



FACULTÉ DU GÉNIE DE LA CONSTRUCTION  
DÉPARTEMENT DE GENIE MECANIQUE

## THÈSE DE DOCTORAT ES SCIENCES

SPÉCIALITÉ : GENIE MECANIQUE

OPTION : MECANIQUE DES MATERIAUX

Présentée par :

**M<sup>me</sup> BOUKHLEF Djedjiga Ep. KARED**

**Thème:**

---

### **Développement de modèles éléments finis pour le traitement de phénomènes non linéaires dans les milieux corrosifs**

---

Devant le jury d'examen composé de :

|                                      |                   |                          |                      |
|--------------------------------------|-------------------|--------------------------|----------------------|
| <b>Mr. OULD OUALI Mohand</b>         | <b>Professeur</b> | <b>U.M.M.Tizi Ouzou</b>  | <b>Président</b>     |
| <b>Mr. MOHELLEBI Hassane</b>         | <b>Professeur</b> | <b>U.M.M. Tizi Ouzou</b> | <b>Rapporteur</b>    |
| <b>Mme. BOUGHRARA Dalila</b>         | <b>MCA</b>        | <b>U.M.M. Tizi Ouzou</b> | <b>Co-Rapporteur</b> |
| <b>Mr. BELOUHRANI Mohammed Amine</b> | <b>Professeur</b> | <b>E.N.S.T. Alger</b>    | <b>Examineur</b>     |
| <b>Mr. TIGRINE Rachid</b>            | <b>Professeur</b> | <b>U.A.D. Adrar</b>      | <b>Examineur</b>     |
| <b>Mr. LEKBIR Choukri</b>            | <b>MCA</b>        | <b>U.M.B. Boumerdès</b>  | <b>Examineur</b>     |
| <b>Mr. ASMA Farid</b>                | <b>Professeur</b> | <b>U.M.M. Tizi Ouzou</b> | <b>Invité</b>        |

Soutenue le 04/11/2019

## Remerciements

Ce sont pour vous les premières lignes à lire avant bien d'autres. Pour moi, ce sont les dernières à écrire. Celles-ci pour rappeler qu'une thèse n'est pas seulement un mémoire de plus de cents pages mais avant tout un travail qui n'aurait pu être mené à bien sans l'aide de nombreuses personnes. Celles-ci n'apparaissent pas forcément toutes dans le manuscrit. Je vais donc essayer ici de les remercier. Avant de commencer, je tiens à préciser que je vais sans doute involontairement en oublier certaines. D'avance, je les prie de bien vouloir m'en excuser. C'est arrivé au sommet d'une montagne qu'on peut apprécier le chemin parcouru et les efforts consentis. Cette thèse a été ma montagne et contrairement à ces grandes traversées solitaires, son ascension a été parsemée de rencontres, comme autant de guides et de garde-fous. Le moment est venu, enfin, pour moi de rendre hommage à tous ces précieux soutiens.

Le présent travail a été inscrit au niveau de la faculté Génie de la Construction, département de Génie Mécanique de l'Université Mouloud MAMMARI de Tizi-Ouzou (UMMTO), sous la direction de Monsieur **MOHELLEBI Hassane**, Professeur à l'UMMTO, à qui j'exprime mes remerciements de manière très particulière et ma profonde reconnaissance d'avoir accepté de diriger ce sujet, ainsi que pour sa disponibilité, son soutien, sa patience, et ses qualités scientifiques et humaines.

Je remercie chaleureusement Madame **MOHELLEBI Dalila** née **BOUGHRARA**, Maître de Conférences classe A, à la faculté des Sciences, département de Chimie de l'UMMTO, de m'avoir guidé vers le bon chemin pour travailler sur ce sujet. Je lui ai très reconnaissante pour son esprit critique, pour ces conseils précieux, pour son aide et ses encouragements.

