



Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne



UNIVERSITE DE BOURGOGNE

UFR Sciences et Techniques, Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne

THÈSE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE BOURGOGNE

Spécialité : Chimie - Physique

par

Fabienne PELTIER

Influence du transport de matière sur la compétition entre la corrosion d'une surface d'un alliage d'aluminium mis à nu et le relâchement de peintures fonctionnalisées par des pigments inhibiteurs : validation d'un concept de capteur de corrosion.

Thèse soutenue le 13 Octobre 2014

Iris DE GRAEVE	VUB Brussels	Rapporteur
Sebastien TOUZAIN	Université de La Rochelle	Rapporteur
Kevin OGLE	ENSC Paris	Examineur
Emmanuel LEDINOT	Dassault Aviation	Examineur
Gilles ZALAMANSKY	Dassault Aviation	Co-encadrant
Roland OLTRA	Université de Bourgogne	Directeur de Thèse

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse, Mr Roland Oltra, Directeur de recherche au CNRS, qui m'a permis de réaliser ma thèse au sein de l'équipe Electrochimie Interfaciale Corrosion. Merci pour votre encadrement et vos conseils tout au long de ces 3 années qui m'ont permis d'acquérir des connaissances en corrosion et protection, domaine qui m'était alors inconnu.

Je remercie également Mr Vuillemin Bruno, professeur à l'université de Bourgogne et de Mr Zimmer Alexandre, maître de conférences d'avoir pris du temps pour corriger mon mémoire.

Je souhaite également remercier mes encadrants industriels, Mr Zalamansky Gilles et Mr Ledinot Emmanuel de m'avoir accepté pour ce projet qui m'a permis de travailler sur un sujet appliqué dans le monde de l'aéronautique, domaine qui m'a toujours intéressé depuis mon enfance. Merci à Mr Trétout Hervé de m'avoir fourni les pièces tout au long du projet.

Un grand merci également à toutes les personnes de l'équipe EIC actuelles ou passées : Céline pour m'avoir bien aidée au début de ma thèse, plus que la technicienne du labo, tu es devenue une amie ; Sandy ma sœur de rue qui m'a permis de ne pas me perdre dans Dijon, merci pour tes magnifiques post-it ; Anh Quang, toujours prêt à aider même quand tu ne faisais plus partie de l'équipe, merci de m'avoir formée sur la technique de pH alors que tu étais en pleine rédaction ; Claire qui a été la première à m'accueillir et grâce à qui j'ai vite été intégrée au groupe. Linhette, ma collègue de bureau, avec qui je pouvais parler de tout, on a bien rigolé ensemble, le bureau était bien vide après ; Antoine, grâce à toi les travaux du tram n'ont plus aucun secret pour nous et pour finir Maxime, merci pour ton aide en cette fin de thèse.

Un grand merci aussi à ceux qui n'ont pas fait partie de l'équipe, mais qui ont fait que ces années resteront inoubliables... Gillou, toujours à l'écoute, merci d'avoir été là, ces 3 années n'auraient pas été pareilles sans toi. Popo, merci pour ta gentillesse et promis je ne te parlerai jamais plus avant ton café ; Camille, la folle du rez-de-chaussée, je ne t'oublierai pas de sitôt, ce fut un plaisir ! Farid, à cause de toi j'ai perdu mon surnom, mais j'ai adoré te compter dans mes amis ; Mimi, ta bonne humeur est communicative, je suis heureuse de t'avoir rencontrée ; Vincent, oui je sais que je ne suis toujours pas ingénieur, mais on fait avec !

Enfin j'exprime toute ma sympathie envers toutes les personnes que j'ai rencontrée : Djibi, JB Coudert, JB Minne, Anne-Marie, Franck, Jérémy, Stéphanie, Mylène. Manu, Stéphane et Claude, personnels de l'atelier, merci pour la préparation de mes cellules et échantillons et pour votre gentillesse à chaque fois que je descendais.

Merci à l'équipe des physiciens pour les sorties ATCPB, resto, bowling : Mika, CH2, Philippe, Gang (voilà tu es dans mes remerciements comme promis) et tous les autres.

Et pour finir un grand merci à ma famille, mes parents et mon frère qui m'ont soutenue tout au long de mes études. Je ne serais jamais arrivée à ce niveau sans vous. Merci Yann de m'avoir poussée à faire une thèse, pour une fois que je t'écoute c'était la meilleure décision. Vous serez des parents géniaux, Anne-Sophie et toi.

INTRODUCTION.....	7
1. Position du problème	7
2. Aspects méthodologiques.....	7
3. Aspects phénoménologiques.....	8
4. Aspects monitoring (SHM).....	9
CHAPITRE I : Etat de l’art-Revue bibliographique	13
1. Préambule	13
2. Analyse des endommagements associés à une mise en défaut du plan de protection sur avion 15	15
2.1 Scénarios possibles.....	15
2.2 Conditions environnementales	16
3. Compétition corrosion (métal mis à nu) - passivation (peinture fonctionnalisée)	19
3.1 Processus de corrosion microstructurale	19
3.1.1 Importance de la microstructure de l’alliage 2024	19
3.1.2 Influence des éléments d’alliage	20
a) Dissolution sélective ou dealloying.....	20
b) Amorçage et propagation de la corrosion par « trenching ».....	21
3.2 Mécanismes d’inhibition et étapes limitantes	23
3.2.1 Régimes de relâchement.....	23
a) Détermination de la cinétique de relâchement des chromates.....	24
i) Bilan par analyse chimique des solutions	25
ii) Bilan par analyse physico-chimique du primaire appauvri en pigments.....	28
iii) Techniques non destructives	29
b) Bilan du relâchement par simulation.....	31
i) Modèles physiques visant à simuler le fonctionnement du primaire fonctionnalisé/ simulation du régime de relâchement des inhibiteurs.....	32
ii) Modèle dit de “transport réactif”	37
3.2.2 Les mécanismes de conversion chimique.....	39
a) Phénomènes élémentaires –aspects chimiques.....	39
b) Importance du vieillissement pour les effets de cycles environnementaux (cycle sec-humide (papier Buccheit)).....	44
c) Notion de concentration limite	45
3.2.3 Les méthodes d’étude au laboratoire	46
a) Méthodes électrochimiques.....	46
b) Bilan de matière basé sur la mesure de la vitesse de corrosion	48
c) Bilan de matière en situation simulant un endommagement de surface.....	48
i) Pistes usinées.....	49
ii) Artificial scratch cell	50
iii) Bilan sur une électrode modèle (tranche).....	51

3.2.4 Effets non associés au transport en solution.....	52
4. Application au monitoring et au développement de capteurs de corrosion.....	55
4.1 Rappel sur les capteurs de corrosion en aéronautique.....	55
4.2 Types de capteurs : leur principe de fonctionnement.....	56
a) Les capteurs environnementaux	56
b) Capteurs métalliques de corrosion	58
c) Capteurs sacrificiels	60
5. Capteur SENTINEL®	61
6. Bilan de l'état de l'art	65
CHAPITRE II : Techniques expérimentales	69
1. Matériaux et solutions.....	69
1.1 Epruvettes d'essais sur alliage 2024 massif	69
1.2. Solutions	72
2. Analyses réalisées.....	73
2.1 Mesures électrochimiques.....	73
2.1.1 Mesure électrochimique conventionnelle.....	73
2.1.2 Mesure électrochimique dans une cavité (volume réduit).....	73
2.2 Mesure du pH de surface.....	74
2.2.1 Principe, préparation et calibration.....	74
a) Principe	74
b) Méthode de préparation de la microsonde.....	75
c) Calibration des microélectrodes de pH.....	76
2.2.2 Protocole opératoire	77
2.3 Analyses chimiques de solution	79
2.3.1 Analyse de solution par ICP-AES	79
2.3.2 Analyse morphologique : observations optique et par MEB-EDX	79
3. Cellules d'essai.....	80
3.1 Cavité artificielle.....	80
3.2 Cellule à faces parallèles.....	80
3.3 Cellule d'essai sur tôle peinte exposée sur sa tranche.....	81
4. Méthodologie pour étudier l'efficacité de la fonctionnalisation des peintures	82
4.1 Préparation des échantillons peints	82
4.2 Essais de simulation sur des cavités mises en peintures	84
CHAPITRE III : Caractérisation de l'endommagement : analyse de l'inhibition de l'amorçage de la corrosion	89
A. Caractérisation d'une électrode constituée d'un alliage 2024.....	89
1. Comportement électrochimique de l'alliage 2024.....	89

1.1 Réponse électrochimique de l'alliage 2024 en milieu aéré	89
1.2 Réponse dans la cellule de type cavité artificielle.....	90
2. Mise en évidence de l'efficacité des inhibiteurs (Cr(VI) par la caractérisation de l'endommagement)	92
2.1 Illustration de l'intérêt des mesures de pH local pour détecter l'amorçage de la corrosion sur un alliage type 2024	92
2.1.1 Etude de l'influence des dichromates sur un alliage précorrodé.	96
a) Caractérisation de l'activité d'une électrode d'alliage 2024 peinte et testée sur sa tranche (mesure ponctuelle du pH de surface , au centre de l'échantillon).....	96
b) Influence de la concentration en dichromates ajoutés	97
c) Bilan de l'effet de la concentration en dichromates- analyses par la mesure de pH de surface 100	
2.1.2 Alliage peint exposé sur sa tranche.	103
2.1.3 Mise en évidence de l'efficacité des dichromates en milieu confiné.	105
2.1.4 Bilan	111
B. Caractérisation d'une électrode constituée d'une solution solide Al-Cu déposée par PVD	
112	
1. Mesures électrochimiques sur une solution solide Al_x%atCu dans une cavité définie par un masque.....	112
1.1 Considérations générales sur les études électrochimiques réalisées dans ce travail sur une solution solide binaire Al-Cu- Influence du temps de décapage	113
1.2 Influence de la teneur en cuivre sur la passivation en milieu contenant des dichromates..	114
a) Solution solide Al ₂ %atCu.....	115
b) Solution solide Al ₄ %atCu.....	116
c) Solution solide Al ₃₃ %atCu.....	117
d) Bilan	117
1.3 Sensibilité à la piqûration d'une solution solide Al _x %atCu.....	118
2. Etude de l'efficacité des dichromates	120
2.1 Mise en évidence de la passivation (résistance à l'amorçage de la corrosion) en présence de dichromates par une mesure de pH de surface.....	120
a) Solution solide Al ₂ %atCu.....	120
b) Solution solide Al ₄ %atCu.....	122
c) Solution solide Al ₃₃ %atCu.....	124
d) Bilan	126
2.2 Détermination du domaine d'efficacité des dichromates	128
a) Solution solide Al ₂ %atCu.....	128
b) Solution solide Al ₄ %atCu.....	129
c) Solution solide Al ₃₃ %atCu.....	129
d) Bilan	130
3. Etude du relâchement d'inhibiteurs piégés dans des peintures réelles sur le comportement d'une électrode constituée d'une solution solide	131
3.1 Choix de la solution chlorurée.....	131

3.2	Caractérisation de la passivation	131
4.	Bilan sur la caractérisation du comportement électrochimique des solutions solides	132
CHAPITRE IV : Caractérisation du lessivage des peintures.....		137
1.	Objectifs	137
2.	Etude du relâchement des inhibiteurs (dichromate de zinc)	137
2.1	Analyse des films de peinture appliqués	138
2.2	Analyse chimique du lessivage des peintures	140
3.	Analyse de la dissolution des pigments inhibiteurs et de leur transport dans le polymère servant de base à la peinture.....	144
a)	Echantillonnage par pas de 125µm	146
b)	Echantillonnage par pas de 10 µm	147
4.	Effet de l'appauvrissement du réservoir en dichromates sur l'endommagement de l'alliage 148	
a)	Méthodologie	149
4.1	Electrode de 4 mm (Ech 6-4-2-d).....	152
4.2	Electrode de 2 mm (Ech 6-2-2-d).....	154
5.	Bilan	156
CHAPITRE V : Discussion.....		159
1.	Introduction.....	159
2.	Discussion sur l'approche phénoménologique et paramétrique	160
3.	Simulation de la compétition entre l'amorçage de la corrosion et la passivation.....	163
3.1	Géométries et conditions de simulation	163
3.2	Simulation des gradients de concentrations en espèces inhibitrices relâchées.....	166
a)	Cas de la cellule où une tôle peinte est exposée sur sa tranche	166
b)	Cas de la cellule de type cavité artificielle	168
c)	Influence des conditions de transport sur la portée du couplage chimique	169
3.3	Expression de la compétition entre passivation et amorçage de la corrosion.....	170
a)	Tranche peinte sur une face (Tableau V- 1 ; géométrie b)	170
b)	Tranche peinte sur les deux faces ((Tableau V- 1 ; géométrie c)	171
c)	Application au concept à la géométrie du capteur SENTINEL®.....	173
d)	Mise en évidence de l'effet de distance sur des cavités mises en peintures préparées au laboratoire	174
4.	Application au concept de capteur sacrificiel : mise en évidence d'une quatrième phase limitante.....	175
5.	Bilan	179
CONCLUSION.....		183
NOTATIONS.....		189
TABLES DES ILLUSTRATIONS.....		193
ANNEXE.....		207
REFERENCES.....		213

INTRODUCTION

INTRODUCTION

1. Position du problème

La protection, la plus utilisée contre la corrosion des structures en alliage d'aluminium 2024 (2024-T3) repose sur le dépôt de primaires anticorrosion après anodisation de la surface pour en garantir la bonne adhésion, suivi du dépôt d'une peinture de finition (top-coat) l'isolant de l'humidité extérieure. Le primaire anticorrosion est fonctionnalisé de façon à permettre une cicatrisation rapide de la surface de l'alliage exposée à l'environnement extérieur en cas d'endommagement de la protection afin d'empêcher que la corrosion ne s'amorce.

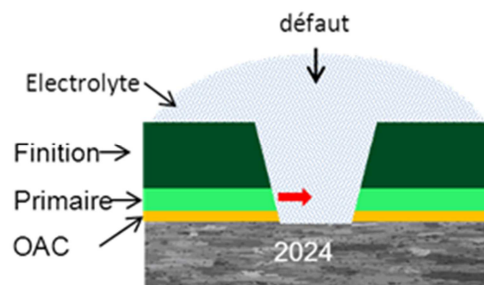
Mais peu d'études ont cherché à **quantifier la compétition entre le relâchement d'inhibiteurs (provenant de la peinture) et la corrosion d'une surface métallique vierge après par exemple, une rayure.**

Les inhibiteurs, les plus utilisés sont les chromates mais ceux-ci tendent à disparaître en raison de leur toxicité et à être remplacés par des inhibiteurs plus sains pour l'environnement. Néanmoins, le fonctionnement de ces peintures chromatées représente un **système modèle** riche en retours d'expériences et les méthodologies développées pour le tester restent valables pour tout autre système où des pigments inhibiteurs piégés dans un polymère (type époxy) sont également relâchés en solution lorsque le primaire est exposé à l'humidité.

2. Aspects méthodologiques

L'une des questions à laquelle on a tenté de répondre dans ce travail est la suivante : ***comment peut-on étudier la réponse électrochimique de la surface d'un alliage mise à nu au fond d'une rayure réalisée sur une tôle protégée par une couche de primaire de corrosion ?***

L'objectif est de caractériser la compétition entre l'activation de la corrosion et son inhibition associée au fonctionnement du primaire de corrosion.



Comme on l'illustre au chapitre I, il est important de tenir compte des effets associés à la dimension des cellules réactionnelles artificielles qui vont être conçues pour représenter la géométrie de la rayure :

- La géométrie va fixer le volume d'électrolyte concerné. Dès que l'on va tenter de concevoir une électrode modèle on va nécessairement augmenter le volume d'électrolyte et passer très vite d'un régime de corrosion atmosphérique à un régime de goutte plus macroscopique et même à un régime d'immersion.
- On peut choisir de réaliser des rayures artificielles en usinant des sillons de différentes largeurs [voir réf.63].

Il est important également de prendre en compte le fait qu'il est possible de simplifier la nature métallurgique de l'électrode métallique censée représenter l'alliage métallique mis à nu.

On voit donc qu'il conviendra de bien préciser ces aspects géométriques et métallurgiques qui pourront amplifier ou atténuer voire masquer tel ou tel effet associé aux réactions d'inhibition ou de corrosion. C'est ce que nous montrerons dans le chapitre III.

Pour revenir, à la question posée, sur la base des travaux réalisés par différents auteurs mentionnés au chapitre I, on peut essayer de lister les différentes approches proposées pour évaluer la compétition entre la corrosion et la passivation induite par le fonctionnement en tant qu'inhibiteur du primaire de corrosion, dans une configuration supposée représenter celle d'une rayure.

La première consisterait à étudier **une rayure de taille micronique** (largeur de 10 à 100 μm) réalisée comme dans le cas d'un test de corrosion filiforme, et de réaliser des mesures électrochimiques à l'échelle locale, c'est-à-dire directement dans la microcavité ainsi créée. C'est un défi technologique que certains auteurs ont essayé de relever [voir *réf.54*] puisqu'il s'agit de positionner des microsondes comme celle d'un microscope SECM (Scanning Electrochemical Microscope) dans une cavité micronique. Dans le contexte de l'étude de la compétition corrosion-inhibition, cette approche ne nous a pas semblé être facile de mise en œuvre. Elle reste cependant attractive pour effectuer des dosages chimiques par exemple afin d'évaluer le relâchement en espèces inhibitrices d'un primaire de corrosion en situation réelle.

La seconde voie possible est **l'usinage de pistes de largeur millimétrique** (on parle de « artificial defect »). C'est celle proposée dans les travaux des équipes du CSIRO qui sont de loin les études les plus complètes sur le thème de la compétition entre corrosion et inhibition en condition de corrosion en brouillard salin [voir *réf.63*].

Troisièmement on peut reconstituer de manière **artificielle une cavité** en s'inspirant des techniques de photolithographie ou de gravure, en réalisant par des étapes successives la mise en peinture de surfaces masquées laissant apparaître une surface vierge délimitée par des masques en PTFE® par exemple : c'est le concept adopté pour la réalisation du capteur SENTINEL®. C'est une voie que nous avons exploitée (voir chapitre II-4.2).

Une autre approche est d'abandonner la représentation homothétique d'une rayure en constituant une **cellule d'essai artificielle** mettant face à face les deux surfaces concernées par le phénomène de compétition corrosion-inhibition. C'est la cellule que nous décrivons au chapitre I qui a servi à étudier le comportement de couche de conversion. L'aspect confinement peut cependant modifier les conditions d'aération de l'électrolyte et rend plus complexe les mesures électrochimiques en temps réel, du fait des difficultés d'accessibilité de la cavité ainsi formée. C'est pourquoi nous avons réalisé un dispositif plus complet que la cellule proposée initialement par Frankel [voir *réf.52*] de façon à mener des essais électrochimiques.

La dernière façon d'étudier les mécanismes qui sont mis en jeu lors de la compétition entre corrosion et inhibition est de réaliser **des essais sur une tôle peinte exposée sur sa tranche**. On déploie ainsi la cavité tout en respectant les effets associés à la proximité peinture-métal et on peut jouer sur l'épaisseur d'électrolyte pour s'approcher plus ou moins des conditions de corrosion atmosphériques. C'est une approche largement répandue pour étudier le rôle des inhibiteurs dans la corrosion cosmétique des aciers [voir *réf.62*].

3. Aspects phénoménologiques

L'une des autres questions à l'origine de ce travail concerne ***l'analyse de l'effet de distance entre la source en espèces inhibitrices et la zone métallique à protéger*** qui peut être déduite des essais rapportés dans la littérature. La question est de savoir si la compétition entre corrosion et inhibition est contrôlée par un transport des espèces en phase liquide ou par des aspects physiques qui affectent indirectement l'acheminement de ces mêmes espèces.

Dans le chapitre bibliographique, on verra que l'un des paramètres qui permet d'illustrer la compétition entre corrosion et inhibition, est la variation de la taille de la surface métallique exposée à flux d'inhibiteur constant. Dans les expériences décrites dans les travaux concernés [voir *réfs. 58 et 59*] où des rayures de largeur variable (20mm de long sur 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1,

2 and 4 mm de large) ont été usinées, les essais ont été réalisés en brouillard salin ce qui rend complexe le contrôle :

- du régime de relâchement des inhibiteurs issus de la peinture exposée
- et également celui de la nature du film d'électrolyte qui se présente sous forme de gouttelettes (comme nous le soulignons au chapitre I (2.2)).

Les explications qui sont disponibles dans les travaux publiés, laissent bien penser qu'il y a un effet du transport des espèces inhibitrices vers les sites sensibles que représentent les phases intermétalliques apparentes en surface, mais cet effet du transport n'est pas clairement exprimé en termes cinétiques. Dans l'article [voir réf.63], les auteurs expliquent que l'attaque de phases S pendant les toutes premières heures de mise en brouillard salin est dû au fait que localement on n'atteigne pas la concentration critique en chromates, mais ceci n'est pas en accord avec les flux de relâchement définis à partir des analyses chimiques (dosage ICP-AES) proposés dans des articles des mêmes auteurs [voir réf.29]. Comme nous le soulignons au chapitre I, il est probable que ce soit le contrôle par la morphologie du **film d'électrolyte constitué de gouttelettes** qui soit à l'origine de l'amplification de l'effet constaté, ce qui expliquerait le principe du capteur SENTINEL® qui a été directement déduit de ces constatations.

Néanmoins on peut se demander si l'effet du transport de matière sur l'efficacité de peintures inhibitrices ne peut pas être mis en évidence dans le cas d'une face peinte au contact d'un **électrolyte continu et stable**. Pour matérialiser cet effet on s'est appuyé sur le même paramètre : celui de la taille de la zone métallique exposée en faisant **varier l'épaisseur de la tôle d'alliage 2024 peinte exposée sur sa tranche en immersion**. Dans la suite du travail on a essayé de définir une **méthodologie expérimentale pour imager l'efficacité des inhibiteurs** sur un système modèle constitué d'un alliage d'aluminium 2024 exposé sur une tranche, afin de **discuter l'effet de la distance entre la source de pigments inhibiteurs** (bord peint de la rayure) et **la zone métallique mise à nu à protéger**.

4. Aspects monitoring (SHM)

Le monitoring de la durée de vie de dispositifs soumis à la corrosion atmosphérique repose actuellement sur le développement de capteurs environnementaux servant d'alerte. Dans le domaine aéronautique, en termes de SHM (Structural Health Monitoring) peu de dispositifs ont été proposés pour suivre en temps réel la dégradation des composants (métalliques principalement) ou encore la perte d'efficacité des traitements de protection (peintures). On peut citer à titre d'exemple, le développement par BAE Systems du capteur SENTINEL® [voir réf.2] qui est proposé pour suivre le vieillissement des primaires de corrosion (peintures inhibitrices).

Comme nous le précisons dans le chapitre bibliographique, ce capteur se compose de pistes métalliques rendues actives par décapage d'un film de peinture et sont donc représentatives de rayures de différentes tailles. Ce capteur reprend donc le concept d'effet de taille pour évaluer l'efficacité du relâchement des inhibiteurs si ce n'est que les pistes sont constituées d'un dépôt PVD qui fait que les mécanismes de corrosion mis en jeu ne sont plus définis par la microstructure de l'alliage. Ceci nous a donc amené à **étudier la réponse électrochimique d'électrodes constituées de dépôts de solutions solides Al-x%Cu** dans diverses conditions plus ou moins proches de celles dans lesquelles peut fonctionner le capteur SENTINEL®.

Le premier chapitre de ce mémoire synthétise l'état de l'art sur les processus de corrosion microstructurale, les mécanismes d'inhibition, les méthodes expérimentales in situ d'investigation des propriétés d'anticorrosion et pour finir propose un rappel sur les capteurs de corrosion en aéronautique (particulièrement le capteur SENTINEL®).

Le second chapitre présente la préparation des échantillons et des solutions d'essais ainsi que les techniques utilisées lors de ce projet.

L'ensemble des résultats présentés au troisième chapitre permet de caractériser l'endommagement ainsi que l'inhibition de l'amorçage de la corrosion par des espèces inhibitrices tant sur l'alliage 2024 que sur des solutions solides Al-Cu.

Le quatrième chapitre décrit les analyses mettant en évidence le mode d'action des espèces inhibitrices provenant d'un primaire anticorrosion qui est aussi caractérisé dans ce chapitre.

Pour finir, une discussion est proposée sur l'existence d'une compétition entre l'amorçage de la corrosion et la passivation mise en évidence expérimentalement et validée par simulation numérique (COMSOL Multiphysics® /FEM).

CHAPITRE I

Etat de l'art- Revue bibliographique

CHAPITRE I : Etat de l'art-Revue bibliographique

1. Préambule

En pratique, les revêtements sacrificiels (zinc ou alliage à base de zinc) et les revêtements organiques contenant des chromates ont des propriétés qui leur permettent de répondre activement à l'environnement corrosif lorsqu'un alliage métallique est mis à nu. Ces revêtements n'ont pas été conçus pour ne jouer que le rôle de barrière aux espèces agressives, mais leur fonctionnement est plus complexe et ils sont souvent présentés comme des revêtements «intelligents» (en anglais « smart coatings »). Par exemple, les revêtements sacrificiels à base de zinc agissent à la fois par des effets de couplage galvanique et un pouvoir cicatrisant associés aux produits de corrosion qui se forment en solution alors que dans le cas des peintures contenant des pigments chromatés le mécanisme qui leur confère ce qualificatif « intelligent » est lié au fait que la matrice polymère dans laquelle ils sont piégés constitue un réservoir (on parlera de primaire anticorrosion) qui va pouvoir libérer des anions inhibiteurs (chromates ou dichromates) qui seront transportés jusqu'à la zone métallique sensibilisée où il y a risque d'amorçage de la corrosion. Les mécanismes de protection en soi, qui se mettent en place au contact du métal exposé (le terme anglais qui caractérise ces mécanismes étant « healing process » qui par extrapolation se transforme parfois en « self-healing »), ne seront pas étudiés en détail dans ce travail. Le lecteur pourra trouver une revue exhaustive de ces aspects pour la protection des alliages d'aluminium dans de nombreuses publications dont un rapport issu d'une étude coopérative aux USA [1].

En revanche, on s'est attaché à mieux comprendre :

- comment se mettaient en place les réactions dans la matrice polymère,
- quels étaient les paramètres physico-chimiques qu'il était nécessaire de maîtriser ou de connaître pour évaluer le comportement du primaire anticorrosion,
- les étapes limitantes associées au mode de transport tant dans la matrice polymère que dans la solution constituant l'électrolyte et cela selon sa nature : ce dernier point étant à la base de la question à l'origine de ce travail de thèse.

En effet, l'objectif de ce travail est de clarifier le mode de fonctionnement d'un capteur dit « SENTINEL® » [2] qui fonctionnerait en régime de corrosion atmosphérique sur un concept technologique mettant en jeu la compétition entre l'amorçage de la corrosion de pistes métalliques synthétiques et le relâchement d'espèces inhibitrices issues d'un primaire anticorrosion. Tout l'objet du capteur est de traduire de manière simple et générique cette compétition sous forme d'un signal facile à acquérir. Comme le montre le schéma ci-dessous (Figure I- 1) on peut supposer que la rupture d'un film mince de métal pourra se produire si le flux local en inhibiteurs est insuffisant pour passiver la surface (quel que soit le mécanisme de passivation).

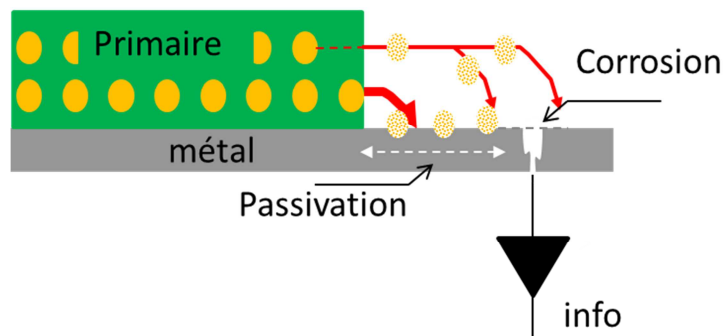


Figure I- 1 : Concept du capteur SENTINEL® : l'information transmise est relative à la rupture par corrosion de l'électrode métallique qui n'a pas pu être passivée par le flux d'espèces inhibitrices.

Dans cette revue bibliographique, on verra que l'exploitation des informations données par ce type de capteur a pu être a priori réalisée grâce à un modèle probabiliste de l'amorçage de la corrosion (PITSIM model) intégrant une description statistique des conditions environnementales [3] que sont des embruns en condition d'exposition naturelle ou le brouillard salin au laboratoire, qui n'ont pas été envisagées dans ce travail.

L'objectif de ce travail étant de contribuer à la validation du concept de compétition entre « corrosion et passivation » à la base de la mise au point de ce type de capteur, la méthodologie suivie dans ce travail et les analyses des résultats obtenus se sont limitées à des conditions de corrosion ou passivation en immersion.

Il est important de noter que la notion d'étapes limitantes pouvant contribuer à retarder le processus de passivation ne se limite pas au cas des primaires à base de chromates ou dichromates, dont l'utilisation n'est plus autorisée [4], mais qu'elle prend d'autant d'importance que les nouvelles technologies [5] (nanotechnologie, encapsulation, ...) permettent d'augmenter le degré de fonctionnalisation des matrices polymères qui induisent de nouvelles étapes limitantes en particulier au sein de la matrice polymère elle-même. Or on s'aperçoit que si le fait de rendre les nouveaux revêtements « sans chrome » plus « intelligents » nécessite de simuler les nouveaux principes actifs relevant de l'ingénierie moléculaire (encapsulation des espèces inhibitrices), il ne faut pas pour autant oublier que l'efficacité des inhibiteurs reste contrôlée par des processus de base en solution. **Ce sont ces processus associés à la compétition entre le transport des espèces inhibitrices en solution et la cinétique d'amorçage de la corrosion de la surface métallique exposée que nous avons abordés dans ce travail.**

Afin d'illustrer cette démarche nous avons organisé la partie revue bibliographique de façon à résumer, du moins partiellement, quels étaient les résultats ou informations existantes qui permettront de répondre aux questions suivantes abordées dans les développements du travail de thèse traités aux chapitres III, IV et discutés au chapitre V:

- a) que se passe-t-il lorsqu'on a un endommagement d'une tôle d'alliage 2024 avec un plan de protection correspondant à un primaire de corrosion ?
- b) comment a été caractérisée la compétition corrosion – inhibition ?
- c) comment évaluer les risques par monitoring et plus précisément comment se comporte un capteur de corrosion sensible au vieillissement de la peinture (capteur SENTINEL®).

Dans une première partie, on rappelle quels types d'endommagement sur avion sont susceptibles d'être évalués par des capteurs de type SENTINEL® et quelles conditions environnementales il faudrait a priori prendre en compte pour toute qualification au laboratoire.

Dans un deuxième temps, on présentera différents résultats qui nous permettront de justifier la démarche entreprise pour représenter et analyser au laboratoire la compétition entre corrosion (métal mis à nu) et sa passivation par le flux d'espèces inhibitrices relâchées par un primaire d'anticorrosion fonctionnalisé.

Dans une troisième partie, le lecteur pourra trouver différentes informations sur les stratégies d'utilisation de capteurs (environnementaux, de corrosion, ..) dans le contexte du « monitoring » sur avion.

2. Analyse des endommagements associés à une mise en défaut du plan de protection sur avion

L'efficacité d'un capteur (qu'on peut de façon générale dénommer capteur de corrosion) dépend de la connaissance préalable des phénomènes de corrosion, de leur localisation, de leur caractère transitoire ou stationnaire. On voit qu'il s'agit d'un domaine spécifique (retour d'expérience) qui reste difficile à appréhender dans le cadre d'un travail de thèse.

Il convient de rappeler ici que le dommage par corrosion n'est pas grave en soi pour une structure aéronautique, mais que tout dommage par corrosion (quelle que soit sa nature) constitue un site d'amorçage d'une fissuration par fatigue mécanique qui peut, elle, conduire à une rupture catastrophique.

2.1 Scénarios possibles

On a choisi d'illustrer deux cas de corrosion potentielle associés à une mise en défaut du plan de protection de certaines parties de la structure d'un avion : celui d'une rayure et celui de la liaison par rivet.

Une rayure (Figure I- 2) est un endommagement transitoire qui peut provoquer la mise à nu du métal dont la cicatrisation sera rendue possible par le relâchement en inhibiteurs (Cr(VI)) dans l'exemple choisi). Une rayure est par essence étroite (de quelques dizaines à une centaine de micromètres de large) et un événement unique. Le primaire de corrosion exposé sera donc très réactif. Ce n'est probablement pas le bon exemple pour démontrer que les phénomènes de transport des espèces inhibitrices en solution (solution piégée dans la rayure) peuvent être appréhendés par un capteur tel que celui décrit Figure I- 1.

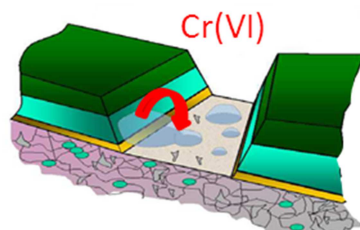


Figure I- 2 : Illustration schématique des étapes conduisant à la cicatrisation du métal mis à nu dans une rayure par passivation par des espèces inhibitrices issues du relâchement d'un primaire anticorrosion [3].

Si on voulait utiliser le capteur type SENTINEL® pour évaluer les risques de corrosion, il serait nécessaire d'imaginer que l'endommagement pourrait résulter d'un phénomène localisé et répétitif proche d'un processus de fretting-corrosion. La rayure serait assimilable à une piste de frottement et on comprendrait que l'exposition répétée du film de primaire d'anticorrosion puisse le rendre moins efficace (le flux de relâchement pouvant être réduit par des effets de lessivage des pigments).

On voit donc que si la sollicitation du primaire d'anticorrosion est stationnaire ou que la zone métallique affectée est distante de la surface émettrice en inhibiteurs, on pourra envisager de suivre les risques d'amorçage de la corrosion par un capteur positionné dans la zone correspondante à la structure fragilisée de façon à évaluer le risques de lessivage du primaire en fonction du temps.

Ce type de scénario est envisageable dans le cas d'un défaut dans une peinture (rayure) provoqué à l'aplomb d'un rivet assurant la liaison entre deux tôles. Comme le montre la Figure I- 3, tant que la concentration critique en inhibiteur (Cr(VI)) sera suffisante pour assurer la passivation de la tôle en alliage 2024 dans l'interstice entre le rivet (en alliage de titane) et la tôle, le couplage galvanique sera évité et il n'y aura aucun risque d'amorçage d'une corrosion intergranulaire.

Ce scénario est à la base de nouveaux tests proposés récemment pour évaluer les risques de corrosion pour des assemblages par rivetage en tenant compte du plan de protection de la tôle (Figure I- 3b) [6].

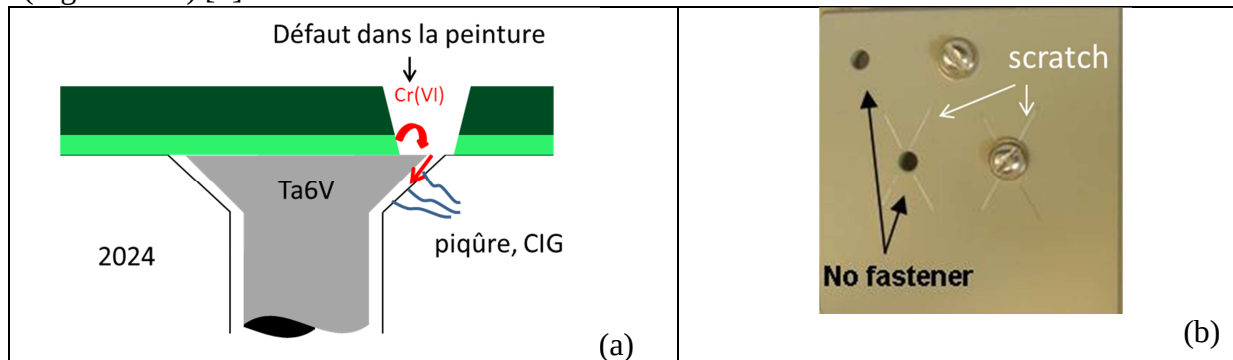


Figure I- 3 : a) représentation schématique d'un défaut dans une peinture provoqué à l'aplomb d'un rivet; b) illustration du concept : échantillons conçus pour les tests ASTM modifiés présentés à la réf [6] qui permettent d'évaluer la résistance à la corrosion d'un assemblage par rivetage par des mesures de couplage galvanique. Les essais sont réalisés en brouillard salin.

2.2 Conditions environnementales

L'analyse des données fournies par tout capteur « de corrosion » doit être associée à des données environnementales compte tenu que l'environnement où va évoluer un avion sera majoritairement un environnement de type atmosphérique. On rappelle brièvement dans la suite, quelques éléments qui permettent de comprendre pourquoi le travail de validation du concept de compétition entre « corrosion et passivation » en présence d'un primaire d'anticorrosion, s'est limité à des études en conditions d'immersion ou en présence d'un film relativement mince d'électrolyte.

Les capteurs de corrosion implantés sur des structures avions, vont être concernés par des phénomènes de corrosion dite « atmosphérique » comme l'illustre la photo à la Figure I- 4.



Figure I- 4 : Illustration des conditions de corrosion en atmosphère marine.

Si l'on veut caractériser les mécanismes mis en jeu en corrosion atmosphérique et en particulier les processus de transport de matière dans l'environnement corrosif, il sera nécessaire de travailler à l'échelle d'une goutte ou d'un film mince d'électrolyte.

L'influence de la diminution de l'épaisseur de la couche d'électrolyte va affecter à la fois :

- les processus cathodiques (surtout en milieu naturel où la réaction cathodique est principalement associée à la réaction de réduction de l'oxygène dissous). Le flux d'oxygène à la surface va alors augmenter et en conséquence l'alcalinisation de la surface va s'accroître,

- les processus anodiques qui vont être affectés par les effets de chute ohmique associés à l'augmentation de la résistance d'électrolyte qui augmente quand l'épaisseur de la couche d'électrolyte diminue.

Un diagramme très schématique issu de travaux relativement anciens [7] montre qu'il existe une épaisseur critique pour laquelle l'amplitude de la corrosion sera maximum (Figure I- 5).

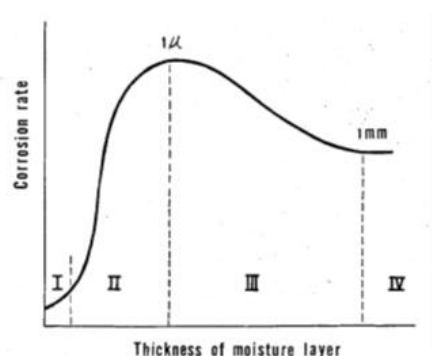


Figure I- 5 : Evaluation schématique de l'influence de l'épaisseur d'électrolyte sur la vitesse de corrosion [7].

Dans le cas d'une goutte, l'effet le plus important est celui lié au transfert de matière qui fait que l'accès de l'oxygène est plus rapide aux bords qu'au centre de la goutte. Sur les aciers, au sein d'une goutte, on voit une corrosion galvanique résultant de l'aération différentielle se mettre en place sous forme d'un anneau (expérience de la goutte d'Evans) [8]. Sur les alliages d'aluminium, l'aération différentielle dans une goutte, conduit à l'activation préférentielle des phases intermétallique grossières présentes à la surface d'un alliage Al-Cu [9].

Expérimentalement, peu d'études électrochimiques ont été menées dans des conditions de transport de matière correspondant à celle d'une goutte. L'une des difficultés est la maîtrise de la taille de la goutte en cours d'essai à cause de la mouillabilité de la surface. C'est d'ailleurs en adaptant un dispositif issu des mesures de mouillabilité que Dubuisson et al. [10] ont pu réaliser des essais électrochimiques (Figure I- 6) sur des gouttes de tailles contrôlées (diamètre 4mm environ) sur un acier galvanisé.

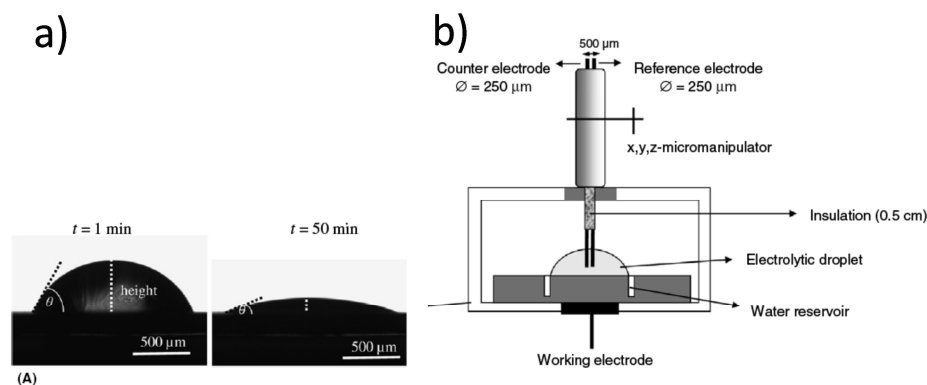


Figure I- 6 :a) mise en évidence de l'influence de la mouillabilité de la surface ; b) dispositif de mesure dans une enceinte fermée.

D'autres travaux, mais sans mesures électrochimiques directes dans les gouttes, ont été rapportés dans la littérature et ont permis, par exemple, d'illustrer les mécanismes spécifiques

de piqûre d'aciers inoxydables dans des conditions de corrosion atmosphériques [11] confirmant ainsi que les mécanismes de corrosion peuvent être affectés par le fait que le volume d'électrolyte soit extrêmement réduit, modifiant ainsi l'évolution chimique observée en situation d'immersion.

La technique de la sonde de Kelvin (SKP), largement utilisée pour caractériser la corrosion atmosphérique [12], en particulier pour étudier les processus de délamination des films de peinture, permet de mesurer, sans contact, la distribution du potentiel électrochimique dans une goutte déposée sur une surface métallique [13].

En parallèle, mais de façon controversée, il a été montré que l'évolution du potentiel de Volta pouvait être reliée au potentiel de corrosion du métal.

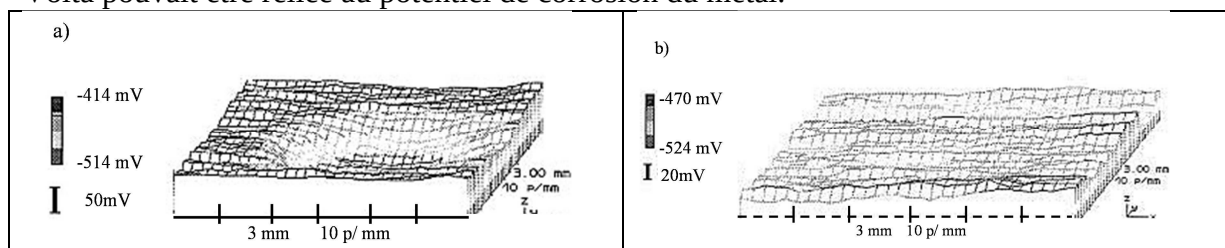


Figure I- 7 : Mesure SKP sur un alliage 2024 goutte de 4mm de diamètre a) NaCl 0.5 M ; b) NaCl 0.5M + 10 mM $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ [13].

Par exemple, sur un alliage 2024, il semble possible de réaliser des mesures de distribution de potentiel permettant de mettre en évidence le rôle de la présence de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ à la concentration de 10^{-2} mol/L, dans une solution de NaCl 0.5M (Figure I- 7). Cependant la technique SKP ne semble pas être en mesure de résoudre les variations de potentiel à l'échelle de la microstructure.

L'aération différentielle, entre le bord et l'intérieur de la goutte, est contrôlée par la compétition entre la vitesse de réduction de l'oxygène et sa vitesse de transport : on peut penser qu'il existe une taille critique de goutte en deçà de laquelle cet effet d'aération différentielle disparaît. C'est un point qui devrait être clarifié par simulation du transport d'oxygène dans la goutte. Cependant la modélisation de la corrosion dans une goutte reste délicate et a été peu rapportée dans la littérature. On peut noter des travaux récents [14] qui montrent que la distribution des réactions anodiques et cathodiques (goutte d'Evans) dépend de la taille de la goutte [15].

L'une des approches expérimentales possible est de suivre (comme le proposait Evans dans son article « historique » [8]) l'alcalinisation associée à la réduction cathodique de l'oxygène.

On peut en utilisant un indicateur coloré universel (Figure I- 8a), suivre l'évolution du pH même s'il est parfois délicat de mettre en évidence les contrastes à cause des réflexions sur la surface métallique.

Récemment des essais ont été réalisés sur des gouttes ayant un diamètre de l'ordre de 1 à 1.5mm (volume de 0.26 μL à 0.88 μL) [16]. Sur un alliage 2024, les auteurs ont pu mettre en évidence, en milieu eau de mer, des attaques (piqûres) qui se développent très rapidement (moins de 10 min). Ces piqûres ont pu être repérées en suivant l'évolution du pH dans la goutte en présence d'indicateur coloré (indicateur universel). Ils n'ont pas observé de distribution de pH dans la goutte (comparable à celle observée sur la goutte d'Evans) mais des spots correspondant à des zones acides (piqûres).

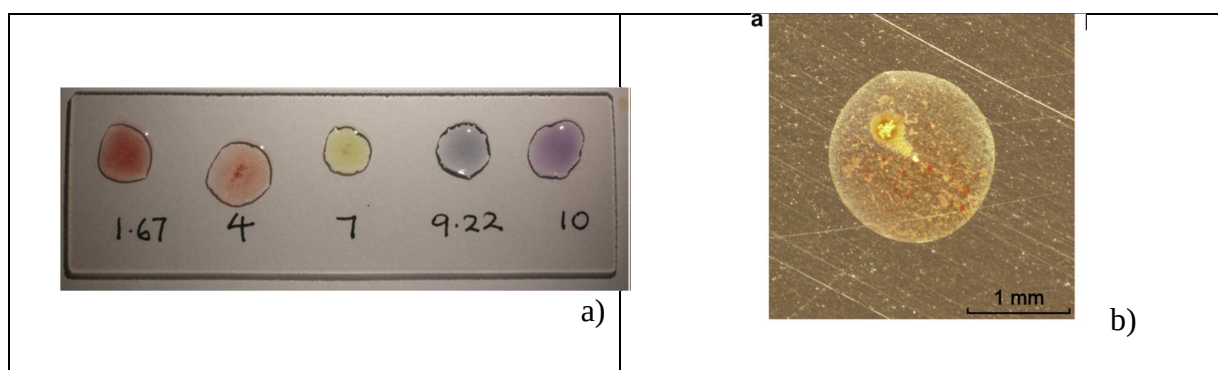


Figure I- 8 :a) nuancier de l'analyse de pH dans une goutte de solution tampon ; b) évolution du pH dans une goutte déposée sur un alliage 2024 après 10 minutes de contact avec l'électrolyte.

La mesure de pH est une approche qui a été optimisée dans ce travail (voir chapitres II et III).

Expérimentalement différentes voies ont été explorées pour maîtriser la formation de gouttes de tailles et en nombres contrôlés. Par exemple, des auteurs ont proposé récemment d'utiliser une imprimante jet d'encre pour déposer des gouttelettes de tailles et de concentrations contrôlées [17,18]. On projette une solution quasi saturée d'un sel, $MgCl_2$ ou $NaCl$ à travers la buse d'une imprimante jet d'encre. Puis on hydrate ce dépôt (déliquescence) par transfert de l'échantillon dans une enceinte à humidité contrôlée.

En conclusion, il apparaît quasiment impossible de développer des approches électrochimiques dans des gouttes individuelles de façon à tester la réponse de passivation induite par le relâchement de primaire d'anticorrosion en contact avec une goutte.

3. Compétition corrosion (métal mis à nu) - passivation (peinture fonctionnalisée)

Dans cette partie qui concerne le cœur de la démonstration qui sera développée dans ce travail, on discute de la pertinence de résultats importants à considérer pour évaluer cette compétition.

3.1 Processus de corrosion microstructurale

3.1.1 Importance de la microstructure de l'alliage 2024

L'ensemble des résultats obtenus dans ce travail concerne l'alliage «historique» de l'aéronautique, l'alliage 2024 à l'état T3 dont la composition nominale est présentée Tableau I- 1.

Tableau I- 1 : composition de l'alliage 2024 (% massique)

Elément alliage	Cu	Mg	Mn	Si	Fe
% en masse	4.31	1.5	0.6	0.08	0.17

L'alliage 2024 est un alliage à durcissement structural. Il est constitué d'une matrice qui est une solution solide Al 4% Cu en masse, dans laquelle ont précipité ou on a fait précipiter par traitements thermiques postérieurs à la coulée des phases intermétalliques de différents types selon leur mode de formation :

- les particules intermétalliques dites « grossières », de taille de l'ordre du micromètre sont formées lors de la solidification dans le métal liquide. Elles sont dites grossières lorsque leur taille dépasse les dimensions de l'ordre du micron ; il s'agit soit de phases ordonnées (Al_2Cu (phase Θ), Al_2CuMg (phase S)...) soit de particules Al (Cu, Mn, Fe) de compositions non homogènes. Elles ne peuvent pas être remises en solution mais peuvent être fragmentées lors

des traitements mécaniques. Ce sont elles qui vont être impliquées dans les processus de passivation aux temps courts lors d'un relâchement d'ions dichromates ou chromates.

- les précipités intermétalliques durcissant de petite taille (1 nm - 50 nm) qui assurent les propriétés mécaniques de l'alliage. Ils sont cohérents ou semi-cohérents (Figure I- 9) avec la matrice permettant ainsi de freiner la propagation des dislocations. Ces précipités se forment à partir des éléments d'alliage (Cu, Mg) à basse température et peuvent être « facilement » remis en solution (1 h à 520°C). Ce durcissement de l'alliage est obtenu par des traitements thermiques repérés industriellement par un code : le traitement le plus usité pour l'alliage 2024 est le traitement T3.

- les dispersoïdes qui contiennent les éléments minoritaires (Mn, Fe, Si) et qui mesurent entre 10 et 100 nm, sont totalement incohérents avec la matrice. Ils se forment à chaud et ne peuvent donc pas être dissous. Ils ne participent pas au durcissement de l'alliage, par contre ils peuvent jouer le rôle de sites d'amorçage pour la précipitation hétérogène.

Les caractéristiques de ces deux derniers types de phases intermétalliques qui précipitent, lors de ce traitement thermique, dans les grains et aux joints des grains ne sont pas détaillées dans cette introduction car leur rôle dans les processus de corrosion et d'inhibition n'a pas été pris en compte dans la suite du mémoire.

Par contre, on s'est intéressé aux phases grossières qui elles, jouent, comme nous le montrerons tout au long du mémoire, un rôle important dans l'amorçage de la corrosion localisée et dans la localisation de la passivation induite par le relâchement d'espèces inhibitrices.

En effet, les différentes formes de corrosion qui risquent de s'amorcer en cas de déficit d'espèces inhibitrices dépendent de la microstructure de l'alliage : plus précisément de la microstructure apparente en surface.

3.1.2 Influence des éléments d'alliage

Le principal élément d'alliage à considérer pour l'alliage 2024 est le cuivre qui est l'élément le plus présent (en % massique). Si on s'interroge sur ses effets sur les réactions électrochimiques mises en jeu lors des processus de corrosion et de passivation, comme ceux qui nous intéressent dans ce travail, on doit considérer son état métallurgique selon que l'on considère sa présence dans la matrice de l'alliage ou sa présence dans les phases intermétalliques de tout type. Dans le cadre de l'analyse de la compétition corrosion-passivation traitée dans ce travail, on se limite à l'analyse des données existantes sur les solutions solides Al-x%Cu et la réactivité des phases intermétalliques grossières (Al₂Cu (phase Θ), Al₂CuMg (phase S)). Dans cette partie on détaillera l'effet du cuivre sur les réactions électrochimiques associées aux processus de corrosion et au paragraphe 3.2 on expliquera quel rôle joue la présence du cuivre sur les réactions de passivation.

a) Dissolution sélective ou dealloying

Le cuivre étant plus noble que l'aluminium, le principal mécanisme responsable des effets associés au cuivre est le phénomène de dissolution sélective : cette dissolution sélective va entraîner une évolution métallurgique de la surface tant de la matrice que des phases intermétalliques qui vont voir leur teneur en Cu augmenter. La dissolution sélective est rendue possible si on suppose que le film d'oxyde natif est mis en défaut.

De façon simple, la meilleure façon de décrire l'état métallurgique d'une solution solide Al-Cu après dissolution sélective est de considérer que la dissolution électrochimique de l'aluminium et/ou du magnésium va conduire à la formation d'une structure spongieuse. C'est un caractère récurrent de toute dissolution sélective comme l'explique K. Sieradski dans de nombreux travaux en particulier ceux sur l'alliage 2024 [19]. Dans cet article de synthèse les

auteurs montrent que pour les phases et la matrice de l'alliage 2024, un certain volume de cuivre devient disponible pour être redistribué à l'état solide (enrichissement en cuivre en surface) ou en phase liquide (le cuivre métallique peut être transporté en phase liquide et se redéposer sur la surface de l'alliage).

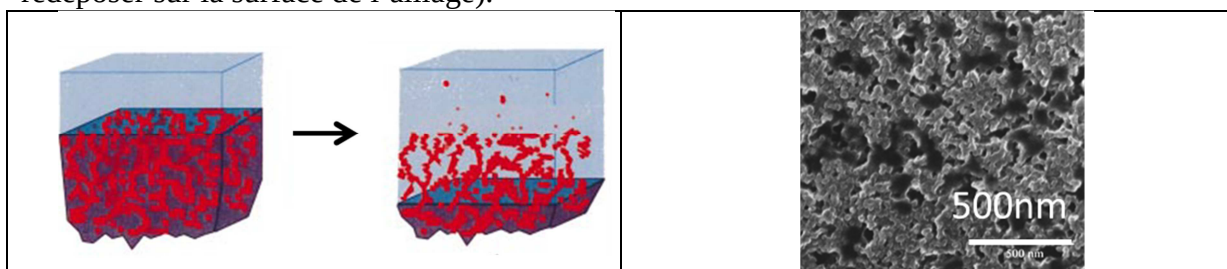


Figure I- 9 : Illustration de la structuration « spongieuse » en cours de dissolution sélective. a) évolution à l'échelle atomique de la surface d'un alliage Al-Cu les atomes de cuivre sont représentés en rouge ; (b) état de la surface d'une phase S après dissolution sélective en milieu basique.

En conséquence, après (ou en cours de dissolution sélective) il y aura des surfaces enrichies en cuivre (qu'on raisonne à l'échelle atomique ou à l'échelle microscopique) qui vont être le siège privilégié des réactions de réduction de toute espèce oxydante présente en solution. C'est le phénomène clé qui va contrôler tant l'amorçage de la corrosion sur l'alliage 2024 en milieu neutre aéré (on considérera la réduction de l'oxygène dissous) que la passivation par des ions dichromates ou chromates (on parlera de réduction de ces ions paragraphe 3.2).

Dans la section suivante 3.1b, on montrera que la localisation de cette réaction cathodique sur les sites les plus riches en cuivre, qui sont pour l'alliage 2024, les phases intermétalliques grossières riches en cuivre initialement, est responsable du mécanisme d'amorçage de la corrosion.

On trouve dans la littérature, peu d'études qui ont essayé de relier des analyses quantitatives de l'enrichissement en cuivre à des études électrochimiques fines. Les études les plus avancées [20,21] ont surtout porté sur l'analyse chimique de l'enrichissement en cuivre (et cela sur de alliages binaires Al-Cu déposé par PVD) en le reliant à la variation du potentiel dénommé par les auteurs « potentiel de corrosion » (il est préférable de dire potentiel en circuit ouvert (OCP)). Figure I- 10, on voit que l'enrichissement en cuivre rend plus noble ce potentiel OCP.

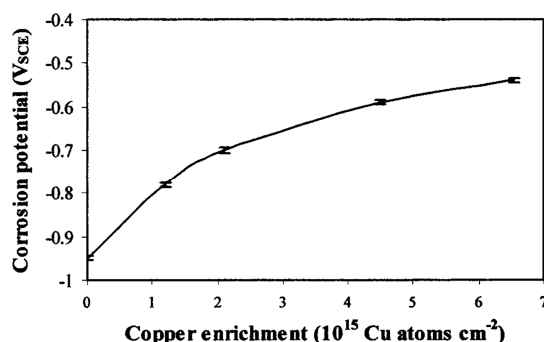


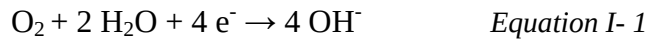
Figure I- 10 : Evolution du potentiel en circuit ouvert (OCP) en fonction de l'enrichissement en cuivre pour un alliage Al 0.95%at Cu dans une solution aérée de pentaborate d'ammonium à 20°C. L'alliage est préalablement décapé 75s à 5mA/cm² en milieu basique 0.1 NaOH.

b) Amorçage et propagation de la corrosion par « trenching »

En milieu aqueux aéré, à cause de la dissolution sélective que nous avons évoqué juste avant, la forme de corrosion qui va s'amorcer quasiment spontanément est une forme dénommée « trenching » en anglais qui se traduit par une attaque en sillon autour des phases

intermétalliques grossières ayant un comportement dit «cathodique». Ce type de corrosion a été largement caractérisé (Figure I- 11) bien que les mécanismes restent encore discutés. Le couplage entre évolution chimique au voisinage de la phase et le couplage galvanique entre la réaction cathodique et la réaction de dissolution de la matrice adjacente n'a pu être mesuré à l'échelle locale mais des simulations ont permis d'en confirmer la contribution des deux mécanismes. Pour ce qui concerne le contexte de ce travail, il suffit de retenir que :

- le moteur du processus est clairement l'alcalinisation qui se produit suite à la réduction de l'oxygène sur les phases intermétalliques enrichies en cuivre :



- l'alcalinisation provoque l'activation de la surface de la matrice riche en aluminium à la périphérie [22],
- la corrosion par effet de sillon (trenching) se propage par effet de couplage galvanique [22]

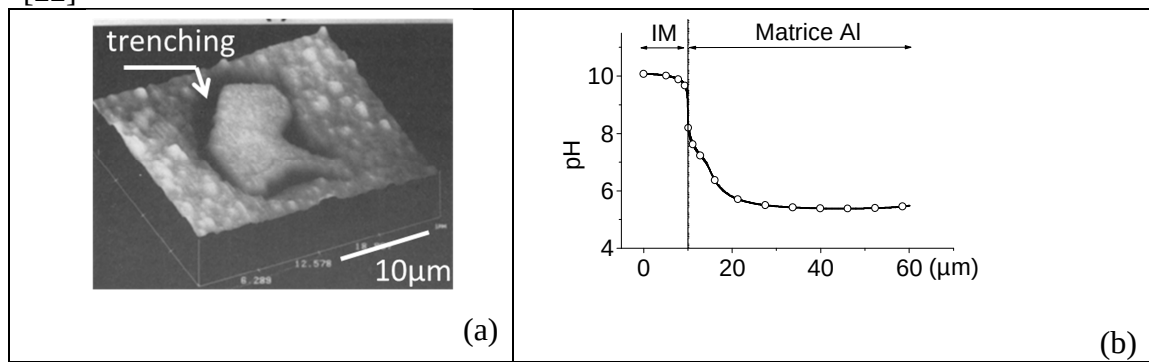


Figure I- 11 : Illustration du phénomène d'attaque par "trenching". a) Profil AFM d'une particule de type Al_3Fe dans un alliage d'aluminium 6061 T6 après 2h d'immersion en milieu NaCl 0.6M au potentiel de corrosion [23] ; b) Simulation du profil du pH à la surface d'une électrode représentant une phase intermétallique (cathode de $10\mu\text{m}$ de diamètre) et la matrice d'un alliage d'aluminium (Al). On voit que la variation de pH sera localisée à l'interface phase-matrice ce qui explique le fait qu'on observe une corrosion par effet de sillon [24].

La majorité des caractérisations s'est limitée à des analyses morphologiques et à la description des étapes successives (ou coopératives) qui vont conduire à la propagation d'une corrosion intergranulaire. Les différentes étapes qui conduisent à une propagation stable de cette forme de corrosion microstructurale peuvent être décrites schématiquement Figure I- 12.

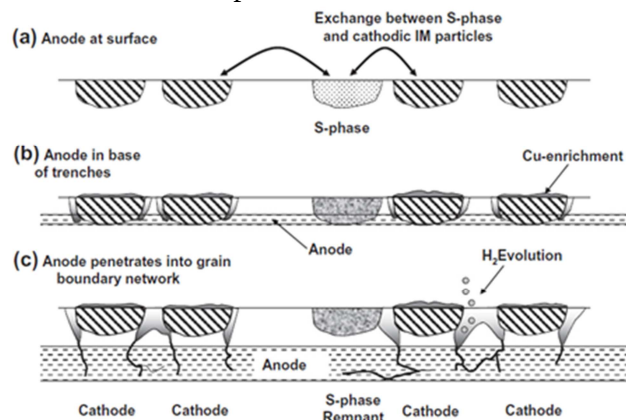


Figure I- 12 : Illustration des séquences qui conduisent de la dissolution sélective à la propagation d'une corrosion intergranulaire. Ceci illustre le rôle moteur de la réaction cathodique sur les phases enrichies en cuivre [25].

Mais si on s'intéresse à la compétition entre amorçage de la corrosion et passivation, la donnée déterminante est de pouvoir disposer d'informations cinétiques. Un travail très original dans la suite des travaux décrits Figure I- 12, permet de disposer d'une échelle de temps pour chaque type de phase intermétallique grossière [26]. Comme le montre la Figure I- 13, les auteurs ont pu caractériser des temps critiques pour chacune des étapes et cela pour chaque classe de particules. Cette analyse confirme que la dissolution sélective en milieu chloruré est quasi-instantanée et que l'attaque de type « trenching » sera visible dès 5 min pour les phases S.

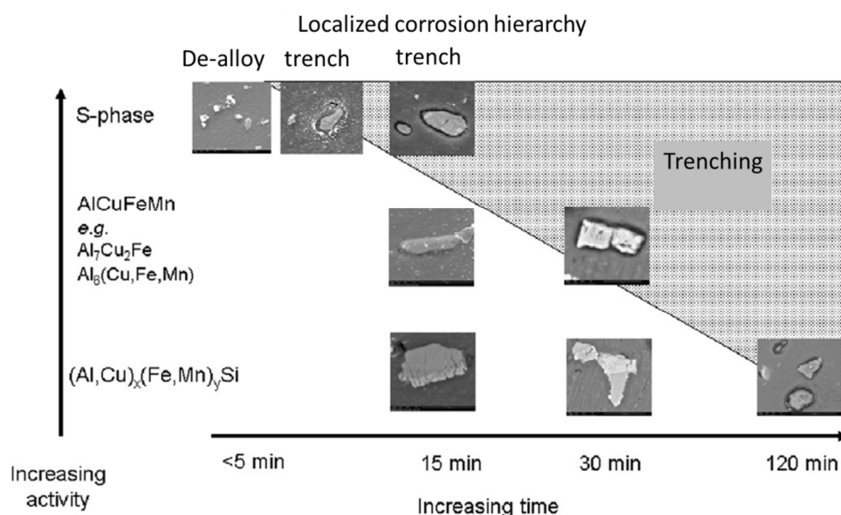


Figure I- 13 : Hiérarchie des différents types d'attaques localisées pour l'alliage 2024 [26]. Solution stagnante et aérée, 0.1M NaCl (50 mL), température ambiante (21°C) échantillons exposés horizontalement et extraits à différents temps 2.5, 5, 7.5, 10, 15, 30 et 120 min.

On voit qu'on dispose d'une donnée essentielle qui permet de définir un temps critique au-delà duquel la corrosion pourra s'amorcer et se propager si la passivation par les inhibiteurs issus du relâchement du primaire anticorrosion n'a pas pu se faire (c'est le propos de la démonstration faite au chapitre III et discutée au chapitre V).

3.2 Mécanismes d'inhibition et étapes limitantes

On a essayé de rassembler les données les plus pertinentes sur les étapes limitantes du processus global d'inhibition par le relâchement d'espèces inhibitrices (dichromates de zinc dans ce travail) sur les régimes de relâchement et les mécanismes de conversion chimique. On s'est intéressé également aux difficultés de mise en œuvre des méthodes analytiques développées au laboratoire pour justifier les approches que nous avons mises au point. Dans une dernière partie, on illustrera comment certains auteurs ont mis en évidence les effets qu'on peut associer au transport des espèces en solution.

3.2.1 Régimes de relâchement

En pratique, dans l'aéronautique, la protection par peintures repose sur un primaire anticorrosion fonctionnalisés qui est donc susceptible de relâcher des ions inhibiteurs en cas d'accès accidentel d'un milieu aqueux suite, par exemple, à un endommagement mécanique de la surface (Figure I- 14). Les pigments, en l'occurrence des sels hydrosolubles de chrome, doivent être protégés d'une dissolution spontanée qui pourrait se produire sur la peau du revêtement. Ceci justifie l'application d'une peinture de finition (top-coat en anglais) qui va jouer le rôle d'écran et empêcher la pénétration de l'eau dans l'épaisseur du revêtement.

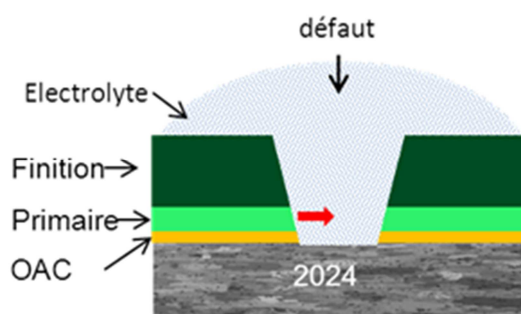


Figure I- 14 : Schéma d'un système de protection endommagé par une rayure mécanique. La flèche rouge symbolise le relâchement des ions inhibiteurs provenant du lessivage du primaire fonctionnalisé.

L'adhérence du primaire est améliorée par le traitement initial d'anodisation qui est imposé avant mise en peinture : l'anodisation se fait en milieu contenant des sels de chrome d'où sa dénomination d'OAC (pour Oxydation anodique Chromique). Il s'agit d'une description d'un plan de protection « traditionnel » qui est en voie de modification pour les raisons évoquées précédemment [4] mais qui constituera le système modèle étudié dans cette thèse.

a) Détermination de la cinétique de relâchement des chromates

Il est important de savoir s'il existe des moyens de prévoir la concentration en espèces inhibitrices qui peuvent être relâchées depuis un primaire anticorrosion fonctionnalisé. Ce processus va comporter différentes étapes limitantes que nous décrivons rapidement dans cette introduction en s'appuyant sur les travaux les plus proches des composants du plan de protection étudié dans cette thèse.

Le relâchement des espèces inhibitrices dépend :

- de l'hydratation de la matrice polymère du primaire fonctionnalisé,
- du transport des espèces dissoutes dans le polymère (milieu poreux)

Les ions chromates ou dichromates ainsi libérés seront disponibles en solution et pourront être transportés vers la zone métallique mise à nu (rayure, ...).

Ce qu'on appelle relâchement, constitue donc un ensemble interactif de processus, allant de la dissolution des pigments jusqu'au transport en phase liquide des ions ainsi libérés. Pour qualifier globalement les différentes étapes, on peut parler d'efficacité du relâchement : celui-ci reste le plus souvent un paramètre descriptif. Ce dernier n'est jamais défini par une expression (voire une valeur numérique) mais il a toute son importance d'autant que les systèmes concernés ne sont plus de simples rayures mais des défauts de géométrie complexe comme peut l'être une fissure de fatigue [27].

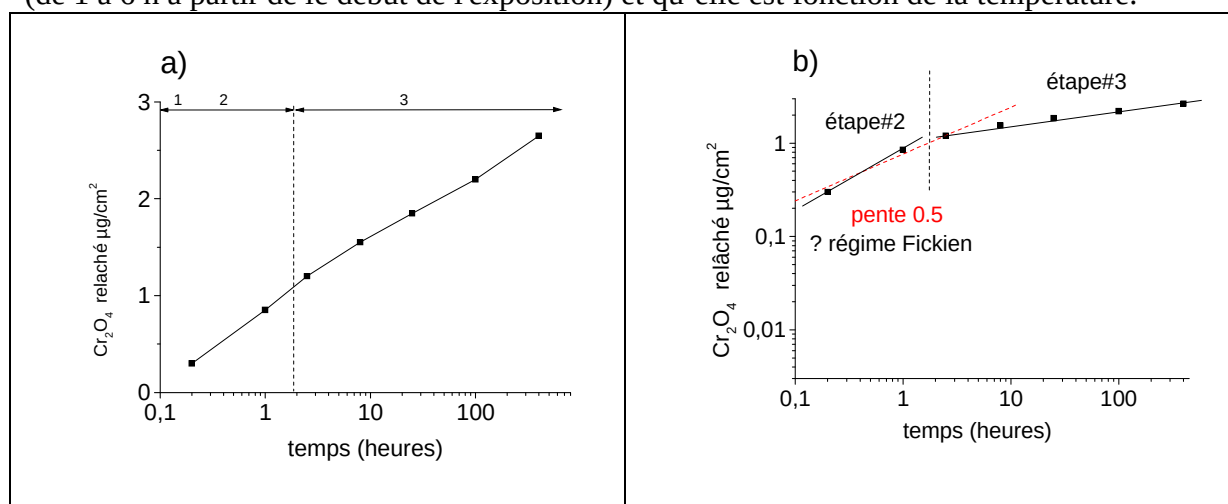
Dans la littérature on trouve plusieurs façons de faire un bilan du relâchement:

- par l'analyse chimique en solution (dosage) de la quantité d'espèces inhibitrices passées dans une solution où on a immergé une face peinte. Ce bilan repose sur des analyses chimiques de prélèvements successifs pour une période d'immersion donnée,
- par l'analyse chimique de la concentration en pigments non consommés de façon à évaluer la partie appauvrie en pigments de la peinture. Cette approche a pu être réalisée par différentes techniques d'analyses de la composition chimique complétée par des analyses microstructurales par radiographie en volume (tomographie X ou électronique)
- par le développement de modèles cinétiques sélectionnant une ou plusieurs étapes limitantes.

i) Bilan par analyse chimique des solutions

Différents types d'analyses chimiques des solutions d'immersion de tôles peintes ont été décrites dans la littérature pour atteindre les valeurs des flux de relâchement : analyse du Cr total par analyse sur plasma couplée à la spectrométrie d'émission optique (ICP-AES) [29] ou encore, analyse directe de la concentration en Cr(VI) par chromatographie ionique (IC) [28].

T. Prosek et D. Thierry [28] ont étudié la cinétique de relâchement des ions chromates d'un primaire polyester fonctionnalisé (contenant des pigments SrCrO_4) déposé sur un acier et immergé sur une face (surface de 10 cm^2) pendant différentes durées dans une solution de NaCl à 10 et 100 mmol/L. Les analyses de solution ont été réalisées sur des prélèvements successifs à intervalles réguliers, par chromatographie ionique (l'un des avantages de cette technique analytique, est qu'elle permet de déterminer directement la concentration en ions chromates). Pour le système considéré, les analyses indiquent que le relâchement en inhibiteurs suit une loi logarithmique, du moins pour les temps les plus longs d'immersion. Aux temps courts, les résultats présentés (Figure I- 15) ne permettent pas de définir une loi particulière, mais les auteurs notent que cette transition intervient pour des temps variables (de 1 à 6 h à partir de le début de l'exposition) et qu'elle est fonction de la température.



Dans leur analyse originale, les auteurs définissent 3 étapes (Figure I- 15a) consécutives :

1^{ère} étape : Mal définie expérimentalement, à notre avis, puisque les auteurs indiquent que cette étape ne dure que quelques minutes. Ils l'attribuent à la dissolution des pigments directement en contact à la surface du revêtement.

2^e étape : L'eau pénètre dans le revêtement et le régime de relâchement va dépendre principalement du transport de matière dans le polymère, ce qui explique que cette étape suive un régime Fickien c'est-à-dire que la quantité de chromates relâchés $\Delta m \text{ Cr}_2\text{O}_4$ est égal à $k \cdot t^{0.5}$; c'est ce que nous avons vérifié en reportant les points expérimentaux en coordonnées log-log. La durée de cette étape dépend de la température, de l'épaisseur du revêtement et du coefficient de diffusion de l'électrolyte dans le film polymère qui a été déterminé, pour les système considéré à $1,33 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, par de mesures d'impédance électrochimiques. Dans les conditions de la publication, cette étape dure environ 1,5h (t_1).

3^e étape : Lorsque la matrice polymère est saturée en eau, le processus atteint un état stationnaire et la quantité de chromate relâchée est une fonction logarithmique du temps. La quantité de chromates dissous provenant du revêtement dans un intervalle de temps Δm Cr_2O_4 est donnée par :

$$\Delta m \text{Cr}_2\text{O}_4 = k \log (t/t_1) \text{ avec } k : \text{constante de vitesse (mg.m}^{-2}\text{)} \quad \text{Equation I- 2}$$

D'autres travaux [29] obtenus également pour le pigment SrCrO_4 mais pour des matrices polymères différentes peuvent être comparés à ces résultats et montrent que les interprétations peuvent différer selon que l'on privilégie l'analyse chimique aux temps courts ou dans le régime stationnaire correspondant à la saturation en eau de la matrice polymère. Le facteur temps est important car l'évaluation des flux de relâchement est a priori différente selon que l'on s'intéresse à un endommagement transitoire (rayure) ou à un endommagement « permanent » comme le cas de l'assemblage par rivet (Figure I- 3). Dans ces travaux [29], les auteurs ont également étudié l'influence du pH de la solution dans laquelle est immergée la tôle peinte dont on veut mesurer les flux de relâchement en inhibiteurs. Ceci peut se justifier par le fait que les zones endommagées (rayures) dans des revêtements organiques conduisent, à cause des réactions de dissolution du substrat métallique, à des environnements acides qui vont donc interagir avec le film de peinture apparent sur les parois de la rayure. Il convient cependant de rester prudent vis-à-vis de cette description de la chimie locale dans un défaut de corrosion : si l'acidification ne fait pas de doute pour un défaut de type piquûre (sur un acier en particulier), elle est moins sûre voire totalement fausse si on considère les premiers stades de la corrosion sur un alliage d'aluminium comme l'alliage 2024 pour lequel nous avons vu qu'il y avait alcalinisation lors de l'attaque des phases intermétalliques grossières (Figure I- 11).

Les résultats présentés Figure I- 16, montrent que le relâchement dépend du pH de la solution d'immersion surtout aux temps courts ; en effet, plus le pH est acide, plus le relâchement en chromates est élevé.

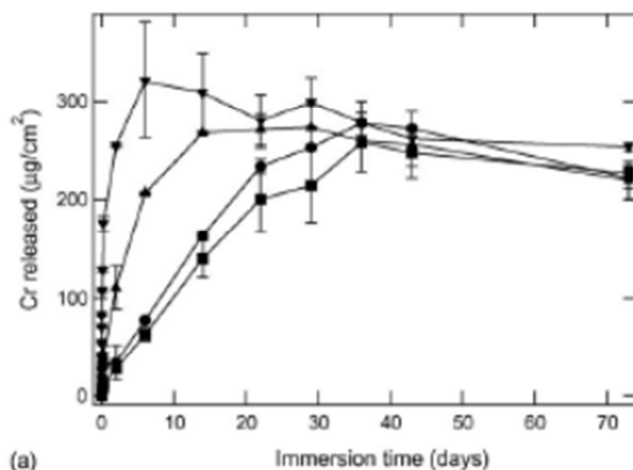


Figure I- 16 : Influence du pH sur la quantité de chrome relâché par un primaire anticorrosion contenant des chromates – tests sur un échantillon (tôle peinte) immergé dans une solution de NaCl à 0,01M, (▼) pH = 1, (▲) pH = 3, (●) pH = 5, (■) pH = 7 [29].

Il est intéressant de noter que les mêmes auteurs ont comparé, en utilisant le même type de protocole expérimental, deux types de primaires fonctionnalisés avec le même type de pigment SrCrO_4 (l'un dénommé PR143 [29] et l'autre ANZOL [33] sans indiquer dans le détail leur différence) et qu'ils concluaient à un comportement différent semblant illustrer le rôle de la nature du polymère, comme on peut a priori s'y attendre.

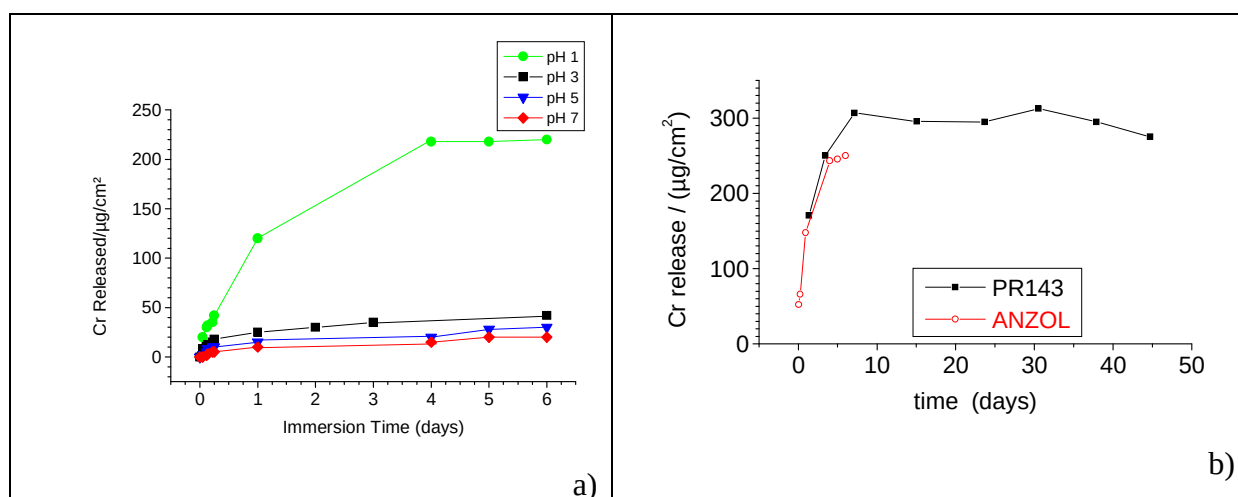


Figure I- 17 : Influence de la nature de la matrice polymère sur le flux de relâchement en inhibiteurs. a) Relâchement mesuré sur un primaire dénommé ANZOL [33], b) Comparaison du régime de relâchement à pH 1 pour deux types de primaires : PR143 (Figure I- 16) et ANZOL (Figure I- 17a).

Malheureusement on voit Figure I- 17b, que cette analyse n'est pas fondée : les analyses chimiques des prélèvements de solution ayant été en contact avec les peintures n'ont pas été faites pour des durées identiques et en réalité on ne note pas de différence entre les deux primaires, dans la phase initiale du relâchement.

Nous reviendrons sur l'interprétation de résultats pour déterminer le flux de matière et essayer d'exprimer des lois de relâchement au paragraphe 3.2.1bi). Nous évoquerons alors les modèles physiques visant à simuler le fonctionnement du primaire fonctionnalisé. Afin d'illustrer les différences d'interprétation des résultats évalués précédemment entre les auteurs, nous avons repris les résultats de F.H. Scholes, [29] et nous les avons analysés avec l'approche proposée par Prosek et Thierry[28].

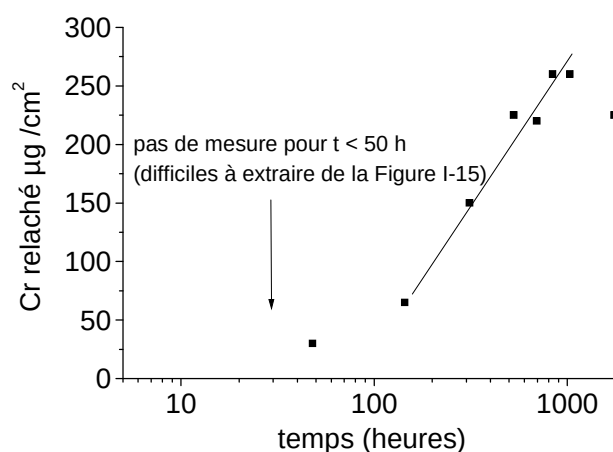


Figure I- 18 : Présentation des résultats obtenus pour le primaire PR143 [29] à pH =1 (Figure I- 16) selon l'analyse proposée Figure I- 15.

On constate, Figure I- 18, que le régime de relâchement obéit à la même loi logarithmique que celle proposée par Prosek et Thierry [28]. Ceci confirme que le régime qui correspond à un état stationnaire associé à un contrôle du relâchement par le transport de matière dans une

matrice polymère saturée en eau est le régime le plus facile à mettre en évidence et à quantifier comme on peut voir au Tableau I- 2.

Tableau I- 2 : Détermination du flux de relâchement des inhibiteurs pour le régime suivant une loi logarithmique dans le cas des essais de Prosek et Scholes

	Prosek [28]	Scholes [29]
pH	7	1
Flux	$3,35.10^{-4}$ mol/m ² /s	$1,33.10^{-3}$ mol/m ² /s

ii) Bilan par analyse physico-chimique du primaire appauvri en pigments

On présente ici les résultats obtenus par des analyses post-mortem, après immersion, sur des échantillons de peinture fonctionnalisée et donc après relâchement d'une partie des pigments. L'observation en microscopie électronique sur des sections du film de peinture prélevées par ultra-microtomie permet tout comme la tomographie sous rayons X de reconstituer une image 3D d'un film de peinture fonctionnalisée. L'objectif de ces mesures destructives (microtomie) ou non destructives (tomographie X), est d'évaluer la densité de pigments restants, la porosité induite par la dissolution des pigments, les défauts qui peuvent se créer lors du chargement en eau de la matrice polymère, de façon à estimer l'étendue de la zone appauvrie en pigments.

L'ultramicrotomie de lames minces analysées en microscopie électronique à balayage environnemental à haute résolution (FEG-ESEM) permet de coupler analyses chimique et morphologique grâce à la reconstruction 3D. A. Trueman, en collaboration avec l'équipe de G. Thompson de l'Université de Manchester [30] ont montré qu'il était possible avec cette technique, d'analyser la microstructure d'une peinture fonctionnalisée après vieillissement en milieu aqueux. C'est une technique riche en enseignement, elle permet d'évaluer la répartition spatiale des pigments et des charges additives ainsi que de matérialiser la dissolution des pigments. On peut ainsi accéder à la porosité, résultant de la dissolution des pigments, qui est liée à la concentration locale en pigments restants (Figure I- 19b). Ceci permet de valider l'évaluation de la distance sur laquelle la peinture a été appauvrie en pigments qui reste conditionnée, à l'appréciation de l'observateur (Figure I- 19a).

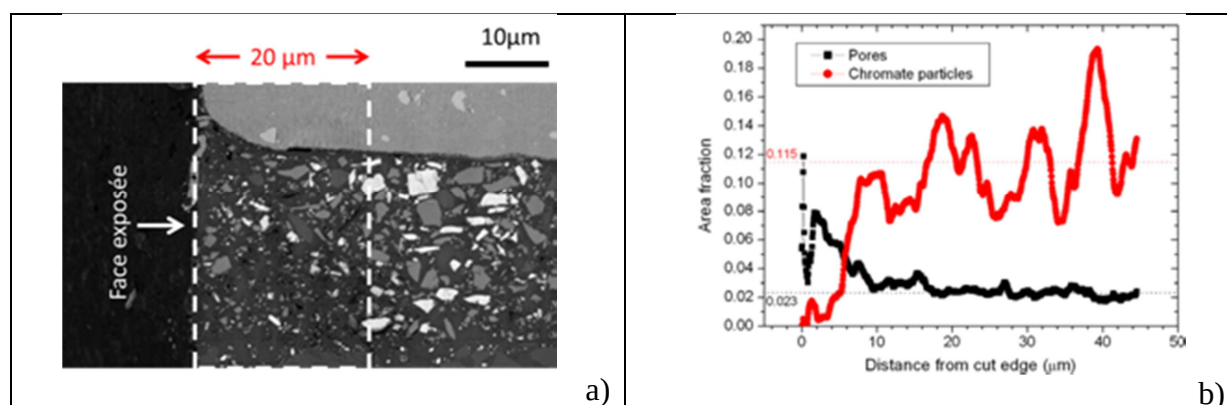


Figure I- 19 : Analyse par ultramicrotomie de lames minces en microscopie électronique à balayage environnemental à haute résolution (FEG-ESEM)

a) Morphologie d'un film de peinture inhibitrice (pigment SrCr_2O_7 en blanc) après immersion en milieu aqueux (eau) pendant 28 jours (face exposée)

b) Bilan de la porosité créée par la dissolution des pigments et profil en profondeur de la densité en volume de pigments restants.

Au-delà de cette analyse de ce que nous appellerons vieillissement de la peinture ou lessivage de la peinture dans la suite du texte, l'ultramicrotomie couplée à la microscopie électronique environnementale, peut être aussi utilisée pour optimiser l'élaboration des peintures en déterminant par exemple la structuration (orientation et morphologie des charges qui contribuent à la stabilisation de la peinture par exemple) la mieux adaptée aux effets d'endommagement lors de la prise en eau de la matrice polymère.

iii) Techniques non destructives

D'autres techniques, non destructives, ont été proposées pour étudier le lessivage des peintures fonctionnalisées.

En tomographie X, on peut accéder au même type d'information que précédemment, en particulier à la distribution spatiale des pigments inhibiteurs et des différentes charges et additifs [31] mais ceci de façon non destructive. Cette technique reste cependant assez lourde à mettre en œuvre pour accéder à des cinétiques de relâchement.

Conjointement aux bilans par analyse de solution (Figure I- 16), Furman et Scholes [63], ont étudié l'appauvrissement en inhibiteurs dans un film de peinture par la technique PIXE (Proton Induced, X-ray Emission). C'est une technique non destructive (utilisée pour l'analyse d'échantillons archéologiques ou artistiques comme sur l'accélérateur AGLAE au musée du Louvre) qui utilise l'émission de rayons X stimulée par des particules chargées accélérées (faisceau de protons accélérés à plusieurs MeV) interagissant avec les atomes des matériaux. En effet, quand un matériau est exposé à un faisceau d'ions, les interactions atomiques donnent naissance à un rayonnement électromagnétique dont la longueur d'onde de chaque photon, qui se trouve dans la gamme des rayons X, est propre à l'élément chimique de l'atome où a été généré le photon X.

