:30-22:30 h	98% 40°C					
22:30-23:30 h						
23:30-00.00 h						
	Chaud et humide		Pluie tropicale		Froid polaire	

Fig. 26: Programme utilisé au cours des week-ends dans le MEKO [4]



La figure 27 donne un aperçu des trois tests utilisés dans ce mémoire. Le test SAE présente les températures moyennes les plus élevées (50 à 60 °C). Le test VDA est réalisé à des températures plus faibles mais par contre il constitue la plus longue exposition au brouillard salin. Le test MEKO est le plus long des trois et comporte surtout des phases de conduite et des périodes très froides.

Paramètres	SAE J 2334	VDA 621-415	MEKO	
Durée du test	80 / 12	70 / 10	112 / 16	
(jours / semaines)				
Nombre de cycles	80	10	16	
Durée totale des phases de brouillard salin au cours du test	22,5h, 50°C	240 h, 35°C	160 h, 35°C	
Concentration en sel	0.5% NaCl	5% NaCl	Carrosserie 5%	
	0.1% CaCl2		NaCl	
	0.075% NaHCO3		Dessous de caisse: 3% NaCl+ 0.2% CaCl2	
Fréquence de la phase saline	1 fois / jour	1 fois / semaine	1 fois / jour ou∨rable	
Durée totale des phases humides au cours du test	540 h	560 h	976 h	
Température (phase humide)	50°C	40°C	50°C	
Durée totale des phases sèches au cours du test	1797,5 h à 50% RH	1140 h à 50% RH	256 h à 15% RH	
Température (phases sèches)	60°C	23°C	50°C	
Phase dynamique (conduite / climat extérieur)	Non	Non	Oui, 320 h	
Fourchette de température	50°C à 60°C	23°C à 40°C	-30°C à 50°C	

Fig. 27: Résumé des trois test de corrosion utilisés dans cette thèse.

2.3 LE CAPTEUR D'HUMIDITE

Nous allons maintenant présenter le micro-capteur électrochimique conçu dans le cadre de cette thèse. Pour pouvoir estimer les conditions climatiques à l'intérieur de la zone d'accostage, nous avons créé un micro-capteur capable de mesurer l'environnement corrosif dans lequel il est placé. Tout d'abord nous allons présenter l'aspect mécanique du capteur ainsi que sa construction. Ensuite seront exposées différentes expériences qui permettent de valider le fonctionnement du capteur.



2.3.1 Description et construction

Le capteur est réalisé à partir de matériaux résistants à la corrosion. La première électrode est un tube ou canule en acier inoxydable dont la composition est de Fe, 9 Ni, 19 Cr, 1 Si (% massique) donc de type 304 avec un diamètre extérieur de 800 μ m et intérieur de 500 μ m. La seconde électrode est un fil de platine isolé par une gaine en polyester, son diamètre est de 150 μ m. La composition de ces deux matériaux est donnée en annexe 5.2.2.

Le fil de platine est donc introduit à l'intérieur de la canule. Les deux électrodes sont solidarisées avec une résine époxy introduite dans la canule par aspiration avec une seringue. Ces deux électrodes sont ensuite soudées à deux fils de cuivre (0.5 mm²) pour assurer la connection au système de mesure. Le capteur est ensuite totalement encapsulé à l'intérieur d'une vis en PVC (polychlorure de vinyl) préalablement évidée de son centre. L'ensemble vis-capteur est enfin scellé à l'aide de résine époxy. La figure 28 illustre la construction du capteur.



Fig. 28: Description du capteur à l'intérieur de la vis.

Par la suite, l'ensemble est poncé et poli avec des grades croissants jusqu'à 3000. Enfin, nous contrôlons la planéité de la surface ainsi que la présence de restes de résine. Le fonctionnement du capteur est ensuite vérifié. Le capteur est connecté au système de mesure avec une fiche type SUB-D 9 pôles. Sur la figure 29 est présentée la surface active du capteur.





Fig. 29: Vue de la tête du capteur.

2.3.2 Mesures fondamentales et calibration

Le principe du capteur est basé sur la détection d'eau ou d'humidité qui peuvent rentrer en contact avec l'anneau d'acier inoxydable et le disque de platine. Lorsque le capteur est plongé dans une solution, la résistance entre les deux électrodes devient plus petite, et le flux de courant augmente significativement. Par contre, un recouvrement partiel de la surface dû à un phénomène de condensation réduit l'intensité du courant. Ces variations nous permettent de déterminer le temps de mouillage qui est spécifié par la norme ISO 9223. Dans notre cas le système peut être analysé comme une micro cellule électrochimique. Dans ce cas, le temps de mouillage est le temps au cours duquel suffisamment d'électrolyte se trouve sur le capteur pour mesurer un courant élevé. Au cours de cette période la corrosion peut donc apparaître. [5].

Pour comprendre le fonctionnement du capteur, nous devons examiner deux conditions importantes. D'abord lorsque le capteur est en contact avec de l'eau ou des solutions salines ensuite lorsqu'il mesure dans des zones humides. Dans ces deux cas, le fonctionnement donc le signal enregistré est totalement différent.

Pour exécuter des mesures de courant avec ce capteur, un potentiostat Gamry EC300 a été utilisé. L'électrode en acier inox est connectée aux entrées électrode de référence et contre électrode du potentiostat, le platine est relié à l'électrode de travail. Le potentiostat fonctionne donc comme une alimentation stabilisée. Le potentiel appliqué est de 0.5V, et la réponse en courant est mesurée. Le platine est polarisé cathodiquement



a - Courbes individuelles de polarisation du disque et de l'anneau

Pour réaliser les mesures de courant avec ce capteur un potentiostat type Gamry EC300 à été utilisé.



Fig. 30: Courbes de polarisation du disque de platine et de la canule en inox dans une solution de NaCl 5%

La figure 30 montre les courbes de polarisation du disque de platine et de l'électrode en acier inoxydable. Une des deux électrodes a été utilisée comme contre électrode et une électrode de type Ag/AgCl dans KCl saturé comme référence. Cette configuration est proche de la configuration de fonctionnement du capteur d'humidité. La solution utilisée pour la mesure est NaCl 5% et les électrodes sont plongées dans la solution. Le potentiel de repos de la canule est environ de -0.5V vs. Ag/AgCl. La corrosion de l'acier inoxydable peut survenir sur cette électrode. A des potentiels plus positifs non présentés sur cette figure, l'électrode en inox présente un courant de passivité égal à 2μ A. Sur le disque de platine se déroule la réduction de l'oxygène dissous. Le rayon du disque étant très petit, le modèle de la diffusion hémisphérique peut être appliqué. Le courant limite de diffusion sphérique I_{sd} est donné par la formule suivante:

$$I_{\rm sd} = \pi \cdot n \cdot F \cdot D \cdot C_{\infty} \cdot r_1 \tag{1}$$

Où *n*, *D*, C_{∞} et r_1 sont respectivement le nombre d'électrons échangés (n=4), le coefficient de diffusion de l'oxygène dissous (0.8 10⁻⁵ cm².s⁻¹), la concentration en oxygène au sein de la

solution (2.4 10^{-7} mol.cm⁻³) et le rayon du disque (75µm). En appliquant cette équation, on trouve $I_{sd} = 17$ nA, ceci est en accord avec les résultats présentés sur la figure 30.

Lorsque le disque et l'anneau sont connectés, le courant galvanique de couplage a été trouvé proche de 60nA. Lorsque l'électrode de platine est polarisée à +0.5V par rapport à l'anneau, le courant de couplage décroît jusqu'a 1.2 nA comme l'illustre la figure 30. Cette situation correspond à la configuration des électrodes utilisées dans ce travail.

Lorsque l'agressivité de l'électrolyte augmente, le courant de corrosion sur l'électrode en inox augmente. Par conséquent la polarisation de l'anneau devient plus négative. Pour une différence de potentiel de 0.5V appliquée entre le disque et l'anneau on peut observer une augmentation du courant de couplage. Or ce courant est essentiellement déterminé par le processus de corrosion de la canule Ainsi, la réponse en courant correspond donc bien à l'agressivité du milieu environnant en contact avec le capteur électrochimique créé pour cette étude.

b - Etude du capteur immergé dans l'eau

La réponse du capteur est donnée en courant.

Lorsque le capteur est immergé dans l'eau, un pic de courant est enregistré dû à la consommation accélérée de l'oxygène près de l'électrode. Cette quantité d'oxygène étant rapidement consommée, le courant est limité par la diffusion de l'oxygène jusqu'a l'électrode, on observe l'apparition d'un plateau.



Fig. 31: Evolution du signal mesuré par le capteur dans l'eau distillée à $T = 25^{\circ}C$

Le courant ainsi obtenu est de 0.4 nA. Lorsque le capteur est émergé le signal chute, et retourne à son niveau d'origine comme nous le montre la figure 31, soit 0,05 nA.

Le temps de réponse du capteur est dans ce cas de 2 minutes, donc suffisamment rapide pour pouvoir suivre et enregistrer les changements climatiques à l'intérieur de la zone d'accostage.

Cette expérience permet de valider le fonctionnement du capteur d'humidité; cependant les valeurs observées peuvent varier d'un capteur à un autre. Cette variation des résultats expérimentaux peut être atténuée par un polissage de la tête du capteur. Les connections soudées entre les fils de cuivre et le capteur doivent être particulièrement soignées pour assurer une bonne reproductibilité d'un capteur à un autre. Dans certains cas, une « soudure sèche » peut survenir entraînant ainsi une diminution de la qualité du contact électrique.

c - Effet de l'humidité relative sur le courant de la sonde

Dans cette partie nous allons examiner le comportement du capteur dans des conditions humides. Le capteur est installé au centre d'une chambre WTB Binder, type APT line KBF 240 (cf. Annexe 1.c). Cette chambre présente la particularité de réguler des paliers d'humidité relative (RH). La figure 32 illustre les résultats obtenus à la température constante de 40°C. Les variations du taux d'humidité sont suffisamment lentes pour permettre au système d'atteindre un plateau stable pour chaque palier. Il est intéressant de remarquer que la réponse en courant de l'échantillon ne varie pas dans le domaine de variation de l'humidité relative programmé pour cette expérience. Cependant, une légère variation du courant apparaît lorsque le taux d'humidité relative est au delà de 85%. La figure 33 illustre ce résultat. Une variation brusque du taux d'humidité de 50% à 85% provoque un pic de courant sur le capteur électrochimique. Dans une chambre d'humidité, la constante de temps de la réponse du capteur augmente jusqu'à deux heures. Toutefois, le temps d'établissement semble trop élevé pour un temps de diffusion à 10s, avec les dimensions du capteur. L'inox doit se recouvrir de produits de corrosion.

Le courant observé ici est élevé, car la surface de l'électrode est probablement recouverte d'une fine couche d'électrolyte. L'apport de l'oxygène sur la surface de l'électrode est ainsi accéléré. Dans ce cas, un régime de diffusion plat peut être appliqué. Le courant de diffusion I_d est inversement proportionnel à l'épaisseur de la couche d'électrolyte. Avec les mêmes constantes que l'on a utilisé auparavant, on a dans ce cas $I_d = 10$ nA ce qui correspondrait à une épaisseur d'électrolyte de 0.8 mm. En réalité le film d'électrolyte est beaucoup plus fin et



le courant du capteur dépend aussi de la réaction anodique sur l'anneau en inox qui reflète l'agressivité de la solution à son contact.



Fig. 32: Évolution du courant à différents paliers d'humidité à T=40°C

Fig. 33: Évolution du courant à 85% RH, T = $40^{\circ}C$

La géométrie du capteur, ainsi que sa très petite taille sont deux causes probables de la perte de précision du capteur pour des valeurs d'humidité relative faibles. La surface des deux électrodes est très différente, ce qui rend l'estimation de l'humidité relative difficile. De plus, l'espace entre les deux électrodes (disque et anneau) n'est pas totalement recouvert par la couche d'électrolyte, il est probable que le flux du courant se fait par percolation entre les microgouttelettes déposées sur la surface de la résine isolante. La propriété hydrophile de la résine favorise un recouvrement uniforme de la surface lorsque un certain niveau d'humidité est atteint.

Dans d'autres travaux [6] des capteurs plats avec des peignes intercalés ont étés utilisés pour enregistrer la corrosion atmosphérique et le temps de mouillage. Dans ce cas la surface des électrodes au contact avec l'atmosphère est suffisamment grande pour augmenter la sensibilité du capteur. Dans notre étude, il est nécessaire d'utiliser un capteur très petit qui nous permet d'atteindre des zones difficiles d'accès ou étroites tel que les zones d'accostage avec ourlet de tôle. L'espace entre deux tôles varie de 100 à 900 µm à l'intérieur de cet affaissement [7-10].

La Fig. 34 montre la variation du courant à 100% d'humidité relative. Cette mesure a été effectuée dans une chambre différente dans laquelle l'humidité est obtenue par condensation sur les parois (Kesternich, voir annexe 1.b) On observe ici une variation marquée du courant,



comparable à l'immersion du capteur dans l'eau. Une couche épaisse et continue d'électrolyte est formée à la surface du capteur.



Fig. 34: Évolution du courant à 100% RH, $T = 50^{\circ}C$

d - Réponse du capteur en fonction de la température, à humidité relative constante.

Nous examinerons dans cette partie l'effet de la température lorsque l'humidité relative est fixée. Nous avons donc sélectionné deux taux d'humidité relative, 50 et 80%. Les résultats sont présentés sur les figures 35 et 36.





Fig. 36: Évolution du courant avec la température à 80% RH

Il existe donc dans les deux cas une corrélation évidente entre la réponse en courant et la température. Cette relation est par contre non linéaire. Au delà de 50°C la réponse en courant est plus élevée pour les mêmes sauts de température. Une dépendance de la température est indiscutable, en effet, d'une part la cinétique de la réaction à la surface des électrodes du



capteur est également dépendante de la température à travers la loi d'Arrhenius. D'autre part les processus de transfert qui conditionnent la conductibilité ionique et la diffusion sont également activés.

L'humidité relative, la température et l'humidité absolue sont reliées par le diagramme de Mollier (voir annexe 2).

Le contenu d'eau r est défini [11] comme la masse d'eau évaporée en g dans un kg d'air sec (l'unité est donc en g par kg d'air sec), pour obtenir une humidité relative donnée U_w à une température fixée. Ce paramètre dépend de la pression de vapeur partielle de l'eau E_w , il est alors calculé avec la formule suivante:

$$r = \frac{(662 \cdot e)}{(p - e)} \qquad e = E_{\rm w} * U_{\rm w} \qquad p: \text{ air pressure [mbar]}$$
(2)

Nous allons maintenant chercher quelle relation peut-on établir entre le courant *I* du capteur et le contenu d'eau *r*.

e - Relation entre le contenu d'eau et le courant

Dans la partie précédente nous avons montré que le courant peut être associé au contenu d'eau évaporé dans l'air pour différentes températures. Les figures 37 et 38 présentent des résultats équivalents aux figures 35 et 36 mais dans ce cas en fonction du contenu d'eau r.





Fig. 38: Évolution du courant en fonction du contenu d'eau à 80% RH

Il existe donc une relation linéaire entre le courant du capteur I et le contenu d'eau dans l'air r lorsque ce dernier est plus grand que 38 g/kg air. Le coefficient qui relie ces deux grandeurs

est variable: plus élevée est l'humidité relative, plus grand sera le coefficient reliant I et r. Il est donc possible d'estimer le contenu d'eau si la température et l'humidité relative sont connues. La connaissance de la grandeur r nous permet d'estimer le degré d'humidité du milieu dans lequel est placé le capteur. Ce résultat est difficile à interpréter sauf dans le cas où le volume d'air serait si petit que la condensation sur le capteur épuiserait toute l'eau atmosphérique. Il est plus probable qu'il reflète de façon synthétique l'effet combiné de l'humidité relative et de la température à travers le paramètre r.

f - Étude du capteur et calcul de sa résistance

Dans cette partie nous allons réaliser une caractérisation du fonctionnement du capteur à l'aide de l'impédance spectroscopique (SIE). Cette technique est un outil performant pour caractériser le comportement électrochimique de l'interface électrode - milieu conducteur. Avant de décrire les résultats obtenus, nous allons présenter brièvement le principe de l'analyse par impédance spectroscopique de la surface d'une électrode.

i) SIE, principe de la mesure

L'impédance Z d'un système est par définition le quotient entre le potentiel et un courant à une fréquence donnée (soit ΔE et ΔI). La réponse en courant présente un certain déphasage φ .

L'impédance Z est un nombre complexe qui dépend de la fréquence. Elle est calculée par l'expression suivante:

$$Z = \frac{\Delta E}{\Delta I} = |Z| \cdot \exp(\mathbf{j} \cdot \boldsymbol{\varphi}) = Re + \mathbf{j} Im$$
(3)

Si |Z|, *Re*, et *Im* sont respectivement le module de l'impédance, la partie réelle et la partie imaginaire de l'impédance. j est le nombre imaginaire $\sqrt{-1}$. Ils sont donc reliés par les relations suivantes :

$$Re = |Z| \cdot \cos(\varphi)$$
 et $Im = |Z| \cdot \sin(\varphi)$ (4)

Les spectres d'impédance sont donc représentés sous deux formes différentes:

- le diagramme de Nyquist: la partie réelle de Z est tracée en fonction de la partie imaginaire de Z. La fréquence doit être marquée de façon explicite sur le diagramme pour avoir toute l'information.
- le diagramme de Bode: le logarithme du module de l'impédance |Z| et le déphasage φ sont représentés en fonction du logarithme de la fréquence.



L'analyse des spectres d'impédance électrochimique est basée sur le calcul de l'impédance associée à des mécanismes de réaction électrochimiques à la surface des électrodes. On obtient donc un circuit équivalent à une expression analytique (EC). Ce modèle est le plus souvent composé de résistances (R), de capacités (C), d'inductances (L), et d'éléments à phase constante (CPE) qui ne dépend pas de la fréquence mais de l'impédance de diffusion Z_W . Le tableau 4 présente un résumé de l'ensemble des composants cité ci-dessus ainsi que les formules donnant leur impédance.