J'exprime mon entière reconnaissance à Monsieur **OULD OUALI Mohand**, Professeur à l'UMMTO, pour sa sympathie toujours présente et je le remercie d'avoir accepté de présider ce jury.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur **BELOUHRANI Mohammed Amine**, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Technologie (ENST) d'Alger, Monsieur **TIGRINE Rachid**, Professeur à l'Université Ahmed DRAIA d'Adrar, Monsieur **LEKBIR Choukri**, Maître de Conférences classe A, à l'Université M'hamed

BOUGARA de Boumerdès et Monsieur **ASMA Farid**, Professeur à l'UMMTO pour avoir accepté de participer à ce jury de soutenance.

Je remercie également, tous les enseignants qui ont mené à bien ma formation depuis le primaire, tous le personnel de la faculté de Génie de la Construction, du service de la PG, du département de Génie Mécanique, ainsi que les responsables de la bibliothèque.

En préambule à ce manuscrit, je souhaite exprimer ma reconnaissance et mes remerciements aux personnes qui m'ont soutenu et aidé durant les années consacrées à la réalisation de ce travail : **LARABI Zina**, Maître de Conférences B à l'UMBB, qui m'a beaucoup aidé pour les initiations au logiciel COMSOL Multiphysics, ses inquiétudes et ses services rendus, sans oublier toutes les personnes du laboratoire Modélisation et Conception des phénomènes électromagnétiques et composants de l'UMMTO, sans exception, pour leurs respects et leurs aide pas mal de fois. Je remercie aussi mes collègues de travail à l'URER/MS, Adrar, en particulier Monsieur **SADOK Mohammed**, le Directeur de l'unité, pour ses encouragements et **ALLALI Malika**, Maître de Recherche B, qui m'encourage à chaque obstacle, pour ses conseils et ses qualités humaines, pour les moments qu'on a passé ensemble depuis notre recrutement à l'unité depuis 2013. Merci à toutes les personnes qui m'ont aidé de près ou de loin.

Je remercie très particulièrement mes chères parents, qui m'ont laissé mener librement mes études et qui ont toujours cru en moi, qui m'ont été d'un grand soutien, sans leurs aides je n'aurais pas pu m'éloigné de mes filles pendant les séjours scientifiques locales ou étrangères. Sans oublier toute la famille bien sure.

Je n'oublierai jamais de remercier mon époux **Aomar**, pour sa fidélité, son soutien, sa compréhension et ses encouragements qui m'ont vraiment poussé à mener à terme ce travail de thèse, mes deux adorables filles **Maya** et **Céline**, malgré les difficultés qu'en a vécu pendant cette période, je les remercie pour leurs compréhensions.

**Dieu merci**

BOUKHLEF Djedjiga Ep. KARED

---

**SOMMAIRE**

|                     |    |
|---------------------|----|
| <b>INTRODUCTION</b> | 01 |
|---------------------|----|

**CHAPITRE I**  
**CORROSION GALVANIQUE ET GENERALITES SUR**  
**L'ALUMINIUM ET SES ALLIAGES**

|   |    |
|---|----|
| I.1 Corrosion des matériaux                                 | 05 |
| I.2 Types de corrosion                                      | 05 |
| I.3 Formes de corrosion                                     | 07 |
| I.3.1 Corrosion uniforme ou généralisée                     | 07 |
| I.3.2 Corrosion localisée                                   | 07 |
| I.4 Corrosion galvanique                                    | 08 |
| I.4.1 La série galvanique                                   | 09 |
| I.4.2 Facteurs affectant la corrosion galvanique            | 10 |
| I.4.3 Effet bénéfique de la corrosion galvanique            | 14 |
| I.5 Cinétique électrochimique                               | 15 |
| I.5.1 Equation de Butler-Volmer                             | 15 |
| I.5.2 Mesure expérimentale des courbes intensités-potentiel | 17 |
| I.5.3 Droites de Tafel                                      | 17 |
| I.5.4 Application en corrosion                              | 19 |
| I.5.5 Réaction contrôlée par un transport de matière        | 20 |
| I.6 Généralités sur l'aluminium et ses alliages             | 21 |
| I.6.1 Composition des alliages d'aluminium                  | 22 |
| I.6.2 Formes de corrosion de l'aluminium                    | 22 |
| I.6.3 Méthodes de protection de l'aluminium                 | 27 |
| I.6.4 Utilisation de l'aluminium comme anode sacrificielle  | 30 |