Pour le primaire P143, Furman et Scholes [63] montrent ainsi que sur une tôle peinte rayée puis exposée au brouillard salin, il est possible de suivre la progression de la zone lessivée du film de peinture fonctionnalisée (pigments SrCrO_4) et d'évaluer l'appauvrissement en inhibiteurs qui augmente avec le temps d'immersion (Figure I- 20c).

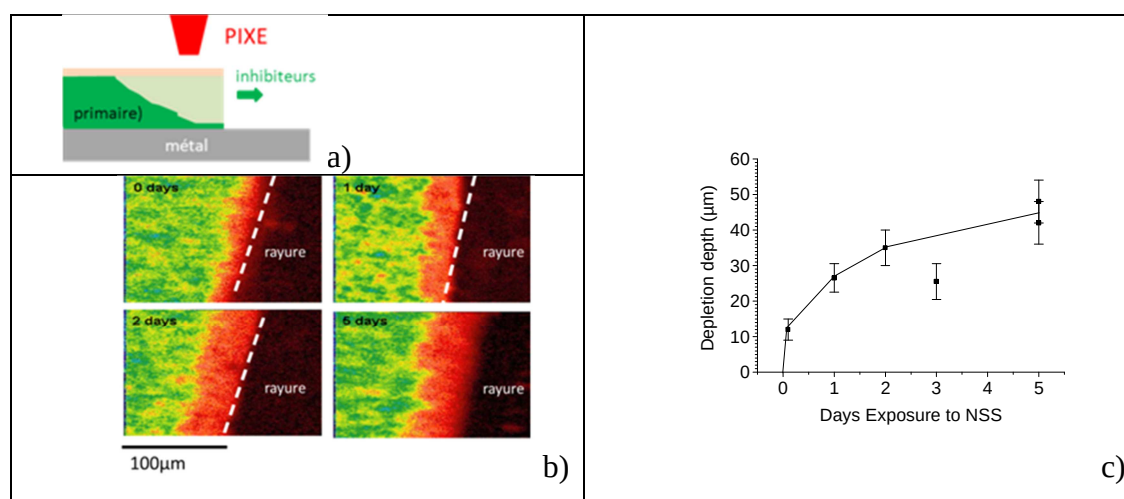


Figure I- 20 : Evaluation par la technique PIXE du lessivage d'un primaire anticorrosion sur une tôle peinte exposée en brouillard salin après rayure

a) principe de l'analyse : la mesure PIXE se fait à travers le revêtement de finition -(top coat)

b) cartographie montrant le gradient en chrome sous le revêtement « top-coat » ; on ne détecte pas la présence de chrome dans la rayure, probablement car le film d'oxyde de chrome est très mince.

c) progression de la profondeur affectée par le lessivage en fonction du temps : l'appauvrissement en chrome atteint 40 μm après exposition en chambre climatique (brouillard salin neutre) pendant cinq jours.

Si on compare les mesures PIXE (Figure I- 20c) aux mesures de flux de relâchement par analyse chimique de solution après immersion (Figure I- 16), on voit qu'il est difficile de les comparer (Figure I- 21b). La mesure PIXE étant faite à des temps courts et en conditions d'exposition à un brouillard salin alors que l'autre (ICP-AES) l'a été pour des durées plus longues et surtout en immersion.

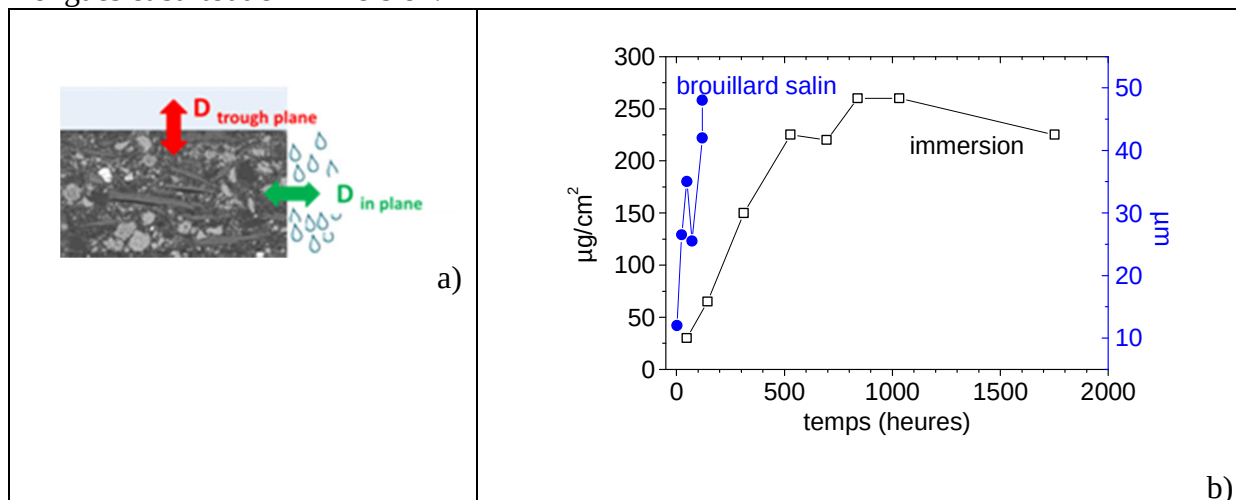


Figure I- 21 : Influence de l'anisotropie de la prise en eau des polymères (épaisseur peinture = $24.2 \pm 3.3 \mu\text{m}$) (a) : mode de sollicitation du film de peinture et condition d'exposition

b): Comparaison des flux de relâchement dans le cas d'une immersion ou du brouillard salin (pour le calcul du flux de relâchement dans le cas du brouillard salin, les calculs ont été réalisés en partant du principe que la peinture a plus ou moins les mêmes caractéristiques que celle de Prosek [28] c'est à dire densité : 1.64g/cm^3 , Film sec composé à 12.6% (en masse) de chromates de strontium).

Tableau I- 3 : Influence de l'orientation sur le flux de relâchement

Conditions	Immersion	Brouillard Salin
Orientation	Sens travers long	Sens travers court
Flux de relâchement (mol/m ² /s)	2.10^{-8}	1.10^{-7}

Cette tentative de comparaison à la Figure I- 21 soulève deux questions :

- la nature de l'environnement : immersion ou aérosol humide du brouillard,
- l'anisotropie du transport de matière dans le polymère : c'est effectivement un phénomène qui est rarement évoqué (Figure I- 21a).

Comme on l'illustre à la Figure I- 21, on cumule les deux effets : le film de peinture analysé par la méthode PIXE est sollicité dans son sens travers court et dans une atmosphère humide en contact discontinu avec la surface exposée (aérosol) alors que le film de peinture analysé par analyse ICP-AES est sollicité dans son sens travers long et dans un électrolyte en contact permanent avec la surface (immersion). On remarque que le flux de relâchement est plus important dans le sens travers court, ce qui semble cohérent puisque les essais ont été réalisés aux temps courts et que l'électrolyte ruisselle à la surface (Tableau I- 3).

Il existe des travaux sur l'anisotropie de la prise en eau des polymères, en particulier des matériaux composites à matrice polymère [32] mais à notre connaissance comme nous l'évoquerons dans la discussion de nos résultats au chapitre V, il existe peu d'information sur l'anisotropie éventuelle des flux de relâchement en inhibiteurs contrôlé par le transport des ions inhibiteurs dans la matrice polymère.

Une des façons de confirmer ou non que le relâchement est anisotrope serait de réaliser en complément d'analyses MEB-EDX sur des coupes identiques à celle présentée Figure I- 19,

des analyses chimiques locales par micro-prélèvement direct de la solution pouvant être collectée dans la rayure elle-même.

En conclusion de l'analyse des résultats concernant la détermination de la cinétique de relâchement des chromates, on peut conclure que, pour des expositions à des environnements aqueux proches de la neutralité, le relâchement se fait selon deux régimes :

- un régime initial dès que la peinture est au contact de la phase humide (qu'elle soit exposée sur sa peau (Figure I- 15) ou sur une section transverse (Figure I- 20c), le flux de relâchement est très élevé puisque la mesure PIXE est faite quasi instantanément et montre une profondeur lessivée qui atteint plus de 20% de la valeur mesurée au bout de 4 jours,
- suivi d'un régime quasi-stationnaire qui est atteint progressivement avec une vitesse de relâchement et donc de progression de la zone lessivée beaucoup plus faible. Ceci illustre le fait que le transport de matière dans la matrice polymère appauvrie en pigments inhibiteurs contrôle le flux d'ions inhibiteurs relâchés dans la cavité que constitue le dommage.

C'est un point clé de l'analyse de l'efficacité des inhibiteurs que nous discuterons aux chapitres IV et V.

b) Bilan du relâchement par simulation

Les analyses du lessivage des primaires par les techniques décrites précédemment et en particulier l'identification de l'existence de deux régimes démontrent que la caractérisation des propriétés intrinsèques des peintures constitue une donnée essentielle pour définir si l'efficacité de inhibiteurs disponibles en solution (dans la zone endommagée) dépendra plutôt des processus de transport dans la matrice polymère ou de ceux qui concerneront les ions inhibiteurs en solution (Figure I- 22) et ceci sans prendre en compte les processus électrochimiques hétérogènes à la surface de l'électrode mise à nu et des réactions chimiques homogènes en solution.

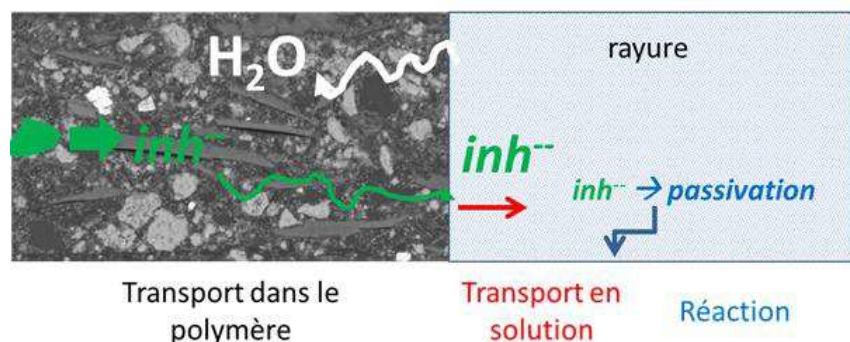


Figure I- 22 : Illustration schématique des étapes (limitantes) de transport des inhibiteurs dans le polymère et en solution.

Le nombre de paramètres expérimentaux à prendre en compte, le caractère spécifique de la fonctionnalisation de chaque primaire font que l'on dispose rarement de données quantitatives permettant de prévoir son efficacité en situation réelle.

On peut se demander si la modélisation des étapes élémentaires ou la définition de paramètres apparents permettraient de développer des simulations prédictives ou du moins qui pourraient réduire les études expérimentales lors du développement de nouvelles fonctionnalisations par exemple.

Dans la littérature on trouve différents types d'approches :

- des modèles physiques visant à simuler le fonctionnement du primaire fonctionnalisé (peintures antibiofouling)
- quelques applications de modèles de transport réactif en solution qui supposent que les espèces inhibitrices sont disponibles sans limite dans la cavité correspondant à la zone endommagée
- mais aucun, à notre connaissance, sur l'aspect compétition entre corrosion et passivation en termes de réactions hétérogènes à la surface de la zone endommagée.

i) Modèles physiques visant à simuler le fonctionnement du primaire fonctionnalisé/simulation du régime de relâchement des inhibiteurs

Si on s'intéresse au fonctionnement du primaire en lui-même, on conçoit très bien que vu la convolution des processus d'hydratation et de transport des pigments dissous dans la matrice, on ne peut s'attendre à pouvoir modéliser l'étape de relâchement des inhibiteurs par une simple loi de diffusion (d'autant plus que quelques résultats semblent montrer que l'on a au moins deux régimes qui peuvent se mettre en place).

Une première façon est de considérer néanmoins une loi de diffusion avec un coefficient de diffusion apparent [33] : dans ce cas on peut écrire que la masse d'espèces inhibitrices qui sera relâchée en fonction du temps suit la loi (globale) suivante :

$$M_t = kD_{eff}t^n \quad \text{Equation I- 3}$$

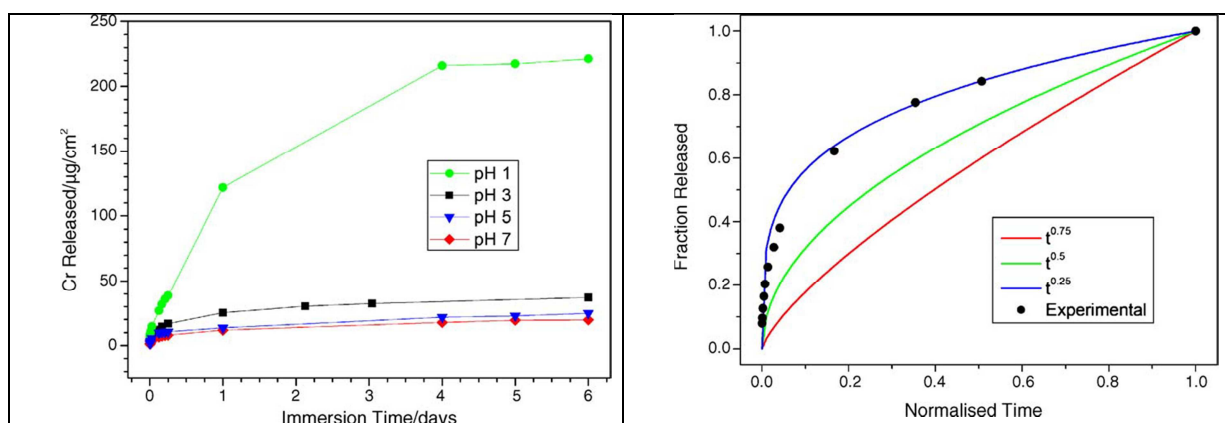


Figure I- 23 : Cinétique de relâchement d'un primaire d'anticorrosion en milieu NaCl 0,05M
a) influence du pH de la solution d'immersion ; b) validation de Equation I- 3. D_{eff} est un paramètre d'ajustement qui n'est pas clairement défini dans l'article (pas de valeur). Il faut noter que les courbes expérimentales ont été normalisées (temps et concentration cumulée).

Ce coefficient de diffusion apparent intègre a priori tous les effets associés à la possible distribution spatiale de la porosité ainsi qu'à la tortuosité de la matrice polymère. La Figure I- 23b montre qu'on ne peut ajuster la valeur de D_{eff} pour obtenir une loi Fickienne ($n=0.5$).

Dans le travail cité en référence [33], différents arguments ont été discutés pour justifier cet écart mais aucun n'a pu être réellement validé.

Les mêmes auteurs proposent comme solution alternative, non plus de considérer comme étape limitante le transport de matière dans la matrice polymère, mais les processus de dissolution des pigments eux-mêmes. Ces phénomènes de dissolution peuvent se décrire par la loi suivante :

- pour des particules cylindriques

$$\alpha + (1 - \alpha) \ln(1 - \alpha) = kt \quad \text{Equation I- 4}$$

- pour des particules sphériques

$$1 + 2(1 - \alpha) - 3(1 - \alpha)^{2/3} = kt \quad \text{Equation I- 5}$$

où α est la proportion de pigments dissous par rapport à leur concentration initiale.

Par ajustement de k il est possible comme le montre la Figure I- 24, de décrire plutôt de manière satisfaisante la variation du relâchement en inhibiteurs pour une peinture fonctionnalisée donnée, observée expérimentalement.

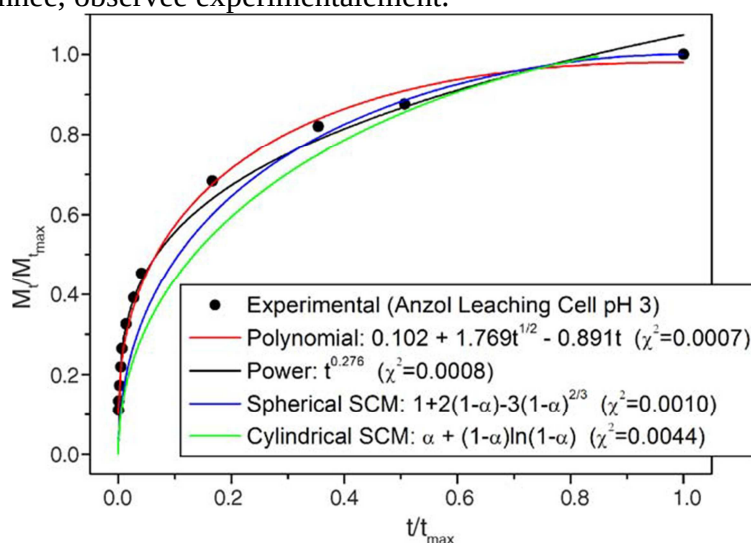


Figure I- 24 : Comparaison des données expérimentales avec différents modèles (valeurs normalisées) représentant le relâchement des inhibiteurs pour une peinture fonctionnalisée. L'ajustement par un polynôme est destiné à définir une loi de comportement sans réalité physique.

Le fait que les différentes lois, loi de diffusion avec coefficient apparent et loi de dissolution, permettent de décrire les valeurs expérimentales obtenues par analyse chimique de solution, confirme que les processus de transport de matière sont importants mais qu'on ne peut exclure la cinétique du premier ordre liée à la réaction de dissolution des pigments qui va dépendre de l'état de saturation de l'électrolyte dans les pores.

Cette analyse montre qu'il est difficile de proposer un seul modèle pour le relâchement des inhibiteurs issus de la dissolution de pigments piégés dans une matrice polymère. En effet un même modèle ne peut pas décrire à la fois le régime de dissolution initial (les pigments affleurant en surface se dissolvent et sont transportés en solution) et le régime qui est affecté par le transport de matière dans le polymère.

Le fait d'introduire un coefficient de diffusion apparent, suscite quelques interrogations comme le souligne l'article cité en référence [33] dans lequel on ne trouve pas une expression en décrivant le sens physique (dans cet article D_{eff} reste un paramètre d'ajustement).

Par contre, et ceci de manière plus convaincante, on peut se référer au travail de Sinko [34], qui reprend la même expression pour décrire par un processus de diffusion (Fickien dans ce cas) le relâchement de différentes espèces inhibitrices (Q) :

$$Q = k_L t^{1/2}$$

Equation I- 6

Mais en donnant une expression pour k_L (coefficient de diffusion apparent)

$$k_L = \left[DV_p c_{isat} \frac{2a_i - V_p c_{isat}}{\tau} \right]^{1/2}$$

Equation I- 7

D représente la diffusivité des espèces inhibitrices dissoutes dans l'eau,

τ le facteur de tortuosité dans la matrice polymère

a_i : le taux de charge en inhibiteur par unité de volume du revêtement en g/dm^3

C_{isat} = solubilité du pigment (mmol/L).

$V_p = V_{p0} + a_i/g_{isp}$ (avec V_{p0} = porosité initiale du revêtement),

de plus on suppose qu'au temps t on a $a_i \gg C_{isat} \cdot V_p$

L'auteur a pu évaluer la pertinence de ce modèle en testant le relâchement de différentes peintures fonctionnalisées avec des pigments de différentes natures. Deux exemples concernant des pigments assez solubles ($CaCrO_4$ et Na_2CrO_4), ont été extraits des données de l'article de Sinko [34] (Figure I- 25).

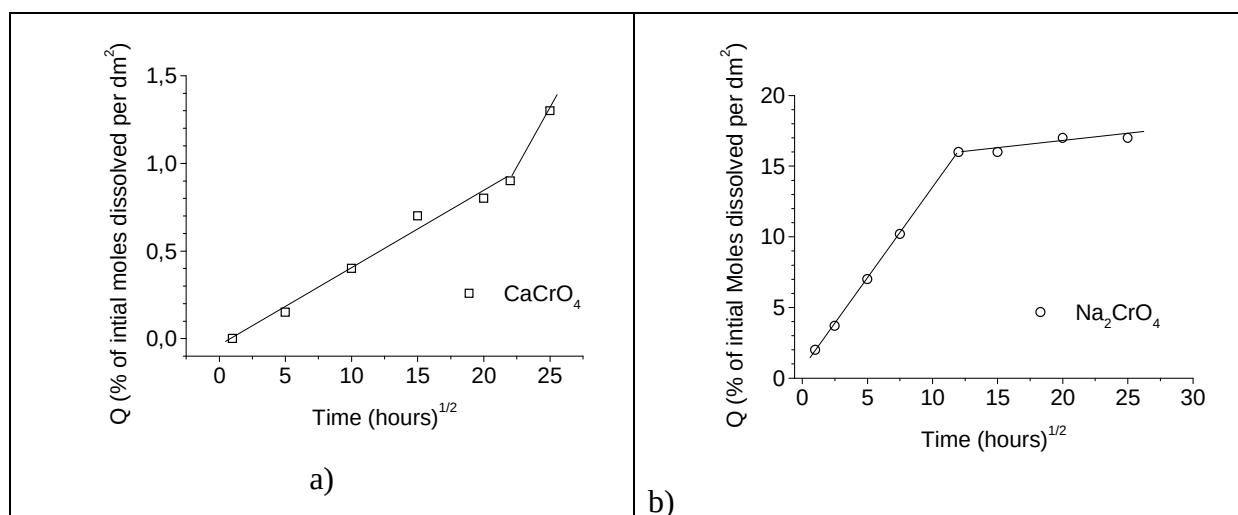


Figure I- 25 : Evolution du flux d'inhibiteurs relâchés pour deux types de pigments $CaCrO_4$ et Na_2CrO_4 .

A partir des valeurs expérimentales du flux de relâchement mesuré pour différentes surfaces (peau) de tôles peintes, l'auteur a pu déterminer les valeurs du flux d'inhibiteurs relâchés Q (exprimé en valeur relative par rapport à la concentration initiale en espèces inhibitrices dans le primaire d'anticorrosion).

Tableau I- 4 : Vitesse de relâchement en chromates

$MCrO_4$	$k_L (Q/h^{1/2})$	C_{isat} (mmol/L)
Na_2CrO_4	1.291	$5.4 \cdot 10^{-4}$
$CaCrO_4$	$4.24 \cdot 10^{-2}$	141
$SrCrO_4$	$2.71 \cdot 10^{-3}$	5
$BaCrO_4$	$2.46 \cdot 10^{-3}$	0.2

L'auteur note que ces résultats expérimentaux valident l'expression de k_L Equation I- 7 qui est bien proportionnel à la solubilité du pigment considéré C_{isat} (dans l'article l'auteur donne les valeurs de cette solubilité).

Il est intéressant de noter que selon le type de pigment la prise en eau de la matrice polymère peut perturber la peau du film de peinture allant jusqu'à la formation de cloques pour $CaCrO_4$ à un écaillage pour Na_2CrO_4 .

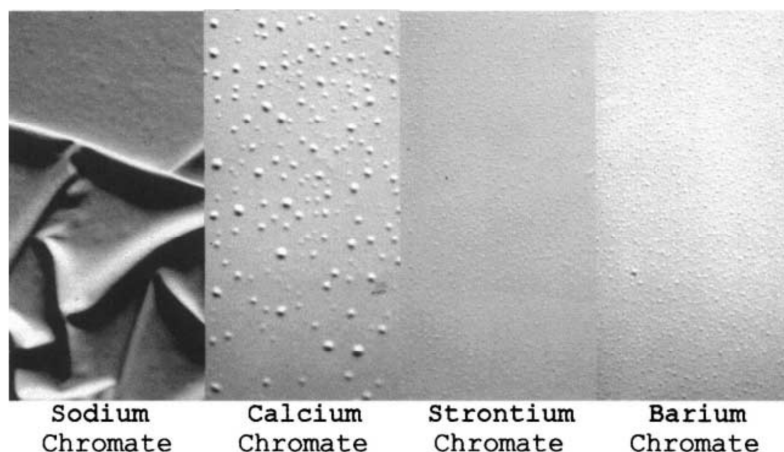


Figure I- 26 : Influence du type de pigment sur l'état de surface de la peinture lors de la prise en eau de polymère [34].

Si on compare les deux approches faites successivement dans les articles [33,34], on voit qu'il est très complexe d'intégrer dans un modèle des paramètres permettant de quantifier les différentes étapes qui, que l'on soit dans un régime de dissolution des pigments affleurant en peau du film de peinture ou dans le cas de la dissolution de pigments piégés en profondeur dans le film de peinture, ne peuvent qu'être représentées par un coefficient de diffusion apparent (k_F [34] ou D_{eff} [33]).

La voie la plus intéressante est probablement celle amorcée dans le travail de Sinko [34] qui propose des pistes pour exprimer ce coefficient apparent dans l'Equation I- 7. Dans son travail on trouve d'ailleurs la mise en place de cette stratégie qui repose sur la caractérisation fine des propriétés intrinsèques de la peinture et des charges qui la fonctionnalisent : on trouve bien les valeurs de C_{isat} = solubilité du pigment en mmol/L, mais les autres valeurs comme celle de a_i le taux de charge en inhibiteur par unité de volume du revêtement en g/dm^3) ou τ le facteur de tortuosité dans la matrice polymère ne sont malheureusement pas définies. Ceci explique certainement l'intérêt récent porté aux techniques d'analyses 3D comme la microtomographie ESEM décrite Figure I- 19.

Ces dernières remarques laissent penser que la connaissance des propriétés des peintures en elles-mêmes est déterminante et constitue l'étude de base à mener si l'on veut optimiser l'efficacité de la fonctionnalisation qu'elle soit à base de pigments très solubles comme les chromates ou dichromates ou à base de composés plus complexes comme le sont par exemple les nanoconteneurs dopés en espèces inhibitrices encapsulées [35].

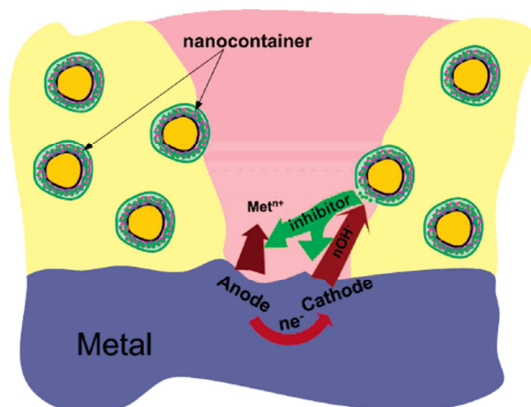


Figure I- 27 Illustration des processus d'auto-cicatrisation et du relâchement d'inhibiteurs provenant de nanocapsules [35].

Si on prend l'exemple de l'alliage 2024, les travaux de Zheludkevich [35] ont montré qu'il était possible de fonctionnaliser le primaire d'anticorrosion avec des nanocapsules dont la paroi serait sensible à l'alcalinisation provoqué par l'amorçage de la corrosion (voir paragraphe 3.2.1bi. de ce chapitre I) et qui pourrait ainsi libérer une espèce inhibitrice autre que des ions dichromates ou chromates (en l'occurrence des particules de silice fonctionnalisées).

C'est pourquoi, différents travaux ont été consacrés à la simulation de mécanismes de relâchement pour ce type de revêtements nanocomposites. On peut citer les travaux de E. Javierre [36] qui propose un modèle de diffusion adapté aux mécanismes mis en jeu lors de l'activation d'une microcapsule qui va, après s'être dissoute, libérer des espèces inhibitrices qui vont se dissoudre et pouvoir être transportées jusqu'à la surface externe constituant la paroi d'une rayure au contact d'un électrolyte. Dans cet électrolyte, le modèle suppose que l'espèce est transportée jusqu'à la zone métallique concernée par la diffusion.

L'originalité du travail repose donc sur la formulation de lois pour chacune des étapes qui se produisent à l'intérieur de la matrice polymère chargée en microcapsules pouvant libérer une espèce inhibitrice par dissolution du pigment encapsulé, comme le montre les schémas à la Figure I- 28.

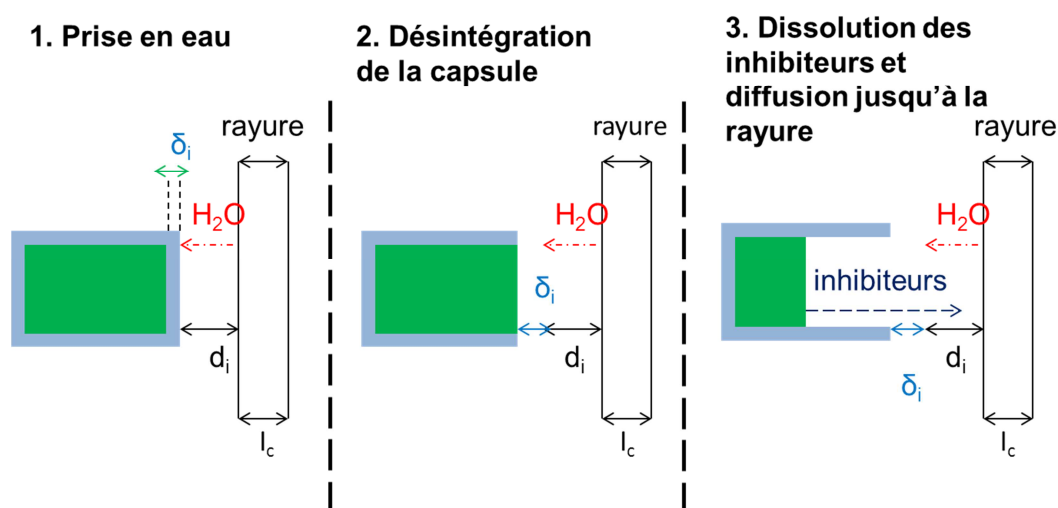


Figure I- 28 : Modélisation des différentes étapes du relâchement d'inhibiteurs encapsulés ; 1. Prise en eau, 2. Désintégration de la capsule, 3. Dissolution des inhibiteurs et diffusion jusqu'à la rayure.
 l_c : largeur rayure, d_i : distance entre particule et rayure, δ_i : épaisseur de la capsule à désintégrer

Dans une première étape, l'auteur a construit son modèle en définissant des lois relatives successivement :

- à l'étape de prise en eau de la matrice polymère : supposant un processus de diffusion il est possible de définir un front de diffusion qui va interagir avec la distance d_i ,
- puis, à la phase de rupture de la capsule qui se caractérise par un processus de dissolution couplé à la diffusion de l'eau dans l'épaisseur de la capsule,
- enfin, à l'étape de transport de l'ion inhibiteur issu de la dissolution dans un gradient de concentration fixé par un régime de diffusion des ions dans le polymère.

Cette description illustre la complexité du modèle proposé car chaque étape se caractérise en fait par un régime de diffusion spécifique : le couplage de ces différentes lois n'apparaît pas clairement dans le document cité en référence [36]. Néanmoins, le modèle permet d'illustrer l'effet de la distribution de microcapsules intégrées dans la matrice polymère même si les diagrammes de la concentration en espèces libérées dans la rayure semblent très sensibles à l'ajustement des paramètres qui règlent les lois élémentaires décrites ci-dessus.

Un des résultats intéressant, vis-à-vis du contexte de la thèse, est que pris séparément les différentes étapes sont sous un régime Fickien mais, leur combinaison conduit à un régime non Fickien.

ii) Modèle dit de "transport réactif"

Globalement les modèles dont nous avons évoqué la formulation sont basés sur une approche physique de processus qui règlent le relâchement d'inhibiteurs via des étapes consécutives couplées. Mais, au-delà du contrôle du flux de relâchement, qui semble difficile à modéliser en détail, les modèles de « transport réactif », basés sur une simulation numérique des équations de transport dans le milieu aqueux qui sera piégé dans le défaut ayant provoqué la mise à nu du métal sur une tôle peinte, peuvent apporter une contribution intéressante à la définition des étapes limitantes. L'intérêt de cette approche plus chimique, est qu'elle permet de mieux approcher le régime de compétition entre la corrosion et la passivation du métal mis à nu.

Comme le montrent, certains travaux [37], on peut résoudre, par la méthode des éléments finis (FEM), l'équation maîtresse de Nernst-Planck pour une cavité exposée à un environnement aqueux, pour différentes conditions aux limites concernant tant le régime de corrosion de l'électrode métallique que le flux de relâchement.

Dans un de leurs articles [37], les auteurs ont en particulier étudié l'effet du pH de la solution en prenant en compte des lois décrivant un flux de relâchement, en vanadates dans l'exemple cité, dépendant du pH. Une fois couplée aux réactions de corrosion susceptibles de s'amorcer, l'expression de ce flux dépendant du pH, permet de prévoir l'évolution de la concentration en inhibiteur en fonction de l'avancement de la réaction de corrosion.

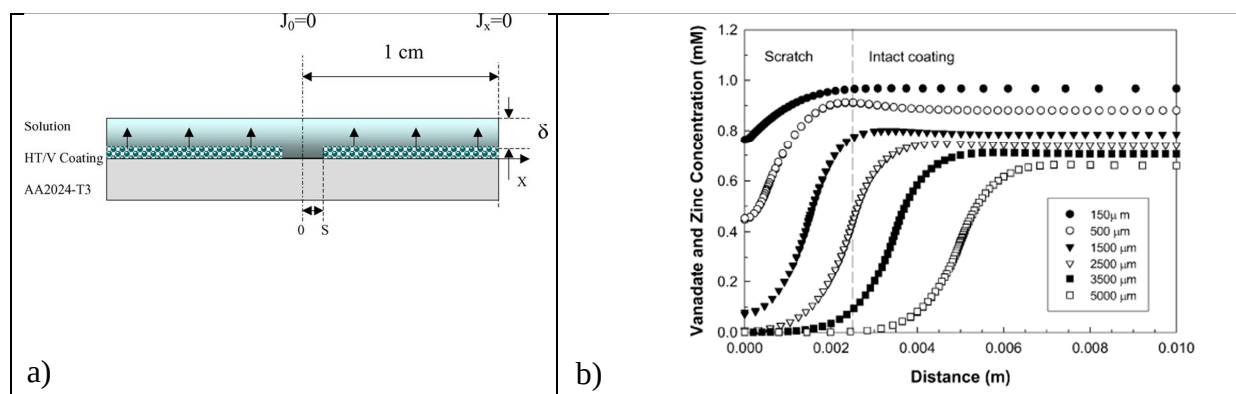


Figure I- 29 : a) Modèle FEM décrivant le relâchement en solution (épaisseur δ) des inhibiteurs de corrosion provenant d'un revêtement et leur transport jusqu'à la rayure (S), $x = 0$: centre de la rayure ; b) Effet de la taille de la rayure sur la quantité d'inhibiteurs à 600s, $\delta = 100\mu\text{m}$ et NaCl 0.1M.

Le type de modèle développé permet également de tester l'influence de la géométrie du défaut, tant sa largeur (transport des espèces) que sa profondeur (influence de l'épaisseur d'électrolyte sur la réaction de réduction de l'oxygène) (voir Figure I- 29). Mais ces modèles n'ont pas été développés suffisamment pour intégrer l'étape de passivation en définissant une réaction hétérogène de précipitation ou d'oxydation superficielle et restent donc limités quant à la simulation de la compétition entre corrosion et passivation, qui représente l'objectif majeur de cette thèse.

Une des applications possibles des différents travaux que nous venons de décrire rapidement concerne le développement de nouveaux types de revêtements venant en substitution des primaires anticorrosion à base de chrome (VI) : on parle souvent de « self-healing coatings » ou revêtements auto-cicatrisants (Figure I- 27).

Il semble important de clarifier ce concept, d'autant plus que la méthodologie développée dans ce travail, si elle a été mise au point pour tester l'efficacité d'ions dichromates, pourrait s'appliquer à toute forme chimique considérée comme inhibitrice et cela quel que soit son mode de piégeage et de relâchement envisagé.

Les nouvelles peintures inhibitrices dites trifonctionnelles qui sont en train d'être développées se caractérisent par :

- la libération auto-déclenchée des inhibiteurs sur des sites de corrosion,
- le réapprovisionnement de la zone dans la peinture où les inhibiteurs ont été relâchés,
- l'autoréparation du revêtement protecteur.

C'est le réapprovisionnement de la zone épuisée en inhibiteurs qui diffère de ce qui caractérisait jusqu'à présent les peintures inhibitrices conventionnelles et dont nous verrons l'effet limitant au chapitre IV, du fait que le primaire peut s'épuiser en pigments inhibiteurs dès qu'il est au contact avec un environnement humide.

Le mode de fonctionnement de ces peintures trifonctionnelles est décrit Figure I- 30.

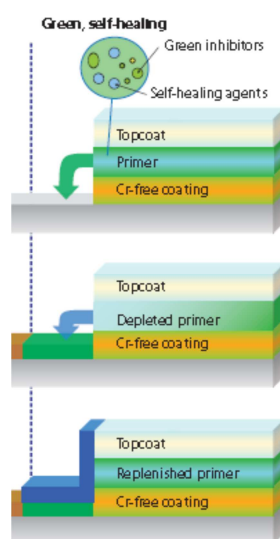


Figure I- 30 : Mode de fonctionnement des peintures trifonctionnelle dites « self-repair». Le système de peinture est identique à celui d'une peinture conventionnelle, cependant des inhibiteurs « verts » et des agents auto-cicatrisants sont ajoutés [38].

Différentes stratégies ont été proposées pour atteindre technologiquement cet objectif :

- Eviter que l'eau ne pénètre : avec par exemple des ajouts d'argiles [39],
- Encapsuler les espèces inhibitrices dans une coque rigide qui ne se brise que lors de l'endommagement mécanique (rayure).
- Libérer des espèces permettant de régénérer le primaire.

Le primaire est constitué d'un polymère (par exemple, une résine époxy) et on parle alors de self-healing (autoréparation) du polymère. Pourtant, on est plus dans le cas du « self-repair », car la stratégie est différente du « self-healing » pour les inhibiteurs destinés à cicatrifier le métal endommagé.

Le terme self-healing est donc employé pour définir deux types d'actions complémentaires :

- Le métal se cicatrifie : rôle des inhibiteurs,
- Le polymère se cicatrifie : rôle des agents cicatrisants.

Le fait de bloquer la pénétration de l'eau ou d'encapsuler les espèces inhibitrices va limiter les concentrations en espèces inhibitrices nécessaires et donc il faut prévoir suffisamment de ramification (nano canaux) qui vont drainer l'eau et permettre de libérer les espèces inhibitrices en quantité suffisante mais de manière régulée.

3.2.2 Les mécanismes de conversion chimique

Le mode d'action des inhibiteurs à base d'ions chromates ou dichromates a été largement étudié et nous nous limiterons à discuter quelques points auxquels nous avons fait appel dans la suite du travail. Un grand nombre des remarques qui suivent sont issus de documents de revue, en particulier de l'article de revue de M.W.Kendig et R.G. Buchheit [40] et du rapport final du projet « Mechanism of Al Alloy Corrosion and the Role of Chromate Inhibitors » [1].

a) Phénomènes élémentaires –aspects chimiques

L'ensemble des aspects abordés dans ce paragraphe concerne la réactivité des espèces inhibitrices, en l'occurrence les ions dichromates ou chromates, une fois qu'ils sont présents en solution. Dans la suite, on parlera de solutions chromatées et on discutera à la fois de

résultats obtenus pour des ions ajoutés en solution sous forme de sel de chrome hydrosolubles ou des ions apparus en solution à l'issue du relâchement de peintures fonctionnalisées.

Les sels de chrome hexavalent Cr^{6+} ou Cr(VI) existent sous forme de chromate (CrO_4^{2-}) ou de dichromate ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). Certains sont hydrosolubles (acide chromique, dichromate de potassium), et sont utilisés comme agents oxydants et en traitement de surface. D'autres sels peu hydrosolubles (chromates de calcium, de zinc...) sont employés comme pigments anticorrosion dans les peintures fonctionnalisées.

Dans les solutions étudiées dans ce travail, il va donc se mettre en place un équilibre entre ces différents anions en solution en fonction de la concentration totale en Cr(VI) et du pH.

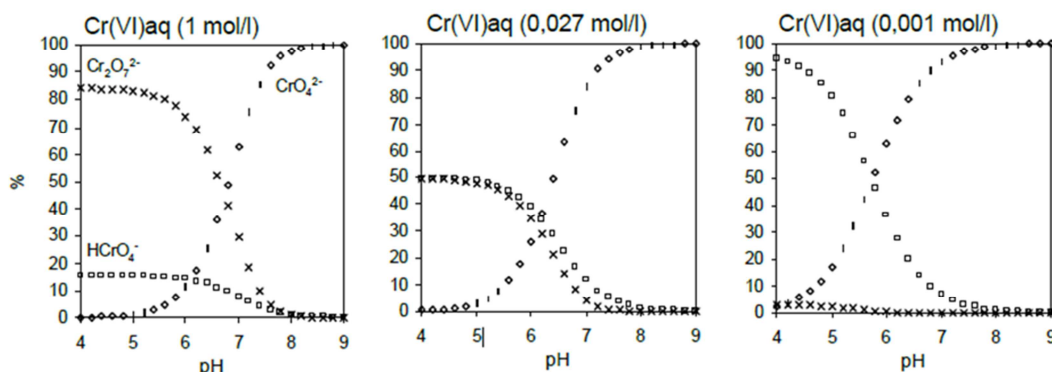
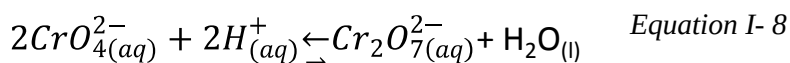
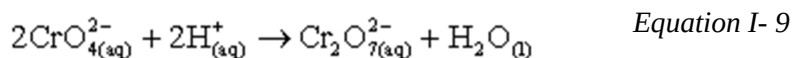


Figure I- 31 : Diagramme de prédominance des espèces Cr(VI) en fonction de l'activité en Cr(VI) et du pH dans le système Cr-O-H .

Dans les cas qui ont été soit analysés ou étudiés dans ce travail, la concentration totale en Cr(VI) reste faible et donc on aura un équilibre entre les deux espèces qui est cependant rarement pris en compte comme une étape importante dans les processus de passivation.



Cet équilibre chimique peut par contre évoluer lorsqu'on va considérer l'étape de dissolution des pigments dans la matrice polymère car par exemple les concentrations en Cr(VI) vont être beaucoup plus importantes. Ceci est illustré dans un travail [41] concernant les mécanismes de dissolution d'un pigment SrCrO_4 qui permet d'expliquer l'effet du pH sur le relâchement des chromates par la prise en compte d'une réaction de dimérisation :



$$K_{eq} = \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{CrO}_4^{2-}]^2 [\text{H}^+]^2} = 5.888 \times 10^{13} (\text{mol/l})^{-3} \quad \text{Equation I- 10}$$

Le modèle repose sur un calcul des équilibres associés aux différentes espèces supposées présentes en solution : CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Sr^{2+} , H^+ , OH^- , Na^+ et Cl^- . Ce modèle traite à la fois le transport des espèces dans la matrice polymère (contrôlé par un processus de diffusion et de migration) et les équilibres chimiques en solution externe au film de peinture (équation de conservation de masse) et permet de calculer les flux de matière, en particulier à l'interface matrice polymère-solution externe. Cependant, sous sa forme présentée dans cet article, ce modèle prévoit un processus de relâchement qui ne suit pas une loi de diffusion pure (loi de

Fick) mais qui est cependant différente de celle trouvée expérimentalement par d'autres auteurs (Equation I- 3).

La connaissance des équilibres chimiques associés au chrome (diagramme de Pourbaix Cr-H₂O présenté Figure I- 32) est importante pour valider la nature du film de passivation qui sera susceptible de se former après réduction du Cr(VI) en Cr(III).

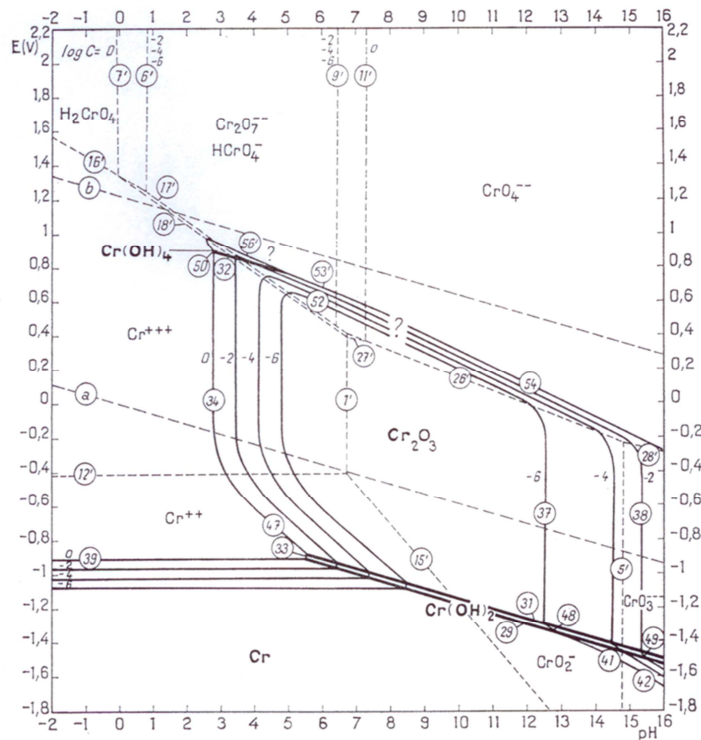
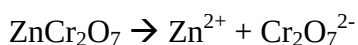


Figure I- 32 : Diagramme de Pourbaix (E=f(pH)) du chrome en considérant Cr₂O₃ anhydre [42].

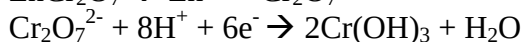
Le Cr(III) donne différents produits d'hydrolyse, en allant vers des pH croissants : Cr³⁺, Cr(OH)²⁺ et Cr(OH)₂⁺, Cr(OH)₃ et Cr(OH)₄⁻. Comme le Cr(III) est très peu soluble pour des pH > 4-5, une des espèces solides étant susceptible de précipiter est Cr₂O₃ [43]. C'est sous cette forme que se formera le film de conversion chimique qui passivera la surface du métal (alliage 2024 entre autre) mis à nu dans une rayure. Comme le montre le diagramme de Pourbaix (Figure I- 32), cet oxyde est stable dans un large domaine de pH et de potentiels.

Dans le cas d'un primaire anticorrosion, pour que les ions Cr₂O₇²⁻ puissent exister, il faut qu'il y ait contact entre l'électrolyte et la peinture. Les chromates sont alors extraits et relâchés en solution après qu'ils se soient dissouts (Equation I- 11) dans l'eau porale ayant pénétré dans la matrice polymère. Ces ions inhibiteurs vont s'adsorber sur la surface non recouverte d'oxyde puis se réduire électrochimiquement.

Le processus de protection en lui-même peut se décomposer en deux étapes : après adsorption en surface, les ions chromates (ou dichromates) se réduisent (Equation I- 12) pour former un hydroxyde de chrome qui va se déshydrater pour former le film protecteur d'oxyde de chrome (Equation I- 13).



Equation I- 11



Equation I- 12



Equation I- 13

Cependant, il faut distinguer la chromatisation industrielle des alliages d'aluminium [44,45] de la réactivité (cicatrisation (passivation) en condition naturelle) d'une surface d'un alliage peint qui est mise à nu par rayure (« scratch ») :

- dans le premier cas, la mise à nu est provoquée par la dissolution de la couche d'oxyde par les fluorures (complexation de la couche d'oxyde) et dissolution transitoire de l'aluminium

- dans le second cas, la réaction de réduction des chromates pourra se faire de manière identique mais dans la description des mécanismes on doit éliminer tous les intermédiaires fluorés.

Dans les deux cas, des films d'oxyde de chrome qui passiveront la surface de l'alliage se formeront, mais ils seront de composition chimique et de structure différentes.

Le procédé industriel est réalisé dans un bain contenant des fluorures de façon à éliminer la couche d'alumine et permettre la réduction des chromates par transfert de charges sur l'aluminium actif (du moins par effet tunnel à travers un film natif d'alumine).

Dans sa globalité, le processus de conversion chimique associe à la fois des réactions d'oxydation de l'aluminium et de réduction du Cr^{6+} présent en solution en Cr^{3+} (Equation I-12) et conduit à la formation d'une couche riche en oxyde de chrome mais relativement complexe comme le montre le schéma à la Figure I- 33.

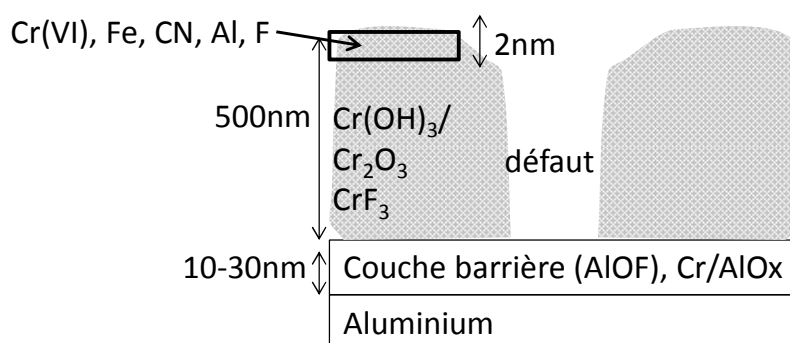


Figure I- 33 : Illustration schématique de la structure de la couche de conversion chromique sur un alliage d'aluminium [44].

D'après Campestrini [46], le film de conversion chromique a une structure bi-couche et se compose d'une couche barrière d'oxyde et d'une couche poreuse constituée d'oxyde, d'hydroxydes ou de fluorures. L'épaisseur de ces différentes couches dépend des conditions de traitements : la température, le temps et le pH du bain de chromates.

Des études cristallographiques ont été réalisées sur des échantillons recouverts de cette couche de conversion (CCC). Ces études montrent la présence d'oxydes de chrome hydratés ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) formés sur des sites cathodiques.

La diminution du pH permet à une plus grande quantité de Cr(VI) de s'adsorber sur la surface et par conséquent la formation d'une couche épaisse qui améliore les propriétés barrières ainsi que la résistance au décollement du film ainsi formé par conversion. Cette diminution de pH ne doit pas être trop importante, au risque d'avoir un effet négatif sur la porosité.

On constate que dans le cas des traitements industriels, la présence d'acide fluorhydrique va permettre d'activer toute la surface d'un alliage d'aluminium et ainsi on occulte la question de la possibilité que la réaction de réduction des ions dichromates ou chromates puisse ou non se réaliser et si oui si elle sera localisée ou non.

Dans le cas de la passivation d'un alliage d'aluminium dans une solution aérée à pH neutre, cette réaction de réduction se trouvera confrontée à la présence du film d'alumine natif. Ceci nécessite de faire l'hypothèse qu'il y a activation de la surface et en particulier activation des phases intermétalliques qui peuvent subir de façon transitoire une dissolution sélective avant passivation par formation du film d'hydroxyde de chrome.

Cependant il existe à notre connaissance, très peu, voire aucun résultat illustrant cette hypothèse en milieu neutre à cause de la difficulté de stabiliser suffisamment longtemps la dissolution sélective pour permettre la formation de l'oxyde de chrome sur les surfaces activées par dissolution sélective. C'est un des résultats originaux que nous montrerons au chapitre III de ce travail.

Pour conforter notre analyse sur l'activation de phases intermétalliques et donc le rôle de la microstructure on peut raisonner par analogie en considérant les résultats obtenus par passivation en milieu acide (ce que nous avons appelé « traitement industriel »).

Dans la littérature on trouve en fait une démonstration « inverse » intéressante faite par J. R. Waldrop and M. W. Kendig [47] qui en essayant de passiver en milieu acide un alliage 2024 montrent par des examens AFM (Figure I- 34) très localisés que sur un échantillon fraîchement poli (n'ayant subi aucune dissolution sélective) la passivation est plus rapide sur une phase intermétallique, plus cathodique que la matrice, Cu-Mn-Fe (repérée type A dans la publication citée en référence [47]) que sur une phase Cu-Mg (repérée type B). Les auteurs concluent que la réduction cathodique des ions chromates est accélérée sur les phases dites « cathodiques » (phase A).

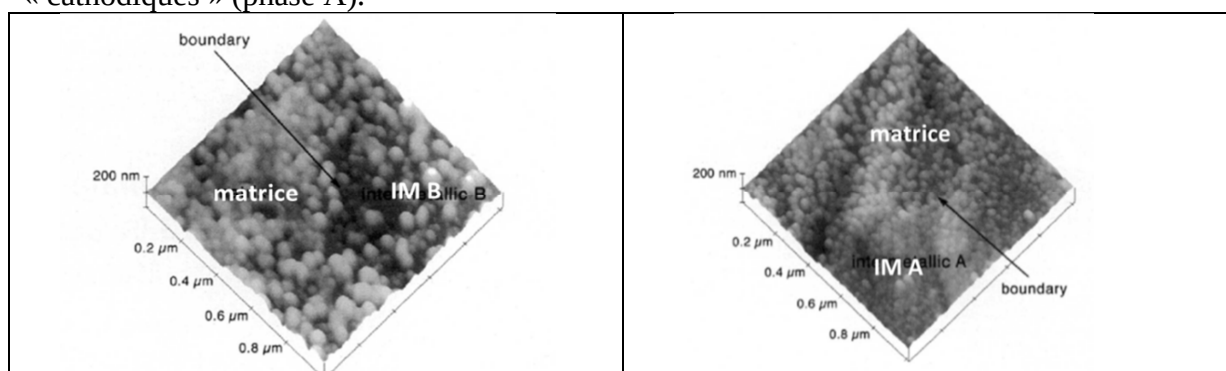


Figure I- 34 : Analyse AFM d'un alliage 2024 passivé en milieu acide et contenant des chromates et influence de la composition des phases intermétalliques sur la passivation [47].

Nous montrerons que c'est exactement l'inverse si on laisse le temps aux phases de subir une dissolution sélective (paragraphe III).

Et ceci est confirmé par les études de Brown [48], qui a réalisé également des mesures AFM (Figure I- 35) sur des lames minces découpées par ultramicrotomie puis passivées en milieu acide contenant de chromates (4 g/L CrO_3 , 3.5 g/L $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, et 0.8 g/L NaF) pendant un temps variant de 5 à 30 secondes.

Les analyses AFM faites par Brown [48], montrent exactement l'inverse de ce que trouve Waldrop et Kendig [47] pour la bonne et simple raison que ses échantillons ont été en contact avec de l'eau lors de la découpe par ultramicrotomie et que les phases Al_2CuMg ont subi une dissolution sélective dont on a vu qu'elle pouvait être extrêmement rapide (<5min) comme le montre la Figure I- 13.

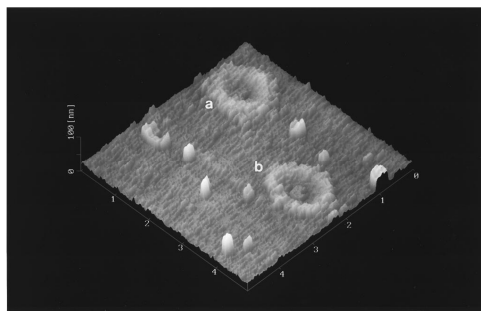


Figure I- 35 : Image AFM de particules intermétalliques Al_2CuMg après immersion de 5 s dans un bain de conversion chimique (bain acide). Les halos du film de passivation sont bien mis en évidence. La décoration à la périphérie des phases est explicable par la redéposition du cuivre suite à la dissolution sélective des phases lors de la préparation de l'échantillon qui s'est trouvé au contact d'un film d'eau (explication non donnée par l'auteur) [48].

b) Importance du vieillissement pour les effets de cycles environnementaux (cycle sec-humide (papier Bucheit))

Pour étudier l'effet du vieillissement d'une couche d'oxyde de chrome sur l'inhibition de la réduction de l'oxygène Zhang et Buchheit [49], ont fait vieillir des échantillons, après conversion chimique dans un bain Alodine®, pH = 1,6 (Figure I- 36), dans un environnement présentant une humidité relative variant de 55% à 65% et une température comprise entre 19 et 23°C pendant 1h à 168h. Le taux d'humidité (RH) affecte la déshydratation de la couche de conversion chromique et la résistance à la corrosion de l'échantillon.

Les auteurs ont montré que plus le film vieilli, plus l'inhibition de la réaction de réduction de O_2 tend à disparaître. Les essais montrent une absence totale d'inhibition après 168h. Cette perte d'inhibition est causée par la fissuration de la couche de conversion chromique. Les chromates n'ont alors plus aucun effet (même disponible en surface) une fois la surface fissurée. En effet, la surface du substrat est à nouveau exposée, ce qui permet à nouveau la réaction de réduction de O_2 à des vitesses comparables à un alliage non protégé.

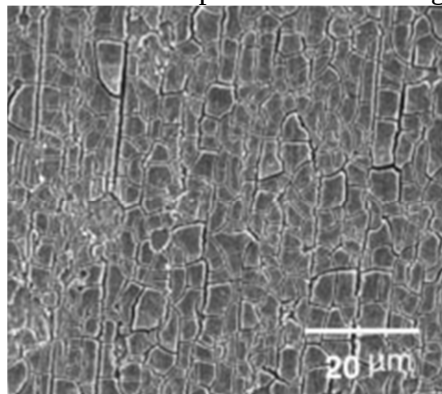


Figure I- 36 : Observation par MEB d'une couche d'oxyde de chrome obtenue par immersion d'un alliage 2024 dans une solution contenant des chromates (solution commerciale Alodine®) [49]. L'alliage 2024 a été immergé dans une solution de chromates (Alodine®, pH = 1,6) pendant 3 min puis rincé et séché.

La Figure I- 37 montre l'existence d'un temps critique ($t > 125$ heures) au-delà duquel la surface de l'alliage 2024 n'est plus protégée. On voit en effet une augmentation de la vitesse de corrosion au-delà de ce temps.

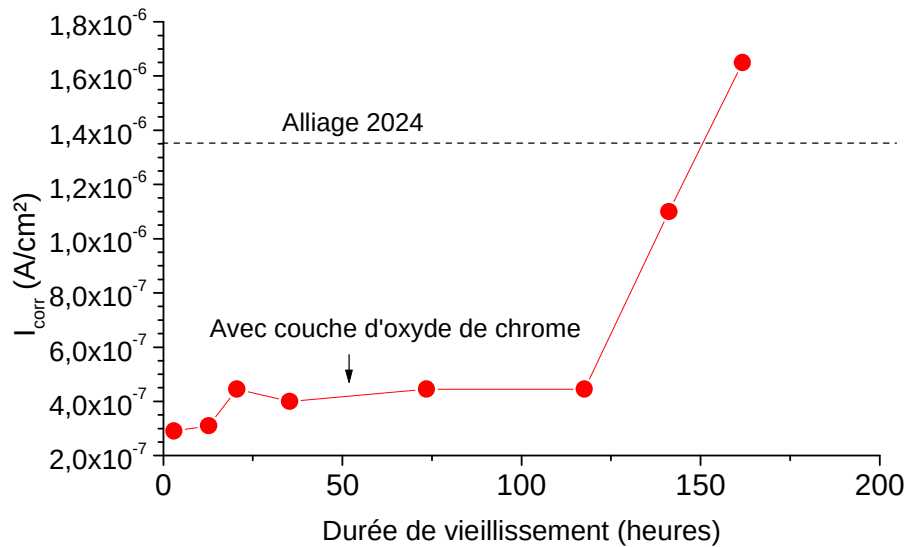


Figure I- 37 : Influence du temps de vieillissement d'une couche d'oxyde de chrome sur la vitesse de corrosion d'un alliage 2024 [49].

c) Notion de concentration limite

Par des mesures relativement simples de corrosion (perte de masse), Smith et coll. [50] ont clairement déterminé qu'il existait un seuil de concentration minimum nécessaire pour inhiber la corrosion sur un alliage d'aluminium (type 2024) compris entre 10^{-5} M et 10^{-4} M comme on peut le voir Figure I- 38.

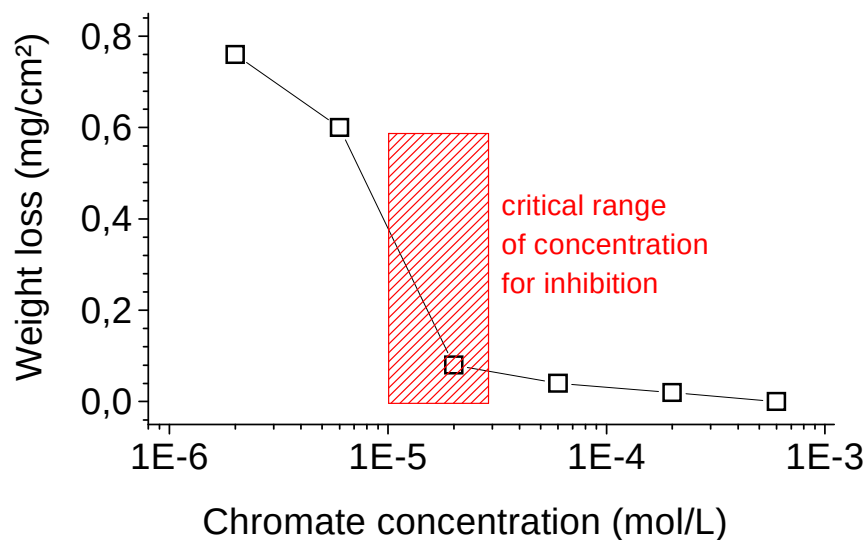


Figure I- 38: Effet de la concentration en chromates (chromate de strontium) sur la corrosion d'un alliage d'aluminium (alliage 2014-T6) dans une solution NaCl à 0,6 M [50].

Cette transition a été également confirmée en régime transitoire qui serait proche de ce qui se passe, par exemple, lors d'une rayure. Schmutz [51] a étudié l'influence des ions chromates sur la corrosion de l'alliage 2024 qui subit une rayure par indentation avec une pointe AFM en mode contact in situ. Une imagerie simultanée de la surface pendant la rayure donne des

informations directes sur le processus d'endommagement et sur la repassivation. Le comportement après une rayure de l'alliage 2024 dépend principalement du lieu où la rayure a lieu. En effet, si celle-ci a lieu sur les phases intermétalliques Al-Cu-Mg en présence de chlorure, une dissolution immédiate des intermétalliques est observée mais l'ajout de dichromate à la concentration de 10^{-4} M dans une solution de NaCl 0,5 M est suffisante pour les protéger de toute attaque.

3.2.3 Les méthodes d'étude au laboratoire

Afin d'évaluer l'efficacité d'un traitement de passivation et d'essayer d'en définir les étapes limitantes, différentes méthodes ont été proposées :

- a) Méthodes électrochimiques
- b) Bilan de matière basé sur la mesure de la vitesse de corrosion
- c) Bilan matière en situation simulant un endommagement de surface

a) Méthodes électrochimiques

La passivation associée à la réduction de Cr(VI) à la surface d'une électrode métallique (alliage d'aluminium en particulier) affecte principalement les réactions de réduction et donc en ce qui concerne la corrosion en milieu aéré, celle du dioxygène dissous.

Le tracé des courbes de polarisation est donc une façon simple de caractériser l'efficacité d'une conversion chimique (passivation par formation d'un film d'oxyde de chrome) que celle-ci se fasse en milieu industriel (dans ce cas la réaction est activée en milieu acide qui permet un décapage de la couche d'oxyde d'aluminium native) ou lors de processus de cicatrisation comme ceux que nous étudions dans ce travail.

De nombreux résultats sont disponibles dans la littérature et on se limitera donc à citer ceux décrits dans l'article de review de M. Kending et R. Buccheit [40]. Les auteurs montrent que la réaction de réduction de l'oxygène (mais également de l'eau à plus bas potentiel) est inhibée lorsqu'on ajoute en concentrations assez faibles des dichromates (ces concentrations correspondent à celles évaluées par des mesures de pertes de masses (Figure I- 38)).

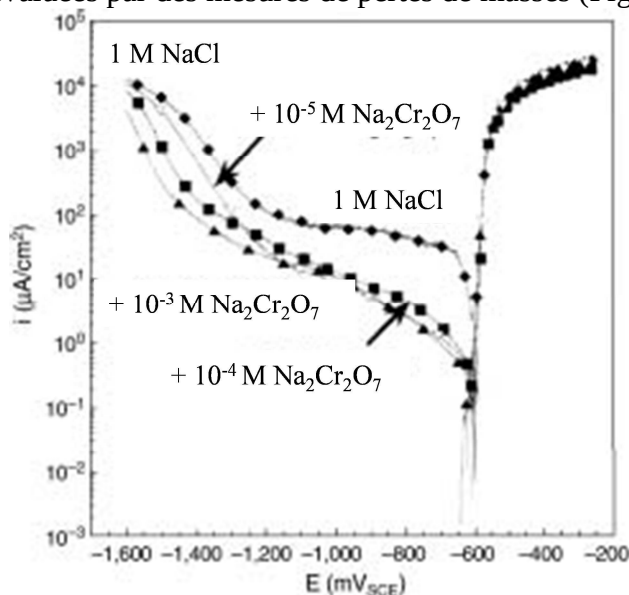


Figure I- 39 : Courbes de polarisation sur un alliage Al 2024-T3 en milieu 1 M NaCl aéré en présence de dichromates [40]. La passivation intervient dès que la concentration en chromates atteint 10^{-5} M.

Si en absence de dichromates la réaction de réduction de l'oxygène est limitée par le transport de matière en solution, ce qui donne un plateau de courant (densité rapportée à

l'ensemble de la surface de l'échantillon), on n'observe plus ce plateau en présence de dichromates et le courant diminue d'un ordre de grandeur environ.

C'est un effet qui perdure si l'on retire l'échantillon immergé en présence de chromates, ce qui montre que la passivation par l'oxyde de chrome est très stable (on verra par la suite que cette stabilité peut être perturbée par un vieillissement). Cette stabilité est confirmée par exemple par des résultats qui montrent des effets encore plus marqués comme l'illustre la Figure I- 40, où l'on voit que le courant de réduction de l'oxygène est réduit de plus de 2 ordres de grandeurs en milieu aéré (dans ce cas l'échantillon est immergé en solution contenant des chromates (pendant 45h) [52].

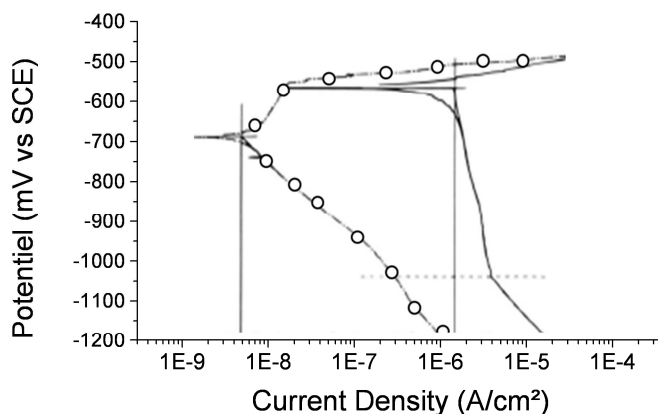


Figure I- 40 : Courbe de polarisation en milieu NaCl 0.1M aéré. (—) : sur un alliage immergé pendant 2h (c'est-à-dire pour une dissolution sélective des phases intermétalliques bien avancée) ; (-o-) : sur un alliage immergé 45 h en milieu NaCl 0.1M contenant 8.10^{-5} M K_2CrO_4 [52].

Ce type d'effet n'est pas limité aux alliages d'aluminium mais est identique sur toute surface métallique active, en particulier sur le cuivre, qui comme on l'a vu est associé au mécanisme clé de la dissolution sélective tant des phases ou des solutions solides Al-Cu (paragraphe 3.1.2). Comme on l'a mentionné précédemment, c'est en effet sur les phases intermétalliques ayant subi une dissolution sélective (donc enrichies en cuivre en surface) que se déroule la réaction de réduction de l'oxygène et donc son inhibition par la formation d'un film d'oxyde de chrome. Il est important de noter que les chromates ou dichromates sont des oxydants forts et qu'ils vont donc contribuer au courant de réduction tant que l'électrode ne se bloquera pas, comme l'illustre la Figure I- 41.

Sur cette figure on voit que pour des potentiels plus bas que -0.9 V/SCE on a un courant de réduction important que l'on peut associer à la réduction des chromates qui inhibent toute réaction pour des potentiels plus élevés.

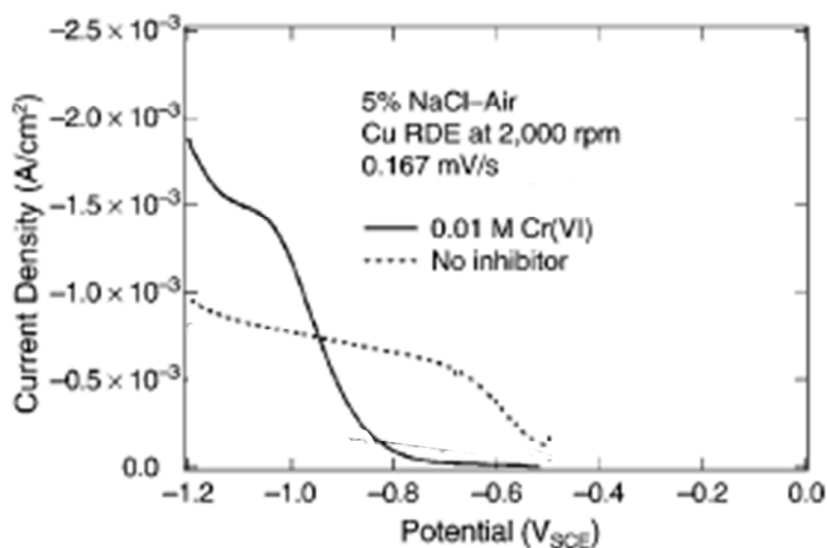


Figure I- 41 : Influence de la présence d'inhibiteurs sur la densité de courant d'une électrode à base de cuivre dans 5% NaCl [40].

b) Bilan de matière basé sur la mesure de la vitesse de corrosion

La mesure du courant de corrosion (possible sur des aciers, plus délicate sur des alliages d'aluminium) a été proposée comme moyen d'évaluer l'efficacité d'un type de traitement [53]. En utilisant un paramètre d'efficacité des inhibiteurs I_F :

$$I_F = 100 (i_0 - i_i) / i_0 \quad \text{Equation I- 14}$$

avec i_i et i_0 les vitesses de corrosion en présence et en absence d'inhibiteur,

Les auteurs du travail cité en référence montrent par exemple que I_F est plus élevé en milieu neutre, pour les chromates, comme on peut le voir dans le Tableau I- 5.

Tableau I- 5: Influence du pH sur le paramètre d'efficacité inhibitrice de chromates de zinc [53]

Pigment	Mean inhibiting efficiency (%)		
	pH 3.5	pH 6.2	pH 10.5
Zinc chromate	0	83	65

c) Bilan de matière en situation simulant un endommagement de surface

Faire un bilan de matière pour une géométrie proche de celle de dommages réels tels que nous les avons présenté au début de ce chapitre (rayure, interstice rivet-tôle, ...) est quasiment impossible, même si des travaux récents [54] permettraient d'envisager d'effectuer des mesures dans une rayure de taille réelle, c'est-à-dire ayant une largeur voisine de 100 μ m et profonde de 50 μ m environ. On pourrait en effet adapter soit des méthodes de microanalyses chimiques par prélèvement [55] ou par analyse RAMAN [56] pour faire des bilans en temps réel tant du relâchement en espèces inhibitrices qu'en ions métalliques dissous.

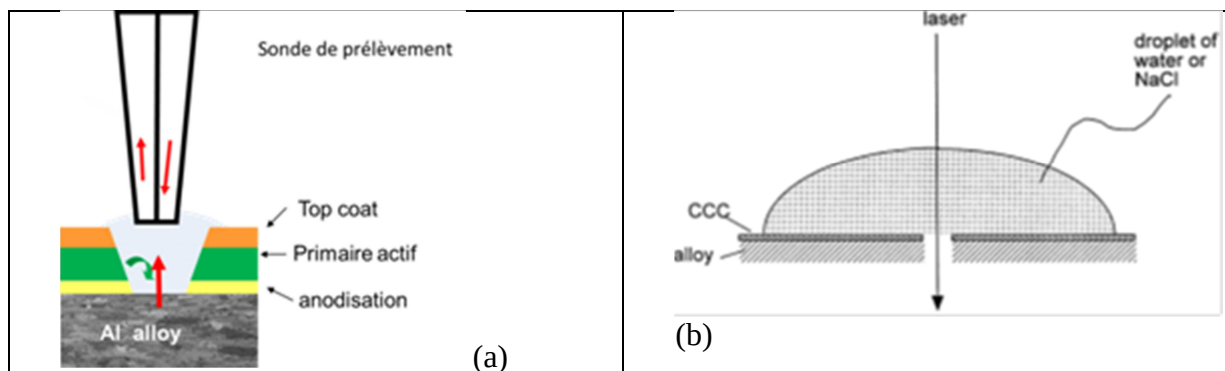


Figure I- 42 : Description schématique d'approche localisée permettant d'effectuer des bilans de matière dans des défauts réels

(a) Analyse chimique sur un micro-prélèvement par technique capillaire à circulation [55]

(b) Analyse Raman proposée pour suivre le relâchement en Cr(VI) d'une couche de conversion chromique [56].

Il existe des normes pour les essais de délamination de peinture qui consistent à effectuer une rayure d'une surface peinte de façon à tester globalement la résistance à la délamination de la peinture à partir des bords de la rayure (c'est ainsi qu'on mesure les risques de la corrosion filiforme) [57]. Les résultats de ces essais sont discutés globalement et même s'ils prennent en compte la présence de primaire d'anticorrosion, ils ne sont pas adaptés à l'étude de mécanismes propres au fonctionnement des primaires anticorrosion. C'est pourquoi, certains auteurs ont développé des approches similaires (usinage d'une rayure de taille contrôlée) pour rendre possible des mesures à l'échelle microscopique sur des défauts artificiels représentant un défaut microscopique réel.

i) Pistes usinées

Par exemple l'étude du vieillissement de primaire fonctionnalisé a pu être menée sur des défauts artificiels réalisés par usinage de façon à faire apparaître le film de peinture sur la paroi de ces défauts.

Comme l'illustre la Figure I- 43a, des échantillons comportant une série de défauts de différentes tailles permet dans le cas d'exposition en brouillard salin d'observer la compétition entre la corrosion induite sur le métal mis à nu (Figure I- 43b) et la passivation associée au relâchement des espèces inhibitrices relâchées par la section exposée du film de primaire d'anticorrosion.

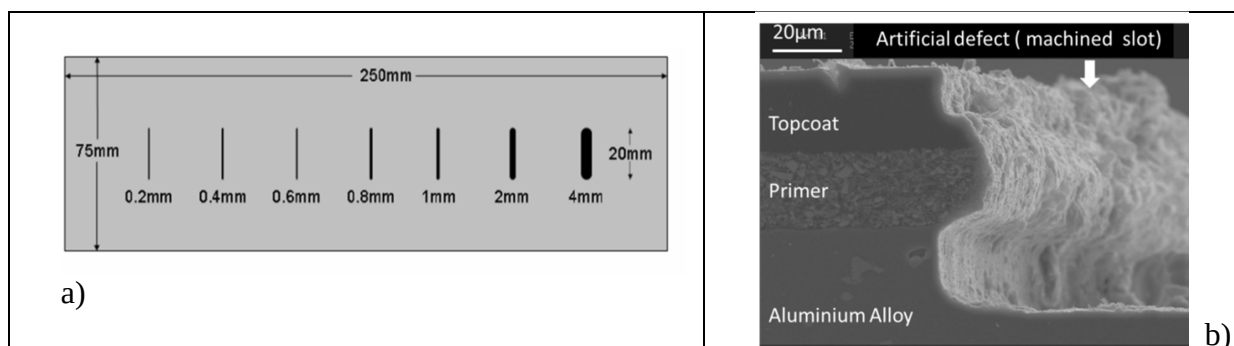


Figure I- 43 : a) Illustration des défauts artificiels usinés par fraisage de la surface d'une tôle d'alliage 2024 peinte. b) L'échantillon avec ses différentes cavités ainsi usinées est exposé à un brouillard salin neutre [58,59].

ii) Artificial scratch cell

G.S. Frankel [52] a proposé de simuler expérimentalement une rayure en mettant en avant dans la conception de sa cellule le phénomène de transport entre la source d'inhibiteur (primaire fonctionnalisé) et la surface métallique mise à nu. Dans l'essai proposé (Figure I-44), dénommé « simulated scratch cell » [52], une électrode métallique est exposée en vis-à-vis d'une surface traitée. Cette cellule, remplie avec une solution agressive, est constituée de deux plaques d'alliage d'aluminium, une protégée par un traitement de surface et l'autre vierge, qui sont séparées par un interstice d'épaisseur variable (2 à 5 mm).

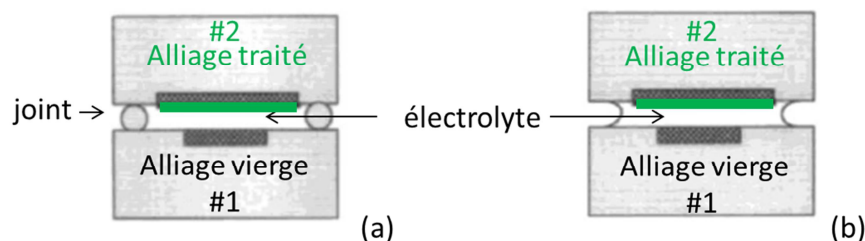


Figure I- 44 : Schéma de la cellule pour simuler une rayure à la surface d'un alliage protégé par un traitement de surface revêtu [52]. (a) : Cellule non aérée, (b) : Cellule aérée.

Dans le cas des études sur les traitements de conversion, les essais de type « artificial scratch cell » avaient comme objectif de démontrer que des espèces Cr(VI) pouvaient être relâchées par un traitement de conversion formés par traitement en bain Alodine®, c'est-à-dire par le film d'oxyde mixte de chrome Cr(III)/Cr(VI) (et non d'un primaire de corrosion fonctionnalisé).

L'efficacité des espèces inhibitrices relâchées par la face traitée (les essais ont principalement porté sur l'étude des traitements de conversion chimique) est évaluée principalement par des mesures d'impédance électrochimique qui ne sont pas réalisées in-situ (la conception de la cellule ne le permettant pas) mais a posteriori afin de déterminer l'évolution de la résistance de polarisation (R_p) de la surface métallique vierge exposée en vis-à-vis. Après essai dans la cellule « artificial scratch cell » (typiquement 48 h d'exposition en milieu NaCl), la cellule est désassemblée et l'impédance de cette surface est mesurée dans NaCl 0.1M aéré.

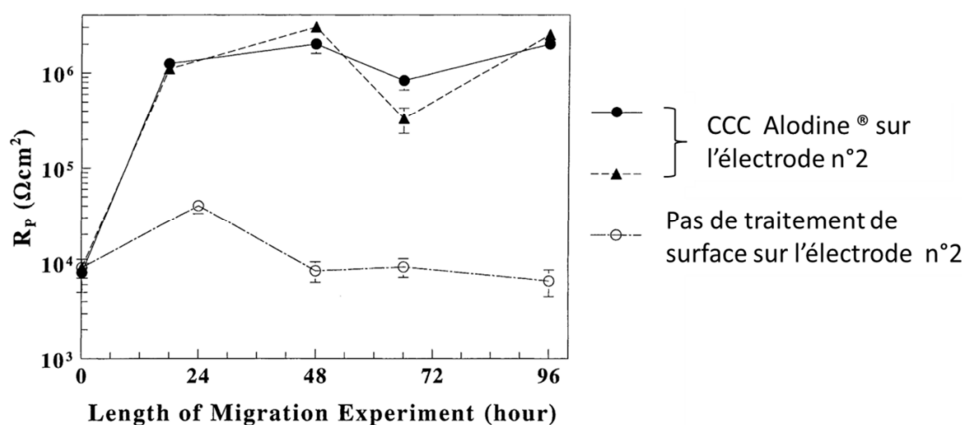


Figure I- 45 : Mesure de la résistance de polarisation d'un alliage 2024 dans NaCl 0.1M après différents temps d'exposition dans la cellule « artificial scratch cell » [56]

Il est important de noter que chaque point correspond à un essai unique.

Il a été ainsi possible de démontrer qu'un film de conversion chimique (Chromate Conversion Coating-CCC) relâche des espèces Cr(VI) qui peuvent contribuer à une cicatrisation (passivation) d'une zone métallique mise à nu (typiquement le cas d'une rayure d'une tôle revêtue d'un traitement de conversion chimique uniquement) en mesurant R_p sur la face (électrode n°1) exposée dans la cellule « artificial scratch cell » pour différentes durées, comme le montre les résultats présentés Figure I- 45.

A l'aide de ce même type de cellule, R.G Buchheit a pu étudier le remplacement des chromates par des ions Ce^{4+} et montrer que ceux-ci ont le même comportement que les chromates ; en effet, ils se déposent préférentiellement ou forment un oxyde protecteur à la surface des intermétalliques riches en Cu. Quand la solution entre en contact avec le revêtement, les ions Ce^{4+} se dissolvent, migrent dans la solution, sont réduits et précipitent sous forme d'ions Ce^{3+} sur la surface pour former un oxyde de cérium [60].

iii) Bilan sur une électrode modèle (tranche)

La protection contre la corrosion par revêtements sacrificiels, des aciers en particulier (acier galvanisé pour les revêtements à base de zinc), a souvent été étudiée sur des électrodes constituées d'électrodes exposées sur une tranche pour différentes raisons :

- reproduction de conditions de corrosion dites cosmétiques sur les bords de tôles sectionnées,
- possibilité de réaliser des études du couplage galvanique pour des rapports de surfaces anodique / cathodique défavorables mais amplifiant les phénomènes et permettant plus facilement de positionner des sondes électrochimiques [61],

Par contre le même type d'électrode a été beaucoup moins utilisé voire jamais à notre connaissance pour étudier les effets d'inhibitions associés au relâchement de primaire anticorrosion qui sont d'ailleurs souvent associés aux revêtements sacrificiels.

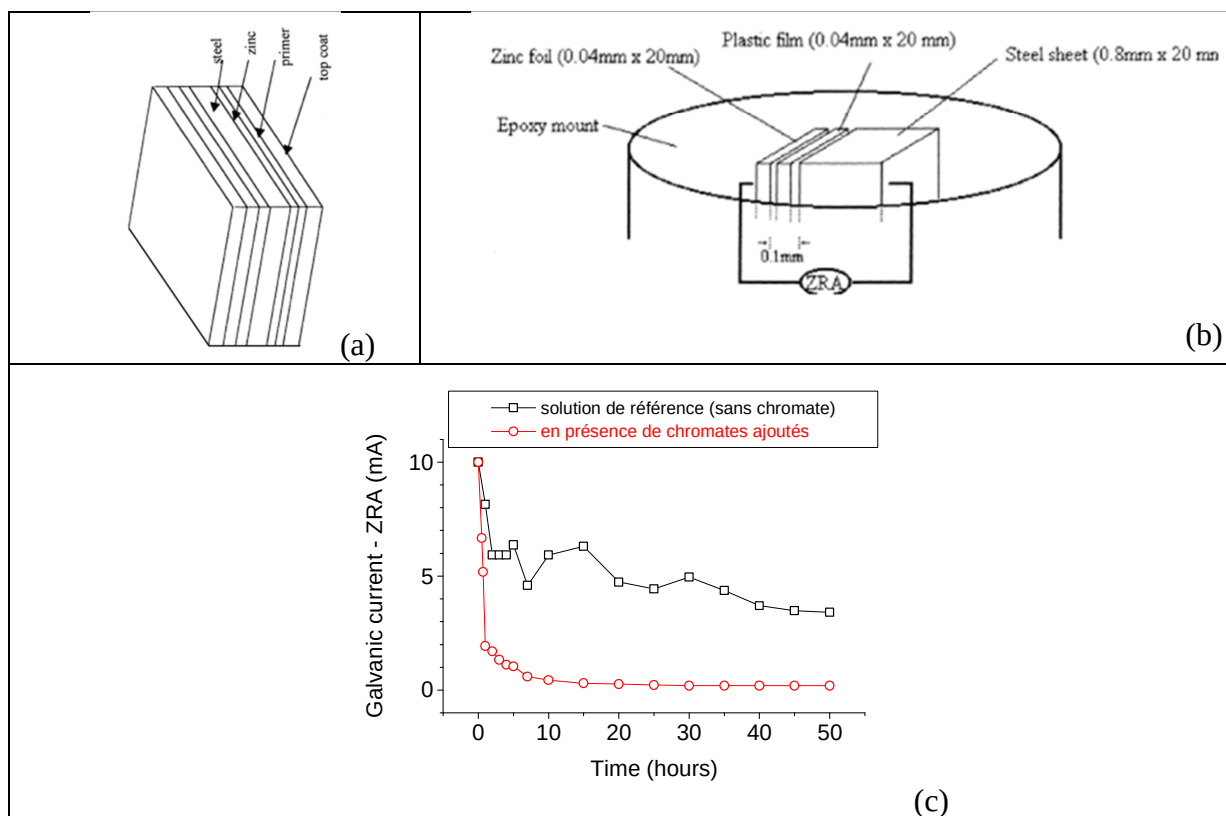


Figure I- 46 : Influence des chromates sur le courant galvanique d'un couple acier/zinc dans une cellule galvanique immergée dans une solution acide représentant des conditions de pluie acide [62].

On peut citer comme exemple, les travaux de S. B Lyon [62] qui visent à définir l'efficacité de l'inhibition de différents revêtements associés au zinc en mesurant le courant de couplage entre acier et Zn sur une bi-électrode modèle présentée Figure I- 46b. Le rapport des courants de couplage entre acier et zinc en absence (I_b) et en présence d'espèces inhibitrices (I_{inh}) permet de définir un facteur d'efficacité (I_F) (déjà explicité pour d'autres travaux par l'Equation I- 14) :

$$I_F = 100 \times (I_b - I_{inh})/I_b \quad \text{Equation I- 15}$$

Cependant ces mesures n'ont pas été faites sur un couple acier peint-zinc mais sur un couple acier-zinc dans des solutions contenant divers types d'inhibiteurs selon des concentrations définies par des analyses chimiques de solutions correspondant à différents temps de relâchement des inhibiteurs issus des primaires considérés. L'analyse de ce courant de couplage galvanique plus proche d'une électrode réelle, aurait probablement donné des informations cinétiques sur le couplage entre relâchement d'inhibiteurs et passivation de la surface de l'acier.