Le circuit équivalent électrique ou modèle doit répondre aux conditions suivantes:

- chaque élément du circuit doit avoir une origine physique, et doit répondre aux propriétés du système étudié.
- le modèle calculé sur la base du EC doit être le plus près possible du spectre mesuré.
- le modèle doit être le plus simple possible.

ii) Etude SIE du capteur en contact avec l'air et des solutions salines

Sur le diagramme ci-dessous sont présentés des résultats réalisés par spectroscopie d'impédance sur le capteur dans différentes conditions. La fréquence appliquée varie de 30000 à 15 Hz, le potentiel continu est de V_{inox} - $V_M = 0.5V$ et l'amplitude alternative de 20 mV _{rms}.

Un comportement de type électrode bloquante avec une branche capacitive est observé lorsque le capteur est mesuré à l'air. Heureusement, aucune résistance reliant les deux électrodes n'est trouvée dans cette situation. Le couplage des deux électrodes est essentiellement capacitif.

Lorsque le capteur est plongé dans l'eau distillée, deux boucles capacitives sont observées, une au-dessus de 500 Hz, et une autre en-dessous de cette fréquence. Le module de l'impédance pour une fréquence donnée est beaucoup plus faible indiquant que l'eau induit des connexions électriques entre le disque et l'anneau.







Les spectres d'impédance obtenus dans une solution de NaCl présentent une large boucle capacitive. La limite basse fréquence de l'impédance estimée par l'extrapolation de la boucle capacitive est plus petite quand la concentration en NaCl est plus élevée, soit de l'ordre du $M\Omega$.

Nous allons maintenant rechercher un modèle décrivant la réponse en impédance de cette sonde.

Les valeurs expérimentales de la capacité pour une fréquence f se calculent avec la partie imaginaire de l'impédance Im par :

$$C = -\frac{1}{2 \cdot \pi \cdot f \cdot Im}$$
(5)

La capacité quand la sonde est immergée dans la solution est d'environ 8 nF (-0,5 M Ω à 50Hz).

Nous pouvons représenter schématiquement la sonde sur la figure 39 ci-dessous.



Evaluons maintenant, du point de vue purement modèle la capacité et la résistance que nous devons trouver dans différents endroits de la sonde.

Premièrement, la capacité entre la canule et le fil de Pt immergé dans la résine époxy peut être calculée par un modèle de condensateur cylindrique :

$$C = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot 2 \cdot \pi \cdot l}{\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)}$$
(6)

Avec r_1 = rayon interne du tube (canule); r_2 = r du disque (fil de Pt). Pour notre système nous avons:

 $r_1 = 0.07$; $r_2 = 0.0075$; $\varepsilon = 3$; $\varepsilon_0 = 8.84 \ 10^{-14}$; l = 3, on obtient alors:

$$C_{R\acute{e}s}=3\ 10^{-12} F$$
 (7)

Cette valeur est donc de trois ordres de grandeur trop petite par rapport à la capacité trouvée expérimentalement.

La résine époxy présente une certaine conductivité ionique due à la présence des impuretés. Pour la même géométrie de l'électrode, la résistance entre les deux parois se calcule par :



$$R_{\text{Rési}} = \frac{\rho \cdot \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)}{2 \cdot \pi \cdot l}$$
(8)

La résistivité de la résine époxy est de l'ordre de $10^{14} \Omega$.cm, en introduisant les dimensions de la sonde utilisée, on évalue la résistance entre les parois de l'ordre de $10^{13} \Omega$ (10 T Ω).

Nous évaluons maintenant la capacité de double couche des deux électrodes.

La surface du disque de Pt est de :

$$S_{\rm dis} = \pi \cdot r_1^2 = 0.100 \ 10^{-3} \ {\rm cm}^2 \tag{9}$$

La capacité de double couche de cette électrode C_{dis} est de 10 nF avec $C_d \approx 50 \mu$ F.cm⁻².

La surface le l'anneau en acier inox est:

$$S_{\rm an} = \pi \cdot \left(r_3^2 - r_2^2 \right) \tag{10}$$

Avec r_3 , rayon externe de la canule=0.04 cm et r_2 , rayon interne, nous calculons:

$$S_{\text{canule}} = 2.20 \ 10^{-3} \ \text{cm}^2 \tag{11}$$

Avec une capacité de double couche fréquemment mesurée sur une électrode en acier inoxydable (30μ F.cm⁻²), la capacité de double couche de l'anneau C_{an} est de 66,0 nF.

Il y a un flux de courant entre le disque et l'anneau, ainsi, la résistance faradique de l'anneau et du disque soit R_{ring} et R_{disk} sont en parallèle avec la capacité de l'interface. A partir de la figure 30, on peut évaluer la pente de la courbe de polarisation pour les deux électrodes qui sont respectivement 1 M Ω pour l'anneau et 20 M Ω pour le disque pour un courant égal à 1.2 nA.

La connexion des différents éléments du circuit équivalent qui modélisent le capteur d'humidité sont présentés figure 40.



Fig. 40 Electrical model of the humidity probe

iii) Confrontation modèle – expérience

Contrairement au modèle présenté ci dessus qui prédit trois boucles capacitives, seulement une boucle capacitive est observée.

Compte tenu des valeurs estimées, la contribution de la partie résine ne peut pas être observée expérimentalement, $R_{\text{Rés}}$ est trop grande alors que $C_{\text{Rés}}$ est trop petite. Seule la partie externe du capteur peut être déterminée à partir des données expérimentales. Or, sur les diagrammes expérimentaux, nous n'observons qu'une boucle capacitive. Si les constantes de temps de la contribution du disque et de l'anneau sont proches, les deux impédances sont confondues. Nous pouvons évaluer la capacité de la sonde à la surface exposée en milieu aqueux :

$$C = \frac{1}{\frac{1}{C_{an}} + \frac{1}{C_{dis}}}$$
(12)

Avec les valeurs évaluées présentées ci-dessus, nous obtenons alors la valeur de 8.8 nF. Si la couche de l'électrolyte recouvrant la surface est fine, ou si le milieu est dilué, alors la capacité doit être inférieure à cette valeur.

Etant donné que les deux circuits en parallèle peuvent être regroupés, les courbes expérimentales peuvent être modélisées selon le circuit présenté ci-dessous.



Fig. 41 Circuit équivalent correspondant aux spectres d'impédance expérimentaux



Les spectres d'impédance présentés Fig. 38 sont modélisés par le circuit équivalent de la figure 41b, à l'exception de celui obtenu dans l'eau distillée, où deux circuits RC sont utilisés. Les résultats obtenus par le calcul de la régression linéaire avec la méthode simplex ajustent bien les courbes expérimentales. Le modèle présenté ci-dessus est donc validé.

La figure 42 présente l'ensemble des paramètres obtenus par les calculs de moindre carré.



Pour les expériences réalisées dans l'air et dans l'eau distillée, la capacité (à haute fréquence pour l'eau distillée) pour les deux cas est proche de 0.1 nF. Cette capacité serait due à l'artéfact de mesure des câbles et des connexions. La boucle en basse fréquence (f < 500 Hz) pour l'eau distillée a la même origine que la boucle capacitive observée dans le cas où le capteur est immergé dans la solution de NaCl.

Selon le modèle présenté ci-dessus, la limite haute fréquence des spectres d'impédance est attribuée à la résistance de la solution $R_{\rm e}$. L'inverse de la résistance de l'électrolyte $(1/R_{\rm e})$ augmente linéairement avec la concentration en NaCl (cf. figure 42a). Le rapport $\rho/R_{\rm e}$ est environ de 21, avec ρ la résistivité de la solution.

1/R augmente linéairement avec la concentration de la solution comme le montre la figure 42b. Par contre dans ce cas, une extrapolation de la courbe à la concentration zéro ne passe pas par l'origine. Le produit du courant du capteur par la résistance est de 2.2 mV. Cette valeur indique que le processus qui se déroule à la surface de l'électrode n'est pas irréversible, mais un processus d'oxydation - réduction selon les courbes de polarisation présentées sur la figure 30.

La figure 42c montre que la capacité de l'interface est proche de 8 nF. Cette valeur est en parfait accord avec celle évaluée pour la capacité de double couche de cette électrode.

g - Calcul des courbes équipotentielles à la surface du capteur



Disque de platine

Anneau inox (canule)

Fig. 43 Courbes isopotentielles du capteur

Pour comprendre totalement le fonctionnement du capteur d'humidité, la distribution du potentiel et du courant a été calculée par un algorithme à l'aide d'un programme MacFen éléments finis. La figure 43 donne les courbes isopotentielles dans un demi plan de section diamétral du capteur. En bas du diagramme, les deux électrodes et l'entrefer rempli par un isolant sont dessinés en respectant les dimensions de la sonde. Les trois autres bords du diagramme sont considérés comme isolant. A cause de la géométrie de la sonde, il n'y a pas de courant le long de l'axe central qui peut être considéré comme isolant. Le calcul donné ici correspond à la répartition dite primaire, en négligeant toute polarisation aux électrodes. On constate que l'essentiel du gradient de potentiel donc de résistance près du fil central de



platine. Le calcul fournit alors une valeur de *Re* en divisant la différence de potentiel inter électrode par le courant.

h - Etude de la position du disque par rapport à l'anneau et son influence sur la résistance

La construction du capteur est un travail réalisé à la main; pour cette raison la position du fil de platine au centre de l'anneau en inox ne peut être garantie pour chaque capteur. Les résultats du calcul sont présentés sur la figure 44, l'influence d'un défaut de positionnement du disque de platine sur la valeur de la résistance *Re* est calculé à l'aide du même programme que précédement.





On peut remarquer qu'une erreur de centrage du fil de platine inférieure à 150µm provoque une diminution de la résistance de 10%. Cette erreur est acceptable et la distance est facilement repérable à l'œil nu.

i - Etude du vieillissement de la surface du capteur soumis à des conditions corrosives

Dans cette partie sont présentées deux images des capteurs qui ont été installés à l'intérieur d'une zone d'accostage de porte. La figure 45 est une vue du capteur neuf avant le début du test de corrosion. La figure 46 est le capteur extrait d'une zone confinée de porte après avoir subi 80 cycles dans le test SAE.





Fig. 45: Surface d'un capteur neuf (avant le test)



Fig. 46: Surface d'un capteur installé dans une zone d'accostage de portière après 80 Cycles dans le test SAE

Les points noirs visibles sur la canule en acier inoxydable sont des produits de corrosion. Ce. Il est très intéressant d'observer sur ces deux clichés que la surface du capteur se corrode peu au cours du test. La réponse en courant est donc comparable tout au long du test.

Après l'ensemble des résultats exposé dans ce chapitre, il est clair que le capteur électrochimique présenté dans cette partie permet d'estimer des paramètres suivants:

- présence d'eau dans différentes zones confinées,
- le temps de mouillage de la zone dans le cas où de l'eau est préalablement détectée,

- détection et mesure de la variation de l'humidité dans une zone étanche où l'eau ne peut pas entrer,

- calcul du contenu d'eau dans l'air dans une zone étanche et ainsi estimation du risque de corrosion.



2.4 Les systemes de mesure

Au cours de la réalisation des mesures avec les capteurs, de nombreux systèmes différents ont été testés. Les premiers essais ont été faits avec un potentiostat type 173 de chez EG&G, ainsi que d'autres tentatives avec des enregistreurs de données du type « data logger 175-S1 » fabriqué par TESTO et enfin un multimètre de haute qualité Voltcraft couplé à un générateur. Tous ces appareils se sont avérés inefficaces, leur précision est insuffisante pour collecter le courant très faible qui chemine entre les deux électrodes. De plus, leur résistance interne est trop faible pour que la réponse en courant du capteur soit significative.

Finalement nous avons utilisé un système plus sophistiqué, un potentiostat EC300 de Gamry dans une configuration de Ammeter à résistance zéro. Ce système est capable de délivrer un potentiel constant de telle sorte que la réponse en courant du capteur soit sensible aux variations d'humidité qui engendrent des courants de l'ordre du sub-pico ampère.

La possibilité de piloter plusieurs capteurs avec le même système est enfin capitale. Pour cela nous avons utilisé deux multiplexer type ECM 8 de chez Gamry lesquels sont branchés au potentiostat. Dans ce cas il est possible de commander 16 capteurs simultanément. Les valeurs collectées sont enregistrées directement dans l'ordinateur associé au potentiostat. Ces données sont ensuite lues et analysées avec un programme de chez Gamry, « Echem analyst ». Pour les mesures sur le terrain à Dubaï un potentiostat spécial avec 24 canaux a été construit en collaboration avec ACM instruments.

2.5 References du Chapitre 2

- Kunze, Egon: Korrosion und Korrosionsschutz Band 4: Korrosion und Korrosionsschutz in verschiedenen Gebieten. Teil 1. Weinheim: Wiley-VCH Verlag 2001.
- [2] Korrosionsschutzprimer f
 ür Automobilbleche, in: Journal f
 ür Oberfl
 ächentechnik, 40, 2000, Heft 9, S.52 55.
- [3] Q-FOG Cyclic corrosion tester, Operating Manual
- [4] Chamber cycle Meko-test, EP/AKK, R. Mayrhofer, personal information
- [5] Corrosion of metals and alloys-Corrosivity of atmospheres-classification, *International Standard, ISO9223*, first edition (1992-02-05).



- [6] G.D. Davis, L.A Krebs, and C.M. Dacres DACCO SCI, Inc.: Coating Evaluation and Validation of Accelerated test Conditions Using an In-Situ Corrosion sensor, *Journal of coating technology*, Vol. 74, No. 935, (2002)
- [7] F. Mansfeld: Monitoring of atmospheric Corrosion Phenomena with Electrochemical Sensors Journal of the Electrochemical Society, 135, 6, 1354-1358, (1988)
- [8] F. Mansfeld, in "Corrosion Processes," R. N. Parkins, Editor, p.139, The Electrochemical Society Corrosion Monograph Serie, Wiley Interscience, New York (1982).
- [9] F. Mansfeld, in "Corrosion Processes," R. N. Parkins, Editor, Appl. Sci. Publ., p.1 (1982).
- [10] G. Maurin, P.B.P Phipps: Application of a new electrochemical cell to nickel atmospheric corrosion study, *ann. Chim. Fr.*, 1979, 8, 575-584
- [11] Theorie der Feuchte, source internet, www.epluse.at
- [12] J. Kittel: Nouvelles données sur l'origine du pouvoir protecteur anticorrosion de revêtements organiques et sur sa dégradation, *Thesis from the university Paris 6*, France (2001)
- [13] J. Kittel, N. Celati, M. Keddam, H. Takenouti : New methods for the study of organic coatings by EIS New insights into attached and free films *Progress in Organic Coatings*. *41*, 1-3, 93-98, (2001)
- [14] M. Keddam, H. Takenouti, Electrochem. Acta, 33, 445, (1998)

CHAPITRE 3: CORROSION DES FLANGES DE LABORATOIRE

Nous allons tout d'abord présenter les résultats obtenus sur les zones d'accostage construites pour simuler la corrosion en laboratoire. Nous réaliserons une description générale de la corrosion observée au sein de la zone assemblée, ensuite, nous utiliserons le capteur pour essayer de préciser les mécanismes de corrosion en zone confinée. Toutes les expériences sont réalisées en utilisant les deux types de test VDA 621-415 et SAE J 2334 décrits précédement. Pour simplifier nous appellerons ces deux tests de corrosion respectivement VDA et SAE.

3.1 LA CORROSION DE LA ZONE D'ACCOSTAGE DE TOLES

Dans le chapitre 1 nous avons supposé que la corrosion de la zone de liaison entre deux tôles est vraisemblablement un processus électrochimique qui se déroule dans cette zone confinée. Les assemblages de laboratoires sont construits avec un panneau en verre de telle sorte qu'il est possible d'observer l'évolution de la corrosion au sein de la crevasse. Dans cette partie nous effectuons une analyse optique de la corrosion de la zone assemblée ainsi qu'une analyse des produits de corrosion formés à cet endroit. Enfin, cette étude sera suivie (§3.2) par une analyse plus quantitative à l'aide du capteur construit particulièrement pour ce travail.

3.1.1 Analyse d'image de la progression de la corrosion dans la zone d'accostage

L'analyse d'image est la méthode la plus utilisée et la plus commune pour évaluer la corrosion dans l'industrie automobile. Cette méthode est facile à maîtriser et peut être appliquée sur tous types de pièces ou éléments de carrosserie. Cette méthode est toutefois imparfaite: elle reste entachée d'une forte subjectivité; La qualité de la notation dépend de la vision de l'opérateur.

La corrosion de l'acier électrozingué est caractérisée par deux échelles d'altération, une pour la rouille blanche et l'autre pour la rouille rouge. Cette échelle est utilisée pour chaque zone d'accostage et comporte six degrés de 0 à 5. Plus forte est la note, plus développé est le faciès de corrosion.

À l'aide des ces deux classements, il est possible de découper un peu artificiellement le développement de la corrosion en cinq phases distinctes qui sont illustrées figure 47.





Fig 47: Echelle de corrosion de la zone d'accostage, à gauche pour la rouille blanche, à droite pour la rouille rouge.



Fig. 48: Progression de la corrosion, cas d'un assemblage ZE/ZE dans le test SAE.



- 10 % de recouvrement de la surface de la lisière d'accostage par la rouille blanche: White rust note 1.
- 10 % de recouvrement de la surface de la lisière d'accostage par la rouille rouge: red rust note 1.
- 50 / 50 % de recouvrement par la rouille blanche et la rouille rouge: les deux note 3.
- Perte de la protection galvanique: red rust rating 4, white rust note 1.
- Perte de matériau, perforation: red rust note 5, white rust note 0.

Sur la figure ci-dessus, la rouille rouge envahit progressivement la surface de l'acier électrozingué. La rouille rouge apparaît après environ dix jours dans le tests de corrosion SAE.