**CHAPITRE II**  
**MODELISATION DE LA CORROSION GALVANIQUE**

|  |    |
|--|----|
| II.1 Les méthodes de modélisation  | 33 |
| II.2 Présentations du logiciel COMSOL Multiphysics                           | 33 |
| II.2.1 Modes d'applications du logiciel COMSOL Multiphysics                  | 34 |
| II.3 Simulation des phénomènes de corrosion                                  | 36 |
| II.3.1 Module Corrosion  | 36 |
| II.3.2 Optimisation des systèmes de protection contre la corrosion           | 37 |
| II.3.3 Modélisation des effets associés à la corrosion électrochimique       | 38 |
| II.3.4 Etapes à suivre pour la réalisation d'un exemple                      | 38 |
| II.3.5 Modélisation de la corrosion galvanique                               | 38 |
| II.3.6 Modélisation du couplage galvanique par COMSOL Multiphysics           | 42 |
| II.3.6.1 Modélisation du champ de potentiel et de courant par éléments finis | 42 |
| a) Modèle mathématique : données d'entrée et hypothèses du modèle            | 42 |
| b) Modèles géométriques  | 46 |
| c) Conditions aux limites  | 51 |
| d) Maillage  | 53 |

---

### CHAPITRE III

#### MODELISATION NUMERIQUE DU COUPLAGE GALVANIQUE Acier/Al-Mg

|   |    |
|---|----|
| III.1 Etude de corrosion                                | 55 |
| III.1.1 Courbes de polarisation                         | 55 |
| III.2 Modélisation en couplage galvanique               | 58 |
| III.2.1 Modèle géométrique                              | 58 |
| III.2.1.1 Modèle Conductive Media DC                    | 59 |
| III.2.1.2 Maillage du domaine d'étude                   | 59 |
| III.2.2 Calcul dans Conductive Media                    | 59 |
| III.2.2.1 Maillage                                      | 59 |
| III.2.2.2 Influence de la distance de mesure z          | 60 |
| III.2.2.3 Influence de la conductivité électrique       | 64 |
| III.2.3 Calcul avec Moving Mesh                         | 66 |
| III.2.3.1 Profil du potentiel de surface                | 66 |
| III.2.3.2 Influence de la distance de mesure z          | 69 |
| III.2.3.3 Influence de la conductivité électrique       | 70 |
| III.2.3.4 Influence du temps de calcul                  | 72 |
| III.2.3.5 Influence du rapport de surface cathode/anode | 74 |

### CHAPITRE IV

#### ANODISATION DE L'ALLIAGE Al-Mg : ETUDE NUMERIQUE ET EXPERIMENTALE

|  |    |
|--|----|
| IV.1 Effet de la géométrie du système  | 83 |
| IV.1.1 Cartographie du potentiel de surface  | 84 |
| IV.1.2 Distribution du potentiel électrique  | 85 |
| IV.1.3 Distribution de la densité de courant   | 86 |
| IV.1.4 Evolution du déplacement de la frontière  | 87 |
| IV.2 Modélisation non linéaire   | 88 |
| IV.2.1 Electrodes coplanaires (G1)   | 88 |
| IV.2.2 Comparaison entre les deux modèles  | 89 |
| IV. 3 Modélisation de l'anodisation d'Al/Mg  | 92 |
| IV.3.1 Influence de la densité de courant d'anodisation  | 94 |
| IV.3.2 Détermination expérimentale de l'épaisseur  | 96 |
| IV.3.3 Epaisseur expérimentale et simulée en fonction du temps pour différentes densité de courant d'anodisation | 98 |

|                                    |    |
|------------------------------------|----|
| <b>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES</b> | 99 |
|------------------------------------|----|