3.2.4 Effets non associés au transport en solution

Si les résultats rassemblés dans ce chapitre d'introduction montrent qu'il existe des étapes limitantes associées au mode de transport tant dans la matrice polymère que dans la solution constituant l'électrolyte, peu de travaux ont pu clairement établir leur effet sur le mode d'endommagement qui pourra en découler lorsque les inhibiteurs piégés dans le revêtement ne seront plus relâchés suffisamment et donc ne protégeront plus le métal exposé.

Les travaux les plus démonstratifs ont été menés sur les échantillons décrits Figure I- 43 : la variation de la taille des pistes usinées (0.2 à 4mm) permet d'amplifier tout phénomène de retard pour atteindre la concentration critique en inhibiteurs en tout point de la surface métallique exposée [63,59].

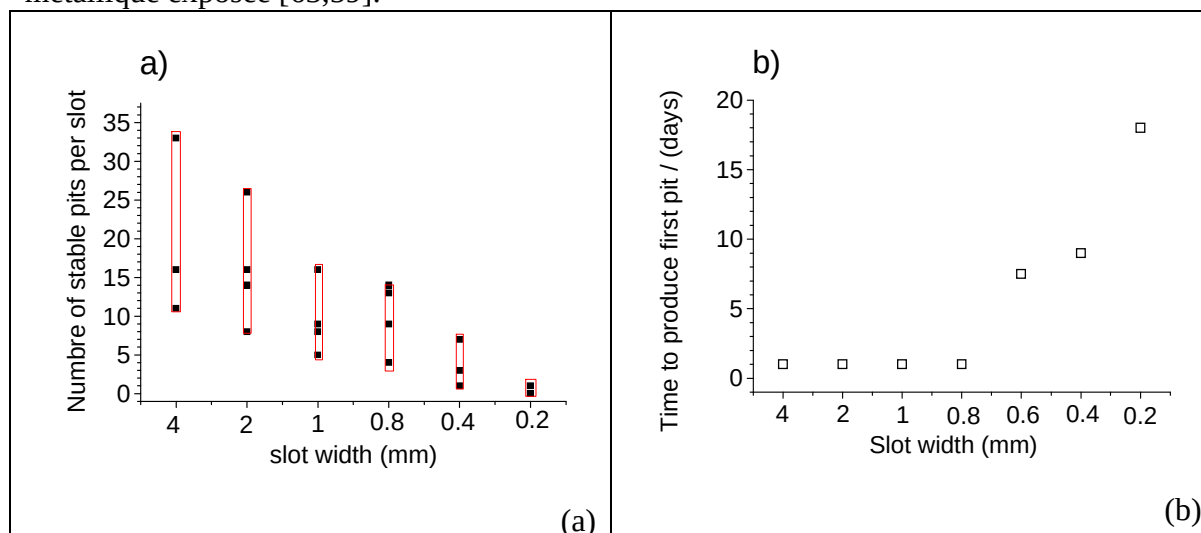


Figure I- 47 : Influence de la taille de la rayure : a) sur le nombre de piqûres stables après 25 jours d'exposition ; b) sur le temps d'amorçage
L'échantillon (alliage 2024-T3) est testé en brouillard salin neutre [59].

Comme on peut le voir Figure I- 47a, le nombre de piqûres stables dénombrées par comptage après exposition est d'autant plus faible que la largeur de la rayure est faible. C'est une tendance opposée qui est observée pour le temps d'amorçage de ces piqûres, qui est d'autant plus long que la largeur de la rayure est faible. En première analyse, il est difficile de

relier la variation du temps d'amorçage avec l'estimation de la quantité d'inhibiteurs relâchés en fonction du temps qui, elle, est identique quelle que soit la largeur de la piste (ce qui compte c'est la surface des bords de la rayure qui sont exposés). Le bilan d'endommagement présenté à la Figure I- 47a ne peut a priori s'expliquer que par un contrôle du transport des inhibiteurs dans la cavité créée par chaque rayure. Mais en réalité les essais ont été conduits dans un brouillard salin et donc on ne peut appliquer ce raisonnement a priori valable pour un contrôle par transport de matière en milieu liquide continu et qui doit être adapté au cas des gouttelettes qui vont couvrir la surface de chaque cavité comme le montre la Figure I- 48.

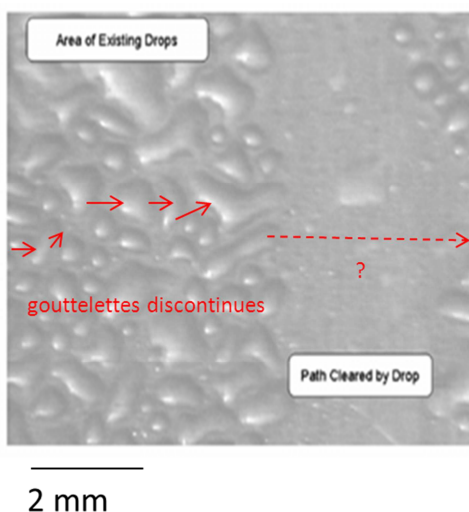


Figure I- 48 : Aspect d'une surface exposée à un brouillard salin ; on note l'aspect discontinu des gouttelettes et la possibilité d'induire des discontinuités importantes dans le film d'électrolyte du fait du lavage de la surface par des gouttes de volumes importants [59,64].

Cette phénoménologie peut se représenter assez facilement schématiquement (Figure I- 49) : la discontinuité des gouttes introduit des ruptures dans le chemin de transport des espèces inhibitrices, empêchant celles-ci d'arriver au centre des rayures les plus larges et expliquerait la variation de l'endommagement en fonction de la taille des rayures.

Le lavage des pistes avec le temps de séjour dans la chambre d'essais climatiques, fait que cet effet se vérifiera principalement pendant les premiers jours d'exposition au brouillard salin [64].

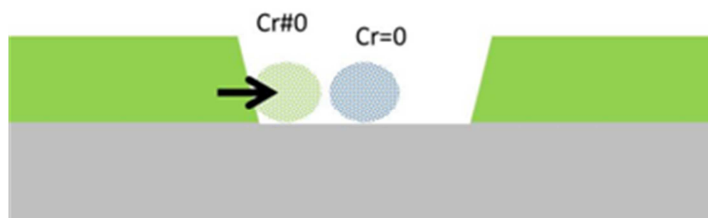


Figure I- 49 : Représentation schématique du transport de chromates lors de gouttes et non d'un film mince d'électrolyte.

Furman montre que, dans cette configuration, le relâchement des inhibiteurs est indépendant de la taille de la rayure [63] et confirme que les deux étapes limitantes :

- relâchement des inhibiteurs depuis le primaire anticorrosion,
- transport des inhibiteurs en phase liquide (gouttelettes en l'occurrence),

sont deux processus indépendants mais leur couplage détermine l'efficacité de la passivation.

Il est intéressant de souligner qu'un modèle, dénommé PITSIM [64], décrivant les processus mis en jeu dans le mouillage de la surface métallique et leur couplage avec un modèle d'amorçage des piqûres, a permis à Furman de proposer une approche prédictive des risques de piqûration lors d'un endommagement (stationnaire) d'une tôle d'alliage 2024 recouverte d'un primaire d'anticorrosion.

Les auteurs de cette modélisation ont utilisé une méthode stochastique (Monte Carlo) pour prédire le comportement d'une goutte (formation, croissance et lavage de la surface par de plus grosses gouttes), le relâchement de chromates, la diffusion, l'initiation (en fonction de la concentration en inhibiteurs) et la croissance de piqûres.

Le modèle PITSIM utilise différentes lois de relâchement qui conduisent à des profils de relâchement montrant des successions de transitoires. Ceux-ci correspondent au fait que pour chaque goutte qui s'élimine, on passe en dessous de la concentration critique en chromates puis une nouvelle goutte se forme et permet le transport d'inhibiteurs jusqu'à une certaine zone puis elle s'élimine et ainsi de suite.

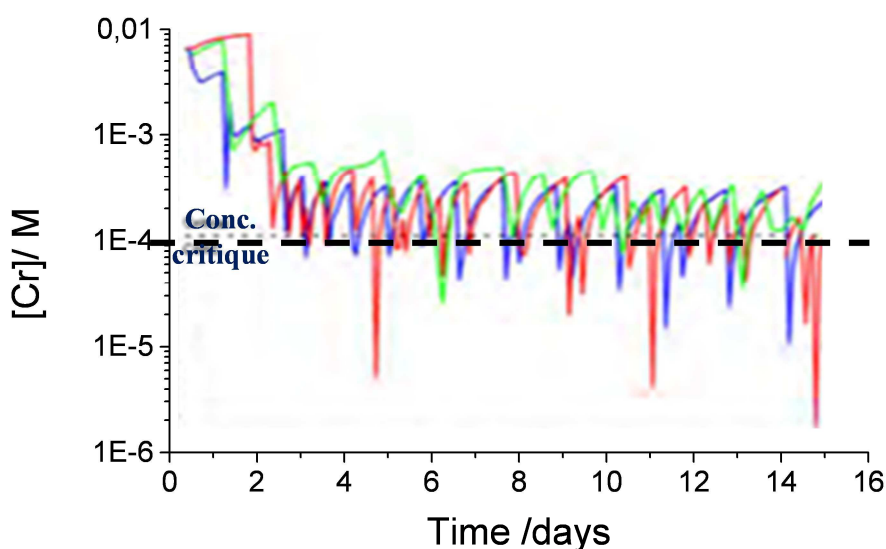


Figure I- 50 : Concentration moyenne en inhibiteurs à la surface pour différentes simulations de relâchement - cas d'une rayure de 0.2mm ; on reste toujours au-dessus de la valeur critique de concentration nécessaire à atteindre pour passiver la piste mise à nu [64].

Plus la rayure sera petite plus la probabilité que les gouttes coalescent sera élevée. On se trouvera alors plus dans le cas d'un film continu donc dans la configuration « immersion ».

Bien que les deux configurations (goutte et immersion) ne soient pas les mêmes, on a cherché dans la suite de ce travail à raisonner de la même manière, en immersion, sur le mode de protection des peintures, sur l'influence de la taille des rayures.

4. Application au monitoring et au développement de capteurs de corrosion

Les derniers résultats présentés Figure I- 47 montrent la sélectivité de la largeur des cavités usinées liées aux étapes limitantes associées principalement aux processus interactifs de relâchement des inhibiteurs (la difficulté est de les étudier individuellement).

Partant de ce constat, l'équipe de BAE Systems a donc breveté [2] un concept de capteur de corrosion dont l'architecture traduit cette sélectivité. Le capteur comporte trois pistes de tailles croissantes qui seront progressivement sensibilisées (perforées) selon que les inhibiteurs disponibles sur les parois des pistes seront plus ou moins rapidement disponibles. Dans cette partie, avant d'illustrer le fonctionnement de ce capteur spécifique (capteur SENTINEL®), on décrit le principe de différents types de capteurs ayant été proposé pour évaluer les risques de corrosion, en particulier, de structures aéronautiques.

4.1 Rappel sur les capteurs de corrosion en aéronautique

Les avions sont amenés à rencontrer différents environnements plus ou moins agressifs qui peuvent selon certaines conditions (en particulier s'il y a des ruptures du plan de protection) entraîner l'amorçage de différentes formes de corrosion microstructurale. Il est important de noter que ces conditions seront très différentes selon que l'avion sera en vol ou à l'arrêt. L'intégration de capteurs (dits intelligents) de différentes natures va permettre d'obtenir en temps réels des informations plus précises sur ces conditions (en particulier environnementales) et d'appliquer des méthodes de pré-diagnostic permettant de cibler les opérations de maintenance (Structural Health Monitoring : SHM) [65].

Il y a alors deux approches :

- détecter et réparer les dommages causés au revêtement avant que le métal sous-jacent se corrode, ce qui permet d'éviter des réparations coûteuses.
- les défauts sont déjà préexistants dans le revêtement et on se concentre alors sur les conditions permettant la corrosion de l'alliage.

Les zones sensibles à la corrosion sur les avions sont classées en trois catégories comme on peut le voir Figure I- 51.

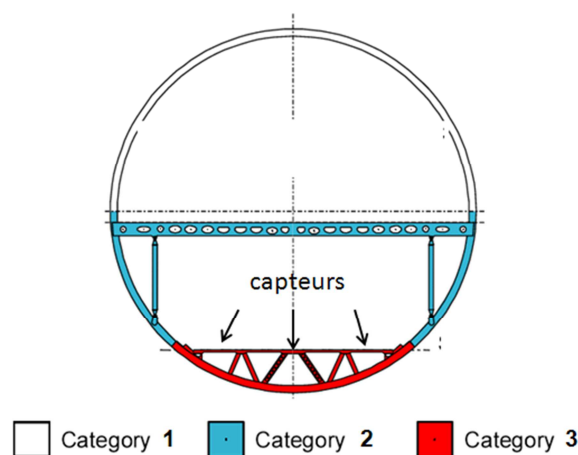


Figure I- 51 : Classement des zones sensibles à la corrosion sur un avion (vue en coupe).

- La catégorie 1 représente les zones non confinées en contact direct avec l'environnement humide où la concentration en chlorure est faible ; de l'ordre de 0,01M. C'est dans cette zone que les structures seront les plus exposées à des cycles sec/humide.

- La catégorie 2 représente les zones où la concentration en chlorure peut varier de 0,1 à moins de 0,5M.
- La catégorie 3 qui correspond aux zones les plus confinées où l'humidité peut stagner et donc où la concentration en chlorure peut être supérieure ou égale à 0,5M.

Ce classement va donc fixer le degré de sensibilité à la corrosion des éléments de structures exposées et permet donc d'identifier les zones où les capteurs devront être placés. On voit que c'est tout particulièrement la partie basse de la carlingue, qui apparaît comme la plus sollicitée par les effets d'environnements, qui sera concernée.

En termes de stratégie de surveillance d'une structure aéronautique, les différentes parties métalliques d'un avion étant protégées en général par un plan de protection que nous avons déjà décrit (couche de conversion, primaire anticorrosion et couche de finition), on peut se demander s'il est préférable de se concentrer sur la détection de la dégradation du revêtement ou sur celle du métal sous-jacent.

Les objectifs de l'intégration de capteurs pour surveiller le vieillissement des structures par corrosion sont d'être en mesure de caractériser les effets des cycles opérationnels (vol-stationnement au sol) qui entraînent des cycles sec/humide et qui provoquent donc des dégradations incrémentales. L'aspect incrémental est un facteur important qu'on retrouve par exemple dans le concept du capteur qui fait l'objet de l'étude engagée dans ce travail.

Lorsque ces capteurs sont intégrés dès la conception de l'appareil on peut penser être en mesure de disposer d'un système d'alerte permettant d'optimiser la fréquence des inspections et/ou réparations. En effet selon leur mode de fonctionnement, les capteurs permettront de détecter la corrosion, le vieillissement du plan de protection ou d'autres facteurs environnements (humidité...) et tout dépassement d'un seuil critique (fixé par l'exploitant ou le constructeur) se traduira par un signal indiquant le degré d'urgence de l'intervention de maintenance (Figure I- 52).

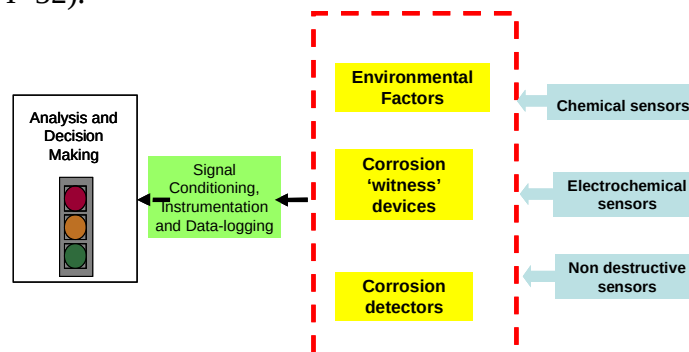


Figure I- 52 : Stratégie de mise en place de capteurs en tant qu'aide à la décision pour les opérations de maintenance [66].

4.2 Types de capteurs : leur principe de fonctionnement

a) Les capteurs environnementaux

Ils mesurent les paramètres physiques conduisant à la corrosion. Ils peuvent être utiles dans la construction de modèle et dans la prédiction de la corrosion pour une grande variété de matériaux. Ces capteurs sont plutôt résistants et permettent de capter toutes les espèces corrosives. L'emploi de ce type de capteur se limite pour l'instant à mesurer surtout les variations du taux d'humidité (RH) qui sont constitués d'électrodes interdigitées (en or le plus souvent).

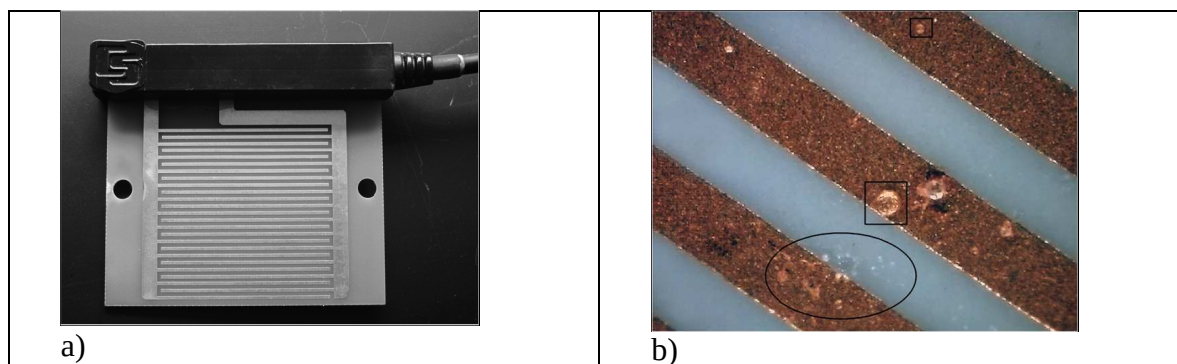


Figure I- 53 : Géométrie d'un capteur d'humidité. a) : organisation spatiale des deux électrodes qui constituent le capteur et qui permettent de suivre sa résistance (capteur type I, 50x50 mm avec 1 mm d'espacement); b) : illustration du lien entre la taille des phénomènes atmosphériques et celle des pistes qui constituent le capteur (capteur type II avec 130 μm d'espacement) [67].

Les réponses de ce type de capteur (Figure I- 53) (mesure de résistance) restent très sensibles aux conditions d'exposition. Il faut donc ajuster leur conception (largeur des pistes et espacement) selon le type d'environnement rencontré qui conditionne leur mouillabilité. Selon les conditions d'exposition (taux d'humidité en particulier) on passe par exemple d'un régime de gouttelettes à un film continu et donc la géométrie du capteur détermine la précision de la mesure comme le montre une étude critique récente [67]. On voit en effet qu'en présence de fines gouttelettes même pour un capteur ayant un motif caractérisé par un espacement de 130 μm il ne sera pas possible de caractériser par une mesure de résistance (entre deux pistes) un tel taux d'humidité.

On voit donc un certain intérêt pour les capteurs constituées d'électrodes interdigitées. Il semble donc important de rappeler quelques éléments de bases des mesures électrochimiques sur ce type d'électrode de façon à avoir un regard critique sur leur transposition aux études de corrosion atmosphérique.

Comme le montre la Figure I- 54, ces électrodes ont été conçues pour accroître la sensibilité des méthodes d'analyse en électrochimie analytique. Sur une piste les espèces présentes sont oxydées et ensuite réduites à nouveau sur l'autre piste. La réduction de l'espace entre les deux pistes permet de réduire le contrôle par le transport de matière.

Ces réseaux d'électrodes interdigitées (IDA en anglais) réalisés par photolithographie ont été conçus pour travailler dans un régime de diffusion sphérique comme sur les microélectrodes cylindriques. La géométrie de ces réseaux d'électrodes permet d'accroître la sensibilité de détection d'espèces produites ou consommées lors de réactions rédox.

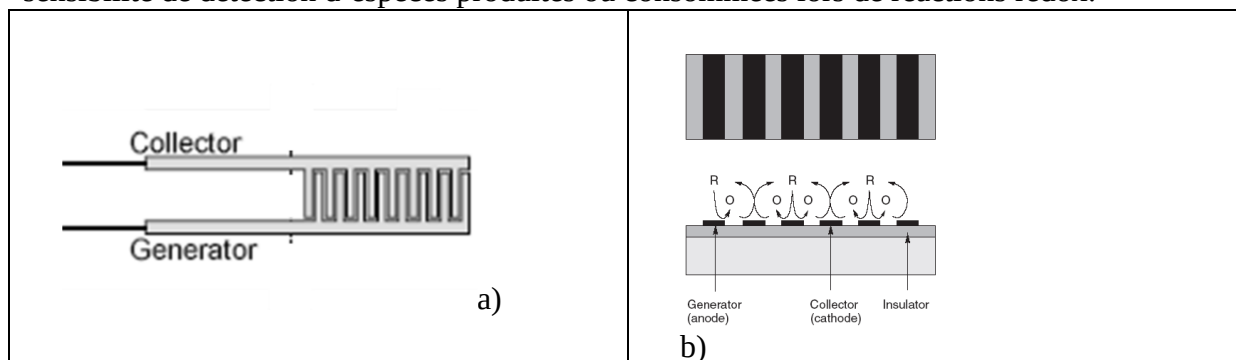


Figure I- 54 : Exemple d'application d'électrodes interdigitées. (a) vue de dessus de l'arrangement des pistes; (b) illustration du fonctionnement du réseau d'électrodes. On est en mode régénération : la forme réduite R est oxydée sous la forme O sur les anodes, tandis que la forme O est recyclée sous la forme R sur les cathodes adjacentes [68].

Dans la configuration décrite Figure I- 54, le réseau d'électrodes fonctionne en tant qu'électrode de travail dans un montage électrochimique classique à trois électrodes.

Dans les applications en tant que capteur environnemental (Figure I- 53), on mesure la résistance entre les deux sous-ensembles de pistes qui va donc être réduite dès qu'un pont électrolytique va se mettre en place, c'est-à-dire dès qu'une goutte de taille au moins égale à l'espace d'entre les deux réseaux de pistes imbriquées se formera. On conçoit que l'interprétation de la mesure de la résistance est complexe : elle va être affectée par le recouvrement en électrolyte du capteur, par la présence de contaminants solides,...

b) Capteurs métalliques de corrosion

Si le même type de capteur que ceux décrits précédemment est constitué de pistes métalliques et qu'il est destiné à approcher la vitesse de corrosion du matériau constituant les pistes, on peut réaliser a priori une mesure de la résistance de polarisation R_p ou LPR (en anglais : Linear Polarization Resistance) (avec toutes les limites connues pour lier ensuite cette mesure de résistance à la vitesse de corrosion sur les matériaux passifs comme le sont les alliages d'aluminium dans le domaine aéronautique).

Cette mesure de résistance va correspondre à la fois à la résistance d'électrolyte qui sera identique à celle qu'on mesure avec les capteurs d'humidité constitués de réseaux d'électrodes en or ou argent augmentée de la résistance de polarisation a priori associée aux phénomènes de dissolution. La méthodologie préconisée par exemple dans le brevet sur un micro capteur de mesure de R_p [69] apparaît donc comme très fragile.

Les capteurs dont les pistes actives sont réalisées en alliage massif ou de synthèse (type dépôt PVD par exemple) permettent a priori des mesures directes de la vitesse de corrosion d'un matériau par :

- des mesures de la résistivité électrique des pistes exposées : comme ces pistes se présentent sous la forme de films minces qui voient leur épaisseur diminuer lors de leur corrosion et donc leur résistance augmenter.
- des mesures de corrosion par des méthodes électrochimiques plus complexes comme la résistance de polarisation (qui est en fait en pratique R_t : la résistance de transfert de charge)

Les capteurs résistifs fournissent quant à eux une mesure cumulative des dommages alors que les capteurs de corrosion permettent de suivre la vitesse de corrosion en temps réel.

Dans la littérature technique, on trouve des résultats qui semblent indiquer que des capteurs constitués d'électrodes imbriquées en alliage métallique ont pu être réalisés pour effectuer des mesures d'impédance qui a priori devaient fournir une mesure de la corrosion subie par le matériau constituant le capteur [70]. Ces électrodes sont surtout utilisées pour effectuer des mesures de conductivité en conditions de corrosion atmosphérique (Figure I- 55).

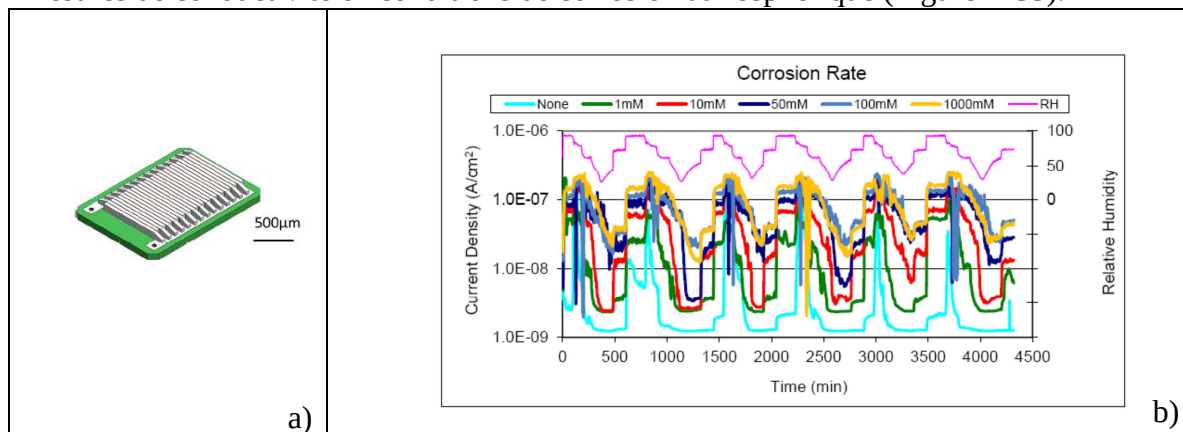


Figure I- 55 : Application d'un capteur (a) constitué d'électrodes interdigitées en alliage d'aluminium pour en prévoir la vitesse de corrosion en fonction des variations du taux d'humidité (b) [70].

On peut se demander à quel type de paramètre électrochimique on pourra avoir accès pour quantifier l'endommagement par corrosion lorsqu'elles sont constituées d'un alliage sensible à la corrosion localisée.

A priori les résultats présentés Figure I- 55b, résultent de la mesure de ce que les auteurs pensent être la résistance de polarisation du système, ceux-ci restent très discutables. En effet on ne comprend pas comment on peut exprimer la résistance de polarisation (R_p) en présence de piqûres qui affectent l'alliage considéré (alliage 7450 en milieu chloruré). Quelques tentatives ont bien été envisagées pour utiliser une approche électrochimique conventionnelle en présence de piqûres. On rappelle que la définition de R_p suppose que les réactions anodique et cathodique ne sont que sous le contrôle de transfert de charge, c'est une hypothèse erronée dans le cas de la corrosion atmosphérique car le transfert de masse doit être pris en compte. Seuls quelques articles traitent de l'application de l'évaluation non stationnaire de la vitesse de corrosion au cours de la corrosion localisée. Mansfeld [71] a montré qu'il était possible d'envisager une approche qualitative de la densité de piqûres en utilisant la mesure d'impédance mais sans jamais parler d'aucune évaluation quantitative de la vitesse de corrosion des défauts. Mais à partir des données d'impédance, il est difficile d'extraire la véritable résistance de polarisation liée à la surface réellement soumise à la corrosion d'autant plus que la mesure de R_p doit se faire à basse fréquence ce qui est en contradiction avec le fait que les fluctuations du signal en courant liées aux piqûres (transitoires) se produisent pour des fréquences élevées [72].

Si les capteurs résistifs et de corrosion sont constitués d'un alliage censé représenter l'alliage ou la famille d'alliage qui constitue les éléments de structure à surveiller, il existe une troisième catégorie de capteurs métalliques dits galvaniques qui sont réalisés à partir d'électrodes métalliques de natures complètement différentes de celle des alliages aéronautiques concernés [74]. On va par exemple, utiliser le courant de couplage entre des pistes en or et en zinc (métal moins noble) pour évaluer l'agressivité du milieu et fournir un signal d'alerte (c'est le type de capteur qu'on peut qualifier également de sacrificiels comme nous l'illustrons au paragraphe suivant). Ils se rapprochent en fait de capteurs environnementaux comme l'illustre l'exemple présenté Figure I- 56.

Le capteur décrit Figure I- 56, est constitué d'un assemblage de feuilles minces d'aluminium et de cuivre qui sont interconnectées de façon à constituer un couple galvanique dont on va suivre le courant de couplage. Ce courant de couplage sera étalonné pour des atmosphères plus ou moins humides et agressives et permettra de détecter des conditions qu'on aura identifiées comme dangereuses pour la structure réelle à surveiller.

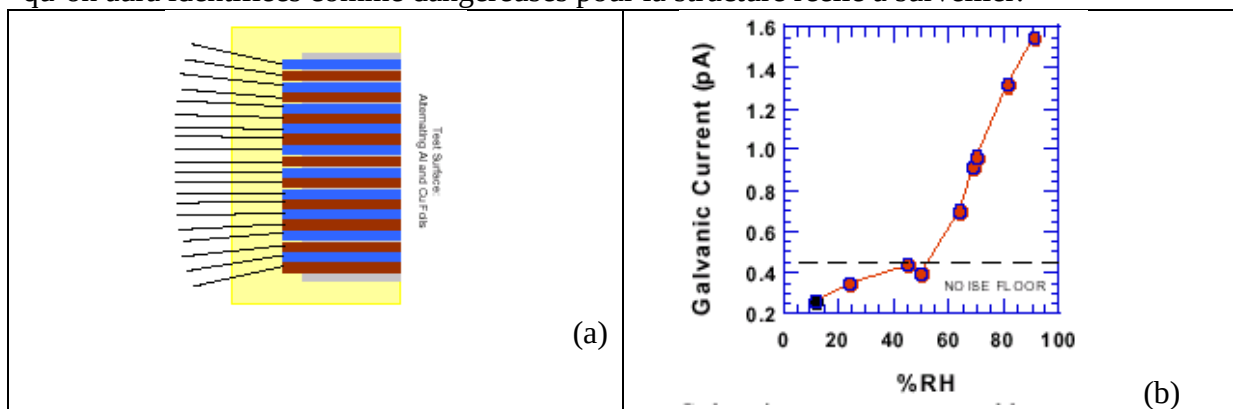


Figure I- 56 : Exemple de capteur type couplage galvanique [73]. a) Réalisation du capteur : assemblage de feuilles minces d'aluminium et de cuivre isolées électriquement ; b) Le courant galvanique est proportionnel au taux d'humidité (%RH).

c) Capteurs sacrificiels

Ce sont des capteurs permettant de surveiller la dégradation d'un assemblage, d'un revêtement... Ils sont placés au voisinage du point sensible de la structure inspectée et vont réagir dans les mêmes conditions que celles susceptibles d'être rencontrées par la structure (proximité).

Les applications des capteurs reposant sur une mesure d'un courant de couplage pour un couple bimétallique normalisé restent, dans le domaine aéronautique, relativement peu nombreuses. On peut seulement citer les travaux de Agarwala et al. sur les performances d'un capteur environnemental d'humidité développé par l'U.S. Naval Air Warfare Centre [74]. Son fonctionnement repose sur la mesure du courant de couplage galvanique entre deux métaux dissimilaires déposés en couche mince suivant des pistes concentriques (Figure I- 57). Dès lors où l'environnement occlus dans lequel se trouve le capteur atteint un certain degré d'humidité ($RH > 60\%$), la jonction électrolytique entre les deux métaux permet le passage d'un courant, signifiant que la zone occluse est susceptible de se corroder.

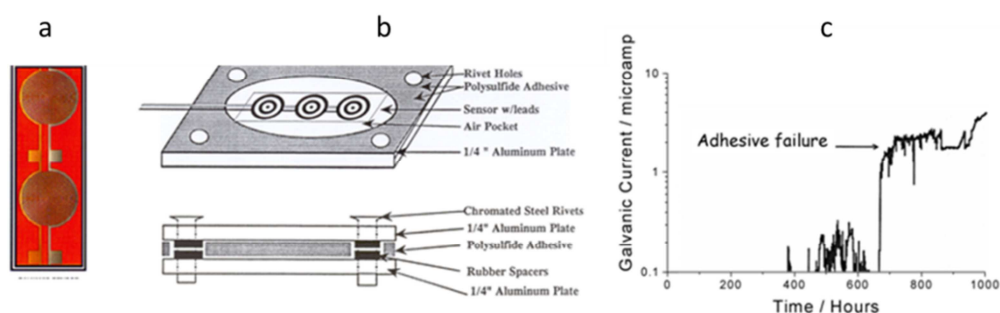


Figure I- 57 : Capteur d'alerte de risque de délamination ; a) Capteur environnemental de type capteur de type couple galvanique (par exemple or et fer, or et zinc, ...) ; b) Schéma d'insertion du capteur dans une zone de recouvrement de tôles ; c) Réponse du capteur dans un test de brouillard salin [74].

Une approche similaire a été décrite pour suivre en temps réel la dégradation des peintures en elles-mêmes. Dans ce travail, un capteur constitué d'une piste métallique en platine est plaqué sur la face externe de la couche de primaire chromaté et ensuite recouvert par la couche de finition (top-coat) [75]. Les auteurs ont montré qu'en mesurant l'impédance électrochimique du capteur et en s'appuyant sur le schéma électrique équivalent décrit Figure I- 58b, il est possible de détecter les variations induites à l'interface interne (primer-top coat) après des variations imposées de l'humidité extérieure (Figure I- 58c).

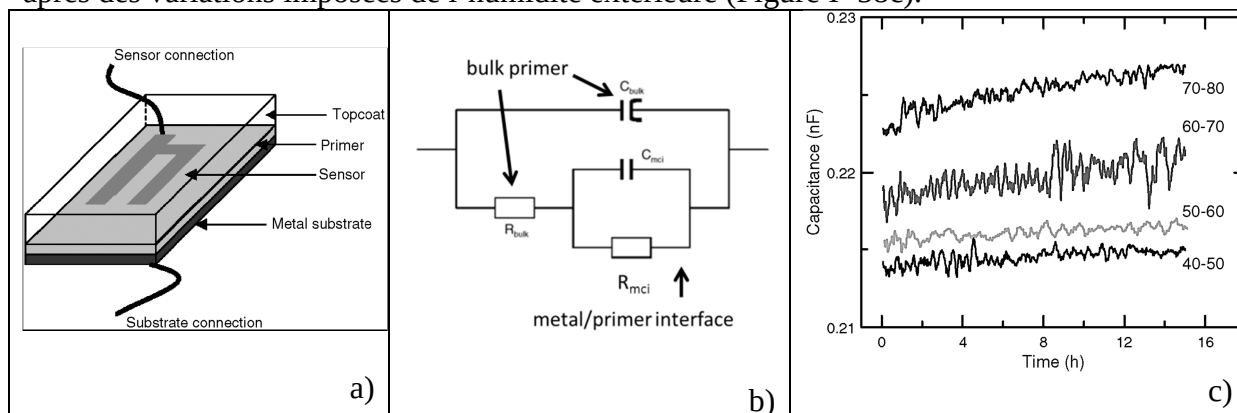


Figure I- 58 : Capteur de vieillissement d'une peinture [75] : a) schéma d'implantation du capteur ; b) circuit électrique équivalent pour analyse de la mesure d'impédance ; c) variation de la capacité C_{mci} en fonction de variation du taux d'humidité (par exemple 40-50 = variation d'un taux d'humidité de 40% à un taux de 50%).

5. Capteur SENTINEL®

Le concept de ce capteur (SENTINEL®) repose sur un ensemble d'approches expérimentales et théoriques que nous avons illustré dans ce premier chapitre (analyse PITSIM pour partie) qui ont permis d'analyser le comportement en corrosion d'un défaut artificiel (Figure I- 59b) [33,29] en s'appuyant sur des études de bases du fonctionnement d'une peinture fonctionnalisée (primaire anticorrosion) et plus particulièrement la mise en évidence des étapes limitantes du relâchement des espèces inhibitrices, pour un primaire chargé en pigments à base de dichromates [58,63].

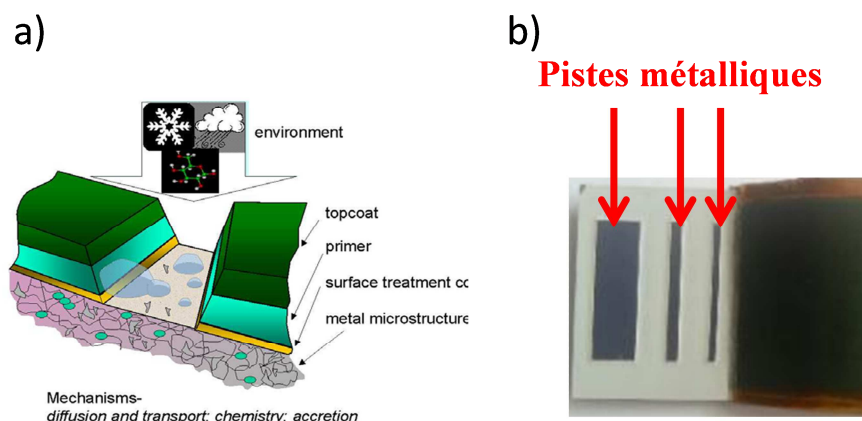


Figure I- 59 : Illustration du concept d'un capteur de corrosion et de sa réalisation technique
a) : modèle chimique du caractère auto cicatrisant du relâchement d'inhibiteurs intégrés aux couches de peinture (primaire chromaté) lors d'un endommagement mécanique (rayure) [33,29]
b) : vue de dessus du capteur SENTINEL®.

Le capteur SENTINEL® (Figure I- 59b) est constitué de trois pistes métalliques de largeur différentes qui sont censées discriminer l'efficacité du relâchement des pigments dans la cavité concernée (représentant une rayure d'une largeur fixée) en fonction de la largeur de la piste qui avait pu être validée par un modèle statistique permettant d'établir que la sensibilité à la corrosion localisée d'une rayure artificielle sur une tôle peinte (film de peinture contenant de inhibiteurs de types chromates) augmente avec la taille des rayures (Figure I- 47).

Les capteurs doivent être durables car ils sont essentiellement localisés dans des cavités remplies d'eau et dans des zones connues pour favoriser la corrosion car de nombreux composants (chlorure) ne sont pas volatiles.

Ce type de capteur permet de contrôler la perte de protection « fournie » par un système de peintures fonctionnalisées. La résistance électrique des pistes métalliques augmente lorsqu'il y a piqûres : leur rupture conduira vers une résistance infinie qui déclenchera une alerte. Selon le degré de sévérité de l'environnement et les conditions de vieillissement du film de peinture apparent sur les bords des pistes, la rupture concernera par ordre de sévérité croissante la piste la plus large, puis la piste moyenne et enfin pour des situations à hauts risques, la piste la plus étroite (celle qui aurait dû se passiver le plus rapidement) (Figure I- 60).

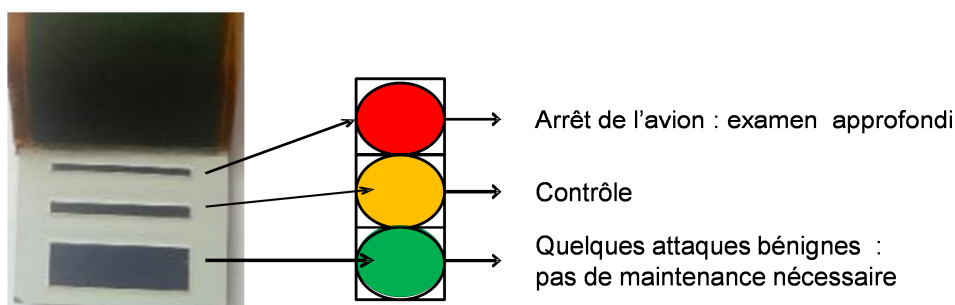


Figure I- 60 : Représentation schématique de l'utilisation du capteur qui permet d'associer des décisions plus ou moins pénalisantes en termes de maintenance aux différents niveaux de corrosion subis par chaque piste.

La sensibilité du capteur repose sur la maîtrise et la connaissance de la réactivité des électrodes choisies : elle sera différente selon que l'on conçoit les pistes du capteur en alliage massif ou en alliage modèle comme un dépôt PVD (Physical Vapor Deposition) d'une solution solide Al-Cu déposée par PVD qui aura l'avantage d'être très mince et donc très sensible à la performance par corrosion par piqûres.

Si on connaît plutôt bien les processus mis en jeu sur une surface apparente d'un alliage massif (rôle des phases intermétalliques grossières), il existe beaucoup moins de données sur les propriétés électrochimiques de composés déposés sous forme de film mince ($< 1\mu\text{m}$). On peut se demander jusqu'à quel point on pourra comparer la compétition entre « corrosion et passivation » sur un alliage massif et sur une solution solide exposée dans les mêmes conditions à un milieu corrosif.

On rappelle brièvement que le dépôt par pulvérisation cathodique (PVD) consiste à former un plasma luminescent (constitué en partie des ions du métal à déposer et obtenu entre deux électrodes dans une chambre sous vide) [76]. La cible (cathode) est composée du matériau à déposer (dans le cas des capteurs destinés à représenter le comportement d'un alliage 2024, une cible Al-Cu ou deux cibles : Al et Cu).

La qualité des couches déposées par pulvérisation cathodique magnétron est sensible à la pression de travail et à la température du substrat [77]. Thornton [78] a mis au point un modèle décrivant les différentes morphologies obtenues selon la variation de ces deux paramètres.

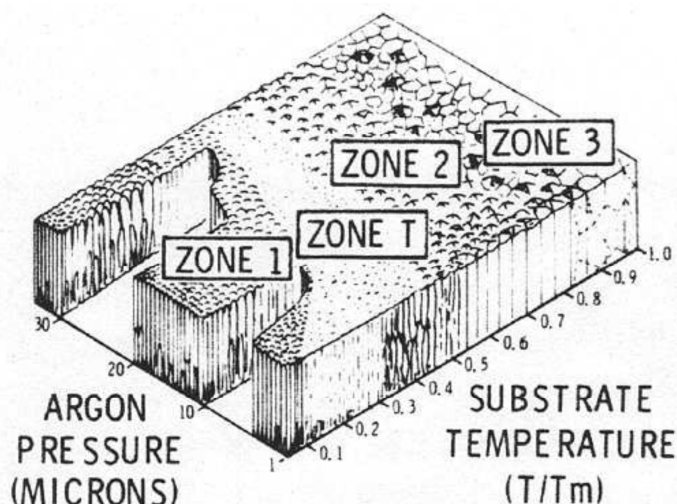


Figure I- 61 : Modèle de Thornton : représentation des différentes morphologies obtenues selon la pression de travail et la température du substrat [78].

La zone 1 correspond à une structure composée de cristaux coniques, très poreuse dont la surface est rugueuse et faiblement réfléchissante. La zone 2 est constituée de grains colonnaires séparés par des liaisons intercrystallines. La zone 3 correspond à un domaine où la diffusion dans le matériau a une grande influence sur la structure finale du revêtement. La recristallisation se produit si les contraintes sont suffisantes dans le matériau durant la déposition.

La Figure I- 61, montre que la structure d'un dépôt d'une solution solide Al-Cu sera donc très sensible aux conditions d'élaboration, d'autant plus que pour une solution solide Al-Cu elle va être soumise dès qu'elle sera en contact avec un milieu aqueux à une dissolution sélective comme nous l'avons décrit au paragraphe 3.1.2a de ce chapitre. Dans le même paragraphe on a souligné qu'il existait peu d'études électrochimiques fines sur ce type de matériau. Néanmoins, en relation avec ce travail, où on s'intéresse à la réactivité de ce type d'électrode en présence d'ions inhibiteurs (dichromates) on dispose de certains résultats qui montrent que leur réponse électrochimique est comparable à celle d'un alliage massif 2024.

Baek et Frankel [79] ont montré que le potentiel libre et la vitesse de la réaction de réduction de l'oxygène augmente avec le pourcentage en Cu constituant l'alliage déposé sous forme de solution solide.

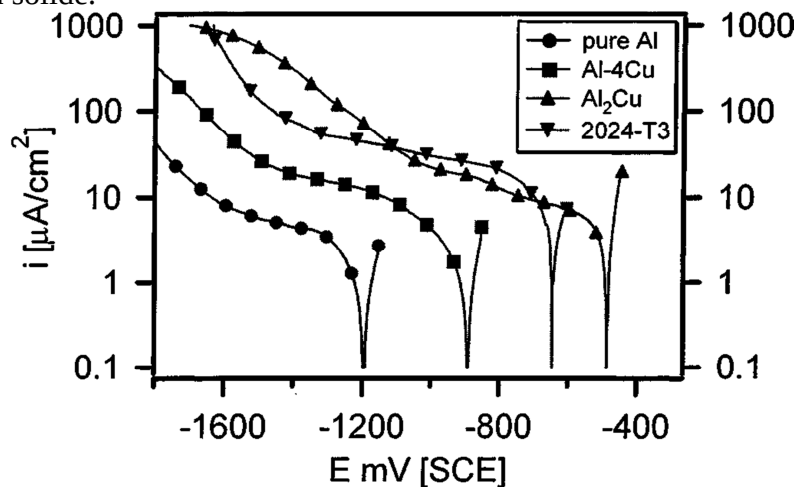


Figure I- 62 : Comparaison du comportement électrochimique (domaine de réduction de l'oxygène dissous et de l'eau) de différents dépôts (couche mince 500nm par évaporation flash) avec l'alliage massif 2024. (Al-4Cu = Al,8%atCu ; Al₂Cu = Al 33%atCu) [79].

En présence de chromates que ce soit pour la solution solide Al 1,8%atCu ou Al 33%atCu, la présence de chromates ajoutés en solution inhibe la réaction de réduction de l'oxygène et de l'eau (Figure I- 63).

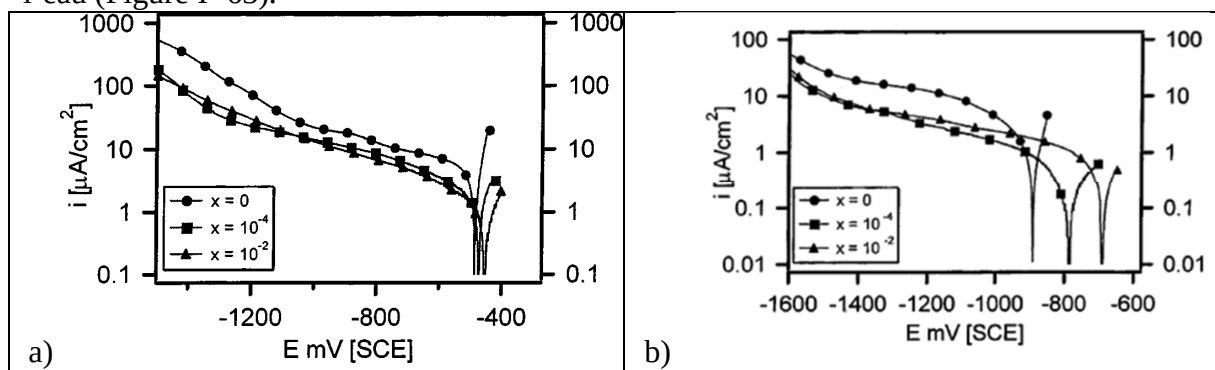


Figure I- 63 : Réponse électrochimique d'une solution solide déposée sur un quartz en milieu NaCl 0,1 M en présence de différentes concentrations(x) en chromates ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) (1mV/s) a) : Al4%Cu (Al-1,8%atCu) ; b) Al2Cu (Al-33%atCu) [79].

Figure I- 63b, on remarque que le courant limite (sur le plateau de réduction de l'oxygène) est plus élevé dans le cas de la concentration en chromates de 10^{-2}M par rapport à celle de 10^{-4}M . Cela peut être dû à un courant cathodique additionnel résultant de la réduction du Cr(VI) qui ne contribue pas à la passivation, celle-ci étant atteinte pour une concentration critique de 10^{-4}M .

Si on compare la réponse pour cette concentration critique de 10^{-4}M , des deux solutions solides (celle à 1,8%at Cu et celle à 33%atCu), on voit que l'efficacité des ions dichromates est plus élevée pour la solution solide la moins riche en Cu (Figure I-64). Ceci peut s'expliquer selon les auteurs, par la présence du film d'alumine dans le cas de la solution solide la moins riche en Cu. On peut également penser que la dissolution sélective conduit en un enrichissement en cuivre plus important dans le cas de la solution solide à 33%atCu et donc, que la réduction de l'oxygène dissous sera favorisée. C'est un résultat que nous confirmerons au chapitre III.

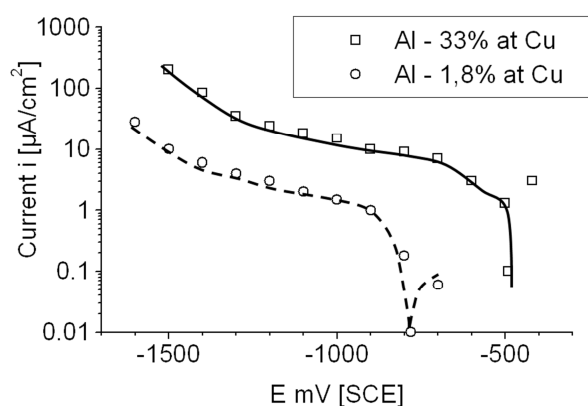


Figure I- 64 : Influence de la teneur en cuivre sur l'efficacité de la passivation en milieu NaCl 0,1M contenant 10^{-4}M Cr_2O_7 [79].

6. Bilan de l'état de l'art

L'ensemble des résultats présentés illustre que si l'on a bien identifié les étapes limitantes des différents processus qui contrôlent à la fois le relâchement des espèces inhibitrices piégées dans la matrice polymère du primaire anticorrosion, leur transport en solution et la réactivité de la surface de l'alliage exposée en solution, il reste encore des questions sur :

- les lois qui peuvent représenter chacune des étapes individuelles,
- leur couplage pour élaborer un modèle physico-chimique général de relâchement,
- la validation expérimentale de la compétition entre amorçage de la corrosion et passivation qui peut prendre différentes formes selon que l'on considère des réactions en immersion ou dans des conditions de corrosion de type atmosphérique,

Les discussions que suscitent ces mêmes résultats démontrent qu'il est important de considérer les cinétiques des réactions mises en jeu en les rapportant à celles qui caractérisent l'amorçage de la corrosion et donc qui va contrôler le développement de l'endommagement en cas d'inefficacité des inhibiteurs choisis pour fonctionnaliser le primaire anticorrosion.

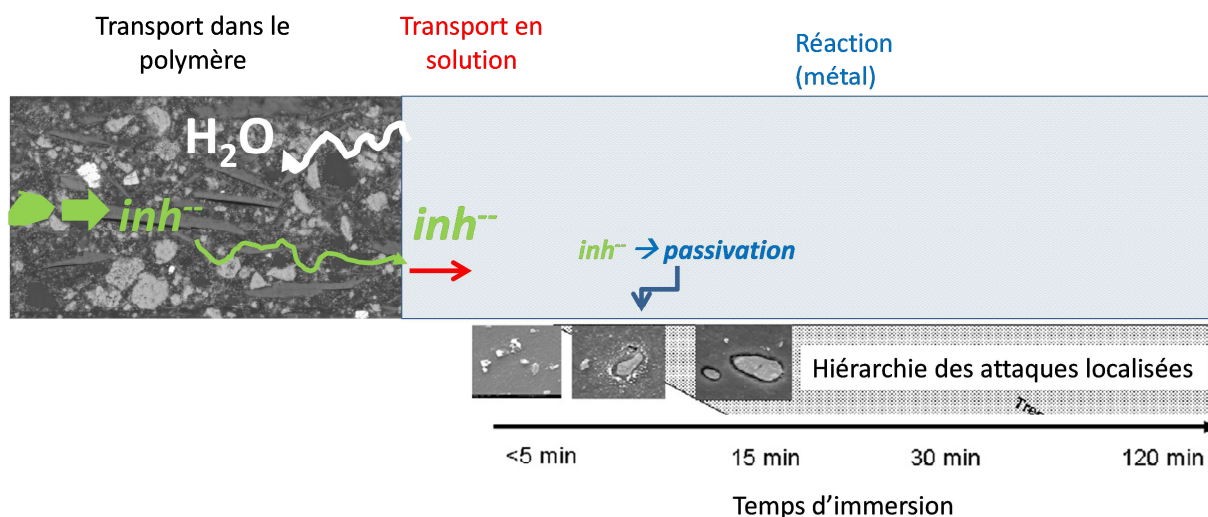


Figure I- 65 : Illustration schématique des étapes limitantes du processus global de protection sur un alliage d'aluminium.

C'est à partir de ce bilan que nous avons défini les objectifs du travail de thèse.

CHAPITRE II

Techniques expérimentales

CHAPITRE II : Techniques expérimentales

1. Matériaux et solutions

Les éprouvettes d'essai ont été soit prélevées dans des tôles d'alliage 2024 ou réalisées par dépôt PVD (Physical Vapor Deposition) sur des lames de verre lorsque nous avons étudié le comportement d'électrodes constituées de solution solide Al-Cu.

En effet dans le contexte de l'étude abordée dans ce travail, dont une des questions portait sur l'analyse de la réponse d'un capteur reposant sur l'endommagement par corrosion de pistes minces élaborées par dépôt PVD (pseudo-alliage) il importait de se référer au rôle de la microstructure dont on a souligné l'importance au chapitre I et que nous décrivons plus en détail dans ce chapitre, en effectuant un ensemble de caractérisation sur l'alliage 2024 dans son état T3 :

- Alliage 2024-T3 : les processus de corrosion et de passivation affectent principalement les phases intermétalliques grossières
- Dépôt PVD d'une solution solide (Al-Cu) : on fait jouer un rôle à la seule composition chimique et en particulier aux effets de la dissolution sélective de l'aluminium¹.

1.1 Eprouvettes d'essais sur alliage 2024 massif

En ce qui concerne, les études sur l'alliage, nous avons travaillé sur des tôles d'alliage 2024-T3 de différentes épaisseurs et revêtues ou non de différentes couches de peintures inhibitrices (P99 et P33) et sur des solutions solides déposées par PVD de différentes teneurs en cuivre. L'ensemble des échantillons utilisés est récapitulé dans les Tableau II- 1 et Tableau II- 2.

Tableau II- 1: Récapitulatifs des échantillons utilisés dans ce travail²

Nom	Code
Alliage 2024	2024
Aluminium	Al pur
2024+OAC-Sc	Ech#2
2024+OAC-Sc+P99+P33	Ech#3
2024+OAC-Sc+P99+P33+PU66	Ech#4
2024+OAC-Sc+P99	Ech#5
2024+P99+P33	Ech#6
2024+P99+P33-1mm-2faces peintes-Dassault	Ech#6-1-2-d
2024+P99+P33-2mm-2faces peintes-Dassault	Ech#6-2-2-d
2024+P99+P33-4mm-2faces peintes-Dassault	Ech#6-4-2-d

La structuration du plan de protection, dans sa gamme la plus complète, se résume de la façon suivante (Figure II- 1) :

¹ Il serait possible d'envisager de faire précipiter des phases intermétalliques Al₂Cu de faible taille dans des films minces de dépôt PVD (<1µm) comme l'ont proposé récemment certains auteurs (A. Seyeux et coll., ToF-SIMS Imaging Study of the Early Stages of Corrosion in Al-Cu Thin Films Journal of The Electrochemical Society, 158 (6) C165-C171 (2011))

² Pour ce qui est des échantillons #2 à #6, la tôle d'alliage 2024 a une épaisseur de 2mm

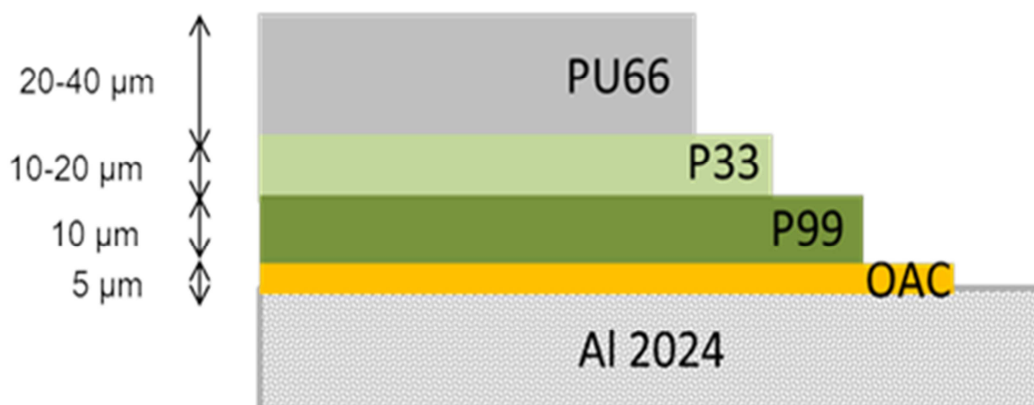


Figure II- 1 : Structuration des différentes couches de peinture sur un alliage 2024.

La couche OAC (Oxydation Anodique Chromique) est constituée d'un film d'alumine formé par oxydation anodique en milieu contenant des Cr(VI) (elle est ensuite colmatée (rep C) ou non colmatée (rep Sc)). L'oxydation anodique est un traitement de conversion électrochimique qui permet de développer une couche d'oxyde d'aluminium plus épaisse que le film passif recouvrant naturellement l'aluminium. L'oxydation anodique chromique (OAC) s'effectue dans un bain contenant entre 30 et 50 g/l d'acide chromique. La couche d'oxyde obtenue présente une très bonne résistance à la corrosion en raison de l'incorporation dans la couche de chromates (résultats confirmés par MEB). Cette couche d'oxyde contribue à améliorer l'adhésion de la peinture sur le substrat [33].

Les deux peintures constituant le primaire d'anti-corrosion (P99 et P33), c'est-à-dire qui contiennent des pigments inhibiteurs solubles seront décrites en détail dans la suite de ce chapitre et leur comportement sera présenté au chapitre III et IV.

Enfin la peinture P66 est appliquée en pratique et joue le rôle de « top-coat » qui protège mécaniquement et chimiquement les deux couches fonctionnelles de primaire anticorrosion de l'environnement extérieur.

La majorité des essais a été réalisée sur la tranche d'une tôle d'alliage 2024 afin de pouvoir simuler une rayure [80,64]. Les tôles d'alliage 2024-T3 revêtues ou non sont découpées en coupons de 15x35mm puis enrobés verticalement dans un mélange d'une résine Araldite CY246 et d'un durcisseur Araldur XB5911 (Figure II- 2).

Après enrobage les échantillons sont tournés à un diamètre correspondant à nos cellules d'essais puis polis dans l'éthanol (pour éviter la dissolution sélective des phases intermétalliques) sur des disques de polissage au carbure de silicium du grade P800 à P2500 puis sur un drap d'abrasion enduit de pâte diamantée (pâte diamant de granulométrie 3µm). Les échantillons sont nettoyés aux ultrasons dans l'éthanol avant et après la dernière étape de finition.

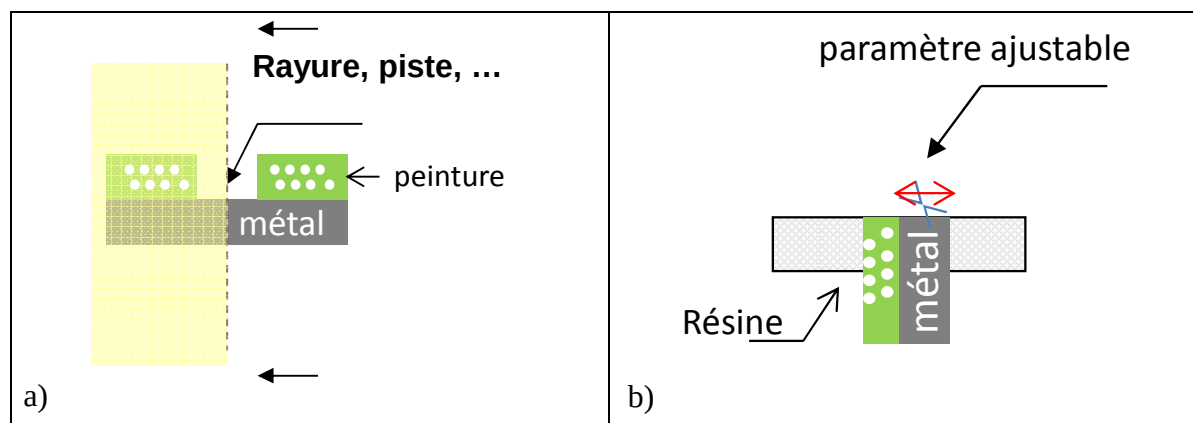


Figure II- 2 : Représentation schématique d'une tranche d'alliage 2024 peinte. a) système alliage 2024/ peinture dans le cas d'une rayure/piste, b) tranche enrobée.

La passivation par les chromates (leur réduction électrochimique et la formation d'un film d'oxyde de chrome Cr_2O_3 , $n\text{H}_2\text{O}$) étant directement liée à la microstructure apparente en surface de l'alliage concerné il est important de rappeler quel état de surface on doit considérer pour analyser les résultats obtenus sur l'alliage d'une part (chapitre III) et discuter de la pertinence du choix d'une solution solide Al-Cu pour suivre le vieillissement des peintures étudiées d'autre part (chapitre IV).

Si on examine la surface de l'alliage 2024 telle qu'elle est exposée dans le cas d'une tranche (schéma Figure II- 2) on vérifie que l'alliage est constitué d'une matrice qui est une solution solide Al_{14}Cu en masse (soit 2% at) dans laquelle ont précipité ou on a fait précipiter par traitement thermique postérieurs à la coulée des phases intermétalliques de diverses compositions et natures.

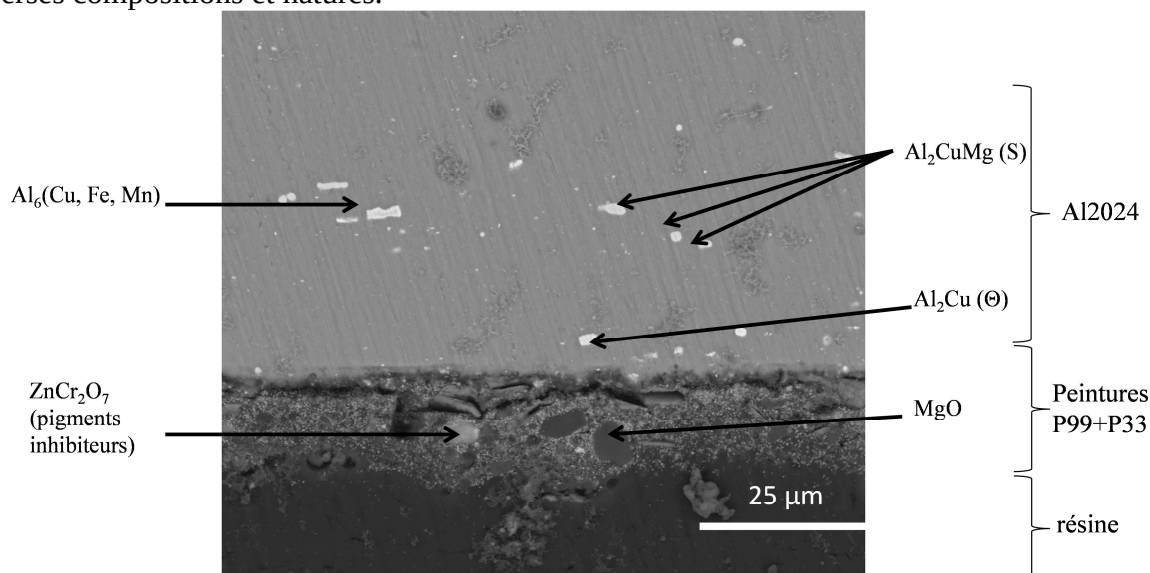


Figure II- 3 : Morphologie de la section exposée de l'échantillon #6 : 2024+P99+P33. Matrice Al_xCu (x = voisin de 2% at).

Ces intermétalliques sont les éléments qui vont « perturber » le comportement de la matrice. Elles constituent les sites d'amorçage des phénomènes de corrosion. La morphologie de la section exposée d'un alliage 2024 peint est donnée Figure II-3. On peut également y observer des phases contenant du Fer type $\text{Al}_6(\text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mn})$ et Al_2CuMg ou encore Al_2Cu .

L'alliage final est composé de la matrice Aluminium-Cuivre contenant des atomes de cuivre en substitution aux nœuds du réseau cubique faces centrées de façon aléatoire. La

matrice contient peu de cuivre, environ 2% en masse (contre 4.4% pour l'alliage). Comme nous l'avons indiqué au chapitre I, l'alliage contient également un grand nombre de précipités intermétalliques de différents types (selon leur mode de formation) et on voit bien qu'il est délicat de représenter une surface d'un alliage par un alliage synthétique élaboré par dépôt PVD. On ne peut qu'approcher la composition chimique soit de la matrice (Al-2%at Cu), soit d'une phase intermétallique (Al-33%at Cu) ou trouver une composition intermédiaire comme celle que nous avons choisie de tester en plus des deux autres (Al-4at%Cu). On a donc fait élaborer des solutions solides ayant différentes teneurs en cuivre. Ces différents échantillons sont récapitulés dans le Tableau II- 2. La solution solide Al2%atCu représente la matrice de l'alliage 2024. Al33%atCu représente une phase Al_2Cu . Nous avons par la suite décidé d'étudier aussi la solution solide Al4%atCu qui correspond à une teneur intermédiaire en cuivre.

Tableau II- 2: Récapitulatifs des solutions solides utilisées dans ce travail

Solution solide	Epaisseur
Al4%atCu ³	Dépôt PVD 1 μ m
Al2%atCu ³	Dépôt PVD 1 μ m
Al33%atCu ³	Dépôt PVD 1 μ m

Les dépôts PVD sont décappés 15 s dans NaOH 5.10^{-4} M.

Par MEB, on a pu observer sur une écaille, la structure du dépôt PVD, qui semble colonnaire [21] et en vérifier l'épaisseur (Figure II- 4).

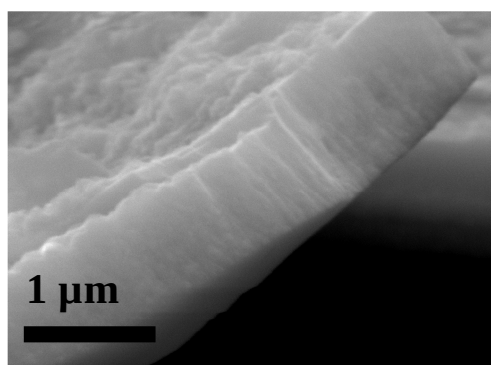


Figure II- 4 : Observation sur la tranche d'un dépôt PVD (écaille) d'épaisseur 1 μ m.

1.2.Solutions

Des solutions de chlorure de sodium de 0,1M et 0,5M ont été utilisées dans toutes les mesures électrochimiques et dans les tests d'immersions. Des solutions de différentes concentrations en dichromates de potassium (NaCl 0,1M + $K_2Cr_2O_7$ 3.10^{-6} M, 5.10^{-5} M, 10^{-5} M, 10^{-4} M, 10^{-3} M, 10^{-2} M) ont été utilisées dans les mesures électrochimiques et pour les mesures de pH.

Une solution de dichromates de zinc (NaCl 0,1M + $ZnCr_2O_7$ 4.10^{-3} M) provenant du test d'immersion ICP et donc issu du relâchement de la peinture testée a également été utilisée afin de déterminer l'effet des pigments réels.

³ Fourni par la société ACM : Applications Couches Minces (78640 Villiers St Frédéric)

2. Analyses réalisées

2.1 Mesures électrochimiques

Elles ont toutes été réalisées en mode potentiostatique ou potentiocinétique de façon à suivre principalement l'évolution de la réaction de réduction de l'oxygène, soit localement pour la relier à la microstructure de l'alliage, soit en condition d'immersion sur l'alliage ou sur des électrodes constituées de dépôt PVD d'une solution solide Al-x%atCu. Ces dernières mesures ont été réalisées dans différents types de cellules adaptées aux conditions d'essais mais jamais en conditions atmosphériques (en présence d'un film mince d'électrolyte).

Deux bancs d'essais potentiostatiques ont été utilisés : le premier associé aux mesures locales (potentiostat Jaissle bas bruit et haute résolution) et le second pour les mesures plus conventionnelles (potentiostat AUTOLAB).

2.1.1 Mesure électrochimique conventionnelle

Des courbes de polarisation ont été tracées en milieu neutre (NaCl 0,1 M) sur un alliage 2024 en utilisant une macrocellule électrochimique conventionnelle constituée d'une électrode de référence au calomel saturé (ECS) et d'une contre électrode de platine insérée dans un compartiment séparé pour éviter la pollution de la solution.

2.1.2 Mesure électrochimique dans une cavité (volume réduit)

Afin de se rapprocher des conditions rencontrées soit dans une rayure réelle soit dans les pistes du capteur SENTINEL®, des mesures électrochimiques ont été réalisées dans des cavités définies par des masques appliqués sur des électrodes de différentes natures : alliage massif, solution solide sous forme de film mince avec ou sans peinture.

Les essais ont été réalisés dans une cavité de largeur 5 mm avec pour référence Ag/AgCl et comme contre électrode un fil de platine (Figure II- 5). L'épaisseur d'électrolyte ajoutée est d'environ 2mm.

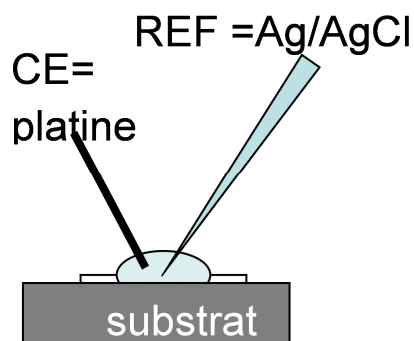


Figure II- 5 : Dispositif d'étude électrochimique dans une cavité.

Des essais ont été réalisés dans différents milieux et sur différents échantillons. Les courbes de polarisation ont été tracées. Différents balayages en potentiel sont imposés après un maintien en circuit ouvert de 300 s.

2.2 Mesure du pH de surface

L'une des façons de suivre indirectement la compétition entre dissolution induite par l'alcalinisation résultant de la réaction de réduction de l'oxygène et l'inhibition (formation Cr_2O_3), est de mesurer localement l'évolution du pH de surface qui est directement relié à l'alcalinisation associée (Equation I- 1).

La mesure locale du pH est donc un excellent traceur de l'activation des phases intermétalliques grossières comme cela a pu être montré dans le cas de l'activation (dissolution sélective) des phases intermétalliques grossières dans le cas d'une aération différentielle dans une goutte [9]. Comme le montre la Figure II- 6, la mesure du pH de surface est très sensible à la réaction de réduction de l'oxygène : le centre de la goutte est désaéré (pas de réduction possible), le pH ne varie pas, tandis que la périphérie est très aérée et donc le pH devient basique à cause de la réaction de réduction sur les phases intermétalliques grossières ayant subi une dissolution sélective.

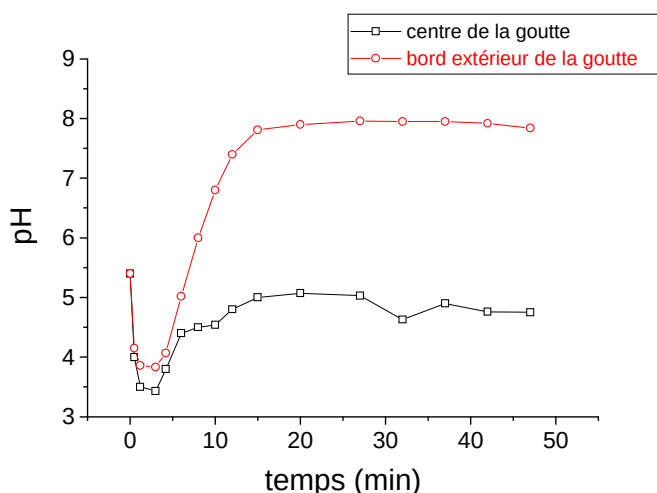


Figure II- 6- Variation du pH de surface dans une goutte d'eau de 5mm de diamètre sur un alliage Al-Cu (2011). Mesure avec une sonde pH type W/WO₃ (250 μm) [9].

Dans ce travail on a donc largement employé une microélectrode sélective aux protons, dont on va décrire la préparation et la calibration, permettant d'effectuer une mesure du pH de surface. Si la **surface est passivée**, le **pH** doit rester proche de sa **valeur initiale** et si la surface métallique est **active**, au sens défini au chapitre I, le pH deviendra **basique**.

2.2.1 Principe, préparation et calibration

a) Principe

Comme sur une électrode classique de pH (membrane en verre), on mesure la différence de potentiel entre une référence interne Ag/AgCl positionnée dans le capillaire isolé de la solution par la membrane sélective aux protons (ref#2) et une électrode externe ECS (Electrode au Calomel Saturé ref#1) comme cela est schématisé Figure II- 7. En toute rigueur cette dernière devrait être au plus près de l'extrémité du capillaire de façon à limiter tout effet de chute ohmique induit par des courants circulant dans la cellule de mesure : ceci peut être réalisé en utilisant un capillaire à double canaux où l'on place les électrodes de référence dans chacun des canaux [81]. Dans ce travail on a simplifié le montage après avoir vérifié que les processus de corrosion étudiés (en potentiel libre) ne perturbaient pas la mesure de la différence de potentiel entre les deux électrodes de référence (ΔE).

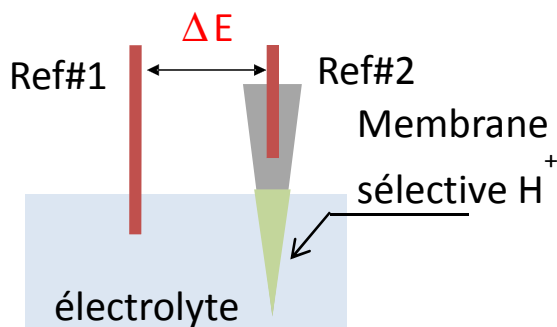


Figure II- 7 : Représentation schématique du principe de mesure de la microélectrode de pH.

b) Méthode de préparation de la microsonde

(i) Étirage des capillaires

Les capillaires en verre borosilicaté 1mm de diamètre (World Precision Instruments) sont étirés avec une étireuse horizontale P97 de Sutter Instruments. L'extrémité de ces capillaires est ensuite polie manuellement avec de la glycérine sur un papier Si-C P4000 de Buehler jusqu'à l'obtention d'un diamètre intérieur de 10 μ m. Cette étape est contrôlée en observant le capillaire au microscope optique avec un objectif de grossissement x20.

(ii) Silanisation des capillaires

Cette étape a pour but de rendre hydrophobe la surface interne du capillaire. Après polissage, l'éthanol est injecté dans les capillaires. Ceux-ci sont ensuite placés dans une chambre de silanisation (capillaires conditionnés verticalement au moyen d'un support métallique dans un bocal en verre) et mis à l'étuve toute une nuit à 80°C pour évaporer le reste d'alcool.

Une fois l'évaporation terminée, l'extrémité est remplie par un mélange de toluène et de silane (200 μ L de N-N diméthyltriméthylsilylamine pour 1,80mL de toluène). Ces capillaires sont ensuite replacés dans le chambre de silanisation et mis à l'étuve 1h30 à 200°C.

(iii) Introduction de la résine échangeuse d'ions H⁺

Sortis de l'étuve, les capillaires refroidissent à température ambiante. Un contrôle par microscopie optique est à nouveau effectué afin de s'assurer que les capillaires ne sont pas bouchés. Un polissage est à nouveau réalisé si nécessaire.

Chaque capillaire est ensuite inséré dans une demi-cellule Ag/AgCl (MEH7-World Precision Instrument) reliée à un dispositif d'injection. L'ensemble du système (capillaire et demi-cellule) est alors rempli par une solution tampon pH=7 (KCl 0,1M + KH₂PO₄ 0,01M+ Na₂HPO₄ 0,01M).

Une résine liquide échangeuse d'ions spécifiques aux protons (Hydrogen Ionophore II-Cocktail A, Fluka) est introduite à l'extrémité du capillaire en aspirant légèrement cette résine depuis un autre capillaire dont le diamètre interne est de l'ordre de 100 μ m. Cette étape est réalisée sous une loupe binoculaire, les deux capillaires étant placés sur des systèmes de déplacement XYZ. L'introduction du microcapillaire dans le capillaire contenant la résine échangeuse d'ions est facilitée par un miroir incliné à 45° placé en dessous des deux capillaires. Une photographie du capillaire rempli de liquide échangeur d'ions H⁺ est donnée Figure II- 8.

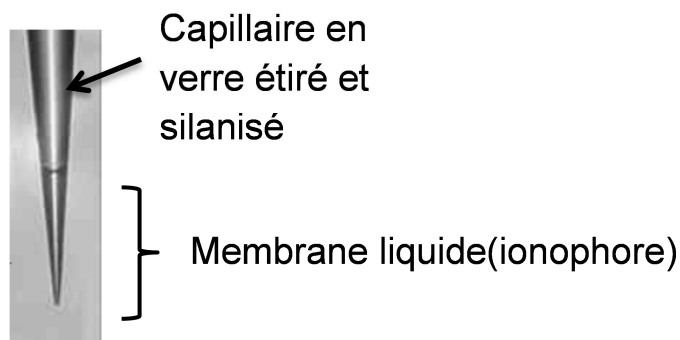


Figure II- 8 : Capillaire de 10 μm de diamètre interne rempli de liquide échangeur d'ions (H^+).

c) Calibration des microélectrodes de pH

Les microélectrodes de pH sont calibrées toujours avec la même série de solution tampon de pH = 3 à pH = 10 (le pH est contrôlé par un pH-mètre PHM 210 de Radiometer Analytical) dont la préparation est détaillée dans le Tableau II- 3.

Tableau II- 3 : Composition des différentes solutions tampons utilisées pour la calibration. Les volumes des solutions de départ sont donnés en mL, pour la préparation de 100 mL de solution. ($\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$: hydrogénophthalate de potassium)

pH	$\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$ 0,1 M	KH_2PO_4 0,1 M	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 0,025 M	HCl 0,1 M	NaOH 0,1 M	H_2O
3	50			22,3		27,7
4	50			0,1		49,9
5	50				22,6	27,4
6		50			5,6	44,4
7		50			29,1	20,9
8		50			46,6	3,4
9			50	4,6		4,4
10			50		18,3	31,7

La courbe de calibration a été réalisée avant et après chaque expérience pour s'assurer que les valeurs mesurées sont correctes. La Figure II- 9 montre une courbe de calibration de la microélectrode.

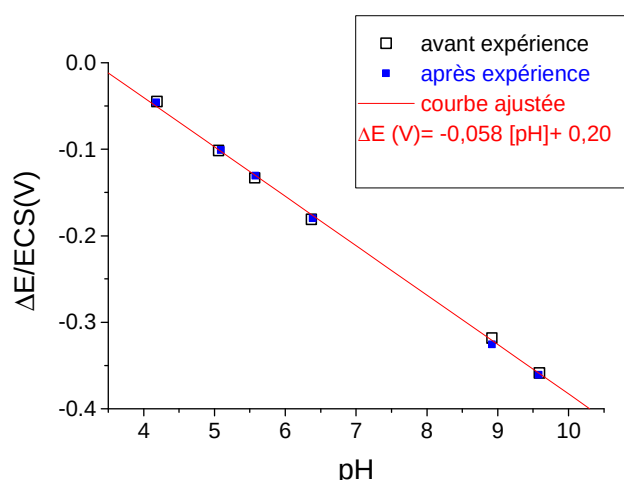


Figure II- 9 : Calibration d'une électrode de pH – On vérifie expérimentalement que l'électrode a bien un comportement Nernstien (pente théorique de -0.059 V/unité pH).

2.2.2 Protocole opératoire

Une mesure analogique de la différence de potentiel ΔE (Ref#2-Ref#1) se fait grâce à un amplificateur différentiel à haute impédance d'entrée (dispositif Applicable Electronics). Le contrôle de la position et la mesure du potentiel de la microélectrode de pH sont assurés quant à eux par le logiciel ASET (Version 1.05 de Science Wares, Inc). La différence de potentiel entre la référence interne argent - chlorure d'argent saturée (Ag/AgCl), Ref#2, et l'électrode externe de référence au calomel saturée, Ref#1, est amplifiée par un amplificateur différentiel relié à la carte d'acquisition de l'ordinateur. La microélectrode de pH est déplacée au moyen de trois moteurs pas à pas XYZ à 150 μ m de la surface par pas de 25 μ m. En raison de la forte sensibilité de cette technique à la convection de l'électrolyte créée par le déplacement de la sonde, l'acquisition débute 6s après chaque pas de déplacement, la durée de l'échantillonnage étant de 1s. Les mesures locales de pH sont effectuées à l'aide du montage décrit ci-dessous.

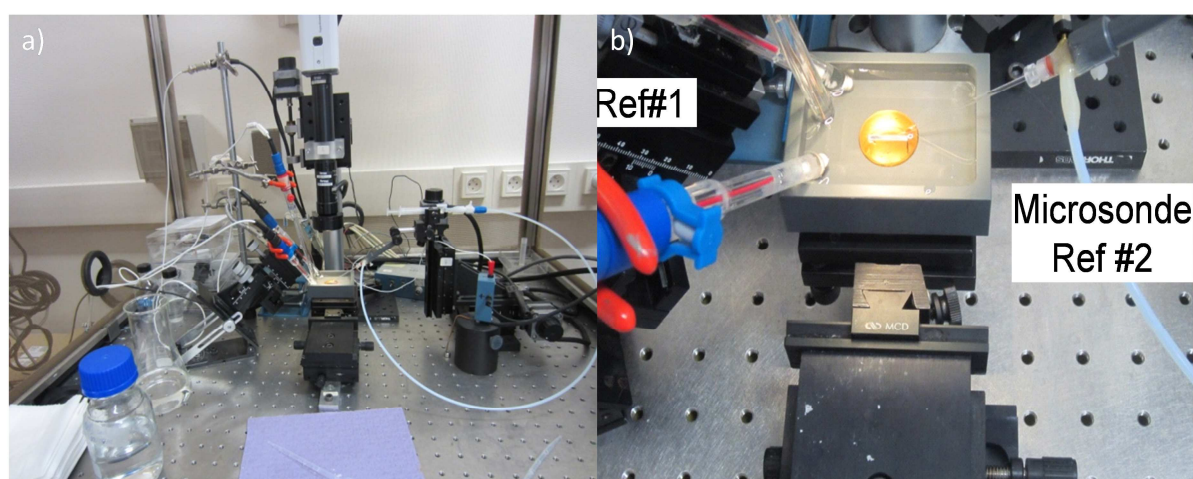


Figure II- 10 : a) Montage adopté pour réaliser la mesure locale de pH avec observation de la surface in situ grâce à une caméra ; b) Vue du dessus de la cellule avec les différents composants du montage.

Une deuxième référence a été ajoutée pour les premiers essais afin de mesurer le potentiel au repos de l'échantillon. On a alors remarqué que la mesure de celui-ci ne semble pas être influencée par la présence de dichromates. Les mesures de pH peuvent être effectuées de deux manières différentes :

- par balayage sur toute la surface du matériau (alliage 2024),
- en un point (alliage 2024 et solutions solides).

Pour des mesures en balayage, les essais réalisés sur la tranche de l'alliage 2024 sont effectués dans une cellule en PVC représentée Figure II- 11.

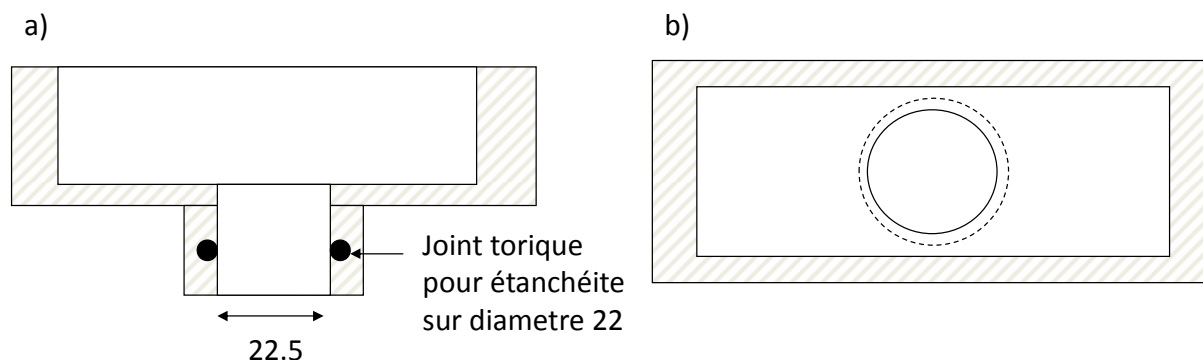


Figure II- 11 : Représentation schématique de la cellule d'essai ;a) vue de côté ; b) vue du dessus (65*50*15 mm).

L'étanchéité de la cellule est assurée par un joint torique dans l'orifice où est inséré l'échantillon. Après calibration la microélectrode de pH est positionnée délicatement au-dessus de la tranche. On positionne l'électrode à 150 μ m de la surface. On effectue deux balayages dans deux zones éloignées l'une de l'autre afin d'observer l'évolution du pH sur toute la surface. La mesure est réalisée sur une distance de 4mm. La tôle d'alliage 2024 ayant une largeur de 2mm, on peut avoir simultanément la référence quand le capillaire est positionné sur la résine et la variation du pH lorsque l'on est sur le métal. Les mesures sont donc effectuées à 150 μ m de la surface par pas de 25 μ m et toutes les 6 secondes. Pour les deux matériaux, des mesures de pH ont été réalisées dans des zones ciblées. On positionne toujours le capillaire à 150 μ m de la surface et on effectue les mesures de pH en ce point. La durée de l'échantillonnage étant de 1s.