Sur la figure 49 sont présentés différents matériaux testés avec les tests VDA et SAE et étudiés par analyse d'image. Sur cette figure, pour chaque matériau la durée au cours de laquelle il atteint chaque paramètre est donnée. Par exemple, la rouille blanche se développe avec un recouvrement de 10% de la surface après 20 jours pour l'ensemble des matériaux. Pour un matériau, plus la courbe est située à l'extérieur du pentagone plus la résistance à la corrosion est élevée.

L'acier est un matériau peu résistant à la corrosion lorsqu'il est utilisé « nu » dans les zones d'accostage. La perte de matériau apparaît dans les deux tests après une semaine. Le matériau ZE (électrozingué) est nettement meilleur, l'évolution du processus de corrosion est ralentie par la protection galvanique. Le matériau ZEOC est encore plus performant, la corrosion apparaît beaucoup plus tard dans les deux tests. La zone d'accostage reste plus longtemps libre de produits de corrosion. En effet, les produits de corrosion entravent l'évacuation de l'électrolyte et la zone d'accostage reste ainsi humide plus longtemps, le processus de corrosion est ainsi autoentretenu. Dans le cas de ZEOC, l'arrivée des produits de corrosion étant tardive, sa progression est par conséquent réduite.



Fig. 49: Classement de la susceptibilité à la corrosion en zone confinée des différents substrats dans différents tests.

3.1.2 Etude des produits de corrosion de la zone confinée

Pour mieux comprendre la corrosion locale nous avons réalisé une analyse des produits de corrosion pour chaque matériau.

Les produits de corrosion sont analysés par diffraction X (XRD). L'appareillage est un système dénommé STADI du constructeur STOE. Les mesures ont été réalisées sur des échantillons circulaires d'un diamètre de 8 mm qui sont extraits des zones d'accostage à l'aide d'une emboutisseuse. Nous rappelons que cette méthode de mesure permet uniquement l'identification de phases cristallines. Il est possible que des produits de corrosion soient amorphes, et qu'ils soient occultés pour cette analyse.

Cette analyse a été réalisée avec une cathode en Co qui a une longueur d'onde de 1.789 nm. Sur tous les diagrammes, on peut observer trois pics importants dus au fer. Trois types de substrats ont été étudiés: L'acier, ZE et ZEOC. L'identification ainsi que l'analyse quantitative des produits de corrosion dans les deux tests VDA et SAE sont données dans les figures 50 et 51.

a - Acier nu

Les produits de corrosion identifiés sont similaires pour les deux tests. Comme on peut l'observer dans le diagramme d'Hiller (cf. Annexe 4), la lepidocrocite (γ -FeOOH) et la magnetite (γ -Fe₃O₄) sont les phases présentes dans les premières semaines du test de



corrosion. La formation de ces espèces est favorisée par la présence d'ions chlorure comme on peut le voir dans le diagramme de Pourbaix figure 1b. Après 15 où 20 jours dans le test il y a apparition de produits de corrosion plus stables comme la goethite (α -FeOOH) et l'akaganéite (β -FeOOH combiné avec des ions chlorures). Ces produits de corrosion étant très volumineux, ils colmatent dans ce cas totalement la zone d'accostage entre les deux tôles. Le temps de mouillage devient de plus en plus long et le pH atteint des valeurs très alcalines (12) comme on peut le voir dans le §3.1.3.

b - Acier électrogalvanisé ZE

Le premier produit de corrosion qui apparaît dans la zone de liaison est l'hydroxyde de zinc et l'oxyde de zinc. L'oxyde de zinc n'est pas stable dans un milieu alcalin et en présence d'ions chlorites. Cet oxyde ne contribue pas à l'amélioration de la résistance à la corrosion de l'acier électrozingué. Il est partiellement soluble dans l'eau lorsque sa formation est rapide, de plus il se comporte comme un semi conducteur. Le produit de corrosion suivant qui se forme en présence d'ions chlorures est la simonkolleite $(Zn_5(OH)_8 Cl_2 \cdot H_2O)$. L'apparition de cette espèce réduit le processus de corrosion. La zone d'accostage dans ce cas n'est pas totalement encombrée par les produits de corrosion. Plus tard dans le test, la corrosion de l'acier débute, avec l'apparition de la magnetite, laquelle se transforme progressivement en espèces thermodynamiquement plus stables soit la goethite et l'akaganéite [1]. L'espèce la plus stable est l'hématite (α -Fe₂O₃), cette dernière n'a pas été détectée dans cette étude.



Fig. 50: Produits de corrosion formés dans un assemblage plat au cours du test SAE



Fig. 51: Produits de corrosion formés dans un assemblage plat au cours du test VDA



c - Acier électrogalvanisé avec revêtement organique ZEOC

Dans ce cas, la simonkolleite apparaît en premier dans la zone de liaison. La vitesse de corrosion est réduite par la présence du revêtement organique qui contient des particules de zinc et aussi par la stabilité de la simonkolleite. La couche de zinc étant ainsi protégée. La zone confinée reste donc plus longtemps libre de produits de corrosion qui retiennent l'eau et l'humidité à l'intérieur de la zone d'accostage. Ce matériau présente une bonne résistance à la corrosion. Ces résultats sont en accord avec des travaux réalisés par d'autres auteurs, lesquels ont trouvé une évolution similaire des produits de corrosion [1, 2].

Ces résultats conduisent à la même cotation pour les différents substrats dans les deux tests de corrosion. Par contre le mécanisme responsable de la formation des produits de corrosion est différent en fonction du test. Pour le test SAE, les produits de corrosion du zinc formés initialement ne sont pas stables, la vitesse de corrosion est ainsi plus élevée. Les phases chaudes et humides accélèrent la corrosion particulièrement dans la zone d'accostage. A l'inverse, dans le test VDA, le processus de corrosion est moins rapide, les phases humides et les longues phases sèches à 23°C génèrent la formation de simonkolleite à la surface du zinc. Ce produit de corrosion, par sa stabilité, ralentit la corrosion du substrat sous-jacent.

Dans le cas de l'acier, le test VDA est suffisamment agressif. Les produits de corrosion obstruent rapidement la zone d'accostage, l'eau et le sel sont ainsi emprisonnés à l'intérieur de l'espace confiné au cours de la phase sèche à 23°C. La corrosion est aussi sévère pour ce type de substrat dans le test SAE.

3.1.3 Variations du pH dans les zones d'accostage

Les produits de corrosion formés au cours du processus de corrosion occupent progressivement l'ensemble de la zone confinée. Pour cette raison, l'électrolyte et le sel restent dans la zone d'accostage même au cours de la phase sèche. Dans ces conditions, le pH peut donc varier de façon significative. Il est donc très intéressant de mesurer ce pH au cours du test, car il donne une information importante sur la corrosivité potentielle du milieu comme le montrent les diagrammes de Pourbaix (cf. §1.2). Cependant les modèles présentés dans la littérature chapitre 1 ne permettent pas de savoir si la zone d'accostage devient plus acide ou plus basique. Nous examinons donc l'évolution du pH dans cette zone de liaison à la fin de la phase humide à l'aide de papier pH. La fin de la phase humide est le moment où l'électrolyte contient suffisamment d'ions provenant des produits de corrosion pour faire réagir le papier pH. La sensibilité de cette méthode est d'une unité de pH (\pm 1).









Fig. 53: Évolution du pH dans la zone d'accostage au cours du test SAE.

Sur les figures 52 et 53 l'évolution du ph dans chaque test est représentée. Il est intéressant de remarquer que les variations de pH dépendent fortement du substrat utilisé. A l'exception de l'alliage d'aluminium, le pH dans la zone d'accostage augmente avec la durée du test. Le processus cathodique qui se déroule dans l'espace confiné rend la solution plus alcaline. Dans ce cas, la surface extérieure de la tôle a une faible contribution au processus de corrosion contrairement au cas de la corrosion localisée. Ceci peut s'expliquer par le recouvrement important de la construction utilisée dans cette expérience. Une autre explication: la formation des produits de corrosion provoque un encombrement progressif de la crevasse laquelle devient plus alcaline. Toutefois, les mécanismes de corrosion conduisant à l'alcalinisation du milieu ne sont de plus pas connus.

La zone d'accostage construite avec des tôles ZE présente la variation de pH la plus rapide. D'après les résultats présentés ci-dessus, cette variation est due à la formation d'oxydes de zinc ou d'hydroxydes de zinc, lesquels en se dissociant partiellement rendent la solution plus alcaline.

$$Zn(OH)_2 \rightarrow Zn^{2+} + 2 (OH)^{-}$$
(13)

La diminution du pH vers des valeurs plus acides due à la dissolution anodique du métal est atténuée par la pénétration de l'électrolyte au début de la phase humide. Le substrat ZEOC présente une dissolution moins importante du zinc par rapport à ZE, ce qui explique que le pH est plus faible dans ce cas. L'apparition de la rouille rouge et des oxydes de fer entraîne une



augmentation substantielle du pH. La corrosion du fer déplace le pH dans la zone alcaline, il y a une relation évidente entre la formation des hydroxydes de fer et la variation du pH.

Dans le cas de l'alliage d'aluminium AC120, le pH diminue de 1.5 point avec le temps dans les deux tests. Ceci est dû à la présence d'une couche d'oxyde passive qui réduit le taux de corrosion du substrat sous-jacent. Le pH mesuré à la fin du test correspond dans ce cas au pH de l'eau provenant de la phase humide de la chambre de corrosion. Une légère alcalinisation de la solution au début de l'expérience peut être expliquée par une instabilité de la surface de l'alliage d'aluminium; il y a dissolution de précipités de l'alliage à la surface du substrat.

3.2 Utilisation du capteur pour l'etude de la zone d'accostage

Nous avons observé dans le §3.1 précédent, que les produits de corrosion qui remplissent la zone de liaison retiennent l'humidité pendant les phases sèches des tests de corrosion. Nous allons suivre maintenant à l'aide du capteur développé dans le chapitre 2, le temps de mouillage ainsi que l'humidité dans les assemblages plats et les assemblages Y de laboratoires dans le test VDA et le test SAE.

La construction et le fonctionnement des capteurs électrochimiques sont décrits en détail dans la partie §2.3. Dans cette étude, nous rappelons qu'un panneau de plastique type PMMA (poly-methyl-meta-acrylate) à été utilisé à la place du verre. Il est en effet plus aisé de réaliser un filetage dans un matériau plastique. La dimension des panneaux est la même que pour l'assemblage plat en verre ou « glass flange » (cf. §2.1.3).



Fig. 54: Vue des capteurs fixés sur un assemblage de laboratoire

La figure 54 montre deux capteurs vissés sur une construction de laboratoire. L'utilisation d'un écrou serré sur la vis dans laquelle est scellé le capteur permet de régler exactement la


position du capteur à l'intérieur de l'espace confiné; la surface du capteur doit être exactement coplanaire avec celle du panneau en PMMA. Avec ce montage, le capteur est facilement démontable, on peut donc vérifier la surface du capteur. Dans les périodes ne comportant pas de mesures, le capteur est remplacé par une vis traditionnelle en PVC.

3.2.1 Influence de la géométrie du le zone d'accostage (flanges Y et plats)

Nous avons réalisé deux types d'assemblages de laboratoire, pour étudier dans un premier temps l'influence de la géométrie. A cette fin, le substrat utilisé est l'acier électrozingué ZE lequel est monté dans la construction plane et dans la construction en Y. Ces deux assemblages ont été testés avec deux types de tests, le test SAE et le test VDA. Nous rappelons ici que le test VDA a une durée de 10 semaines et le test SAE de 80 jours (environ 11 semaines et demie). La figure 55 illustre l'évolution du courant mesuré par le capteur à l'intérieur des deux différentes zones d'accostage. On peut facilement remarquer que la construction en Y collecte beaucoup plus d'eau que la construction plane. Il y a un effet d'entonnoir dans la construction en Y jusqu'à ce que les produits de corrosion colmatent la zone de recouvrement et retiennent ainsi l'humidité pendant les périodes de phases sèche.



Fig. 55: Courant I mesuré par le capteur pour deux constructions différentes dans les premières semaines du test VDA.

Sur cette figure, il existe une différence marquée entre les deux types d'assemblages. Dans le cas de la construction en Y, le courant est de deux ordres de grandeur plus élevé à la fin de la phase humide. Pour la construction plane l'entrée d'eau est très réduite ce qui donne un courant beaucoup plus faible. Cet état reste identique jusqu'à la cinquième ou sixième

semaine du test VDA. A la suite de cette période, la rouille rouge qui se forme progressivement envahit l'espace confiné et entraîne des changements importants. Les produits de corrosion sont volumineux et obstruent ainsi les deux types de constructions. L'entrée d'eau se trouve dans les deux cas entravée. En effet, sur la figure 56, une faible différence est enregistrée entre les deux constructions. On remarque tout d'abord que le courant diminue dans la phase humide ce qui vérifie bien que l'eau rencontre une certaine difficulté pour pénétrer dans la zone d'accostage. On constate ensuite que la diminution du signal dans la phase sèche est moins importante dans la construction de type Y.



Fig. 56: Courant I mesuré par le capteur pour deux constructions différentes dans les dernières semaines du test VDA.



Fig. 57: Courant I mesuré par le capteur au début du test SAE.



Des résultats similaires sont obtenus pour le test SAE: durant les premières semaines du test, la construction en Y est rapidement remplie d'eau, alors que l'assemblage plat évolue beaucoup moins vite. Ces résultats sont présentés sur la figure 57.

Dans le test SAE, la phase sèche est plus longue et les températures plus élevées (60° C). Le contenu d'eau dans l'air *r* est plus élevé ce qui, par conséquent, réduit l'effet d'assèchement de la zone confinée.

- Dans le test VDA, au cours de la phase sèche à 23° C et 50% RH, r = 8.7 g/kg.
- Dans le test SAE, au cours de la phase sèche à 60°C et 50% RH, r = 67.9 g/kg.

Le test SAE est donc plus « agressif », et les produits de corrosion se forment plus tôt. En effet, la zone de liaison est très rapidement bloquée par les produits de corrosion. La réponse du capteur est très similaire pour les deux constructions. Ce phénomène apparaît entre la troisième et la quatrième semaine du test et reste inchangé jusqu'à la fin du test. La figure 58 illustre ce phénomène.



Fig. 58: Courant I mesuré par le capteur à partir de la quatrième semaine du test SAE.

Sur la figure 59 est illustrée l'évolution du courant au cours de la phase de brouillard salin au début du VDA test. L'entrée de l'électrolyte dans la crevasse est très rapide. Le courant enregistré dans la construction en Y est beaucoup plus élevé et montre l'effet d'entonnoir de cette construction. Cependant, dans la phase humide, le courant diminue dans la construction de type Y et reste par contre constant dans la construction plane. Dans la phase humide, le courant est très similaire pour les deux types d'assemblage.





Fig. 59: Courant I mesuré par le capteur au cours de la phase saline au début du test VDA.

D'après la figure ci-dessus, la sensibilité à la corrosion est similaire pour les deux assemblages. La construction de type Y est totalement rincée dans la phase humide ce qui provoque la chute de la concentration en sel. Cet effet est inexistant dans le cas de la construction plane où l'entrée des condensats dans la zone d'accostage est difficile.

Les valeurs du courant dans le test SAE sont plus élevées que dans le test VDA pour les deux constructions. Le contenu d'eau dans l'air peut justifier cette différence et par conséquent expliquer l'agressivité supérieure du test SAE.

3.2.2 Influence de l'étanchéité inférieure sur la construction plane (flat sealed flange).

Ce joint est appliqué sur le bord inférieur du recouvrement pour réduire la pénétration de l'eau et de la solution saline à l'intérieur de la zone confinée, cf. §1.2.4-d. Pour cette expérience nous avons utilisé une construction plane avec de l'acier électrozingué ZE étanché au niveau de sa partie basse. La construction de cet assemblage est identique à celle présentée dans la partie §2.3.1-a. Ces constructions ont été testées avec le test SAE et le test VDA.

Nous avons remarqué que dans ce cas, l'eau de la phase humide ne peut pénétrer aussi facilement dans la zone de liaison. La lame d'air emprisonnée entre les deux panneaux entrave l'entrée de l'eau. Le processus de remplissage se trouve ainsi ralenti. Le mouillage complet de la zone de recouvrement apparaît seulement au cours de longues phases humides ou d'exposition au brouillard salin. En effet, dans le VDA test la phase de brouillard salin est de 24 heures, ce qui nous permet de différencier aisément une construction plane avec joint et sans joint. La figure 60 illustre bien cette différence. En effet, la présence du joint provoque



un retard au début de la phase d'exposition saline, puis une augmentation marquée du signal après 20h d'exposition de brouillard salin. Il est difficile d'observer ce phénomène dans le test SAE car la phase saline ne dure que 20 min.



Fig. 60: Courant I mesuré par le capteur au cours de la phase saline au début du test VDA.

Dans la construction plane étanchée, la solution saline qui pénètre dans la crevasse à chaque cycle ne peut être lessivée lors des phases humides successives. Par conséquent, la concentration d'ions chlorure augmente dans la zone de liaison au cours du VDA test.



Fig. 61: Courant I mesuré par le capteur au cours des phases humides et sèches à la fin du test VDA.



Ceci est illustré dans la figure 61, les valeurs du courant à l'intérieur de la construction avec joint sont d'un ordre de grandeur supérieur par rapport à la construction plane sans joint. Le processus d'assèchement de la construction avec joint au cours de la phase sèche est entravé pour les mêmes raisons que précédemment. L'eau emprisonnée dans la crevasse est retenue par les forces capillaires et par l'effet hygroscopique du sel. Le phénomène de séchage de la zone d'accostage est ralenti, l'eau peut uniquement sortir de la zone de recouvrement par la partie supérieure de l'espace confiné.