|                    |     |
|--------------------|-----|
| <b>REFFERENCES</b> | 103 |
|--------------------|-----|

## Liste des figures

| Numéro de la figure  | Page |
|--|------|
| <b>CHAPITRE I</b>  |      |
| <b>CORROSION GALVANIQUE ET GENERALITES<br/>SUR L'ALUMINIUM ET SES ALLIAGES</b>   |      |
| Fig. I.1: Schéma de la pile électrochimique  | 05   |
| Fig. I.2: Représentation schématique d'une pile galvanique   | 08   |
| Fig. I.3: Série galvanique de différents métaux et alliages immergés dans l'eau de mer   | 10   |
| Fig. I.4: Principaux paramètres de la corrosion galvanique   | 11   |
| Fig. I.5: Effet de la conductivité de la solution sur la distribution de la corrosion galvanique : a) faible conductivité et b) conductivité élevée                  | 11   |
| Fig. I.6: a) Géométrie générale de couple galvanique, b) Couple coplanaire et métal partiellement revêtu par un revêtement métallique, c) Anode et cathode distantes | 12   |
| Fig. I.7: Principe de la protection cathodique par courant imposé  | 14   |
| Fig. I.8: Schéma de la protection par anode sacrificielle (anodes galvaniques)   | 15   |
| Fig. I.9: Évolution des densités de courant en fonction du potentiel (échelle linéaire)  | 16   |
| Fig. I.10: Schéma du montage de mesure des courbes i-E   | 17   |
| Fig. I.11: Courbe $\log_{10} i  = f(E)$ et droites de Tafel  | 18   |
| Fig. I.12: Schéma de la détermination de $i_{corr}$ et $i_g$ par la méthode du potentiel mixte   | 19   |
| Fig. I.13: Courbe i-E avec palier de diffusion   | 21   |
| Fig. I.14: Diagramme de Pourbaix E- pH de l'aluminium dans l'eau à 25°C  | 23   |
| Fig. I.15: Mécanisme de la piqûration de l'aluminium   | 24   |
| Fig. I.16: Aspect de la corrosion intergranulaire d'un alliage d'aluminium sensibilisé   | 25   |
| Fig. I.17: Effet des éléments d'addition sur la résistance à la corrosion des alliages d'aluminium   | 27   |
| Fig. I.18: Principe de l'anodisation des alliages d'aluminium  | 29   |
| Fig. I.19: Schéma de formation d'une couche de $Al_2O_3$ poreuse   | 29   |
| <b>CHAPITRE II</b>   |      |
| <b>MODELISATION DE LA CORROSION GALVANIQUE</b>   |      |
| Fig. II.1: Famille de COMSOL (version 3.5a) au complet   | 36   |
| Fig. II.2: a) Géométrie du modèle et b) Géométrie du modèle à symétrie axiale  | 39   |
| Fig. II.3: Schéma de la géométrie avec les conditions aux limites [45]   | 40   |
| Fig. II.4: Schéma des conditions aux limites utilisées pour la technique de maillage (ALE méthode)   | 40   |
| Fig. II.5: Schéma en 3D de la géométrie du système utilisé par Lacroix   | 41   |
| Fig. II.6: Schéma en 3D de la géométrie du système utilisé par Jorcin  | 41   |
| Fig. II.7: Géométrie 1 du système en a) 3D, b) 2D  | 47   |
| Fig. II.8: Positions des électrodes utilisées par Waber 1955   | 47   |
| Fig. II.9: Cathode 1 et l'anode 2 pour un précipité isolé dans une matrice aluminium (géométrie disque- anneau)  | 48   |
| Fig. II.10: Schéma représentant la position des électrodes : A est la cathode, B est l'anode [56]  | 48   |

|   |    |
|---|----|
| Fig. II.11: Modèle géométrique du couple galvanique utilisé par : (a) Aoki [57] et (b) Jia [58]                             | 48 |
| Fig. II.12: Modèle géométrique du couple galvanique utilisé par : a) Mizuno [59] et b) Olanipekun [60]                      | 49 |
| Fig. II.13: Géométrie 2 en 2D, Electrodes coplanaires séparées par : a) une autre électrode [53], b) un isolant             | 49 |
| Fig. II.14: Géométrie des électrodes parallèles en 2D : a) Waber [61], b) Wagner [54] et c) Géométrie 3 (G3)                | 50 |
| Fig. II.15: Géométrie du système en 2D avec les conditions aux limites a) Problème conduction et b) Problème de déformation | 51 |
| Fig. II.16: Schéma du maillage de la géométrie en 2D  | 53 |