Pour des mesures ponctuelles, comme celles réalisées sur les solutions solides déposées par PVD, un dispositif différent est utilisé par rapport celui mis en œuvre pour l'alliage 2024. Avec les électrodes constituées de film mince déposé par PVD, on ne peut que travailler sur la face et non pas sur la tranche comme préalablement puisque l'on ne peut pas les enrober. On utilise alors une cellule en plexiglas dans laquelle une cavité ($V= 0,63 \text{ cm}^3$) a été usinée.

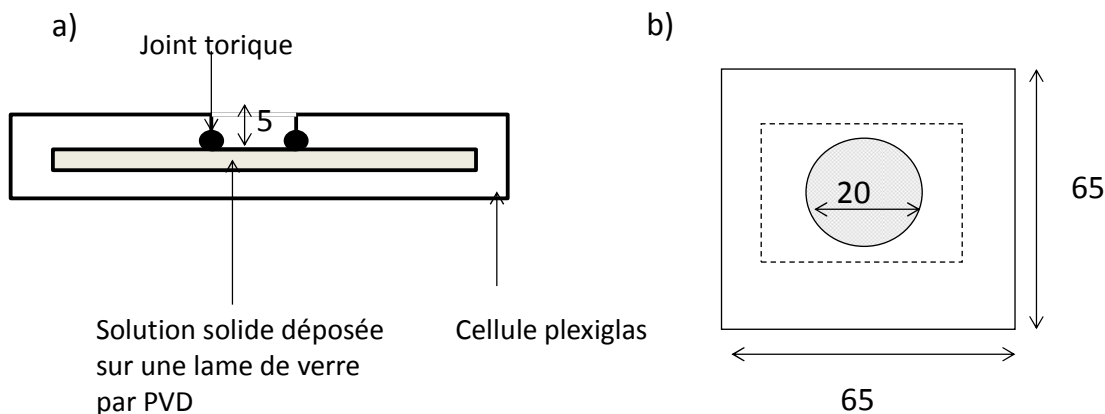


Figure II- 12 : Mesures de pH sur solutions solides (dimensions en mm) ; a) Cellule plexiglas vue de côté (lame de verre : 50*25*2mm) ; b) vue du dessus.

2.3 Analyses chimiques de solution

L'étude du vieillissement des peintures, de leur perte d'efficacité en termes de relâchement des espèces inhibitrices a été réalisée selon deux approches :

- bilan chimique des espèces relâchées après immersion d'une surface métallique peinte : analyse de prélèvements par ICP-AES,
- bilan chimique des espèces restantes après immersion d'une section de tôle peinte immergée par analyse EDX couplée MEB.

2.3.1 Analyse de solution par ICP-AES

C'est une technique d'analyse chimique permettant de doser la quasi-totalité des éléments. Cette méthode consiste à ioniser la solution à analyser en l'injectant dans un plasma d'argon. On utilise le fait que les électrons des atomes ionisés (excités) vont émettre un photon lorsqu'ils retournent à un état fondamental. Ces photons vont être émis à des longueurs caractéristiques des éléments étudiés et l'analyse du spectre par spectrométrie d'émission (AES = Atomic Emission Spectroscopy) permet après étalonnage de doser la solution. L'intensité de l'émission indique la concentration des éléments.

Les analyses ont été réalisées sur un équipement ICP-AES Vista Pro de chez Varian. La longueur d'onde retenue pour le Cr est 267,716 nm.

A partir de la concentration en chrome, on peut déterminer la cinétique de relâchement des dichromates pour une tôle d'alliage 2024 protégée par le revêtement le plus chromaté (P99) immergée dans 1000 cm³ d'une solution de NaCl (0,1 M). La surface de la tôle exposée est de 68 cm². Des prélèvements sont effectués à différents temps (0,2,5,10,15,20,30,40,60min, 2h,4h,7h,2jrs).

2.3.2 Analyse morphologique : observations optique et par MEB-EDX

Les observations et analyses de la surface des échantillons avant et après immersion dans l'électrolyte ont été réalisées avec un microscope électronique à balayage (MEB) équipé d'une microsonde X à dispersion d'énergie d'Oxford Instruments. Les échantillons sont préalablement métallisés pour éviter l'accumulation de charges en surface pendant l'analyse.

D'autres essais ont été réalisés afin d'étudier le vieillissement des solutions solides immergées en solution chlorurée (NaCl 0.1M en présence et en absence de dichromates NaCl 0.1M + ZnCr₂O₇ 4.10⁻³M (issus du relâchement de primaire anti-corrosion). Les observations de changements d'états ont été observées par microscopie optique Nikon.

3. Cellules d'essai

L'objectif du travail est de définir les paramètres qui limitent l'efficacité des peintures fonctionnalisées en situation de compétition entre dissolution d'une électrode métallique ayant subi une rayure et sa passivation par les espèces inhibitrices relâchées par la peinture. On a donc alternativement mis en place principalement trois types de cellule d'essai :

- La première étant celle qui semblait la plus proche de celle d'une rayure : on a reconstitué artificiellement des cavités homothétiques à une rayure sur une tôle peinte pour travailler sur une cavité artificielle.
- La seconde moins utilisée dans ce travail, étant dérivée de celle décrite au chapitre I comme la technique « artificial scratch test » que nous avons adapté à des mesures électrochimiques en temps réel.
- La troisième, correspondant à un essai sur la tranche d'une tôle peinte sur une ou ses deux faces, qui a été utilisée principalement pour comprendre la réponse de l'alliage réel lui-même.

3.1 Cavité artificielle

Même si des travaux récents [54] permettraient d'envisager d'effectuer des mesures dans une rayure de taille réelle, c'est-à-dire ayant une largeur voisine de $100\mu\text{m}$ et profonde de $50\mu\text{m}$ environ, la conception du capteur SENTINEL® mis au point par BAE Systems nous a incité à travailler avec une cavité artificielle équivalente.

Pour créer une cavité artificielle, on applique un masque en PTFE (Téflon®) adhésif et d'épaisseur $400\mu\text{m}$, sur la surface métallique à étudier. Selon la taille du masque usiné par laser femtosecondes⁴, on peut ainsi obtenir une série de cavité de différentes tailles (c'est le concept même du capteur SENTINEL®).



Figure II- 13 : Illustration schématique de la réalisation de cavité artificielle par collage d'un masque usiné laser.

3.2 Cellule à faces parallèles

Deux types de cellules à faces parallèles ont été utilisés :

- l'une relativement simple, consistant à plaquer une électrode métallique contre une surface peinte en ajustant l'espace entre les deux avec un joint silicone : celle-ci a été utilisée pour tester l'effet du vieillissement des peintures sur le comportement de solutions solides (Figure II- 14a).
- l'autre plus élaborée, permettant de réaliser des mesures électrochimiques en temps réel de façon à suivre l'effet du relâchement des espèces inhibitrices sur le comportement électrochimique de l'électrode métallique maintenue à une distance fixée par des entretoises. Avec ce type de cellule on peut en particulier bien maîtriser l'aération de la cellule (Figure II- 14b). Cependant les résultats obtenus n'ont pas été concluants et ne seront donc pas présentés dans ce manuscrit.

⁴ Equipe Processus Femtosecondes et Lasers Intenses LICB (B. Lavorel / F. Billard)

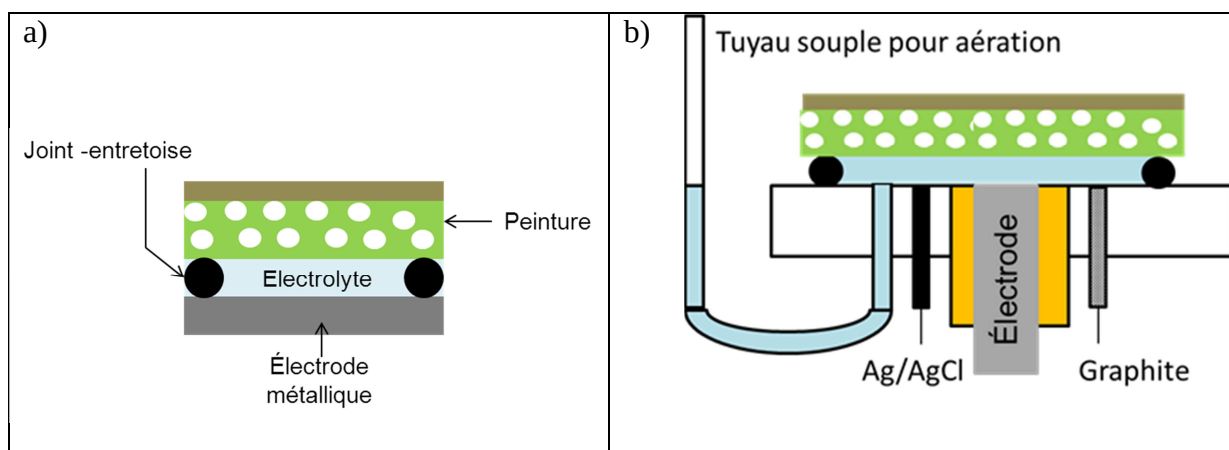


Figure II- 14 : Représentation schématique de a) cellule simple pour tester l'effet du vieillissement des peintures sur le comportement de solutions solides (principe « Simulated Scratch cell » de Frankel [52]), b) cellule permettant des mesures électrochimiques en temps réel.

3.3 Cellule d'essai sur tôle peinte exposée sur sa tranche

L'une des façons les plus simples d'étudier la compétition entre amorçage de la corrosion et passivation est de passer d'une géométrie 3D (cas d'une rayure ou d'une piste) à une géométrie 2D (cas d'une tranche). Comme le montre la Figure II- 15, on expose ainsi à l'électrolyte la tranche d'une tôle peinte, et en faisant varier l'épaisseur de la tôle on peut étudier l'effet de la distance entre la source d'inhibiteur (peinture) et la zone métallique à passer.

Cette méthode a pour avantages de rendre plus accessible la surface métallique tout en respectant les effets associés à la proximité peinture/métal. L'évolution de la corrosion en surface du métal peut ainsi être plus facilement suivie et cela permet aussi de contrôler le « lessivage » du primaire de corrosion.

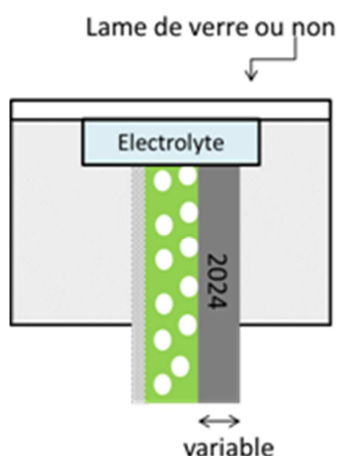


Figure II- 15 : Cellule d'essai sur tôle peinte exposée sur sa tranche ; la lame de verre permet de bien visualiser la surface métallique.

4. Méthodologie pour étudier l'efficacité de la fonctionnalisation des peintures

Nous avons déjà décrit au paragraphe précédent les différents types de cellules que nous avons utilisés sans expliquer la réalisation des films de peintures dans les différents cas. Dans ce paragraphe on précisera comment sont préparés les films de peinture et dans quelles conditions on les a plus particulièrement étudiés.

4.1 Préparation des échantillons peints

a) mise en peinture des tôles en alliage 2024 et/ou des solutions solides : les échantillons définis selon la nomenclature évoquée dans le Tableau II- 1 ont été réalisés suivant un protocole assez proche des gammes de production industrielles de Dassault Aviation.

b) préparation de films de peintures au laboratoire

Les matières premières nécessaires à la fabrication des peintures (P99 et P33) ont été fournies par Dassault Aviation. Les pigments inhibiteurs qui sont l'élément actif de ces peintures sont appelés Hydroxyoctaoxodizincatedichromate de potassium de formule $K[Zn_2(Cr_2O_7)(OH)(O)]$. Pour plus de lisibilité ces pigments seront appelés dichromate de zinc ($ZnCr_2O_7$) dans le reste du mémoire.

Différents essais ont été réalisés afin de déterminer les paramètres adéquats afin d'obtenir des films homogènes et d'épaisseurs voulues (20, 30, 50 μm).

La peinture P99 a donc été préparée en mélangeant 2mL de base P99 Wash Primer Yellow avec 2 mL de diluant (Reactive Thinner). Elle est ensuite appliquée à l'aide d'un applicateur automatique de film (marque TQC). L'application à épaisseur constante (20, 30 et 50 μm) se fait en utilisant différentes barres filetées ou « bar coaters ». On a calibré le dispositif (Figure II- 16) en faisant varier la vitesse de déplacement de la barre filetée (20, 30, 50 mm/s) et la quantité de peinture (0,1 ; 0,2 ; 0,3 et 0,5 mL). Ces essais ont permis de déterminer qu'une vitesse de 20 mm/s est la mieux adaptée pour diminuer les effets de bords (surépaisseur sur les bords) lors de l'application.



Figure II- 16 : Applicateur automatique de film de peinture.

Différents essais sont ensuite réalisés afin de déterminer quelle quantité de peinture est nécessaire pour obtenir un film homogène.

- Barre filetée: 20 μm ; 20 mm/s

Tableau II- 4 : Résultats obtenus avec une barre filetée de 20 μm et une vitesse de 20 mm/s

N° lame	Quantité de peinture	Observations	Epaisseur film
1	0,2 mL	Film homogène	20 μm
2	0,3 mL	Bulle → démouillage	20 μm
3	0,2 mL	Film homogène	Environ 15 μm
4	0,1 mL	Quantité insuffisante	10 μm

La Figure II- 17 montre les résultats obtenus avec les différents paramètres décrits dans le Tableau II- 4.

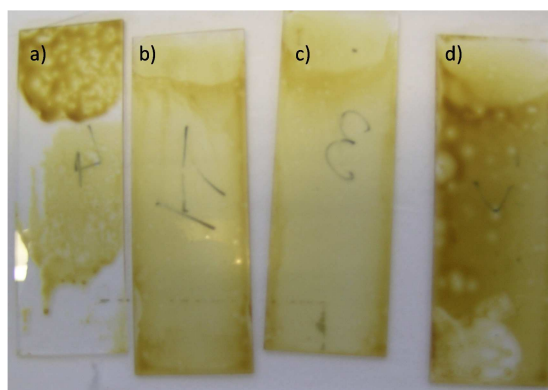


Figure II- 17 : lame revêtue de P99 ; conditions d'application 20mm/s-barre filetée de 20 μm ; différentes quantité de peinture ; a) 0,1mL ; b) 0,2mL ; c) 0,2mL ; d) 0,3mL.

Une quantité de 0,2 mL de peinture est donc nécessaire pour obtenir un film homogène (b ; c). Les mêmes essais sont réalisés avec les barre filetées de 30 μm et 50 μm . Dans le cas de la barre filetée de 30 μm , 0,2 mL de peinture sont suffisants pour obtenir un film homogène et d'une épaisseur de 30 μm . En revanche, pour obtenir un film de 50 μm , il est nécessaire d'augmenter la quantité de peinture comme on peut le voir sur la Figure II- 18 et dans le Tableau II- 5.

- Barre filetée : 50 μm ; 20 mm/s

Tableau II- 5 : Etude de l'influence de la quantité de peinture appliquée; barre filetée 50 μm -20mm/s

N° lame	Quantité de peinture	Observations	Epaisseur film
7	0,2 mL	Quantité insuffisante	20 μm
8	0,2 mL	Quantité insuffisante	20 μm
9	0,5 mL	Film plutôt homogène	40 μm
10	0,5 mL	Film plutôt homogène	50 μm

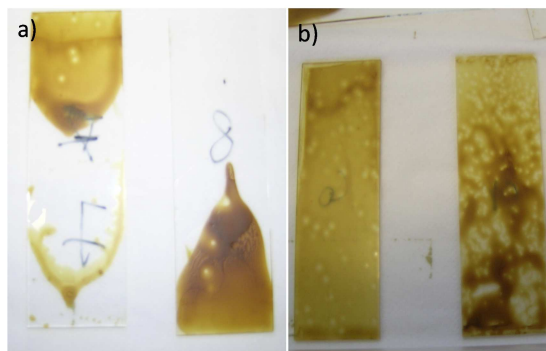


Figure II- 18: Influence de la quantité de peinture à appliquer; a) 0,2mL ; b) 0,5mL. Lame de verre revêtue de P99 - application par « bar coater », 20mm/s-barre filetée de 50 μ m.

On obtient donc un film plus homogène lorsque l'on applique 0,5 mL de peinture.

En conclusion, les paramètres optimaux pour obtenir des films homogènes et d'épaisseurs voulues sont :

- Epaisseurs de 20 et 30 μ m :
 - o Barre de 20 et 30 μ m (respectivement)
 - o Vitesse : 20 mm/s
 - o Quantité de peinture : 0,2 mL
- Epaisseur de 50 μ m :
 - o Barre de 50 μ m
 - o Vitesse : 20 mm/s
 - o Quantité de peinture : 0,5 mL

4.2 Essais de simulation sur des cavités mises en peintures

Si les essais sur la tranche d'un tôle peinte (Figure II- 2) permettent de réaliser des études chimiques et électrochimiques paramétriques (voir résultats chapitre III), l'application de ces résultats à des essais dans une géométrie plus proche du capteur SENTINEL® a nécessité de concevoir des électrodes spécifiques conçues sur le modèle de celui d'une cavité artificielle (Figure II- 13). La procédure d'élaboration de ces cavités fonctionnalisées comporte plusieurs étapes décrites ci-après.

Dans un premier temps, des lames de verre recouvertes d'un dépôt PVD de solutions solides Al4%atCu sont préalablement décapées dans une solution de soude à 0.5mM pendant 15s. Puis deux masques (PTFE adhésif) correspondant aux deux cavités que l'on souhaite étudier sont placés sur l'électrode métallique.

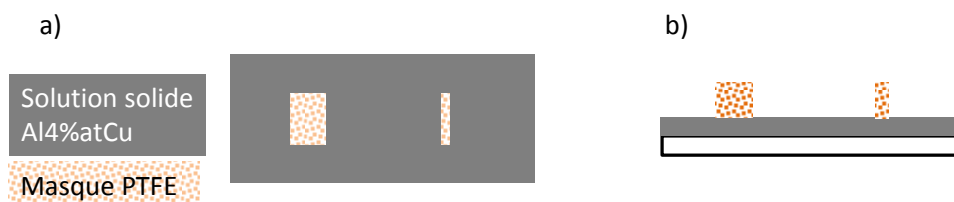


Figure II- 19 : Représentation schématique de la première étape d'élaboration d'une cavité artificielle fonctionnalisée (a) vue du dessus ; (b) vue de côté.

Chaque échantillon sera constitué de deux cavités de façon à étudier l'influence de la largeur de la cavité censée représenter une rayure. D'après l'étude paramétrique sur les tôles d'alliage 2024 de différentes épaisseurs (4, 2, 1 mm), on a pu observer que la différence la plus marquée se trouvait entre les électrodes les moins larges (2 ou 1 mm) et celle la plus large (4 mm). C'est pourquoi l'échantillon sera toujours constitué d'une cavité de 4mm de large et d'une cavité de largeur plus réduite (1 ou 2 mm).

La peinture (réalisée en laboratoire) la plus chromatée (P99) peut alors être appliquée sur la lame au bar coater (20mm/s-20 μ m).



Figure II- 20 : Etape de mise en peinture (a) vue du dessus ; (b) vue de côté.

Lors du séchage, on retire les deux masques pleins, de manière à avoir deux pistes constituée d'Al4%atCu à découvert.

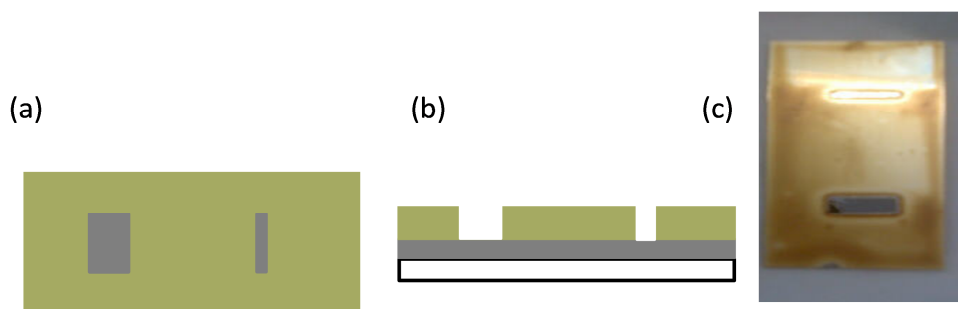


Figure II- 21 : Produit final après application de P 99 (pigments inhibiteurs $ZnCr_2O_7$) sur la lame de solution solide Al4%atCu et création des fentes ; a) vue du dessus ; b) vue de côté ; c) produit final obtenu en laboratoire.

Pour finir, on place des masques en téflon adhésif usinés laser sur toute la surface peinte pour que seule la peinture à l'aplomb de la piste soit en contact avec l'électrolyte.

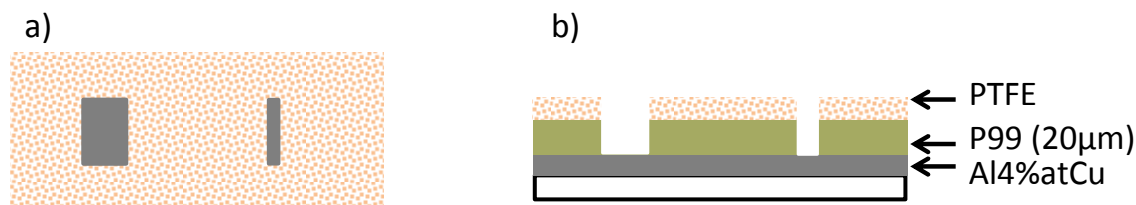


Figure II- 22 : Représentation schématique de l'échantillon après l'étape d'application de P99 et la mise en place des masque de téflon ; a) vue du dessus ; b) vue de côté.

Les endommagements de la surface seront évalués par microscopie optique après immersion dans une solution de chlorure à 0.1 M.

CHAPITRE III

Caractérisation de l'endommagement : analyse de l'inhibition de l'amorçage de la corrosion

CHAPITRE III : Caractérisation de l'endommagement : analyse de l'inhibition de l'amorçage de la corrosion

Le chapitre III « Caractérisation de l'endommagement : analyse de l'inhibition de l'amorçage de la corrosion » comporte deux parties qui consistent à mettre en place une méthodologie sur des électrodes constituées de l'alliage 2024 et ensuite à appliquer cette méthodologie sur des électrodes constituées d'une solution solide Al_xCu .

Les expériences sont menées en alternance avec des espèces :

- en solution synthétiques : les espèces inhibitrices (dichromates) sont ajoutées en solution
- issues du lessivage du primaire d'anticorrosion

et permettent de démontrer que le transport des espèces inhibitrices en phase liquide peut affecter la compétition « amorçage de la corrosion – passivation ».

A. Caractérisation d'une électrode constituée d'un alliage 2024

1. Comportement électrochimique de l'alliage 2024

La microstructure (phases intermétalliques) de l'alliage 2024 joue un rôle important dans l'amorçage de la corrosion localisée et dans la localisation de la passivation induite par le relâchement d'espèces inhibitrices. Avant de comprendre comment cette microstructure a une influence sur l'inhibition par les dichromates, il est tout d'abord nécessaire de caractériser le comportement de l'alliage en milieu corrosif.

Des mesures électrochimiques ont été réalisées à différentes échelles afin de déterminer l'influence de la microstructure sur la réponse électrochimique.

1.1 Réponse électrochimique de l'alliage 2024 en milieu aéré

Le comportement électrochimique et plus particulièrement le comportement en régime cathodique de l'alliage 2024 a été défini par des courbes de polarisation tracées par macrocellule électrochimique en milieu chloruré.

Après un maintien en circuit ouvert de 300s, un balayage en potentiel de -800 à 1200 mV (1mV/s) est imposé et 3 types de courbes ont été tracés dans les conditions suivantes :

- NaCl 0.1M (référence)
- NaCl 0.1M + ZnCr_2O_7 4.10^{-3}M (issus du relâchement du primaire anti-corrosion)
- NaCl 0.1M : sans renouvellement au préalable de la surface de l'échantillon précédemment immergé dans la solution contenant des dichromates

Pour l'alliage 2024 en milieu NaCl, on observe le palier de réduction de l'oxygène, ainsi que la réduction de l'eau. Ce palier disparaît lorsque les sels de chrome sont en solution comme on peut le voir sur la Figure III- 1.

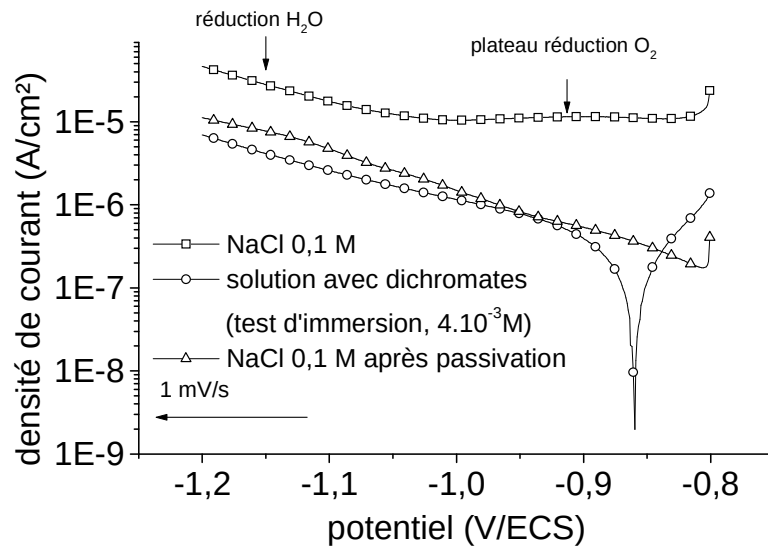


Figure III- 1: Mise en évidence de l'influence des dichromates sur le courant cathodique en milieu NaCl (0,1M) (essai en immersion).

Dans le cas de la courbe de référence ($\square$), on remarque un plateau (courant limite) correspondant à la réduction de O_2 . Le courant de réduction est donc limité par le transport de l'oxygène et non par le transfert de charge à l'interface comme cela est le cas pour les deux autres courbes ($\circ, \Delta$) présentées Figure III- 1. Lorsque que l'on retire l'échantillon de la solution de dichromates ($4.10^{-3}M$) et qu'il est à nouveau immergé dans une solution de NaCl (0,1M) (Δ), on obtient un courant cathodique toujours plus faible que pour la première condition ainsi que l'absence du plateau de courant associé à la réduction de O_2 (Δ). Ceci confirme qu'il y a formation d'une couche de passivation stable à la surface de l'alliage qui concrétise l'action inhibitrice des dichromates. Ce résultat est en accord avec les résultats de la littérature comme ceux de l'article de synthèse de Kendig et Bucheit [40].

Il reste délicat d'interpréter quel processus contrôle le courant de réduction de l'oxygène après passivation de la surface de l'alliage par la réduction des ions dichromates. On est probablement en présence d'un régime de limitation du transfert de charge qui est fonction de la nature de la surface (passivée ou non). Aussi curieusement que cela puisse paraître on a peu de références sur le contrôle de la réaction de réduction de l'oxygène par exemple sur un film de passivation [40].

1.2 Réponse dans la cellule de type cavité artificielle

Dans le chapitre II, on a indiqué que l'on devait réaliser des essais dans une cavité artificielle profonde d'environ $400\mu m$. Bien qu'on soit loin des conditions qu'on pourrait rencontrer en présence d'un film mince d'électrolyte, on a voulu vérifier que le fait de restreindre le volume d'électrolyte et de diminuer l'épaisseur d'électrolyte ne modifiait pas la réponse électrochimique d'une électrode constituée de l'alliage 2024.

Les courbes de polarisation ont donc été tracées dans les mêmes conditions que précédemment.

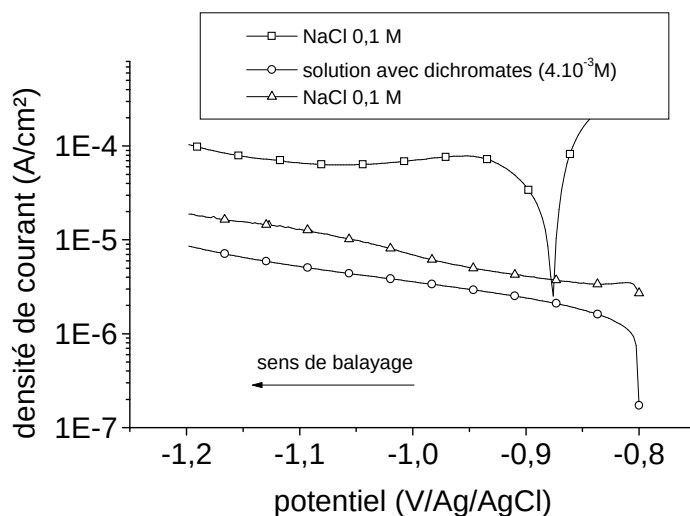


Figure III- 2 : Mise en évidence de l'influence des dichromates sur le courant cathodique en milieu NaCl (0,1M) (essai en immersion) (mesure dans une cavité artificielle).

Si l'on compare les réponses obtenues en condition d'immersion et dans la cavité artificielle définie par un masque de faible épaisseur ($400\mu\text{m}$), on remarque (Figure III- 3) que l'effet de passivation est bien identifié dans les deux conditions d'essai, mais que le niveau des densités de courant rapportées à la surface de l'électrode est plus élevé dans le cas de la cavité artificielle. On peut l'interpréter par un effet d'aération de la cellule qui serait plus important dans le cas de la cavité artificielle vu que l'épaisseur du film d'électrolyte diminuerait.

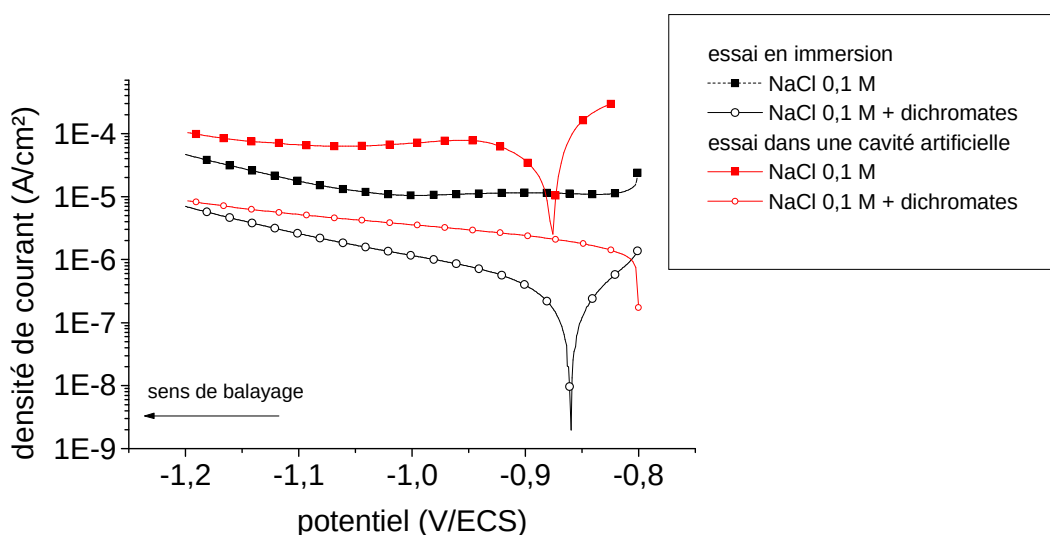


Figure III- 3 : Comparaison de l'action des espèces inhibitrices condition d'immersion et dans une cavité artificielle (alliage 2024).

En conclusion, deux types de réponses caractéristiques ont été mises en évidence selon l'environnement d'étude :

- en l'absence d'espèces inhibitrices en solution (dichromates) : on confirme qu'en milieu aéré se déclenche assez rapidement une réaction de réduction de l'oxygène sur les phases intermétalliques grossières (S et Θ) dont on sait que les conséquences seront de provoquer une attaque à leurs périphéries du fait de l'alcalinisation en extrême surface : $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow OH^-$
- en présence d'espèces inhibitrices en solution (dichromates) : leur réduction permet aux phases intermétalliques grossières (S et Θ) de se passiver et donc d'éviter toute alcalinisation et attaque. L'équation bilan pour la passivation peut s'écrire comme suit $Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr(OH)_3 + H_2O$

2. Mise en évidence de l'efficacité des inhibiteurs (Cr(VI) par la caractérisation de l'endommagement)

L'un des éléments clés discriminant étant donc la présence ou l'absence d'alcalinisation associé à la réduction de l'oxygène, on a donc couplé des observations de surfaces (in situ, observation post-mortem) à une observation in situ de l'évolution de pH, pour caractériser l'efficacité de la fonctionnalisation de la peinture sur la résistance à la corrosion de l'alliage massif.

2.1 Illustration de l'intérêt des mesures de pH local pour détecter l'amorçage de la corrosion sur un alliage type 2024

Pour les alliages au cuivre, l'amorçage de la corrosion en milieu aéré est majoritairement associé à la dissolution sélective des phases intermétalliques grossières [26] qui provoque leur activation (la réduction de l'oxygène pouvant s'y dérouler). L'alcalinisation qui est ainsi produite au voisinage de chaque phase (S ou Θ principalement) induit une dissolution périphérique facilement indentifiable comme le montre la Figure III- 4.

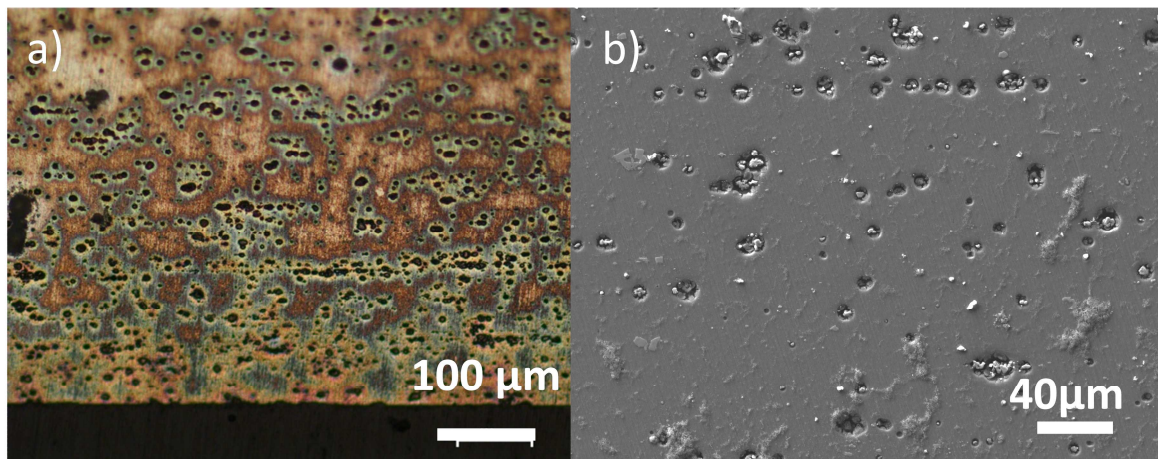


Figure III- 4 : a) Faciès d'attaque observé à potentiel libre sur un alliage 2024 immergé dans une solution NaCl 0,1M aérée. b) Observation par MEB de la partie centrale de l'échantillon #6 (2024 + P99+P33).

Il a été montré que ce type d'attaque ne peut effectivement intervenir qu'en présence d'oxygène (en milieu neutre) [9] et que l'on peut relier le pH de la surface à ce type d'attaque.

D'après la Figure III- 5, si l'on mesure le pH (avec la microsonde pH décrite dans le chapitre II) selon une direction normale à la surface en situation de corrosion, on montre qu'il s'agit bien d'un phénomène de surface.

Pour réaliser cette mesure à l'aplomb de la surface d'un alliage 2024, on a effectué des mesures toutes les minutes par pas de 500 μm (de 2000 à 500 μm) puis tous les 60 μm (de

500 à 200 μm) et ensuite tous les 50 μm (de 200 μm à 50 μm). La mesure la plus proche est réalisée à 10 μm . On obtient alors le profil pH décrit sur la Figure III- 5.

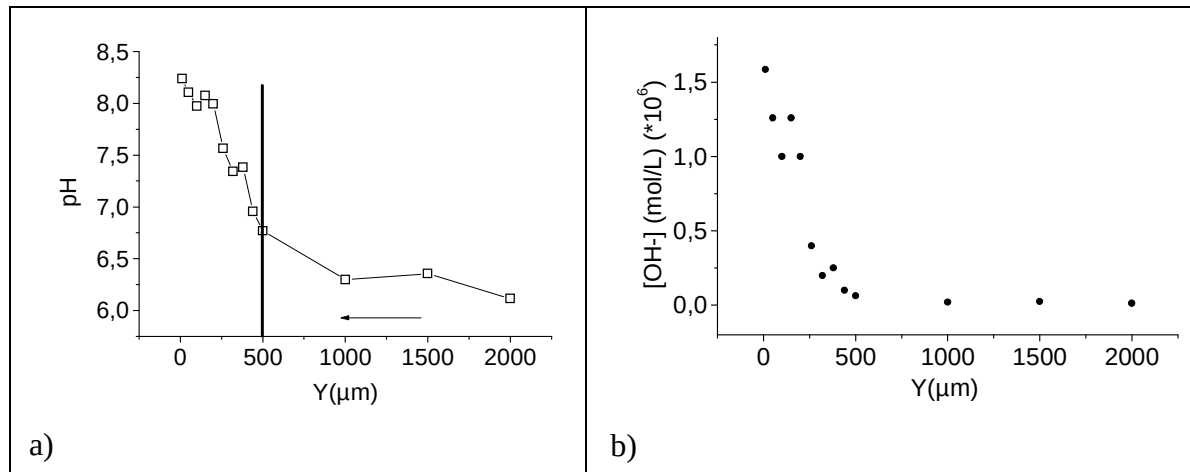


Figure III- 5 :a) Distribution du pH au-dessus du centre de l'alliage 2024 en fonction de la hauteur de la sonde par rapport à la surface, b) Profil de concentration en $[\text{OH}^-]$.

Comme le montre la Figure III- 5, on constate que le gradient de pH est limité à une épaisseur d'électrolyte voisine de 500 μm . Ceci a deux conséquences :

- La première pratique : on choisit pour des raisons de sécurité (il faut en effet éviter que le capillaire en verre qui constitue la microsonde de pH se brise au contact de la surface métallique), de travailler à 150 μm de la surface et donc la mesure de pH sera bien représentative des réactions électrochimiques qui se déroulent à la surface de l'électrode,
- la seconde qui aura son importance dans le mode de transport des inhibiteurs de leur source (peinture primaire d'anti-corrosion) vers la surface de l'alliage exposée. En effet quelle que soit l'espèce, son transport en présence d'un gradient de concentration, sera contrôlé par un processus de diffusion dite convective.

En effet dans le cas d'un fluide stagnant où on ne peut pas éviter les phénomènes de convection naturelle, ceux-ci interviennent pour des distances de l'ordre de plusieurs centaines de μm d'après la référence [82] et vont donc conduire à structurer l'électrolyte (cas d'une électrode plane) en deux domaines : l'un proche de l'interface où se déroulent les réactions chimiques (exemple la dissolution d'un pigment inhibiteur) ou électrochimiques et où on peut assimiler le transfert interfacial à un transfert diffusif dans une couche interfaciale d'épaisseur δ_{conv} (estimée à 500 μm dans nos conditions d'essais - Figure III- 5) et l'autre au-delà de cette couche limite où les concentrations des espèces sont supposées constantes à cause de la convection naturelle.

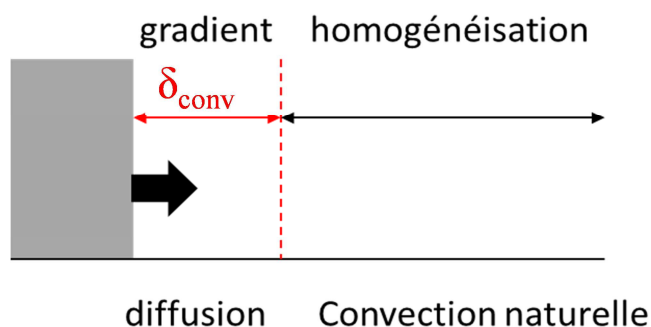


Figure III- 6 : Illustration des conditions hydrodynamiques pour une électrode soumise à une dissolution (chimique ou électrochimique).

Il existe peu d'exemples dans la littérature qui montrent comment le gradient en OH^- ou H^+ (réaction de réduction de l'oxygène sur un alliage 2024 ou sur un acier protégé cathodiquement) ou en une autre espèce, comme Zn^{2+} dans le cas des aciers galvanisés, permettent de valider la valeur de cette couche de diffusion pour un fluide stagnant.

Un premier exemple est celui du couplage galvanique Fe/Zn où le profil de pH à l'aplomb d'une surface lors de la réduction de l'oxygène, montre que l'alcalinisation (augmentation de $[\text{OH}^-]$) conduit à une couche d'épaisseur de plusieurs centaines de micromètres où on met en évidence un gradient de concentration en OH^- comme on peut le voir Figure III- 7.

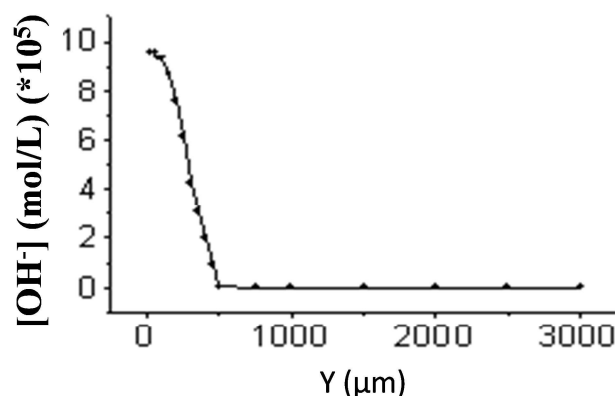


Figure III- 7 : Mise en évidence d'un gradient de concentration en OH^- ; cas du couplage galvanique Fe/Zn ; Mesure du pH à l'aplomb de l'acier [61].

Dans le même contexte, Tada [83] a quant à lui étudié le cas de la dissolution d'une électrode de Zn (disque de 0.5mm) et montre de la même manière l'existence d'une couche de diffusion (Figure III- 8).

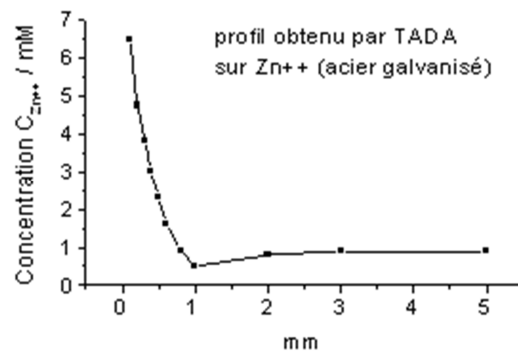


Figure III- 8 : Mise en évidence de l'existence d'une couche de diffusion ; étude de la dissolution d'une électrode de Zn[83].

Nous reprendrons cette analyse lors de la discussion du rôle du transport des espèces en s'appuyant sur la simulation de ces processus de transport en milieu stagnant où la convection naturelle fait qu'on peut limiter le gradient de concentration dans une couche limite assez étendue, le reste de la solution étant suffisamment agité naturellement pour qu'on considère qu'il y aura homogénéisation des concentrations au-delà de cette couche limite.

Si l'on revient à notre cas, on basera notre évaluation de l'endommagement sur le fait que le pH de surface :

- sera basique : cela signifie que les phases intermétalliques réagissent (l'oxygène dissous peut se réduire) et qu'elles ne sont pas passivées
- ou restera voisin du pH nominal de l'électrolyte : cela signifie que toute la surface est passivée ou encore qu'il n'y a pas d'oxygène disponible dans le milieu. On peut donc s'attendre à ce que le pH ne varie pas si les inhibiteurs de corrosion (dichromates) jouent leur rôle.

Sur une électrode métallique brute, en l'occurrence une tôle d'alliage 2024 exposée sur sa tranche, on vérifie que la mesure du pH de surface (pH mesuré à 150 μ m de la surface) rend bien compte de l'état d'endommagement de la surface comme on peut le voir Figure III- 9.

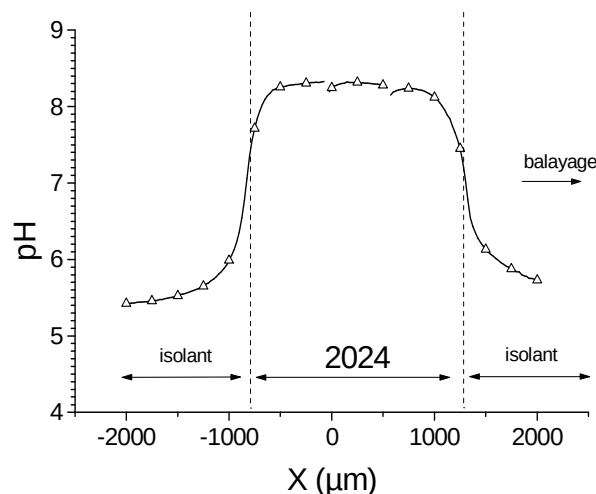


Figure III- 9 : Evolution du pH à la surface d'un alliage 2024 en condition d'immersion en milieu 0.1 M NaCl aéré (Ech#2 :2024+OAC-Sc).

Dans la suite de ce paragraphe on a effectué une étude paramétrique pour définir la concentration ou le domaine de concentration critique en dichromates, par ajout de dichromate de potassium.

2.1.1 Etude de l'influence des dichromates sur un alliage précorrodé.

Deux séries d'essais ont été réalisées sur l'échantillon #2 (2024+OAC-Sc) dont la largeur exposée est de 2mm, pour successivement évaluer l'effet de l'ajout de dichromates en solution et faire une étude de la cinétique de passivation.

Dans cette partie, on utilise à nouveau la méthode d'analyse locale du pH de surface dont on rappelle qu'elle permet :

- de mesurer un profil de pH en déplaçant la sonde (microcapillaire) à 150µm environ au-dessus de la surface à étudier,
- de suivre en fonction du temps le pH si on immobilise la sonde en une position prédéfinie,
- de définir le gradient de pH normal à la surface en déplaçant la sonde verticalement à l'aplomb de la surface.

a) Caractérisation de l'activité d'une électrode d'alliage 2024 peinte et testée sur sa tranche (mesure ponctuelle du pH de surface , au centre de l'échantillon)

L'échantillon #2 (2024+OAC-Sc) est préalablement poli puis immergé dans une solution de NaCl à 0,5M. On est donc en présence d'une attaque généralisée de toute la surface de l'échantillon puisqu'aucune protection par application d'un primaire n'a été réalisée. Ceci se confirme si l'on suit le pH de surface de l'échantillon (Figure III- 10). Après 240 minutes, l'échantillon est retiré de la solution et séché. Ce même échantillon (corrodé et surtout présentant des phases intermétalliques déalliées) est ensuite ré-immersé dans une solution contenant des dichromates ($K_2Cr_2O_7$ $10^{-3}M$ + NaCl 0,1 M). Comme le montre la Figure III-10, on reprend la mesure du pH et on remarque une diminution importante du pH qui se stabilise vers une valeur proche de celle de la solution de dichromates utilisée. Après immersion en milieu chromaté, il n'y a plus ni amorçage, ni propagation des attaques de type « trenching » existantes à la périphérie des phases intermétalliques grossières comme on peut le voir sur la Figure III- 11.

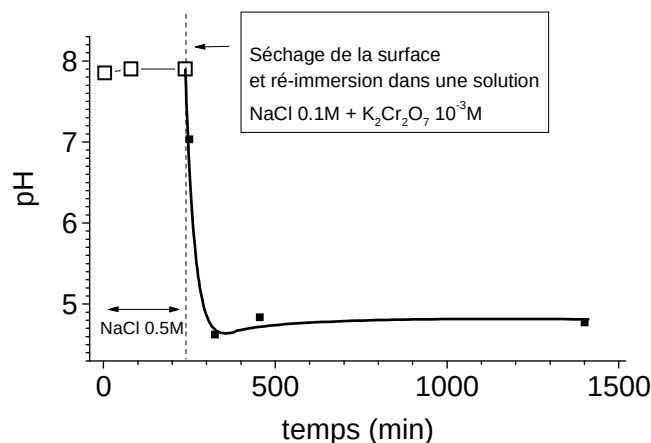


Figure III- 10 : Variation du pH de surface (distance sonde-surface = 150µm) au centre de l'échantillon immergé successivement dans une solution chlorurée sans puis avec dichromates. La concentration en dichromates de la seconde solution chlorurée est de $10^{-3}M$ et son pH = 4.75.

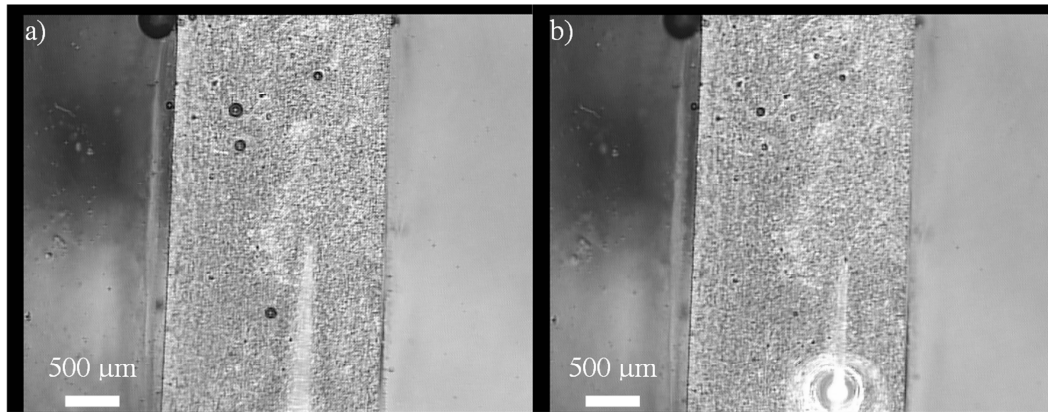


Figure III- 11 : Observation de la surface de l'échantillon #2 (2024+OAC-Sc) in situ avec caméra (Figure II- 10a) ; a) 1h et b) 24h après ré-immersion en milieu chloruré contenant des dichromates. L'échantillon est soumis à une corrosion préalable pendant 4 h en milieu chloruré en absence de dichromates.

b) Influence de la concentration en dichromates ajoutés

Afin de déterminer la concentration critique à partir de laquelle les dichromates ne sont plus efficaces, des essais à différentes concentrations en dichromates ont été réalisés, toujours en milieu NaCl 0,5M.

Dans cette seconde série d'essais, l'échantillon (alliage 2024) est toujours pré-corrodé en milieu NaCl 0,5 M comme précédemment, mais contrairement à l'essai décrit auparavant, l'ajout des dichromates se fait directement sans passer par une phase de séchage de la surface.

i) Concentration globale de chromates en solution : $3 \cdot 10^{-4} \text{M K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Après la période d'immersion en milieu NaCl d'environ 200 min on ajoute 2 mL d'une solution de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ à 10^{-3}M , ce qui permet d'atteindre une concentration de $3 \cdot 10^{-4} \text{M}$ en solution. Dès l'ajout, on remarque une diminution rapide du pH puis une stabilisation à un pH voisin de 5.5.

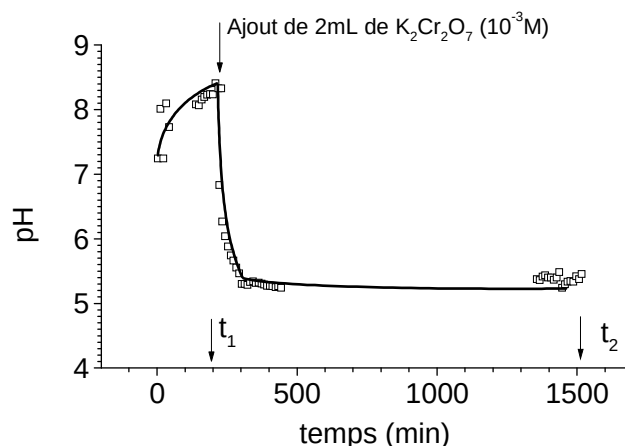


Figure III- 12 : Variation du pH à la surface d'un alliage 2024 (distance sonde-surface = $150 \mu\text{m}$). Mise en évidence de l'effet de l'ajout de dichromates. La solution dans la cellule après ajout des chromates est une solution à $3 \cdot 10^{-4} \text{M}$ et son pH nominal est de 4.75 (voir Tableau III- 1).

Comme le montre la Figure III- 13, il n'y a plus d'amorçage et/ou de propagation de la corrosion localisée au voisinage des phases intermétalliques, détectable par observation optique (les attaques par « trenching » qui nous servent de traceur sont des précurseurs au développement d'autres formes de corrosion localisée comme la piqure ou la corrosion intergranulaire).

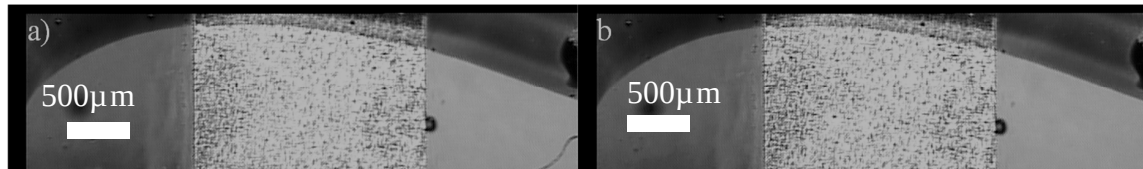


Figure III- 13 : Observation de l'échantillon # 2 (2024+OAC-Sc)
a) $t_1 = 3h24$ (ajout des dichromates), b) $t_2 = 25h$ (les temps sont indiqués sur la Figure III- 12)

ii) Concentration globale de dichromates en solution : $3.10^{-5}M$ $K_2Cr_2O_7$

Après polissage, l'échantillon #2 est immergé dans une solution NaCl 0,5M puis 2 mL d'une solution de dichromates à $10^{-4}M$ sont ajoutés (concentration globale : $3.10^{-5}M$) au bout de 200min. 100 min après l'ajout des dichromates, le pH commence à diminuer et à se stabiliser (pH neutre) (Figure III- 14).

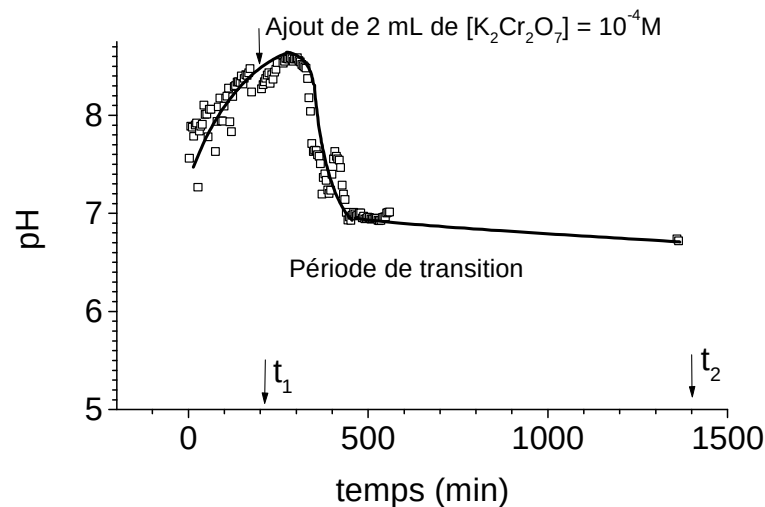


Figure III- 14 : Variation du pH à la surface d'un alliage 2024. Mise en évidence de l'effet de l'ajout de dichromates. La solution dans la cellule après ajout des dichromates est une solution à $3.10^{-5}M$ et son pH nominal est de 5.66 (voir Tableau III- 1 ci-après).

Il n'y a plus propagation ou amorçage de sites de corrosion localisée après 5h d'immersion (en accord avec le profil de pH) (Figure III- 14) qui soit détectable par microscopie optique.

On observe une période de transition qui reste difficile à interpréter. En effet, on peut supposer que la concentration en dichromates est homogène en solution et donc que cette transition serait plus liée à l'efficacité locale (à l'échelle de la microstructure grossière) des chromates selon l'état chimique des phases intermétalliques concernées.

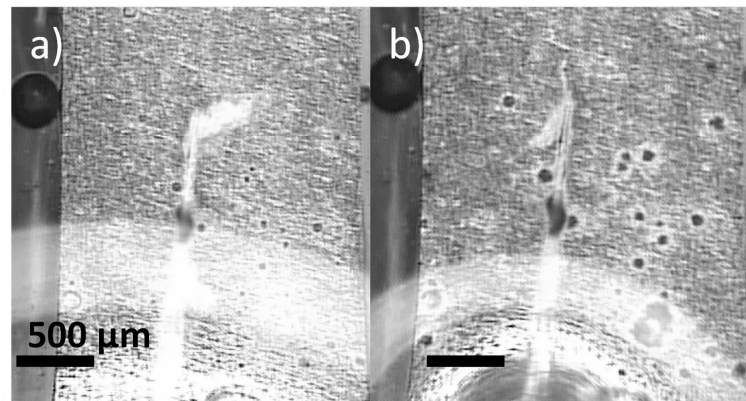


Figure III- 15 : Observation de l'échantillon # 2 (2024+OAC-Sc) ; a) $t_1 = 3h25$ (ajout des dichromates), b) $t_2 = 23h20$.

iii) Concentration globale de dichromates en solution : $3.10^{-6}M$ $K_2Cr_2O_7$

Cet essai est réalisé dans les mêmes conditions que celles citées précédemment, avec ajout d'une solution en dichromates de $10^{-5}M$ (concentration globale de $3.10^{-6}M$).

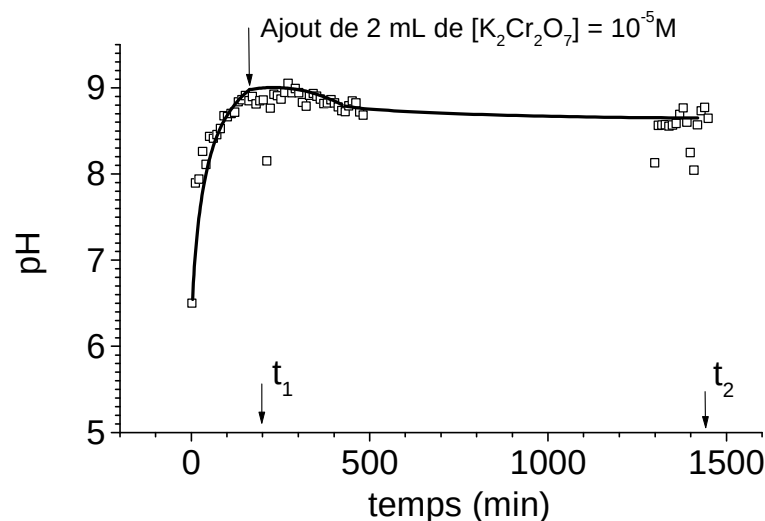


Figure III- 16 : Variation du pH à la surface d'un alliage 2024 - Mise en évidence de l'effet de l'ajout de dichromates. La solution dans la cellule après ajout des dichromates est une solution à $3.10^{-6}M$ et son pH nominal est de 6.65 (voir Tableau III- 1 ci-après).

Lors de l'ajout des dichromates, on observe une très faible diminution du pH. Celui-ci diminue légèrement mais reste basique (Figure III- 16), ce qui a pour conséquence de ne pas stopper les attaques à la périphérie de l'ensemble de phases intermétalliques grossières concernées.

Des attaques continuent à se propager et à s'amorcer tout au long de l'immersion. La concentration en dichromates est donc trop faible pour stopper la corrosion de l'alliage 2024 qui se produit par attaque à la périphérie des phases intermétalliques grossières (Figure III- 17).

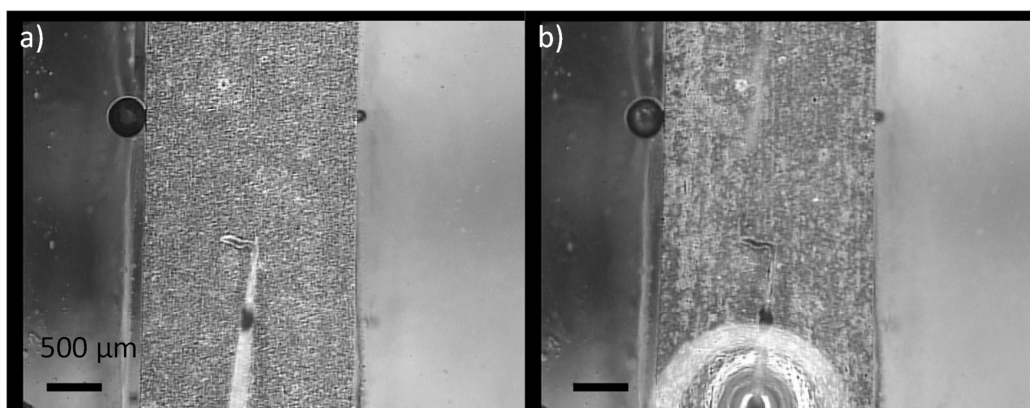


Figure III- 17 : Observation de l'échantillon # 2 (2024+OAC-Sc)

a) $t_1 = 3h39$ (ajout des dichromates), b) $t_2 = 24h$. (Les temps sont indiqués sur la Figure III- 16).

c) Bilan de l'effet de la concentration en dichromates- analyses par la mesure de pH de surface

L'influence de la concentration en dichromates sur l'évolution du pH a été étudiée sur des tôles précorrodées en milieu chloruré. Après une phase de corrosion initiale se traduisant par une alcalinisation de l'électrolyte au voisinage de la surface de l'alliage exposée, 2mL d'une solution de dichromates à différentes concentrations ont été ajoutés à la solution initiale (NaCl 0.5M). Le Tableau III- 1 résume les conditions dans lesquelles les essais ont été réalisés et les principales informations que l'on peut déduire des variations du pH mesurées (Figure III- 18).

Tableau III- 1 : Comparaison des différents paramètres influençant la passivation (concentration en dichromates, pH)

Concentration $K_2Cr_2O_7$ de la solution ajoutée	pH de la solution ajoutée NaCl + $K_2Cr_2O_7$	Concentration $K_2Cr_2O_7$ de la solution dans la cellule d'essai	pH de la solution résultant de l'ajout	pH stationnaire atteint à la surface de l'alliage au bout de 24 h (en présence de $K_2Cr_2O_7$)
$10^{-5}M$	6,54	3.10^{-6}	6.65	8.5
$10^{-4}M$	5,75	3.10^{-5}	5.66	6.8
$10^{-3}M$	4,75	3.10^{-4}	4.86	5.3

La concentration en inhibiteurs ajoutée peut provoquer une augmentation ou une diminution du pH d'une solution (Tableau III- 1). Il est donc important de raisonner sur la valeur nominale du pH de la solution contenant la concentration fixée d'inhibiteur pour interpréter le pH obtenu à l'état stationnaire après immersion de longue durée d'un alliage (état stationnaire mis en évidence (Figure III- 18)). Les différentes valeurs de pH caractéristiques des essais correspondant aux résultats présentés Figure III- 18 sont rassemblées dans le Tableau III- 1 .

Lorsque les dichromates jouent leur rôle d'inhibiteur (concentration égale ou supérieure à $3.10^{-5} M$), le pH qui est avant leur ajout voisin d'une valeur moyenne de 8.5 chute plus ou moins rapidement en fonction de la concentration réellement atteinte en solution. La constante de temps est relativement rapide pour la plus forte concentration ($3.10^{-3}M$), la chute de pH est par contre différée pour la concentration de $3.10^{-4}M$. Il reste cependant difficile de caractériser sur uniquement deux valeurs de concentration en chromate le processus mis en jeu pour atteindre le recouvrement complet des surfaces réactives.

On observe que le pH à l'état stationnaire pour les deux concentrations conduisant à la passivation de la surface de l'alliage 2024 pré-corrodé, est assez proche du pH nominal de la solution chlorurée contenant les dichromates (voir Tableau III- 1). Le pH nominal est le pH de la solution mesuré pour une solution préparée dans les mêmes proportions que celles lors de l'essai de corrosion, mais qui n'aurait jamais été en contact avec l'alliage métallique. La première phase d'immersion (200min) provoque une alcalinisation de la solution dans la cellule d'essai (Figure III- 18) et donc le mélange résultant au temps $t = 200$ min a un pH plus élevé que le pH nominal : c'est probablement la valeur du pH stationnaire si on considère la passivation de la surface par la réduction des dichromates.

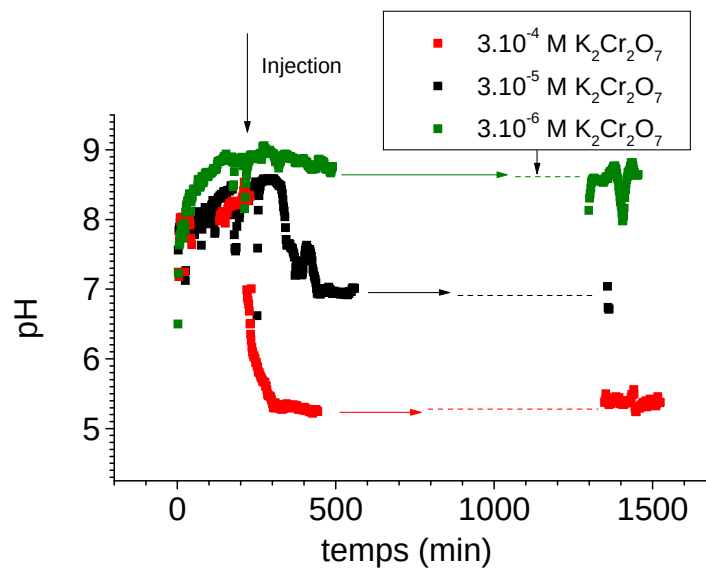


Figure III- 18: Evolution du pH à la surface d'un alliage 2024 précorrodé- Influence de la concentration en dichromates ajoutés sur ce pH.

On pourrait utiliser soit le délai à la passivation ou l'écart entre le pH nominal et le pH stationnaire pour définir des critères de passivation. Des essais complémentaires seraient nécessaires pour affiner la définition de la plage de transition en concentration en dichromates.

Ces essais ont mis en évidence l'existence d'une concentration limite (de l'ordre de 10^{-5} M) en dichromates en deçà de laquelle la concentration en chromates n'est pas suffisante pour inhiber les attaques de type « trenching » en périphérie des phases intermétalliques grossières.

Ceci confirme que les dichromates réagissent avec une surface pré-corrodée, ceci majoritairement avec la surface des intermétalliques déalliés comme nous l'avons vu Figure III- 11.

Afin de valider l'existence du seuil de concentration en dichromates (10^{-5} M- 10^{-4} M), l'échantillon #2 (2024+OAC-Sc) est immergé dans une solution NaCl 0.5 M + $K_2Cr_2O_7$ 3.10^{-6} M pendant plus de 30h, le but étant de vérifier si une faible concentration en dichromates suffit à protéger la surface de l'alliage sur un temps long lorsque l'alliage n'est pas précorrodé. L'échantillon est ensuite retiré de la solution, séché et ensuite immergé dans une solution de NaCl 0,1M, des attaques apparaissent alors très rapidement à la surface de

l'échantillon signe que la concentration en dichromates était trop faible pour former un film de protection stable.

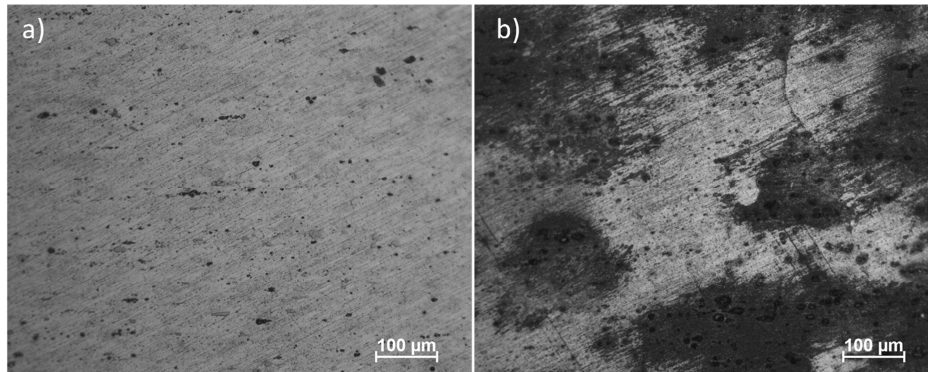


Figure III- 19 : Observation au microscope de la surface de l'échantillon #2 après : a) 31h dans une solution chlorurée (NaCl 0.5M) contenant $K_2Cr_2O_7$ 3.10^{-6} M; b) 31h dans une solution chlorurée (NaCl 0.5M) contenant $K_2Cr_2O_7$ 3.10^{-6} M + séchage + remise en solution 17h dans NaCl 0.1 M.

On peut donc en conclure que si on ne laisse pas le temps à la dissolution par « trenching » de se mettre en place, une faible concentration en dichromates est suffisante pour protéger un alliage 2024.

En revanche, si la surface est déjà corrodée, ce qui implique que les phases intermétalliques grossières ont vu leur surface s'enrichir en cuivre, une concentration critique (3.10^{-5} M) en dichromates est nécessaire pour protéger la surface. C'est la valeur que l'on atteint lorsque l'on ajoute 2mL d'une solution à 10^{-4} M dans notre cellule (Figure III- 18).

Cette valeur est proche de celle définie en traçant des courbes de polarisation sur l'alliage 2024 dans une solution de chlorure à 0.1M et dans différentes solutions de dichromates (Figure III- 20b). On définit donc un seuil de concentration minimum nécessaire pour inhiber la corrosion sur l'alliage 2024 compris entre 10^{-5} et 10^{-4} M (défini comme C_{pass}) représenté en rouge sur la Figure III- 20a qui décrit le domaine où on a le meilleur recouvrement des deux analyses (en accord avec les travaux de C.J.E. Smith et coll [50] (voir Figure I- 38)).

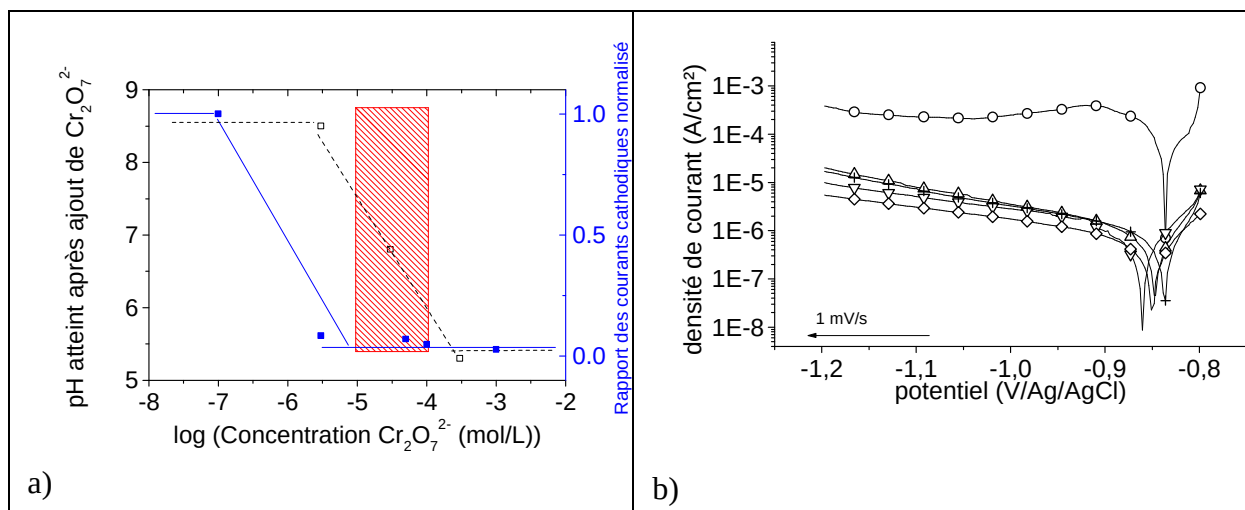


Figure III- 20 : Superposition du domaine de concentration en dichromates déduit a) des essais décrits Figure III-18 et du courant de réduction (■) mesuré à $E = -1.2V/Ag/AgCl$ sur l'alliage 2024 dans b) une solution de NaCl 0.1M (○) et dans des solutions de différentes concentrations en dichromates : (+) $K_2Cr_2O_7$ 3.10^{-6} M (Δ) $K_2Cr_2O_7$ 10^{-5} M, (▽) $K_2Cr_2O_7$ 10^{-4} M, (◇) $K_2Cr_2O_7$ 10^{-5} M.

Si on compare les deux séries de résultats (Figure III- 17 et Figure III- 18), on voit que les bornes du domaine de transition pour la concentration en chromates/dichromates sont assez proches.

2.1.2 Alliage peint exposé sur sa tranche.

La différence majeure entre les mécanismes mis en jeu en solution dans une rayure réelle et le cas d'un essai sur la tranche d'une tôle peinte (Figure III- 21), que nous allons décrire dans ce paragraphe, est le rôle que va jouer le transport des espèces inhibitrices en solution. A titre d'exemple on peut en effet facilement comprendre que la distance entre la source d'inhibiteurs (la peinture fonctionnalisée) et la zone métallique à protéger sera différente ou que les modes de transport (diffusion convective) ne seront pas identiques. On peut en effet s'attendre vu la symétrie hémicylindrique de la surface de peinture exposée dans le cas de la tranche, à retrouver des gradients de concentrations dans une zone proche de la source en inhibiteur (les anions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ obéissant aux mêmes lois de transport que les H^+). On a donc cherché dans cette partie à étudier le transport des inhibiteurs qui vont passer la surface de l'alliage et en particulier éviter la réduction de O_2 sur les phases intermétalliques grossières.

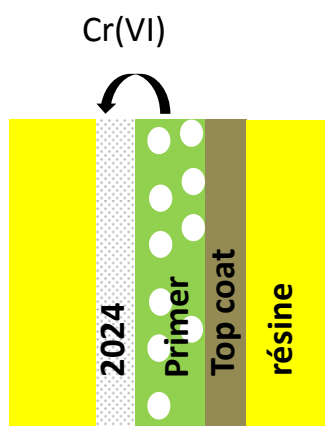


Figure III- 21 : Type d'échantillon utilisé : l'objectif est d'évaluer la portée du transport des espèces inhibitrices (Cr(VI)). La tranche d'alliage 2024 peut avoir une ou deux faces traitées.

L'effet du mode de transport des espèces inhibitrices a été évalué de deux manières différentes illustrées Figure III- 22. L'idée étant de se placer dans des conditions stables de diffusion convective (diffusion en régime de convection naturelle) dans le cas d'un milieu confiné mais qui ne permettent pas d'effectuer des mesures de pH afin d'expliquer pourquoi en milieu ouvert les essais risquent d'être perturbés par des agitations non contrôlées de l'électrolyte (vibrations, courants d'air, ...).

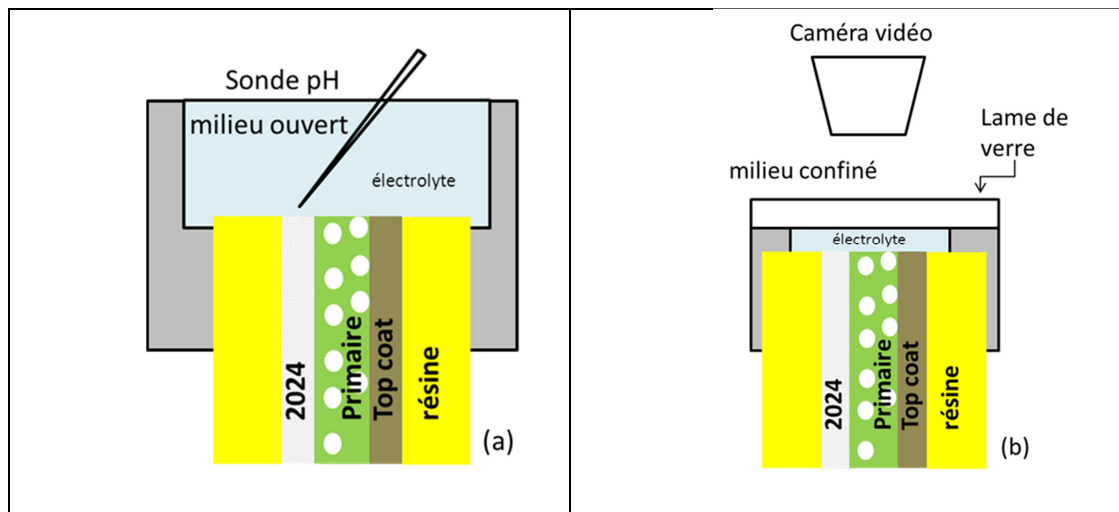


Figure III- 22 : a) Mesure locale de pH ;b) caractérisation par observation optique (dispositif optique constitué d'un objectif de marque OPTEM (grossissement $\times 10$ avec deux positions de mesures ; distance de travail de 17mm).

En milieu ouvert, l'efficacité des dichromates a été étudiée par mesure locale du pH (Figure III- 22a) couplée avec des observations microscopiques alors qu'en milieu confiné (Figure III- 22b), les essais sont réalisés dans une cavité de profondeur 2 mm et couverte par une lame de verre.

Comme on peut le voir sur la Figure III- 23, le pH reste stable et proche de sa valeur nominale dans le cas d'un échantillon avec peinture (Ech #6). Les inhibiteurs relâchés par la peinture fonctionnalisée jouent donc leur rôle de protection. En revanche, lorsque l'on observe l'échantillon sans peinture (Ech#2) au microscope optique, on observe des attaques sur le pourtour des phases [40] (Figure III- 24), ce qui est en accord avec le profil pH ci-dessous.

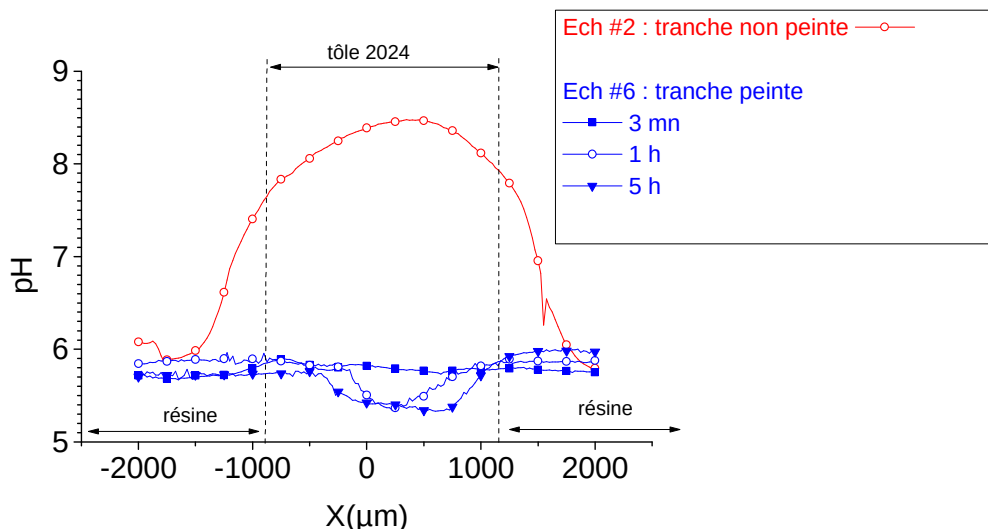


Figure III- 23 : Comparaison de l'évolution du pH en fonction du temps sur les échantillons (immersion NaCl 0,1M). :

- Ech #2 : 2024+OAC-Sc (tranche non peinte)
- Ech #6 : 2024+P99+P33 (tranche peinte)

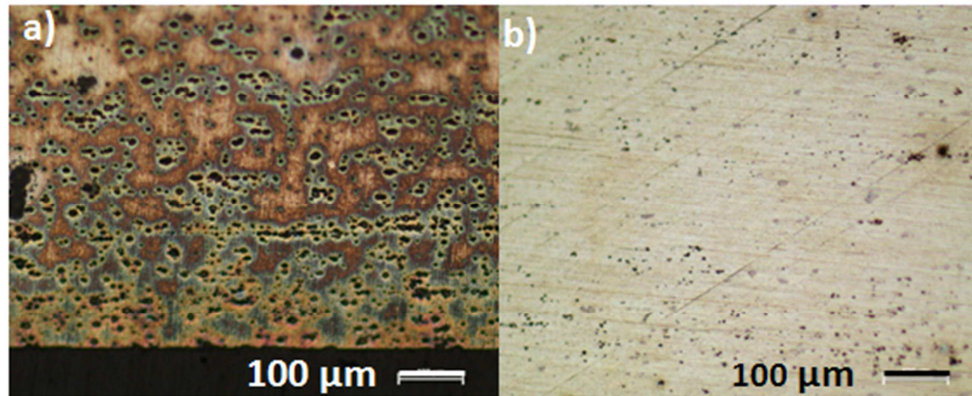


Figure III- 24 : Observation au microscope optique de la surface des échantillons après 5h d'immersion dans NaCl 0,1M : a) Ech#2 (tranche non peinte), b) Ech#6 (tranche peinte). Les spots noirs correspondent aux phases intermétalliques grossières qui sont non attaquées.

Dans le cas de l'échantillon #2 non peint, on observe surtout des attaques en périphérie des phases alors que pour l'échantillon peint, on a au contraire une passivation stable dans le temps.

2.1.3 Mise en évidence de l'efficacité des dichromates en milieu confiné.

L'objectif des observations in situ réalisées en présence de la lame de verre présentées Figure III- 22b, est de montrer que les effets de perturbation de la solution étant réduits (gradients thermiques, courant d'air, mouvements de la cellule, ...) en présence de la lame de verre, permettent d'observer une structuration présentant un front plan de diffusion (diffusion convective) des espèces inhibitrices du bord de la face peinte vers le centre de l'électrode. La présence de la lame de verre ne rend pas hermétique la cellule, ce qui explique que l'accès de l'oxygène soit maintenu de façon à alimenter les réactions de réduction, ce qui explique les attaques observées en périphérie de certaines phases intermétalliques grossières.

On remarque une attaque uniquement localisée au centre de la section exposée (Figure III- 25). Alors que la périphérie de l'échantillon proche de la couche de peinture (largeur d'environ 500µm) n'est pas attaquée, comme cela est illustré Figure III- 26.

Les spots qui apparaissent en teinte plus foncée ont été identifiés comme caractéristiques de l'attaque des phases intermétalliques grossières qui subissent une dissolution sélective et un enrichissement en cuivre. Les particules de cuivre qui se détachent [84] peuvent engendrer la formation des spots détectés Figure III- 25.

Par MEB (analyse post mortem), on peut analyser dans le détail la morphologie des deux zones : celle des zones protégées à la périphérie (zone (I)) et celle de la zone centrale (zone (II)) où les attaques se produisent mais qui ne progressent pas sur le long terme. On note cependant que les deux zones périphériques immunisées n'ont pas exactement la même taille, ce qui peut s'expliquer par le régime de relâchement des deux couches de peintures qui bien qu'identiques en composition n'ont pas exactement la même épaisseur et donc ne se caractérisent pas par le même flux de relâchement en valeur absolue.

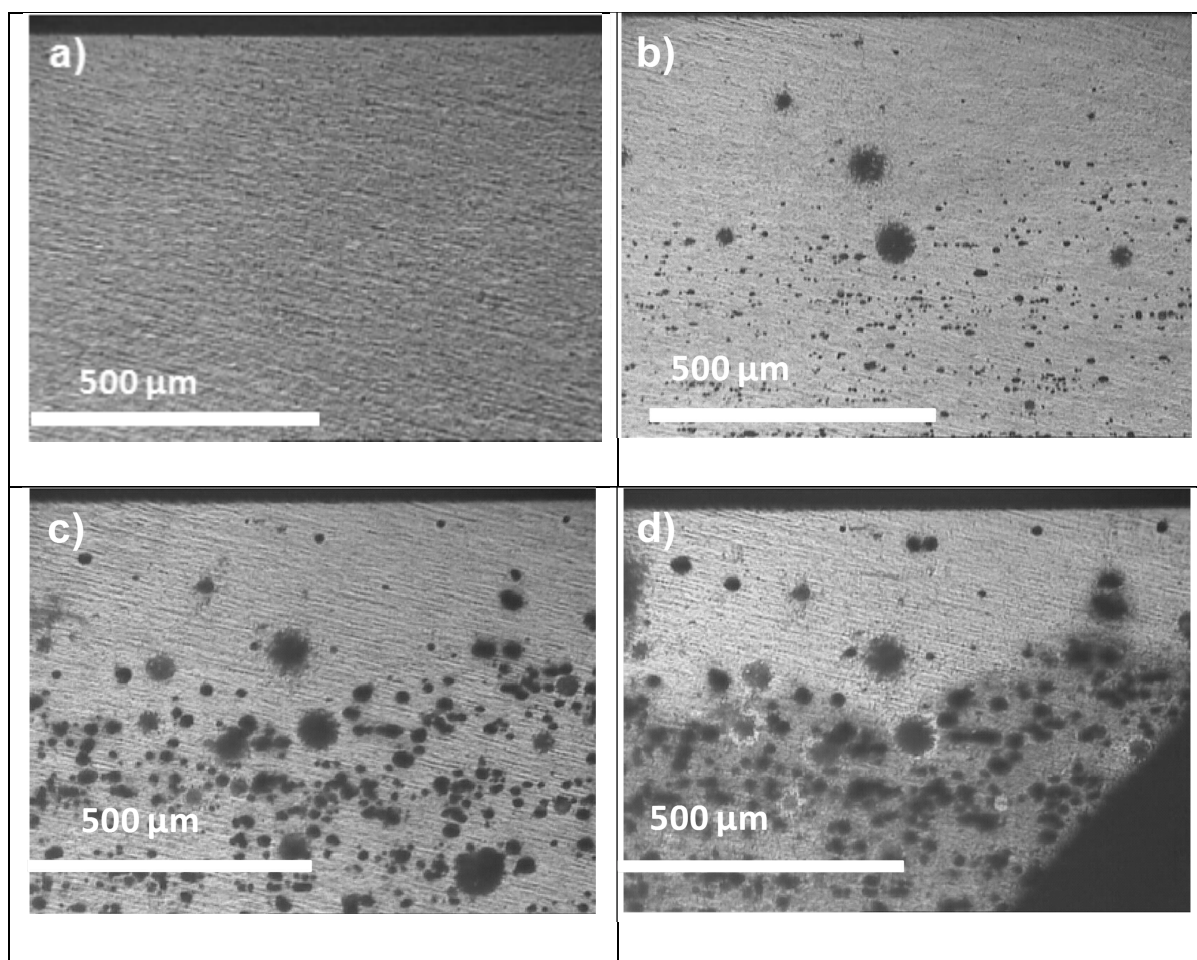


Figure III- 25 : Evolution au cours du temps de la surface de l'échantillon #3 dans NaCl 0,5M ; a) $t=0$, b) $t= 8h$, c) $t= 24h$, d) $t=48h$. Vue du dessus de la surface adjacente à une face revêtue de peinture (bord haut sur l'image). Cellule d'essai recouverte par une lame de verre.