Dans le test SAE des résultats similaires sont obtenu, cf. Figure 62. L'entrée d'eau dans la construction avec joint est réduite pour les mêmes raisons que celles citées précédemment. La différence entre les deux constructions dans la phase saline n'est pas aussi marquée que dans le test VDA, la durée de cette phase étant trop courte (20 min). Néanmoins la construction sans joint présente un pic dû à l'entrée de solution plus concentrée. C'est la raison pour laquelle de nombreux laboratoires qui utilisent le test SAE plongent les échantillons dans la solution salée à la place du brouillard salin afin d'avoir un effet plus prononcé. Enfin, dans la phase sèche, il n'y a pas de différence marquée entre les deux assemblages, la température élevée du test provoque l'accélération de l'évaporation de l'eau dans la crevasse.



Fig. 62: Courant I mesuré par le capteur au cours des phases humides et sèches au début du test SAE.

Dans les dernières semaines du test, la réponse en courant du capteur, présentée sur la figure 63 montre une diminution initiale suivie d'une augmentation du signal au cours de la phase



« saline ». La diminution de la température et de l'humidité relative peut expliquer ce signal transitoire. Pendant la phase sèche, le courant décroît fortement, dans l'assemblage avec joint un certain délai plus long est mesuré dû à la difficulté d'évacuer l'humidité de la crevasse.



Fig. 63: Courant I mesuré par le capteur au cours des phases humides et sèches à la fin du test SAE.

3.2.3 Influence du substrat et des produits de corrosion.

La formation des produits de corrosion modifie les conditions d'humidité dans la zone d'accostage. Pour étudier ces variations ainsi que l'effet d'accumulation du sel sur la rétention de l'eau, nous avons construit des constructions planes, sans joint d'étanchéité avec différents substrats, acier, ZE et AC120. Nous allons présenter ici uniquement les résultats concernant le test SAE, lequel permet d'obtenir une meilleure différenciation des matériaux.



Fig. 64: Influence du substrat sur le courant I mesuré par le capteur au début du test SAE.

Au début du test, la réponse en courant sur la figure 64 est presque similaire pour les trois matériaux. Cependant l'assemblage avec l'acier nu reste humide plus longtemps durant la phase sèche. En effet les produits de corrosion du fer se forment dès le début du test.

A la fin du test SAE, la réponse en courant est dans ce cas totalement différente pour les trois matériaux, l'effet du substrat est dans ce cas très prononcé (cf. Fig. 65). La quantité d'eau retenue dans la zone confinée dépend de l'importance des produits de corrosion présents entre les deux panneaux. Plus le substrat est corrodé, plus la zone de recouvrement est obstruée. L'eau ne peut donc pas entrer facilement dans la crevasse. En conséquence, le l'assemblage construit avec l'acier présente une quantité d'eau minimale (faible courant) par contre le dispositif avec l'alliage d'aluminium a une entrée d'eau très importante (courant élevé).



Fig. 65: Influence du substrat sur le courant I mesuré par le capteur à la fin du test SAE.

Dans la phase sèche, l'évaporation et l'écoulement de l'eau dépendent de la quantité de produits de corrosion présents dans la crevasse. Plus le volume des produits de corrosion est important, plus le temps de séchage de l'espace confiné sera long.

3.2.4 Temps de mouillage

Certains auteurs [3, 4], ont utilisé un capteur d'humidité bimétallique pour détecter la présence d'un milieu éventuellement corrosif. Ils ont donc dans ce cas défini le temps de mouillage comme la période au cours de laquelle une surface métallique est recouverte d'un film d'électrolyte provoquant la corrosion du substrat. Dans d'autres travaux, les auteurs ont différencié le temps de mouillage calculé à 80% d'humidité et celui déterminé de façon expérimentale au cours de mesures dans des conditions extérieures définies [5]. Nous retenons, dans notre cas, un temps de mouillage empirique déterminé sur la base de la réponse en courant du capteur en fonction du temps. Ce temps de mouillage est mesuré dans la phase sèche. Il dépend donc de la température et de la durée de cette phase. Après la réalisation de mesures sur différents capteurs dans des conditions sèches et humides nous avons fixé les valeurs suivantes:

- $I \ge 800 \text{ pA}$: la zone d'accostage est mouillée (submergée),
- 800 pA > I \ge 100 pA: la zone est humide,
- I < 100 pA: la zone est sèche



Sur la base de ces données nous avons réalisé une évaluation du temps de mouillage pour différents assemblages dans le SAE test. Les résultats sont présentés figure 66.



Fig. 66: Temps de mouillage de différentes zones d'accostage au cours de la phase sèche du test SAE.

Dans la première semaine l'assemblage avec joint se traduit par un temps de mouillage le plus long; ce phénomène est vrai seulement au début du test, quand la zone de liaison n'est pas encore encombrée par les produits de corrosion. Cette construction par contre présente un temps de mouillage le plus court dans le milieu du test SAE. En effet, les produits de corrosion entravent l'entrée de l'eau ou de l'humidité dans cet espace confiné. La poche d'air enfermée dans la crevasse semble aussi réduire la pénétration de l'eau. Enfin, dans la dernière semaine du test, le temps de mouillage augmente à nouveau, ceci est dû à la rétention prolongée de l'eau par les produits de corrosion hygroscopiques. La diminution du signal au début du test suivie ensuite par une augmentation sont aussi observées pour les autres constructions. Lorsque les produits de corrosion apparaissent, l'entrée d'eau est réduite. A l'exception de la première semaine, la construction de type Y a les plus longues périodes d'humidité. L'entrée d'eau est dans ce cas augmentée par l'effet d'entonnoir de cet assemblage.



3.3 MESURES DE POTENTIEL DE CORROSION

Le micro capteur utilisé jusqu'à présent permet de déterminer l'humidité. Il est aussi possible en utilisant seulement l'électrode de platine comme pseudo référence de déterminer le potentiel de corrosion du métal dans la zone d'accostage. Dans ce cas l'assemblage lui même constitue l'électrode de travail. Cette mesure peut être réalisée uniquement lorsque un électrolyte est présent entre le capteur et le panneau à l'opposé.

Les connections avec le potentiostat sont les suivantes:

- Le panneau en métal est connecté à l'électrode de travail.
- L'électrode de platine du capteur est utilisée comme référence.
- L'électrode en acier inoxydable n'est pas connectée.

Le potentiel de corrosion ne donne aucune information sur la vitesse de corrosion. Par contre il, donne une information intéressante sur les domaines d'activité et de passivité d'un système de corrosion, en accord avec les diagrammes de Pourbaix. Le potentiel de corrosion du platine immergé dans un milieu inconnu n'est pas très bien défini par rapport au potentiel de l'électrode de calomel. Par contre, le processus principal responsable du potentiel sur le disque de platine est l'oxydation – réduction de l'oxygène dissous:

$$O_2 + 2 H_2 O \Leftrightarrow 4 OH^- E^0 = 0.40 V \text{ vs. NHE}$$
 (14)

Cette réaction est globale et la relation de dépendance avec le pH n'est pas calculée avec l'équation de Nernst. Pour l'électrode de platine immergée en milieu neutre, le potentiel de repos est près de 0 V vs. SCE. Cette valeur a été utilisée pour analyser nos valeurs expérimentales. Ces mesures ont été effectuées dans le SAE test, sur deux zones de liaison planes différentes, soit avec joint soit sans joint sur la partie inférieure.

Le potentiel de corrosion a été mesuré dans les différentes phases du test SAE, seules les valeurs obtenues dans la phase humide sont illustrées figure 67. L'acier nu présente le potentiel le plus positif. Ceci est en accord avec le potentiel de repos du fer (cf. §1.2). Le potentiel de repos est dans ce cas beaucoup plus positif que celui du fer dans une solution diluée d'ions chlorures (-0.6V vs. SCE). Ces valeurs semblent indiquer la présence de produits de corrosion qui se forment spontanément sur la surface du substrat avant le début du test. Le potentiel se déplace vers des valeurs plus positives au cours du test. Si on relie les résultats précédents avec les valeurs du pH dans la zone d'accostage (§3.1.3), et le diagramme de Pourbaix dans une solution chlorurée (Fig. 1b), on peut en déduire que la corrosion du fer



débutera avec la formation de $Fe(OH)^+$. Ensuite, la surface du fer est recouverte de Lepidocrocite et il y a formation d'un ion ferrique soluble $Fe(OH)_2^+$. Au cours de la transition des ions ferreux en ions ferriques, il y a formation de la magnétique (γ -Fe₃O₄). Lorsque les ions chlorures apportés par la phase de brouillard salin sont lessivés dans la phase humide suivante, la formation de Fe₂O₃ débute. L'espèce la plus stable de cet oxyde est l'hématite (α -Fe₃O₄), mais dans nos conditions expérimentales la réaction se limite à la formation de goethite (γ -Fe₂O₃). Le diagramme de Pourbaix présente uniquement les espèces qui sont stables sur le plan thermodynamique, les espèces intermédiaires observées dans le §3.1.2-a ne peuvent être vérifiées par ces résultats.



Fig. 67: Évolution du potentiel de corrosion dans une zone d'accostage avec joint PVC au cours du test SAE.

Dans le cas de l'alliage d'aluminium AC120, le potentiel est au contraire très négatif. En effet la surface est cependant recouverte d'une fine couche d' Al_2O_3 . Le potentiel à la fin du test (plateau) est très proche de celui de l'alliage d'aluminium exposé dans une solution d'ions chlorures.

La zone d'accostage construite avec des tôles type ZE indique un potentiel très négatif au début du test, en accord avec le potentiel de corrosion du zinc. Après un temps d'exposition prolongé, le potentiel se déplace vers des valeurs plus positives, cette évolution indique la perte de la protection cathodique du fer par la couche de zinc. Après la sixième semaine, le potentiel est semblable à celui observé pour l'acier seul. Cette observation est en accord avec



les résultats présentés figure 48 où la dissolution de la moitié du zinc a lieu dans la même période. Dans le cas de ZEOC, le potentiel entre la deuxième et la cinquième semaine est très anodique. La surface de l'électrode est recouverte de zinc et de simonkolleite, aucune rouille rouge n'est visible. Ce potentiel très positif est dû à la protection par la couche organique contenant du zinc en poudre.

Sur la figure 69 sont illustrés les résultats obtenus par la même méthode de mesure mais dans ce cas dans un assemblage plat sans joint d'étanchéité. Une évolution similaire est observée, les valeurs de potentiel sont seulement plus négatives. D'après le diagramme d'Evans, cette variation de potentiel est due à la réduction du processus cathodique et à l'augmentation du processus anodique. En effet, la diminution de la concentration en oxygène ou l'augmentation du processus anodique peuvent touts deux être à l'origine de la variation du potentiel. Les capteurs ont été placés dans ce cas au niveau de la partie la plus basse de la zone de recouvrement pour s'assurer qu'ils restent en contact le plus longtemps possible avec l'électrolyte, comme le montre la figure 68. La position exacte du capteur sur l'assemblage est marquée par un point bleu; la répartition de l'interface air – eau est marquée par une ligne bleue.

L'acier non traité montre comme précédemment le potentiel le plus élevé, lequel évolue très rapidement vers des valeurs plus positives dans les trois premières semaines. Le processus de corrosion semble être accéléré dans ce type de construction sans joint. La corrosion se développe particulièrement dans la partie basse de la crevasse au début du test.

Dans le cas de l'alliage d'aluminium AC120, les courbes sont similaires pour les deux assemblages, le potentiel est aussi dans ce cas très négatif.

Pour la zone d'accostage construite avec ZE, au début du test le potentiel est le plus élevé, la rouille blanche se forme plus rapidement dans un assemblage « non étanché ».

Enfin, pour ZEOC, le potentiel augmente seulement entre la quatrième et la huitième semaine, ceci grâce à la présence de la couche organique.

Dans un assemblage sans joint, l'épaisseur de la lame mince d'électrolyte est faible. La quantité d'oxygène apportée est donc plus élevée. Ceci peut induire un déplacement du potentiel vers des valeurs plus positives, ce qui est contraire aux observations expérimentales. Cette différence de potentiel peut aussi expliquer un processus anodique plus rapide. L'électrolyte étant lessivé à chaque phase humide, il n'y a pas de phénomène d'accumulation



à l'intérieur de la zone confinée. Le pH de la solution est ainsi moins élevé (cf. §3.1.3) et par conséquent le métal ou substrat devient plus actif.



Fig. 68: Répartition de l'interface air eau dans un assemblage sans joint PVC.



Fig. 69: Évolution du potentiel de corrosion dans une zone d'accostage sans joint PVC au cours du test SAE.

3.4 DISCUSSION ET CONCLUSION

Dans ce chapitre, quelques méthodes ont été utilisées pour étudier la cinétique de la corrosion à l'intérieur des zones d'accostage au cours des tests VDA et SAE. Il est intéressant de remarquer que les résultats collectés par ces différentes méthodes sont très cohérents malgré la complexité du processus de corrosion. Dans le cas de l'acier, sur la figure 49, on observe



une vitesse de corrosion élevée, avec perte de masse et perforation. Les analyses XRD montrent une quantité importante de produits de corrosion stables tel que goethite et akaganéite (figure 50). Le pH est déplacé vers des valeurs alcalines et le capteur d'humidité indique de longues périodes au cours desquelles l'assemblage reste humide particulièrement au début du test (figure 58). Les produits de corrosion se forment très rapidement et deviennent très rapidement volumineux. Après une certaine période dans le test, l'entrée de l'électrolyte dans la zone confinée se trouve ainsi réduite (figure 59). Ces résultats sont vérifiés avec la mesure du potentiel de corrosion. On a dans ce cas un potentiel très positif lequel confirme la formation d'une couche d'oxyde très tôt dans le test.

Ces remarques sont aussi valides pour le matériau ZEOC, mais dans ce dernier cas, l'évolution est différente. En effet, la protection de la couche organique et la formation de la simonkolleite au début du test sont observées par les différentes méthodes. Sur la figure 49, le matériau ZEOC se révèle le plus résistant à la corrosion. L'analyse XRD (figure 50) montre une quantité importante de simonkolleite, laquelle est très stable et protège la couche de zinc sous jacente. Cet effet est aussi vérifié par les courbes de potentiel de corrosion (figures 67 et 68). Le potentiel est très anodique entre la deuxième et la cinquième semaine du test, ceci est dû à la propriété barrière de la couche organique et de la simonkolleite.

Dans le cas d'un assemblage avec le matériau ZE, on trouve la même corrélation entre les différentes méthodes. En effet, ce matériau révèle, sur la figure 44, une perte de la protection galvanique après 65 jours de test. Dans le cas de l'analyse XRD, la détection des produits de corrosion du fer a lieu seulement après 60 jours. Les valeurs des potentiels de corrosion (figure 67) se déplacent vers des valeurs plus positives, ce qui indique la perte de la protection cathodique du fer par la couche de zinc. Enfin, les courants mesurés par le capteur traduisent un temps de mouillage plus court dans les premières semaines du test. A la fin du test, la quantité d'eau qui entre dans la zone d'accostage est située entre celles de l'acier et de l'alliage d'aluminium AC120 (figure 65).

Nous avons observé lors des différentes mesures réalisées dans ce chapitre que le capteur fonctionne bien pour les deux tests de corrosion utilisés. Le capteur scellé à l'intérieur de la vis présente un avantage ; le même capteur peut-être utilisé successivement dans les deux tests. Ainsi les incertitudes de la mesure dues à des dispersions de construction du capteur sont éliminées et une comparaison quantitative des résultats est alors plus aisée.

Finalement, la corrosion de la zone de liaison dépend des paramètres suivants:



- La géométrie de l'assemblage, influence la corrosion uniquement dans les deux premières semaines du test, lorsqu'aucun produit de corrosion n'occupe la zone confinée.
- L'effet d'entonnoir de la construction de type Y permet à la solution d'entrer plus facilement dans la zone de liaison au cours de la phase de brouillard salin. Le lessivage de la crevasse est aussi facilité dans la phase humide. Cependant, la corrosion dans la zone de recouvrement n'est pas accélérée. Un assemblage plan, plus facile à construire présente le même phénomène de corrosion.
- Le joint d'étanchéité appliqué à la base de l'assemblage réduit l'entrée d'eau et de solution salée, mais par contre il retient le sel à l'intérieur de la crevasse dans la phase sèche et la phase humide. Dans un assemblage plan sans joint, une quantité plus importante de solution peut entrer dans la zone confinée mais dans ce cas les ions chlorures sont lessivés à chaque phase humide. L'effet du joint à la base de l'assemblage est efficace uniquement dans les premières semaines du test lorsque la zone confinée est libre de produits de corrosion. Le temps de mouillage de ce type d'assemblage décroît au cours du test et par conséquent l'entrée de sel dans cette zone.
- Le traitement de surface de l'acier est un paramètre important pour la corrosion de la zone d'accostage. Les produits de corrosion à l'intérieur de la zone confinée entravent à la fois l'entrée de solution dans l'assemblage et l'évacuation de l'humidité de la crevasse. Pour cela, plus lente est la formation de la corrosion du substrat, plus court sera le temps de mouillage dans la zone d'accostage et par conséquent le processus de corrosion ralenti d'autant.
- A l'inverse, plus un substrat se corrode, plus le temps de mouillage est long et par conséquent le processus de corrosion accélère d'autant. C'est le cas de l'acier nu figure 64.

L'assemblage de laboratoire représente le cas le plus sévère de corrosion. En réalité, ce faciès avancé de corrosion arrive rarement sur une carrosserie. Pour cela nous réalisons dans le prochain chapitre des mesures sur des zones de liaison automobiles réelles.

3.5 REFERENCES DU CHAPITRE 3:

[1] J-E. Hiller: Phasenumwandlungen im Rost, werkstoffe und korrosion, 11, 943, (1966)

- [2] F. Zhu, D. Persson and D. Thierry: Formation of corrosion Products on open and confined Metal Surfaces Exposed to periodic Wet/Dry Conditions for Zinc and Electro galvanized Steel, *Corrosion NACE*, 57 (7), 582-590, (2001)
- [3] F. Mansfeld: Monitoring of atmospheric Corrosion Phenomena with Electrochemical Sensors *Journal of the Electrochemical Society*, 135 (6), 1354-1358, (1988)
- [4] F.H. Haynie, D.C. Stiles: Evaluation of an atmospheric Corrosion Rate Monitor as Timeof-Wetness meter, *Environmental effects*, Material Performance, 48, (1992)
- [5] Corrosion of metals and alloys-Corrosivity of atmospheres-classification, *International Standard, ISO9223*, first edition (1992-02-05).