### CHAPITRE III MODELISATION NUMERIQUE DU COUPLAGE GALVANIQUE Acier/Al-Mg

|  |    |
|--|----|
| Fig.III.1: Courbes de polarisation expérimentale des échantillons après 1h d'immersion dans 3% NaCl à 1 mV/s   | 55 |
| Fig.III.2: Schéma de fonctionnement du couple galvanique Al-Acier  | 56 |
| Fig.III.3: Détermination des points de fonctionnement des couplages galvaniques  | 57 |
| Fig.III.4: Géométrie du système en a) 3D et b) 2D avec les conditions aux limites pour conduction et problème de déformation   | 59 |
| Fig.III.5: Modèle de la géométrie avec le maillage correspondant au couple galvanique  | 60 |
| Fig.III.6: Cartographie du potentiel avec les lignes de la densité de courant totale à $t = 0$ s, $z = 0$ m et $\sigma = 0,06$ S/m   | 61 |
| Fig.III.7: Distribution du potentiel électrique en fonction de la distance de mesure $z$ à $t = 0$ s   | 62 |
| Fig.III.8: Distribution de la densité de courant a) normale et b) radiale, en fonction de la distance de mesure $z$ à $t = 0$ s  | 63 |
| Fig.III.9: Distribution du potentiel électrique en fonction de la conductivité électrique à $t = 0$ s et $z = 0$ m   | 64 |
| Fig.III.10: Distribution de la densité de courant a) normale et b) radiale en fonction de la conductivité électrique à $t = 0$ s et $z = 0$ m  | 65 |
| Fig.III.11 : Cartographie du potentiel avec les lignes de la densité de courant totale à $t = 3 \cdot 10^5$ s et $\sigma = 0,06$ S/m   | 66 |
| Fig.III.12: Cartographie du potentiel avec l'agrandissement du déplacement de surface, a) négatif b) positif à $t = 3 \cdot 10^5$ s et $\sigma = 0,06$ S/m   | 67 |
| Fig.III.13: Cartographie du potentiel obtenue avec les paramètres expérimentaux de l'acier A60 après 1 h d'immersion dans NaCl à $t = 3 \cdot 10^5$ s et $\sigma = 0,06$ S/m a) déplacement négatif et b) déplacement positif [65] | 68 |
| Fig.III.14: Distribution du potentiel électrique en fonction de la distance de mesure $z$ à $t = 3 \cdot 10^5$ s et $\sigma = 0,06$ S/m  | 69 |
| Fig.III.15: Distribution de la densité de courant en fonction de la distance de mesure $z$ à $t = 3 \cdot 10^5$ s et $\sigma = 0,06$ S/m   | 70 |
| Fig.III.16: Distribution du potentiel pour différentes valeurs de la conductivité électrique à $t = 3 \cdot 10^5$ s et $z = 0$   | 71 |
| Fig.III.17: Distribution de la densité de courant pour différentes valeurs de la conductivité électrique à $t = 3 \cdot 10^5$ s et $z = 0$   | 71 |