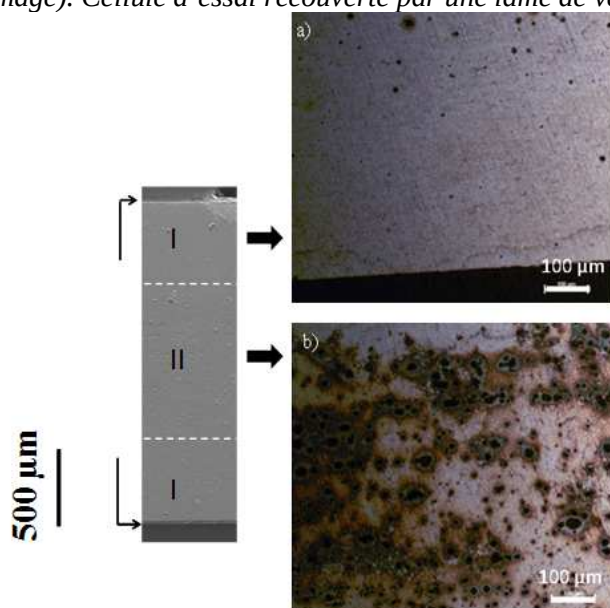


Figure III- 26 : Surface de l'échantillon #6 (2024+P99+P33) après 48 h d'immersion dans NaCl 0,5M. La structuration de la surface en 3 zones : 2 zones périphériques (I)= immunité de la surface et une zone centrale (II) = attaque de type trenching au voisinage des phases.

On peut voir qu'il y a deux zones distinctes sur l'échantillon :

a) deux zones (I) où la surface n'est pas endommagée d'environ 500 μm de large, au voisinage de la face peinte,

b) au centre une zone (II) où sont concentrées les attaques.

Si l'on caractérise plus finement l'état de surface (par MEB et analyse EDX couplée) on confirme, par référence à l'état métallurgique initial (Figure II-3) que la zone (I) est bien immunisée lors de l'immersion de la tranche en milieu chloruré (Figure III- 27). Cette analyse nous permet de bien identifier que dans les deux zones (I) la composition des phases n'est pas affectée (il n'y a pas de dissolution sélective des phases S) et d'autre part d'observer « l'état » de la peinture après immersion. On peut constater un gonflement de la peinture, ainsi qu'un cloquage à différents endroits dans la peinture, ce qui tend à prouver que des pigments chromatés ont bien été dissous au cours de l'immersion.

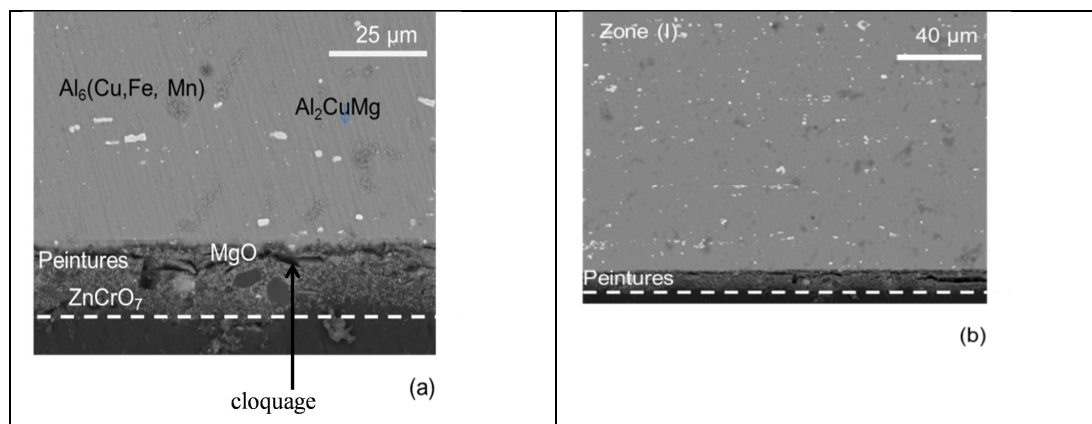


Figure III- 27 : Morphologie de la section exposée de l'échantillon #6 : 2024+P99+P33 ; a) avant immersion : on observe deux types de phases : celles contenant Al, Cu, Fe, Mn et celles contenant Al, Cu, Mg ; b) après immersion : observation de la zone (I).

Afin de confirmer que la passivation des phases (phases S en particulier) s'est produite très rapidement (sans dissolution sélective détectable), une cartographie de la composition chimique élémentaire de la surface par EDX (Energy Dispersive X-Ray spectrometry) a ensuite été réalisée (Figure III- 28).

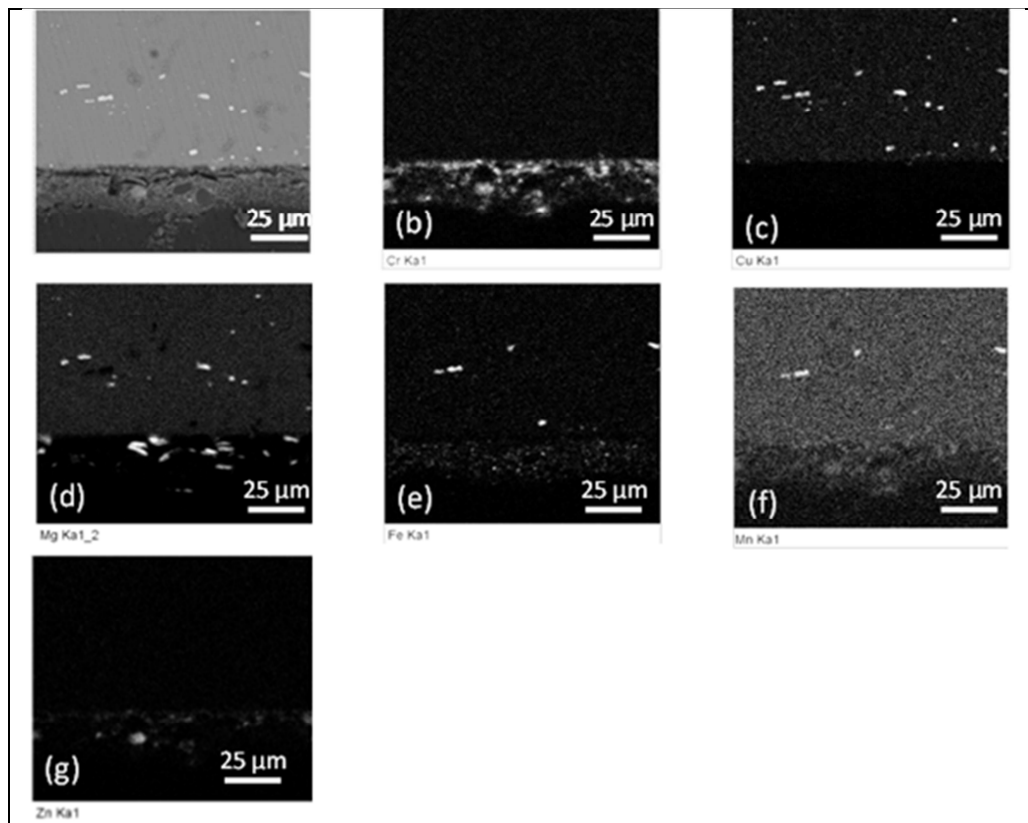


Figure III- 28 : Cartographie chimique (EDX) de la surface de l'échantillon #6 (2024+P99+P33) étudié en MEB correspondant à la zone (I) (immunisée) ;(a) Surface étudiée, (b)= Cr ; (c) = Cu ; (d) = Mg ; (e)=Fe ; (f) = Mn et(g) = Zn.

Si cette analyse EDX nous permet de repérer les différentes phases intermétalliques à la surface (les phases au cuivre et les phases au fer), elle ne permet pas de détecter la présence de chrome sur la surface métallique, que ce soit sur les phases intermétalliques ou sur la matrice de l'alliage, ceci à cause de l'extrême finesse du film d'oxyde de chrome (nanométrique) qui se forme par conversion chimique de la surface (par sonde EDX, l'épaisseur analysée est de l'ordre du micromètre).

On note une concentration importante en chrome juste à l'interface revêtement-métal (spectres (b) et (g)) que l'on peut attribuer à la peinture P99, la plus chromatée.

Par contre, l'analyse MEB de la zone métallique au centre de la tranche (Zone (II)) est explicite (Figure III- 29). On observe la formation de cavités, dans lesquelles il peut rester quelques fois un fragment résiduel de particule intermétallique ayant subi une dissolution sélective prononcée provoquant ainsi une attaque par « trenching » bien visible. En revanche, on n'observe pas d'amorçage de corrosion localisée de type piqûres affectant la matrice de l'alliage. Ceci signifie probablement que le processus de piqûration n'a pas pu se mettre en place. On peut en effet penser que la concentration en chromate augmentant, la propagation des attaques par « trenching » s'arrête et donc que les conditions d'amorçage de piqûre ne puissent être atteintes. C'est ce que nous avons pu vérifier en effectuant des analyses de la composition chimique en surface par sonde EDX.

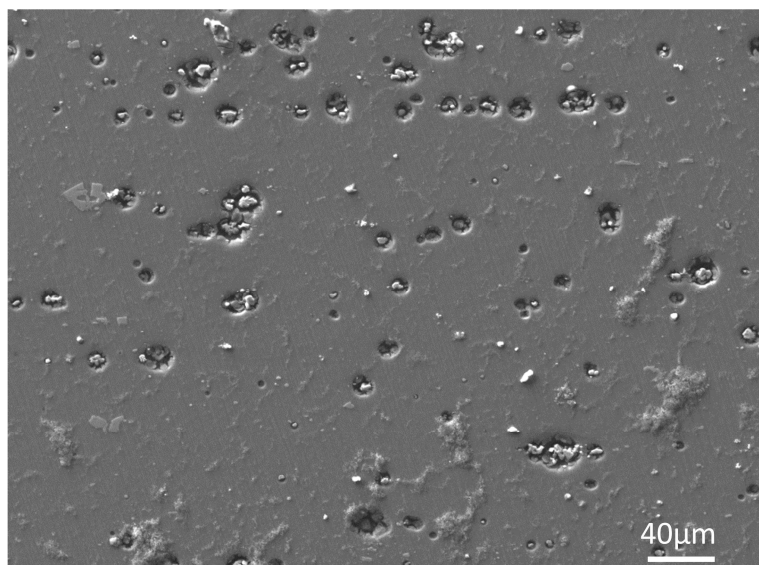


Figure III- 29 : Observation par MEB de la partie centrale de l'échantillon #6 (2024+P99+P33) – zone (II) préalablement immergé 48h dans NaCl 0.5M.

Si on examine la cartographie chimique par analyse EDX (Figure III- 30) réalisée sur cette zone (II), on constate que les phases intermétalliques de type Al_2CuMg sont préférentiellement attaquées alors que celles à base de Fe ne le sont pas, ce qui est en accord avec les travaux de Brown [48] qui a étudié l'influence de la microstructure d'un alliage 2024 sur le développement d'un film de conversion chromique.

Les analyses présentées Figure III- 30 montrent clairement que l'on peut associer Cu et Cr, ce qui confirme que c'est bien sur les phases ayant subi une dissolution sélective que les dichromates vont pouvoir se réduire pour former un film protecteur d'oxyde de chrome [48].

Si on analyse plus en détail une phase intermétallique contenant du magnésium, on confirme cet effet (Figure III- 30).

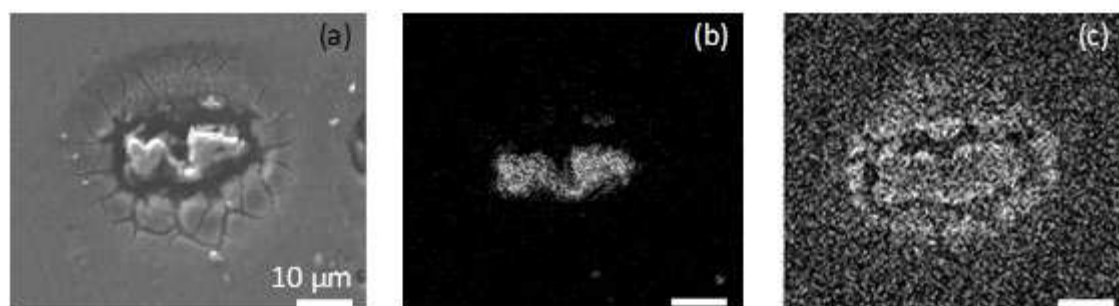


Figure III- 30 : Cartographie chimique de la surface de l'échantillon #6 (2024 + P99 + P33) par MEB –EDX. Phase intermétallique de type Al_2CuMg (b) = Cu et (c) = Cr. Particule localisée dans la zone (II).

La fissuration observée (Figure III- 30a) correspond très probablement à l'effet mécanique engendré par la déshydratation de la couche de conversion sous l'effet du vide poussé dans la chambre d'analyse du MEB. La tenue mécanique des films de conversion est un phénomène important qui sera abordé au chapitre suivant.

Les spectres EDX (Figure III- 30b) montre que la particule choisie a subi une dissolution sélective et s'est enrichie en cuivre. Cette surface enrichie en cuivre est donc très réactive vis-à-vis de toutes les espèces oxydantes présentes en solution que ce soit l'oxygène (ceci conduit

à l'alcalinisation locale et à la dissolution de la matrice de l'alliage 2024 qui crée la cavité observée) avant que les espèces inhibitrices (dichromates) n'aient pu atteindre la concentration critique pour former a priori, un film d'oxyde de chrome, comme le montre l'enrichissement en chrome détecté sur le spectre (c).

Dans l'analyse présentée Figure III- 30, les spectres (b) et (c) pouvant être associés en ce qui concerne la partie déalliée de la particule, on peut supposer que le halo de chrome observé (spectre (c)) est dû à la conversion qui s'est déroulée sur le cuivre redéposé sur la périphérie de la particule mais qui reste impossible à détecter vu son épaisseur. L'enrichissement en cuivre et la redéposition en cuivre en périphérie du sillon semble amplifier la passivation par l'oxyde de chrome (hydraté) et permettent ainsi son observation alors que dans le cas de la zone immunisée et donc passivée très rapidement on ne peut détecter la présence de chrome en surface (on confirme ainsi les résultats des travaux de Kendig décrits Figure I-34).

On peut traduire cette hypothèse à propos du cuivre redéposé en illustrant les différentes réactions qui se produisent sur la zone (II) éloignée de la peinture et qui confirment l'existence d'une compétition entre dissolution sélective des phases intermétalliques et leur passivation (effet des dichromates).

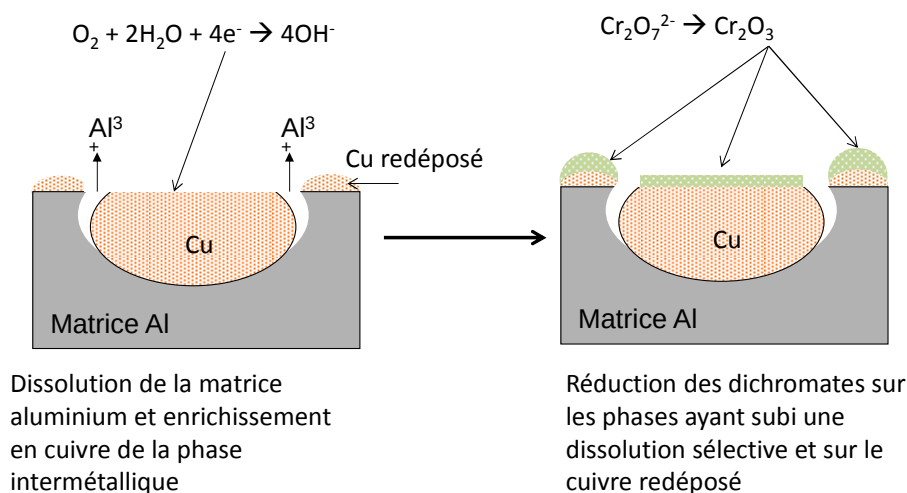


Figure III- 31 : Description schématique des différentes étapes qui conduisent à l'endommagement de la zone (II) et qui expliquent les analyses MEB/EDX (Figure III- 30).

On voit en effet que certaines phases (les phases au cuivre) vont selon leur distance par rapport à la source d'inhibiteurs, soit se passiver (zone (I)), soit subir une dissolution sélective qui engendre la ségrégation en cuivre qui favorise la réduction de l'oxygène et donc l'alcalinisation (détectable par ailleurs par les sondes de pH développées au laboratoire) qui elle-même provoque la dissolution en périphérie de la phase. Mais pour des temps longs (plusieurs heures -24 h en l'occurrence) on conçoit bien que même assez loin de la source d'inhibiteurs on aura suffisamment d'espèces pour passiver la particule intermétallique enrichie en cuivre ainsi que sa périphérie comme le montre les analyses présentées Figure III-30.

Le temps nécessaire pour atteindre cette concentration critique matérialise cette compétition qui se localise a priori au centre de la tranche exposée (si les faces latérales de cette tranche sont toutes deux protégées), comme le montre la Figure III- 26.

C'est pourquoi nous nous sommes intéressés, dans les deux chapitres suivants, à l'analyse du gradient en $Cr_2O_7^{2-}$ de façon à préciser comment ce dernier se met en place en fonction de son flux de relâchement depuis la peinture exposée et de son mode de transport en solution.

2.1.4 Bilan

On a donc mis en évidence par ces essais d'immersions d'une **tranche** d'alliage 2024 protégée latéralement, une « **signature** » des processus consécutifs qui conduisent à la passivation des phases intermétalliques soit instantanée soit différée selon l'accès des espèces inhibitrices. Le **transport** de celles-ci en solution est donc une **étape limitante** conduisant à une forme de structuration observable sur des électrodes métalliques de grandes dimensions.

Cette « signature » montre que la *disponibilité de l'espèce inhibitrice* (dichromates) entre **en compétition** avec la **dissolution sélective** des phases riches en cuivre. Cette structuration est cependant transitoire puisque ces phases initialement attaquées se passivent. S'il est cependant très difficile de définir ce temps critique par de simples observations, nous avons montré que la **mesure du pH de surface** était bien adaptée à la caractérisation de la passivation en phase aqueuse.

B. Caractérisation d'une électrode constituée d'une solution solide Al-Cu déposée par PVD

Dans la première partie de ce chapitre, consacrée à l'étude du comportement d'un alliage 2024, on a pu mettre en évidence qu'il existait un paramètre critique lié au transport des espèces inhibitrices en solution qu'on a observé en faisant varier la taille de l'électrode testée. Ce facteur géométrique associé à la taille des zones exposées en présence d'espèces inhibitrices issues d'un relâchement avait été montré dans des essais réalisés sur des rayures modèles [59]. Dans ce travail, les essais d'exposition en brouillard salin avaient en effet démontré que plus la rayure usinée dans une tôle d'alliage 2024 était large plus elle était sensible à la corrosion par piqûres (Figure I- 47).

On a également démontré que la microstructure de la surface qui s'endommage et /ou se passive est un élément clé dans la compréhension des mécanismes mis en jeu pour la passivation par la réduction des ions dichromates issus de la dissolution des pigments de dichromate de zinc piégés dans les peintures testées.

Dans le contexte de ce projet, qui vise à valider les choix fait pour concevoir de nouveaux capteurs de corrosion, on comprend que si on souhaite avoir pour un capteur des électrodes sensibles, en jouant par exemple sur la largeur des pistes métalliques exposées et sur leur perforation comme paramètre d'alerte, il sera alors difficile d'associer des contraintes de sensibilité (épaisseur des pistes métalliques) et rôle de la microstructure. On comprend mieux pourquoi dans le cas d'un capteur, du capteur SENTINEL® en particulier, les électrodes où se passe la réaction de passivation ou de corrosion seront constituées par des dépôts métalliques minces. Par conséquent, si on fait abstraction de la microstructure pour tester cette compétition corrosion/passivation, on peut envisager que le métal déposé soit de nature différente de celui associé aux phénomènes de corrosion surveillés (on pourrait prendre du cuivre dont on a vu qu'il était très réactif vis-à-vis de la passivation par les ions dichromates). Pour ce qui concerne la passivation par la réduction des dichromates de zinc, le mécanisme identifié étant principalement l'inhibition de la réaction de la réduction cathodique de l'oxygène dissous sur les phases intermétalliques grossières riches en cuivre (phase θ ou S) et sur la matrice d'aluminium enrichie en cuivre, nous avons choisi de montrer que des solutions solides Al-Cu seraient à même de représenter le comportement électrochimique de l'alliage 2024. Nous avons donc étudié le comportement en milieu chloruré, en absence et en présence de dichromates, de trois solutions solides Al-x%atCu:

- Al-2%atCu : composition assez proche de celle de la matrice de l'alliage,
- Al-4%atCu : composition assez proche de la matrice après une étape de dissolution sélective ou de redéposition de cuivre associé à la dissolution sélective des phases S ou θ ,
- Al-33%atCu : composition assez proche de celle de la phase θ (Al_2Cu),

1. Mesures électrochimiques sur une solution solide Alx%atCu dans une cavité définie par un masque

Il faut préciser qu'on cherche dans cette partie à caractériser électrochimiquement des électrodes Al-Cu qui sont assez proches en composition des pistes PVD du capteur SENTINEL®.

Dans notre étude on a fait varier la teneur en cuivre de cette solution solide Al-Cu, de façon à prendre en compte les effets associés à la dissolution sélective qui affectera ce type de matériau tout comme elle affecte les phases intermétalliques, et à la matrice dans le cas de l'alliage massif. Cependant il convient de dire que l'on a peu de références sur le

comportement électrochimique de solutions solides, qu'elles soient élaborés par métallurgie ou par dépôt PVD comme celles sur lesquelles nous avons travaillé.

On dispose de la référence des travaux de G.S. Frankel [79], qui a montré que l'activité cathodique d'une solution solide déposée par PVD dépendait fortement de la teneur en cuivre (Figure III- 32). Il a ainsi comparé la vitesse de réaction de réduction de l'oxygène dans le cas de l'alliage 2024 et d'une solution solide Al4%Cu (en masse). Celle-ci est plus faible dans le cas de la solution solide.

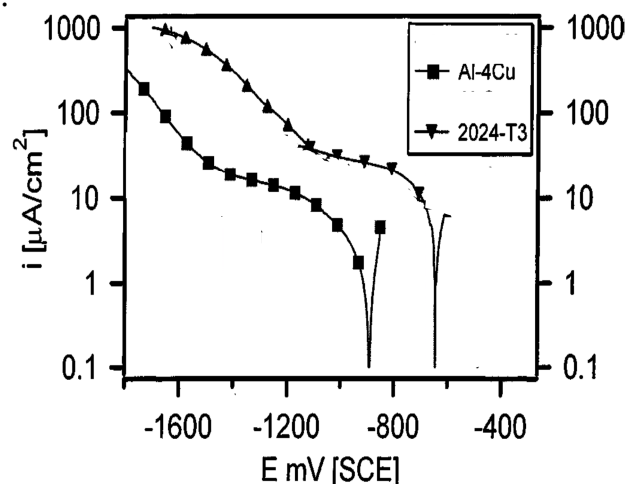


Figure III- 32 : Courbe de polarisation sur Al4%wCu et 2024-T3 dans NaCl 0,1M (pH = 6,2) 1mV/s [79].

Les travaux les plus avancés sur la dissolution sélective de solutions solides Al-Cu (surtout étudiés pour des dissolutions sélectives en milieu très basique) et leur comportement en corrosion sont ceux menés par l'équipe de Manchester et montrent que l'enrichissement en cuivre joue un rôle clé sur le potentiel de rupture de la solution solide Al4%atCu. En effet, Thompson et coll. montrent que ce potentiel est dépendant de l'enrichissement en cuivre du matériau (solution solide). Plus ce dernier est important, plus le potentiel de rupture du matériau est élevé (noble) [21]. L'enrichissement en cuivre est donc un facteur clé dont nous avons étudié l'influence sur la passivation par les dichromates.

1.1 Considérations générales sur les études électrochimiques réalisées dans ce travail sur une solution solide binaire Al-Cu- Influence du temps de décapage

En préambule à cette étude sur les différentes solutions solides décrites en introduction, nous nous sommes intéressés au temps de décapage du dépôt PVD qui est susceptible d'affecter l'analyse des réponses électrochimiques (réponse en courant en régime potentiostatique ou potentiocinétique).

Dans nos études nous avons pris en compte le fait que les conditions de dépôt PVD conduisent à la formation d'une couche d'oxyde instable et mal maîtrisée en épaisseur [79] qui est susceptible de perturber la réponse électrochimique (au laboratoire). Par contre, on doit noter que dans le cas où un dépôt PVD est utilisé comme piste (électrode) dans un capteur, les effets engendrés par la présence de cette couche d'oxyde seront très délicats à maîtriser.

A titre d'exemple, nous avons choisi de caractériser l'influence du temps de décapage pour une solution solide Al2%atCu déposée par PVD que nous avons décapée 15 s ou 45 s dans NaOH 0,5mM, puis immergé dans NaCl 0,1M.

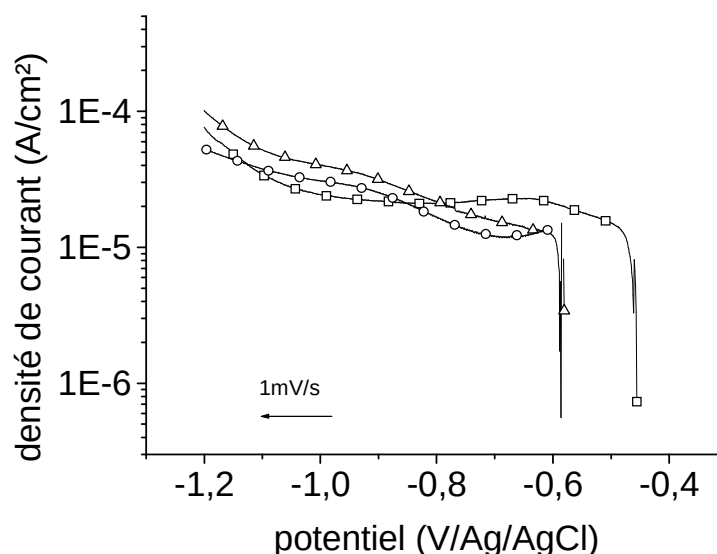


Figure III- 33 : Etude de l'influence du décapage en milieu basique sur la réponse électrochimique d'une électrode constituée d'un dépôt PVD d'une solution Al2%atCu en milieu chloruré (□) NaCl 0,1M sans décapage; (○) NaCl 0,1M décapage NaOH 0,5mM pendant 45s ; (△) NaCl 0,1M, décapage NaOH 0,5mM pendant 15s.

La Figure III- 33 montre que les conditions de décapage (concentration en soude et durée) n'affectent que très peu la réponse électrochimique du matériau. On constate qu'un décapage de 15 secondes suffit pour garantir que la surface soit bien active. On peut penser qu'un décapage trop long risquerait de trop amplifier la dissolution sélective et de fausser les analyses des résultats obtenus. C'est pourquoi tous les essais ont été réalisés avec décapage dans une solution de soude à 0.5mM pendant 15s.

1.2 Influence de la teneur en cuivre sur la passivation en milieu contenant des dichromates

Pour étudier le comportement électrochimique des solutions solides en présence de dichromates des courbes de polarisation ont été tracées dans NaCl 0,1M pour référence et dans NaCl 0,1M + $K_2Cr_2O_7$ $10^{-4}M$ (dans ces essais, ce sont des sels de chrome ajoutés à la solution et non des solutions issues de la dissolution des pigments piégés dans la peinture qui sont utilisés). Les essais ont été réalisés dans une cavité artificielle de largeur 3mm instrumentée avec une électrode de référence Ag/AgCl et comme contre-électrode, un fil de platine. La quantité d'électrolyte ajoutée correspond à une hauteur d'environ 2 mm. Après un maintien en circuit ouvert de 300s, un balayage partant du potentiel de repos jusqu'à -1200 mV (1mV/s) est imposé.

Trois séries de courbes ont été tracées :

- la première correspond à l'essai de référence (sur Alx%atCu dans NaCl 0,1M),
- la deuxième correspond à la réponse d'une électrode Alx%atCu dans une solution contenant des dichromates (sels de chrome ajoutés à la solution $K_2Cr_2O_7$) ($10^{-4}M$),
- la troisième correspond à la réponse de l'électrode Alx%atCu précédemment immergée dans la solution de dichromates et à nouveau immergée dans NaCl 0,1M (même échantillon que pour la 2^e courbe sans renouvellement de la surface).

L'immersion dans une solution contenant des dichromates est réalisée pour simuler l'étape de chromatation. Dans des travaux similaires, on trouve que ce temps censé provoquer une

passivation « couvrante » varie selon les types de conversion étudiés et ne sauraient être pris comme référence. Pour des études sur les couches de conversion (traitement de surface réalisé en milieu acide), Buchheit [49] immerge 3 minutes ses échantillons dans une solution contenant des chromates alors que Waldrop [47] montre qu'il suffit d'une seconde pour avoir formation d'une couche d'oxyde de chrome. Dans notre cas, nous avons fixé, de manière arbitraire, cette phase de chromatisation à 300s (pour être certain que la couche d'oxyde de chrome soit formée).

Les solutions solides ont été décapées dans une solution de soude à 0.5mM pendant 15s.

a) Solution solide Al2%atCu

Le mode opératoire donné ci-dessus est le même pour les trois solutions solides étudiées (Al2%atCu, Al3%atCu, Al4%atCu). Les résultats correspondants à la solution solide Al2%atCu déposées par PVD sont présentés Figure III- 34.

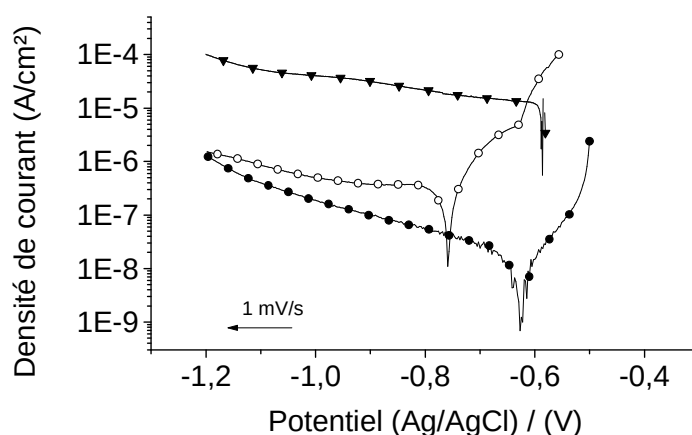


Figure III- 34 : Mise en évidence de l'influence des dichromates sur le courant cathodique (mesure dans une cavité). Vitesse de balayage : 1mV/s-Décapage au préalable 15 s dans NaOH 0.5mM Al2%atCu : (▼) NaCl 0,1M ;(○) NaCl 0,1M + $K_2Cr_2O_7$ $10^{-4}M$; (●) NaCl 0,1M (après passivation lors de la polarisation précédente dans la solution contenant des dichromates).

Dans le cas de la courbe de polarisation de référence (▼), les processus électrochimiques (en l'occurrence la réduction de l'oxygène dissous) se caractérisent par un courant de réduction compris entre 10^{-4} et 10^{-5} A/cm² et contrôlés plus ou moins par le transport de matière. L'effet du transport de matière apparaît a priori plus marqué lorsque la courbe de polarisation est tracée en présence de sels chromates (○). On observe de plus une diminution de la densité de courant signe que les dichromates inhibent la réaction de réduction de l'oxygène. Lorsque cet échantillon est retiré de cette solution chromatée et est à nouveau immergé dans une solution de NaCl (●), on confirme bien la diminution du courant de réduction cathodique, ce qui montre que la couche d'oxyde de chrome formée est stable. On remarque que la densité de courant dans ce dernier cas est encore plus faible que lorsque l'échantillon a été testé dans la solution de dichromates. On peut émettre différentes hypothèses pour tenter d'expliquer cette tendance : l'une d'elles consisterait à dire que cette réponse peut s'expliquer par la structure du dépôt PVD, des dichromates ont pu être piégés dans les pores et précipiter lors du séchage de l'échantillon. Lorsque celui-ci est à nouveau immergé, ces dichromates vont se trouver à nouveau en solution.

b) Solution solide Al4%atCu

Le même protocole d'essai que celui mis en œuvre précédemment est utilisé pour la solution solide Al4%atCu. Des courbes de polarisation sont tracées dans NaCl 0,1M et dans $K_2Cr_2O_7$ $10^{-4}M$ puis à nouveau dans NaCl 0,1M pour déterminer la stabilité du film d'oxyde de chrome formé dans la solution contenant des dichromates.

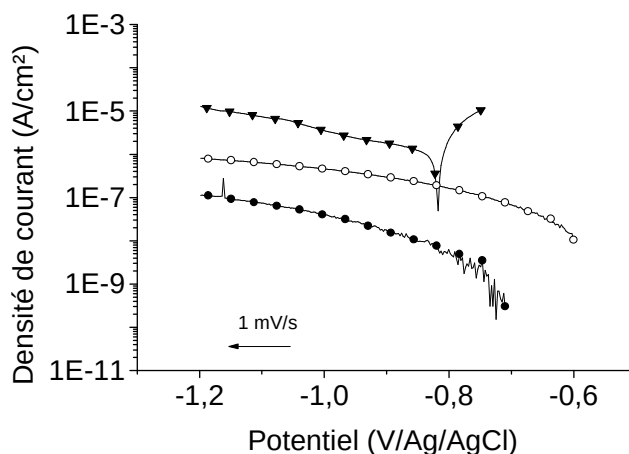


Figure III- 35 : Mise en évidence de l'influence des dichromates sur le courant cathodique (mesure dans une cavité). Vitesse de balayage : 1mV/s-Décapage au préalable 15 s dans NaOH 0.5mM. Al4%atCu : (▼) NaCl 0,1M ; (○) NaCl 0,1M + $K_2Cr_2O_7$ $10^{-4}M$; (●) NaCl 0,1M (après passivation lors de la polarisation précédente dans la solution contenant des dichromates).

Lors de la polarisation en milieu chromaté, on peut clairement observer un contrôle par la résistance qu'opposerait le film d'oxyde au passage du courant. En effet si l'on trace ces courbes de polarisation sur une échelle linéaire (Figure III- 36), on observe qu'elles présentent une pente correspondant à une résistance voisine de quelques Mohm cm^2 .

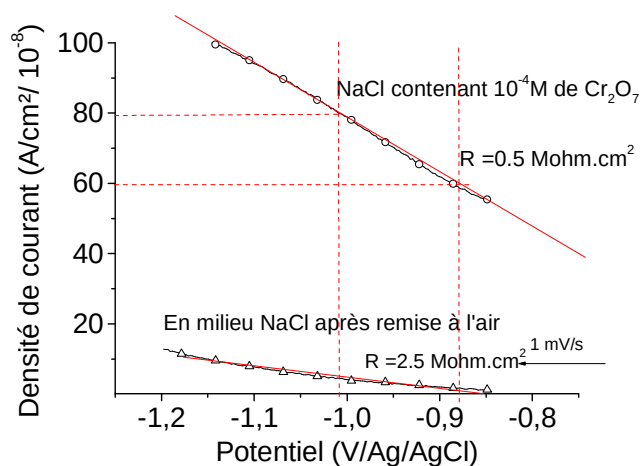


Figure III- 36 : Mise en évidence d'une résistance qui s'oppose au passage de courant en milieu chloruré contenant des dichromates.

Cela montre qu'il y a bien dans ce domaine de potentiel formation d'une couche de passivation à la surface de la solution solide. Ce résultat est probant pour de faibles teneurs en cuivre.

c) Solution solide Al33%atCu

A l'opposé de la solution solide à 2%at Cu, nous avons testé la solution solide à 33%at Cu qui pourrait être envisagée comme électrodes sacrificielles représentant une phase Θ (Al=67%at et Cu= 33%at).

La Figure III- 37 regroupe les résultats obtenus sur Al33%atCu déposé par PVD.

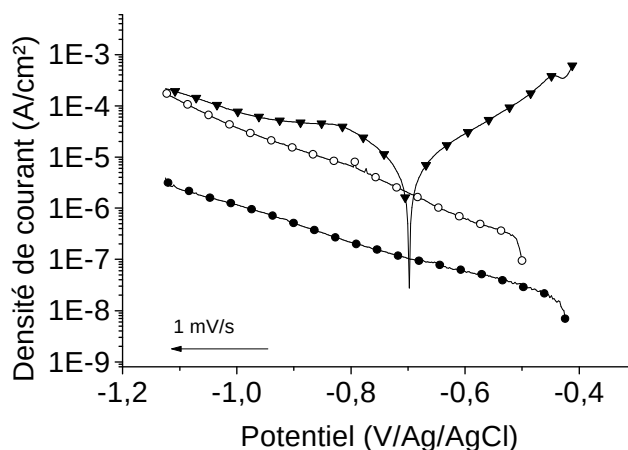


Figure III- 37 : Mise en évidence de l'influence des dichromates sur le courant cathodique (mesure dans une cavité). Vitesse de balayage : 1mV/s-Décapage au préalable 15 s dans NaOH 0.5mM
Al33%atCu : ($\blacktriangledown$) NaCl 0,1M ;($\circ$) NaCl 0,1M + $K_2Cr_2O_7$ $10^{-4}M$; ($\bullet$) NaCl 0,1M (après passivation lors de l'immersion précédente dans la solution contenant des dichromates).

La tendance observée précédemment se confirme et s'amplifie. L'augmentation de la teneur en cuivre augmente la réactivité de la surface et rend plus efficace la passivation par les ions dichromates (leur réduction en oxyde de chrome).

d) Bilan

L'ensemble des courbes de polarisation tracées sur les solutions solides à différentes teneurs en cuivre met en évidence leur passivation en présence de dichromates. Si on essaye de comparer leur réponse, on peut par exemple comparer la variation du courant de réduction normalisée par rapport à la valeur du courant à -1.1 V / Ag-AgCl (début du domaine de réduction de l'eau) et voir Figure III- 38 que la passivation associée à un comportement résistif de l'interface est la plus marquée pour les solutions solides à 2 et 4% en Cu.

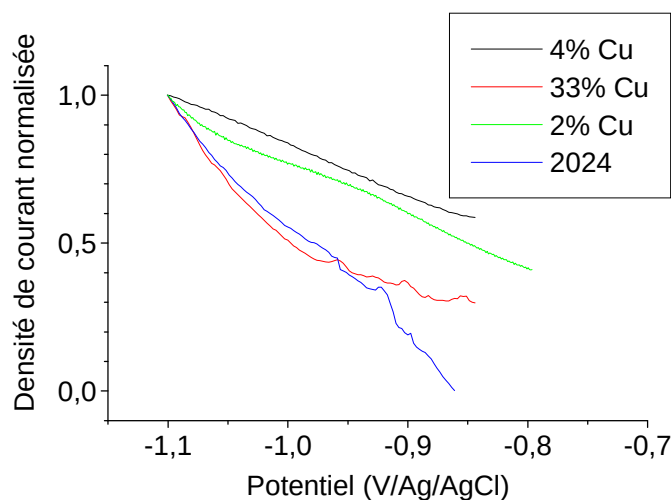


Figure III- 38: Variation normalisée du courant de réduction cathodique obtenue sur les différents matériaux ayant une teneur en cuivre différente. La concentration en $K_2Cr_2O_7$ de $10^{-4}M$ est choisie en fonction du domaine d'efficacité des dichromates défini Figure III- 20.

Pour la solution solide à 33%Cu qui a un comportement assez proche de celui de l'alliage 2024 massif on peut penser qu'il est délicat d'atteindre une variation linéaire car la composition de surface doit varier de façon plus importante en cours de polarisation à cause de la dissolution sélective plus influente. En effet lors du tracé des courbes, l'état de surface pour ces électrodes (33%Cu et 2024 massif) varie en même temps que le potentiel varie et on peut émettre l'hypothèse qu'il y aura donc enrichissement permanent en atomes de cuivre en surface, ce qui peut expliquer la variation non linéaire du courant dans ces deux cas.

1.3 Sensibilité à la piqûration d'une solution solide $Alx\%atCu$

Des essais ont été réalisés afin de déterminer la sensibilité à la piqûration d'une solution solide $Al2\%atCu$ en milieu chloruré et en milieu contenant des dichromates. Cette solution solide est préalablement décapée dans $NaOH$ $5.10^{-4}M$ pendant 15s puis immergée soit dans $NaCl$ 0,1M, soit dans $K_2Cr_2O_7$ à différentes concentrations (10^{-5} , 10^{-4} , $10^{-3}M$).

Après un maintien en circuit ouvert de 300s, un balayage en potentiel est imposé de -1200 à 0 mV (1mV/s).

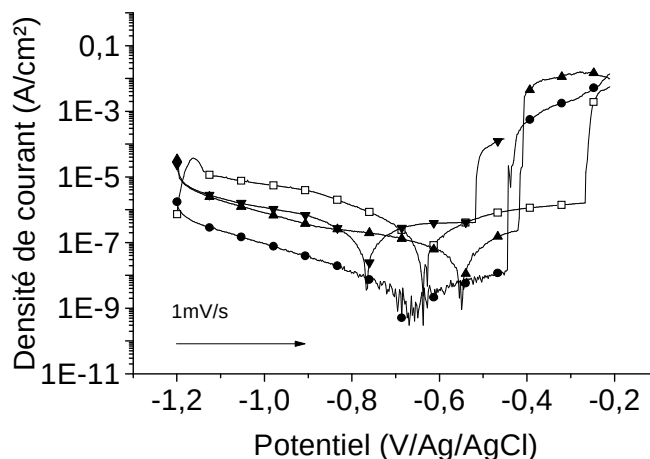


Figure III- 39 : Comportement à la piqûre d'une solution solide Al2%atCu dans NaCl 0,1 M et dans une solution contenant des dichromates (10^{-5} , 10^{-4} , 10^{-3} M) ; ($\square$) NaCl 0,1M ; ($\bullet$) NaCl 0,1M + $K_2Cr_2O_7$ 10^{-5} M ; ($\blacktriangle$) NaCl 0,1M + $K_2Cr_2O_7$ 10^{-4} M ; ($\blacktriangledown$) NaCl 0,1M + $K_2Cr_2O_7$ 10^{-3} M.

Il est important de noter que dans ces essais le sens de balayage en potentiel a été fixé des potentiels cathodiques vers les potentiels anodiques, de façon à explorer de façon continue la partie anodique après la partie cathodique : il faut donc avoir en tête qu'en absence d'inhibiteurs, la dissolution sélective induite dès l'immersion de l'échantillon et favorisée par l'alcalinisation engendrée en régime de réduction de l'oxygène (partie cathodique) affecte beaucoup l'analyse des potentiels de piqûres (Figure III- 39).

Afin de pouvoir étudier plus rigoureusement l'effet des chlorures et des dichromates (sels de chrome ajoutés à la solution : $K_2Cr_2O_7$) sur l'amorçage de piqûres, seule la branche anodique est explorée en traçant la courbe de polarisation à partir de -600 mV pour des potentiels imposés croissants (Figure III- 40).

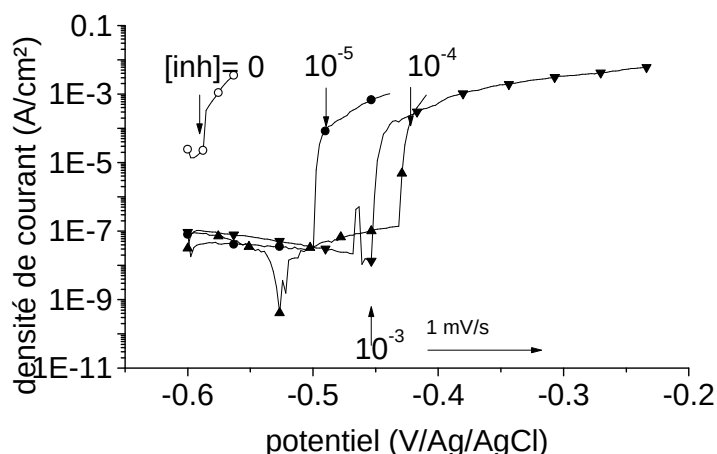


Figure III- 40 : Courbe de polarisation anodique pour une solution solide Al2%atCu dans NaCl 0,1 M et dans une solution contenant des dichromates (10^{-5} , 10^{-4} , 10^{-3} M) ; ($\circ$) NaCl 0,1M ; ($\bullet$) NaCl 0,1M + $K_2Cr_2O_7$ 10^{-5} M ; ($\blacktriangle$) NaCl 0,1M + $K_2Cr_2O_7$ 10^{-4} M ; ($\blacktriangledown$) NaCl 0,1M + $K_2Cr_2O_7$ 10^{-3} M.

La Figure III- 40 illustre l'influence des dichromates sur la sensibilité à la piqure des différentes solutions solides. On remarque que le potentiel d'amorçage des piqures est décalé vers des valeurs plus anodiques en présence de dichromates. En effet, lorsque l'échantillon est immergé dans NaCl 0,1M, le potentiel de piqure est voisin de -580 mV (Ag/AgCl). En revanche quand celui-ci est immergé dans les solutions de dichromates à 10^{-5} , 10^{-4} , 10^{-3} M, les potentiels de piqures sont plus anodiques et compris respectivement entre -425 et -500 mV (Ag/AgCl). L'effet n'est pas directement proportionnel à la concentration en dichromates, ce qui est a priori normal si on considère que la passivation intervient au-delà d'une concentration critique fixée dans une plage variant de 10^{-5} à 10^{-4} M (établie pour l'alliage massif et que nous validerons pour les solutions solides au paragraphe 2.2 partie B). Au-delà de ce domaine, on note en effet que pour les deux concentrations les plus élevées, les potentiels de piqure sont assez proches.

2. Etude de l'efficacité des dichromates

2.1 Mise en évidence de la passivation (résistance à l'amorçage de la corrosion) en présence de dichromates par une mesure de pH de surface

Comme nous l'avons fait pour l'alliage 2024 massif, on essaye de caractériser la passivation de leur surface en milieu chloruré, en suivant l'évolution dans le temps du pH de surface que l'on mesure dans une cavité artificielle comme décrit précédemment (volume de la cavité : 0.63 cm^3). Les différentes séquences suivantes, ont été répétées pour pouvoir comparer le comportement des trois solutions solides préalablement décapées pendant 15s dans NaOH 0,5mM :

- immersion dans NaCl 0,1M (pH = 6.5)
- immersion dans une solution de dichromates (sels de chrome ajoutés à la solution) : NaCl 0,1M + $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 10^{-4} M (pH = 5.75),
- immersion dans NaCl 0,1M pendant environ 80 min, puis ajout de 0,2mL de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 10^{-3} M soit une concentration globale de 3.10^{-4} M (pH = 5.66)

a) Solution solide Al2%atCu

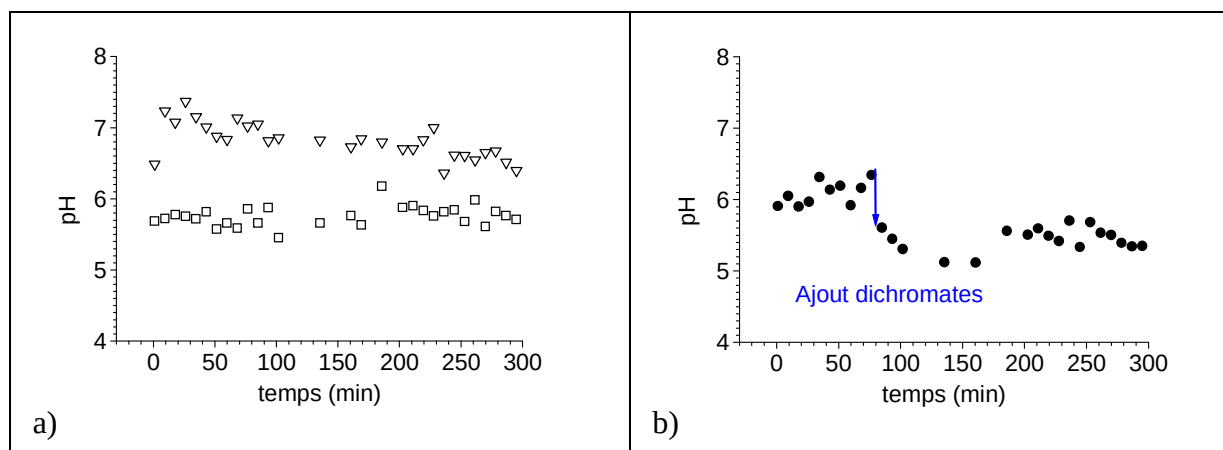


Figure III- 41 : Variation du pH de surface au centre d'une solution solide Al2%atCu Décapage au préalable 15 s dans NaOH 0,5mM, (a) (∇) NaCl 0,1M (pH = 6.5) ;($\square$) NaCl 0,1M + $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 10^{-4} M (pH = 5,75); (b) ($\bullet$) NaCl 0,1M + Ajout de 0.2 ml de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 10^{-3} M + NaCl 0,1M (concentration globale de 3.10^{-4} M (pH=5,66). Décapage initial 15s dans NaOH 0,5mM.

Lorsque l'échantillon est immergé dans la solution chlorurée, on peut détecter l'amorçage de piqûres sur la surface de l'échantillon (Figure III- 42) mais qui ne semble pas détectable à partir de la variation du pH de surface qui n'est mesuré qu'en un point fixe de la surface.

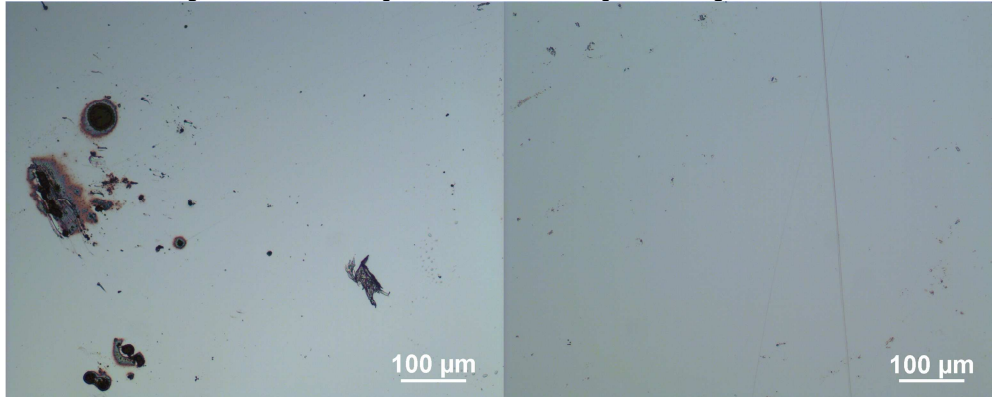


Figure III- 42 : Observation par microscopie optique de la surface d'une solution solide Al2%atCu déposée par PVD – conditions d'essai : immersion NaCl 0,1M.

Lorsque l'échantillon est immergé dès le début de l'essai dans une solution contenant des dichromates, le pH reste constant et proche du pH nominal de la solution ($\text{pH} = 5,66$) et il n'y a pas d'attaques qui se forment à la surface de l'échantillon à cause de la passivation.

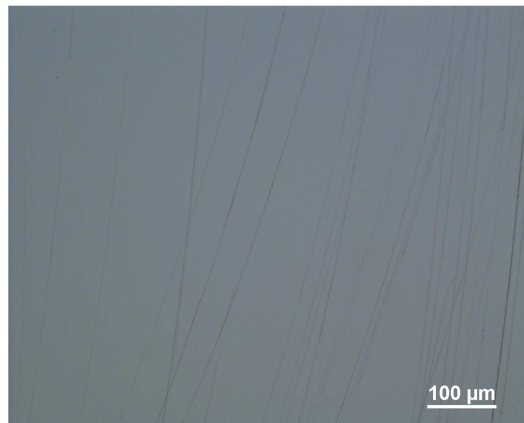


Figure III- 43 : Observation au microscope optique de la surface d'une solution solide Al2%atCu après 6h dans NaCl 0.1M + $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 10^{-4}M .

Pour ce qui est du dernier essai, lorsque l'échantillon est vieilli au préalable 80 min dans NaCl 0,1M, on observe une diminution du pH jusqu'au pH nominal de la solution ($\text{pH} = 5.66$) lorsque l'on ajoute 0,2 mL d'une solution contenant des dichromates ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 10^{-3}M + NaCl 0,1M), il n'y a pas d'attaques détectables à la surface comme on peut le voir Figure III- 44.

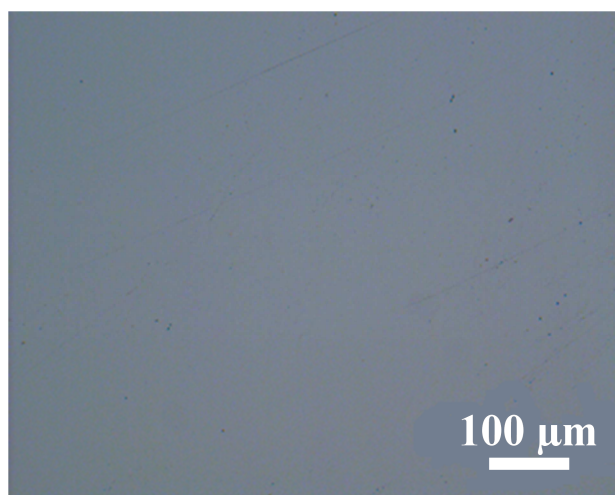


Figure III- 44 : Evolution de la surface d'une solution solide Al2%atCu après 80 min dans NaCl 0,1M puis ajout de 0,2 mL de $K_2Cr_2O_7 \cdot 10^{-3}M$ + NaCl 0,1M (durée totale de l'essai = 5h30).

b) Solution solide Al4%atCu

Comme précédemment pour la solution solide Al2%atCu, on a étudié la passivation en présence de dichromates par mesure de pH locale sur Al4%atCu.

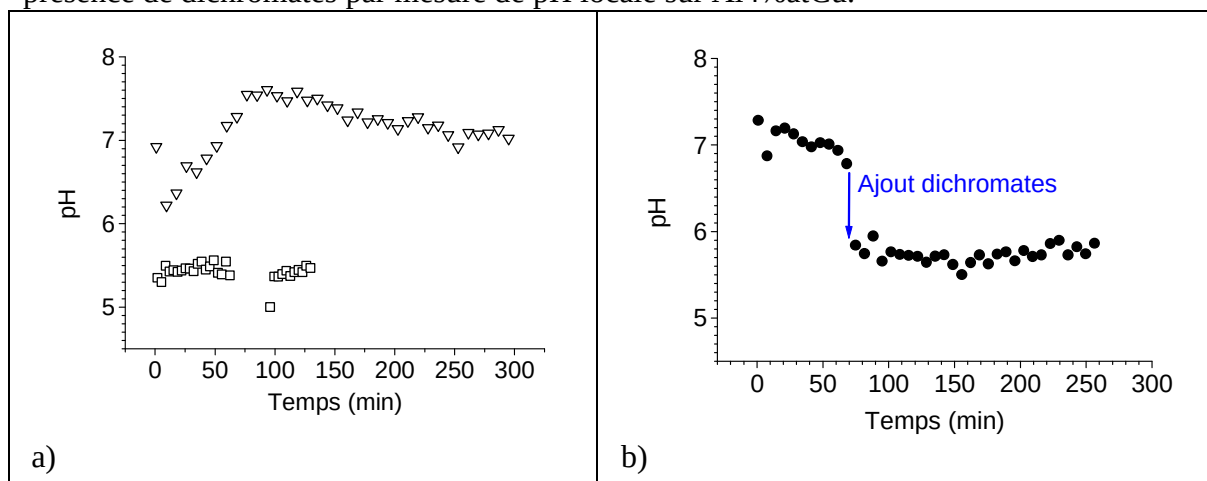


Figure III- 45 : Evolution du pH à la surface d'une solution solide Al4%atCu-Décapage au préalable 15 s dans NaOH 0.5mM ; (a) (∇) NaCl 0,1M ; ($\square$) NaCl 0,1M + $K_2Cr_2O_7 \cdot 10^{-4}M$; (b) ($\bullet$) NaCl 0.1M puis après 70 min ajout de 0.2 ml de $K_2Cr_2O_7 \cdot 10^{-3}M$ + NaCl 0.1M (concentration globale de $3 \cdot 10^{-4}M$).

En absence de dichromates en solution, on observe une augmentation rapide du pH associée à la réaction de réduction de l'oxygène sur la surface de la solution solide enrichie en cuivre. Mais assez rapidement le pH diminue légèrement au lieu de se stabiliser vers de valeurs voisines de pH=8. Ceci peut s'expliquer par l'amorçage de quelques sites de corrosion localisée que l'on peut identifier en fin d'essai (Figure III- 46).

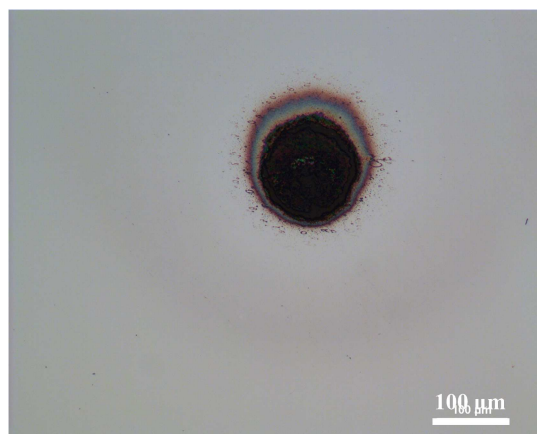


Figure III- 46 : Observation au microscope optique de la surface d'Al4%atCu après 300mn d'immersion dans NaCl 0,1 M.

Cependant il faut noter que la densité de piqûres dans le cas de la solution solide Al4%atCu est plus faible que celle détectée sur la solution solide Al33%Cu (Figure III- 50 et Figure III- 46). Ceci laisserait donc penser qu'en l'absence de passivation (pas de dichromates en solution), la dissolution sélective (enrichissement en cuivre) qui sera d'autant plus importante que la teneur initiale de la solution solide sera élevée, rend la surface déalliée plus sensible à la piqûration. Mais cette tendance n'est pas en accord avec ce que nous avons rapporté, au chapitre I sur l'influence de la teneur en cuivre sur le potentiel de piqûre de solutions solides massives (travaux Bourdette [85]).

Par contre l'évolution du pH est beaucoup plus habituelle lorsque l'échantillon est immergé dès le début de l'essai dans une solution de dichromates. Le pH reste constant et proche du pH nominal de la solution car il n'y a pas d'attaque localisée à la surface de l'échantillon qui est passivée de façon homogène, comme on peut le voir Figure III- 47.

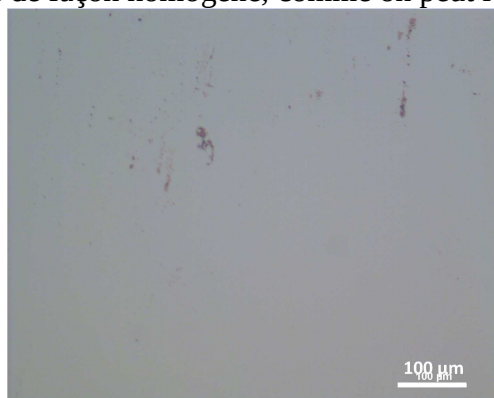


Figure III- 47 : Observation au microscope optique après 240min dans NaCl 0,1M + $K_2Cr_2O_7$ $10^{-4}M$.

Lorsque les dichromates sont ajoutés en cours d'essai, on observe une diminution du pH rapide et celui-ci se stabilise à une valeur correspondant au pH de la solution de dichromates ajoutée (●). On peut dire que dans ce cas on a une démonstration satisfaisante de l'effet passivant des dichromates, même si des attaques sont observées au voisinage du bord de la cellule d'essai, mais la majorité de la surface a été protégée par les dichromates. Les attaques observées ont sûrement eu lieu au cours de la première heure d'immersion dans NaCl 0,1M. Il n'y a pas eu a priori amorçage de nouvelles attaques, une fois les dichromates ajoutés en solution.

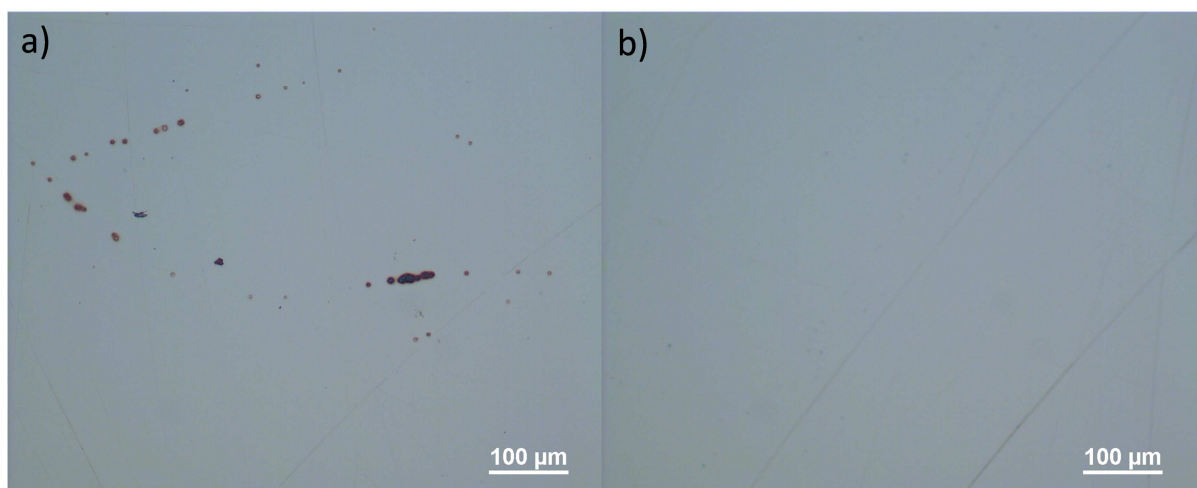


Figure III- 48 : Observation au microscope optique de la surface de la solution solide Al4%atCu déposée par PVD après 70min dans NaCl 0.1M et l'ajout d'une solution de $K_2Cr_2O_7$ (concentration globale de $4.10^{-3}M$) ; temps global de 250min ; a) bord de la cellule d'essai ; b) centre de l'échantillon.

c) Solution solide Al33%atCu

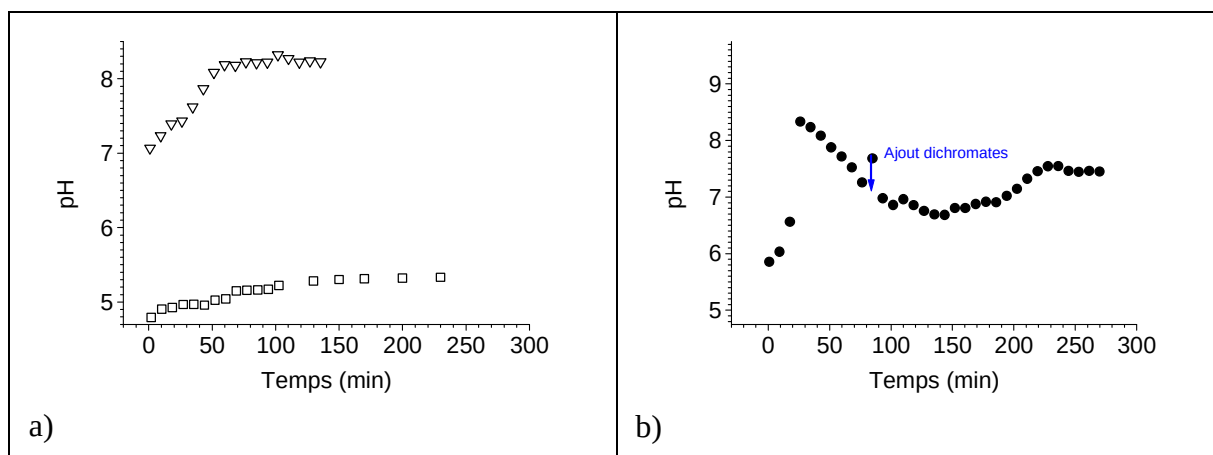


Figure III- 49 : Evolution du pH à la surface d'une solution solide Al33%atCu- Décapage au préalable 15 s dans NaOH 0.5mM ; (a)(∇) NaCl 0,1M (pH = 6.5) ;($\square$)NaCl 0,1M+ $K_2Cr_2O_7$ $10^{-4}M$ (pH = 5,75) ; (b) (●) NaCl 0,1M + Ajout de 0,2 mL d'une solution de dichromates (concentration globale de $3.10^{-4}M$ (pH=5,66). Décapage initial 15s dans NaOH 0,5mM.

Lorsque l'échantillon est immergé dans la solution de chlorure sans ajout de dichromates, on observe une augmentation rapide du pH qu'on peut associer à la réaction de réduction de l'oxygène sur les atomes de cuivre dont la concentration s'est enrichie en surface à l'issue de la dissolution sélective. On remarque les premières attaques après 1h d'immersion dans NaCl 0,1M (Figure III- 50).

L'analyse des profils de pH nécessite de prendre en compte l'évolution de la morphologie de surface de l'électrode détaillée Figure III- 50. Dans le cas de la mesure de pH en l'absence de dichromates (∇), on observe une augmentation rapide du pH qu'on peut associer à la réaction de réduction de O_2 sur les atomes de cuivre dont la concentration s'est enrichie en surface à l'issue de la dissolution sélective, puis une stabilisation du pH. Par contre, il est plus difficile d'expliquer la stabilisation du pH qu'on pourrait attribuer a priori à des attaques localisées (acidification qui entrerait en compétition avec l'alcalinisation). Cependant les

observations (par microscopie optique) ne montrent pas de perforation mais seulement des halos qui sont probablement des redépositions de cuivre (Figure III- 50).

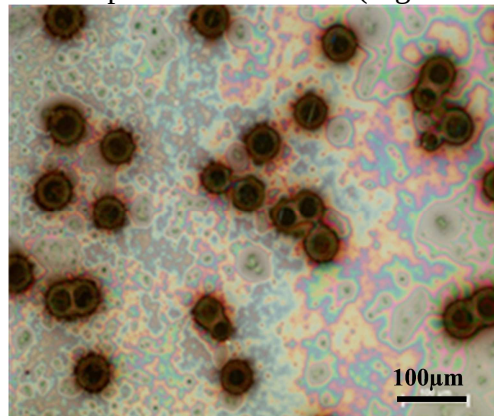


Figure III- 50 : Observation au microscope optique après 230 min d'immersion dans NaCl 0,1M. On note peu de zones de cette nature à la surface de l'échantillon. Les mesures de pH ont eu lieu pendant 150 min mais l'échantillon est ensuite resté immergé 80 min de plus.

Comme on peut le voir Figure III- 50, le fait d'avoir une teneur élevée en cuivre (33%) augmente les effets de dissolution sélective.

En revanche, lorsque l'échantillon est immergé dès le début de l'essai dans une solution de dichromates, le pH reste constant et proche du pH nominal de la solution ($\text{pH} \approx 5.75$) et de plus aucune attaque n'a pu être détectée (Figure III- 51).

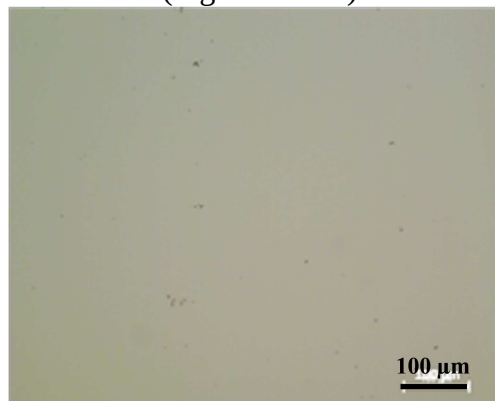


Figure III- 51 : Observation au microscope optique après 240 min dans NaCl 0,1M + $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 10^{-4}M .

En revanche lorsque l'on immerge au préalable la solution solide dans NaCl 0,1M pendant 80 min et que l'on ajoute ensuite 0,2mL de NaCl 0,1M + $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 10^{-3}M , on remarque une diminution du pH qui n'est pas reliée à l'ajout des dichromates. Il semble en effet, que dans cet essai, des attaques se soient rapidement amorcées lors de l'immersion dans NaCl 0,1M. L'ajout des dichromates n'a certes semble-t-il pas pu empêcher la propagation de ces attaques mais d'autres attaques ne se sont pas amorcées comme on peut le voir Figure III- 52.

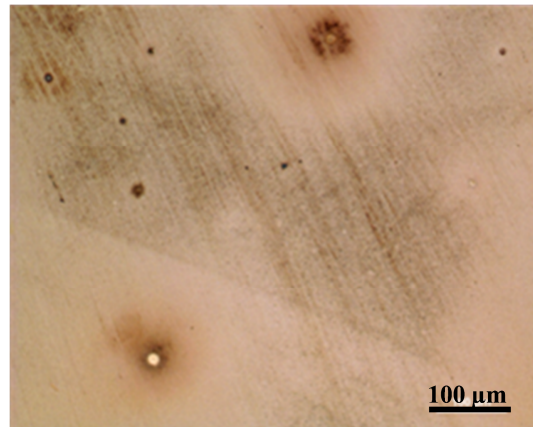


Figure III- 52 : Morphologie de la surface d'une solution solide Al33%atCu après 80min dans NaCl 0,1M puis ajout de 0,2 mL de $K_2Cr_2O_7$ $10^{-3}M$ + NaCl 0,1M (durée totale de l'essai = 210min).

Ceci confirme une remarque déjà faite pour l'alliage 2024 (Figure III- 53) qui est, que les dichromates empêchent l'amorçage de nouvelles attaques, mais pas la propagation de celles amorcées avant leur ajout, alors que leur présence semble réduire la probabilité d'amorçage de nouvelles piqûres.

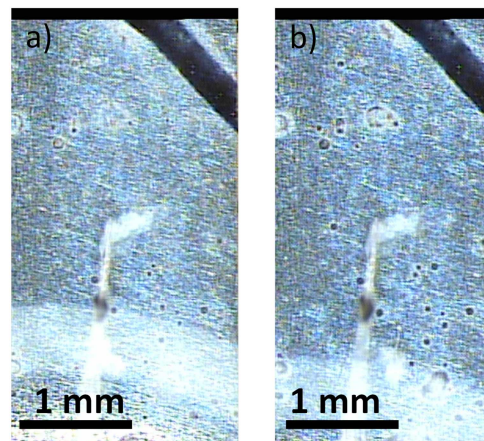


Figure III- 53 : Observation in situ avec caméra de la surface de l'alliage 2024 ; a) $t = 3h30$ -NaCl 0.5M ; b) $t = 7h$ après 3h30 dans NaCl 0.5M et 2 mL d'une solution de dichromates soit une concentration globale de $K_2Cr_2O_7$ $3.10^{-5}M$.

d) Bilan

Tout d'abord, on a pu mettre en évidence, et cela grâce aux mesures de pH de surface (tout comme nous l'avons fait sur l'alliage 2024 massif), que les **solutions solides** (quelle que soit leur teneur en cuivre) **se passivent** en présence de dichromates aussi efficacement que ce que nous avons constaté pour l'alliage 2024.

En l'absence de dichromates, la dissolution sélective (que nous n'avons pas caractérisée directement par des analyses de la composition chimique de surface) précède dans tous les cas une phase d'amorçage de sites de corrosion localisée de type piqûres. Ceci diffère du cas de l'alliage 2024 pour lequel nous n'avons pas mis en évidence de piqûres. On retrouve ici l'influence de la **microstructure** qui n'est **pas représentée** pour une solution solide et cela quelle que soit sa teneur en cuivre. Cet aspect spécifique aux solutions solides complique l'analyse de la variation du pH de surface et rend plus spéculatives les conclusions que l'on peut tirer du suivi de la valeur du pH de surface.

C'est un peu le même bilan que l'on peut faire à propos des essais combinant une étape d'immersion en milieu chloruré suivi d'une étape a priori de passivation provoquée par ajouts de dichromates en solution.

Le deuxième objectif de cette partie de l'étude, était de définir quelle serait a priori la teneur en cuivre la mieux adaptée pour pouvoir comparer le comportement de la solution solide retenue à celui de l'alliage massif. L'idée étant de choisir une composition qui rendrait une piste métallique suffisamment sensible dans le contexte d'élaboration d'un capteur de corrosion (on parle ici de capteurs au sens large et non spécifiquement du capteur SENTINEL®). Il est difficile de tirer des conclusions discriminantes à partir des résultats obtenus en milieu chloruré pur comme le montre la Figure III- 54.

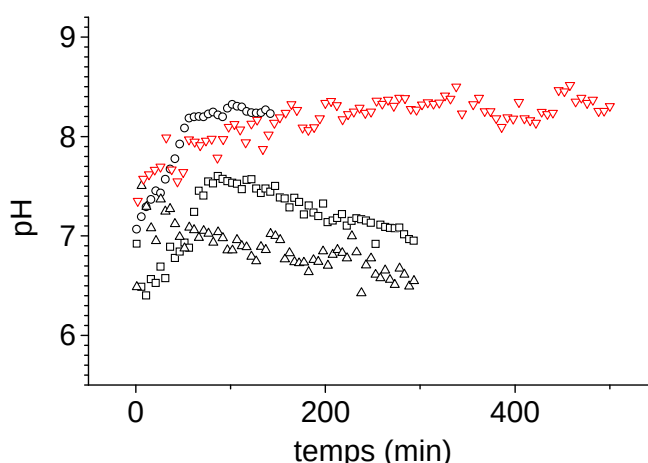


Figure III- 54: Evolution du pH en milieu NaCl 0,1M sur un alliage 2024(▽) ; sur les solutions à 2%atCu (△) ; 4%atCu (□) ; 33% at Cu (○).

Si on prend comme critère la similitude des réponses en pH lorsque l'on ajoute des dichromates en cours d'essai, le meilleur accord avec le comportement de l'alliage 2024 (■) est trouvé pour la solution solide Al4%at Cu (○) (Figure III- 55).

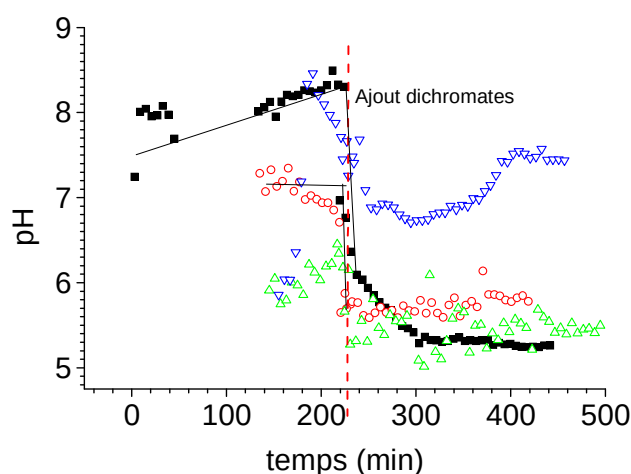


Figure III- 55 : Evolution du pH lors de l'ajout en solution d'une solution de dichromates (soit une concentration globale de $3.10^{-4}M$; (■) Alliage 2024; (△) Solution solide Al2%atCu ; (○) Solution solide Al4%atCu ; (▽) Solution solide Al33%atCu.

Pour compléter cette approche et clarifier le rôle de la teneur en cuivre dans une solution solide sur la réaction de réduction de l'oxygène et sur la passivation des électrodes, nous avons fait une étude électrochimique en traçant des courbes de polarisation sur ces différentes solutions solides.

2.2 Détermination du domaine d'efficacité des dichromates

Afin de déterminer le domaine d'efficacité des dichromates (sels de chrome ajoutés à la solution $K_2Cr_2O_7$) on a repris la même approche que celle utilisée pour l'alliage 2024 (paragraphe 2.2.1 partie A). A partir des courbes de polarisation (après un maintien en circuit ouvert de 300s, un balayage en potentiel est imposé de -800 à -1200 mV 1mV/s) tracées sur les dépôt PVD de solution solide $Al_x\%atCu$ en milieu chloruré à différentes concentrations en dichromates ($10^{-5}M$, $5.10^{-5}M$, $10^{-4}M$, $10^{-3}M$), on a déterminé le courant critique pour un potentiel fixé arbitrairement à -1.2 V / Ag-AgCl. Ce potentiel est situé dans le domaine de réduction de l'oxygène (à la frontière de celui où débute la réduction de l'eau) et la comparaison des différentes valeurs du courant cathodique à ce potentiel en fonction de la teneur en espèces inhibitrices du milieu, pour une même solution solide, permet de définir un diagramme d'efficacité des inhibiteurs.

On présente dans un premier temps, l'ensemble des courbes de polarisation obtenues pour chaque solution solide puis dans un deuxième temps les diagrammes de passivation.

a) Solution solide $Al2\%atCu$

On observe une diminution du courant de réduction cathodique pour une concentration en dichromates supérieure ou égale à $5.10^{-5} M$.

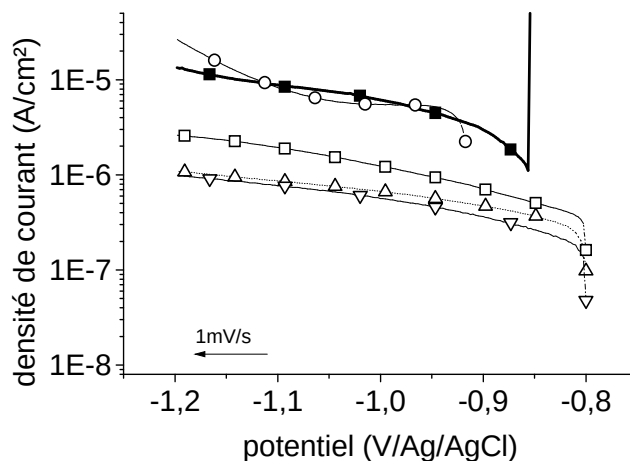


Figure III- 56 : Etude paramétrique du domaine d'efficacité des dichromates pour $Al2\%Cu$ Décapage au préalable 15 s dans $NaOH$ 0.5mM (■) $NaCl$ 0,1M ; (○) $NaCl$ 0,1M + $K_2Cr_2O_7$ $10^{-5}M$; (△) $NaCl$ 0,1M + $K_2Cr_2O_7$ $5.10^{-5}M$; (▽) $NaCl$ 0,1M + $K_2Cr_2O_7$ $10^{-4}M$; (□) $NaCl$ 0,1M + $K_2Cr_2O_7$ $10^{-3}M$.

Cependant on remarque un courant limite plus faible dans le cas de la concentration en dichromates de $10^{-4}M$ (▽) par rapport à celle de $10^{-3}M$ (□). Cela peut être dû selon Baek et Frankel à un courant cathodique additionnel résultant de la réduction du Cr (VI) [79] une fois que la surface est passivée (ce qui revient à dire que tous les dichromates ne participent pas à la conversion chimique de la surface).

b) Solution solide Al4%atCu

Pour l'étude de la solution solide à 4%atCu, Figure III- 57a on présente les résultats de façon à mettre en évidence que le seuil de passivation est atteint pour des concentrations très faibles (dès 10^{-5} M).

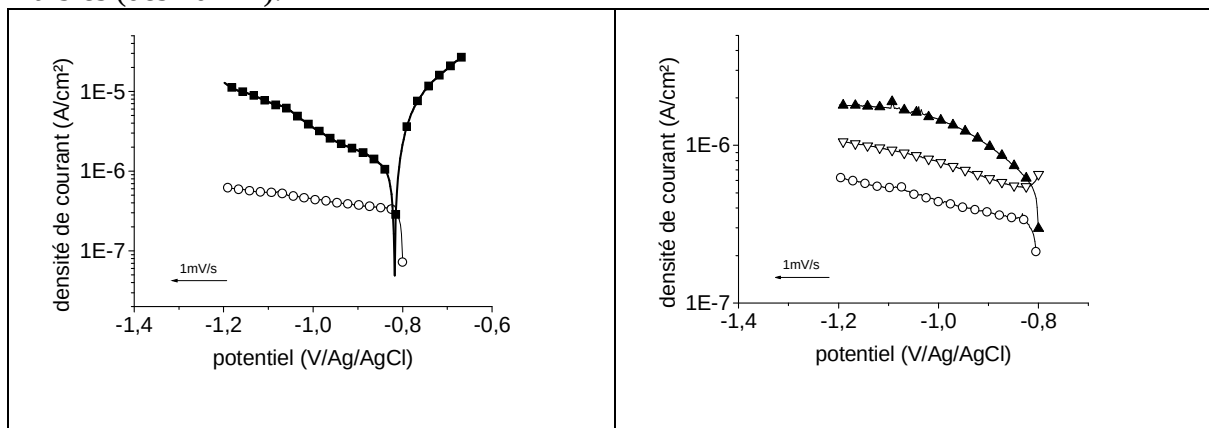


Figure III- 57 : Recherche du domaine d'efficacité des dichromates pour Al4%atCu- Décapage NaOH 0.5mM pendant 15s au préalable (■) NaCl 0,1M ;(○) NaCl 0,1M + $K_2Cr_2O_7$ 10^{-5} M ;(▽) NaCl 0,1M + $K_2Cr_2O_7$ 10^{-4} M ;(▼) NaCl 0,1M + $K_2Cr_2O_7$ 10^{-3} M.

Pour ce qui est des concentrations en dichromates plus élevées (Δ , ▼), on peut comprendre que les ions en excès qui ne contribuent pas à la passivation, peuvent donc se réduire (faiblement) et augmenter le courant cathodique (Figure III- 57b).

c) Solution solide Al33%atCu

Comme on pouvait s'y attendre l'augmentation de la teneur en cuivre de la surface favorise les réactions de réduction. En effet, on met plus en évidence en milieu chloruré pur, le palier en courant lié au contrôle par diffusion de l'oxygène et le courant de réduction est d'environ un ordre de grandeur supérieur à celui observé sur la solution solide à 2%atCu. De plus, les courbes présentées Figure III- 58, montrent que les dichromates semblent être efficaces pour les concentrations allant de 10^{-5} à 10^{-3} M mais que la cinétique de passivation serait sensible à la teneur en cuivre et indiquent donc que l'on aura une transition plus étalée que dans le cas de la solution solide à 2%atCu.

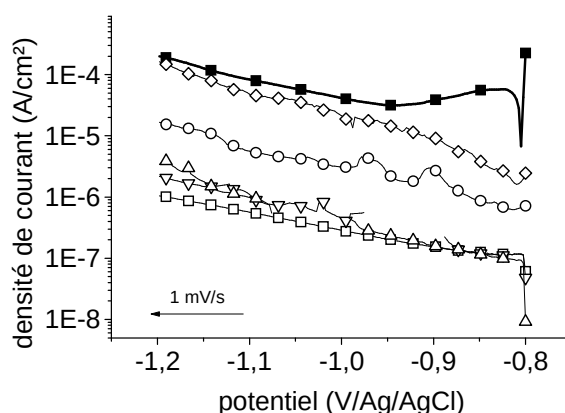


Figure III- 58 : Etude paramétrique du domaine d'efficacité des dichromates pour Al33%atCu – Décapage au préalable 15 s dans NaOH 0.5mM ; (■) NaCl 0,1M ;(○) NaCl 0,1M + $K_2Cr_2O_7$ 10^{-5} M ;(Δ) NaCl 0,1M + $K_2Cr_2O_7$ 5.10^{-5} M ;(▽) NaCl 0,1M + $K_2Cr_2O_7$ 10^{-4} M ;($\square$) NaCl 0,1M + $K_2Cr_2O_7$ 10^{-3} M ; une concentration intermédiaire a dû être testée ($\diamond$) NaCl 0,1M + $K_2Cr_2O_7$ 3.10^{-6} M.

Sur ce dépôt à 33%atCu, on constate que l'inhibition est plus marquée dans le domaine de potentiel correspondant à la réduction de l'oxygène que celui de l'eau comme le montre l'essai à 3.10^{-6} M en dichromates (ceci est en accord avec les études sur la passivation en milieu chromaté du cuivre pur mentionné au chapitre I [40]).

d) Bilan

Le domaine d'efficacité des ions dichromates est atteint dès 10^{-5} M pour les différentes compositions de la solution solide Al-Cu, tout comme pour l'alliage 2024 (Figure III- 59).

On a pu mettre en évidence cette plage de concentration critique en ions dichromates soit en traçant les valeurs absolues des courants mesurés à $E=-1.2$ V/(Ag-AgCl) ou en normalisant ces courants par rapport au courant maximum mesuré en milieu chloruré.