CHAPITRE 4: LA CORROSION DE LA CARROSSERIE

4.1 Application du capteur d'humidite sur des pieces de carrosserie automobile

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié la corrosion des assemblages de laboratoire soit l'assemblage plan avec et sans joint et l'assemblage de type Y. On a démontré que le micro capteur créé pour étudier ces constructions permet d'estimer la durée des périodes sèches et humides à l'intérieur de la zone confinée. L'assemblage de type Y, à cause de son effet d'entonnoir provoque une légère accélération de la corrosion. Nous avons aussi démontré l'importance des produits de corrosion lesquels remplissent progressivement la crevasse.

Nous allons donc dans ce nouveau chapitre examiner l'impact de ces tests de laboratoire sur la corrosion de la carrosserie; à savoir sur les zones assemblés ou accostage. Dans ce but, nous avons installé des capteurs au niveau des ces éléments de carrosserie. Tout d'abord les expériences ont été conduites dans des tests de laboratoire sur des assemblages de la partie inférieure d'une porte. Les portes utilisées sont respectivement issues de deux modèles différents soit classe E et classe S de Mercedes-Benz. Dans un deuxième temps nous allons examiner le comportement de carrosseries complètes, avec le test MEKO lequel inclue des phases de conduite. Pour finir, nous allons examiner la corrosion de la carrosserie dans une des zones considérées comme les plus agressives pour la corrosion des véhicules. Ces mesures confirment l'insuffisance des diagnostics traditionnels utilisés pour examiner une carrosserie.

Nous avons choisi d'utiliser des portes car elles sont facilement démontables, leur dimension permet de les installer aisément à l'intérieur de chambres de corrosion. De plus, la partie inférieure des portes est connue pour être très sensible à la corrosion.

Pour effectuer nos essais, la géométrie du capteur a dû être modifiée. La canule en acier inoxydable est coudée de telle sorte que le capteur ait une forme en L et le capteur n'est plus dans ce cas inséré dans une vis. Avec cette configuration, l'installation dans des zones étroites ou dans des assemblages réels est facilitée. La tête du capteur est introduite dans la zone d'accostage par l'intermédiaire d'un micro trou. Sa fixation est réalisée à l'aide d'une colle bicomposant sur la partie extérieure. La canule en acier inoxidable ainsi que la zone collée sont recouvertes d'une couche épaisse de vernis. La figure 70 illustre un capteur fixé sur la zone d'accostage latérale d'une porte de classe A.





Fig. 70: Vue d'un capteur en L

A l'exception de cette modification, nous utilisons les mêmes conditions expérimentales appliquées sur les constructions de laboratoire présenté plus haut.

Deux types de portes sont examinés:

- porte de classe E type W211. Cette zone d'accostage avec un ourlet de tôle est construite par pliage de tôles électrozinguées ; il est protégé par un joint PVC.
- porte de classe S type W220. C'est un assemblage plat soudé par point ; il présente un pli à 95°. Cette zone de liaison est construite avec des tôles électrozingués. Elle est protégée des infiltrations par une baguette en aluminium et caoutchouc.

4.1.1 Cas d'une porte de classe E dans le test VDA

La porte est donc placée dans la chambre du test VDA. Les capteurs sont installés en bas de la porte à l'intérieur de la zone d'accostage où le risque de corrosion est le plus élevé. Sept capteurs ont été utilisés pour cette étude, leurs positions sur la porte sont illustrées figure 71. Cinq capteurs sont placés à l'intérieur de l'affaissement de tôle et deux autres dans l'assemblage plat éloigné du bas de la portière. Cette zone de liaison avec rebord ou ourlet à une longueur de 100 cm, et chaque capteur est placé tous les 25 cm pour augmenter la probabilité de détecter un problème de corrosion. La tête du capteur est introduite dans l'espace confiné par un trou de 1 mm pratiqué dans la tôle.





Fig. 71: Position des capteurs sur la porte de classe E.

Les résultats obtenus sur cette porte sont très éloignés de ceux obtenus avec les assemblages de laboratoire. Chaque capteur offre une évolution différente, la détection de la présence d'eau est décalée dans le temps pour chaque capteur. Cette zone d'accostage est protégée de chaque coté, il est en principe étanche. Nous allons donc présenter les résultats différemment :

- tout d'abord, le temps à partir duquel le capteur détecte la présence d'eau ou de solution salée dans la zone mesurée.
- ensuite, nous présenterons l'évolution du courant au cours du test pour chaque capteur.

Par cette méthode, l'évolution réelle des conditions de corrosion à l'intérieur de l'assemblage au cours des phases humides et sèches du test VDA est donnée.

Sur la figure 72 est illustrée la détection de la présence d'eau dans les différentes positions qui sont mesurées au cours des phases humides du test VDA. Dans la zone d'accostage avec ourlet (capteurs 1 à 5), deux capteurs confirment la présence d'eau après une semaine soit 40% des capteurs. A cet endroit le collage de la jonction entre les tôles présente une défaillance à travers laquelle l'eau ou la solution salée peut pénétrer. Seul un capteur placé



dans la liaison avec ourlet reste sec après 15 semaines dans le test VDA. L'assemblage plan situé à l'écart du bas de la porte reste étanche plus de 10 semaines d'essai.

Cette information nous donne:

- une idée sur la qualité de la construction de la porte.
- de plus, le courant mesuré par le capteur permet de caractériser l'effet de vieillissement de l'assemblage au cours du test. D'abord par l'augmentation du nombre de positions qui deviennent humides et enfin par la variation du courant enregistrée avec chaque capteur.



Fig. 72: Détection de la présence d'eau dans la zone d'accostage au cours du test VDA.

Au cours du processus de vieillissement de la porte dans le test de corrosion, de plus en plus d'électrolyte ou de solution saline peut pénétrer et ainsi rester dans la zone endommagée. C'est pour cela que la réponse en courant dans la phase humide de chaque capteur à été enregistrée au cours du test. Les résultats sont présentés sur la figure 73.

Plus le courant relevé est faible, plus la quantité d'eau dans l'assemblage est faible. Dans ce cas la protection est alors efficace. Par contre, plus l'électrolyte est détecté dans la zone d'accostage; plus élevé sera le courant enregistré dans cette position au cours du test. Cependant, l'infiltration d'électrolyte est plus marquée entre la dixième et la douzième semaine du test : une augmentation significative est alors observée pour 85% des capteurs.



Un comportement très similaire est observé au cours de la phase sèche comme on peut le voir lorsque l'on compare les figures 73 et 74.



Fig. 73: Évolution du courant de chaque capteur I dans la phase humide au cours du test VDA.

Les endroits qui sont soumis à une corrosion sévère (fort courant) au cours de la phase humide présentent aussi un courant élevé au cours de la phase sèche. L'électrolyte une fois emprisonné dans la zone confinée est très difficilement évacué au cours de la phase sèche.



Fig. 74: Évolution du courant de chaque capteur I dans la phase sèche au cours du test VDA.

Nous allons maintenant chercher à relier les conditions imposées par le test VDA et les conditions d'humidité interne de la zone d'accostage. La figure 75 montre l'évolution du courant *I* lors du passage de la phase sèche à la phase humide après 3 semaines dans le test VDA. Comme on peut le voir sur la figure 71, le capteur numéro 4 est positionné dans une zone confinée, là où l'apparition de l'humidité est la plus tardive. Cette zone présente seulement un échange d'humidité avec l'extérieur. Par contre dans d'autres cas, lorsque l'eau est entrée dans l'assemblage, la variation de courant est similaire pour la plupart des zones de liaison, la diminution du courant dans la phase sèche est très lente. Ce phénomène apparaît dans les premières semaines du test.



Fig. 75: Evolution du courant I mesuré par le capteur dans une zone d'accostage de portière dans la 3^{ième} semaine du test VDA.

Toutefois, après une certaine durée dans le test VDA, la quantité de produits de corrosion accumulée dans l'assemblage augmente, les valeurs du courant s'accroissent aussi.



Fig. 76: Evolution du courant I mesuré par le capteur dans une zone d'accostage de portière après la 10^{ième} semaine du test VDA.



En effet, l'entrée d'eau est réduite et le temps de mouillage devient ainsi plus court comme l'illustrent les valeurs de la figure 76 enregistrées à la fin du test VDA (10 semaines).

Ce phénomène est la deuxième étape du processus de corrosion de l'assemblage, l'échange d'humidité entre la zone extérieure et la zone intérieure de la zone confinée est modifié.

A la fin, lorsque les produits de corrosion envahissent totalement l'assemblage, le processus d'assèchement se trouve modifié, Le courant du capteur est réduit dans la phase humide et dans la phase sèche. Cette situation correspond à la phase finale du processus, elle est illustrée sur la figure 77.



Fig. 77: Evolution du courant I mesuré par le capteur dans une zone d'accostage de portière dans la 20^{ième} semaine du test VDA.

Dans le cas du capteur 4, aucun électrolyte n'est détecté jusqu'à la douzième semaine, Le courant *I* mesuré par le capteur réagit avec le contenu de vapeur d'eau dans l'air lequel dépend des différentes phases du test de corrosion. La diffusion de la vapeur d'eau à travers le joint PVC semble influencer la variation du courant *I* comme le suggère la figure 78.

Nous avons tracé une courbe reliant le courant au contenu d'eau r, similaire aux figures 37 et 38, ici appliquée aux conditions de la phase humide du test VDA. Le contenu de vapeur d'eau dans l'air dans la phase humide est de :

$$r = 47.8 \text{ g d'eau} / \text{kg d'air sec}$$
(15)

A l'intérieur de la zone d'accostage, la valeur du contenu d'eau peut être calculée avec la relation empirique entre le courant mesuré I et le contenu d'eau r en accord avec le diagramme 78a.

$$r = 1.\ 10^{-11} I \tag{16}$$

Les figures 78b et 78c montrent la variation de l'humidité d'une jonction étanche au cours de la troisième et dixième semaine du test VDA. Les valeurs de r sont de 31g/kg d'air sec après trois semaines et augmentent jusqu'a 45.5 g/kg d'air sec après 10 semaines. Ces courbes illustrent le phénomène de vieillissement du joint PVC. Au delà de la dixième semaine, la zone de liaison n'est plus étanche et le courant *I* indique que l'assemblage est mouillé à partir de la quinzième semaine du test.



Fig. 78: évolution de l'humidité dans un assemblage étanche: (a) courbe de calibration entre le courant I et le contenu d'eau r (b) variations du courant I (c) variations du contenu d'eau r au cours des phases humides et sèches à différentes étapes du test VDA.

4.1.2 Cas d'une porte de classe E dans le test SAE

La même expérience a été réalisée avec une porte de classe E dans le test SAE. Les capteurs ont été posés au niveau de la partie basse de la porte où le risque de corrosion est le plus



élevé. On a pour ce test utilisé seulement cinq capteurs, quatre placés dans le Hem flange du bas de porte (rouge) et un autre placé dans un flange plat éloigné du bas de la porte pour éviter dans ce dernier cas, tout contact avec l'eau qui stagne en bas de la porte (vert). La position des capteurs est donnée précisément sur la figure 79.



Fig. 79: Position des capteurs sur la zone d'accostage de la portière.





Fig. 80: Détection de l'eau à l'intérieur de l'assemblage au cours du test SAE.

Les résultats obtenus au cours du test SAE sont très différents de ceux obtenus avec le test VDA. Les valeurs du courant mesurées *I* à l'intérieur de la zone d'accostage sont beaucoup plus faibles, la présence d'eau dans l'assemblage n'est pas détectée jusqu'à la fin du test et cela, pour l'ensemble des capteurs (voir figure 80). Le courant *I* est de l'ordre de quelques nA, il est seulement contrôlé par les variations du contenu d'eau dans l'air de l'environnent.

Les figures 81 et 82 présentent la variation du courant *I* au cours du test SAE pour l'ensemble des capteurs dans les phases humides et sèches. Aucune augmentation significative n'est observée pour tous les capteurs. Seul le capteur numéro 5 présente des valeurs plus élevées dans les phases sèches et humides; ce capteur est placé dans une zone de liaison protégée seulement avec un revêtement type peinture.



Fig. 81: Évolution du courant I mesuré par le capteur dans les phases humides au cours du test SAE.



Fig. 82: Évolution du courant I mesuré par le capteur dans les phases sèches au cours du test SAE.

La variation du courant mesuré par le capteur entre deux phases humides et sèches consécutives est totalement différente. La variation du courant est inversée. En effet le courant



augmente dans la phase sèche et diminue dans la phase humide. Ceci est illustré sur la figure 83.



Fig. 83: Évolution du courant du capteur I mesuré par le capteur dans deux constructions différentes au cours du test SAE.

La zone d'accostage avec ourlet de tôle ne présente aucune variation du courant au cours du test. Le test SAE ne permet pas d'observer le processus de vieillissement de ce type d'assemblage. Au contraire, une zone de liaison plane montre des valeurs de courant plus élevées à la fin du test SAE. Le revêtement semble être endommagé, et la diffusion de l'humidité au cours de la phase sèche est plus aisée. Le contenu de vapeur d'eau dans l'air r dans la zone confinée au cours du test SAE a été évalué dans la figure 84. La variation de r varie de 8 à 15 g/kg dans un assemblage avec ourlet de tôle et joint PVC et de 30 à 55 g/kg dans assemblage plan sans joint PVC.



Fig. 84: Contenu d'eau r dans deux constructions différentes au cours des phases du test SAE.

Pour conclure, dans le test SAE, la phase sèche est conduite à 50% RH et 60°C ; dans ce cas la valeur de r est de 67,9g/kg. En effet, le séchage de l'assemblage se trouve ainsi limité dans ce test. Ceci est vraisemblablement dû à l'effet hygroscopique du chlorure de calcium (exposition journalière). Cependant un léger effet de la température sur le signal I est observé dans la phase sèche. Dans le test VDA, la phase sèche a le même taux d'humidité relative que le test SAE mais la température est de 23°C. Dans ce cas, la valeur de r est seulement de 8.7 g/kg et la diffusion de l'humidité de la zone confinée vers l'environnement est possible. Ce phénomène observé dans les assemblages réels avec le test SAE est inexistant sur les constructions planes de laboratoire. La présence du joint PVC ainsi que de l'adhésif dans la zone d'accostage modifie totalement le processus d'entrée d'eau dans la crevasse. Le test SAE semble présenter des conditions plus réalistes pour la corrosion de pièces de carrosserie :

- d'abord les zones d'accostage protégées avec un joint PVC sont plus sensibles aux valeurs élevées du contenu d'eau dans la phase humide et la phase sèche.
- ensuite, les zones de liaison qui ne sont pas étanches corrodent fortement à cause d'un apport journalier de sel.



4.1.3 Cas d'une porte de Classe S dans le VDA test

Nous avons examiné dans ce travail les portes de Classe S pour les raisons suivantes. Ce modèle est construit depuis huit ans. Dans certaines zones géographiques des problèmes de corrosion ont été rencontrés au niveau de la partie basse des portes. Le concept de construction a été testé à l'époque dans le test VDA. Il est intéressant de savoir si le capteur d'humidité construit dans ce travail nous donnera une information supplémentaire sur la corrosion de ce type d'assemblage dans le test VDA. Il est important de rappeler ici que la construction de l'assemblage de porte de Classe S est totalement différente de celle des portes de classe E:

- les deux panneaux sont assemblés ensemble par soudure par point.
- cet assemblage présente deux ouvertures sur l'extérieur.
- la partie supérieure communique avec la zone interne de la porte.
- la partie basse de l'assemblage est protégée par une baguette réalisée en composite aluminium-caoutchouc afin de réduire le risque de corrosion.

Six capteurs ont été implantés sur l'assemblage au niveau des zones critiques suivantes illustrées sur la figure 85.

Cette construction peut être séparée en quatre zones confinées différentes :

- capteur 1: entre le panneau interne de la porte et la baguette, c'est la partie haute de l'assemblage,
- capteur 2: entre le panneau extérieur et la baguette, partie basse de la construction,
- capteur 3: dans la crevasse coincée entre les deux tôles de la porte, fermée en haut par la partie adhésive et en bas par un mastic de type butyle.
- capteur 4: entre les deux tôles, à l'intérieur du mastic adhésif,
- capteur 5: identique au capteur 3 mais dans ce cas sans présence de baguette,
- capteur 6: identique au capteur 4, à l'intérieur de l'adhésif mais aussi sans baguette.

L'évolution de l'humidité à l'intérieur de la zone d'accostage est totalement différente par rapport à la porte de classe E. Cette construction n'est pas scellée comme une zone d'accostage avec ourlet de tôle.





Fig. 85: Position des capteurs sur le bas de porte de Classe S.



Fig. 86: Évolution du courant I mesuré par le capteur dans le différentes zones de l'assemblage protégé avec une baguette.



Au début du test, dans les zones 1, 2 et 3 seule l'humidité est détectée, alors que la zone 4 est mouillée dès la première semaine du test. Cependant l'eau qui a été détectée dans cette zone ne provient pas de la partie basse de l'assemblage. La pénétration de l'eau dans cette zone provient principalement de l'eau de condensation à l'intérieur de la porte. Cette eau s'infiltre à travers la zone de liaison des deux tôles. La zone 4 est donc la zone la plus sensible à la corrosion dès le début du test.