|   |    |
|---|----|
| Fig.III.18: Distribution de profils de profondeur de la solution pour différentes valeurs de la conductivité à $t = 3 \cdot 10^5$ s et $z = 0$    | 72 |
| Fig.III.19: Distribution de profils de profondeur de la solution pour différents temps de résolution pour a) 0,006 S/m, b) 0,06 S/m et c) 6 S/m   | 74 |
| Fig.III.20: Position des électrodes pour chaque rapport de surface $S_c/S_a$  | 75 |
| Fig.III.21: Profil de surface du potentiel avec les lignes de la densité de courant pour $S_c/S_a = 0,25$   | 75 |
| Fig.III.22: Profil de surface du potentiel avec les lignes de la densité de courant pour $S_c/S_a = 1$  | 76 |
| Fig.III.23: Profil de surface du potentiel avec les lignes de la densité de courant pour $S_c/S_a = 4$  | 76 |
| Fig.III.24: Profil de surface du potentiel avec les lignes de la densité de courant pour $S_c/S_a = 9$  | 77 |
| Fig.III.25: Profil de surface du potentiel avec les lignes de la densité de courant pour $S_c/S_a = 16$   | 77 |
| Fig.III.26: Distributions de potentiel pour différents rapport de surface à $t = 3 \cdot 10^5$ s et $\sigma = 0,06$ S/m                           | 78 |
| Fig.III.27: Distributions de densité de courant pour différents rapport de surface à $t = 3 \cdot 10^5$ s et $\sigma = 0,06$ S/m                  | 79 |
| Fig.III.28: Densité de courant anodique en fonction du rapport de surface $S_c/S_a$   | 79 |
| Fig.III.29: Distributions du profil de profondeur de dissolution pour différents rapport de surface à $t = 3 \cdot 10^5$ s et $\sigma = 0,06$ S/m | 80 |
| Fig.III.30: Profondeur de pénétration de l'anode en fonction du rapport de surface $S_c/S_a$  | 80 |

**CHAPITRE IV**  
**ANODISATION DE L'ALLIAGE Al-Mg :**  
**ETUDE NUMERIQUE ET EXPERIMENTALE**

|   |    |
|---|----|
| Fig. IV.1: Géométrie 2 : Electrodes coplanaires séparées avec le maillage   | 83 |
| Fig. IV.2: Géométrie 3 : Electrodes parallèles avec le maillage   | 83 |
| Fig. IV.3: Cartographique du potentiel électrique avec les lignes de la densité de courant pour la géométrie 2 obtenue à $t = 3 \cdot 10^5$ s et $\sigma = 0,06$ S/m                              | 84 |
| Fig. IV.4: Cartographique du potentiel électrique avec les lignes de la densité de courant pour la géométrie 3 obtenue à $t = 3 \cdot 10^5$ s et $\sigma = 0,06$ S/m                              | 84 |
| Fig. IV.5 : Distribution de potentiel électrique à $t = 3 \cdot 10^5$ s et $z = 0$ m :<br>a) G2, b) G3  | 86 |
| Fig. IV.6 : Distribution de la densité de courant à $t = 3 \cdot 10^5$ s, $z = 0$ m et $\sigma = 0,006$ S/m<br>a) G2, b) G3   | 87 |
| Fig. IV.7 : Distribution du profil de profondeur de a) G2 et b) G3 pour différents temps de résolution à $\sigma = 0,006$ S/m   | 88 |
| Fig. IV.8: Distribution du potentiel électrique pour différentes valeurs de la densité de courant de source   | 89 |
| Fig. IV. 9: Distribution en linéaire et non linéaire dans le cas de géométrie G1<br>a) du potentiel électrique b) de la densité de courant  | 90 |
| Fig. IV.10: Distribution du potentiel électrique en linéaire et non linéaire dans les trois cas de géométrie : a) G1, b) G2 et c) G1  | 92 |
| Fig. IV.11: a) Profil du potentiel de surface avec les lignes de la densité de courant b) Agrandissement de la partie anodique à $t = 3600$ s, $\sigma = 155$ S/m et $J_a = 150$ A/m <sup>2</sup> | 93 |

|   |    |
|---|----|
| Fig. IV.12: Distribution du potentiel électrique pour différentes valeurs de densités de courants appliquées à $t = 3600$ s et $\sigma = 155$ S/m (10 % $H_2SO_4$ )                           | 94 |
| Fig. IV.13: Distribution de la densité de courant normale pour différentes densités de courants appliquées à $t = 3600$ s et $\sigma = 155$ S/m   | 95 |
| Fig. IV.14: Distribution du profil de l'épaisseur de la couche anodisée pour différentes densités de courants appliquées à $t = 3600$ s et $\sigma = 155$ S/m                                 | 95 |
| Fig. IV.15: Examen MEB des coupes transversales des échantillons de Al-Mg anodisés dans 10% $H_2SO_4$   | 96 |
| Fig. IV.16: Epaisseur de la couche anodisée expérimentale et calculée obtenue en fonction de la densité de courant d'anodisation appliquée dans $H_2SO_4$ à 10% durant 60 min                 | 97 |
| Fig. IV.17 : Variation de l'épaisseur expérimentale en fonction du temps de traitement pour différentes valeurs de la densité de courant et pour une concentration de 10 %                    | 97 |
| Fig. IV.18: Epaisseur de la couche anodisée expérimentale (trait plein) et calculée (pointillé) obtenue en fonction du temps pour les différentes densités de courant d'anodisation appliquée | 98 |