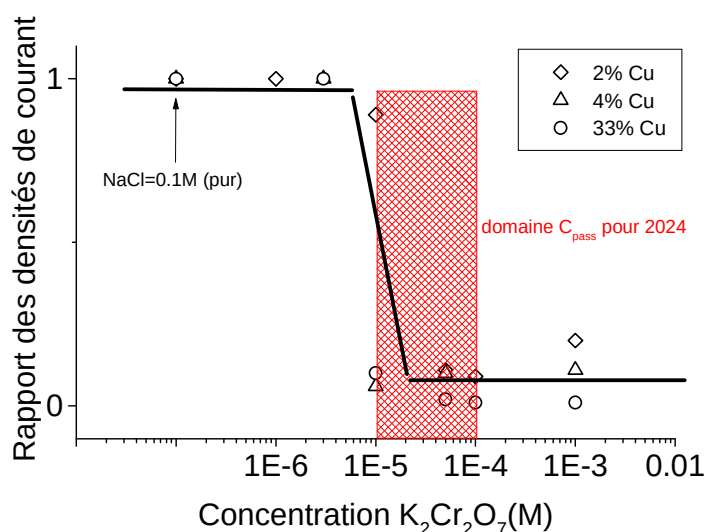


Figure III- 59 : Définition du domaine d'efficacité des dichromates pour les différentes solutions solides Al-Cu (courant de réduction mesuré à $E=-1.2$ V / Ag-AgCl). Leur domaine de passivation est voisin de celui obtenu pour l'alliage 2024 (Figure III- 20).

Ce résultat est légèrement différent de celui observé sur l'alliage 2024. On peut cependant dire que les électrodes constituées de dépôt PVD des différentes solutions solides ont le même comportement que l'alliage 2024, le domaine d'efficacité des dichromates étant très proche de celui de l'alliage 2024 (Figure III- 20).

On a pu mettre en évidence que les solutions solides quelle que soit leur teneur en cuivre se passivent de la même manière que l'alliage 2024 (Figure III- 55).

La solution solide Al4%atCu dont la composition est assez proche de la matrice après une étape de dissolution sélective (ou de redéposition de Cu associé à la dissolution sélective des phases S ou Θ) semble donc être un bon compromis par rapport à Al2%atCu dont la composition est certes proche de celle de la matrice de l'alliage 2024 mais dont le comportement électrochimique est différent de l'alliage (surface moins réactive au vu des résultats décrits dans ce chapitre). Quant à la solution solide Al33%atCu, sa composition est proche de Θ (Al_2Cu) mais sa sensibilité à la piqûration est trop élevée. C'est pourquoi, on décide dans la suite des essais de travailler sur la solution solide Al4%atCu.

On a cherché ensuite à valider l'effet du transport des espèces en solution tel qu'il a pu être mis en évidence pour un alliage massif.

3. Etude du relâchement d'inhibiteurs piégés dans des peintures réelles sur le comportement d'une électrode constituée d'une solution solide

Si dans le cas de l'alliage 2024 massif, il a été possible de représenter une rayure par un essai sur la tranche d'une tôle peinte (Figure II- 2), dans le contexte de la compréhension du fonctionnement d'un capteur constitué pour partie d'une piste métallique constituée d'un dépôt PVD d'une solution solide (en l'occurrence un dépôt Al4%atCu), on ne peut pas appliquer la même démarche. Au chapitre II, on a rappelé que les effets associés au transport des espèces en solution pouvaient être également analysés en réalisant des essais dans une cellule à faces parallèles (Figure II- 14) qui est mieux adaptée à la géométrie d'un dépôt PVD sur une lame de verre. Dans cette cellule la solution solide déposée par PVD sur une lame de verre est mise en opposition à une lame de verre peinte (peinture P99 et P33) séparée par un espace pouvant être ajusté à 1,2 ou 4 mm remplie avec une solution chlorurée (voir chapitre III pour les conditions de dépôt des peintures).

3.1 Choix de la solution chlorurée

Les caractérisations que nous allons présenter sont principalement phénoménologiques et on s'est donc interrogé sur le choix de la solution chlorurée de façon à disposer de critères d'analyses pertinents. Des essais ont été réalisés au préalable afin de déterminer le temps à partir duquel les premières attaques apparaissent sur la solution solide Al4%atCu selon la concentration en chlorure en solution. Trois lames ont été préalablement décapées dans NaOH 0,5mM pendant 15s puis immergées dans trois solutions à différentes concentrations en NaCl : 0,01M ; 0,1M ; 0,5M.

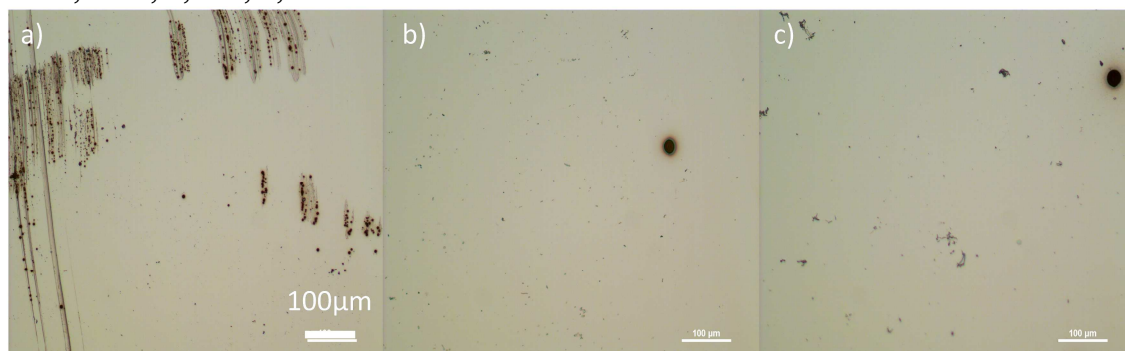


Figure III- 60 : Détermination du temps à partir duquel les premières attaques apparaissent : a) NaCl 0,5M 30min ; b) NaCl 0,1M 1h ; c) NaCl 0,01M 3h. Une photo est prise toute les 30 min pendant 4h pour chacun des essais.

Si on prend le cas de la solution 0.1M NaCl, on observe qu'il y a amorçage d'attaques au bout de 1h, ce qui est plutôt en bon accord avec le profil de pH de la Figure III- 45.

On peut alors se demander si la solution solide Al4%atCu déposée par PVD aurait eu le même comportement dans les mêmes conditions agressives (NaCl 0.1M) mais cette fois-ci en présence d'une source de dichromates provenant d'un primaire anti-corrosion permettant ainsi de créer un film de protection à la surface de l'échantillon. C'est ce que l'on propose de caractériser dans le paragraphe suivant.

3.2 Caractérisation de la passivation

Pour évaluer la compétition entre la corrosion et la passivation de la solution solide Al4%atCu en présence de dichromates, la cavité est remplie d'une solution de chlorure NaCl 0,1M. On place alors la solution solide Al4%atCu face à la peinture. Un joint de 1, 2 ou 4 mm les sépare. Lorsque les premières attaques apparaissent, les deux faces de la cellule sont

examinées et les lames de solution solide Al4%atCu provenant des deux cavités (2 et 4mm) sont observées au microscope optique comme on peut le voir Figure III- 61. Les essais réalisés dans la cavité de 1 mm n'étaient pas probants en raison de l'évaporation de la fine couche d'électrolyte au cours du temps.

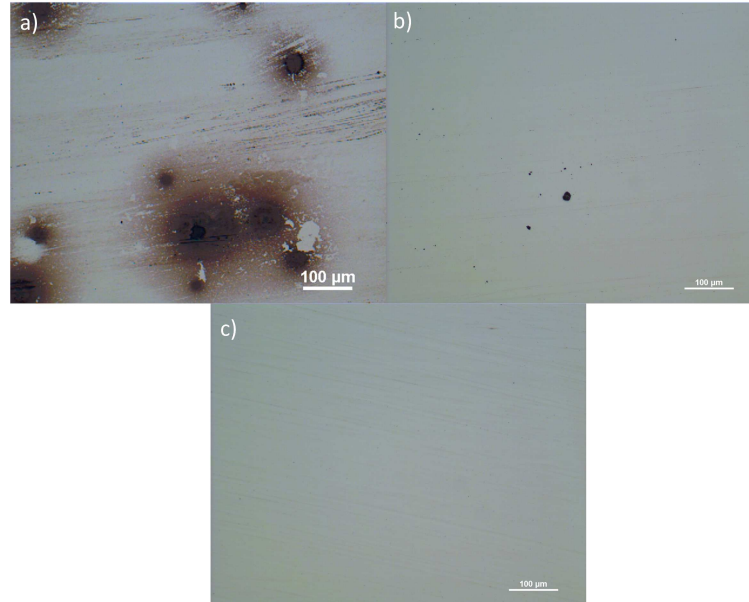


Figure III- 61 : Observation au microscope optique de la surface de solution solide Al4%atCu après 6 jours en contact avec NaCl 0.1M et pour valeur de l'espacement entre la solution solide et la source de dichromates : (a,b) = 4 mm et (c) = 2mm.

Ces résultats montrent qu'il y a une compétition entre le transport des espèces inhibitrices de la source vers la solution solide à protéger et la corrosion de celle-ci. La lame provenant de la cavité de 2mm reste protégée après plusieurs jours d'immersion dans NaCl 0.1M, alors que celle provenant de la cavité de 4mm est attaquée localement. On n'a pas pu cependant évaluer le moment exact où se sont produites ces attaques.

4. Bilan sur la caractérisation du comportement électrochimique des solutions solides

L'ensemble des courbes de polarisation tracées sur les solutions solides à différents teneurs en cuivre met en évidence leur passivation en présence de chromates/ dichromates. Ce résultat a été confirmé par mesure de pH de surface (tout comme nous l'avons fait sur l'alliage 2024 massif) et montre que les solutions solides (quelle que soit leur teneur en cuivre) se passivent en présence de dichromates aussi efficacement que ce que nous avons constaté pour l'alliage 2024.

Cependant, une différence notable à prendre en considération est l'absence de microstructure dans le cas des solutions solides qui se traduit par l'amorçage de piqûres pour les solutions solides alors que dans le cas de l'alliage 2024 (avec microstructure) des attaques en périphérie des phases s'amorceront préférentiellement.

Les mesures de pH permettent tout de même de montrer que le comportement de la solution solide Al4%atCu est proche de celui de l'alliage 2024, si on considère comme critère la similitude des réponses en pH lors de l'ajout des dichromates en cours d'essai (Figure III-55). Ce résultat est confirmé par l'étude du domaine d'efficacité des dichromates.

L'étude du relâchement d'inhibiteurs piégés dans des peintures sur le comportement d'une électrode constituée d'une solution solide Al4%atCu a ensuite été menée afin d'évaluer la

compétition entre la corrosion et la passivation de la solution solide grâce une cellule à faces parallèles. On a pu ainsi mettre en évidence un critère important qui est la distance entre la source de dichromates et l'électrode à passiver.

CHAPITRE IV

Caractérisation du lessivage des peintures

CHAPITRE IV : Caractérisation du lessivage des peintures

1. Objectifs

Comme nous l'avons précisé dans la position du problème, ce travail porte sur l'analyse de différentes méthodes de laboratoire ou de terrain (capteurs) permettant de caractériser la réponse électrochimique de la surface d'un alliage mise à nu au fond d'une rayure réalisée sur une tôle protégée par une couche de primaire de corrosion. Si l'on avait étudié cette réponse à l'échelle même d'une rayure réelle, en développant une instrumentation de type sonde microscopique, il n'aurait pas été utile de s'interroger sur le mode de fonctionnement de la peinture fonctionnalisée. En effet dans le cas d'un évènement unique, une rayure microscopique, le plan de protection est conçu pour fournir une réponse instantanée, qui ne représente en aucun cas une étape limitante. Par contre, il en sera autrement, dans le cas des essais de laboratoire ou du fonctionnement d'un capteur, où dans les deux cas on joue sur des facteurs géométriques et sur des facteurs métallurgiques pour amplifier et rendre accessible la mesure de la compétition entre l'amorçage de la corrosion et la passivation par les espèces inhibitrices résultant de la mise en solution d'ions inhibiteurs et de leur transport tant en phase solide (dans la matrice polymère qui constitue le support de la peinture fonctionnalisée) qu'en phase liquide (dans la cellule électrochimique où a été installée l'électrode de test).

C'est pourquoi, dans ce chapitre, on cherche à décrire le vieillissement de peintures anti-corrosion constituées de pigments inhibiteurs (dichromate de zinc) utilisées dans ce travail et en particulier à définir les étapes qui peuvent affecter leur efficacité et les paramètres clés qui les caractérisent : le flux d'inhibiteur relâchés et la disponibilité des pigments solides. Dans les configurations d'essais que nous avons testées au laboratoire et qui seront celles qui se mettront en place pour un capteur type SENTINEL®, on ne maîtrise pas le lessivage de la peinture inhibitrice puisque celle-ci est exposée en permanence. On sera donc confronté à un lessivage permanent des peintures chargées en pigments inhibiteurs et donc il est impératif de comprendre comment ces peintures vont vieillir et quels impacts ce lessivage aura sur la protection du métal étudié.

2. Etude du relâchement des inhibiteurs (dichromate de zinc)

Une première étape a consisté à déterminer une valeur du flux de relâchement (également dénommé dans ce travail lessivage) d'une peinture ou d'un ensemble de plusieurs couches de peintures en cours d'immersion dans une solution chlorurée. Le bilan chimique en solution permet de définir un flux apparent d'espèces relâchées par une face d'une tôle peinte : on a considéré plus particulièrement la peinture P99 (la plus chromatée). Il s'agit donc d'une valeur du flux apparent caractérisant l'ensemble des processus mis en jeu qui conduisent à la mise en solution des pigments piégés dans le film de peinture et cela pour un flux défini comme un flux normal à la surface exposée. Nous verrons en effet que l'on a été amené à se poser la question de l'anisotropie des processus de lessivage et à les discuter.

Dans une seconde étape on a cherché à valider cette approche du relâchement par un bilan en pigments non consommés de façon à évaluer la partie de la peinture appauvrie en pigments. Cette approche a pu être menée pour évaluer une valeur du flux dans le sens long d'un film de peinture dont on a exposé une section droite.

Pour finir, on a cherché à montrer comment l'appauvrissement en pigments (ou vieillissement) allait affecter la compétition entre amorçage de la corrosion et passivation, en développant une procédure spécifique pour des échantillons exposés sur leur tranche et ceci pour des tôles peintes d'épaisseurs variables.

2.1 Analyse des films de peinture appliqués

Si l'on compare, en microscopie MEB, une face peinte (P99) et une coupe d'une surface d'alliage 2024 recouverte de deux couches de peintures (P99+P33) après anodisation chromique, on peut repérer (par analyse EDX), dans les deux cas (Figure IV- 1), la présence du pigment inhibiteur dénommé de façon générique « dichromate de zinc ». On voit également que les autres pigments et charges minérales ajoutées pour optimiser par exemple l'application des peintures ou limiter leur gonflement, sont nombreux, de nature chimique et de granulométries différentes (nous les avons plus particulièrement identifiés sur les coupes transversales (Figure IV- 2)).

En revanche, il est beaucoup plus difficile de comparer, par une analyse des contrastes en mode électrons rétrodiffusés, la densité de ces pigments pour la seule peinture P99 qui dans un cas (Figure IV- 1a) constitue l'interface interne du système de peinture et qui, dans l'autre cas, est accessible sur sa face exposée dans le sens long de la tôle peinte (Figure IV- 1b). Une évaluation rapide confirme qu'il est important de garder à l'esprit dans l'analyse des résultats que nous allons présenter qu'il y a probablement une anisotropie réelle ou du moins induite du fait que les films de peinture sont des films minces et que la taille moyenne des pigments inhibiteurs (ZnCr_2O_7) est du même ordre de grandeur que l'épaisseur du film de peinture.

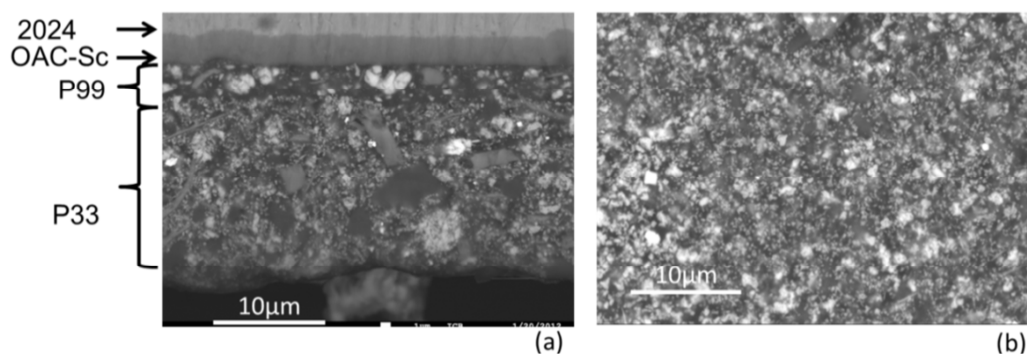


Figure IV- 1 : Observation MEB ; a) sur la coupe travers court (tranche) d'un alliage 2024 revêtu d'une couche OAC-Sc et de deux peintures chromatées (Ech #3), b) sur la face externe d'un alliage 2024 revêtu d'une couche d'OAC-Sc et d'une peinture contenant des dichromates (Ech #5).

Si on détaille la morphologie de l'échantillon #3 (2024+ OAC-Sc+ P99+P33), on illustre bien que le film de peinture est constitué d'un empilement de couches très hétérogènes car les polymères à la base des peintures sont très chargés en additifs et en particulier en pigments inhibiteurs. Pour l'échantillon type choisi, la couche d'anodisation (OAC) tout comme la peinture P99 a une épaisseur de $5\text{ }\mu\text{m}$ et celle de la couche de peinture P33 est de $15\text{ }\mu\text{m}$.

A part la détermination des flux par analyse ICP-AES de la solution d'immersion, l'ensemble des résultats en régime de corrosion correspondent à des films exposés selon la face présentée à la Figure IV- 1a (travers court). On verra dans la suite de ce paragraphe, que pour évaluer le relâchement par un bilan en pigments non consommés de façon à évaluer la partie appauvrie en pigments de la peinture, nous avons fait des observations sur le sens travers long de ces mêmes films de peinture (voir Figure IV- 12).

De façon à bien identifier la nature du pigment inhibiteur ainsi que la composition des charges minérales les plus présentes, nous avons réalisé des analyses EDX sur une coupe transversale d'une tôle, non anodisée, recouverte de deux couches de peintures (P99 et P33). Notons ici que le mode d'application fait que l'on distingue plus difficilement la transition entre les deux couches de peintures. Nous avons dans un premier temps essayé de mieux identifier la composition chimique du pigment à base de Zn qui peut se présenter sous différentes formes hydratées (Figure IV- 2).

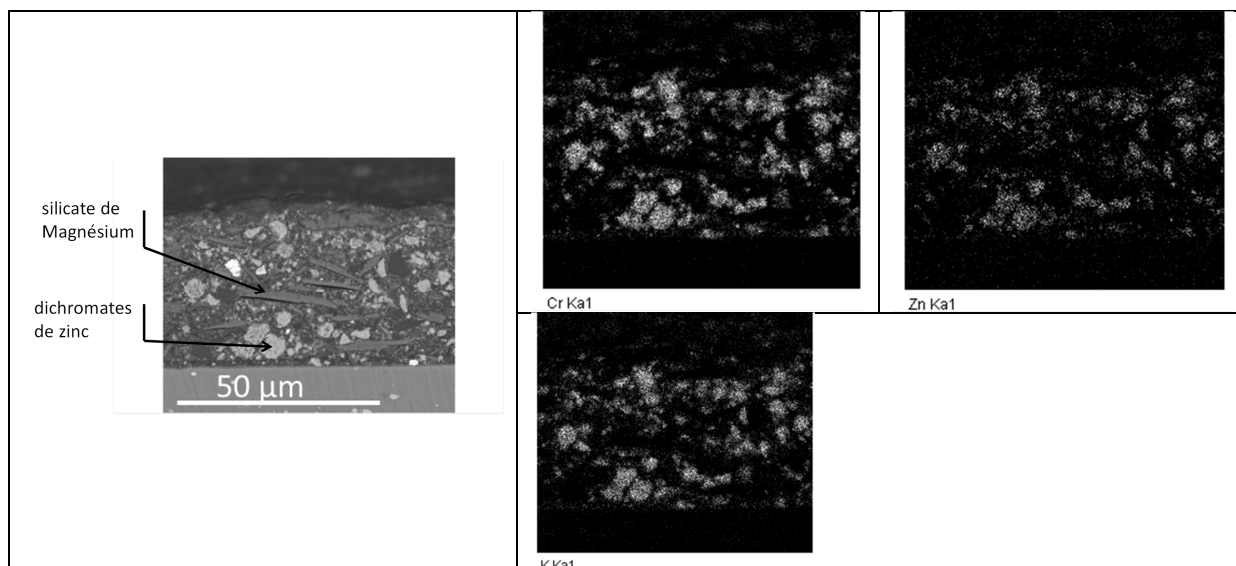


Figure IV- 2 : Analyse élémentaire sur les pigments inhibiteurs dans un film de peinture.

A partir de cette analyse élémentaire on peut essayer d'identifier le composé répondant au terme générique de dichromate de zinc. Par l'analyse de la composition on obtient : Cr = 19 %, Zn = 26.47%, K = 8.4% (% atomique) et si on calcule les rapports de composition (en %atomique) on obtient : Cr/Zn = 0.71 et Cr/K=2.26 et Cr/O = 0.2.

Parmi les différents composés, celui qui serait le plus proche serait le composé $\text{Cr}_2\text{HKO}_9\text{Zn}_2$. (potassium dizinc dioxido(dioxo) chromium hydroxide (CAS# 11103-86-9)). Le propos du travail n'est pas d'investiguer les mécanismes de dissolution de ce composé mais d'après la littérature, les sels à base de chromates/dichromates sont très utilisés en tant qu'inhibiteurs en raison de leur solubilité et de leur compatibilité avec les matrices polymères qui leur confèrent une grande efficacité [29]. Celle-ci est optimisée par l'ajout d'autres pigments et de charges minérales que nous pouvons identifier (pour les plus denses) comme étant principalement, pour les pigments, des oxydes (TiO_2) et pour les charges, des silicates de magnésium (ou « talc »). Par exemple les pigments de dioxyde de titane, qui apparaissent comme des phases très dispersées dans la matrice polymère, sont utilisés pour amener entre autre des propriétés d'opacité [53] alors que le silicate de magnésium contribue au renforcement mécanique de la matrice polymère et participe à la dispersion des pigments et permet ainsi de renforcer le pouvoir couvrant des peintures [86].

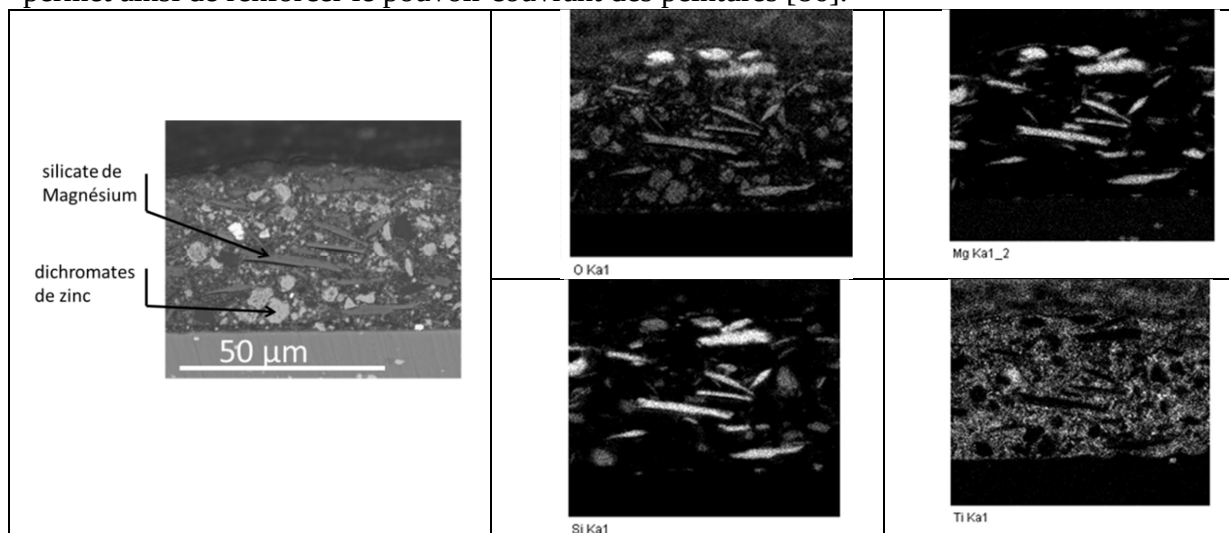


Figure IV- 3 : Analyse et identification de certains pigments et charges minérales présentes dans la peinture.

2.2 Analyse chimique du lessivage des peintures

Des analyses chimiques de solution par ICP-AES ont été réalisées afin de déterminer la cinétique de relâchement des dichromates pour une tôle d'alliage 2024 protégée par le revêtement le plus chromaté (P99) immergée dans 1000 cm³ d'une solution de NaCl (0,1 M). La solution est légèrement agitée à l'aide d'un barreau aimanté tout au long de l'essai pour éviter que d'une part les dichromates ne puissent pas éventuellement précipiter sur les parois du bécher et que les prélèvements correspondent à une solution homogénéisée. La surface de la tôle exposée est de 68 cm². Des prélèvements de 10 mL sont effectués à différents temps.

Après 2 jours, une coloration de la solution est observée, ce qui confirme qu'il y a bien eu libération d'espèces en solution. Au bout de six jours, la tôle est retirée de la solution. On observe une décoloration de la tôle au niveau de la partie immergée (Figure IV- 4). Ce phénomène est aussi observé par Scholes et Furman [29].

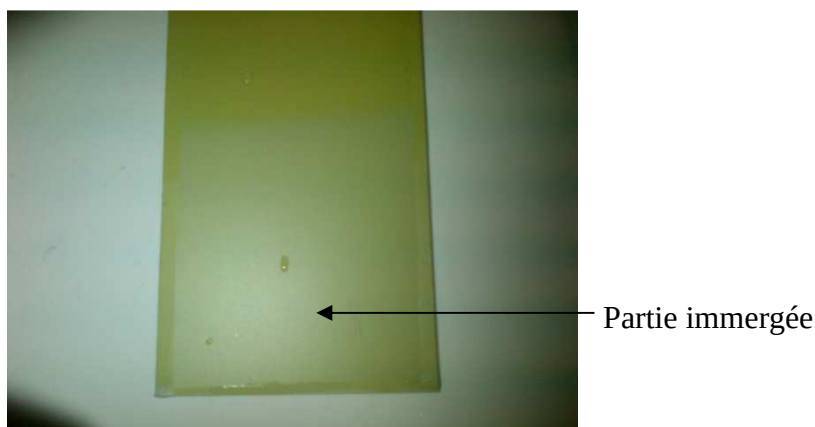


Figure IV- 4 : Tôle revêtue de peinture chromatée après 6 jours d'immersion dans NaCl 0,1M (pH = 6).

Les analyses chimiques élémentaires par ICP-AES des solutions prélevées à intervalles réguliers (0, 2, 5, 10, 15, 20, 40, 60 min, 2h, 4h, 7h, 2 jours), après calibration du signal d'émission optique, permettent alors de déterminer la concentration en chrome relâché en solution en fonction du temps d'immersion (Figure IV- 5). Le relâchement des inhibiteurs est étudié à différents pH (3, 6, 9). Ceux-ci reflètent le domaine de pH pouvant être rencontré lorsque le métal est mis à nu lors d'un endommagement mécanique (rayure) comme par exemple des piqûres (milieu acide) ou des attaques en périphérie des phases (milieu basique).

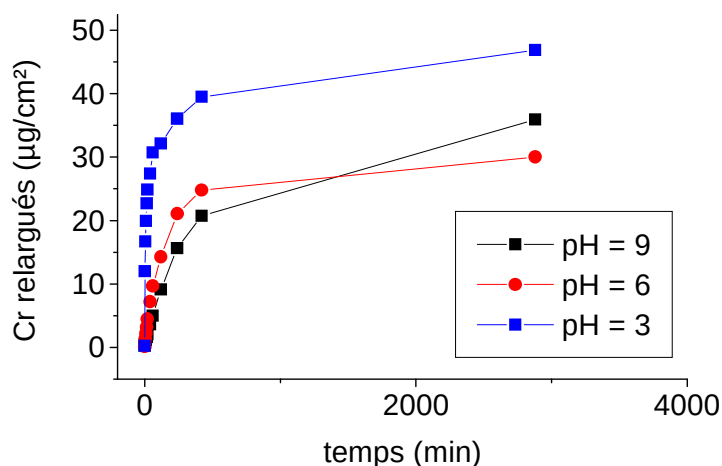


Figure IV- 5 : Evolution de la concentration en chrome relâchée par la peinture en fonction du temps d'immersion dans une solution de NaCl 0,1M en milieu acide, neutre et basique.

Si on considère la dissolution intrinsèque du pigment inhibiteur (formule simplifiée ZnCr_2O_7) : $\text{ZnCr}_2\text{O}_7 \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, la vitesse de dissolution du pigment dépend de paramètres qui affectent le régime de dissolution à la surface du pigment :

- la surface de contact S_p qui va varier au cours de la dissolution,
- l'écart à l'équilibre à l'interface entre le solide et les ions en solutions.

La seule façon d'approcher la loi de dissolution est d'effectuer des bilans de matière pour différents écarts à l'équilibre (en changeant la concentration en ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en solution). C'est d'ailleurs ce qui se passe dans le contexte du relâchement en inhibiteurs dans la matrice polymère. La dissolution est donc un processus fortement non linéaire, ce qui rend impossible de définir une équation simple pour le bilan de matière.

Au bilan on peut cependant dire que la loi de dissolution sera de la forme :

$$Q_{\text{diss}} = k \log(t) \quad \text{Equation IV- 1}$$

(quantité d'espèces dissoutes)

Pour la peinture P99 étudiée dans ce travail on constate que, pour un pH acide, on atteint cette loi logarithmique (Figure IV- 6). Ce qui laisse penser qu'en milieu acide, c'est la dissolution du pigment qui contrôle le processus de relâchement indépendamment des phénomènes de transport dans le polymère que l'on met par contre en évidence pour des pH neutre ou basique. En effet, ceci se comprend bien puisque l'écart à l'équilibre qui intervient dans le processus de dissolution dépend de l'ensemble des ions présents en solution et donc du pH.

Les valeurs expérimentales sont retracées pour des lois donnant la quantité d'espèces relâchées en fonction de :

- $\sqrt{\text{temps}}$: le relâchement est contrôlé par un processus de diffusion,
- $\log(\text{temps})$: le relâchement est contrôlé par le processus de dissolution.

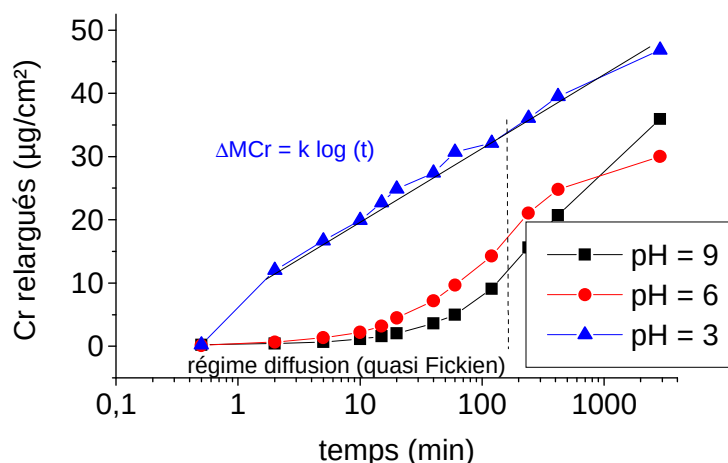


Figure IV- 6 : Représentation en échelle logarithmique de la Figure IV- 5 représentant l'évolution de la concentration en dichromates pour différents pH soit $Q_{\text{diss}} = k \log(t)$.

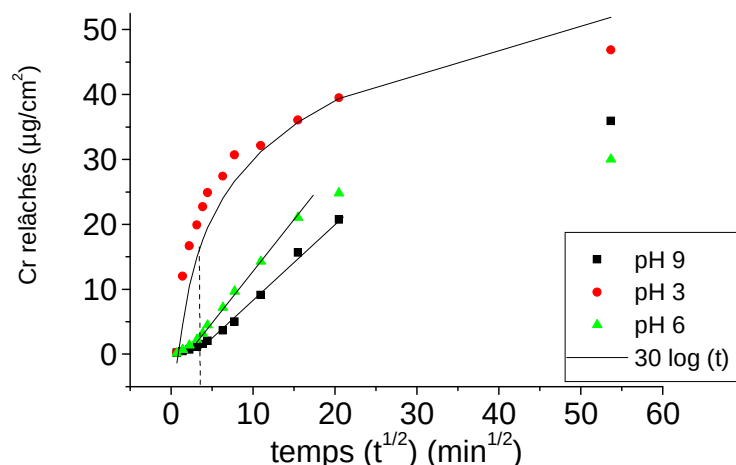


Figure IV- 7 : Evolution de la quantité d'espèces relâchées en fonction de $t^{1/2}$ soit $Q_{diss} = k(\sqrt{t})$.

On confirme que, pour le pH le plus acide, on a bien une loi logarithmique (Figure IV- 6 et Figure IV- 7) alors que, pour pH 6 et pH 9, au-delà de quelques minutes, on a une loi proportionnelle à $\sqrt{t}$ (Figure IV- 7). Pour des temps longs on retrouverait un régime stationnaire qui ne dépend pas trop du pH.

Par contre, il est difficile d'identifier un régime bien défini dans les premiers instants. On passe progressivement d'un régime contrôlé par la dissolution des pigments affleurants en peau (régime de dissolution donc logarithmique) qui dure environ 10 minutes, au régime de diffusion contrôlé par le transport de l'ensemble des espèces (prise en eau du polymère, transport des ions vers la surface du polymère...)

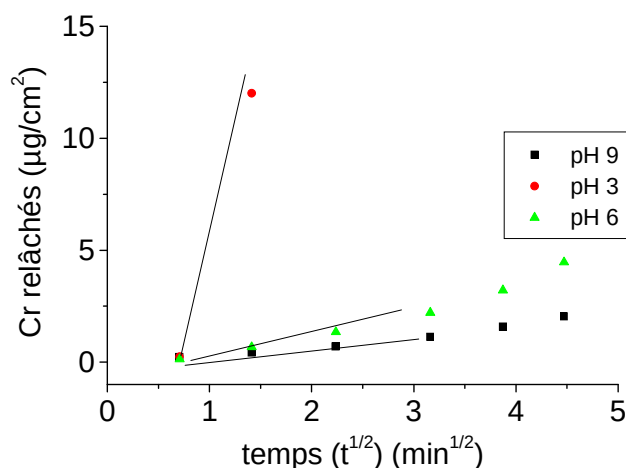


Figure IV- 8 : Evolution de la quantité d'espèces relâchées en fonction de $t^{1/2}$ pour les temps courts (25 premières minutes de la Figure IV- 7).

Pour résumer trois régimes ont été mis en évidence (Figure IV- 9) :

- Un premier (A), dont la durée est de quelques minutes (10 min), qui correspond à la dissolution des pigments affleurant la surface (loi log t) (Figure IV- 8).
- Un second (B) qui correspond au transport de l'eau dans le polymère (loi $t^{1/2}$). Dans ce cas le transport de matière dans le polymère (il faut noter ici que la réticulation de la matrice polymère jouera un rôle important) contrôlera pour partie la disponibilité des espèces inhibitrices. Le transport de matière dans le polymère est relativement

complexe et n'a pas été étudié en détail dans ce travail. On conçoit que la prise en eau du polymère, le transport des ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ dans les pores du polymère seront deux des phénomènes limitants les plus importants (sans négliger les effets d'adsorption, interaction molécules avec parois des pores par exemple, ...). On peut supposer que la dissolution des inhibiteurs insérés dans la matrice polymère sous forme de pigments ne sera pas une étape limitante (Figure IV- 7).

- Un dernier régime (C) contrôlé par un processus de dissolution des pigments dans la matrice polymère (régime logarithmique - Figure IV- 6).

Les résultats de l'analyse chimique en solution par ICP-AES permettent de définir une donnée brute qui est l'augmentation de la concentration en chrome en fonction du temps, mais pour caractériser le régime de relâchement en espèces inhibitrices il est plus intéressant de définir la valeur du flux de relâchement, comme le montre la Figure IV- 9b.

Pour simplifier, on combine les deux premiers régimes (A+B) pour déterminer un flux moyen F_1 correspondant à un régime 1 (régime A + régime B -Figure IV- 10a) et un flux F_2 correspondant à un régime 2 (régime C- Figure IV- 10a)

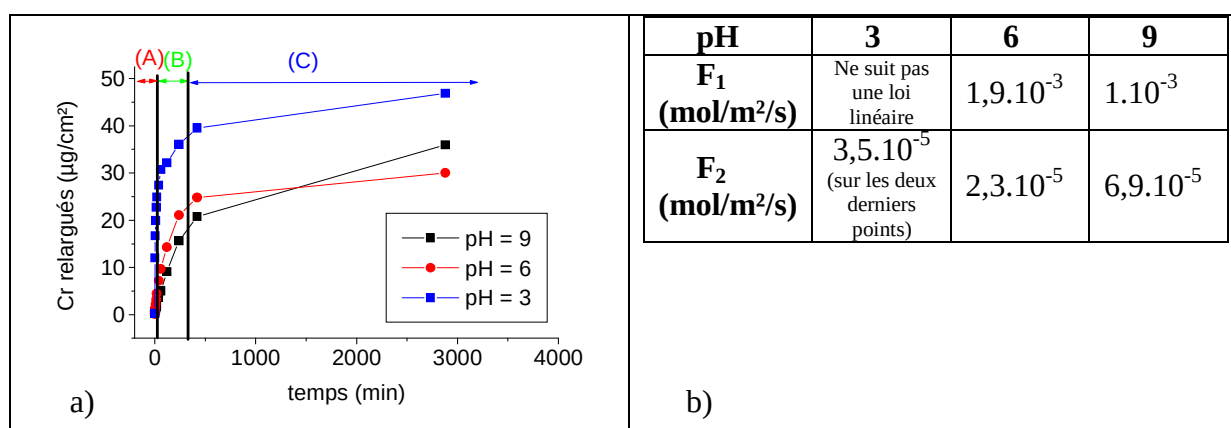


Figure IV- 9 : a) Evolution du relâchement des inhibiteurs en fonction du temps et b) détermination des flux moyens pour les trois pH pour chacune des deux étapes. Pour simplification, on ne tient pas compte de la nature des phénomènes (c'est-à-dire les étapes limitantes qui sont la diffusion dans le polymère et la dissolution des pigments).

On remarque que c'est seulement pour les conditions de dissolution dans le premier régime (dissolution directe des pigments affleurants) que le flux dépend du pH : ceci est en accord avec le mécanisme de dissolution d'un solide ionique.

Dans le reste du manuscrit, on se concentrera uniquement sur le pH proche des conditions d'immersion naturelle, pH = 6.

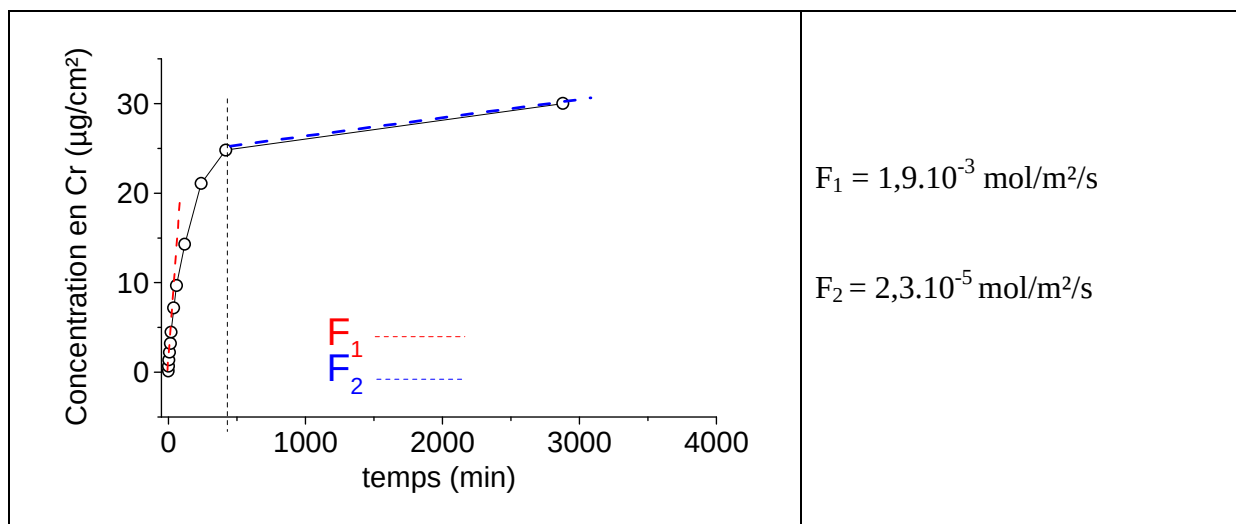


Figure IV- 10 : Evolution du relâchement des inhibiteurs (Cr total) en fonction du temps pour un pH proche des conditions d'immersion (pH = 6). Les flux moyens sont définis par la dérivée de la variation de la concentration en chrome en fonction du temps : aux premiers instants (F_1) et dans le régime stationnaire (F_2).

3. Analyse de la dissolution des pigments inhibiteurs et de leur transport dans le polymère servant de base à la peinture

Pour analyser le vieillissement d'une peinture, en particulier si celle-ci est exposée dans le sens travers court du film de peinture (de faible épaisseur 5-10µm), on peut imaginer que l'analyse par dosage des espèces relâchées peut être limitée par la sensibilité de la technique analytique (si ce n'est de concentrer suffisamment l'analyse en réduisant le volume de solution dans lequel la face de peinture serait immergée).

L'autre façon d'approcher le flux d'espèces relâchées est d'effectuer un bilan de ce qui a été consommé par analyse chimique de la peinture après immersion. Dans ce paragraphe, on montre qu'il est possible d'évaluer, par des observations MEB et par des mesures EDX de la composition du film de peinture, le gradient de concentration en pigments chromatés, dans le sens travers long du film de peinture, après des vieillissements de différentes durées.

Schématiquement on peut supposer qu'un film de peinture déposé sur une tôle métallique dont on n'exposerait que la tranche (on exclue tout contact de la face peinte avec l'environnement humide) verra théoriquement le profil de concentration en espèces inhibitrices évoluer comme le montre la Figure IV- 11.

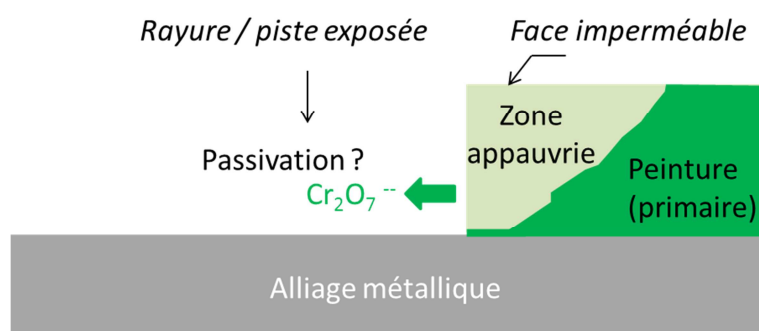


Figure IV- 11 : Schéma théorique illustrant le lessivage des espèces inhibitrices.

Pour définir l'étendue de la zone appauvrie en espèces inhibitrices, on a préparé des échantillons métalliques peints puis exposés sur leur tranche. De façon à pouvoir observer le film de peinture dans le sens travers long, ces échantillons sont enrobés, puis fraisés de manière à enlever le maximum de résine tout en protégeant les faces peintes. Ils sont ensuite

immergés dans NaCl 0,5 M pendant 1, 3 et 6 jours. On retire ensuite les échantillons et on polit délicatement les bords afin d'enlever la résine résiduelle et ainsi pouvoir observer la zone appauvrie en pigments chromatés par MEB par analyse chimique élémentaire par sonde EDX.

Comme le montre la Figure IV- 12, on a segmenté l'ensemble du film de peinture en zones de 100µm dans lesquelles on effectue une analyse chimique élémentaire globale.

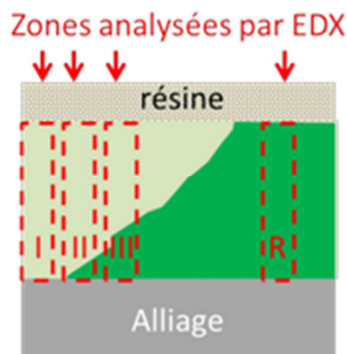


Figure IV- 12 : Définition des zones où l'analyse chimique est réalisée par sonde EDX. Zone (R) = référence.

A titre d'exemple, on montre Figure IV- 13 la morphologie des zones analysées pour une immersion de 1 jour dans NaCl 0,5M.

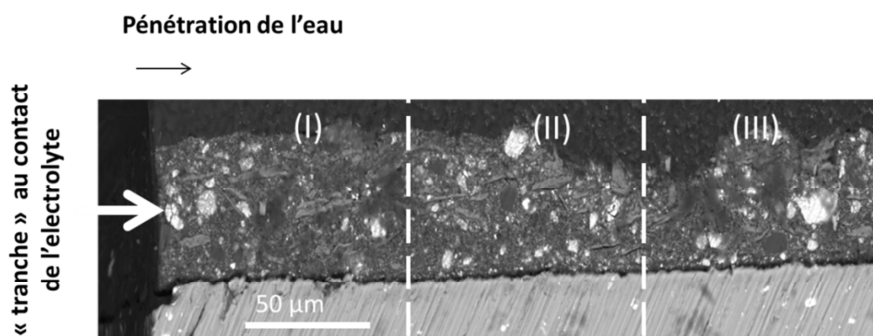


Figure IV- 13 : Observation par MEB du film de peinture film de peinture dans le sens travers long de l'échantillon 6-1-2-d-02/07/13 immergé 1 jour dans NaCl 0,5M

En suivant cette méthodologie, la concentration moyenne des différents éléments représentatif de la composition des pigments inhibiteurs (Zn, Cr, K, Si, Ti, Mg) peut être déterminée pour évaluer un profil de concentration pour le pigment dichromate de zinc. Cette approche de la zone appauvrie en pigments conduit à deux séries de résultats qui semblent a priori contradictoires selon que l'on pratique un échantillonnage du film de peinture dans le sens travers long :

- étendu en profondeur : échantillonnage de zones de 125µm sur une zone d'environ 1mm,
- restreint à l'extrême surface : échantillonnage par pas de 10µm sur une zone limitée à 100 µm.

Dans le premier cas, on trouverait une zone appauvrie qui progresse en profondeur en fonction du temps d'immersion (ce qui semble valider les analyses réalisées) sur une profondeur de plusieurs centaines de micromètres. Ces résultats seront présentés et discutés ci-après (Figure IV- 14 et Figure IV- 15).

Dans le second cas, les analyses limitées à 100µm, laissent apparaître un appauvrissement sur 40 µm pour une immersion de 6 jours en milieu chloruré (NaCl 0.5M).

a) Echantillonnage par pas de 125 μ m

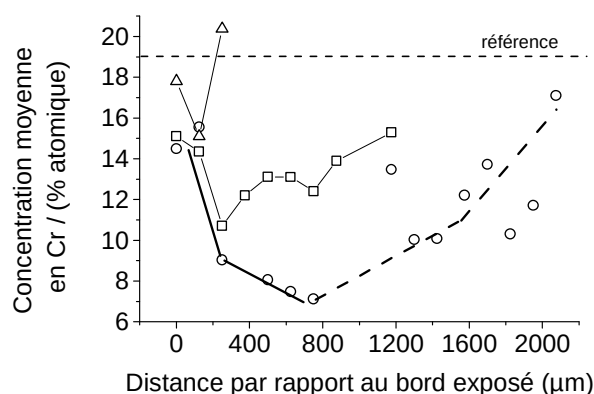


Figure IV- 14 : Evolution de la concentration (apparente) en chrome dans le film de peinture au cours du temps d'immersion dans NaCl 0,5M et selon la distance par rapport au bord exposé. (Δ) 1 jour d'immersion ; ($\square$) 3 jours d'immersion ; ($\circ$) 6 jours d'immersion (volume d'électrolyte 20mL).

La profondeur sur laquelle les chromates sont dissous après six jours d'immersion est le double de celle des trois jours et le triple pour un jour d'immersion. Ceci est probablement indicateur des modes de transport antagonistes de l'eau et des inhibiteurs dans la matrice polymère et de leur condition d'extraction (renouvellement ou non de l'électrolyte). Pour expliquer le profil du gradient au voisinage de la zone de contact avec l'électrolyte, on peut émettre l'hypothèse que la solution extérieure est très vite saturée en dichromates à cause du volume d'électrolyte (20mL) où est immergée l'extrémité de l'échantillon peint. On observerait ainsi un blocage des espèces transportées dans le polymère en face de sortie. Une autre explication peut être la saturation en espèces chromatéées de l'électrolyte qui pourraient rester piégées à la fin de l'essai et donc faire que l'analyse élémentaire en chrome donne une valeur apparente (mais ceci n'est pas très en accord avec les observations qui montrent qu'il subsiste un certain nombre de pigments non dissous).

De façon à affirmer ou infirmer cette hypothèse nous avons comparé les résultats obtenus pour un large volume ou un faible volume d'électrolyte. En comparant l'essai dans un volume important (500mL) qui doit a priori se saturer moins vite, on remarque qu'il n'y pas cette augmentation en chrome à l'extrémité ouverte de l'échantillon. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'il n'y a donc pas eu saturation en espèces chromatéées dans l'électrolyte.

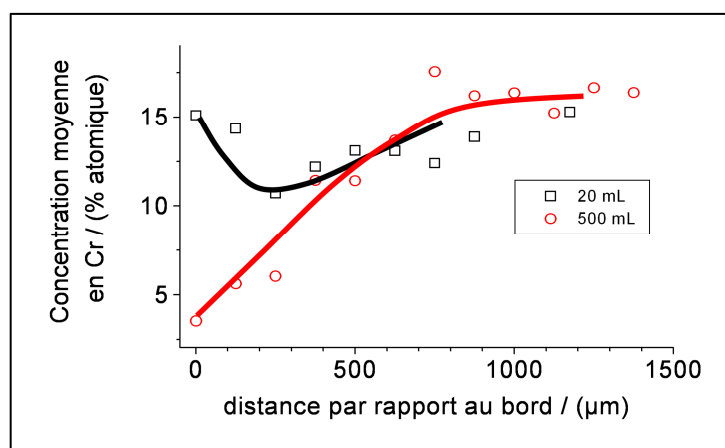


Figure IV- 15 : Evolution de la concentration (apparente) en chrome dans le film de peinture au cours du temps d'immersion dans NaCl 0,1M et selon la distance par rapport au bord exposé pour 3 jours d'immersion ($\square$)= Volume 20mL; ($\circ$) =Volume : 500mL.

b) Echantillonnage par pas de 10 μm

Pour vérifier ces résultats, la tranche d'une tôle 2024 peinte (P99+P33) a été immergée 6 jours dans 500 mL de NaCl 0,1M après enrobage. On observe ensuite le film de peinture dans le sens travers long, en polissant délicatement les bords afin d'enlever la résine résiduelle. On effectue ensuite par MEB-EDX des analyses élémentaires tous les 10 μm sur une zone de 100 μm (Figure IV- 16). Le profil de concentration en chrome présenté montre un fort appauvrissement en chrome (de l'ordre de 50% par rapport à la concentration nominale) qui atteint 40 μm en 6 jours.

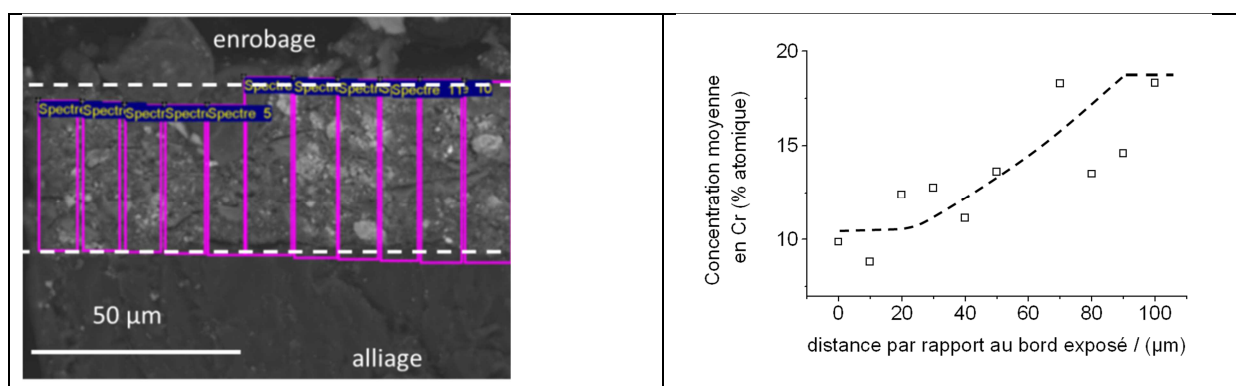


Figure IV- 16 : Zones analysées par MEB (11 zones d'environ 10 μm) et profil de concentration (% atomique) en chrome sur une zone de 100 μm .

On peut donc se demander à quoi correspondent les appauvrissements détectés sur des profondeurs plus importantes (Figure IV- 14). Les conditions d'immersion et de prélèvement ont probablement un rôle important : (i) si la section du film de peinture est immergée dans un très grand volume ou dans une cellule à écoulement on peut penser que la concentration en espèces inhibitrices sur la face de sortie sera maintenue nulle, (ii) ce qui ne sera probablement pas le cas si le volume d'électrolyte en contact avec cette face de sortie est réduit et non renouvelé (cas d'une rayure ou des essais réalisés dans le cadre de cette étude).

Cet appauvrissement en pigments inhibiteurs observé sur une distance assez importante est un résultat à la fois inattendu (si on se réfère aux quelques données les plus récentes dans la littérature) et on peut dire que les résultats observés pour des échantillonnages de 10 μm (Figure IV- 16) correspondraient mieux aux valeurs de la littérature (qui restent cependant peu nombreuses). Dans la littérature on a principalement deux séries de travaux :

- a) des analyses par spectrométrie PIXE [64], qui montrent un appauvrissement en chrome qui atteint 40 μm après exposition en chambre climatique pendant cinq jours,

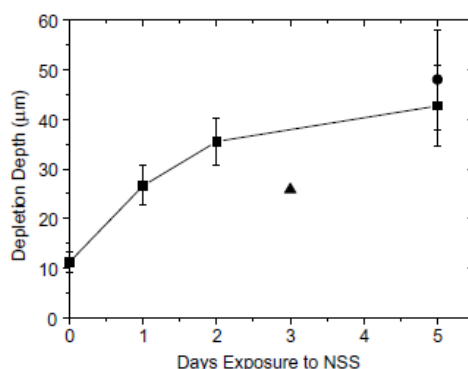


Figure IV- 17 : Evaluation par spectrométrie PIXE de l'appauvrissement en pigments inhibiteurs [64].

- b) un article récent [30], pour des peintures (cas d'une face exposée) où il a été montré que la profondeur affectée par le lessivage des pigments (SrCr_2O_7) était voisine de 20 μm pour une exposition à l'eau déionisée pendant 28 jours.

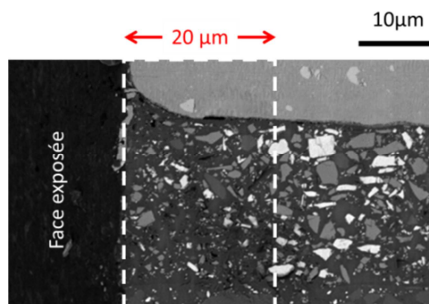


Figure IV- 18 : Morphologie d'un film de peinture inhibitrice (pigment SrCr_2O_7 en blanc) après immersion en milieu aqueux (eau) pendant 28 jours [30]

Au bilan, on voit que l'on peut dans la configuration de nos essais (pour le type de peinture étudiée – peinture référence P99), évaluer deux régimes de relâchement selon qu'on cherchera à caractériser et à modéliser :

- **une rayure unique** pour laquelle les pigments inhibiteurs seront apparents et que par conséquent le **flux d'ions dichromates relâchés** sera proche d'une valeur **F_1 évaluée à $1,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/m}^2/\text{s}$** ,
- Pour les essais réalisés sur des électrodes « modèles » au laboratoire ou pour les pistes d'un capteur sacrificiel type SENTINEL®, on devra prendre en compte un appauvrissement superficiel (estimé à quelques dizaines de microns) qui fera que le flux apparent d'espèces inhibitrices relâchées hors de la peinture, **F_2** , sera 100 fois plus faible que le flux F_1 .

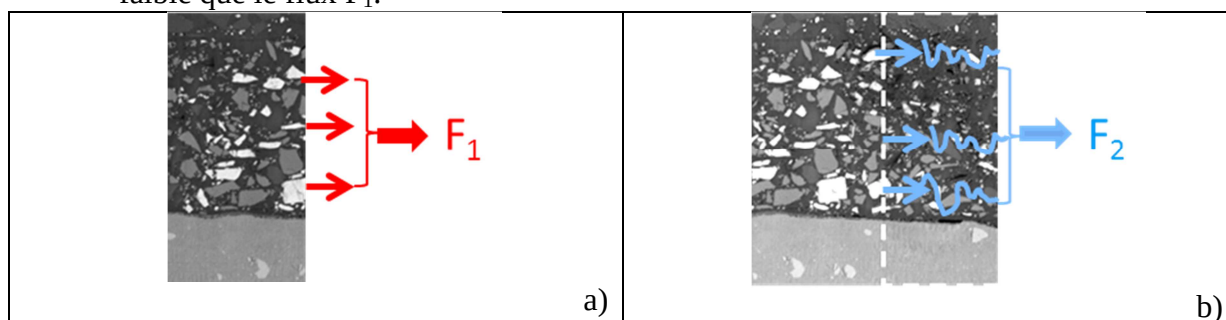


Figure IV- 19 : Résumé des résultats obtenus sur les flux de relâchement des inhibiteurs et leur lien avec l'évolution de la charge en pigments des films de peintures. a) la valeur F_1 caractérise un relâchement instantané non limité ; b) on voit dans ce cas l'importance de la connaissance des propriétés physico-chimiques de la peinture dans son volume : le flux F_2 est en effet contrôlé par un ensemble de processus internes au film de peinture.

La question de l'étendue de la zone appauvrie reste posée. En effet, il reste délicat de rejeter les estimations qui conduisent à des valeurs élevées d'autant plus que les essais de corrosion qui seront décrits dans la suite de ce chapitre, semblent démontrer que le vieillissement de la peinture exposée dans les mêmes conditions ne peut s'expliquer que par un appauvrissement en profondeur.

4. Effet de l'appauvrissement du réservoir en dichromates sur l'endommagement de l'alliage

On vient de montrer qu'il était impossible de bloquer le lessivage (la mise en solution de pigments solides) d'un film de peinture (ce qui justifie par ailleurs les développements de nouveaux revêtements intégrant une fonction cicatrisante comme nous l'avons mentionné

dans le chapitre I Figure I -30) et que par conséquent il existe un risque de perte d'efficacité de la peinture dès que l'appauvrissement du réservoir en chromates/dichromates empêchera la solution extérieure d'atteindre la concentration critique (définie au voisinage de 10^{-5}M). Plus la zone appauvrie en pigments (Figure IV- 20) va s'étendre, plus la corrosion (l'amorçage de la corrosion) l'emportera sur la passivation et cela d'autant plus que le contrôle par les effets du transport de matière en solution sera amplifié par la limitation du transport des espèces dans le polymère (Flux F_2). Il est évident que plus la distance **dp** sera importante, plus les effets retard associés au transport dans le polymère (δ_p) et au transport en phase liquide à l'extérieur de la rayure ou dans la cavité artificielle (δ_{conv}), le seront aussi.

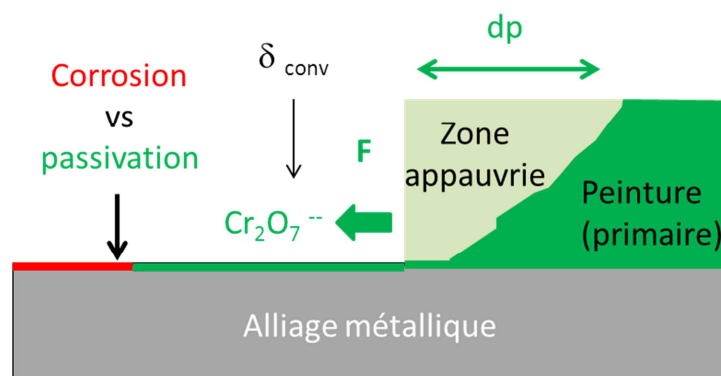


Figure IV- 20 : Description schématique de la synergie entre les effets de transport des inhibiteurs ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) en phase liquide (δ_{conv}) et au sein de la matrice polymère (δ_p).

La description de ces différents effets n'intéresse, comme nous l'avons déjà illustré au chapitre III pour l'effet de δ_{conv} , que les essais menés sur des électrodes modèles au laboratoire ou sur des cavités artificielles conçues pour disposer de capteurs sacrificiels (comme le capteur SENTINEL®). En effet on a montré au chapitre III que le fait d'exposer une tôle peinte sur sa tranche et cela pour des tôles de différentes épaisseurs, permettait de cerner la portée des inhibiteurs via la largeur de l'électrode exposée.

Pour suivre en temps réel et essayer d'approcher l'évolution de la compétition entre amorçage de la corrosion et passivation en fonction de l'appauvrissement du réservoir en dichromates, caractérisé par δ_p , nous avons combiné comme au chapitre III, l'observation des surfaces et la mesure in situ du pH de surface.

On rappelle brièvement que les endommagements peuvent être suivis par l'évolution du pH à la surface de la zone censée être protégée puisqu'en effet, tant qu'il y aura suffisamment de dichromates disponibles, le pH restera neutre et aucune attaque ne sera observée sur l'alliage. Dès qu'il n'y aura plus suffisamment de dichromates, soit pour un δ_p critique, le pH deviendra basique et des attaques s'amorceront (sous forme de « trenching »).

a) Méthodologie

Pour réaliser l'étude paramétrique sur l'appauvrissement du réservoir en dichromates, on a travaillé sur des électrodes métalliques identiques à celles utilisées au chapitre III (tôles peintes sur deux faces exposées sur leur tranche) et on a essayé de contrôler δ_p en définissant une gamme de préparation de l'échantillon en suivant un protocole incrémental.

Pour la géométrie choisie, c'est-à-dire celle d'une tranche, le relâchement des espèces inhibitrices ne peut se faire que par la section du film de peinture exposée et donc on comprend bien que les espèces inhibitrices disponibles vont être localisées de plus en plus profondément. Comme le montre la Figure IV- 21, entre chaque essai on choisit d'éliminer une certaine épaisseur de l'électrode suivant le plan normal à la section exposée. Pour un

même échantillon, selon que l'on va éliminer plus ou moins de métal par polissage, on supprimera totalement ou partiellement la couche de peinture appauvrie en espèces inhibitrices résultant de son immersion préalable.

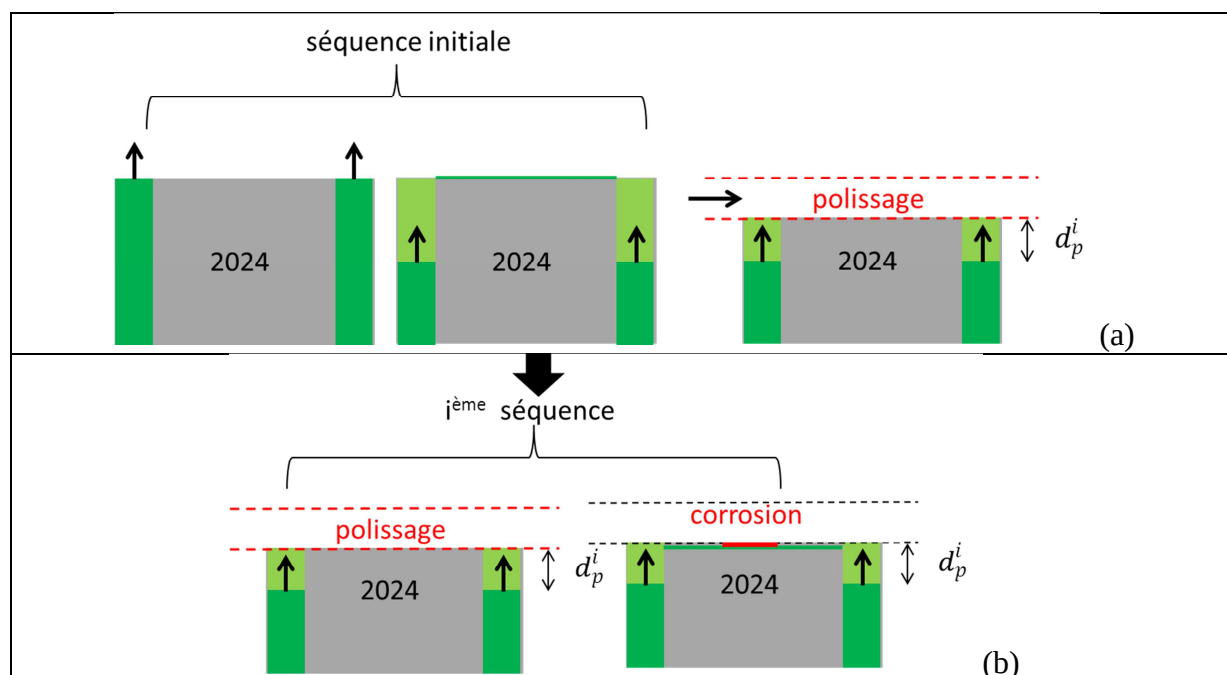


Figure IV- 21 : Méthodologie suivie pour atteindre la profondeur critique de l'appauvrissement en pigments inhibiteurs conduisant à l'amorçage de la corrosion sur la surface d'alliage 2024 exposée.

- (a) séquence initiale : la réserve est suffisamment active pour protéger toute la surface de l'alliage exposée
- (b) $i^{\text{ème}}$ séquence d'immersion après i polissages successifs qui conduisent à la mise en défaut du primaire d'anticorrosion par appauvrissement de la réserve en peinture.

Le schéma à la Figure IV- 21a, traduit le fait que les pigments à base de chromates peuvent être facilement solubilisés et ainsi créer, par réduction, un film d'oxyde protecteur à la surface de l'échantillon. Cependant lorsque l'on polit légèrement cet échantillon, on enlève cette fine couche de protection. Lorsque l'échantillon sera à nouveau immergé, il n'y aura plus de pigments à la surface de peinture (facilement solubles et susceptible d'être transportés en solution) comme dans le cas de la séquence initiale. On va atteindre alors une situation critique où le réservoir en dichromates sera suffisamment éloigné pour qu'il y ait un **effet retard en solution** qui empêche d'atteindre localement (au plus loin de la source de dichromates) la concentration en dichromates suffisante pour passiver l'électrode. Cet effet retard, est physiquement lié au fait que le transport des pigments inhibiteurs restants (ainsi que leur dissolution) sera limité, en particulier, par la vitesse à laquelle l'électrolyte pénètre dans le polymère. C'est ce que nous avons quantifié par la valeur du **flux F_2** .

Pour étudier le phénomène limitant, que représente l'épuisement de la réserve en chromates, nous avons appliqué cette méthodologie à des électrodes modèles représentées par trois tranches de largeurs différentes (4, 2 et 1mm).

Chaque échantillon est poli à l'aide de disques abrasifs SiC P800, P1200, P2500 et fini au grade 3 μm (pâte diamantée). La première immersion de 7h dans NaCl 0,5M peut alors être réalisée et on répète ensuite cette séquence d'immersion de 7h après abrasion au préalable (polissage au grade 3 μm) d'une couche variant entre 230 et 30 μm . La profondeur abrasée est déterminée par différence à l'aide d'un pied à coulisse.

La surface métallique qui est remise en contact avec l'électrolyte à chaque séquence d'immersion est de composition et d'état de surface identique ; le seul paramètre qui change est l'état d'appauvrissement de la réserve en pigments inhibiteurs.

En d'autres termes entre deux cycles d'immersions successifs on ne régénère que la surface de l'alliage mais par contre **on cumule l'appauvrissement en dichromates** dans la peinture.

Comme on peut le voir Tableau IV- 1, l'épaisseur d'abrasion a été mal maîtrisée pour les premières séquences. Cependant au vu des résultats obtenus par MEB (paragraphe 3), on peut penser que l'on a un état de surface similaire dans ce domaine d'épaisseur abrasée (230-30 μm).

Les résultats de l'étude paramétrique réalisée en cumulant les étapes de vieillissement de la peinture (immersion 7h) pour les différentes électrodes permettent de définir les temps critiques qui conduisent à la corrosion des électrodes. Les valeurs rassemblées au Tableau IV- 1 démontrent qu'il existe bien une **compétition** entre l'**activité** des phases intermétalliques grossières (phases au cuivre) qui peuvent ou non subir, aux temps courts, suivant l'immersion en milieu aqueux, une dissolution sélective intense et la **disponibilité** en espèces inhibitrices (dichromates). On vérifie bien que la taille de l'électrode est donc un paramètre déterminant complémentaire qui se combine à l'effet de vieillissement de la peinture.

Tableau IV- 1 : Résultats des essais conduits selon le protocole décrit précédemment. L'évaluation de la présence de la corrosion s'effectue d'une part par des observations au microscope optique mais également par la mesure au centre de l'électrode de la variation en fonction du temps du pH : (+) : pas de corrosion observée ; (-) corrosion observée ; (x) mesures non réalisées car estimées équivalentes . Chaque étape d'immersion (Δt_i) prise individuellement dure 7h

Largueur de l'électrode Durée d'immersion (durée cumulée)	P1 (4mm)	Profondeur abrasée	P2 (2mm)	Profondeur abrasée	P3 (1mm)	Profondeur abrasée
Δt_1 (7h d'immersion)	+		+		+	
Δt_2 (14h d'immersion)	-	230 μm	+	80 μm	+	50 μm
Δt_3 (21h d'immersion)	-	30 μm	+	60 μm	+	170 μm
Δt_4 (35h d'immersion)			+	30 μm	+	x
Δt_5 (42h d'immersion)			+	30 μm	+	x
Δt_5 (49h d'immersion)			-	30 μm	+	x
Δt_6 (56h d'immersion)					+	x
Δt_7 (63h d'immersion)					+	x
Δt_8 (70h d'immersion)					+	x
Δt_9 (77h d'immersion)					-	x

Pour compléter les observations morphologiques, des mesures de pH sont réalisées au centre de chacune des électrodes car c'est en effet au centre de l'électrode (comme cela a bien été démontré) que la corrosion peut le plus probablement se mettre en place si la concentration en chromates est inférieure au seuil critique.

A titre d'exemple, on illustrera la réponse de l'électrode de 4 mm de large (la plus sensible) et celle de l'électrode de 2mm de large.

4.1 Electrode de 4 mm (Ech 6-4-2-d)

Des mesures de pH ont été réalisées sur l'échantillon 6-4-2-d (P99+P33-4mm-2 faces traitées-Dassault) en milieu NaCl 0,5M.

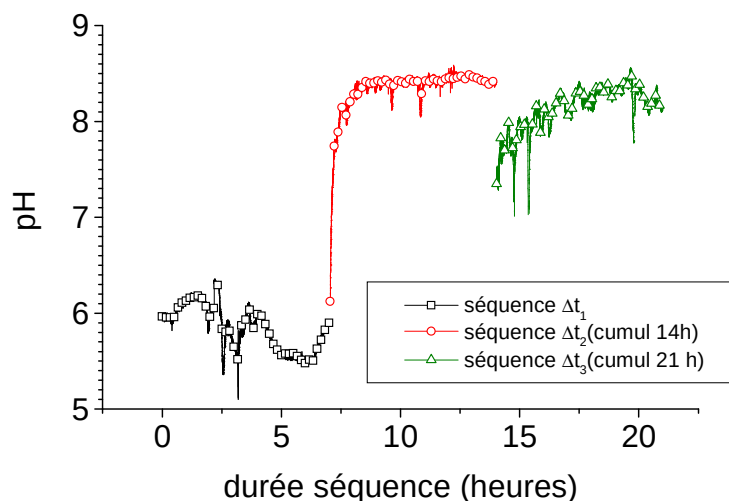


Figure IV- 22: Evolution du pH (mesuré au centre de l'électrode) au cours du temps sur un échantillon ayant les deux faces peintes (Ech # 6-4-2-d) pour trois séquences successives de polissage et d'immersion (distance sonde-surface = 150 μ m).

La première courbe ($\square$) représente l'évolution du pH au centre (zone attaquée préférentiellement au vu des différents essais) de l'échantillon pour la première séquence d'immersion (avant cette séquence la surface n'a jamais été en contact avec un milieu agressif). Au cours des premières 7h d'immersion (Δt_1), le pH reste relativement constant et proche du pH initial. On peut donc en conclure que la concentration en dichromates est suffisante et rapidement atteinte pour qu'il se forme un film de protection à la surface de l'échantillon, ce qui permet d'inhiber la corrosion. En effet, il n'y a aucune attaque à la surface de l'échantillon (Figure IV- 23) preuve qu'il y a suffisamment de dichromates disponibles à la surface de l'échantillon pour protéger l'ensemble de la surface exposée de 4 mm de largeur.

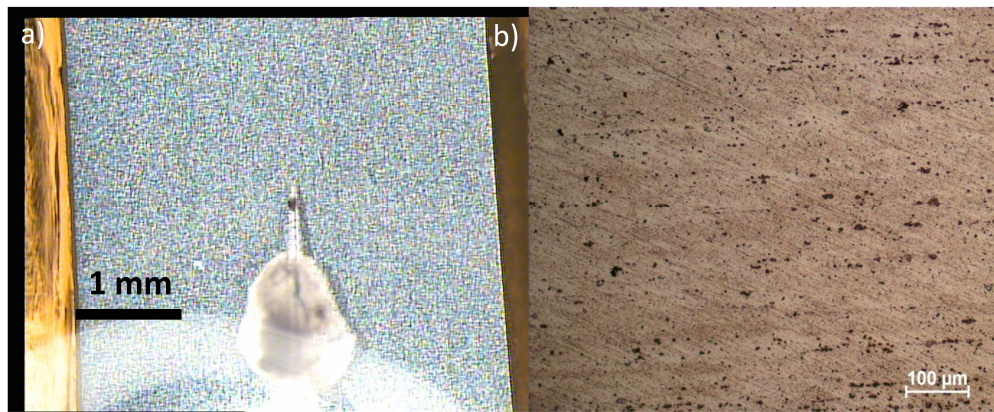


Figure IV- 23 : Observation (a) globale de la surface de l'échantillon à l'issue de la séquence Δt_1 ; (b) au microscope optique du centre de l'échantillon 6-4-2-d.

Par contre pour les immersions suivantes, (Δt_2) et (Δt_3), correspondant respectivement à des durées d'immersion cumulées de 14h et 21h on constate que le pH devient très rapidement basique à la surface de l'échantillon (○) lors de la séquence (Δt_2) et on observe des attaques au centre de l'échantillon (Figure IV- 24).

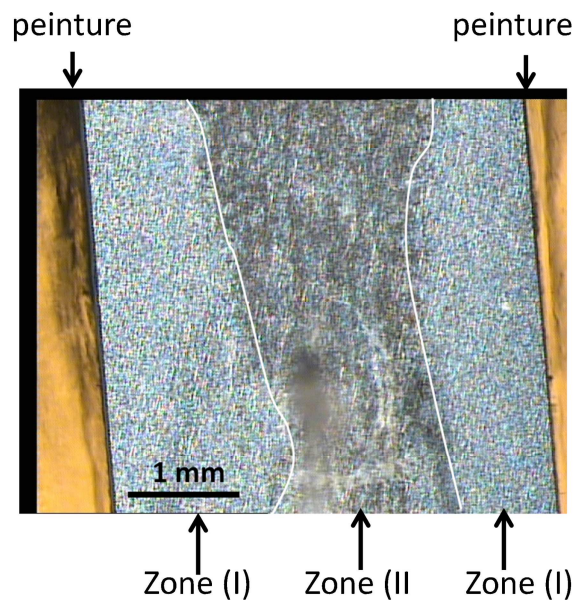


Figure IV- 24 : Observation globale de la surface de l'échantillon 6-4-2-d à l'issue de la séquence Δt_2 (immersion cumulée de 14h).

Les bords de l'échantillon sont toujours protégés comme on peut le voir Figure IV- 25b.

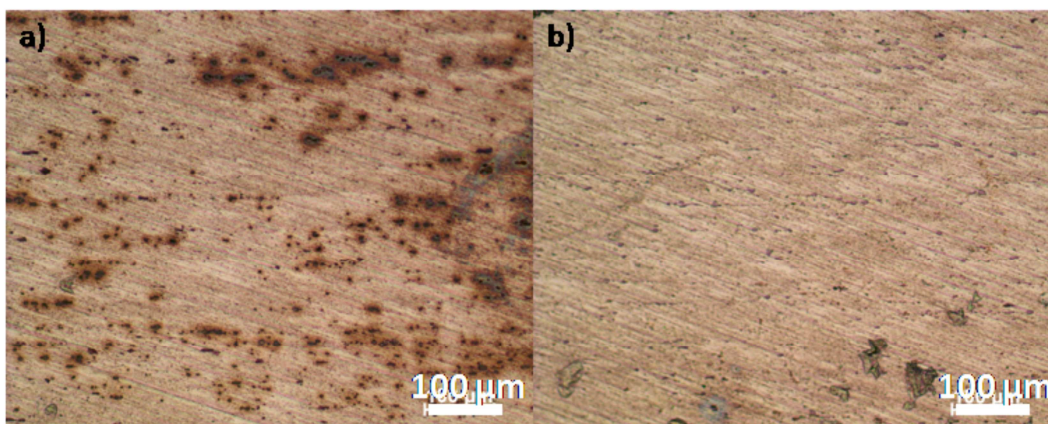


Figure IV- 25 : Observation au microscope optique de l'échantillon 6-4-2-d à l'issue de la séquence (Δt_2) (immersion cumulée de 14h)- a) centre, b) bord.

Après un léger polissage ($30\mu\text{m}$) de la surface afin de supprimer les attaques en surface, l'échantillon est à nouveau immergé et le pH mesuré (Δ) pendant la 3^{ème} immersion correspondant à la séquence (Δt_3) mesuré au centre de l'échantillon devient basique et des attaques s'amorcent au centre de l'échantillon (Figure IV- 26).

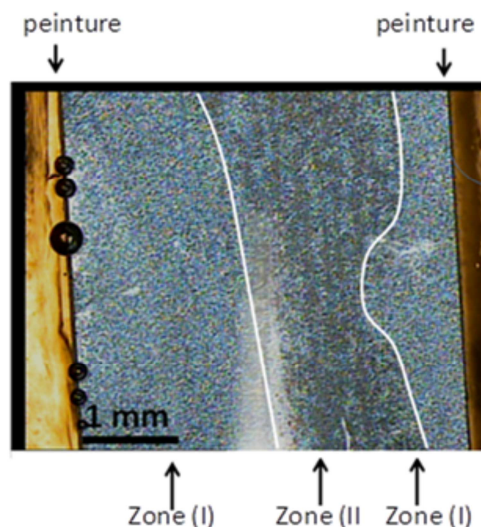


Figure IV- 26 : Observation globale de la surface de l'échantillon 6-4-2-d à l'issue de la séquence (Δt_3) (immersion cumulée de 21h).

La partie attaquée au centre de l'électrode correspond à une bande étroite (largeur 1mm environ) mais qui présente des frontières non rectilignes (parallèle aux faces de l'électrode) ; ce qui laisse penser que le front de diffusion des dichromates est affecté par des phénomènes d'agitation de la solution (comme le montre les contours en pointillés blanc Figure IV- 24 et la Figure IV- 26).

Cependant pour les deux séquences qui conduisent à une dégradation, on ne peut pas dire que la surface concernée par l'attaque (au centre de l'électrode) augmente lors de chaque immersion successive. On note que pendant la séquence (Δt_3) quelques attaques sont observées au voisinage des bords eux-mêmes ce qui tend à prouver que l'appauvrissement de la peinture est assez marqué.

4.2 Electrode de 2 mm (Ech 6-2-2-d)

Des mesures de pH sur l'échantillon 6-2-2-d (P99+P33- 2mm- 2faces traitées-Dassault) sont effectuées dans les mêmes conditions que pour l'électrode de 4 mm. Ces essais successifs

ont été réalisés pour vérifier que les hypothèses faites précédemment étaient exactes, et on s'attendait par analogie que l'électrode de 2 mm soit passivée pour les séquences (Δt_2), voire (Δt_3) (Tableau IV- 1).

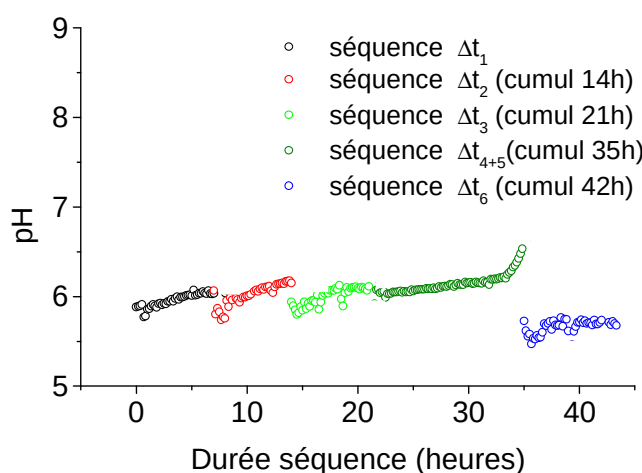


Figure IV- 27 : Evolution du pH au cours du temps sur l'échantillon 6-2-2-d (2 tranche peintes).

La première courbe ($\square$) représente l'évolution du pH pour la séquence initiale d'immersion (Δt_1) d'une durée de 7h. Le pH reste constant au cours du temps et proche de sa valeur de départ. Lors de la seconde séquence (Δt_2), comme le montre la variation du pH on constate que de manière identique la concentration en dichromates relâchés au cours du temps est suffisante pour protéger à nouveau la surface de l'échantillon puisque le pH reste constant et proche de sa valeur initiale (Figure IV- 27).

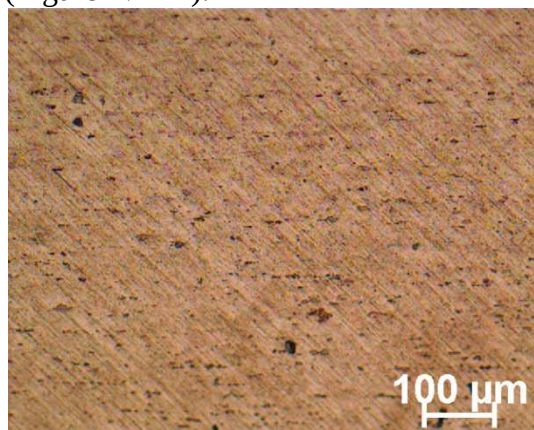


Figure IV- 28 : Observation au microscope optique du centre de l'échantillon 6-2-2-d à l'issue de la séquence (Δt_2).

Au cours des dernières séquences correspondant à un cumul d'immersion de 21h, 35h et 42h, le pH reste constant et neutre au cours de chaque immersion. Afin de déterminer le temps critique au-delà duquel la concentration en dichromates n'est plus suffisante, des immersions successives sont réalisées sans mesurer le pH mais la surface est observée entre chaque immersion par microscopie optique. Il faudra attendre 49h d'immersion cumulée, pour observer l'amorçage d'attaques à la surface de l'alliage 2024.

5. Bilan

Sur la base de l'étude paramétrique menée sur des tôles de différentes épaisseurs, les observations réalisées après des séquences successives d'immersion combinées à une remise au même état de la surface métallique exposée (tranche), ont confirmé qu'il pouvait exister un état critique d'appauvrissement en pigments inhibiteurs du primaire d'anticorrosion qui fait qu'on peut ne pas atteindre le seuil critique en espèces inhibitrices en solution nécessaire pour protéger la totalité de l'échantillon.

On a pu mettre en évidence la **synergie** entre, le **transport des inhibiteurs** ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) au sein de la **matrice polymère** qui conduisent à la mise en défaut de la passivation que l'on a pu associer au lessivage des pigments dans le film de peinture (en profondeur) et la **dimension de la surface exposée** qui matérialise le retard que provoque le **transport** des espèces en **solution**.

Ce seuil critique d'appauvrissement ne peut donc être défini intrinsèquement mais, la valeur du flux F_2 défini dans ce chapitre, permet de le relier aux **propriétés** physico-chimiques de la **peinture**, qui elles peuvent être définies par le **cahier des charges** demandé au fournisseur de peinture.

Le couplage entre les différents phénomènes qui contribuent à cette synergie sera discuté dans le dernier chapitre où l'on montrera que la compétition entre amorçage de la corrosion et passivation dépend :

- (i) du gradient de concentration dans le film de peinture après vieillissement et de la constante de temps du processus complet de pénétration de l'électrolyte, de mise en solution des ions dichromates et leur transport à l'intérieur du polymère vers la face de la peinture exposée à l'électrolyte: c'est ce que nous avons mis en évidence dans ce chapitre,
- (ii) des processus de transport de matière dans l'électrolyte au contact de l'électrode que l'on a plus particulièrement étudié au chapitre III,
- (iii) de la vitesse de sensibilisation des phases intermétalliques (cela dépend de la microstructure de l'alliage considéré) dont nous verrons l'importance au chapitre V.

CHAPITRE V

Discussion

CHAPITRE V : Discussion

1. Introduction

Dans cette partie, on se propose de faire un bilan sur la caractérisation des phases limitantes qui peuvent, seules ou couplées, contrôler la réponse d'un alliage métallique protégé par un primaire d'anticorrosion lors d'un endommagement superficiel.