Dans la zone 2, le courant du capteur décroît lentement au cours de la phase sèche, le film d'eau est mince et l'entrée d'oxygène réduite. Une aération différentielle peut se produire. La zone 2 devient anodique et la partie extérieure cathodique. La vitesse de corrosion dans la zone 2 est donc élevée. Tant que le bord de tôle est protégé par le revêtement peinture le processus de corrosion est ralenti. En revanche, en cas de défaillance du revêtement la corrosion s'accélère favorisant la délamination de la peinture. Cette délamination cathodique est lente car située à l'intérieur de la zone 2. Lorsque le front de délamination atteint la partie externe de la zone confinée, le processus de délamination devient plus important dû à un apport facilité d'oxygène à travers le revêtement.

A la fin du test de corrosion, les zones 1, 2 et 4 sont remplies d'eau au cours de la phase humide.

La zone 4 entre les deux tôles reste en permanence mouillée dans toutes les phases. La zone 1 présente un temps de mouillage très long. Par contre la zone 2 présente un temps de mouillage réduit, cette zone est encombrée par les produits de corrosion lesquels rendent l'entrée d'eau moins aisée.

Ces résultats montrent que l'utilisation d'une baguette fixée sur la porte augmente sérieusement le temps de mouillage de zones confinées et par conséquent le risque de corrosion au sein de la crevasse. Cette analyse correspond en effet aux constats basés sur des véhicules en utilisation réelle.

Sur la figure 87 sont présentés les résultats obtenus sur le même assemblage, mais dans ce cas sans baguette de protection.





Fig. 87: Évolution du courant I mesuré par le capteur dans les différentes zones de l'assemblage sans baguette de protection.

Dans cette configuration, les deux zones suivent seulement les variations d'humidité du test VDA particulièrement au début du test. Les deux zones 5 et 6 sont mouillées à la fin de la phase humide mais elles sèchent très rapidement. En effet, le courant *I* du capteur dans les deux positions est faible. Avec ce type de géométrie, aucune aération différentielle n'est observée dans la zone 5; l'espace entre les deux tôles est suffisamment large pour assurer un échange libre de l'humidité entre la partie interne de la zone d'accostage et l'extérieur.

Lorsque l'on réalise la comparaison des résultats présentés sur les deux figures 86 et 87; la construction de l'assemblage avec une baguette de protection est particulièrement critique dès le début du test VDA. Cette construction de type multi zones confinée induit des temps de mouillage beaucoup plus longs, une accumulation de sel dans les différentes zones de l'assemblage et dans le pire des cas, la zone interne de la construction reste en permanence mouillée. L'utilisation d'un élément externe (baguette avec ou sans masse de butyle) pour protéger la zone d'accostage contre la corrosion n'est pas très adaptée. En effet l'étanchéité d'une telle construction est incertaine.

L'analyse à l'aide du capteur d'humidité a permis de démontrer que l'utilisation d'une baguette de protection accroît le processus de corrosion dans la zone d'accostage et ceci dès le début du test. Jusqu'à présent le diagnostic de la corrosion est réalisé uniquement de façon visuelle. Les points de corrosion sont donc recensés à la fin du test VDA. Cette méthode ne permet pas de juger, de façon satisfaisante la qualité de protection contre la corrosion de la zone de liaison. A l'aide de cet exemple, il est clairement démontré que l'utilisation des



capteurs d'humidité est primordiale pour estimer la qualité de construction d'un assemblage et ceci dès la première semaine du test.

4.2 CONCLUSION

Les mesures réalisées sur des tests de laboratoire appliqués sur les trois portes prélevées sur des carrosseries donnent des évolutions complètement différentes. L'utilisation de capteurs d'humidité permet d'évaluer la corrosivité locale d'un espace confiné. Ce qui avait été jusqu'à présent impossible avec les méthodes traditionnelles. Nous avons montré que l'humidité et l'eau peuvent pénétrer à l'intérieur de l'assemblage et restent emprisonnées au cours de la phase sèche du test de corrosion dans le cas le plus défavorable. Les tests de corrosion utilisés en laboratoire accélèrent fortement l'entrée d'eau et d'humidité dans la zone de liaison par rapport à une utilisation normale du véhicule. Et surtout la détection de défauts de construction est quasi immédiate avec le capteur d'humidité. Les résultats obtenus permettent d'avoir une nouvelle idée sur les problèmes de corrosion (cas le plus défavorable) dans le test VDA où l'on a de longues phases sèches présentent des températures modérées et enfin avec le test SAE ou dans ce cas les phases sèches présentent des températures élevées.

Le test VDA permet de simuler la corrosion des climats européens et nord américains où le salage des routes est fréquemment utilisé en hiver. Dans ce cas le l'assemblage avec ourlet et joint PVC est une construction efficace contre la corrosion. Cependant, si une infiltration d'eau et/ou de sel a lieu dans la zone d'accostage, elle peut provoquer d'importants dégâts. La qualité de construction de tout assemblage de tôles doit être strictement contrôlée. Particulièrement l'application d'un l'adhésif dans la zone confinée et d'un joint PVC à l'entrée de celle ci doit être contrôlée systématiquement (épaisseur et largeur).

Dans le test SAE ou "climat chaud", la protection de l'assemblage dépend dans ce cas de l'épaisseur du joint PVC. Dans ces conditions, la pénétration de l'humidité est contrôlée par le processus de diffusion. Le courant mesuré par le capteur étant très faible, les variations relevées dans la phase sèche sont dans ce cas légèrement dépendantes de la température.

La construction d'assemblages plats adoptée pour les portes de classe S (220) est critique dans les deux climats, « modéré » et « chaud humide ». L'utilisation d'une baguette externe pour protéger le la zone d'accostage est une solution inadéquate. L'étanchéité de la baguette ne peut pas être assurée et par conséquent la garantie « mobilo life » de 30 ans contre la perforation est remise en cause.


CHAPITRE 5: UTILISATION DU CAPTEUR D'HUMIDITE POUR L'ETUDE GLOBALE DES FLANGES D'UNE CARROSSERIE

Les tests de corrosion présentés dans le chapitre précédent ont été appliqués sur des portes provenant de différentes carrosseries. Pour obtenir une estimation de la protection contre la corrosion de l'ensemble de la carrosserie nous réalisons dans cette partie des mesures sur l'ensemble du véhicule y compris au cours des périodes de conduite du véhicule.

5.1 DESCRIPTION DU SYSTEME DE MESURE

Pour cette étude, il a été nécessaire de faire une préparation particulière pour adapter le capteur à des applications sur le terrain. La sonde doit être installée dans ce cas à bord des véhicules pour réaliser les mesures au cours du test d'endurance. Le dispositif d'enregistrement des mesures est placé dans le coffre de la voiture. Nous avons rencontré différentes contraintes au cours du test MEKO:

- l'appareillage complémentaire au capteur doit être embarqué sur le véhicule.
- le potentiostat et l'ordinateur doivent êtres protégé des hautes températures et du taux d'humidité élevé des chambres de corrosion. Nous avons donc adapté un système de ventilation les protéger de tout risque de surchauffe dans les phases où la température est élevée.
- pour pallier aux problèmes de vibrations lors des phases de conduite, on a construit un cadre en alliage d'aluminium dans lequel l'ordinateur et le potentiostat sont fixés. L'ensemble est accroché solidement aux longerons du véhicule.
- l'alimentation en courant est réalisée par un convertisseur dc/ac (12V continu vers 220V alternatif) avec une puissance de 1000W.
- une batterie additionnelle de 700 Ah a été montée dans le coffre pour assurer un apport suffisant en courant au cours du transfert du véhicule de la chambre de brouillard salin vers la chambre climatique.

Sur la figure 88 est illustré le dispositif expérimental monté dans le véhicule.





Système de ventillation pour protéger le potentiostat d'une éventuelle surchauffe

Fig. 88: Vues du système de mesure monté dans le véhicule.

5.2 DESCRPITION DU VEHICULE ETUDIE

Le véhicule est un prototype de la nouvelle classe S (type V221), la carrosserie est constituée de tôles électrozinguées avec protection organique (ZEOC). Les portes, capot, ailes avant et porte de coffre sont fabriquées à partir de tôles en alliage d'aluminium type AC170. Les différentes positions des composants sont illustrées sur la figure 89. Les zones d'accostage de portes ne sont pas étanchées par des joints PVC. Par contre la zone de liaison au niveau du pilier A est protégée par un épais joint de PVC.



Fig. 89: Substrates of the S class V 221

5.3 MESURE DANS LE TEST D'ENDURANCE MEKO

Pour ce test d'endurance, les capteurs d'humidité sont fixés sur les interstices de la carrosserie avec la même méthode appliquée sur les zones de liaison de porte dans le chapitre 4. Des câbles isolés et blindés sont utilisés pour protéger le signal de mesure des différentes sources de radiations électromagnétiques présentes dans la voiture. Les capteurs ont été montés à huit endroits différentes de la carrosserie. Sur la figure 90 sont présentées les différentes zones. Ci-

- Positions:	numéro de capteur
- zone d'accostage au niveau du pilier A avec joint PVC (joint PVC)	1
- longeron avant (zone confinée entre les tôles internes et externes)	2
- caisse de roue arrière (zone entre la tôle et la protection)	3
- longeron arrière (zone confinée entre les tôles internes et externes)	4
- zone d'accostage de porte de coffre (assemblage avec ourlet sans join	nt PVC) 5
- zone de liaison sous le joint de porte de coffre (assemblage plan sans	joint PVC) 6
- dessous de caisse (zone entre la tôle et la protection du dessous de cai	isse) 7



- zone d'accostage de porte (bas) (avec ourlet de tôle sans joint PVC)



Fig. 90: Position des capteurs sur la V 221

Dans un premier temps, nous présenterons l'évolution du courant mesuré par les capteurs au cours du test MEKO pour trois types d'assemblages. Ensuite, leurs variations journalières dans les chambres de brouillard salin et les chambres climatiques seront données. La figure 91 résume les variations du courant des trois différents assemblages au cours de la phase de brumisation (eau et sel).

- zone d'accostage étanche avec joint PVC: assemblage du pilier A
- zone d'accostage étanche sans joint PVC: assemblage de la porte de coffre avec ourlet
- zone d'accostage non étanche sans joint PVC: assemblage de porte passager avec ourlet

8



Fig. 91: Évolution du courant I mesuré par le capteur dans les trois différents assemblages au cours du test.

Sur cette figure on peut voir que dans le cas de la zone de liaison de porte sans joint PVC, le courant augmente fortement au cours du test MEKO. En revanche, pour les deux assemblages étanches, après un premier palier le signal reste essentiellement constant sur 12 à 13 semaines.

a - Cas de la zone d'accostage étanche avec joint PVC:

L'évolution du courant mesuré par le capteur placé dans le pilier A est donnée figure 92. Cet assemblage avec joint PVC a le même comportement que l'ensemble des zones de liaison étanchées du dessous de caisse. Sur cette figure sont aussi représentés les cycles journaliers de température et d'humidité du test MEKO (cf. chapitre 3).

Au début du test, le courant mesuré par le capteur est très faible et indique que ce système varie seulement avec les changements d'humidité et ce jusqu'à la 13 ^{ième} semaine. Le courant du capteur est de l'ordre de quelques dixième de nA au cours de la phase humide et diminue jusqu'a environ 0.2 nA au cours de la phase chaude et sèche (15% RH à 55°C).

A la fin du test de corrosion, le courant varie aussi avec l'humidité extérieure mais de façon plus marquée. Le courant *I* est proche de 0.6 nA et diminue de façon significative quand la température s'accroît de 35°C à 50°C. La chaleur induit un effet d'assèchement à l'intérieur de la zone d'accostage. Avec l'assèchement de l'air de l'environnement jusqu'à 15% le courant du capteur diminue encore et atteint un minimum à la fin de la phase sèche.





Fig. 92: Évolution journalière du courant I mesuré par le capteur au niveau de l'assemblage du pilier A (capteur 1).

b – Cas d'une zone d'accostage étanche sans joint PVC: assemblage de porte de coffre

La variation du courant du capteur au cours de la phase journalière du test MEKO pour cette construction est très proche de la zone d'accostage précédente lorsque l'on compare les figures 92 et 93. Les valeurs du courant sont plus faibles.



Fig. 93: Évolution journalière du courant I mesuré par le capteur au niveau de l'accostage de tôles de la porte de coffre (capteur 6).



Ceci étant dû au positionnement plus élevé de ce capteur sur la carrosserie. Cette zone a une aération plus homogène, et le rayonnement du soleil semble favoriser le processus de séchage de cet emplacement (cf. la courbe rouge figure 91).

c – Cas d'une zone d'accostage non étanche sans joint PVC: liaison de bas de porte

Cet assemblage n'est pas étanche, l'électrolyte entre aisément à l'intérieur et le sel peut rester emprisonné à l'intérieur. Le courant mesuré par le capteur atteint des valeurs de l'ordre du nA après 10 semaines d'exposition dans le test MEKO (Courbe bleu dans la figure 91). Le courant augmente de façon continue ce qui permet de supposer qu'il y a accumulation des produits de corrosion dans la zone confinée, ce phénomène n'est pas observé sur les deux autres assemblages.



Fig. 94: Évolution journalière du courant du capteur I au niveau de l'accostage de tôles de la porte passager (capteur 8).

Sur la figure 94 il est aisé d'observer que le courant mesuré à l'intérieur de la zone d'accostage dépend dans ce cas de l'entrée d'eau au cours de la phase de conduite (le véhicule traverse une voie de 80 m inondée d'eau) et de la phase de brumisation. Les fluctuations du courant sont dans ce cas importantes. Le temps de mouillage de la zone confinée est aléatoire et non reproductible, particulièrement à la fin du test MEKO. La zone d'accostage d'une porte sans joint PVC est une zone critique où le processus de corrosion peut facilement se développer. La sélection de la tôle pour cette construction (ZE, ZEOC ou un alliage d'aluminium) est ici un facteur déterminant.



Dans la figure 95, nous présentons les variations de deux assemblages différents non plus en courant mais selon le contenu d'eau dans l'air r (cf. §4.1.1 plus haut). La zone d'accostage située au niveau du pilier A de la carrosserie a des valeurs de I plus élevées; les espaces confinés de la carrosserie semblent retenir l'humidité plus longtemps. La valeur de r calculée à la fin du test MEKO est plus élevée que l'humidité à l'intérieur de la chambre (47.8 g/kg d'air sec) il y a donc en plus du simple échange de molécules d'eau un phénomène de condensation. L'assemblage au niveau du pilier A est plus exposé au cours du test, le vieillissement du revêtement est plus important.

Dans le cas de la zone d'accostage de porte de coffre, les valeurs r ont une bonne corrélation avec celles du milieu extérieur. L'assemblage est situé dans ce cas sur la partie supérieure de la carrosserie. A cet endroit, la ventilation est suffisante pour assurer un bon échange avec le milieu extérieur. Le processus de vieillissement de cet assemblage est moins important et le risque de corrosion diminué.



Fig. 95: Évolution journalière du contenu d'eau r au niveau de l'accostage de tôles de la porte de coffre.

Enfin, les conditions au sein d'un assemblage étanche protégé par un joint PVC ou seulement par un revêtement (peinture) varient seulement avec l'humidité. Ces deux types de construction peuvent être facilement différenciés uniquement lorsqu'ils sont exposés à de longues phases chaudes et humides. La figure 96 montre l'évolution du courant de ces deux assemblages. Ces courbes ont été enregistrées pendant la cinquième et la septième semaine du MEKO test.



Fig. 96: Évolution du courant I mesuré par le capteur au cours d'un cycle humide plus long.

Les deux zones d'accostage suivent l'évolution des courbes d'humidité, par contre le capteur installé dans l'assemblage avec joint PVC présente un décalage d'environ six heures, alors que l'autre construction sans joint répond rapidement aux changements de l'humidité extérieure.

d - Discussion

Le test MEKO nous a permis d'observer, à l'aide de notre système de mesure, les conditions de corrosion non seulement dans les zones d'accostage mais aussi au niveau de différentes parties du véhicule qui sont sensibles à la corrosion. Des différences significatives ont été enregistrées entre le test de laboratoire appliqué sur des éléments de carrosserie et le test MEKO sur un véhicule complet. En effet, le véhicule dans la phase de conduite est soumis à des variations de température, d'humidité, de pression ainsi qu'a des vibrations qui sont difficilement reproductibles en laboratoire. Nous allons donc maintenant vérifier si les conditions du test MEKO sont suffisamment sévères pour valider le choix d'un matériau et d'un assemblage dans la construction d'une carrosserie pour des conditions réelles d'utilisation. Pour cette raison, nous allons réaliser des mesures dans l'une des zones climatiques la plus agressive pour la corrosion selon DaimlerChrysler.

Le système de protection par une membrane étanche (joint PVC ou revêtement peinture) contre la corrosion de la zone d'accostage peut être représenté par le modèle de : « Membrane



microporeuse à double sens ». Le terme « double sens » est ici valable seulement pour l'humidité. Les molécules d'eau en phase vapeur peuvent diffuser dans les deux sens à travers la membrane. En revanche, d'autres facteurs comme le vent, la pluie, le sel, l'eau éclaboussée sur le véhicule lors de la phase de conduite ne sont pas pris en compte car extérieurs à l'assemblage. La membrane sur la figure 97 représente, en fonction de la position de l'assemblage sur la carrosserie:

- soit le revêtement par cataphorèse avec joint PVC (cas de la zone du dessous de caisse)

- soit le revêtement par cataphorèse avec joint PVC et revêtement peinture (cas des zones d'accostage sur les ouvrants)

- enfin, seulement le revêtement peinture (cas de certaines lisières d'accostage situées dans des zones considérées comme non critiques).

La vitesse de diffusion de l'humidité à travers cette membrane dépend de différents gradients. En effet, le gradient de température, lors du fonctionnement du véhicule est important, les revêtements sont ainsi dilatés et les pores éventuels plus gros. Le véhicule en déplacement, lorsqu'il traverse une route inondée est soumis par la vitesse à une pression plus élevée qui provoque le transfert de l'humidité par le gradient de pression entre les parties internes et externes. Le gradient physico-chimique, dû à la différence de concentration de certaines espèces ioniques (chargées) peut provoquer la variation du transfert de l'humidité entre l'intérieur et l'extérieur de la zone d'accostage.