## Liste des tableaux

| <b>Numéro de tableau</b>   | <b>Page</b> |
|--|-------------|
| Tableau. I.1 Echelle des potentiels standards à 25°C                               | 07          |
| Tableau. II.1 Positions des électrodes utilisées dans notre travail                | 46          |
| Tableau.III.1 Valeurs des paramètres électrocinétiques des différents échantillons | 56          |
| Tableau.III.2 Valeurs du potentiel et du courant galvanique des couples            | 58          |
| Tableau.III.3 Rapports des surfaces cathode /anode                                 | 74          |
| Tableau. IV.1 Paramètres utilisés en anodisation                                   | 92          |

# INTRODUCTION

La corrosion est un phénomène de dégradation des matériaux (métalliques en général) par l'environnement. Elle désigne le processus d'oxydation par lequel, les matériaux tendent à revenir à l'état d'oxyde sous lequel ils se trouvent dans la nature. Il s'agit donc d'un phénomène qui concerne la plupart des secteurs industriels notamment l'industrie aéronautique, le secteur nucléaire, l'automobile et les industries chimiques et pétrochimiques. Les enjeux économiques sont donc considérables. Chaque année, les industries investissent du temps et de l'argent à essayer de limiter les effets de la corrosion. Différents environnements corrosifs ont été étudiés pour développer des méthodes de contrôle de la corrosion [1, 2].

La corrosion galvanique est un type de corrosion dont le procédé est électrochimique et qui se produit entre deux métaux différents ayant des potentiels différents. Le métal de potentiel élevé sera la cathode et l'autre (potentiel faible) sera l'anode. Les deux métaux en contact électrique, dans un environnement conducteur, forment un couple galvanique [3] dont le principe de fonctionnement est utilisé en protection cathodique par anodes sacrificielles. On peut citer l'exemple de la protection de l'acier par l'anode d'un alliage Al-Mg qui fera l'objet de ce travail.

L'objectif de ce travail est de développer un modèle numérique qui permet de prévoir et de contrôler la dégradation métallique, en utilisant la méthode des éléments finis à travers le logiciel COMSOL Multiphysics. Ce modèle sera utilisé en conjonction avec des données expérimentales pour caractériser la corrosion du couple galvanique d'un acier et alliage Al-Mg dans une solution à 3% en poids de NaCl. L'alliage Al-Mg est largement utilisé dans l'industrie automobile, aéronautique et maritime, pour son poids léger.

Cette thèse est structurée comme suit :

Un premier chapitre sera consacré à la corrosion galvanique et aux généralités sur l'aluminium et ses alliages, en particulier l'alliage Al-Mg, leur propriétés, leur utilisation et leur corrosion.

Le deuxième chapitre présente les méthodes de modélisation de la corrosion galvanique, en particulier le modèle du logiciel COMSOL Multiphysics acquis en simulation en se basant sur des exemples de la littérature.

Dans le troisième chapitre, nous présentons la modélisation numérique du couplage galvanique acier/Al-Mg, nous exposerons en première partie les résultats expérimentaux de corrosion de l'aluminium pur, de l'alliage Al-Mg et de l'acier dans 3% en poids de NaCl. En deuxième partie, nous présenterons les résultats de la modélisation numérique obtenus en utilisant le logiciel COMSOL Multiphysics, tout en utilisant certains paramètres

expérimentaux et en variant certains paramètres, comme la distance de mesure  $z$ , la conductivité électrique de la solution et le temps de résolution.