En effectuant des analyses chimiques ou électrochimiques sur des systèmes modèles, en modifiant la géométrie de l'endommagement ou en isolant l'un des composants, comme le film de peinture en lui-même, on a pu identifier 3 phases limitantes majeures:

- phase limitante #1 : transport de matière et réaction dans le polymère,
- phase limitante #2 : transport de matière en solution,
- phase limitante #3 : l'amorçage de la corrosion,

qui vont contrôler la compétition entre amorçage de la corrosion sur la zone métallique endommagée et sa passivation par les espèces inhibitrices relâchées par le primaire anticorrosion.

Dans un premier temps on a pu, grâce à des études paramétriques, définir une approche phénoménologique qui a permis de définir des paramètres qui expriment qu'il existe :

- des régimes critiques (flux F_1 et F_2) (Etape limitante #1),
- une plage de concentrations critique en espèces inhibitrices qui conduit à la passivation (Etape limitante #2),
- des géométries critiques qui imposent des délais dans le transport des espèces (Etape limitante #2).

On conçoit bien que ce sera le couplage de l'ensemble de ces paramètres avec le paramètre qui caractérise l'amorçage de la corrosion qui fixera le régime de fonctionnement dans la rayure réelle ou pour tout autre système (cellule d'essai, capteur) censé représenter cette rayure.

Dans une première partie, pour le cas de l'alliage massif, on discutera de la nature de ces paramètres et on montrera comment leur couplage à une analyse de l'amorçage de la corrosion, proposée dans la littérature sur une base métallurgique, permet de valider la description schématique de la compétition corrosion-passivation que nous avons esquissée Figure III- 18. Mais en fait, les difficultés expérimentales inhérentes aux systèmes étudiés (rayure ou cavité de faible dimension, difficulté d'accès,...) et que nous redéfinirons rapidement dans cette partie, font qu'il est difficile de disposer de lois cinétiques qui permettraient d'exprimer en temps réel la concentration en espèces inhibitrices réellement disponibles en tout point de la surface de l'alliage mis à nu.

On peut penser qu'une approche qui viserait à simuler les gradients de concentrations en fonction du temps dans toute forme de cellule représenterait donc la meilleure façon de disposer de l'information à croiser avec la cinétique d'amorçage de la corrosion.

C'est ce que nous avons cherché à faire de manière indirecte en proposant une modélisation, principalement des processus de transport de matière, de façon à exprimer des temps critiques pour montrer que cette compétition existe bien. Les objectifs de cette seconde partie seront :

- de valider les aspects cinétiques; compétition corrosion-passivation,
- de comparer plusieurs géométries :
 - cellules de laboratoire : 2 cellules faces parallèles et cellule d'immersion pour essai sur tranche,
 - cellule de type cavité artificielle comme celle qu'on peut rencontrer sur le capteur SENTINEL®.

Enfin, dans une troisième partie, on s'intéressera à la projection de ces analyses au cas des électrodes constituées par des dépôts de solution solide (solution solide Al 4%atCu), pour

lesquelles il est plus délicat de s'appuyer sur le rôle de la microstructure métallurgique. Ces pistes métalliques qui constituent les électrodes sensibles d'un capteur, comme le capteur SENTINEL®, vont subir des cycles d'exposition complexes et on montrera que, pour celles-ci, le vieillissement de surfaces passivées et pouvant être réexposées, représente une quatrième phase limitante.

2. Discussion sur l'approche phénoménologique et paramétrique

Dans l'approche expérimentale dont nous avons présenté les résultats au chapitre III, notre analyse s'est attachée à définir quels sont les **processus ou phénomènes qui font que l'on va structurer dans l'espace la réponse de la peinture** : c'est-à-dire la passivation. On rappelle ici qu'on s'est servi de l'amorçage de la corrosion autour des phases intermétalliques grossières comme paramètre permettant de mesurer indirectement l'efficacité du primaire anticorrosion (Figure V- 1a).

Comme le montre la Figure V- 1b, les données bibliographiques confirment que les phases S en particulier (mais également les phases Θ) sont très sensibles et s'activent très rapidement si elles ne peuvent pas se passiver. Sur la base des données tirées de l'article cité en référence [26] (voir Figure I-13), on définit un temps critique t_{IM} égal à 5min au-delà duquel la corrosion par « trenching » peut se mettre en place.

On a montré que les processus de transport en solution fixaient une distance caractéristique δ_{conv} et que le vieillissement de la peinture pouvait se traduire par la mesure d'un flux apparent de relâchement des inhibiteurs, **F**. L'effet « retard » à la passivation a pu être mis en évidence en modifiant la profondeur affectée par le lessivage de la peinture, notée **dp**.

En termes d'endommagement, on voit donc, comme l'illustre la Figure V- 1a, que l'interaction ou le couplage de ces paramètres, permet de comprendre l'existence d'une distance critique, **dm**, qui représentera la distance à partir de laquelle la concentration en inhibiteur (à la surface) sera inférieure à la concentration critique conduisant à la passivation (C_{pass}). Cette distance **dm** correspond donc, à la portée du couplage chimique résultant de la synergie entre les effets de transport (δ_{conv}) et les effets de vieillissement de la peinture caractérisés par le flux de relâchement en inhibiteur (on a choisi, dans la suite, de retenir deux valeurs caractéristiques pour ce flux apparent : F_1 et F_2) en **compétition** avec la cinétique d'amorçage de la corrosion (t_{IM}).

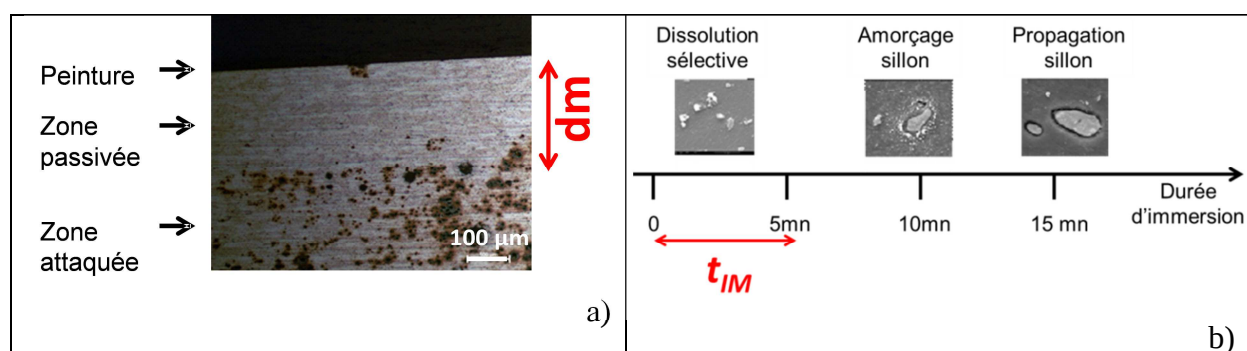


Figure V- 1 : a) A partir des essais réalisés sur une tôle peinte (une face dans ce cas) exposée sur sa tranche on peut localiser l'activation des phases intermétalliques grossières au-delà d'une distance critique (définie comme **dm**). b) : l'explication phénoménologique qu'on peut en donner est que la concentration en espèces inhibitrices à la surface métallique n'a pas pu atteindre C_{pass} au-delà de dm dans un temps inférieur au temps critique ($t_{IM} < 5min$) –d'après ref[26].

Ceci montre que, pour un type de primaire, l'effet « retard » pour atteindre le seuil en concentration pour passiver une électrode métallique, C_{pass} , qu'il s'agisse d'un alliage massif

ou d'un dépôt chimique d'une solution solide sans microstructure réactive, sera, selon la géométrie des systèmes :

- **affecté par le transport des ions inhibiteurs** en phase liquide si on est dans le régime de relâchement F_1 . Pour le démontrer on a joué sur la maîtrise des effets de diffusion convective en comparant des essais en milieu fermé (lame de verre) et des essais en milieu ouvert,
- **aggravé par le contrôle du transport de matière dans le polymère** si on est dans le régime de relâchement F_2 .

Dans la partie qui suit, on a essayé de quantifier avec des hypothèses simples cette analyse en termes de gradient de concentration au lieu de l'évaluer en termes géométriques. De façon à définir l'évolution en fonction du temps du profil de concentration en inhibiteur en solution (C_i) en solution à l'aplomb du film de peinture (Figure V- 2), on a représenté le cas de la tôle peinte exposée sur sa tranche.

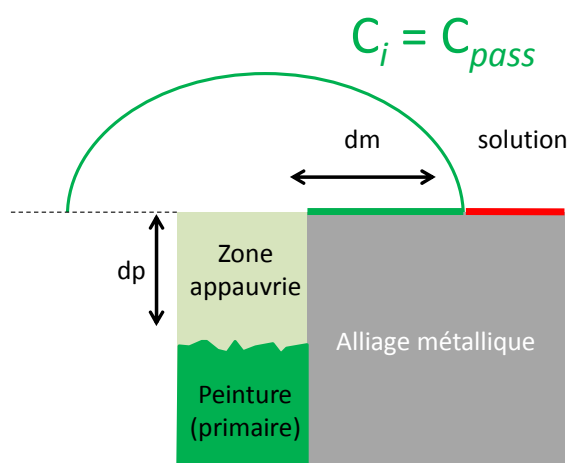


Figure V- 2 : Représentation analogue à celle présentée Figure IV- 20 pour une cellule d'essai sur la tranche d'une tôle peinte. A un temps donné, la concentration en inhibiteurs C_i est supérieure à C_{pass} en tout point de la surface de l'alliage en deçà de dm . Au-delà la surface peut se corroder. C_{pass} est défini par une plage de concentration comprise entre 10^{-5} et 10^{-4} M (Figure III- 59).

Si on a pu suivre in situ cette compétition en mesurant le pH de surface, celui-ci étant directement lié à l'attaque électrochimique ou chimique à la périphérie des phases, et donc localiser les zones concernées par la passivation, on voit cependant que l'on ne peut pas directement **suivre in situ** la compétition entre corrosion et passivation puisque les mesures de pH ne peuvent être faites que ponctuellement de façon à éviter toute agitation de la solution.

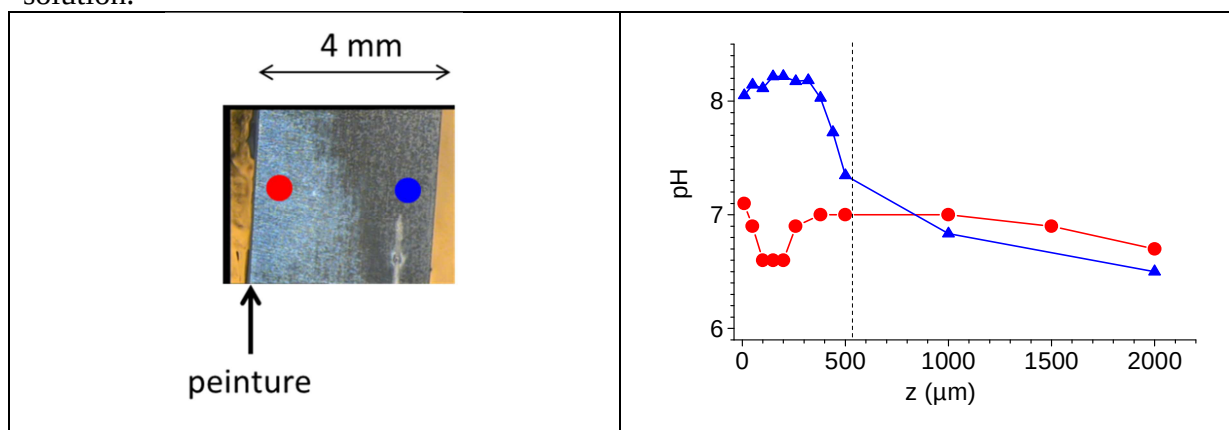


Figure V- 3 : Mesure de pH à l'aplomb des différentes zones apparaissant en surface de l'alliage 2024 revêtu d'un primaire d'anticorrosion sur une face, exposé en milieu NaCl 0.1M (mesure après quelques minutes d'immersion).

C'est pourquoi dans la seconde partie de cette discussion, nous montrerons comment nous avons pu valider l'analyse proposée Figure V- 1 par une simulation des processus de transport de matière.

En préambule aux simulations qui suivent, on peut indépendamment de cet aspect cinétique, faire un bilan des paramètres majeurs que nous avons pu mesurer pour établir la capacité protectrice du primaire d'anticorrosion. On a pu caractériser deux régimes pour le flux de relâchement en inhibiteurs par deux valeurs de flux apparent (pour la peinture considérée P99) :

- $F_1 = 1,9.10^{-3} \text{ mol/m}^2/\text{s}$
- $F_2 = 2,3.10^{-5} \text{ mol/m}^2/\text{s}$

Le régime caractérisé par le flux le plus élevé (F_1) correspond à la réponse d'une surface (métal et peinture) fraîchement exposée et donc on peut supposer que ce régime de relâchement ne constitue pas une étape limitante pour la compétition entre corrosion et passivation.

Par contre le second régime (F_2) a pu être assimilé au lessivage de la peinture qui va induire un effet retard associé au transport de matière dans le polymère et donc contribuer à augmenter les risques de corrosion à des distances (dm) de plus en plus faible.

On a cependant évoqué au chapitre IV (paragraphe 2.1), la possibilité d'existence d'une anisotropie du relâchement selon que l'on sollicite une face plane ou une section d'un film mince de peinture chargées en pigments inhibiteurs. Ceci pourrait représenter un facteur aggravant et diminuer le flux F_2 . Peu d'auteurs ont, à notre connaissance, discuté le rôle de l'anisotropie dans un processus de relâchement d'espèces inhibitrices. En revanche, en ce qui concerne le transport des espèces dans le polymère (cas d'une peinture vieillie), il existe des études faisant état d'une anisotropie du chargement en eau du polymère qui risque donc de conditionner le ralentissement du relâchement observé dans le second régime par exemple. A notre connaissance, seules des études ont été réalisées sur l'effet d'orientation du film de peinture sur le chargement en eau d'une peinture, comme par exemple, dans le projet « SERDP Project WP-1620 (Scientific Understanding of Non-Chromated Corrosion Inhibitors Function) », qui montrent qu'il y a un effet d'anisotropie en comparant les coefficients de diffusion mesurés lorsque l'on expose une face plane ou la section droite du film de peinture [87]. L'objectif principal de ce projet était d'aider au développement de revêtements anti-corrosion aussi performants que ceux contenant des chromates.

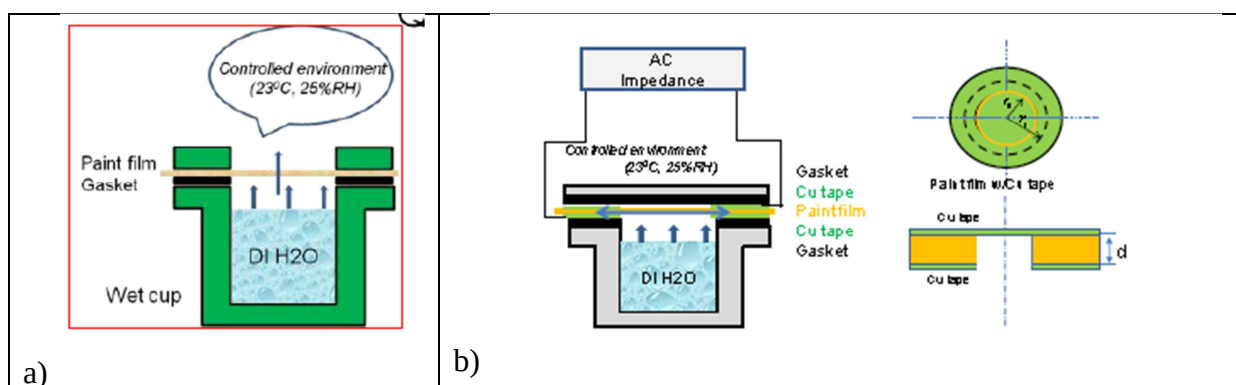


Figure V- 4 : Exemples d'expériences menées pour évaluer l'anisotropie du chargement en eau d'une matrice polymère. a) « Through plane transport of water » (dans cette orientation le coefficient de diffusion de l'eau est estimé à $D \approx 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ [88]) ; b) « In plane transport of water » (dans cette orientation le coefficient de diffusion de l'eau est estimé à $D = 5,0.10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$).

Afin de déterminer les coefficients de diffusion de l'eau dans le film de peinture deux techniques ont été utilisées pour caractériser les deux orientations. Dans l'orientation

« through plane », la méthode de mesure de perméabilité a été utilisée en considérant que le transport de l'eau à travers un film de peinture suit la loi de Fick et que le coefficient de diffusion D est constant.

Dans le cas de l'orientation « in plane », c'est la capacité électrique du film de peinture qui va permettre de déterminer le coefficient de diffusion. En effet, la capacité du film de peinture va changer lors du chargement en eau du polymère. Cette variation de capacité électrique est due à une grande différence entre la constante diélectrique de l'eau ($\epsilon_w = 80$ à 25°C) et celle du film polymère ($\epsilon_w = 3-4$). Quand l'eau pénètre dans celui-ci, sa constante diélectrique augmente résultant de l'augmentation de la capacité électrique du revêtement. La capacité électrique du film de peinture est calculée à partir des données EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy).

La détermination de D dérive de la mesure de cette capacité électrique et la détermination de celle-ci lors de la saturation du polymère qui est une propriété caractéristique de celui-ci.

La principale différence entre ces deux orientations est le temps de saturation du polymère.

Cette évaluation des coefficients de diffusion de l'eau, montre qu'il y a bien un effet d'anisotropie associé à la géométrie selon laquelle sera sollicité le film de peinture et laisse donc penser qu'il risque d'en être de même pour les ions dichromates après dissolution des pigments et leur transport dans les pores de la matrice polymère.

C'est probablement ce que nous avons mis en évidence en réalisant les essais de ré-immersion successives décrits au chapitre III. L'étude paramétrique (nombre de séquences) reste cependant qualitative et nous nous limiterons dans la suite de cette discussion à considérer une seule valeur de F_2 comme celle d'un flux apparent représentatif de la réponse d'une peinture appauvrie en pigments dans sa zone externe.

3. Simulation de la compétition entre l'amorçage de la corrosion et la passivation

Dans cette partie on cherche à simuler l'évolution dans le temps des gradients de concentration en espèces inhibitrices pour les différents types de géométries testés dans ce travail et pour différentes conditions de flux de relâchement (peinture avec zone appauvrie en pigments (F_2) ou non (F_1)).

3.1 Géométries et conditions de simulation

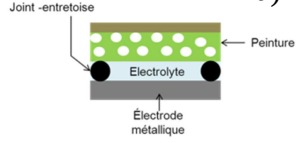
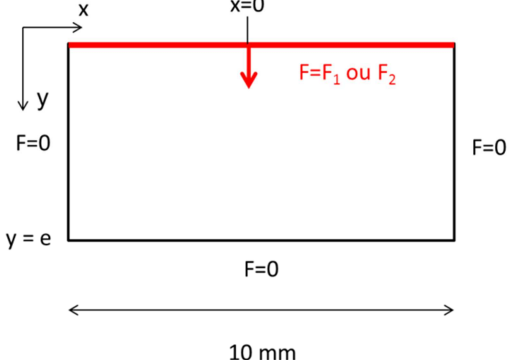
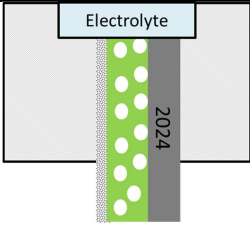
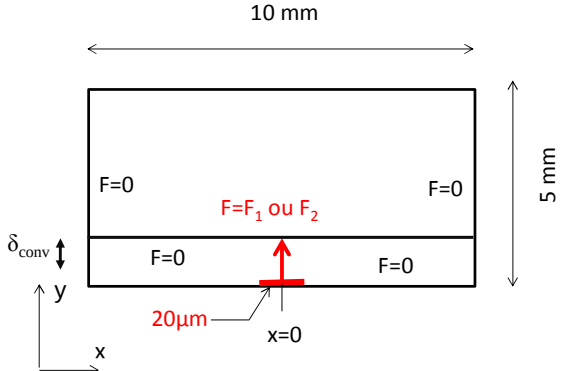
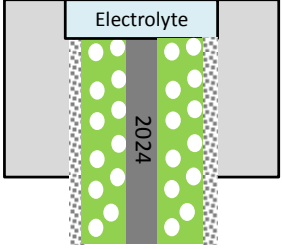
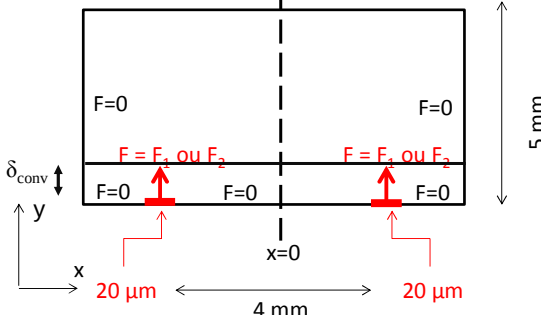
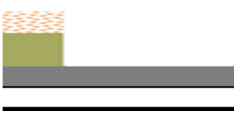
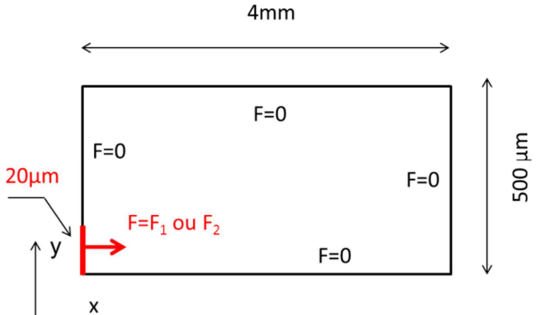
Les géométries utilisées dans cette partie simulation sont les suivantes :

- cellule de laboratoire : cellule d'immersion pour essai sur tranche,
- cellule de type cavité artificielle comme celle qu'on peut rencontrer sur le capteur SENTINEL®.
- on mentionne également en référence la géométrie de la cellule à faces parallèles qui a été évoquée dans l'introduction (sa spécificité sera discutée en annexe)

La simulation porte sur le régime de transport de matière en solution et consiste à résoudre l'équation de Fick pour l'espèce inhibitrice (notée i) pour une valeur du coefficient de diffusion de cette espèce en solution dont on précisera l'expression qui tiendra compte ou non des phénomènes de convection naturelle abordés au chapitre III (Figure III- 6) :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i^{sol} \nabla^2 C_i \quad \text{Equation V- 1}$$

Tableau V- 1 : Description schématique des différentes géométries étudiées (conditions de calcul)

géométrie	Définition modèle FEM	Calcul réalisé
a) 		cette géométrie est mentionnée car elle a été décrite dans l'introduction. (pour les simulations voir annexe)
b) 		Calcul de $C_i(x,y)$ et de $C_i(x,0)$ en fonction du temps
c) 		Calcul de $C_i(x,y)$ et de $C_i(x,0)$ en fonction du temps
d) 		Calcul de $C_i(x,y)$ et de $C_i(x,0)$ en fonction du temps

La résolution de l'équation de Fick est faite à l'aide de la méthode aux éléments finis qui est, dans notre cas, implémentée dans le module « Chemical Engineering » du logiciel COMSOL Multiphysics®. On fixe comme condition initiale $C_i(x,y) = 0$ à $t=0$.

Au chapitre III, on a expliqué que la structuration observée sur les électrodes exposées sur leur tranche était probablement due au fait que, dans le cas d'un fluide stagnant où on ne peut pas éviter les phénomènes de convection naturelle, ceux-ci interviennent pour des distances de

l'ordre de plusieurs centaines de μm et vont donc conduire à structurer l'électrolyte (cas d'une électrode plane) en deux domaines :

- l'un proche de l'interface où se déroule les réactions chimiques (exemple la dissolution d'un pigment inhibiteur) ou électrochimiques et où on peut assimiler le transport interfacial à un transport diffusif dans une couche interfaciale d'épaisseur (δ_{conv} estimée à 500 μm dans nos conditions d'essais),
- l'autre au-delà de cette couche limite où les concentrations des espèces sont supposées constantes à cause de la convection naturelle.

Si on veut simuler ces phénomènes interfaciaux, on peut :

- soit imposer dans le sous-domaine une frontière arbitraire entre la région interfaciale où l'on résout l'équation de Fick avec la valeur de D_i^{sol} ($= D_i$) constante et le reste du sous-domaine où on impose C_i comme étant égale en tout point du sous-domaine. On rappelle en effet que pour des simulations réalisées sur des systèmes voisins (cas de la corrosion sur tranche d'un acier galvanisé [61]), on avait traduit l'effet de convection naturelle en fixant une couche de diffusion de 500 μm à l'interface métal-solution et des concentrations identiques pour chaque espèces dans le reste du volume d'électrolyte.
- soit on résout l'équation de Fick dans tout le sous domaine avec un coefficient de diffusion D_{app} qui va traduire, comme le propose Amatore et coll. [89], la transition entre ces deux domaines.

$$D_i^{\text{sol}} = D_{\text{app}} = D_i \left[1 + \gamma \left[\frac{y}{\delta_{\text{conv}}} \right]^4 \right] \quad \text{Equation V- 2}$$

avec D_i = coefficient de diffusion en cas de diffusion pure

γ = une constante (fixée à 1.522) [90]

Si on se place dans le contexte de l'inhibition par des peintures fonctionnalisées, les processus d'émission des espèces dont on caractérise le gradient de concentration sont différents (processus de dissolution chimique), mais le paramètre utile reste le flux de matière que l'on sait bien caractériser pour le cas des peintures.

Dans cette partie on s'intéresse à la simulation du transport en solution des espèces inhibitrices pour déterminer à quel moment sera atteinte la concentration critique en surface de l'électrode métallique exposée pour démontrer que la corrosion peut entrer en compétition avec la passivation par les inhibiteurs qu'on suppose relâchés en solution depuis le primaire d'anticorrosion.

Les simulations seront faites pour les deux régimes caractérisés par deux valeurs de flux apparents (Etape limitante #1 : polymère) et les valeurs des flux utilisés seront celles déterminées à pH neutre (cas de la majorité des essais en laboratoire) soit :

- $F_1 = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/m}^2/\text{s}$
- $F_2 = 2,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/m}^2/\text{s}$

Le coefficient de diffusion D_i^{sol} est fixé à $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ [28].

Dans la suite de ce paragraphe on a donc cherché à exprimer la variation du profil de concentration à la surface de l'électrode métallique en fonction du temps et selon différents paramètres géométriques propres à chaque type de cellule de réaction.

Les deux flux apparents (F_1 et F_2) déterminés par ICP-AES décriront deux situations différentes. La première correspond à une face peinte fraîche (F_1) exposée et la seconde à une face peinte exposée après immersion préalable (F_2).

3.2 Simulation des gradients de concentrations en espèces inhibitrices relâchées

Au début de ce chapitre (paragraphe 3), il est dit qu'il est possible de simuler l'existence d'une couche de diffusion soit en imposant dans le sous-domaine une frontière arbitraire entre la région interfaciale où l'on résout l'équation de Fick avec $D_i^{\text{sol}} (= D_i)$ constante et le reste du sous-domaine où on impose C_i constante, soit en résolvant l'équation de Fick dans le sous-domaine avec un coefficient de diffusion apparent D_{app} . Selon les cas, l'une ou l'autre de ces deux approches a été utilisées dans la suite des simulations.

a) Cas de la cellule où une tôle peinte est exposée sur sa tranche

C'est le cas la plus intéressante à simuler puisqu'on dispose des résultats de l'étude paramétrique tant sur la géométrie de l'électrode exposée que sur les conditions de relâchement. Les calculs sont réalisés pour une section droite de peinture correspondant à un film de peinture de $20\mu\text{m}$ (Tableau V-1 ; géométrie b).

Dans un premier temps pour un film d'électrolyte de 5mm recouvrant l'électrode métallique peinte exposée sur sa tranche, on a essayé de voir si le fait de considérer ou non une couche limite en surface affectait les gradients de concentration à l'aplomb de la surface représentant l'électrode (on rappelle que dans ces simulations des effets du transport de matière, on ne raisonne que sur la concentration en inhibiteurs sans tenir compte des réactions de corrosion ou de passivation).

Si on compare le profil de concentration à l'aplomb du film de peinture émettant des espèces inhibitrices selon le régime F_1 , on constate que le gradient de concentration est sensiblement le même en surface de l'électrode que ce soit dans le cas d'une diffusion convective ou d'une diffusion pure. En revanche, on remarque une homogénéisation de la concentration en solution au-delà de l'épaisseur de la couche limite (δ_{conv}) imposée à $500\mu\text{m}$ si on fait le calcul avec D_{app} (Figure V- 5).

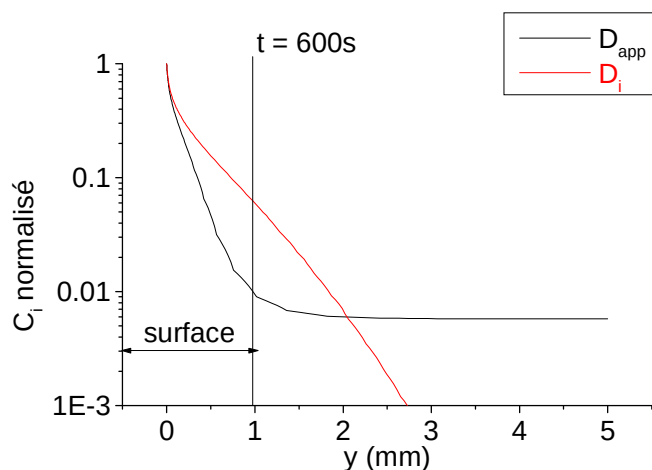


Figure V- 5 : Concentration en inhibiteurs atteinte à $t = 600$ secondes en régime de diffusion pure (D_i) et de diffusion convective (D_{app}).

On remarque alors que dans le cas d'une diffusion pure, la concentration en inhibiteurs disponibles diminue à une certaine distance de la surface émettrice (à la différence de la diffusion convective). A longue distance, on peut penser que la concentration en inhibiteurs ne sera plus suffisante pour passer.

On peut traduire cette différence à l'échelle de la cellule elle-même (Figure V- 2) et en particulier voir ce qui se passe à la surface de l'électrode (en $y=0$) pour des distances croissantes à partir de la zone de peinture exposée.

On confirme que pour le flux F_1 (régime de relâchement instantané à l'immersion) le gradient de concentration en surface va varier selon que le système est ou non en régime de diffusion convective (Figure V- 6).

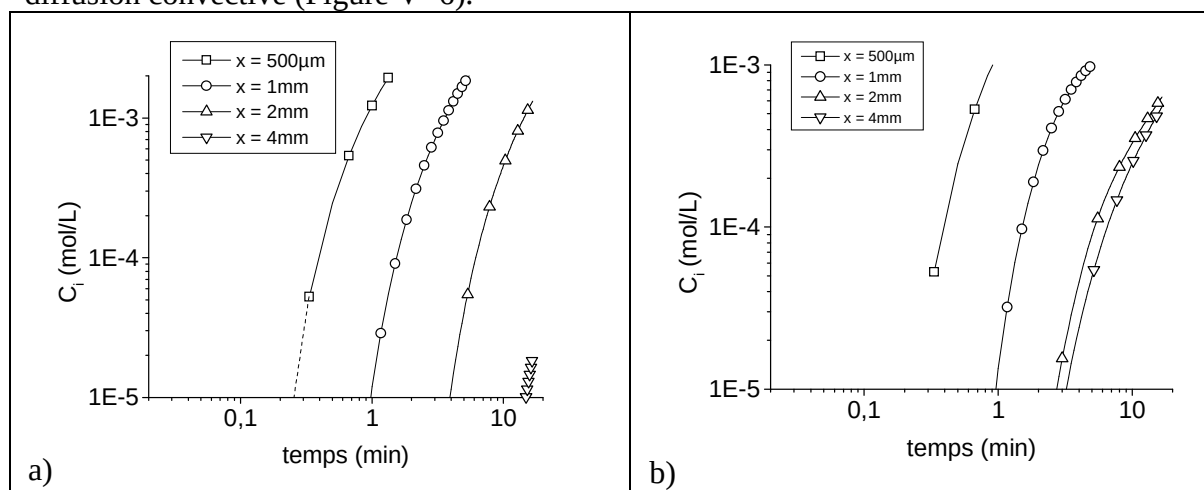


Figure V- 6 : Evolution de la concentration en fonction de la distance de la source d'inhibiteurs à la surface de l'électrode exposée ($y=0$) (Tableau V-1 ; géométrie b) dans le cas de F_1 a) en régime de diffusion pure (D_i) et b) de diffusion convective (D_{app}).

Si on considère que la concentration critique pour passiver la surface (réduction des dichromates et formation d'un oxyde de chrome) est comprise entre 10^{-4} et 10^{-5} mol/L, on voit que la passivation sera possible à courte distance ($x = 500\mu m$) alors qu'elle sera retardée pour les distances plus importantes en régime de diffusion pure comme cela est montré Figure V- 6a.

La même tendance est observée, voire amplifiée si on se place dans le régime de relâchement contrôlé par les phénomènes de transport de matière dans le polymère (flux F_2) comme le montre la Figure V- 7.

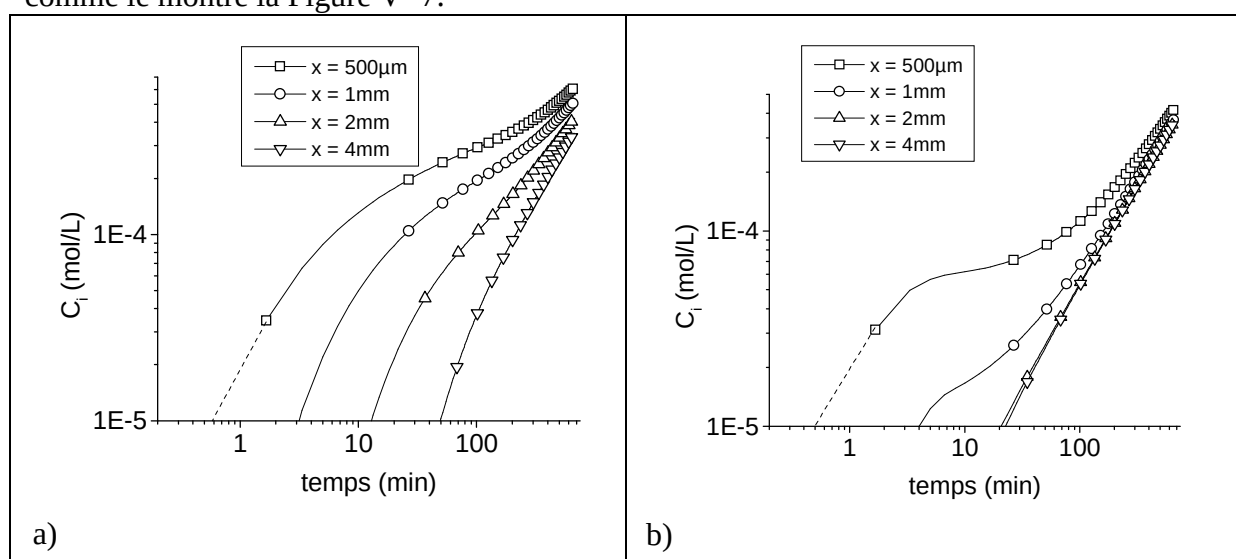


Figure V- 7 : Evolution de la concentration en fonction de la distance de la source d'inhibiteurs à la surface de l'électrode exposée ($y=0$) (Tableau V-1 ; géométrie b) dans le cas de F_2 en régime de a) diffusion pure (D_i) et b) de diffusion convective (D_{app}).

Ce résultat est intéressant car on peut remarquer que la combinaison des effets associés au transport en solution (régime de diffusion pure) a un effet résultant favorable au voisinage de la zone émissive (face apparente du film de peinture).

b) Cas de la cellule de type cavité artificielle

On rappelle que pour ce type de cellule on définit une cavité par un masque en Téflon® d'épaisseur 400 à 500 μm . La géométrie de cette cellule (Tableau V-1 d) est plus proche de celle d'une rayure pour laquelle la paroi est partiellement constituée de la surface de peinture supposée réagir dès sa mise à nu. Dans ce dernier cas, on fera donc la simulation avec la valeur de flux égale à F_1 , tandis que pour représenter la réponse d'une piste du capteur SENTINEL®, on supposera que la peinture a pu subir un lessivage (cas le plus défavorable) et on prendra donc le flux égal à F_2 .

Comme cela est illustré dans le Tableau V-1, on fixe une épaisseur de liquide équivalente à l'épaisseur de la couche de diffusion en régime de convection naturelle et donc ceci revient à dire que le transport des espèces sera contrôlé par la diffusion pure (caractérisée par le coefficient de diffusion $D_i^{\text{sol}} = D_i = 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$). Ce qu'on cherche à montrer, c'est que les conditions de transport par diffusion vont affecter la concentration à la surface du métal ($y=0$ dans la simulation) en fonction de x , la distance à la paroi de la rayure ou de la piste du capteur.

Les résultats obtenus pour les deux régimes de relâchement en inhibiteurs sont les suivants (Figure V- 8) :

- pour le régime de relâchement le plus intense (ce qui se passe immédiatement après une rayure), la concentration critique (entre 10^{-5} et 10^{-4}mol/L) ne sera atteinte, qu'à des distances inférieures ou égales à $x=2 \text{ mm}$ (environ).
- pour le régime de relâchement sur une face peinte vieillie (F_2), la concentration critique à atteindre le sera qu'à des distances de 1mm (environ).

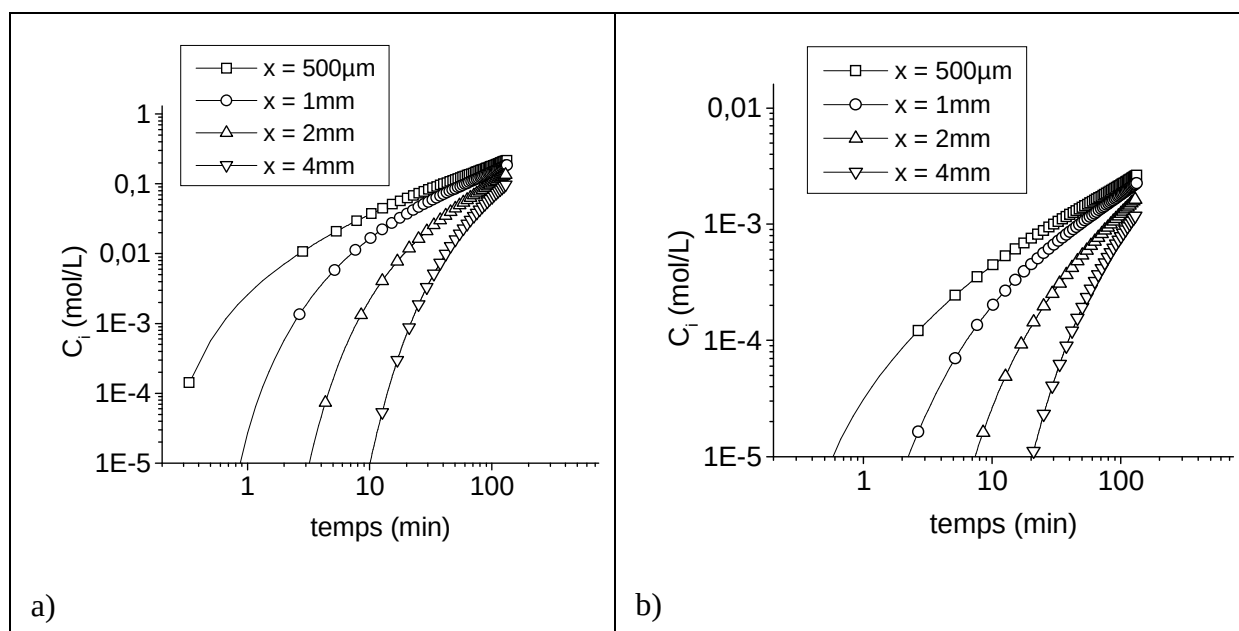


Figure V- 8 : Evolution de la concentration en fonction du temps pour différentes distances (x) par rapport à la source dans le cas a) du régime de relâchement le plus intense (F_1) ; b) du régime de relâchement sur une face peinte vieillie (F_2) ;(Tableau V-1 ; géométrie d).

c) Influence des conditions de transport sur la portée du couplage chimique

Si on considère les profils de concentration (lignes iso-concentrations) en absence ou présence de convection naturelle, on remarque que le profil de concentration en régime de diffusion convective est limité par la couche de diffusion de 500 μ m (Figure V- 9).

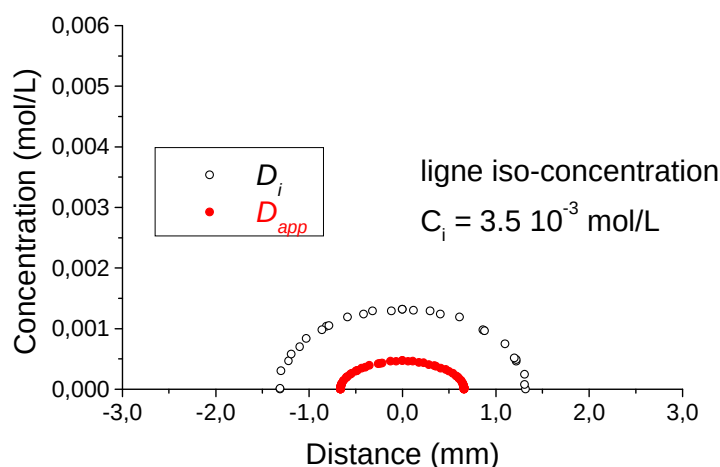


Figure V- 9: Portée du couplage chimique selon que le transport est sous contrôle diffusionnel pur (○) ou dans un régime de diffusion convective (●) ;(Tableau V-1 ; géométrie b)

Si on compare la Figure V- 9 avec la Figure V- 5, on remarque que si on se place à la surface de l'électrode (Figure V- 5), la concentration en inhibiteurs sera plus importante dans le cas de la diffusion pure (Figure V- 9). La passivation sera donc facilitée.

En revanche, en régime de diffusion convective, on voit que le gradient de concentration est confiné en surface ce qui aura pour conséquence de limiter la portée du couplage chimique.

Si on traduit cela en terme de surface passivable, on peut définir une **distance critique $dm(D_i)$** dans le cas d'une diffusion pure et **$dm(D_{app})$** dans l'autre cas et valider la description schématique que nous avons proposée au chapitre III qui montrait que dans le cas d'un régime de diffusion convective (comme le cas de la cellule recouverte d'une lame de verre) cette distance était plus faible.

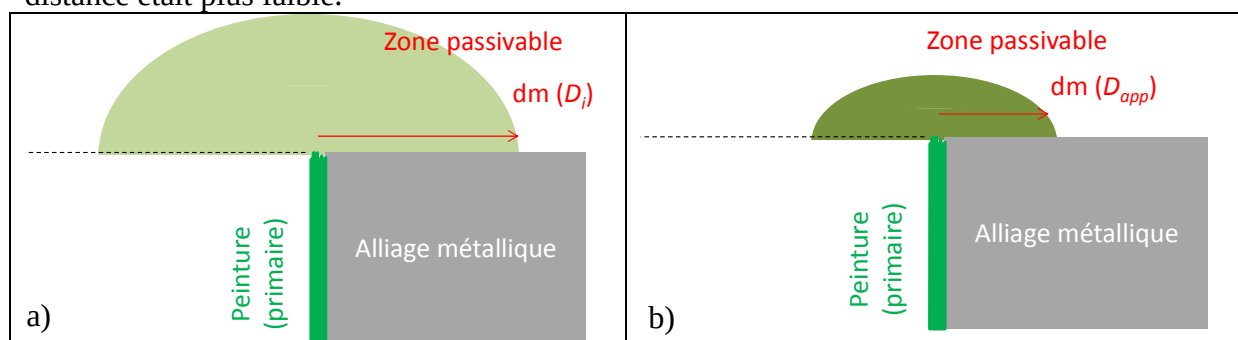


Figure V- 10 : Influence du régime de diffusion des espèces inhibitrices relâchées par la peinture sur la portée du couplage chimique et donc sur la passivation possible de la surface métallique exposée a) Diffusion pure (par exemple fluide en circulation forcée) la passivation est facilitée ; b) Diffusion convective (au-delà de δ_{conv}).

Ceci revient à confirmer que si on ne considérait qu'un processus de diffusion pure (D_i^{sol} estimé à 10^{-9} m²/s) en solution le gradient de concentration serait moins marqué à la surface de l'électrode (Figure V- 10a).

3.3 Expression de la compétition entre passivation et amorçage de la corrosion

a) Tranche peinte sur une face (Tableau V-1 ; géométrie b)

Dans cette partie, on cherche à simuler la compétition entre passivation et amorçage de la corrosion en faisant l'hypothèse d'une couche de diffusion de $500\mu\text{m}$ (déterminée expérimentalement) où la valeur du coefficient de diffusion (D_i) sera constant et au-delà de laquelle la concentration en inhibiteurs (C_i) est égale en tout point du sous-domaine.

Il est complexe de définir une simulation qui couplerait le modèle de transport utilisé et un modèle décrivant la cinétique d'amorçage de la corrosion. Par contre on peut combiner les données de sortie telles qu'on les a définies :

- les dichromates sont efficaces pour des concentrations comprises entre 10^{-5} mol /L et 10^{-4} mol/L (C_{pass}) (Figure III- 60),
- la corrosion autour des intermétalliques se développe à des temps courts (moins de 5 minutes) (Figure V- 1) : si la surface n'est pas passivée avant t_{IM} , la corrosion pourra s'amorcer.

On peut comparer simulation et expériences uniquement dans le cas de l'alliage car la microstructure sert de marqueur de l'efficacité de la passivation.

Si l'on trace les courbes iso-concentrations représentant les limites haute (10^{-4}M) et basse (10^{-5}M) du domaine de concentration critique dans le cas du flux F_1 (Figure V- 11), l'intersection des deux lignes iso-concentrations avec la ligne correspondant à t_{IM} définit une transition au-dessus de laquelle la tranche ne peut pas être protégée.

On peut alors définir **la distance critique d_m** en dessous de laquelle la surface métallique sera protégée et au-dessus de laquelle la corrosion pourra s'amorcer. Elle sera comprise entre 1,7 et 2,2 mm pour un régime de relâchement caractérisé par un flux de $1,9 \cdot 10^{-3}$ mol/m²/s (flux F_1).

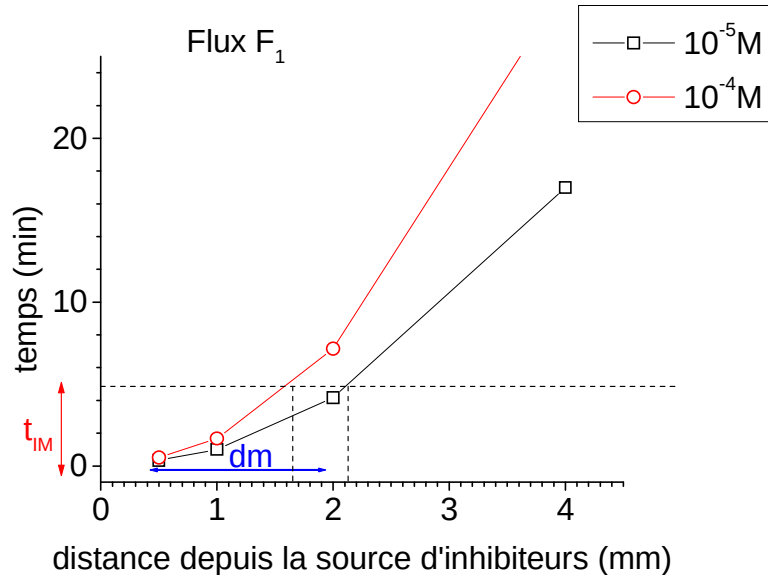


Figure V- 11 : Influence du flux sur la distance critique d_m pour l'alliage 2024 (Tableau V-1 ; géométrie b) dans le cas du flux de relâchement F_1 .

Si on raisonne de façon analogue dans le cas d'une peinture vieillie caractérisée par le flux de relâchement F_2 , on obtient alors la Figure V- 12.

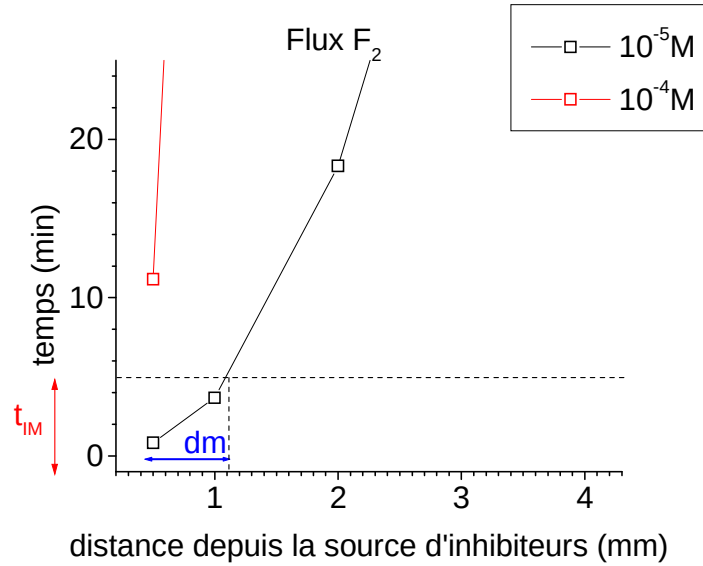


Figure V- 12 : Influence du flux sur la distance critique dm pour l'alliage 2024 (Tableau V-1; géométrie b) dans le cas du flux de relâchement F_2 .

On définit de la même manière que précédemment la distance, dm , qui sera inférieure à 1,2 mm si la peinture a subi un lessivage préalable (flux F_2) (Figure V- 12).

Grâce à la simulation, on voit que cette distance critique, dm , est dépendante des flux de relâchement F_1 et F_2 . Plus le primaire sera appauvri en inhibiteurs, plus cette distance critique aura tendance à diminuer.

Ces essais confirment que dans le cas d'une **peinture vieillie** le temps est un paramètre clé pour que la passivation de l'électrode se produise et expliquent qu'il y ait **compétition entre corrosion et passivation**.

b) Tranche peinte sur les deux faces ((Tableau V-1 ; géométrie c)

Toutes les simulations ont été réalisées dans le cas d'une électrode ayant une seule face de peinture exposée pour des raisons de simplification de calcul. Il est cependant nécessaire de garder à l'esprit que tous les essais expérimentaux ont été réalisés sur des électrodes ayant deux faces peintes.

Si on tient compte des deux faces peintes, la géométrie étudiée sera celle décrite (Tableau V-1 ; géométrie c).

En se plaçant à $x = 0$, c'est-à-dire au centre de l'échantillon de largeur 4 mm et en mesurant la concentration en fonction du temps, la Figure V- 13 est obtenue.

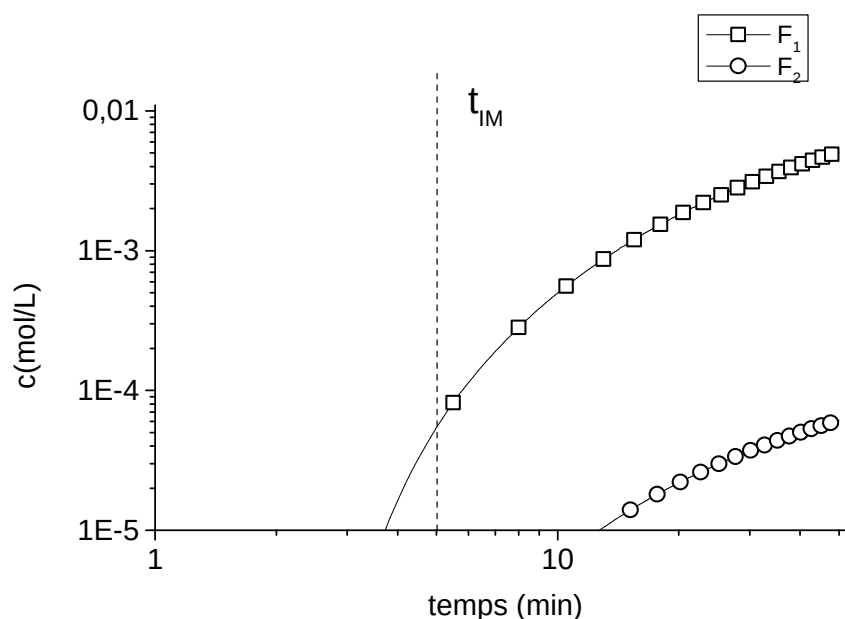


Figure V- 13 : Evolution de la concentration au centre d'une tôle exposée sur sa tranche (Tableau V- 1 ; géométrie c) de 4 mm de large dont les deux faces sont peintes (20 μ m)(cas où la couche de diffusion δ_{conv} est imposée dans la définition du maillage).

La Figure V- 13 montre que dans le cas du régime 1 (F_1), le centre de l'échantillon est protégé très rapidement puisque la concentration nécessaire à la passivation est atteinte en moins de 5 min (t_{IM} : temps au-delà duquel la corrosion peut s'amorcer).

En revanche, dans le cas du régime 2 (F_2) c'est-à-dire dans les conditions où la peinture est vieillie, le centre ne sera pas protégé car la concentration critique de 10^{-5} M n'est pas atteinte avant les 5 minutes critiques ; ce qui peut expliquer les attaques observées Figure V- 15.

Les deux situations sont représentées schématiquement Figure V- 14 et expliquent les résultats obtenus expérimentalement sur les tranches de différentes largeurs (Figure V- 15).

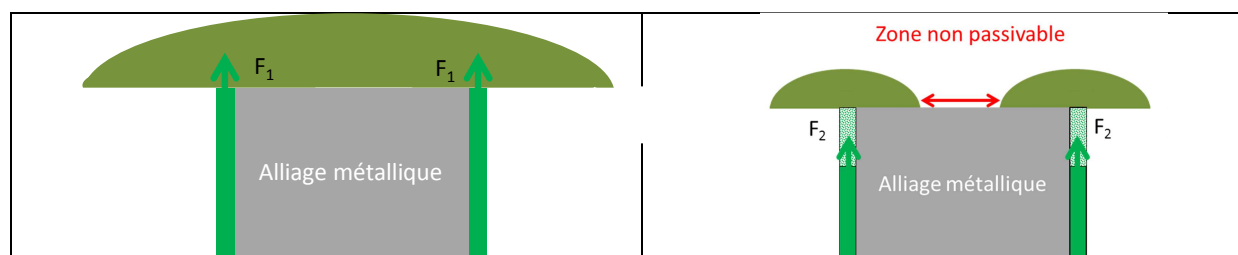


Figure V- 14 : Influence du flux sur la portée du couplage chimique-représentation schématique d'une cellule où la tôle peinte (sur les deux faces) est exposée sur sa tranche dans le cas d'un régime de diffusion convective pour F_1 (relâchement instantanée) et F_2 (peinture vieillie).

On aura une portée du couplage chimique plus importante pour F_1 que pour F_2 .

Ces résultats de simulations permettent de mieux comprendre les essais réalisés sur les électrodes (d'alliage 2024) peintes sur les deux faces de largeurs variant entre 1 et 4mm. Celles-ci avaient subi des immersions successives avec renouvellement de la surface entre chaque séquence (Δt_i). En d'autres termes entre deux cycles d'immersion successifs, on ne régénérât que la surface de l'alliage mais on cumulait l'appauvrissement en dichromates dans la peinture (Chapitre IV paragraphe 4). Sur l'échantillon de 4 mm, on observait alors l'amorçage d'attaques au cours de la seconde immersion (Figure V- 15). Celle-ci correspond

au régime 2 (peinture vieillie) caractérisé par le flux F_2 . Cependant, les bords ($\approx 1\text{mm}$) étaient complètement protégés. Ces résultats sont en accord avec la simulation Figure V- 12 et montre bien l'existence d'une compétition entre le transport des espèces inhibitrices relâchées et l'amorçage de la corrosion.

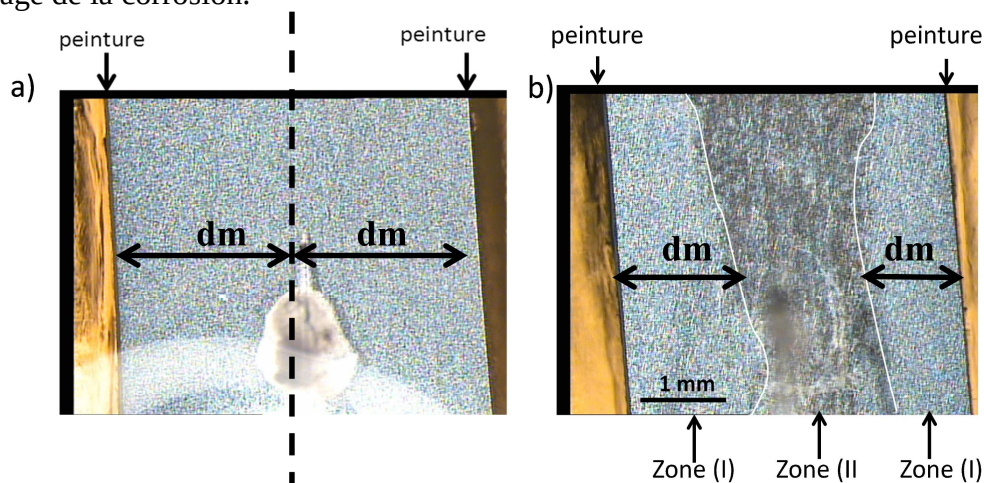


Figure V- 15 : Essais de ré-immersions successives sur la tranche d'un alliage 2024 peint sur ses deux faces (a) Séquence 1 correspondant à F_1 ; b) Séquence 2 (immersion cumulée de 14h) correspondant à F_2 .

c) Application au concept à la géométrie du capteur SENTINEL®

Si on considère la géométrie d (Tableau V-1), c'est-à-dire le cas où une épaisseur équivalente à la couche de diffusion est fixée ($500\mu\text{m}$), il apparaît qu'il y a un effet de distance entre la source et la surface à passiver.

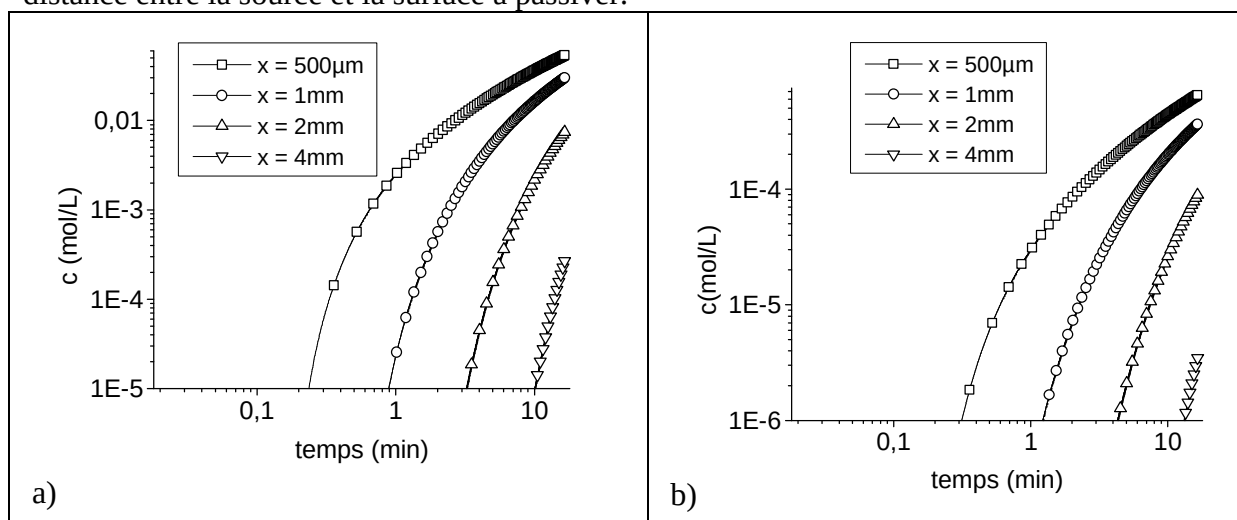


Figure V- 16 : Evolution de la concentration en fonction du temps pour différentes distances par rapport à la source a) régime de relâchement intense ; b) régime de relâchement sur une face peinte vieillie ; (Tableau V-1 ; géométrie d, diffusion pure).

Si on considère la Figure V- 16, on comprend aisément que plus la piste du capteur sera large, plus la protection totale de la piste sera rendue difficile. En effet, le **temps critique** pour atteindre la **concentration limite** en dichromates **augmente avec la distance par rapport à la source**.

Si on considère l'alliage 2024 et le temps critique $t_{IM} = 5\text{min}$, on peut s'attendre à des attaques pour $x \geq 2\text{ mm}$ dans le cas d'une peinture vieillie (F_2).

En revanche, dans le cas de la solution solide, le temps critique est beaucoup plus difficile à cerner. Si on se réfère à la Figure III- 60, on peut penser que dans certaines conditions, ce temps critique est voisin de 30 min.

Pour des distances supérieures (comme $x=4\text{mm}$), on peut s'attendre à des attaques. Ceci signifie que pour une rayure plus large que 2 mm (on doit considérer l'exposition de deux parois peintes) on aurait un risque d'attaque intervenant avant passivation par la formation d'un oxyde de chrome.

Cet effet de «distance» a aussi été montré sur les prototypes réalisés au laboratoire (mode opératoire détaillé dans le Chapitre II). Ceux-ci correspondent à la géométrie du capteur SENTINEL® et sont composés des mêmes matériaux (solution solide Al4%atCu / peintures inhibitrices).

d) Mise en évidence de l'effet de distance sur des cavités mises en peintures préparées au laboratoire

L'objectif est ici de se rapprocher de la géométrie du capteur SENTINEL®. Pour ce faire, des électrodes spécifiques ont été conçues sur le modèle de celui d'une cavité artificielle (voir chapitre II-4.2). Ces cavités ont été mises en peintures et sont de différentes tailles afin de pouvoir étudier le même effet de distance observé sur la tranche d'un alliage 2024.

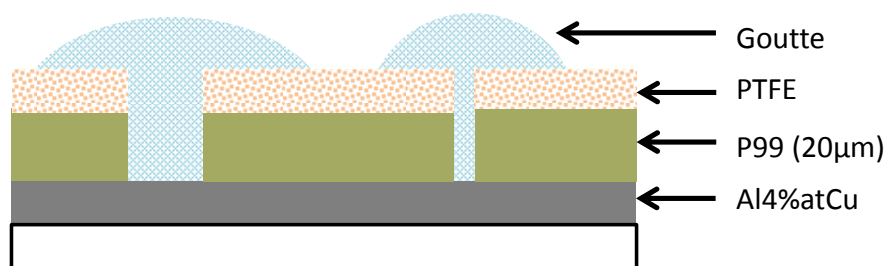


Figure V- 17 Représentation schématique des électrodes utilisées pour étudier le relâchement d'inhibiteurs provenant d'une peinture dans le cas de sillon de différentes largeurs (cavités artificielles).

Des essais ont été réalisés dans les conditions présentées Figure V- 17. L'électrode est constituée de deux cavités artificielles de 1 et 4 mm. Celles-ci sont ensuite remplies d'une solution NaCl 0.1M en début d'essai.

Pendant 7 jours, l'échantillon est séché toutes les 24 heures et observé au microscope optique (équivalent à un cycle sec-humide). Les premières attaques apparaissent au bout de 180h sur la piste de 4mm. L'échantillon est ensuite laissé sans interruption en contact avec l'électrolyte jusqu'à ce que la piste soit entièrement attaquée (soit 16 jours d'essai en totalité).

On constate alors par microscopie optique que la piste de 4 mm est complètement attaquée mais que la piste de 1 mm est toujours protégée (Figure V- 18).

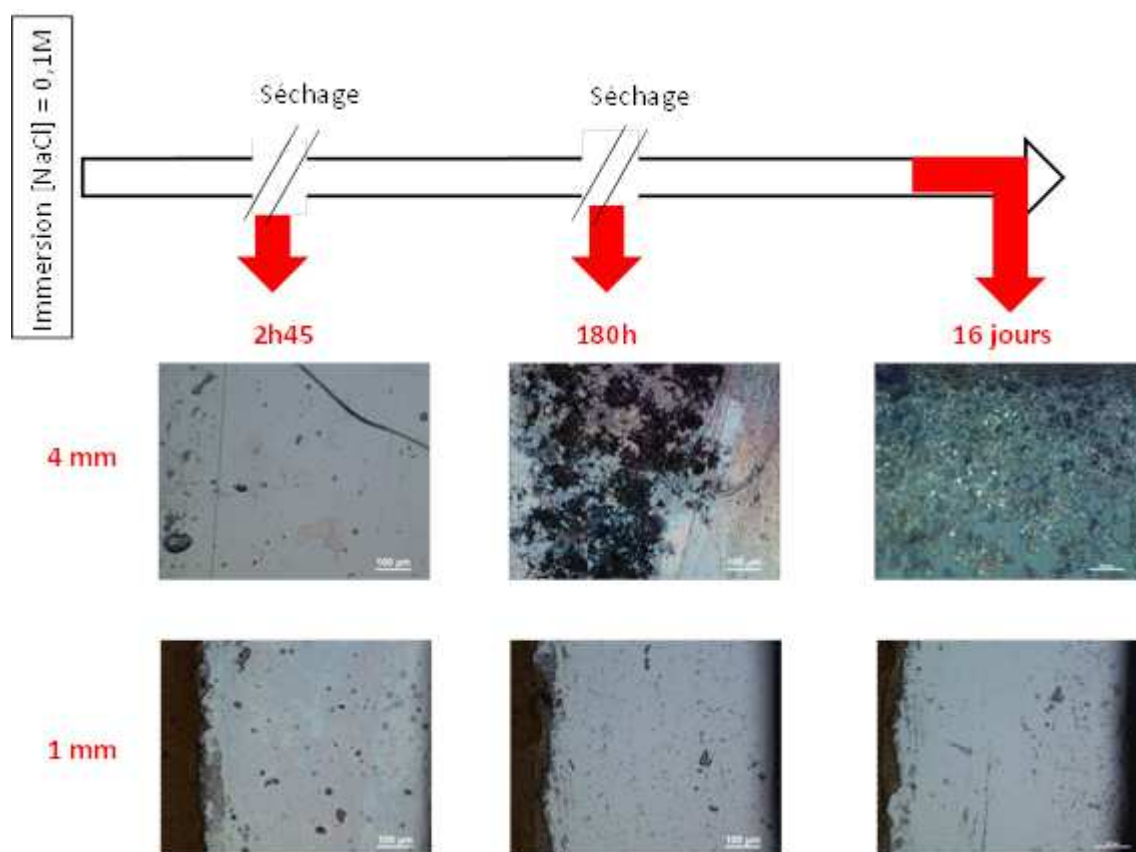


Figure V- 18 : Observation au microscope optique des deux cavités artificielles mises en peintures et en contact avec NaCl 0.1M ; analyses effectuées au centre de la piste (pour la piste de 1 mm les tâches noires correspondent à des restes d'adhésifs utilisés lors de la préparation de l'échantillon).

Cet essai permet de mettre en évidence une distance critique (d_m) en deçà de laquelle l'électrode constituée d'une solution solide déposée par PVD peut se passiver et au-delà de laquelle la corrosion peut s'amorcer et créer des endommagements facilement identifiables.

Lorsque les essais sont réalisés dans une cavité, on est dans le cas d'un film mince et on a bien amorçage au centre de l'échantillon. En revanche, à la différence de l'échantillon massif, la corrosion ne peut pas se propager dans le volume et elle s'étend alors à toute la surface puisqu'on a un film mince métallique déposé.

Dans le cas de la Figure V- 18, on remarque à $t = 2h45$ qu'il n'y a pas eu d'attaques à la surface de l'échantillon, cela peut s'expliquer par le fait que la concentration dans la cavité est déjà très élevée. Cependant, à chaque fois que la surface est séchée, on remet une nouvelle solution dont la concentration en inhibiteurs est nulle.

Cette étape de séchage peut être considérée comme une 4^e phase limitante.

4. Application au concept de capteur sacrificiel : mise en évidence d'une quatrième phase limitante

Si on comprend que le concept du capteur SENTINEL® s'appuie sur les effets du transport des espèces inhibitrices tant dans la cavité (qu'on suppose remplie d'un film de liquide continu) et le lessivage du film de peinture, il convient de garder à l'esprit que le matériau qui a vocation soit à se corroder soit à se passiver (la piste du capteur) diffère de l'alliage massif. Nous avons montré qu'a priori les pistes métalliques d'un tel capteur, composées d'un dépôt PVD mince d'une solution solide Al-4%atCu, avaient le même comportement électrochimique et la même sensibilité à la passivation par les ions dichromates.

Cependant, l'usage du capteur est prévu pour des périodes relativement longues alternant phases d'exposition à un milieu humide plus ou moins agressif avec des phases de séchage qui caractérise toute exposition atmosphérique. Il est très probable que ces cycles atmosphériques « sec-humide » vont constituer une quatrième phase limitante au maintien de la passivation d'autant plus que plusieurs auteurs ont montré qu'une couche de conversion chromique (assez proche du film de passivation susceptible de se former sur la solution solide Al-4%atCu) n'était pas stable dans le temps et pouvait subir une perte d'intégrité. Zhang et Buchheit [49] ont étudié l'effet du vieillissement d'une couche de conversion chromique sur l'inhibition de la réduction de l'oxygène. Dans cette étude, un alliage 2024 a été immergé dans une solution de chromates (Alodine®, pH = 1,6) pendant 3 min puis rincé et séché.

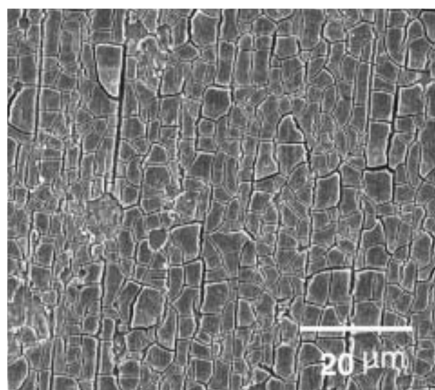


Figure V- 19 : Observation par MEB d'une couche d'oxyde de chrome obtenu par immersion d'un alliage 2024 dans une solution contenant des chromates (solution commerciale Alodine®)(d'après ref [49]).

L'échantillon est ensuite vieilli dans un environnement présentant une humidité relative variant de 55% à 65% et une température comprise entre 19 et 23°C pendant 1h à 168h. Ces essais montrent que le taux d'humidité (RH) affecte la déshydratation de la couche de conversion chromique et la résistance à la corrosion de l'échantillon et qu'un film ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) fraîchement formé et vieilli pendant au maximum 48h inhibe la réaction de réduction de l'oxygène. Cette inhibition n'est plus possible au-delà de ces 48 h de vieillissement. Cette perte d'inhibition est causée par la fissuration de la couche de conversion chromique. Les chromates n'ont alors plus aucun effet (même disponible en surface) une fois la surface fissurée. En effet, la surface du substrat est à nouveau exposée, ce qui permet à nouveau la réaction de réduction de O_2 à des vitesses comparables à celles pour un alliage non protégé.

Le cyclage environnement sec-milieu humide sera très probablement le régime que subira le capteur SENTINEL®. Compte tenu que le vieillissement (lessivage en profondeur des pigments) va modifier la capacité de réponse du film de primaire et que le film de passivation lui-même (oxyde de chrome assez proche d'une couche de conversion) peut perdre son intégrité lors d'une remise à l'air prolongée [49]. En effet, même si la formation de la couche d'oxyde de chrome diffère du cas de la conversion chimique en milieu acide (traitement Alodine®), on peut penser que la couche de passivation formée lors du relâchement d'espèces inhibitrices par un primaire (type P99) sera sensible aux effets de vieillissements à l'air.

La résistance du film d'oxyde de chrome à l'amorçage de piqûres en milieu chloruré après cyclage sec-humide a été étudiée sur une solution solide Al4%atCu.

On a examiné le comportement d'une électrode constituée d'un dépôt PVD de composition Al4%atCu passivé initialement 3 minutes dans une solution contenant $4 \cdot 10^{-3}$ M ZnCr_2O_7 (cette solution correspond à un prélèvement fait lors des essais de relâchement analysés par ICP-AES), puis retiré de la solution et qui ensuite a subi différents cycles de séchage puis des séquences de ré-immersion en milieu chloruré de façon à tester l'intégrité du film de

passivation formé initialement et ce après les cycles de séchage. L'organigramme des différents essais, décrit Figure V- 20, montre le plan d'expérience suivi.

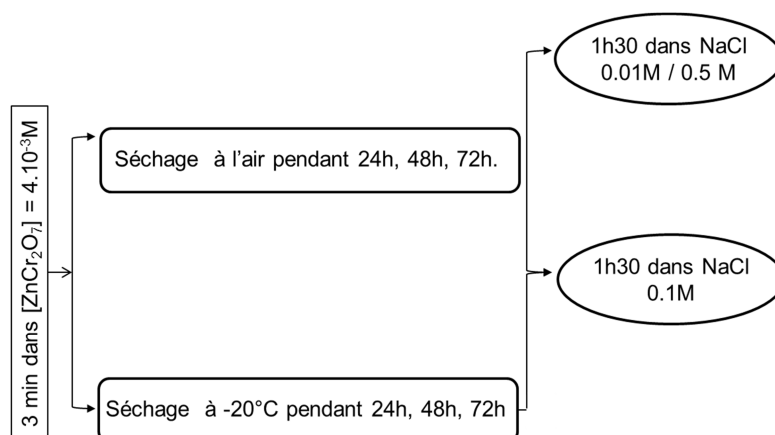


Figure V- 20 : Organigramme des essais de vieillissement sur solution solide Al-4%at Cu.

Quelle que soit la durée du séchage, cette phase de remise à l'air conduit à la perte d'intégrité du film de passivation formé initialement par immersion en milieu chromaté. On observe une densité de piqûres plus importante après 48h de séchage (Figure V- 21 (II)) par rapport à l'échantillon séché 24h (Figure V- 21 (I)). Il est cependant difficile de conclure clairement sur l'effet de la durée de séchage ; en effet, lorsque l'on laisse sécher 72h la solution solide Al4%atCu et que l'on immerge l'échantillon dans NaCl 0,1M, on note (statistiquement) une diminution relative de la densité de piqûres (Figure V- 21 (III)).

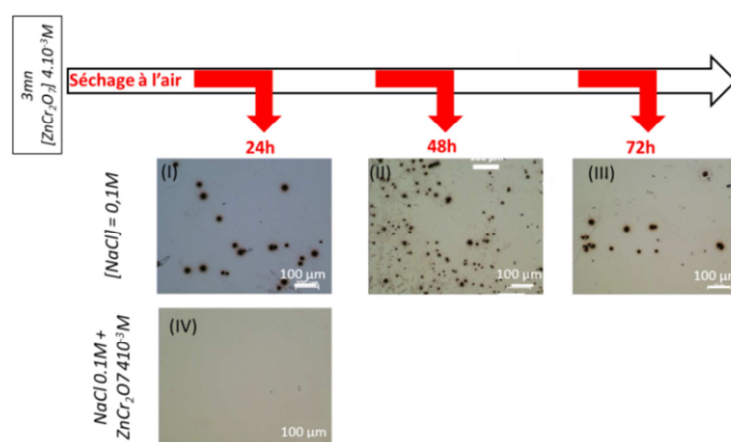


Figure V- 21 : Influence du temps de séchage lors de la ré-immersion en milieu NaCl 0.1 M après (I) : 24 h ; (II) : 48h ; (III) : 72h. (IV) : ré-immersion en milieu NaCl 0.1 M + dichromates après 24 h de séchage à l'air.

Afin de vérifier cette tendance, on a testé la réaction de la solution solide vieillie 24 h à l'air au contact d'une solution contenant des dichromates. Si l'on plonge l'échantillon (Figure V- 21 (IV)) dans la solution chlorurée contenant des dichromates (issues du relâchement des peintures testées ZnCr_2O_7 4.10^{-3}M + NaCl 0.1M) au lieu d'une solution chlorurée (NaCl 0.1M), on remarque qu'il n'y a aucune attaque à la surface de l'échantillon. Ceci confirme que même si le film d'oxyde de chrome hydraté perd son intégrité lors du séchage à l'air, si l'on immerge à nouveau l'échantillon dans une solution contenant des dichromates, la surface sera à nouveau protégée. On peut donc en conclure que malgré les cycles de vieillissement les pistes du capteur SENTINEL® resteront sensibles à la présence d'espèces passivantes.

On a vérifié que cette sensibilité dépendait légèrement de la concentration en chlorures. Si dans le cas d'une faible concentration en chlorure NaCl 0,01M (Figure V- 22), la densité de piqûres est très faible à la surface, pour des concentrations plus élevées 0,1M et 0,5M, on observe une densité beaucoup plus importante d'attaques à la surface réparties aléatoirement mais il est difficile de distinguer l'effet de la concentration en elle-même.

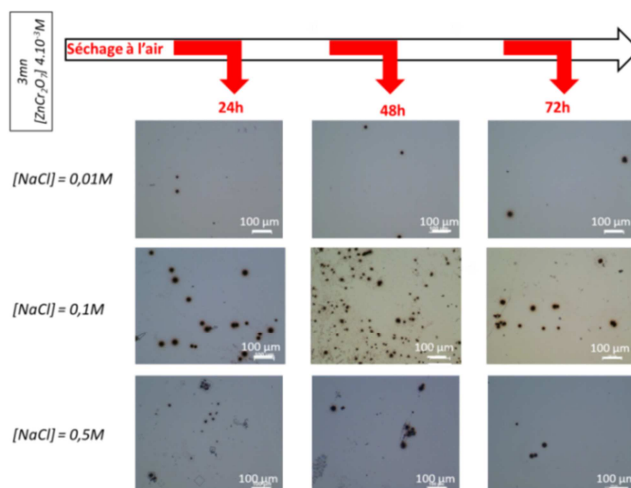


Figure V- 22 : Influence de la concentration en chlorures lors de la ré-immersion après différents temps de séchage.

Comme le capteur va être embarqué il est intéressant d'évaluer les effets de cyclage dans des conditions de température proches de celles rencontrées en réalité. Les quelques données connues sur la tenue des films de passivation en basse température concernent la passivation des aciers inoxydables [91] et montrent qu'effectivement le potentiel de piqûre diminue de façon importante avec la baisse de la température.

Dans le cas de la solution solide Al 4%at Cu, on constate, statistiquement, que la densité de piqûres qui peuvent se réamorcer après un séchage à -20°C est relativement moins importante qu'après un séchage à température ambiante. Cela peut s'expliquer par le fait qu'à température ambiante, l'eau s'évapore et donc que le film de conversion se déshydrate alors que dans le cas du séchage à -20°C , celui-ci n'est pas déshydraté parce que l'eau reste probablement piégée : ce qui permettra la réhydratation du film dès que la température augmentera. Uhlig [91] avait également observé ce phénomène sur les aciers inoxydables où lorsque l'on baissait la température, le potentiel critique (au-delà duquel les piqûres s'amorcent) avait tendance à devenir plus anodique (synonyme de meilleure résistance à la corrosion localisée).

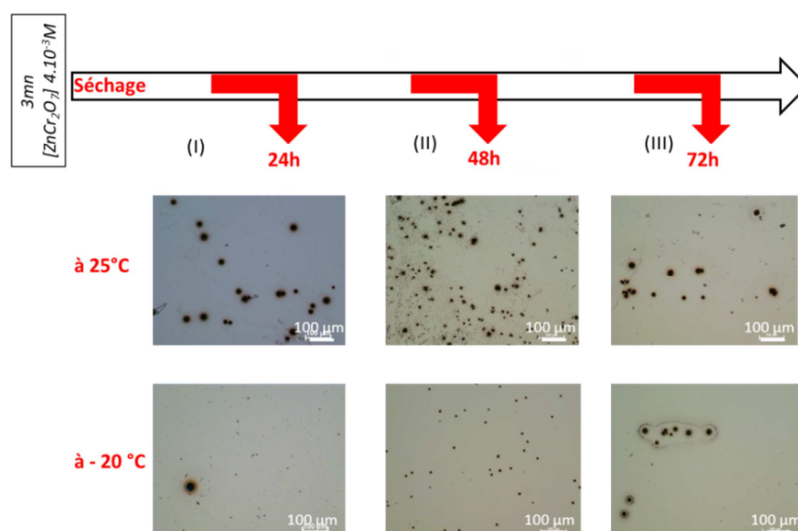


Figure V- 23 : Influence de la température de séchage (conditions aéronautiques).

5. Bilan

On s'est intéressé à la simulation du transport en solution des espèces inhibitrices. On a ainsi pu montrer que les conditions de transport par diffusion vont affecter la concentration disponible à la surface du métal en fonction de la distance à la paroi de la rayure ou de la piste du capteur. L'existence d'une **distance critique (dm)** en deçà de laquelle une électrode métallique mise à nu peut se passiver et au-delà de laquelle la corrosion peut s'amorcer et créer des endommagements, a été mise en évidence.

On a montré que **dm** résulte de la synergie entre les effets de transport en solution associé au régime de diffusion (δ_{conv}) et les effets de vieillissement (lessivage) du primaire anticorrosion caractérisés par le flux de relâchement en espèces inhibitrices qui, tel qu'on l'a défini, est un paramètre apparent traduisant l'interaction de différents processus associés à la mise en solution des pigments piégés dans la matrice polymère qui constitue la base du primaire.

La modélisation par des lois de diffusion des processus mis en jeu lors de cette **compétition entre corrosion et passivation**, confirme que dans le cas d'une peinture vieillie, le temps est un paramètre clé pour que la passivation de l'électrode se produise. Cette compétition est facilement identifiable dans le cas de l'alliage 2024 en raison de sa microstructure car dans ce cas, la disponibilité des espèces inhibitrices entre en compétition avec l'attaque de type « trenching » associée à la dissolution sélective des phases riches en cuivre. En revanche, dans le cas de la solution solide, il est beaucoup plus compliqué de déterminer ce temps critique car il n'existe pas de « marqueur » de corrosion comme dans le cas de l'alliage.

L'usage du capteur SENTINEL® étant prévu pour des périodes longues alternant phases humides et sèches, on a montré qu'il faudra prendre en compte les risques de perte d'intégrité de la couche passivante sur chaque piste métallique, au cours des **cycles humide-sec** qui constituent une phase limitante au maintien de leur protection.

CONCLUSION

CONCLUSION

A l'origine, ce travail était censé clarifier le mode de fonctionnement d'un capteur dit SENTINEL® constitué de différentes pistes représentant, en première approximation, des endommagements à la surface d'une tôle d'alliage d'aluminium protégée par un primaire anticorrosion. Le principe d'alerte du dispositif repose sur la sélectivité de la réponse des pistes du capteur constituées d'un dépôt PVD d'une solution solide de composition représentative de celle de l'alliage 2024, en fonction de leur largeur. Le capteur est donc sensible au relâchement des inhibiteurs piégés dans le primaire d'anticorrosion et à leur transport vers la piste métallique susceptible de se perforer si elle ne peut pas se passiver.

Comme les conditions environnementales d'utilisation et d'ailleurs de qualification de ce capteur sont celles rencontrées en corrosion atmosphérique (embruns en condition d'exposition naturelle ou brouillard salin au laboratoire), les concepteurs du capteur ont pu modéliser, en termes physiques, la sélectivité associée à la largeur des pistes : c'est **la discontinuité de l'électrolyte** (sous formes de gouttelettes) qui met en défaut **le transport des espèces inhibitrices** et cela plus la distance, entre la source d'inhibiteurs et la zone métallique à protéger, sera importante.

Dans ce travail, on a donc essayé de montrer, que l'on pouvait mettre en place un raisonnement analogue, mais pour des conditions d'exposition correspondant à un **électrolyte continu** (essai en immersion, essai en présence d'un film mince d'électrolyte, ...), en couplant différents paramètres caractéristiques des éléments constituant le système étudié :

- le **matériau** dont on caractérise sa réactivité par un temps critique associé à la cinétique d'amorçage de la corrosion (t_{IM}),
- la **solution** que l'on a assimilé à un fluide stagnant et pour lequel on a montré que le gradient de concentration en espèces inhibitrices était confiné dans une couche d'épaisseur critique, δ_{conv} variant de 500 μ m à 1mm environ, en régime de diffusion convective,
- le **primaire** anticorrosion dont le comportement au contact d'un électrolyte peut se décrire par le **flux apparent** d'espèces inhibitrices, F , qui varie selon les conditions d'extraction des pigments inhibiteurs,
- l'**action passivante** des ions inhibiteurs à la surface de l'alliage qui impose que la concentration en inhibiteurs soit supérieure à la concentration critique, C_{pass} , définie par différentes approches électrochimiques.

Ces paramètres ont été définis aux chapitres III et IV sur la base de différentes approches expérimentales et analyses phénoménologiques.

La combinaison ou l'expression des interactions entre ces différents paramètres a conduit successivement au chapitre V:

- à **calculer des profils de concentration** en inhibiteurs (C_i) en tenant compte de δ_{conv} et des différentes valeurs du flux d'inhibiteurs relâchés en solution, F_1 et F_2 ; ces deux valeurs caractérisant des conditions d'extraction des pigments représentatives respectivement, d'une peinture non vieillie (F_1) ou d'une peinture « lessivée » (F_2).
- à **définir des abaques** reposant sur l'expression de la **compétition** entre **l'amorçage de la corrosion** (t_{IM}) et le fait que C_i puisse atteindre ou non C_{pass} , la concentration critique pour **passiver** l'alliage. Ces abaques ont permis de définir une distance critique **dm** au-delà de laquelle l'amorçage de la corrosion ne pourra être empêché par la passivation.

Ce dernier résultat, la définition de **dm**, a pu être obtenu en jouant sur la géométrie des cellules d'essais. On a pu démontrer, en appliquant des lois de diffusion adaptées à des fluides stagnants, que dans certaines conditions, en particulier pour une géométrie correspondant à

l'exposition d'une **tôle d'alliage 2024 peinte sur sa tranche**, on pouvait mettre en évidence cette **distance critique** (dm).