Fig. 97: Modèle de la "membrane microporeuse à double sens"



Ce modèle qui permet d'expliquer le fonctionnement de la dégradation d'une zone de liaison de tôles est particulièrement adapté pour comprendre les phénomènes de corrosion qui peuvent survenir dans un climat critique comme Dubaï. Dans ce climat chaud et humide, le contact avec l'eau et le sel est assez rare (pas de pluie) alors que le taux d'humidité est extrêmement élevé. Dans la prochaine partie nous décrivons les mesures éffectuées dans cette zone afin de vérifier la validité de ce modèle.

5.4 Mesure dans un environnement naturel: Dubaï (climat Chaud et humide)

a- Le climat de Dubaï

Dubaï (côte est des Émirats Arabes Unis) est considéré comme une des zones les plus corrosives du globe. En effet :

- les conditions climatiques sont très sévères, l'humidité relative reste au-dessus de 75% huit mois par ans, elle atteint des valeurs supérieures à 90% au cours de l'été.
- l'atmosphère contient de fortes teneurs en particules de sel et poussière de sable.
- de fortes doses de polluants atmosphériques tels que SO₂ et NO_x sont enregistrées dues au raffinage et à la combustion du pétrole.

La combinaison de ces différents paramètres avec l'atmosphère marine de cette région entraîne une multitude de problèmes de corrosion. Particulièrement dans l'automobile, la corrosion atteint un niveau alarmant. Un véhicule sur sept est corrodé et la durée au cours de laquelle un véhicule reste sans corrosion est estimée à huit mois. Les parties les plus affectées des véhicules sont les bas de porte, longerons, caisses de roue, capot, et les supports de bas de caisse [1].

Le tableau 5 résume les données climatiques de Dubaï au cours de l'année [2].



Tab. 5: Données climatiques de Dubaï au cours de l'année

Dans ce tableau, il est évident que la période la plus critique dans cette région est l'été, lorsque les températures sont extrêmement élevées (proche de 45°C) et le pic maximum d'humidité au delà de 90%.

La figure 98 illustre la variation journalière typique de la température et de l'humidité au cours de l'été pendant nos mesures à Dubaï.



Fig. 98: Variations journalières de la température et de l'humidité en été.

b - Dispositif de mesure et véhicule

Nous avons utilisé une Mercedes-Benz type Classe S pour pouvoir comparer nos résultats avec ceux du test MEKO présenté auparavant. Au cours de cette expérience la voiture est conduite 24h sur 24 selon le programme suivant:

- 0H00-7H00: conduite dans la ville et près de la côte (150 km, humide)
- 7H00-16H00: conduite dans le désert (600 km, sec)
- 16H00-24H00: conduite dans les embouteillage de la ville de Dubaï (100 km, humide)

Le potentiostat et le multiplexer ont été développés particulièrement pour ces essaissur le terrain avec l'entreprise ACM. Le système a donc été installé dans un coffre étanche pour protéger l'électronique de l'humidité et des chocs. Le multiplexer permet de piloter 24 canaux, soit 12 capteurs d'humidité et 12 capteurs de température. L'alimentation de ce système est soit en 220V ou en 12V en fonction de son application. Une batterie additionnelle assure une autonomie de plus de 7 heures sans source externe. Nous avons utilisé un ordinateur portable type Tough-book de Panasonic installé à l'intérieur du compartiment passager pour contrôler les mesures pendant la conduite. Un programme de contrôle a été aussi développé en collaboration avec ACM instrument (Grange-over-Sands, Cumbria, UK).

L'ensemble du dispositif expérimental est illustré sur la figure 99.



Fig.99: Principe de fonctionnement du système.

c - Position des capteurs sur le véhicule

Les capteurs sont installés sur le véhicule dans le même esprit que le test MEKO. Douze capteurs ont été posés au niveau de dix zones différentes lesquelles sont énumérées cidessous. La position des capteurs a été déterminée sur la base de l'expérience des constructeurs et de l'historique de la corrosion de ce type de véhicule.

Position	Numé	ro
- zone d'accostage du pilier A sous joint PVC (étanche)		1
- zone d'accostage sous le joint de porte de coffre (assemblage plat)		2
- longeron avant (zone confinée entre les tôles intérieure et extérieures)		3
- berceau moteur (zone confinée du berceau sans joint PVC)		4
- zone d'accostage supérieur d'aile avant (assemblage avec ourlet sans joint	PVC)	5
- zone d'accostage du capot moteur (assemblage avec ourlet avec joint PVC)	6/7
- Zone d'accostage de porte (assemblage avec ourlet sans joint PVC)		8
- dessous de caisse (zone confinée entre la tôle et la protection plastique)		9
- cadre du toit ouvrant (zone confinée entre les tôles interne et externe)		10
- zone d'accostage de porte de coffre (assemblage avec ourlet avec joint PV	C)	11/12

Les différentes positions listées ci-dessus sont présentées sur la figure 100.



Fig. 100: localisation des capteurs sur le véhicule V 221 (Dubaï)



d - Résultats



La figure 101 présente les résultats obtenus après 10 jours de test à Dubaï.

Fig. 101: Évolution du courant I mesuré par le capteur en fonction de l'humidité extérieure

L'ensemble des courants mesurés par les capteurs suit globalement les variations de l'humidité extérieure ceci en accord avec les résultats obtenus dans le test MEKO. Le courant *I* est situé entre 0.1 et 0.4 nA, ces valeurs sont aussi observées dans la première semaine du test MEKO. A l'exception de celui placé dans la zone du toit ouvrant, tous les autres capteurs donnent un courant similaire, ce qui indique qu'il n'y a pas formation de produit de corrosion à ce stade. Les valeurs fournies par les capteurs sont très élevées étant donné l'absence de produit de corrosion. Ceci valide l'extrême agressivité de l'environnement laquelle engendre des courbes après deux semaines d'exposition similaires à celles mesurées après une semaine dans le test MEKO.

A la lumière de ces résultats on peut remarquer que la phase humide a une durée maximum de 6 heures. Ce délai, selon les résultats obtenus dans le test MEKO n'est pas suffisant pour différencier les assemblages avec et sans joint PVC. Le processus de pénétration de l'humidité dispose de plus de temps pour obtenir un plateau de saturation dans la zone confinée.

L'évolution dans chaque assemblage testé est résumée ci-dessous.



- A l'intérieur des zones de liaison de porte passager, porte de coffre et capot moteur, le capteur est placé dans la zone confinée au niveau de la partie basse de l'assemblage avec ourlet (droop). L'ensemble est protégé avec un joint PVC et offre la même évolution par rapport à l'humidité ambiante. Les capteurs présentent les valeurs de *I* les plus faibles, l'effet du joint PVC est ici confirmé. De plus, les valeurs sont comparables avec les résultats obtenus au début du test MEKO lorsque le véhicule est neuf. Il y a dans ce cas une corrélation très nette.
- La zone d'accostage de porte protégé avec un joint PVC, présente une différence significative avec les résultats du test MEKO figure 93. En effet, sur la voiture utilisée pour cette expérience, les zones de liaison de bas de porte n'ont pas été étanchées. L'efficacité du joint PVC est ici très clairement démontrée.
- Dans le cas du berceau moteur, le capteur a été placé dans la zone basse confinée à l'intérieur du berceau, où un électrolyte peut rester emprisonné. A Dubaï, les valeurs du courant du capteur sont faibles à cet endroit, voire comparables à celles d'un assemblage protégé avec un joint PVC. Le berceau moteur situé dans la zone du dessous de caisse est seulement sensible aux éclaboussures dues à l'eau et au sel. Cette zone est uniquement critique dans des zones froides et humides lorsque le sel est utilisé pour éviter le verglas sur les routes. Les conditions climatiques de Dubaï ne sont donc pas sévères la zone du berceau moteur puisque seule la poussière peut se déposer à cet endroit.
- Dans la partie supérieure de l'aile avant, le capteur est placé dans la zone de liaison. Les valeurs de *I* sont élevées, l'humidité diffuse aisément dans cette zone, en particulier dans le cas de fissures ou crevasses à l'intérieur du revêtement. La tôle de la zone confinée est alors moins protégée, l'utilisation de l'alliage d'aluminium est ici justifiée.
- Le capteur implanté dans le longeron enregistre la même évolution du courant que celui placé dans l'assemblage de l'aile avant. En effet, cette zone confinée communique avec l'extérieur par l'intermédiaire de valves de ventilation placées au niveau de la partie basse. La pénétration de l'humidité à travers cette valve est similaire à la diffusion au travers d'une fissure dans le revêtement de peinture. Dans des climats froids et humides où le sel est fortement utilisé, cette zone est connue comme critique. Dans les climats chauds et humides, cette zone l'est beaucoup moins.
- La zone confinée au niveau du toit ouvrant, est connue comme étant critique dans les climats chauds et humides. Le capteur placé à cet endroit indique clairement que



l'humidité et par suite l'eau se concentrent à cet endroit pouvant ainsi générer un risque de corrosion élevé. Le courant mesuré par le capteur augmente au crépuscule. Ensuite un phénomène de condensation apparaît au milieu de la nuit lorsque l'humidité est maximale et la température extérieure plus faible. Nous rappelons ici que ce phénomène est accentué par le fonctionnement de la climatisation qui provoque la formation de condensats supplémentaires.

Toutes ces valeurs ont été mesurées sur un véhicule en fonctionnement dans trois zones différentes : désert, ville et route côtière. Les valeurs sont différentes lorsque la voiture est à l'arrêt sur un parking dans les mêmes conditions climatiques. Les répartitions des gradients de température et d'humidité sont également différents. L'influence du climat est réduite et les variations du signal plus faibles. L'ensemble des zones mesurées réagit avec une seule zone climatique où les gradients sont très faibles. Le courant collecté par chaque capteur au cours de la phase statique est représenté figure 102.

Les courbes sont identiques pour tous les capteurs à l'exception de la zone du toit ouvrant. Cette observation indique très clairement que le fonctionnement du véhicule augmente considérablement l'impact de l'agressivité de l'environnement sur la carrosserie. Il est intéressant de noter que le pic de courant enregistré au niveau du toit ouvrant est dû à la forte exposition solaire. La température donnée par le capteur thermique est supérieure à 70°C.



Fig. 102: Évolution du courant I mesuré par le capteur en fonction du taux d'humidité dans la phase statique.



e - Discussion et classification des différentes zones

Les phases de conduite et de parking donnent des résultats totalement différents pour le même climat. La répartition de la pression d'air et des gradients de température et d'humidité est profondément modifiée par le déplacement du véhicule.



Fig. 103: Répartition de la température du véhicule au cours des phases de conduite.



Fig. 104: Phénomènes de radiation thermique, de convection et de conduction au cours de la phase de conduite.



La convection, la radiation et la conduction entre les différentes zones du véhicule sont fortement influencées par le fonctionnement du véhicule sur route. Les figures 103 et 104 illustrent schématiquement les différents phénomènes qui peuvent modifier les échanges de chaleur et ainsi favoriser le processus de diffusion de l'humidité au sein des espaces confinés de la carrosserie. La comparaison des figures précédentes montre que le fonctionnement du véhicule stimule la dégradation et la corrosion du bas de caisse et les différents gradients augmentent la rapidité des échanges diffusionnels entre la zone confinée et l'extérieur.

Dans le test MEKO, il est intéressant d'observer que la valeur du courant après chaque phase de conduite est plus élevée que celle observée après une longue phase chaude et humide (voir week-end). L'influence de la phase de conduite est primordiale et stimule l'impact de l'agressivité de l'environnement au sein de la zone d'accostage. Dans le test MEKO, les échanges entre l'assemblage et l'extérieur à travers le joint PVC et les différents revêtements sont aussi contrôlés par un processus de diffusion comme nous l'avons décrit dans la partie §4.2.3d.

5.5 CONCLUSION

Au début du chapitre 4, les mesures réalisées sur des tests de laboratoire appliqués sur les trois portes prélevées sur des carrosseries donnent des évolutions complètement différentes. Ces pièces exposées seules au sein de la chambre de corrosion présentent des problèmes d'étanchéité des zones d'accostage très tôt dans le déroulement du test. Dans ce chapitre nous avons vérifié que le comportement de ces pièces est différent lorsqu'elles sont assemblées sur une carrosserie complète. La détection des problèmes de construction s assemblages est dans ce cas retardée.

Dans le test MEKO, on distingue deux processus de corrosion à l'intérieur de la zone d'accostage:

D'abord, si la zone de liaison n'est pas étanche, il y a entrée d'eau et dans ce cas les paramètres suivants sont très importants :

 "Point de détection de l'entrée d'eau": c'est l'instant à partir duquel l'eau est détectée pour la première fois dans l'assemblage. Si ce point arrive très tôt, le risque de corrosion est très élevé. En conséquence, ce point de détection doit apparaître le plus tard possible dans la vie de l'assemblage. Dans le cas idéal, l'eau ne doit jamais rentrer dans la lisière d'accostage. - "temps de mouillage": déjà défini dans ce travail, ce temps doit être le plus court possible pour réduire le risque de corrosion.

Différentes solutions peuvent être proposées, pour améliorer le comportement de l'assemblage

- le recouvrement entre les deux tôles doit être le plus étroit possible.
- les deux tôles sont assemblées avec un espace suffisamment grand de telle sorte que la cataphorèse peut entrer dans la zone confinée et ainsi assurer la protection du substrat.
- un assemblage avec ourlet doit être protégé avec un joint PVC.
- l'utilisation de matériaux résistants à la corrosion tel que l'alliage d'aluminium est primordiale si la zone d'accostage n'est pas étanchée par un joint PVC.

L'assemblage avec un ourlet de tôle (hem) est une construction critique dans le cas où de l'eau peut pénétrer dans la zone confinée. La vitesse de corrosion devient particulièrement élevée. Deux processus sont à l'origine de cette corrosion: la corrosion du bord de tôle et la corrosion des flans de l'assemblage.

Si l'assemblage est suffisamment étanche, l'eau n'est pas détectée. Dans ce cas le courant du capteur placé dans la zone confinée réagit seulement avec l'humidité ambiante.

L'humidité interne de la zone de liaison dépend de différents facteurs:

- les variations de température. Lorsque la température augmente, l'humidité dans l'assemblage diminue. Il y a un effet local d'assèchement.
- Les variations d'humidité relative. Lorsque l'humidité ambiante diminue, l'humidité dans l'assemblage diminue aussi.
- La position de la zone d'accostage sur la carrosserie. Dans les zones confinées, par exemple derrière les ailes, ou dans la zone du dessous de caisse, l'humidité est élevée (pas d'exposition solaire). Les valeurs du courant mesurées par les capteurs atteignent la zone limite de mouillage. Par contre, au niveau de la partie supérieure de la carrosserie, l'humidité est plus faible et le courant mesuré par le capteur est aussi plus faible.
- La présence d'un joint PVC. L'entrée de l'humidité dans un assemblage avec un joint PVC est fortement retardée par rapport à un assemblage seulement protégé avec un revêtement.

Enfin, le contenu d'eau défini dans une précédente partie permet d'estimer la « quantité » d'eau piégée dans une zone de liaison « étanche ». Cette valeur varie directement avec l'humidité relative extérieure et la température. Elle n'est pas applicable lorsque les valeurs du courant sont supérieures à la « limite du mouillage ».



Le contenu d'eau dans les zones d'accostage situées sur la partie supérieure de la carrosserie est corrélé avec les conditions extérieures. Dans les zones basses de la carrosserie les valeurs de l'humidité sont plus élevées. Les zones confinées de la carrosserie retiennent l'humidité.

Les mesures réalisées sur le terrain au cours de longues phases de conduite sur route ou sur piste nous ont apporté des résultats précieux pour comprendre comment une carrosserie réagit avec l'environnement extérieur dans les phases dynamiques et les phases statiques. Ces mesures ont démontré qu'une pièce de carrosserie placée dans une chambre de corrosion est soumise à une intensité de corrosion plus faible qu'une carrosserie similaire au cours d'une phase dynamique dans les mêmes conditions climatiques. Le test de corrosion statique semble sous évaluer l'impact de l'agressivité d'un climat donné.

Pour simuler l'impact sur la corrosion en phase dynamique et pour augmenter l'agressivité d'un test, il est possible d'utiliser une carrosserie sur laquelle on a seulement monté les vitres, les pertes et les joints de portes, le toit ouvrant, et le berceau moteur. Ce véhicule simplifié peut être installé dans une chambre de corrosion. Les coûts sont ainsi réduits. Tous les assemblages peuvent alors être testés et la carrosserie réagit plus rapidement avec le milieu extérieur. L'émission de chaleur du moteur et des axes peut être simulée avec des lampes infrarouges. La phase dynamique peut être aussi simulée avec un simulateur de conduite (test Heide).

REFERENCES DU CHAPITRE 5

[1] Z Ahmad, Corrosion phenomena in coastal area of Arabian Gulf, *British corrosion journal*, **31**, 191, (1996).

[2] Meteorological station of Dubai International Airport, *personal information http://www.meteofrance.com/FR/climat/clim_afriq.jsp*.

CHAPITRE 6: CONCLUSION GENERALE

Les méthodes de protection des carrosseries automobiles contre la corrosion sont efficaces dans la majorité des cas. Dans certaines zones géographiques et particulièrement les zones chaudes et humides avec un taux élevé de pollution de l'air comme par exemple la côte est des Émirats Arabes Unis, où des cas de corrosion sont recensés particulièrement dans les zones d'accostage de la partie basse des portes. Il est donc nécessaire d'appréhender d'abord les causes de l'agressivité de ces zones géographiques. D'autre part, la compréhension du processus de corrosion dans les zones confinées de la carrosserie permet de développer de nouvelles méthodes de conception afin de réduire la corrosion des zones confinées. Dans ce but, il est donc essentiel de pouvoir suivre exactement l'évolution du processus de corrosion à l'intérieur de la zone de liaison. Pour cela, nous avons conçu et réalisé un micro-capteur électrochimique qui permet d'évaluer l'humidité et donc l'environnement potentiellement corrosif à l'intérieur d'un espace réduit. Ensuite, pour suivre le phénomène de corrosion nous avons réalisé d'abord des essais sur des assemblages de laboratoire exposés dans deux types de test de corrosion: Le test VDA 621-415, développé pour simuler la corrosion induite par le salage des routes et le test SAE J 2334 qui simule la corrosion dans une atmosphère chaude et humide.