On a ainsi pu décrire, pour un électrolyte « continu », les étapes qui peuvent conduire à une sélectivité du relâchement d'inhibiteurs en fonction de la taille de la surface métallique exposée. Pour consolider cette démonstration nous avons :

- confirmé que les propriétés intrinsèques des **films de primaire d'anticorrosion** doivent être connues, mais que l'on peut les caractériser par des **paramètres apparents** qui intègrent l'ensemble des étapes élémentaires qui restent à notre connaissance peu établies. Ceci nous a amené également à nous poser la question de l'anisotropie probable des processus de transport de matière dans la matrice polymère.
- comparé différents types d'approches expérimentales, en particulier, quand nous avons voulu évaluer si le raisonnement validé sur des électrodes en alliage massif, pouvait s'appliquer à des électrodes constituées de dépôt PVD de solution solide Al-x%at Cu.

Les analyses chimiques et électrochimiques réalisées sur les différents systèmes modèles représentatifs des pistes du capteurs SENTINEL®, ont permis d'exprimer, soit directement, soit après simulation numérique, quatre phases ou processus limitants au phénomène d'inhibition par passivation de la surface de l'alliage:

- les réactions de dissolution des pigments inhibiteurs et le transport de matière dans la matrice polymère constituant la peinture fonctionnalisée (valeur du flux F liée à dp , la profondeur affectée par le lessivage des pigments),
- le transport des espèces en solution que l'on peut exprimer par dm (associé à δ_{conv}),
- la cinétique d'amorçage de la corrosion (t_{IM}),
- les cycles humide-sec qui peuvent limiter le maintien de la passivation.

Cependant, il existe encore quelques limites à l'application de la démonstration faite sur l'alliage massif aux cas des solutions solides Al4%at Cu :

- l'électrochimie mal contrôlée sur des solutions solides soumises à une dissolution sélective,
- l'amorçage de la corrosion sur une électrode constituée d'une solution solide relève plus d'un amorçage sur un défaut. Il est difficile d'en estimer la cinétique et donc de définir un temps critique comme cela a pu être fait sur l'alliage massif à cause du rôle de la microstructure (intermétalliques grossiers).

Néanmoins, les études électrochimiques menées successivement sur **l'alliage massif** et les différentes **solutions solides**, candidates au matériau choisi pour un capteur d'alerte, ont permis de montrer que leur sensibilité respective à la passivation par réduction électrochimique des dichromates relâchés était très proche. Cela a, entre autre, été confirmé par des **mesures de pH** qui sont bien adaptées à la caractérisation de la passivation en phase aqueuse.

Si on revient à la question initiale (celle du fonctionnement du capteur type SENTINEL®), plus qu'un capteur de corrosion (bien que sa réponse soit mesurée par une perforation de la piste métallique), en termes de capteur d'alerte, sa fonction sera de détecter les **limites d'efficacité du primaire anticorrosion** (son lessivage en particulier). On peut se demander quelles circonstances réelles il est donc censé représenter car il faut supposer que le film de primaire anticorrosion subisse un premier endommagement (sans cicatrisation) qui conduise au lessivage du film et que dans un second temps une zone assez proche soit affectée par la corrosion qui nécessiterait pour être bloquée la présence d'espèces inhibitrices. Ce scénario exclut tout dommage de type **rayure** qui mettrait **simultanément** à nu le métal et exposerait le film de primaire anticorrosion. Ceci confirme qu'il **ne faut pas associer la géométrie des pistes du capteur à celle d'une simple rayure** puisque les pistes du capteur représentent des

dommages stabilisés tandis que la représentation d'une **rayure** devrait traduire l'état **transitoire** associé à la réactivité du primaire anticorrosion sollicité lors d'une rayure. Il vaut donc mieux raisonner sur la compétition entre amorçage de la corrosion et passivation dans le cas, par exemple d'une corrosion d'un assemblage par recouvrement, au voisinage d'un rivet, qui aurait subi un endommagement sur sa partie externe apparente comme le montre le schéma présenté Figure I-3.

Pour quantifier cette compétition entre corrosion et passivation, la **microstructure** de l'alliage massif constitue un élément clé qui ne trouve pas d'équivalence dans le cas des solutions solides. Donc au-delà de la réponse à la question initiale à l'origine de ce travail, on voit que l'ensemble des résultats obtenus semblent indiquer que pour mieux appréhender l'importance de la microstructure des alliages d'aluminium (de l'alliage 2024 en particulier) il serait préférable d'opter pour un feuillard en alliage massif plutôt que pour un dépôt physique (PVD) mince, comme piste active d'un capteur de corrosion. C'est par exemple le choix fait par la société Luna Innovations Inc. [70] qui propose d'effectuer des mesures de corrosion sur un capteur interdigité constitué d'un alliage d'aluminium 7075 dont les pistes ont une épaisseur estimée à quelques centaines de μm .

Au bilan, il est important de noter également que, si dans ce travail on a examiné le comportement d'un primaire fonctionnalisé avec des pigments de dichromates de zinc, l'ensemble de la démonstration et également les questions induites sont **transposables à toute autre espèce inhibitrice** piégée par fonctionnalisation d'une matrice polymère.

NOTATIONS

NOTATIONS

2024 : Alliage 2024-T3
 Ech#2 : 2024+ OAC-Sc
 Ech#3 : 2024+OAC-Sc+ P99+P33
 Ech#4 : 2024+OAC-Sc+ P99+P33 + PU66
 Ech#5 : 2024+OAC-Sc+ P99
 Ech#6 : 2024 + P99+P33
 Ech#6-1-2-d : 2024 + P99+P33- 1mm – 2 faces peintes - dassault
 Ech#6-2-2-d : 2024+ P99+P33- 2mm – 2 faces peintes - dassault
 Ech#6-4-2-d : 2024+ P99+P33- 4mm – 2 faces peintes – dassault
 P99 : peinture la plus chromâtée
 P33 : peinture chromâtée
 PU66 : peinture polyuréthane : top-coat
 $K_2Cr_2O_7$: dichromate de potassium : espèces ajoutées en solution
 $ZnCr_2O_7$: dichromate de zinc : terme générique pour hydroxyoctaoxodizincate dichromate de potassium : issus du relâchement en cours d'essai des peintures contenant des chromates
 Sp : surface de contact variant au cours de la dissolution
 δ_{conv} : couche de diffusion ou couche interfaciale (régime de diffusion convective)
 F : flux de relâchement en espèces inhibitrices en mol/m²/s
 F_1 : flux correspondant au régime 1 en mol/m²/s
 F_2 : flux correspondant au régime 2 en mol/m²/s
 dp : distance correspondant à la profondeur affectée par le lessivage des pigments
 d_p^i : distance correspondant à la profondeur affectée par le lessivage des pigments à chaque i^{ème} séquence d'immersion après i polissage successifs
 dm : distance critique en dessous de laquelle la surface métallique sera protégée et au-dessus de laquelle la corrosion pourra s'amorcer.
 C_i : concentration de l'inhibiteur (i) en solution
 C_{pass} : concentration en inhibiteurs nécessaire pour passiver (comprise entre 10⁻⁵ et 10⁻⁴M)
 i : $[Cr_2O_7^{2-}]_{aq}$
 y = e : position de la face métallique
 $D_i^{sol} = D_i$: coefficient de diffusion en cas de diffusion pure
 $D_i^{sol} = D_{app}$: coefficient de diffusion en cas de diffusion convective
 γ : une constante fixée à 1.522
 dm(D_{app}) : portée du couplage chimique dans le cas d'une diffusion convective
 dm(D_i) : portée du couplage chimique dans le cas d'une diffusion pure
 e : valeur de l'espacement entre les deux faces de la cellule ;
 e(D_{app}) : valeur critique de l'espacement entre les deux faces de la cellule en régime de diffusion convective ; au-dessus de cette valeur : apparition d'attaques
 e(D_i) : valeur critique de l'espacement entre les deux faces de la cellule en régime de diffusion pure ; au-dessus de cette valeur : apparition d'attaques
 t_{IM} : temps critique d'amorçage de la corrosion au voisinage d'une phase intermétallique grossière (défini par les travaux cités en réf [26]) ou cinétique d'amorçage de la corrosion

Liste des abréviations

PVD : Physical Vapor Deposition
 OAC : Oxydation Anodique Chromique
 Sc : semi-colmaté
 C : colmaté
 MEB : Microscopie électronique à balayage
 ICP-AES : Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy
 PIXE : Particle-Induced X-ray Emission
 EIS : Electrochemical Impedance Spectroscopy
 FEM : Finite Element Method

TABLES DES ILLUSTRATIONS

TABLES DES ILLUSTRATIONS

Figure I- 1 : Concept du capteur SENTINEL® : l'information transmise est relative à la rupture par corrosion de l'électrode métallique qui n'a pas pu être passivée par le flux d'espèces inhibitrices.	13
Figure I- 2 : Illustration schématique des étapes conduisant à la cicatrisation du métal mis à nu dans une rayure par passivation par des espèces inhibitrices issues du relâchement d'un primaire anticorrosion [3].	15
Figure I- 3 : a) représentation schématique d'un défaut dans une peinture provoqué à l'aplomb d'un rivet; b) illustration du concept : échantillons conçus pour les tests ASTM modifiés présentés à la réf [6] qui permettent d'évaluer la résistance à la corrosion d'un assemblage par rivetage par des mesures de couplage galvanique. Les essais sont réalisés en brouillard salin.	16
Figure I- 4 : Illustration des conditions de corrosion en atmosphère marine.	16
Figure I- 5 : Evaluation schématique de l'influence de l'épaisseur d'électrolyte sur la vitesse de corrosion [7].	17
Figure I- 6 : a) mise en évidence de l'influence de la mouillabilité de la surface ; b) dispositif de mesure dans une enceinte fermée.	17
Figure I- 7 : Mesure SKP sur un alliage 2024 goutte de 4mm de diamètre a) NaCl 0.5 M ; b) NaCl 0.5M + 10 mM Na ₂ Cr ₂ O ₇ [13].	18
Figure I- 8 : a) nuancier de l'analyse de pH dans une goutte de solution tampon ; b) évolution du pH dans une goutte déposée sur un alliage 2024 après 10 minutes de contact avec l'électrolyte.	19
Figure I- 9 : Illustration de la structuration « spongieuse » en cours de dissolution sélective. a) évolution à l'échelle atomique de la surface d'un alliage Al-Cu les atomes de cuivre sont représentés en rouge ; (b) état de la surface d'une phase S après dissolution sélective en milieu basique.	21
Figure I- 10 : Evolution du potentiel en circuit ouvert (OCP) en fonction de l'enrichissement en cuivre pour un alliage Al 0.95%at Cu dans une solution aérée de pentaborate d'ammonium à 20°C. L'alliage est préalablement décapé 75s à 5mA/cm ² en milieu basique 0.1 NaOH.	21
Figure I- 11 : Illustration du phénomène d'attaque par "trenching". a) Profil AFM d'une particule de type Al ₃ Fe dans un alliage d'aluminium 6061 T6 après 2h d'immersion en milieu NaCl 0.6M au potentiel de corrosion [23] ; b) Simulation du profil du pH à la surface d'une électrode représentant une phase intermétallique (cathode de 10µm de diamètre) et la matrice d'un alliage d'aluminium (Al). On voit que la variation de pH sera localisée à l'interface phase-matrice ce qui explique le fait qu'on observe une corrosion par effet de sillon [24]. ...	22
Figure I- 12 : Illustration des séquences qui conduisent de la dissolution sélective à la propagation d'une corrosion intergranulaire. Ceci illustre le rôle moteur de la réaction cathodique sur les phases enrichies en cuivre [25].	22
Figure I- 13 : Hiérarchie des différents types d'attaques localisées pour l'alliage 2024 [26]. Solution stagnante et aérée, 0.1M NaCl (50 mL), température ambiante (21°C) échantillons exposés horizontalement et extraits à différents temps 2.5, 5, 7.5, 10, 15, 30 et 120min.	23
Figure I- 14 : Schéma d'un système de protection endommagé par une rayure mécanique. La flèche rouge symbolise le relâchement des ions inhibiteurs provenant du lessivage du primaire fonctionnalisé.	24
Figure I- 15 : Relâchement des chromates pour une peinture polyester contenant des pigments SrCrO ₄ immergé dans une solution 0.01M NaCl 20°C pH=7 sans couche de top-coat. Prélèvements de 5mL de solution pour des temps donnés (15min, 1, 2, 5, 8, 25 h, 4, 15, 60 jours) ; Epaisseur du revêtement sec : 13.5 ± 1 µm ; Volume de pigments (par rapport au	

volume sec (pigments et résine)) = 15.8%, Film sec composé à 12.6% (en masse) de chromates de strontium [28].	25
Figure I- 16 : Influence du pH sur la quantité de chrome relâché par un primaire anticorrosion contenant des chromates – tests sur un échantillon (tôle peinte) immergé dans une solution de NaCl à 0,01M, (▼) pH = 1, (▲) pH= 3, (●) pH = 5, (■) pH = 7 [29].	26
Figure I- 17 : Influence de la nature de la matrice polymère sur le flux de relâchement en inhibiteurs. a) Relâchement mesuré sur un primaire dénommé ANZOL [33], b) Comparaison du régime de relâchement à pH 1 pour deux types de primaires : PR143 (Figure I- 16) et ANZOL (Figure I- 17a).	27
Figure I- 18 : Présentation des résultats obtenus pour le primaire PR143 [29] à pH =1 (Figure I- 16) selon l'analyse proposée Figure I- 15.	27
Figure I- 19 : Analyse par ultramicrotomie de lames minces en microscopie électronique à balayage environnemental à haute résolution (FEG-ESEM)	28
Figure I- 20 : Evaluation par la technique PIXE du lessivage d'un primaire anticorrosion sur une tôle peinte exposée en brouillard salin après rayure.	29
Figure I- 21 : Influence de l'anisotropie de la prise en eau des polymères (épaisseur peinture = $24.2 \pm 3.3 \mu\text{m}$) (a) : mode de sollicitation du film de peinture et condition d'exposition.	30
Figure I- 22 : Illustration schématique des étapes (limitantes) de transport des inhibiteurs dans le polymère et en solution.	31
Figure I- 23 : Cinétique de relâchement d'un primaire d'anticorrosion en milieu NaCl 0,05M	32
Figure I- 24 : Comparaison des données expérimentales avec différents modèles (valeurs normalisées) représentants le relâchement des inhibiteurs pour une peinture fonctionnalisée. L'ajustement par un polynôme est destiné à définir une loi de comportement sans réalité physique.	33
Figure I- 25 : Evolution du flux d'inhibiteurs relâchés pour deux types de pigments CaCrO_4 et Na_2CrO_4 .	34
Figure I- 26 : Influence du type de pigment sur l'état de surface de la peinture lors de la prise en eau de polymère [34].	35
Figure I- 27 Illustration des processus d'auto-cicatrisation et du relâchement d'inhibiteurs provenant de nanocapsules [35].	36
Figure I- 28 : Modélisation des différentes étapes du relâchement d'inhibiteurs encapsulés ; 1. Prise en eau, 2. Désintégration de la capsule, 3. Dissolution des inhibiteurs et diffusion jusqu'à la rayure.	36
Figure I- 29 : a) Modèle FEM décrivant le relâchement en solution (épaisseur δ) des inhibiteurs de corrosion provenant d'un revêtement et leur transport jusqu'à la rayure (S), $x = 0$: centre de la rayure ; b) Effet de la taille de la rayure sur la quantité d'inhibiteurs à 600s, $\delta = 100 \mu\text{m}$ et NaCl 0.1M.	38
Figure I- 30 : Mode de fonctionnement des peintures trifonctionnelle dites « self-repair ». Le système de peinture est identique à celui d'une peinture conventionnelle, cependant des inhibiteurs « verts » et des agents auto-cicatrisants sont ajoutés [38].	39
Figure I- 31 : Diagramme de prédominance des espèces Cr(VI) en fonction de l'activité en	40
Figure I- 32 : Diagramme de Pourbaix ($E=f(\text{pH})$) du chrome en considérant Cr_2O_3 anhydre [42].	41
Figure I- 33 : Illustration schématique de la structure de la couche de conversion chromique sur un alliage d'aluminium [44].	42

Figure I- 34 : Analyse AFM d'un alliage 2024 passivé en milieu acide et contenant des chromates et influence de la composition des phases intermétalliques sur la passivation [47].	43
Figure I- 35 : Image AFM de particules intermétalliques Al_2CuMg après immersion de 5 s dans un bain de conversion chimique (bain acide). Les halos du film de passivation sont bien mis en évidence. La décoration à la périphérie des phases est explicable par la redéposition du cuivre suite à la dissolution sélective des phases lors de la préparation de l'échantillon qui s'est trouvé au contact d'un film d'eau (explication non donnée par l'auteur) [48].	44
Figure I- 36 : Observation par MEB d'une couche d'oxyde de chrome obtenue par immersion d'un alliage 2024 dans une solution contenant des chromates (solution commerciale Alodine®) [49]. L'alliage 2024 a été immergé dans une solution de chromates (Alodine®, pH = 1,6) pendant 3 min puis rincé et séché.	44
Figure I- 37 : Influence du temps de vieillissement d'une couche d'oxyde de chrome sur la vitesse de corrosion d'un alliage 2024 [49].	45
Figure I- 38: Effet de la concentration en chromates (chromate de strontium) sur la corrosion d'un alliage d'aluminium (alliage 2014 –T6) dans une solution NaCl à 0,6 M [50]).	45
Figure I- 39 : Courbes de polarisation sur un alliage Al 2024-T3 en milieu 1 M NaCl aéré en présence de dichromates [40]. La passivation intervient dès que la concentration en chromates atteint $10^{-5}M$.	46
Figure I- 40 : Courbe de polarisation en milieu NaCl 0.1M aéré. (—) : sur un alliage immergé pendant 2h (c'est-à-dire pour une dissolution sélective des phases intermétalliques bien avancée) ; (-o-) : sur un alliage immergé 45 h en milieu NaCl 0.1M contenant $8.10^{-5} M K_2CrO_4$ [52].	47
Figure I- 41 : Influence de la présence d'inhibiteurs sur la densité de courant d'une électrode à base de cuivre dans 5% NaCl [40].	48
Figure I- 42 : Description schématique d'approche localisée permettant d'effectuer des bilans de matière dans des défauts réels	49
Figure I- 43 : a) Illustration des défauts artificiels usinés par fraisage de la surface d'une tôle d'alliage 2024 peinte. b) L'échantillon avec ses différentes cavités ainsi usinées est exposé à un brouillard salin neutre [.]	49
Figure I- 44 : Schéma de la cellule pour simuler une rayure à la surface d'un alliage protégé par un traitement de surface revêtu [52]. (a) : Cellule non aérée, (b) : Cellule aérée.	50
Figure I- 45 : Mesure de la résistance de polarisation d'un alliage 2024 dans NaCl 0.1M après différents temps d'exposition dans la cellule « artificial scratch cell » [56]	50
Figure I- 46 : Influence des chromates sur le courant galvanique d'un couple acier/zinc dans une cellule galvanique immergée dans une solution acide représentant des conditions de pluie acide [62].	51
Figure I- 47 : Influence de la taille de la rayure : a) sur le nombre de piqûres stables après 25 jours d'exposition ; b) sur le temps d'amorçage	52
Figure I- 48 : Aspect d'une surface exposée à un brouillard salin ; on note l'aspect discontinu des gouttelettes et la possibilité d'induire des discontinuités importantes dans le film d'électrolyte du fait du lavage de la surface par des gouttes de volumes importants [59,64].	53
Figure I- 49 : Représentation schématique du transport de chromates lors de gouttes et non d'un film mince d'électrolyte.	53
Figure I- 50 : Concentration moyenne en inhibiteurs à la surface pour différentes simulations de relâchement - cas d'une rayure de 0.2mm ; on reste toujours au-dessus de la valeur critique de concentration nécessaire à atteindre pour passiver la piste mise à nu [64].	54
Figure I- 51 : Classement des zones sensibles à la corrosion sur un avion (vue en coupe).	55

Figure I- 52 : Stratégie de mise en place de capteurs en tant qu'aide à la décision pour les opérations de maintenance [66].....	56
Figure I- 53 : Géométrie d'un capteur d'humidité. a) : organisation spatiale des deux électrodes qui constituent le capteur et qui permettent de suivre sa résistance (capteur type I, 50x50 mm avec 1 mm d'espacement); b) : illustration du lien entre la taille des phénomènes atmosphériques et celle des pistes qui constituent le capteur (capteur type II avec 130 μm d'espacement) [67].	57
Figure I- 54 : Exemple d'application d'électrodes interdigitées. (a) vue de dessus de l'arrangement des pistes; (b) illustration du fonctionnement du réseau d'électrodes. On est en mode régénération : la forme réduite R est oxydée sous la forme O sur les anodes, tandis que la forme O est recyclée sous la forme R sur les cathodes adjacentes [74].	57
Figure I- 55 : Application d'un capteur (a) constitué d'électrodes interdigitées en alliage d'aluminium pour en prévoir la vitesse de corrosion en fonction des variations du taux d'humidité (b) [70].	58
Figure I- 56 : Exemple de capteur type couplage galvanique [73]. a) Réalisation du capteur : assemblage de feuilles minces d'aluminium et de cuivre isolées électriquement ; b) Le courant galvanique est proportionnel au taux d'humidité (%RH).	59
Figure I- 57 : Capteur d'alerte de risque de délamination ; a) Capteur environnemental de type capteur de type couple galvanique (par exemple or et fer, or et zinc, ...) ;b) Schéma d'insertion du capteur dans une zone de recouvrement de tôles ; c) Réponse du capteur dans un test de brouillard salin [74].	60
Figure I- 58 : Capteur de vieillissement d'une peinture [75] :a) schéma d'implantation du capteur ; b) circuit électriques équivalent pour analyse de la mesure d'impédance ; c) variation de la capacité C_{mci} en fonction de variation du taux d'humidité (par exemple 40-50 = variation d'un taux d'humidité de 40% à un taux de 50%).	60
Figure I- 59 : Illustration du concept d'un capteur de corrosion et de sa réalisation technique	61
Figure I- 60 : Représentation schématique de l'utilisation du capteur qui permet d'associer des décisions plus ou moins pénalisantes en termes de maintenance aux différents niveaux de corrosion subis par chaque piste.....	62
Figure I- 61 : Modèle de Thornton : représentation des différentes morphologies obtenues selon la pression de travail et la température du substrat [78].	63
Figure I- 62 : Comparaison du comportement électrochimique (domaine de réduction de l'oxygène dissous et de l'eau) de différents dépôts (couche mince 500nm par évaporation flash) avec l'alliage massif 2024. ($\text{Al-4Cu} = \text{Al},8\%\text{atCu}$; $\text{Al}_2\text{Cu} = \text{Al } 33\%\text{atCu}$) [79].	63
Figure I- 63 : Réponse électrochimique d'une solution solide déposée sur un quartz en milieu NaCl 0,1 M en présence de différentes concentrations(x) en chromates ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) (1mV/s) a) : $\text{Al}4\%\text{Cu}$ ($\text{Al-1},8\%\text{atCu}$) ; b) Al_2Cu ($\text{Al-33}\%\text{atCu}$) [79].	64
Figure I- 64 : Influence de la teneur en cuivre sur l'efficacité de la passivation en milieu NaCl 0,1M contenant $10^{-4}\text{M Cr}_2\text{O}_7$ [79].	64
Figure I- 65 : Illustration schématique des étapes limitantes du processus global de protection sur un alliage d'aluminium.	65
Figure II- 1 : Structuration des différentes couches de peinture sur un alliage 2024.	70
Figure II- 2 : Représentation schématique d'une tranche d'alliage 2024 peinte. a) système alliage 2024/ peinture dans le cas d'une rayure/piste, b) tranche enrobée.	71
Figure II- 3 : Morphologie de la section exposée de l'échantillon #6 : 2024+P99+P33. Matrice $\text{Al}_x\%\text{Cu}$ (x= voisin de 2% at).	71
Figure II- 4 : Observation sur la tranche d'un dépôt PVD (écaille) d'épaisseur 1 μm	72
Figure II- 5 : Dispositif d'étude électrochimique dans une cavité.	73

Figure II- 6- Variation du pH de surface dans une goutte d'eau de 5mm de diamètre sur un alliage Al-Cu (2011). Mesure avec une sonde pH type W/WO ₃ (250 µm) [9].....	74
Figure II- 7 : Représentation schématique du principe de mesure de la microélectrode de pH.....	75
Figure II- 8 : Capillaire de 10 µm de diamètre interne rempli de liquide échangeur d'ions (H ⁺).....	76
Figure II- 9 : Calibration d'une électrode de pH – On vérifie expérimentalement que l'électrode a bien un comportement Nernstien (pente théorique de -0.059 V/unité pH).....	77
Figure II- 10 : a) Montage adopté pour réaliser la mesure locale de pH avec observation de la surface in situ grâce à une caméra ; b) Vue du dessus de la cellule avec les différents composants du montage.	77
Figure II- 11 : Représentation schématique de la cellule d'essai ;a) vue de côté ; b) vue du dessus (65*50*15 mm).....	78
Figure II- 12 : Mesures de pH sur solutions solides (dimensions en mm) ; a) Cellule plexiglas vue de côté (lame de verre : 50*25*2mm) ; b) vue du dessus.....	79
Figure II- 13 : Illustration schématique de la réalisation de cavité artificielle par collage d'un masque usiné laser.	80
Figure II- 14 : Représentation schématique de a) cellule simple pour tester l'effet du vieillissement des peintures sur le comportement de solutions solides (principe « Simulated Scratch cell » de Frankel [52]), b) cellule permettant des mesures électrochimiques en temps réel.....	81
Figure II- 15 : Cellule d'essai sur tôle peinte exposée sur sa tranche ; la lame de verre permet de bien visualiser la surface métallique.	81
Figure II- 16 : Applicateur automatique de film de peinture.....	82
Figure II- 17 : lame revêtue de P99 ; conditions d'application 20mm/s-barre filetée de 20µm ; différentes quantité de peinture ; a) 0,1mL ;b) 0,2mL ; c) 0,2mL ; d) 0,3mL.....	83
Figure II- 18: Influence de la quantité de peinture à appliquer; a) 0,2mL ; b) 0,5mL. Lame de verre revêtue de P99 - application par « bar coater », 20mm/s-barre filetée de 50µm.	84
Figure II- 19 : Représentation schématique de la première étape d'élaboration d'une cavité artificielle fonctionnalisée (a) vue du dessus ; (b) vue de côté.	84
Figure II- 20 : Etape de mise en peinture (a) vue du dessus ; (b) vue de côté.....	85
Figure II- 21 : Produit final après application de P 99 (pigments inhibiteurs ZnCr ₂ O ₇) sur la lame de solution solide Al4%atCu et création des fentes ; a) vue du dessus ; b) vue de côté ; c) produit final obtenu en laboratoire.	85
Figure II- 22 : Représentation schématique de l'échantillon après l'étape d'application de P99 et la mise en place des masque de téflon ; a) vue du dessus ; b) vue de côté.	85
Figure III- 1: Mise en évidence de l'influence des dichromates sur le courant cathodique en milieu NaCl (0,1M) (essai en immersion).....	90
Figure III- 2 : Mise en évidence de l'influence des dichromates sur le courant cathodique en milieu NaCl (0,1M) (essai en immersion) (mesure dans une cavité artificielle).....	91
Figure III- 3 : Comparaison de l'action des espèces inhibitrices condition d'immersion et dans une cavité artificielle (alliage 2024).	91
Figure III- 4 : a) Faciès d'attaque observé à potentiel libre sur un alliage 2024 immergé dans une solution NaCl 0,1M aérée. b) Observation par MEB de la partie centrale de l'échantillon #6 (2024 + P99+P33).	92
Figure III- 5 :a) Distribution du pH au-dessus du centre de l'alliage 2024 en fonction de la hauteur de la sonde par rapport à la surface, b) Profil de concentration en [OH ⁻]......	93
Figure III- 6 : Illustration des conditions hydrodynamiques pour une électrode soumise à une dissolution (chimique ou électrochimique).	94

Figure III- 7 : Mise en évidence d'un gradient de concentration en OH^- ; cas du couplage galvanique Fe/Zn ; Mesure du pH à l'aplomb de l'acier [61].	94
Figure III- 8 : Mise en évidence de l'existence d'une couche de diffusion ; étude de la dissolution d'une électrode de Zn[83].	95
Figure III- 9 : Evolution du pH à la surface d'un alliage 2024 en condition d'immersion en milieu.	95
Figure III- 10 : Variation du pH de surface (distance sonde-surface = $150\mu\text{m}$) au centre de l'échantillon immergé successivement dans une solution chlorurée sans puis avec dichromates. La concentration en dichromates de la seconde solution chlorurée est de 10^{-3}M et son pH = 4.75.	96
Figure III- 11 : Observation de la surface de l'échantillon #2 (2024+OAC-Sc) in situ avec caméra (Figure II- 10a) ; a) 1h et b) 24h après ré-immersion en milieu chloruré contenant des dichromates. L'échantillon est soumis à une corrosion préalable pendant 4 h en milieu chloruré en absence de dichromates.	97
Figure III- 12 : Variation du pH à la surface d'un alliage 2024 (distance sonde-surface = $150\mu\text{m}$). Mise en évidence de l'effet de l'ajout de dichromates. La solution dans la cellule après ajout des chromates est une solution à 3.10^{-4}M et son pH nominal est de 4.75 (voir Tableau III- 1).	97
Figure III- 13 : Observation de l'échantillon # 2 (2024+OAC-Sc)	98
Figure III- 14 : Variation du pH à la surface d'un alliage 2024. Mise en évidence de l'effet de l'ajout de dichromates. La solution dans la cellule après ajout des dichromates est une solution à 3.10^{-5}M et son pH nominal est de 5.66 (voir Tableau III- 1 ci-après).	98
Figure III- 15 : Observation de l'échantillon # 2 (2024+OAC-Sc) ; a) $t_1 = 3\text{h}25$ (ajout des dichromates), b) $t_2 = 23\text{h}20$.	99
Figure III- 16 : Variation du pH à la surface d'un alliage 2024 - Mise en évidence de l'effet de l'ajout de dichromates. La solution dans la cellule après ajout des dichromates est une solution à 3.10^{-6}M et son pH nominal est de 6.65 (voir Tableau III- 1 ci-après).	99
Figure III- 17 : Observation de l'échantillon # 2 (2024+OAC-Sc)	100
Figure III- 18: Evolution du pH à la surface d'un alliage 2024 précorrodé- Influence de la concentration en dichromates ajoutés sur ce pH.	101
Figure III- 19 : Observation au microscope de la surface de l'échantillon #2 après : a) 31h dans une solution chlorurée (NaCl 0.5M) contenant $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 3.10^{-6}M ; b) 31h dans une solution chlorurée (NaCl 0.5M) contenant $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 3.10^{-6}M + séchage + remise en solution 17h dans NaCl 0.1 M.	102
Figure III- 20 : Superposition du domaine de concentration en dichromates déduit a) des essais décrits Figure III-18 et du courant de réduction (■) mesuré à $E = -1.2\text{V}/\text{Ag}/\text{AgCl}$ sur l'alliage 2024 dans b) une solution de NaCl 0.1M (○) et dans des solutions de différentes concentrations en dichromates : (+) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 3.10^{-6}M (Δ) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 10^{-5}M , (∇) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 10^{-4}M , (◇) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 10^{-5}M .	102
Figure III- 21 : Type d'échantillon utilisé : l'objectif est d'évaluer la portée du transport des espèces inhibitrices (Cr(VI)). La tranche d'alliage 2024 peut avoir une ou deux faces traitées.	103
Figure III- 22 : a) Mesure locale de pH ;b) caractérisation par observation optique (dispositif optique constitué d'un objectif de marque OPTEM (grossissement x10 avec deux positions de mesures ; distance de travail de 17mm).	104
Figure III- 23 : Comparaison de l'évolution du pH en fonction du temps sur les échantillons (immersion NaCl 0,1M).	104
Figure III- 24 : Observation au microscope optique de la surface des échantillons après 5h d'immersion dans NaCl 0,1M : a) Ech#2 (tranche non peinte), b) Ech#6 (tranche peinte). Les spots noirs correspondent aux phases intermétalliques grossières qui sont non attaquées.	105

Figure III- 25 : Evolution au cours du temps de la surface de l'échantillon #3 dans NaCl 0,5M ; a) t=0, b) t= 8h, c) t= 24h, d)t=48h . Vue du dessus de la surface adjacente à une face revêtue de peinture (bord haut sur l'image). Cellule d'essai recouverte par une lame de verre.

..... 106

Figure III- 26 : Surface de l'échantillon #6 (2024+P99+P33) après 48 h d'immersion dans NaCl 0,5M. La structuration de la surface en 3 zones : 2 zones périphériques (I)= immunité de la surface et une zone centrale (II) = attaque de type trenching au voisinage des phases..... 106

Figure III- 27 : Morphologie de la section exposée de l'échantillon #6 : 2024+P99+P33 ; a) avant immersion : on observe deux types de phases : celles contenant Al, Cu, Fe, Mn et celles contenant Al, Cu, Mg ; b) après immersion : observation de la zone (I). 107

Figure III- 28 : Cartographie chimique (EDX) de la surface de l'échantillon #6 (2024+P99+P33) étudié en MEB correspondant à la zone (I) (immunisée) ;(a) Surface étudiée, (b)= Cr ; (c) = Cu ; (d) = Mg ; (e)=Fe ; (f) = Mn et (g) = Zn. 108

Figure III- 29 : Observation par MEB de la partie centrale de l'échantillon #6 (2024+P99+P33) – zone (II) préalablement immergé 48h dans NaCl 0.5M. 109

Figure III- 30 : Cartographie chimique de la surface de l'échantillon #6 (2024 + P99 + P33) par MEB –EDX. Phase intermétallique de type Al_2CuMg (b) = Cu et (c) = Cr. Particule localisée dans la zone (II). 109

Figure III- 31 : Description schématique des différentes étapes qui conduisent à l'endommagement de la zone (II) et qui expliquent les analyses MEB/EDX (Figure III- 30). 110

Figure III- 32 : Courbe de polarisation sur $Al_4\%wCu$ et 2024-T3 dans NaCl 0,1M (pH = 6,2) 1mV/s [79]. 113

Figure III- 33 : Etude de l'influence du décapage en milieu basique sur la réponse électrochimique d'une électrode constituée d'un dépôt PVD d'une solution $Al_2\%atCu$ en milieu chloruré 114

Figure III- 34 : Mise en évidence de l'influence des dichromates sur le courant cathodique (mesure dans une cavité). Vitesse de balayage : 1mV/s-Décapage au préalable 15 s dans NaOH 0.5mM..... 115

Figure III- 35 : Mise en évidence de l'influence des dichromates sur le courant cathodique (mesure dans une cavité). Vitesse de balayage : 1mV/s-Décapage au préalable 15 s dans NaOH 0.5mM. $Al_4\%atCu$: (▼) NaCl 0,1M ; (○) NaCl 0,1M + $K_2Cr_2O_7$ $10^{-4}M$; (●) NaCl 0,1M (après passivation lors de la polarisation précédente dans la solution contenant des dichromates). 116

Figure III- 36 : Mise en évidence d'une résistance qui s'oppose au passage de courant en milieu chloruré contenant des dichromates. 116

Figure III- 37 : Mise en évidence de l'influence des dichromates sur le courant cathodique (mesure dans une cavité). Vitesse de balayage : 1mV/s-Décapage au préalable 15 s dans NaOH 0.5mM..... 117

Figure III- 38: Variation normalisée du courant de réduction cathodique obtenue sur les différents matériaux ayant une teneur en cuivre différente. La concentration en $K_2Cr_2O_7$ de $10^{-4}M$ est choisie en fonction du domaine d'efficacité des dichromates définiFigure III- 20. 118

Figure III- 39 : Comportement à la piquûre d'une solution solide $Al_2\%atCu$ dans NaCl 0,1 M et dans une solution contenant des dichromates (10^{-5} , 10^{-4} , $10^{-3}M$) ; (□) NaCl 0,1M; 119

Figure III- 40 : Courbe de polarisation anodique pour une solution solide $Al_2\%atCu$ dans NaCl 0,1 M et dans une solution contenant des dichromates (10^{-5} , 10^{-4} , $10^{-3}M$) ; (○) NaCl 0,1M ; (●) NaCl 0,1M + $K_2Cr_2O_7$ $10^{-5}M$; (▲)NaCl 0,1M + $K_2Cr_2O_7$ $10^{-4}M$;(▼)NaCl 0,1M + $K_2Cr_2O_7$ $10^{-3}M$ 119

Figure III- 41 : Variation du pH de surface au centre d'une solution solide $Al_2\%atCu$ Décapage au préalable 15 s dans NaOH 0.5mM, (a) (▽) NaCl 0,1M (pH = 6.5) ;(□) NaCl

0,1M + $K_2Cr_2O_7$ $10^{-4}M$ (pH = 5,75); (b) (●) NaCl 0,1M + Ajout de 0.2 ml de $K_2Cr_2O_7$ $10^{-3}M$ + NaCl 0.1M (concentration globale de $3.10^{-4}M$ (pH=5,66). Décapage initial 15s dans NaOH 0,5mM.	120
Figure III- 42 : Observation par microscopie optique de la surface d'une solution solide Al2%atCu déposée par PVD – conditions d'essai : immersion NaCl 0,1M.	121
Figure III- 43 : Observation au microscope optique de la surface d'une solution solide Al2%atCu après 6h dans NaCl 0.1M + $K_2Cr_2O_7$ $10^{-4}M$	121
Figure III- 44 : Evolution de la surface d'une solution solide Al2%atCu après 80 min dans NaCl 0,1M puis ajout de 0,2 mL de $K_2Cr_2O_7$ $10^{-3}M$ + NaCl 0,1M (durée totale de l'essai = 5h30).	122
Figure III- 45 : Evolution du pH à la surface d'une solution solide Al4%atCu-Décapage au préalable 15 s dans NaOH 0.5mM ; (a)(∇) NaCl 0,1M ; (□) NaCl 0,1M + $K_2Cr_2O_7$ $10^{-4}M$; (b) (●) NaCl 0.1M puis après 70 min ajout de 0.2 ml de $K_2Cr_2O_7$ $10^{-3}M$ + NaCl 0.1M (concentration globale de $3.10^{-4}M$).	122
Figure III- 46 : Observation au microscope optique de la surface d'Al4%atCu après 300mn d'immersion dans NaCl 0,1 M.	123
Figure III- 47 : Observation au microscope optique après 240min dans NaCl 0,1M + $K_2Cr_2O_7$ $10^{-4}M$	123
Figure III- 48 : Observation au microscope optique de la surface de la solution solide Al4%atCu déposée par PVD après 70min dans NaCl 0.1M et l'ajout d'une solution de $K_2Cr_2O_7$ (concentration globale de $4.10^{-3}M$) ; temps global de 250min ; a) bord de la cellule d'essai ; b) centre de l'échantillon.	124
Figure III- 49 : Evolution du pH à la surface d'une solution solide Al33%atCu- Décapage au préalable 15 s dans NaOH 0.5mM ; (a)(∇) NaCl 0,1M (pH = 6.5) ; (□) NaCl 0,1M + $K_2Cr_2O_7$ $10^{-4}M$ (pH = 5,75); (b) (●) NaCl 0,1M + Ajout de 0,2 mL d'une solution de dichromates (concentration globale de $3.10^{-4}M$ (pH=5,66). Décapage initial 15s dans NaOH 0,5mM.	124
Figure III- 50 : Observation au microscope optique après 230 min d'immersion dans NaCl 0,1M. On note peu de zones de cette nature à la surface de l'échantillon. Les mesures de pH ont eu lieu pendant 150 min mais l'échantillon est ensuite resté immergé 80 min de plus. ..	125
Figure III- 51 : Observation au microscope optique après 240 min dans NaCl 0,1M + $K_2Cr_2O_7$ $10^{-4}M$	125
Figure III- 52 : Morphologie de la surface d'une solution solide Al33%atCu après 80min dans NaCl 0,1M puis ajout de 0,2 mL de $K_2Cr_2O_7$ $10^{-3}M$ + NaCl 0,1M (durée totale de l'essai = 210min).	126
Figure III- 53 : Observation in situ avec caméra de la surface de l'alliage 2024 ; a) t = 3h30-NaCl 0.5M ; b) t = 7h après 3h30 dans NaCl 0.5M et 2 mL d'une solution de dichromates soit une concentration globale de $K_2Cr_2O_7$ $3.10^{-5}M$	126
Figure III- 54: Evolution du pH en milieu NaCl 0,1M sur un alliage 2024(∇) ; sur les solutions à 2%atCu (Δ) ; 4%atCu (□) ; 33% at Cu (○).	127
Figure III- 55 : Evolution du pH lors de l'ajout en solution d'une solution de dichromates (soit une concentration globale de $3.10^{-4}M$; (■) Alliage 2024; ;(Δ) Solution solide Al2%atCu ; (○) Solution solide Al4%atCu ;(∇) Solution solide Al33%atCu.	127
Figure III- 56 : Etude paramétrique du domaine d'efficacité des dichromates pour Al2%Cu Décapage au préalable 15 s dans NaOH 0.5mM (■) NaCl 0,1M ;(○) NaCl 0,1M + $K_2Cr_2O_7$ $10^{-5}M$;(Δ) NaCl 0,1M + $K_2Cr_2O_7$ $5.10^{-5}M$;(∇) NaCl 0,1M + $K_2Cr_2O_7$ $10^{-4}M$;(□) NaCl 0,1M + $K_2Cr_2O_7$ $10^{-3}M$	128
Figure III- 57 : Recherche du domaine d'efficacité des dichromates pour Al4%atCu- Décapage NaOH 0.5mM pendant 15s au préalable (■) NaCl 0,1M ;(○) NaCl 0,1M + $K_2Cr_2O_7$ $10^{-5}M$;(∇) NaCl 0,1M + $K_2Cr_2O_7$ $10^{-4}M$;(▼) NaCl 0,1M + $K_2Cr_2O_7$ $10^{-3}M$	129

Figure III- 58 : Etude paramétrique du domaine d'efficacité des dichromates pour Al33%atCu – Décapage au préalable 15 s dans NaOH 0.5mM ; (■) NaCl 0,1M ; (○) NaCl 0,1M + $K_2Cr_2O_7$ $10^{-5}M$; (△) NaCl 0,1M + $K_2Cr_2O_7$ $5.10^{-5}M$; (▽) NaCl 0,1M + $K_2Cr_2O_7$ $10^{-4}M$; (□) NaCl 0,1M + $K_2Cr_2O_7$ $10^{-3}M$; une concentration intermédiaire a dû être testée (◇) NaCl 0,1M + $K_2Cr_2O_7$ $3.10^{-6}M$.	129
Figure III- 59 : Définition du domaine d'efficacité des dichromates pour les différentes solutions solides Al-Cu (courant de réduction mesuré à $E=-1.2$ V / Ag-AgCl). Leur domaine de passivation est voisin de celui obtenu pour l'alliage 2024 (Figure III- 20).	130
Figure III- 60 : Détermination du temps à partir duquel les premières attaques apparaissent : a) NaCl 0,5M 30min ; b) NaCl 0,1M 1h ; c) NaCl 0,01M 3h. Une photo est prise toute les 30 min pendant 4h pour chacun des essais.	131
Figure III- 61 : Observation au microscope optique de la surface de solution solide Al4%atCu après 6 jours en contact avec NaCl 0.1M et pour valeur de l'espacement entre la solution solide et la source de dichromates : (a,b) = 4 mm et (c) =2mm.	132
Figure IV- 1 : Observation MEB ; a) sur la coupe travers court (tranche) d'un alliage 2024 revêtu d'une couche OAC-Sc et de deux peintures chromâtées (Ech #3), b) sur la face externe d'un alliage 2024 revêtu d'une couche d'OAC-Sc et d'une peinture contenant des dichromates (Ech #5).	138
Figure IV- 2 : Analyse élémentaire sur les pigments inhibiteurs dans un film de peinture.	139
Figure IV- 3 : Analyse et identification de certains pigments et charges minérales présentes dans la peinture.	139
Figure IV- 4 : Tôle revêtu de peinture chromâtée après 6 jours d'immersion dans NaCl 0,1M (pH = 6).	140
Figure IV- 5 : Evolution de la concentration en chrome relâchée par la peinture en fonction du temps d'immersion dans une solution de NaCl 0,1M en milieu acide, neutre et basique.	140
Figure IV- 6 : Représentation en échelle logarithmique de la Figure IV- 5 représentant l'évolution de la concentration en dichromates pour différents pH soit $Q_{diss} = k \log(t)$.	141
Figure IV- 7 : Evolution de la quantité d'espèces relâchées en fonction de $t^{1/2}$ soit $Q_{diss} = k(t)$.	142
Figure IV- 8 : Evolution de la quantité d'espèces relâchées en fonction de $t^{1/2}$ pour les temps courts (25 premières minutes de la Figure IV- 7).	142
Figure IV- 9 : a) Evolution du relâchement des inhibiteurs en fonction du temps et b) détermination des flux moyens pour les trois pH pour chacune des deux étapes. Pour simplification, on ne tient pas compte de la nature des phénomènes (c'est-à-dire les étapes limitantes qui sont la diffusion dans le polymère et la dissolution des pigments).	143
Figure IV- 10 : Evolution du relâchement des inhibiteurs (Cr total) en fonction du temps pour un pH proche des conditions d'immersion (pH = 6). Les flux moyens sont définis par la dérivée de la variation de la concentration en chrome en fonction du temps : aux premiers instants (F_1) et dans le régime stationnaire (F_2).	144
Figure IV- 11 : Schéma théorique illustrant le lessivage des espèces inhibitrices.	144
Figure IV- 12 : Définition des zones où l'analyse chimique est réalisée par sonde EDX. Zone (R) = référence.	145
Figure IV- 13 : Observation par MEB du film de peinture film de peinture dans le sens travers long de l'échantillon 6-1-2-d-02/07/13 immergé 1 jour dans NaCl 0,5M	145
Figure IV- 14 : Evolution de la concentration (apparente) en chrome dans le film de peinture au cours du temps d'immersion dans NaCl 0,5M et selon la distance par rapport au bord exposé. (△) 1 jour d'immersion ; (□) 3 jours d'immersion ; (○) 6 jours d'immersion (volume d'électrolyte 20mL).	146

Figure IV- 15 : Evolution de la concentration (apparente) en chrome dans le film de peinture au cours du temps d'immersion dans NaCl 0,1M et selon la distance par rapport au bord exposé pour 3 jours d'immersion ($\square$)= Volume 20mL; ($\circ$) =Volume : 500mL.....	146
Figure IV- 16 : Zones analysées par MEB (11 zones d'environ 10 μ m) et profil de concentration (% atomique) en chrome sur une zone de 100 μ m.	147
Figure IV- 17 : Evaluation par spectrométrie PIXE de l'appauvrissement en pigments inhibiteurs [64].	147
Figure IV- 18 : Morphologie d'un film de peinture inhibitrice (pigment SrCr ₂ O ₇ en blanc) après immersion en milieu aqueux (eau) pendant 28 jours [30]	148
Figure IV- 19 : Résumé des résultats obtenus sur les flux de relâchement des inhibiteurs et leur lien avec l'évolution de la charge en pigments des films de peintures. a) la valeur F ₁ caractérise un relâchement instantané non limité ; b) on voit dans ce cas l'importance de la connaissance des propriétés physico-chimiques de la peinture dans son volume : le flux F ₂ est en effet contrôlé par un ensemble de processus internes au film de peinture.	148
Figure IV- 20 : Description schématique de la synergie entre les effets de transport des inhibiteurs (Cr ₂ O ₇ ²⁻) en phase liquide (δ_{conv}) et au sein de la matrice polymère (dp).	149
Figure IV- 21 : Méthodologie suivie pour atteindre la profondeur critique de l'appauvrissement en pigments inhibiteurs conduisant à l'amorçage de la corrosion sur la surface d'alliage 2024 exposée.	150
Figure IV- 22: Evolution du pH (mesuré au centre de l'électrode) au cours du temps sur un échantillon ayant les deux faces peintes (Ech # 6-4-2-d) pour trois séquences successives de polissage et d'immersion (distance sonde-surface = 150 μ m).	152
Figure IV- 23 : Observation (a) globale de la surface de l'échantillon à l'issue de la séquence Δt_1 ; (b) au microscope optique du centre de l'échantillon 6-4-2-d.....	153
Figure IV- 24 : Observation globale de la surface de l'échantillon 6-4-2-d à l'issue de la séquence Δt_2 (immersion cumulée de 14h).	153
Figure IV- 25 : Observation au microscope optique de l'échantillon 6-4-2-d à l'issue de la séquence (Δt_2) (immersion cumulée de 14h)- a) centre, b) bord.....	154
Figure IV- 26 : Observation globale de la surface de l'échantillon 6-4-2-d à l'issue de la séquence (Δt_3) (immersion cumulée de 21h).....	154
Figure IV- 27 : Evolution du pH au cours du temps sur l'échantillon 6-2-2-d (2 tranche peintes).	155
Figure IV- 28 : Observation au microscope optique du centre de l'échantillon 6-2-2-d à l'issue de la séquence (Δt_2).....	155
Figure V- 1 : a) A partir des essais réalisés sur une tôle peinte (une face dans ce cas) exposée sur sa tranche on peut localiser l'activation des phases intermétalliques grossières au-delà d'une distance critique (définie comme dm). b) : l'explication phénoménologique qu'on peut en donner est que la concentration en espèces inhibitrices à la surface métallique n'a pas pu atteindre C _{pass} au-delà de dm dans un temps inférieur au temps critique ($t_{\text{IM}} < 5\text{min}$) – d'après ref[26].	160
Figure V- 2 : Représentation analogue à celle présentée Figure IV- 20 pour une cellule d'essai sur la tranche d'une tôle peinte. A un temps donné, la concentration en inhibiteurs C _i est supérieure à C _{pass} en tout point de la surface de l'alliage en deçà de dm. Au-delà la surface peut se corroder. C _{pass} est défini par une plage de concentration comprise entre 10 ⁻⁵ et 10 ⁻⁴ M (Figure III- 59).	161
Figure V- 3 : Mesure de pH à l'aplomb des différentes zones apparaissant en surface de l'alliage 2024 revêtu d'un primaire d'anticorrosion sur une face, exposé en milieu NaCl 0.1M (mesure après quelques minutes d'immersion).	161
Figure V- 4 : Exemples d'expériences menées pour évaluer l'anisotropie du chargement en eau d'une matrice polymère. a) « Through plane transport of water » (dans cette orientation le	

coefficient de diffusion de l'eau est estimé à $D \approx 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ [88]) ;b) « In plane transport of water » (dans cette orientation le coefficient de diffusion de l'eau est estimé à $D = 5,0.10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$).	162
Figure V- 5 : Concentration en inhibiteurs atteinte à $t = 600$ secondes en régime de diffusion pure (D_i) et de diffusion convective (D_{app}).	166
Figure V- 6 : Evolution de la concentration en fonction de la distance de la source d'inhibiteurs à la surface de l'électrode exposée ($y=0$) (Tableau V- 1 ; géométrie b) dans le cas de F_1 a) en régime de diffusion pure (D_i) et b) de diffusion convective(D_{app}).	167
Figure V- 7 : Evolution de la concentration en fonction de la distance de la source d'inhibiteurs à la surface de l'électrode exposée ($y=0$) (Tableau V- 1 ; géométrie b) dans le cas de F_2 en régime de a) diffusion pure(D_i) et b) de diffusion convective (D_{app}).	167
Figure V- 8 : Evolution de la concentration en fonction du temps pour différentes distances (x) par rapport à la source dans le cas a) du régime de relâchement le plus intense (F_1) ; b) du régime de relâchement sur une face peinte vieillie (F_2) ;(Tableau V- 1 ; géométrie d).	168
Figure V- 9 : Portée du couplage chimique selon que le transport est sous contrôle diffusionnel pur (○) ou dans un régime de diffusion convective (●) ; (Tableau V- 1 ; géométrie b).	169
Figure V- 10 : Influence du régime de diffusion des espèces inhibitrices relâchées par la peinture sur la portée du couplage chimique et donc sur la passivation possible de la surface métallique exposée a) Diffusion pure (par exemple fluide en circulation forcée) la passivation est facilitée ; b) Diffusion convective (au-delà de δ_{conv}).	169
Figure V- 11 : Influence du flux sur la distance critique d_m pour l'alliage 2024 (Tableau V- 1 ; géométrie b) dans le cas du flux de relâchement F_1	170
Figure V- 12 : Influence du flux sur la distance critique d_m pour l'alliage 2024 (Tableau V- 1 ; géométrie b) dans le cas du flux de relâchement F_2	171
Figure V- 13 : Evolution de la concentration au centre d'une tôle exposée sur sa tranche (Tableau V- 1 ; géométrie c) de 4 mm de large dont les deux faces sont peintes ($20\mu\text{m}$)(cas où la couche de diffusion δ_{conv} est imposée dans la définition du maillage).	172
Figure V- 14 : Influence du flux sur la portée du couplage chimique-représentation schématique d'une cellule où la tôle peinte (sur les deux faces) est exposée sur sa tranche dans le cas d'un régime de diffusion convective pour F_1 (relâchement instantanée) et F_2 (peinture vieillie).	172
Figure V- 15 : Essais de ré-immersions successives sur la tranche d'un alliage 2024 peint sur ses deux faces (a) Séquence 1 correspondant à F_1 ; b) Séquence 2 (immersion cumulée de 14h) correspondant à F_2	173
Figure V- 16 : Evolution de la concentration en fonction du temps pour différentes distances par rapport à la source a) régime de relâchement intense ;b) régime de relâchement sur une face peinte vieillie ;(Tableau V- 1 ; géométrie d, diffusion pure).	173
Figure V- 17 Représentation schématique des électrodes utilisées pour étudier le relâchement d'inhibiteurs provenant d'une peinture dans le cas de sillon de différentes largeurs (cavités artificielles).	174
Figure V- 18 : Observation au microscope optique des deux cavités artificielles mises en peintures et en contact avec NaCl 0.1M ; analyses effectuées au centre de la piste (pour la piste de 1 mm les tâches noires correspondent à des restes d'adhésifs utilisés lors de la préparation de l'échantillon).	175
Figure V- 19 : Observation par MEB d'une couche d'oxyde de chrome obtenu par immersion d'un alliage 2024 dans une solution contenant des chromates (solution commerciale Alodine®)(d'après ref [49]).	176
Figure V- 20 : Organigramme des essais de vieillissement sur solution solide Al-4%at Cu.	177

Figure V- 21 : Influence du temps de séchage lors de la ré-immersion en milieu NaCl 0.1 M après (I) : 24 h ; (II) : 48h ; (III) : 72h. (IV) : ré-immersion en milieu NaCl 0.1 M + dichromates après 24 h de séchage à l'air.	177
Figure V- 22 : Influence de la concentration en chlorures lors de la ré-immersion après différents temps de séchage.....	178
Figure V- 23 : Influence de la température de séchage (conditions aéronautiques).....	179
Tableau I- 1 : composition de l'alliage 2024 (% massique).....	19
Tableau I- 2 : Détermination du flux de relâchement des inhibiteurs pour le régime suivant une loi logarithmique dans le cas des essais de Prosek et Scholes	28
Tableau I- 3 : Influence de l'orientation sur le flux de relâchement	30
Tableau I- 4 : Vitesse de relâchement en chromates	34
Tableau I- 5: Influence du pH sur le paramètre d'efficacité inhibitrice de chromates de zinc [53]	48
Tableau II- 1: Récapitulatifs des échantillons utilisés dans ce travail	69
Tableau II- 2: Récapitulatifs des solutions solides utilisées dans ce travail.....	72
Tableau II- 3 : Composition des différentes solutions tampons utilisées pour la calibration. Les volumes des solutions de départ sont donnés en mL, pour la préparation de 100 mL de solution. (C ₈ H ₅ O ₄ K : hydrogénéphthalate de potassium)	76
Tableau II- 4 : Résultats obtenus avec une barre filetée de 20 µm et une vitesse de 20 mm/s	83
Tableau II- 5 : Etude de l'influence de la quantité de peinture appliquée; barre filetée 50 µm-20mm/s	83
Tableau III- 1 : Comparaison des différents paramètres influençant la passivation (concentration en dichromates, pH)	100
Tableau IV- 1 : Résultats des essais conduits selon le protocole décrit précédemment. L'évaluation de la présence de la corrosion s'effectue d'une part par des observations au microscope optique mais également par la mesure au centre de l'électrode de la variation en fonction du temps du pH : (+) : pas de corrosion observée ; (-) corrosion observée ; (x) mesures non réalisées car estimées équivalentes . Chaque étape d'immersion (Δt _i) prise individuellement dure 7h.....	151
Tableau V- 1 : Description schématique des différentes géométries étudiées (conditions de calcul).....	164

ANNEXE

ANNEXE

On s'intéresse dans cette partie à la simulation des processus de diffusion en solution dans le cas d'une cellule à face parallèle qui a été évoqué dans l'introduction.

Les simulations sont effectuées dans le cas du flux de relâchement F_1 ($1,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/m}^2/\text{s}$). Le coefficient de diffusion D_i^{sol} est fixé à $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ et dans le post-traitement des données de sortie, on tiendra compte de la solubilité ($0,39 \text{ mol/L}$) des ions dichromates⁵ qui fait qu'au-delà de cette valeur on ne peut considérer comme réalistes les valeurs calculées pour la concentration en dichromates.

Dans cette géométrie de cellule d'essai on est en présence d'un régime de diffusion plane et on cherche à évaluer la concentration sur la face opposée à la face de peinture (où on fixe le flux émetteur) en fonction du temps et cela pour différentes épaisseurs de liquide emprisonné dans la cellule à faces parallèles.

On rappelle que l'on s'intéresse à l'effet de la distance entre les deux faces, car cette cellule a été envisagée, pour réaliser des essais plus simples que ceux sur des tranches et qui seraient censés conduire à une même évaluation des effets de transport des inhibiteurs relâchés par le primaire anticorrosion.

On vérifie qu'on a bien un régime de diffusion plane comme le montre les lignes iso-concentrations tracées à un temps donné (100s) (Figure A- 1).

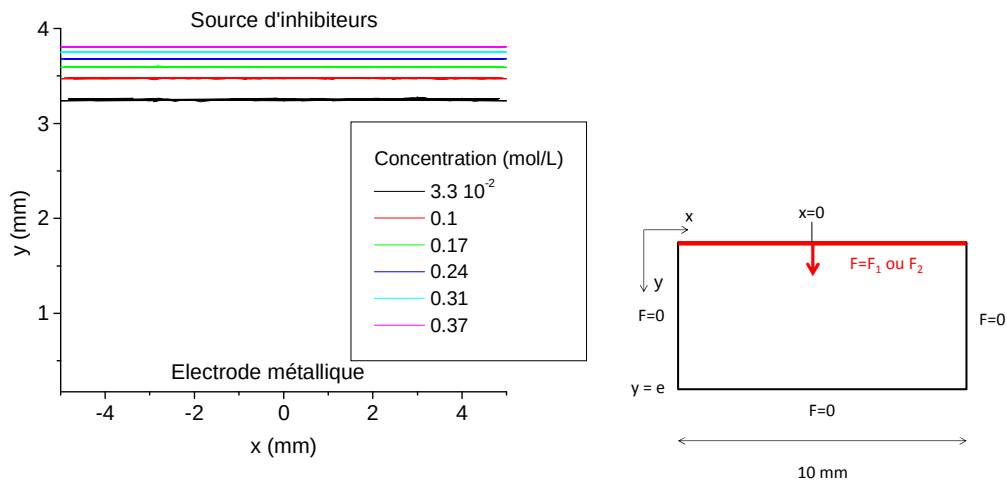


Figure A- 1 : Profil de concentration dans la cellule d'espacement= 4mm pour un temps donné (100s) avec une représentation schématique de la géométrie : cellule à face parallèle.

On trace ensuite le profil de concentration dans la cellule (normale à la surface en $x=0$) en fonction du temps.

⁵ CAS 7778-50-9 S= 120 g/L à 20°C.

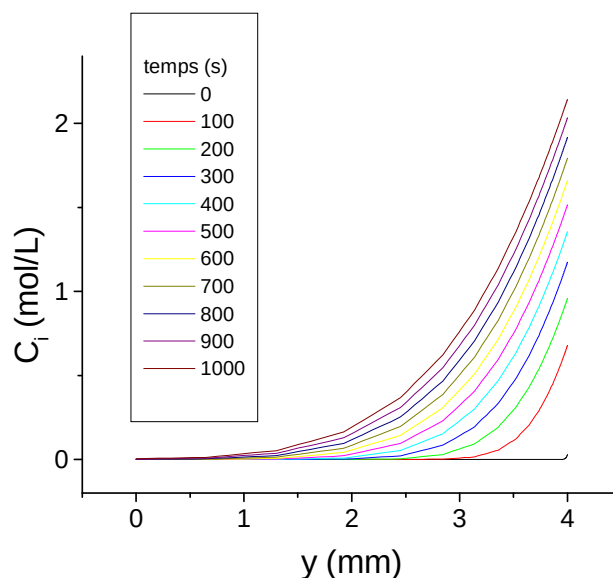


Figure A- 2 : Profil de concentration dans la cellule d'espacement 4 mm (profil normal à la surface en $x=0$) en fonction du temps (cellules à faces parallèles).

Le profil de concentration Figure A- 2 n'est pas réaliste, il ne faudrait considérer que des valeurs de concentrations inférieures à 0.39 mol/L (solubilité maximum des ions dichromates). En effet, le calcul ne tient pas compte de la limite de saturation alors qu'expérimentalement on va l'atteindre très vite dans un petit volume.

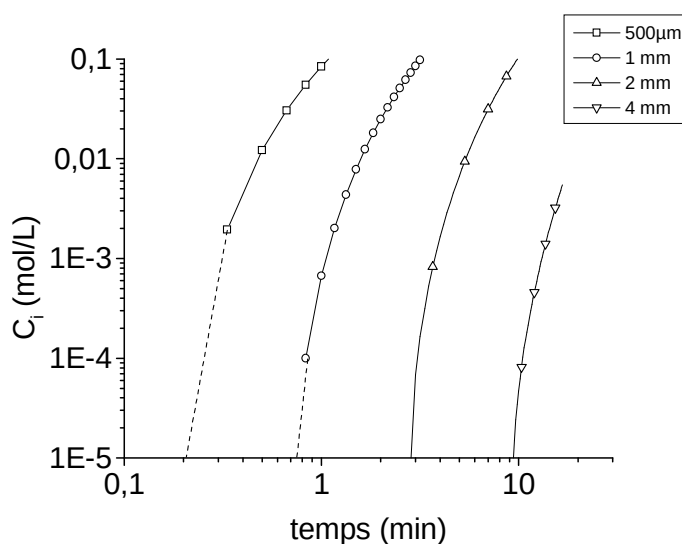


Figure A- 3: Evolution de la concentration en fonction du temps en régime de diffusion pure ; C_i en $y=e$ pour différentes valeurs de e (cellules à faces parallèles).

On remarque que la plage de concentration critique de 10^{-5}M - 10^{-4}M est atteinte très rapidement dans le cas d'une diffusion pure (Figure A- 3) et encore plus rapidement dans le cas d'une diffusion convective comme on peut le voir Figure A- 4.

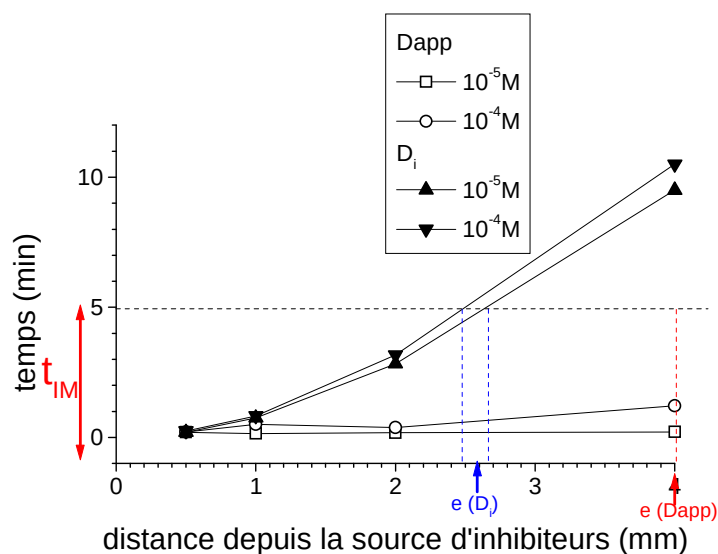


Figure A- 4 : Combinaison du temps critique (t_{IM}) et de la concentration critique (C_{pass}) dans une cellule à faces opposées de 4 mm d'espacement en fonction du temps en régime de diffusion pure (D_i) ou de diffusion convective (D_{app}) pour la plage de concentration critique C_{pass} . On définit, $e(D_{app})$ et $e(D_i)$, une valeur critique de l'espacement entre les faces de la cellule en régime de diffusion convective ou pure: au-dessus de cette valeur on pourra observer une attaque de la face métallique.

La Figure A- 4 montre qu'au-delà de 2.7 mm (cas de la diffusion pure), la concentration critique C_{pass} n'est pas atteinte dans le temps critique imparti ($t_{IM} = 5$ min). Alors que dans le cas de la diffusion convective (D_{app}), C_{pass} est atteinte rapidement dans toute la cellule avant les 5 minutes critiques. La face métallique sera donc très rapidement passivée.

REFERENCES

REFERENCES

- ¹ Mechanism of Al Alloy Corrosion and the Role of Chromate Inhibitors Air Force Office of Scientific Research, Contract No. F49620-96-1-0479 Final Report December 2001, prepared by G.S. Frankel.
- ² M.C. Hebbbron, P. C. Morgan, Brevet WO2008125878 (A1) Corrosion sensors.
- ³ S. A. Furman, F. H. Scholes, A. E. Hughes, D. Lau, P. A. Corrigan, P. A. White, T. H. Muster, T. G. Harvey, S. G. Hardin, Modelling inhibitor release kinetics in self repairing systems, Proceedings of the First International Conference on Self Healing Materials, 18-20 April 2007, Noordwijk aan Zee, The Netherlands.
- ⁴ Directive européenne REACH (Registration, Evaluation and Authorization of Chemicals), Règlement n°1907/2006 du Parlement européen et du Conseil du 18 décembre 2006.
- ⁵ M. Zheludkevich, Self-healing Anticorrosion Coatings, Self-Healing Materials, Fundamentals, Design Strategies and Applications, Ed. S.K. Ghosh, Wiley, (2009) 101-140.
- ⁶ C. A Matzdorf, W. C Nickerson, B. C. Rincon Troconis, G. S Frankel, L. Li, R. G Buchheit, Galvanic test panels for accelerated corrosion testing of coated Al alloys: part 1-concept , Corrosion, 69 (2013) 1240-1246.
- ⁷ N.D. Tomashov, Development of the electrochemical theory of metallic corrosion, Corrosion, 20 (1964) 7-14.
- ⁸ U. R. Evans, The Ferroxyl Indicator in Corrosion Research, The Metal Industry (1926) 481-482.
- ⁹ R. Oltra, B. Malki, F. Rechou, Influence of aeration on the localized trenching on aluminium alloys, Electrochimica Acta, 55 (2010) 4536–4542.
- ¹⁰ E. Dubuisson, P. Lavie, F. Dalard, J.P. Caire, S. Szunerits, Corrosion of galvanised steel under an electrolytic drop, Corrosion Science, 49 (2007) 910–919.
- ¹¹ Y. Tsutsumi, A. Nishikata, T. Tsuru, Pitting corrosion mechanism of Type 304 stainless steel under a droplet of chloride solutions, Corrosion Science, 49 (2007) 1394–1407.
- ¹² M. Stratmann, H. Streckel, On the atmospheric corrosion of metals which are covered with thin electrolyte layers--I Verification of the experimental technique, Corrosion Science, 30 (1990) 681-696.
- ¹³ C. Chen, C. B. Breslin and F. Mansfeld, Scanning Kelvin probe analysis of the potential distribution under small drops of electrolyte, Materials and Corrosion, 49(1998) 569-575.
- ¹⁴ M.S. Venkatraman, I. S. Cole, Dayalan R. Gunasegaram, E. Bosco, Modelling Corrosion of a Metal under an Aerosol Droplet , Materials Science Forum (654 - 656) 1650-1653.

- ¹⁵ I.S.Cole, T.H.Muster , N.S.Azmat , M.S.Venkatraman , A.Cook, Multiscale modelling of the corrosion of metals under atmospheric corrosion, *Electrochimica Acta*, 56 (2011)1856-1865.
- ¹⁶ P. C. King , I. S. Cole, P. A. Corrigan, A. E. Hughes, T. H. Muster, FIB/SEM study of AA2024 corrosion under a seawater drop: Part I, *Corrosion Science*, 53 (2011) 1086–1096.
- ¹⁷ E. Schindelholz, R. G. Kelly, Application of Inkjet Printing for Depositing Salt Prior to Atmospheric Corrosion Testing ,*Electrochemical and Solid-State Letters*, 13 (2010) C29-C31.
- ¹⁸ N. Mi, M. Ghahari, T. Rayment, A.J. Davenport, Use of inkjet printing to deposit magnesium chloride salt patterns for investigation of atmospheric corrosion of 304 stainless steel, *Corrosion Science*, 53 (2011) 3114–3121.
- ¹⁹ M. B. Vukmirovic, N. Dimitrov, K. Sieradzki, Dealloying and Corrosion of Al Alloy 2024-T3, *Journal of The Electrochemical Society*, 149 (2002) B428-B439.
- ²⁰ Y. Liu, M.A. Arenas, S.J. Garcia-Vergara, T. Hashimoto, P. Skeldon, G.E Thompson, H. Habazaki, P. Bailey, T.C.Q. Noakes, Behaviour of copper during alkaline corrosion of Al-Cu alloys, *Corrosion. Science*, 50 (2008) 1475-1480.
- ²¹ S. Garcia-Vergara, F. Colin, P. Skeldon, G.E. Thompson, Effect of copper enrichment on the electrochemical potential of binary Al-Cu alloys, *Journal of The Electrochemical Society*, 151 (2004) B16-B21.
- ²² R. Oltra, B. Vuillemin, Probing and modelling of galvanic coupling phenomena in localized corrosion, *Dans Modern Aspects of Electrochemistry 47*, *Progress in Corrosion Science and Engineering II*, Eds Su-II Pyun and Jong-Won Lee, (2012) 243-296.
- ²³ R. M. Rynders, C. Paik, R. Ke, et R. C. Alkire, « Use of In Situ Atomic Force Microscopy to Image Corrosion at Inclusions », *Journal of The Electrochemical Society*,141(1994) 1–7.
- ²⁴ C. Sorriano, Contribution à la modélisation de la corrosion microstructurale des alliages d'aluminium : simulation numérique et vérification expérimentale sur systèmes modèles, Thèse de Doctorat de l'Université de Bourgogne, 2012.
- ²⁵ A. E. Hughes, A. Boag, A. M. Glenn, D. McCulloch, T. H. Muster, C. Ryan, C. Luo, X.Zhou, et G. E. Thompson, « Corrosion of AA2024-T3 Part II: Co-operative corrosion », *Corrosion Science*, 53 (2011) 27–39.
- ²⁶ A. Boag , A.E. Hughes, A.M. Glenn , T.H. Muster , D. McCulloch , Corrosion of AA2024-T3 Part I: Localised corrosion of isolated IM particles, *Corrosion Science*, 53 (2011) 17–26.
- ²⁷ S. E. Galyon Dormana, Y. Lee, Effect of chromate primer on corrosion fatigue in aluminum alloy 7075, *Procedia Engineering*, 10 (2011) 1220–1225.

- ²⁸ T. Prosek, D.Thierry, A model for the release of chromate from organic coatings, *Progress in Organic Coatings*, 49 (2004) 209-217.
- ²⁹ F.H. Scholes, S.A. Furman, A.E. Hughes, T. Nikpour, N. Wright, Chromate leaching from inhibited primers Part I. Characterisation of leaching, *Progress in Organic Coatings*, 56 (2006) 23–32.
- ³⁰ A. Trueman, S. Knight, J. Colwell, T. Hashimoto, J. Carr, P. Skeldon, G. Thompson, 3-D tomography by automated in situ block face ultramicrotome imaging using an FEG-SEM to study complex corrosion protective paint coatings, *Corrosion Science*, 75 (2013) 376–385.
- ³¹ A.E. Hughes, S. Mayo, Y.S. Yang, T. Markley, S.V. Smith, S. Sellaiyan, A. Uedono, S.G. Hardin, T.H. Muster, Using X-ray tomography, PALS and Raman spectroscopy for characterization of inhibitors in epoxy coatings, *Progress in Organic Coatings*, 74 (2012) 726–733.
- ³² L.R. Grace, M.C. Altan, Characterization of anisotropic moisture absorption in polymeric composites using hindered diffusion model, *Composites: Part A Applied Science and Manufacturing*, 43 (2012) 1187–1196.
- ³³ S.A. Furman, F.H. Scholes, A.E. Hughes, D. Lau, Chromate leaching from inhibited primers Part II : Modelling of leaching, *Progress in Organic Coatings*, 56 (2006) 33-38.
- ³⁴ J.Sinko, Challenges of chromate inhibitor pigments replacement in organic coatings, *Progress in Organic Coatings*, 42 (2001) 267-282
- ³⁵ M. L. Zheludkevich, D.G. Shchukin, K.A. Yasakau, H.Mohwald, M.G. S. Ferreira, Anticorrosion Coatings with Self-Healing Effect Based on Nanocontainers Impregnated with Corrosion Inhibitor, *Chemistry of Materials*, 19 (2007) 402-411.
- ³⁶ E. Javierre, S.J. Garcia, J.M.C Mol, F.J. Vermolen, C. Vuik, S. Van der Zwaag, Tailoring the release of encapsuled corrosion inhibitors from damaged coatings : Controlled release kinetics by overlapping diffusion fronts, *Progress in Organic Coatings*, 75 (2012) 20-27.
- ³⁷ H. Wang, F. Presuel, R.G. Kelly, Computational modeling of inhibitor release and transport from multifunctional organic coatings, *Electrochimica Acta*, 49 (2004) 239–255.
- ³⁸ A.E. Hughes, I. S. Cole, T. H. Muster and R. J. Varley, Designing green, self-healing coatings for metal protection, *NPG Asia Mater.* 2 (2010)143-151.
- ³⁹ EU Project MUST “Multi-level protection of materials for vehicles by “smart” nanocontainers” FP7 Project n° NMP3-LA-2008-214261.
- ⁴⁰ M.W. Kendig and R.G. Buchheit, Corrosion Inhibition of Aluminum and Aluminum Alloys by Soluble Chromates, Chromate Coatings, and Chromate-Free Coatings, *Corrosion*, 59 (2003) 379-400.

- ⁴¹ D.R. Jenkins, A.D. Miller, A model of chromate leaching from inhibited primers, 18th World IMACS / MODSIM Congress, Cairns, Australia 13-17 July 2009.
- ⁴² M. Pourbaix, Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C, Ed. Gauthier Villars, Paris, 1963, p. 263.
- ⁴³ G. Lespagnol, Lixiviation du Chrome, du Cuivre et de l'Arsenic (CCA) à partir de sols contaminés sur des sites de traitement du bois, Thèse de doctorat ENSME StEtienne 2003.
- ⁴⁴ G. Goeminne, Study of the mechanism of the chemical conversion of aluminium, PhD Vrije Universiteit, Brussels, (1999).
- ⁴⁵ C. Sauvage, Etude des mécanismes de croissance des couches de conversion sur alliages d'aluminium. Apports de méthodes électrochimiques et gravimétriques in situ, Doctorat de l'Université de Bourgogne, Dijon (2002).
- ⁴⁶ P. Campestrini, Microstructure-related quality of conversion coatings on aluminium alloy, PhD University of Delft, 2002.
- ⁴⁷ J.R. Waldrop, M.W. Kendig, Nucleation of chromate conversion coating on aluminium 2024-T3 investigated by Atomic Force Microscopy, Journal of the Electrochemical Society, 145(1998) L11-L13.
- ⁴⁸ G.M Brown, K. Kobayashi, Nucleation and Growth of a Chromate Conversion Coating on Aluminum Alloy AA 2024-T3, Journal of the Electrochemical Society, 148 (2001) B457-B466.
- ⁴⁹ Y.W. Zhang, R.G. Buchheit, Effect of ambient aging of inhibition of oxygen reduction by chromate conversion coatings, Corrosion, 59 (2003) 356-362.
- ⁵⁰ C.J.E Smith, M.S. Higgs, K.R. Baldwin, Advances in Protective Coatings and their Application to Ageing Aircraft, paper presented at the Applied Vehicle Technology Panel (AVT) Workshop, Corfu, Greece, RTO meeting proceedings, (1999) 15-1/15-8.
- ⁵¹ P. Schmutz, G.S Frankel, Influence of dichromate ions on corrosion of pure aluminium and AA2024-T3 in NaCl solution studied by AFM scratching, Journal of the Electrochemical Society, 146 (1999) 4461- 4472.
- ⁵² J. Zhao, G. Frankel and R. McCreery, Corrosion Protection of Untreated AA-2024-T3 in Chloride Solution by a Chromate Conversion Coating Monitored with Raman Spectroscopy, Journal of the Electrochemical Society, 145 (1998) 2258-2264.
- ⁵³ A.Amirudin, C.Barreau, R. Hellouin, D. Thierry, Evaluation of anti-corrosive pigments by pigment extract studies, atmospheric exposure and electrochemical impedance spectroscopy, Progress in Organic Coatings, 25 (1995) 339-355.

- ⁵⁴ M. Etienne, B. Layoussifi, T. Giornelli, D. Jacquet, SECM-based automate equipped with a shear force detection for the characterization of large and complex samples, *Electrochemistry Communications*, 15 (2012) 70–73.
- ⁵⁵ N. Homazava, A. Ulrich, A. U. Krahenbuhl, Spatially and time-resolved element specific in situ corrosion investigations with an online hyphenated microcapillary flow injection inductively coupled plasma mass spectrometry set-up, *Spectrochimica Acta Part B*, 63 (2008) 777–83.
- ⁵⁶ J. Zhao, L. Xia, A. Sehgal, D. Lu, R.L. McCreery, G.S. Frankel, Effects of chromate and chromate conversion coatings on corrosion of aluminum alloy 2024-T3, *Surface and Coatings Technology*, 140 (2001) 51-57.
- ⁵⁷ ASTM D2803 - 09 Standard Guide for Testing Filiform Corrosion Resistance of Organic Coatings on Metal.
- ⁵⁸ F.H. Scholes, S.A. Furman, A.E. Hughes, T.A. Markley, Corrosion in artificial defects. I. Development of corrosion, *Corrosion science*, 48 (2006) 1812-1826.
- ⁵⁹ S.A. Furman, I.S. Cole, A.E. Hughes, G. McAdam, B. Hinton, A. Trueman, P. Morgan, M. Hebborn, D. Dixon, S.J. Harris, A. Stonham, PITSIM-Stochastic Modelling of Pitting Corrosion In Artificial Defects, Workshop "Modeling for Life Prediction and Damage Assessment from Corrosion and Corrosion-Assisted Mechanical Damage", Org. University of Naples Federico II and U.S. Dept. of Defence, July 29-31, 2006, Lake Como, Italy.
- ⁶⁰ R.G. Buchheit, S.B. Mamidipally, P. Schmutz, H. Guan, Active corrosion protection in Ce-modified hydrotalcite conversion coatings, *Corrosion*, 58 (2002) 3-13.
- ⁶¹ F. Thébault, B. Vuillemin, R. Oltra, C. Allely, K. Ogle, Protective mechanisms occurring on zinc coated steel cut-edges in immersion conditions, *Electrochimica Acta*, 56 (2011) 8347-8357.
- ⁶² R.L. Howard, I.M. Zin, J.D. Scantlebury, S.B. Lyon, Inhibition of cut edge corrosion of coil-coated architectural cladding, *Progress of Organic Coatings*, 37 (1999) 83-90.
- ⁶³ S.A. Furman, F.H. Scholes, A.E. Hughes, D.N. Jamieson, C.M. Macrae, A.M. Glenn, Corrosion in artificial defects. II. Chromate reactions, *Corrosion Science*, 48 (2006) 1827 – 1847.
- ⁶⁴ S.A. Furman, F. H. Scholes, A. E. Hughes, D. Lau, P. A. Corrigan, P. A. White, T.H. Muster, T.G. Harvey, S. G. Hardin, Modelling inhibitor release kinetics in self repairing systems, *Proceedings of the first International conference on self-healing materials* 18-20 April 2007, Noordwijk aan Zee, The Netherlands.
- ⁶⁵ T.J. Garosshen, corrosion sensor systems for aircraft applications, *Materials Performance*, 51 (2012) 56-60.

- ⁶⁶ R. Oltra, Corrosion Monitoring: from laboratory advances to industrial control, International Symposium "Corrosion Science In The 21st Century", UMIST, Manchester, 6th - 11th July 2003, The Journal of Corrosion Science and Engineering, 6 (2003) C080.
- ⁶⁷ E. Schindelholz, R.G. Kelly, I.S. Cole, W.D. Ganther, T.H. Muster, Comparability and accuracy of time of wetness sensing methods relevant for atmospheric corrosion, Corrosion Science, 67 (2013) 233–241.
- ⁶⁸ Y. Iwasaki, M. Morita, Electrochemical Measurements with Interdigitated Array, Current Separations, 14 (1995) 2-8.
- ⁶⁹ US Patent US 20060006137, Micro-fabricated sensor.
- ⁷⁰ J. Demo, A. Steiner, F. Friedersdorf, M. Putic, "Development of a wireless miniaturized smart sensor network for aircraft corrosion monitoring." 2010 IEEE Aerospace Conference 1-9 (2010).doi:10.1109/AERO.2010.5446840.
- ⁷¹ F. Mansfeld, S. Lin, K. Kim, H. Shih Pitting and surface modification of SiC/Al, Corrosion Science, 27 (1987) 997-1000.
- ⁷² R. Oltra et M. Keddam, Application of Electrochemical Impedance Spectroscopy to localized corrosion, Electrochimica Acta, 35 (1990) 1619-1629.
- ⁷³ F. D. Wall, M. A. Martinez, "Quantifying Atmospheric Corrosion Using Stacked Foil Electrodes" 199th ECS meeting - Washington, USA March 25-30, 2001 et (Corrosion Science, 47 (2005) 17–32.
- ⁷⁴ V.S. Agarwala, A. Fabiszewski "Thin film microsensors for integrity of coatings, composites, and hidden structures." Corrosion and Corrosivity Sensors, NACE, 342 (1994) 217-227.
- ⁷⁵ Q. Su, K.N. Allahar, and G.P. Bierwagen, In Situ Embedded Sensor Monitoring of a United States Air Force Primer Beneath a Topcoat Exposed to Atmospheric Humidity and Thermal Conditions, Corrosion, 66 (2010) 066001 1-12.
- ⁷⁶ G. Poupon, Traitements de surface liés aux connexions en microélectronique, Technique de l'ingénieur, (2006), 1-13.
- ⁷⁷ H. Specht, F. Krüger, Electrochemical properties and stability of PVD coatings for the application in cardiac and neurological stimulation, Medical Device Materials, 3 (2006) 169-173.
- ⁷⁸ J.A. Thornton, D.W. Hoffman, Stress-related effects in thin films, Thin solid film, 171 (1989) 5-31.
- ⁷⁹ Y. Baek, G.S. Frankel, Electrochemical quartz crystal microbalance study of corrosion of phases in AA2024, Journal of the Electrochemical Society, 150 (2003) B1-B9.

- ⁸⁰ I.M. Zin, R.L. Howard, S.J.Badger, J.D. Scantlebury, S.B. Lyon, The mode of action of chromate inhibitor in epoxy primer on galvanized steel, *Progress in organic coatings*, 33 (1998) 203-210.
- ⁸¹ J.O. Park, C-H Paik, R. C. Alkire, Scanning Microsensors for Measurement of Local pH-Distributions at the Microscale, *Journal of the Electrochemical. Society*, 143 (1996), L174-L176.
- ⁸² C. Lefrou, P. Fabry, J-C. Poignet, *Electrochimie : Concepts fondamentaux illustrés*, Ed. EDP Sciences (2013) p 65.
- ⁸³ E.Tada, S. Satoh, H. Kaneko, The spatial distribution of Zn^{2+} during galvanic corrosion of a Zn/steel couple, *Electrochimica Acta*, 49 (2004) 2279-2285.
- ⁸⁴ R.G. Buchheit, R.P.Grant, P.F.Hlava, B.Mckenzie, G.L.Zender, Local Dissolution phenomena associated with S phase (Al_2CuMg) particules in Aluminium alloy 2024-T3, *Journal of the Electrochemical Society*, 144 (1997) 2621-2627.
- ⁸⁵ B. Bourdette, DEA, Université de Dijon, 1990.
- ⁸⁶ R.A.H. Penne, Microcrystalline talcs, *European Coatings Journal*, 3(1998)158–160.
- ⁸⁷ SERDP Project WP-1620; Scientific Understanding of Non-Chromated Corrosion Inhibitors Function et W. Zhang, M.R. Jaworowski, In situ capacitance measurements for in plane water vapor transport in paint films, *Progress in Organic Coatings*, 74 (2012) 534– 539.
- ⁸⁸ W. Zhang, M.R. Jaworowski, Water and Inhibitor Transport in paint films, *ECS Transactions*, 35 (2011) 53-65.
- ⁸⁹ C. Amatore, S. Szunerits, L. Thouin, J.S. Warkocz, The real meaning of Nernst's steady diffusion layer concept under non-forced hydrodynamic conditions. A simple model based on Levich's seminal view of convection, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 500 (2001) 62-70.
- ⁹⁰ C. Pebay, C. Sella, L. Thouin, and C. Amatore, Mass Transport at Infinite Regular Arrays of Microband Electrodes Submitted to Natural Convection: Theory and Experiments, *Analytical Chemistry*, 85 (2013) 12062-12069.
- ⁹¹ H. P. Leckie and H. H. Uhlig, Environmental Factors Affecting the Critical Potential for Pitting in 18–8 Stainless Steel, *Journal of the Electrochemical Society*, 113 (1966) 1262-1267.