Pour évaluer l'éventualité de l'agressivité de l'environnement (corrosivité) à l'intérieur de la zone d'accostage nous avons utilisé le même capteur. Celui-ci est constitué de deux électrodes configurées comme un système disque-anneau. Le disque est en platine et l'anneau en acier inoxydable. Ce capteur indique indirectement l'humidité locale ou le mouillage des électrodes et par extension la corrosivité potentielle à l'intérieur de l'espace confiné. Cette information est difficilement accessible par les capteurs de corrosion atmosphérique présentés dans la littérature. Notre capteur est donc dénommé "microsonde de corrosion humide", le courant collecté est obtenu en appliquant une tension continue de 0.5V entre les deux électrodes.

Nous avons donc vérifié que le capteur utilisé dans cette étude est très utile pour suivre les processus de corrosion des zones confinées d'une carrosserie. Ce capteur apporte les informations suivantes :

- détection d'eau et d'humidité dans les zones confinées
- détermination du « temps de mouillage » d'une zone donnée.
- détection de la présence de sels ou de produits de corrosion.

- suivi de la diffusion de l'humidité à travers le joint PVC ou le revêtement dans une zone de liaison étanche.
- Détection avancée d'assemblages ou zones critiques dans une carrosserie donnée.

Cependant, notre capteur présente deux limites:

- tout d'abord, sa faible dimension (0.8 mm de diamètre) diminue légèrement la précision et la reproductibilité de la mesure. Le courant qui circule entre les deux électrodes est particulièrement faible, de l'ordre d'une fraction de nA dans la phase sèche. Un dispositif adapté capable de mesurer des courants faibles est donc nécessaire. Nous avons utilisé deux instruments, l'un fabriqué par Gamry, l'autre par ACM instruments couplés chacun à un multiplexer.
- en mesurant l'impédance du capteur dans différentes solutions, il est possible de séparer la conductance de l'électrolyte de la réactivité électrochimique du milieu. Malheureusement, cette méthode est difficile à appliquer sur un véhicule dans une phase dynamique.
- enfin, lorsque le capteur est au contact d'une atmosphère très sèche, la variation de la température peut modifier le courant mesuré par le capteur. En effet la cinétique de la réaction électrochimique à la surface du capteur est dépendante de la température. Dans ce cas, le courant du capteur ne varie pas seulement avec l'humidité.

Malgré ces trois limites, le capteur de corrosion donne une information sur l'agressivité de l'environnement dans la zone confinée par la connaissance séparée de la réactivité de la solution et la conductivité du milieu. L'information ainsi collectée présente une corrélation avec la corrosivité de l'environnement local à l'intérieur de l'assemblage.

Dans ce travail deux configurations différentes du capteur ont été utilisées:

- le capteur scellé dans une vis en PVC. Cette construction est utilisée pour les essais de laboratoire et permet un montage précis du capteur sur l'échantillon. Grâce à cette méthode, le capteur peut être facilement démonté et ainsi inspecté après essai.
- Le capteur coudé avec une canule en L. Dans cette configuration, le capteur est introduit dans la zone de liaison par l'intermédiaire d'un micro trou. Cette construction est particulièrement bien adaptée pour les pièces de carrosserie, en particulier en service.

Ces deux constructions donnent une réponse en courant similaire dans un même environnement.



Le processus de corrosion qui se déroule au sein des assemblages de tôles a été étudié en utilisant des échantillons de laboratoire élaborés avec des panneaux de métal et de verre ou bien un plastique transparent. Ce type d'assemblage a les avantages suivants:

- la géométrie de la zone de recouvrement est définie, en particulier la distance entre les deux panneaux. Nous obtenons ainsi des résultats reproductibles.
- l'utilisation de panneaux transparents permet l'observation visuelle de la progression de la corrosion, par exemple la dissolution progressive du zinc du revêtement entraînant la formation de rouille blanche suivie de l'apparition de la rouille rouge provenant de la corrosion de l'acier sous-jacent. On considère généralement que lorsque sur la surface de la zone de liaison la moitié de la couche de zinc a disparu, la protection galvanique par le zinc n'est plus assurée.
- l'identification des produits de corrosion par diffraction X à l'intérieur de l'espace confiné est facilitée par ce type de construction. En effet, la tôle étant plane, il est facile de prélever un échantillon pour l'analyse à l'aide d'un emporte pièce.
- le pH de la solution emprisonnée dans l'interstice peut-être déterminé aisément à l'aide de ce type d'assemblage.

Un résultat inattendu résulte de la formation des produits de corrosion à l'intérieur de la zone de liaison, ce qui provoque des effets antagonistes dépendant du temps d'exposition dans le test retenu.

- Au début du test de corrosion, lorsque aucun produit de corrosion n'est formé dans la zone d'accostage, l'humidité mesurée par le capteur dépend de la variation de l'humidité au cours des différentes phases du test. Plus la durée avant la formation des produits de corrosion est longue, meilleure sera la protection contre la corrosion.
- lorsque les produits de corrosion sont formés, ils ont tendance à retenir l'humidité dans la zone confinée laquelle se remplit d'eau. Le processus de corrosion est accéléré mais lorsque le milieu extérieur devient sec, l'interstice non étanche s'assèche aussi.
- Progressivement, les produits de corrosion envahissent tout l'espace entre les deux panneaux. L'entrée de l'eau et de l'humidité est alors entravée. Le courant mesuré par le capteur diminue. Il y a raccourcissement des chemins de diffusion de l'humidité dans la zone de liaison, la réaction de la zone confinée aux conditions extérieures est ainsi plus rapide.

La vitesse de corrosion à l'intérieur de l'assemblage dépend de l'étanchéité de celui-ci. La nature du matériau ou le traitement de surface choisi pour les tôles sont très importants pour



réduire la corrosion dans les climats chauds et humides. La sensibilité à la corrosion des matériaux testés et utilisés pour la construction des assemblages est classée par ordre décroissant ci-dessous:

acier > acier électrozingué (ZE) > acier électrozingué avec une couche de protection organique > alliage d'aluminium (AC 120).

Cette classification a été vérifiée par des mesures de potentiel de corrosion au cours desquelles le disque de platine du capteur a été utilisé comme électrode de référence. Ces mesures combinées avec les mesures du pH à différents stades du test ainsi que l'analyse des produits de corrosion nous a permis de proposer des mécanismes de corrosion à l'intérieur des zones de liaison.

Dans le cas du bas de porte du véhicule type classe S, une baguette composite en aluminium et caoutchouc est montée sur la partie inférieure du dispositif de jonction plat et une résine adhésive est appliquée au niveau de la partie supérieure. L'étude de ce type d'assemblage avec le capteur montre que cette construction avec ne permet pas de garantir la protection contre la corrosion de l'ensemble. En effet, la baguette ainsi que la résine n'assurent pas une étanchéité parfaite du système. L'humidité est alors emprisonnée dans l'assemblage et elle est difficilement évacuée au cours de longues phases sèches, ce qui accélère fortement la vitesse de corrosion. Sans un suivi à l'aide du capteur, cette situation est difficilement détectable aussi rapidement dans le test de corrosion. La contribution du capteur reste primordiale pour comprendre dans ce cas le processus de corrosion qui se déroule dans le la zone de liaison, processus difficilement accessible par les méthodes traditionnelles.

Les phases de conduite dans le test MEKO ainsi que sur le terrain à Dubaï ont montré que toute phase dynamique modifie significativement les conditions de corrosion de la zone d'accostage. En effet, même si il n'y a pas entrée d'eau dans la zone de liaison (pas de pluie à Dubaï), cette phase accélère de façon marquée la vitesse de corrosion locale. Les gradients de température, de pression et d'humidité sont plus élevés lorsque le véhicule roule. Les vibrations provoquées par le déplacement du véhicule stimulent le processus de corrosion et déformations à la fois en dégradant les interfaces et en accélérant le transport des espèces. Il est donc nécessaire et indispensable d'inclure des phases de conduite dans les tests de corrosion pour valider l'étanchéité de la construction d'une carrosserie.

Nous proposons différentes solutions pour améliorer la conception des futures carrosseries:



- utilisation d'un acier électrozingué avec protection organique complémentaire (ZEOC) au lieu de l'acier zingué seul (ZE)
- utilisation de nouveaux revêtements tel que le dépôt en phase vapeur d'une couche de Mg sur le substrat électrozingué (alliage ZnMg75).
- utilisation d'alliages d'aluminium pour les assemblages qui ne sont pas protégés avec un joint PVC.
- utilisation de joint PVC. Si l'étanchéité du joint est assurée, le processus de diffusion est ainsi bloqué ou freiné de façon substantielle. Le processus de corrosion doit effectivement débuter le plus tard possible pour pouvoir appliquer une garantie de 30 ans contre la perforation.
- D'autre part, les capteurs d'humidité peuvent être utilisés dans le futur pour contrôler la qualité de la conception d'un nouveau concept de construction de carrosserie. Cette méthode peut aussi être utilisée pour contrôler l'étanchéité d'une zone confinée difficile à atteindre et ainsi s'assurer que la garantie de 30 ans reste applicable cette zone critique.
- Il est aussi possible avec ce type de capteur de classer les différents type d'assemblage et ainsi écarter les constructions non adaptées à une longue durée de vie de nos véhicules, utilisés en particulier en conditions atmosphériques sévères.
- La détection préventive de la présence d'eau ou de solution saline dans des zones critiques permet de réduire la longueur des tests de contrôle.
- Cette méthode nous donne aussi la possibilité de réduire les coûts de démontage des véhicules après un test de corrosion.
- Une modélisation plus « approfondie » du capteur, permettant l'utilisation de techniques comme l'impédance électrochimique permettra d'étendre et d'affiner la capacité du capteur à reconnaître des situations corrosives et a estimer les cinétiques des processus de corrosion.
- Cala nous parait pour le futur la meilleure technologie pour obtenir plus d'informations sur le processus de corrosion à l'intérieur des zones confinées des assemblages de la carrosserie.



ANNEXE 1: CHAMBRES DE CORROSION

1.1 CHAMBRE Q-FOG

La chambre de corrosion cyclique de Q-fog permet de contrôler le comportement à la corrosion des matériaux de façon plus réaliste qu'un système conventionnel d'exposition au brouillard salin. Les variations climatiques comportent des phases sèches et humides. Il faut donc reproduire ces variations dans les chambres de corrosion. Le modèle de chambre type CCT 600 a un volume de 600 litres et peut contenir 200 échantillons.

Dans cette chambre, différents climats artificiels peuvent être simulés [1]:

- brouillard salin: au cours de cette période, une solution saline est brumisée dans la chambre. Le mélange air / solution salée est envoyé au niveau d'une buse, laquelle pulvérise la solution. L'air ainsi comprimé est saturé en sel (NaCl). La figure A1 illustre le fonctionnement de la brumisation de la solution salée.
- La température est maintenue par les deux dispositifs de chauffage situés en bas de la chambre.



Fig. A1: Principe de fonctionnement de la phase saline dans la chambre Q fog

 phase humide: la chambre maintient l'humidité relative à 100% en chauffant l'eau par un générateur de vapeur. Cette vapeur est ensuite introduite dans la chambre. La température est maintenue par le chauffage du générateur de vapeur (voir figure A2).



Fig. A2: Principe de fonctionnement de la phase humide dans la chambre Q fog.

- phase de maintien: au cours de cette phase, la température est maintenue par les plaques chauffantes de la chambre.
- phase sèche: la température de la chambre est maintenue par les réchauffeurs d'air. Les réchauffeurs d'air sont arrêtés 5 secondes avant la fin de la phase sèche pour éviter la surchauffe des différents composants. Le fonctionnement est illustré figure A3.



Fig. A3: Principe de fonctionnement de la phase sèche dans la chambre Q fog.

1.2 CHAMBRE KESTERNICH

Le "Kesternich corrosion test" a été conçu pour simuler l'agression de polluants industriels et urbains par l'ajout de d'anhydride sulfureux dans l'air (SO₂) et de dioxyde de carbone (CO₂). Ce test recrée une atmosphère artificielle proche d'un environnement naturel chargé de produits soufrés. Dans notre cas cette chambre a été utilisée car elle permet d'obtenir 100% d'humidité.

Les parois de cette chambre sont en verre et en acier inoxydable. Un bain d'eau est maintenu à une température donnée et l'eau évaporée se recondense sur les parois. On obtient ainsi 100% d'humidité. La figure A4 illustre cette chambre produite par la société H. Köhler Gmbh, Korrosionsprüfsysteme.



Fig. A4: chanbre Kesternich

1.3 CHAMBRE WBT BINDER

La chambre climatique KBF de Binder permet de réguler de façon très précise la température et le taux d'humidité. La particularité de cette chambre est de pouvoir réguler des rampes d'humidité. Le type de la chambre utilisé est: Line KBF APT 240. Il permet les régulations suivantes :

- variations de Température: -9,9° C à +100° C.
- variation d'humidité: 10% à 90% RH; ±1,5 % RH.
- l'humidification et la « déshumidification » sont contrôlées par un microprocesseur.



Fig. A5: Chambre climatique Binder KBF

REFERENCES DE L'ANNEXE 1

[1] Q-FOG Cyclic corrosion tester, Operating Manual

[2] Chamber cycle MEKO-test, EP/AKK, R. Mayrhofer, personal information









ANNEXE 3: DIAGRAMME LE L'AIR HUMIDE / PRESSION TOTALE 1013.2 MBAR





ANNEXE 4: DIAGRAMME D'HILLER DES PRODUITS DE CORROSION DU FER



ANNEXE 5: COMPOSITION DES MATERIAUX DU CAPTEUR

5.1 PLATINE EXPOSE DANS LE TEST SAE

Princeton Gamma-Tech, Inc.

Spectrum Report mercredi 1 février 2006



📕 18-3.pgt

Ca Si Ca Fe Fe Pt Pt Pt Pt Pt 0 2 4 6 8 10 12

Element	Line	Wt%	At%
С	KA1	0.00	0.00
0	KA1	40.52	73.45
Al	KA1	0.58	0.62
Si	KA1	2.71	2.80
S	KA1	9.60	8.68
Ca	KA1	10.15	7.34
Fe	KA1	0.69	0.36

FS: 7200

Pt	LA1	34.00	5.05
Κ	KA1	0.41	0.31
Cl	KA1	0.68	0.55
Na	KA1	0.66	0.84
Total		100.00	100.00

5.2 ACIER INOXIDABLE (CANNULE)

5.2.1 CANNULE EXPOSEE A 80 CYCLES DANS LE TEST SAE

Princeton Gamma-Tech, Inc.

Spectrum Report

File: E:\MEB\TAK\TAK\18-2.pgt

Collected: février 01, 2006 11:19:21

Live Time:	100.00	Count Rate:	1256	Dead Time:	11.92 %
Beam Voltage:	20.00	Beam Current:	0.50	Takeoff Angle:	38.84

📕 18-2.pgt





Element	Line	Wt%	At%
С	KA1	0.00	0.00
0	KA1	23.83	43.99
Na	KA1	5.83	7.49
Mg	KA1	0.51	0.62
Al	KA1	1.80	1.97
Si	KA1	8.51	8.95
S	KA1	4.27	3.94
Cl	KA1	6.38	5.32
Κ	KA1	3.07	2.32
Ca	KA1	2.93	2.16
Ti	KA1	3.65	2.25
Cr	KA1	8.63	4.90
Fe	KA1	27.53	14.56
Ni	KA1	3.04	1.53
Total		100.00	100.00

5.2.2 CANNULE AVANT LE TEST (NEUVE)

Princeton Gamma-Tech, Inc.

Spectrum Report mercredi 1 février 2006

File:	E:\MEB\TAK\TAK\18-1.pgt					
Collected:	février 01, 2006 11:15:04					
Live Time:	100.00	Count Rate:	3905	Dead Time:	34.07 %	
Beam Voltage:	20.00	Beam Current:	0.50	Takeoff Angle:	38.84	


18-1.pgt
FS: 8000
FS: 8000
FC
Cr
Cr
Fe
Ni
0.0
2.0
4.0
6.0
8.0

Element	Line	Wt%	At%
Ni	KA1	8.66	8.09
Fe	KA1	71.67	70.33
Cr	KA1	18.71	19.72
Si	KA1	0.96	1.87
Total		100.00	100.00

Princeton Gamma-Tech, Inc.

Spectrum Report mercredi 1 février 2006

File:	E:\MEB\TAK\TAK	18-1.pgt					
Collected:	février 01, 2006 11:15:04						
Live Time:	100.00	Count Rate:	3905	Dead Time:	34.07 %		
Beam Voltage:	20.00	Beam Current:	0.50	Takeoff Angle:	38.84		



📕 18-1.pgt



Element	Line	Wt%	At%
Ni	KA1	8.66	8.09
Fe	KA1	71.67	70.33
Cr	KA1	18.71	19.72
Si	KA1	0.96	1.87
Total		100.00	100.00

Princeton Gamma-Tech, Inc.

Spectrum Report mercredi 1 février 2006

File:	E:\MEB\TAK\TAK\2-1.pgt		
Collected:	février 01, 2006 11:29:38		

Live Time:	100.00	Count Rate:	4096	Dead Time:	35.21 %
Beam Voltage:	20.00	Beam Current:	0.50	Takeoff Angle:	38.84





Element	Line	Wt%	At%
Ni	KA1	9.09	8.47
Fe	KA1	70.97	69.52
Cr	KA1	18.80	19.78
Si	KA1	1.14	2.23
Total		100.00	100.00