Enfin, le quatrième chapitre de ce présent document sera consacré aux résultats d'anodisation de l'alliage Al-Mg, expérimentales et calculés. Nous commençons par l'effet de la géométrie du système, ensuite la modélisation du modèle non linéaire, on comparant les deux modèles pour chaque géométrie, nous finissons par une comparaison des résultats, de l'épaisseur de couche anodisée, expérimentale et calculée, obtenue en fonction de la densité de courant appliquée dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 10% durant 60 minutes, suivie de celle obtenue pour différents temps de traitement, pour différentes densités de courants appliquées.

Nous terminons par une conclusion et quelques perspectives.

CHAPITRE I  
CORROSION GALVANIQUE ET  
GENERALITES SUR L'ALUMINIUM ET  
SES ALLIAGES

Ce chapitre est consacré à la corrosion des matériaux, en particulier celles de l'aluminium et de ses alliages, utilisés dans l'industrie.

### I.1 Corrosion des matériaux

La corrosion est définie comme une interaction physico-chimique entre un métal et son environnement entraînant une dégradation des propriétés du métal et de son environnement. Les dégâts occasionnés se retrouvent sur l'aspect, les coûts d'entretien et d'emploi, la contamination de la fabrication, l'arrêt de la fabrication, la sécurité, ... [4].

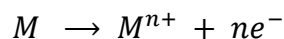
### I.2 Types de corrosion

Il existe trois types de corrosion :

- **Corrosion chimique** (ou sèche), due à l'oxydation par un gaz tel l'oxygène de l'air.
- **Corrosion bactérienne** (ou bio-corrosion) due à l'action des bactéries : dans l'eau de mer (biofilm) ou dans le sol, ....
- **Corrosion électrochimique** (ou corrosion humide) : se produit au contact d'un électrolyte avec formation d'une pile (anode-cathode) et un passage de courant.

On s'intéressera uniquement à la corrosion électrochimique. Les réactions électrochimiques sont des réactions d'oxydo-réduction avec transfert d'électrons :

**Anode** (pole -) : c'est l'électrode où se produit la réaction d'oxydation ou de dissolution du métal avec perte d'électrons.



**Cathode** (pole +) : c'est l'électrode où se produit la réaction de réduction de l'oxydant du milieu avec gain d'électrons.

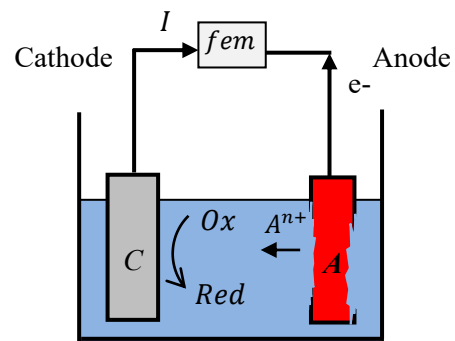
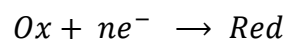


Fig. I. 1 : Schéma de la pile électrochimique

Les deux réactions se produisent simultanément de sorte que le courant total dû au déplacement des électrons de l'anode vers la cathode et au déplacement des ions de la solution (cations vers l'anode et anions vers la cathode), soit nul. Le courant partiel est nommé courant de corrosion,  $i_{corr}$ .

$$i_T = i_a + i_c = 0 \Rightarrow i_a = -i_c = i_{corr} \quad (I.1)$$

**Le potentiel d'électrode :** le passage des ions  $M^{n+}$  en la solution laisse des charges négatives (les électrons) dans le métal. Avec le temps la répulsion des cations en solution et l'attraction des électrons du métal, limitent la réaction. Le potentiel pris par le métal par rapport à la solution tend vers une valeur stationnaire appelée potentiel d'électrode.

**Le potentiel d'équilibre  $E_{eq}$ ,** ou potentiel réversible, est le potentiel à courant nul que prend le métal au contact d'une solution de ses ions. Il caractérise le métal et est calculé par la loi de Nernst :

$$E_{eq} = E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + 2.3 \frac{RT}{nF} \log \frac{(Ox)}{(Red)} \quad (I.2)$$

Avec :

$R$  : constante des gaz parfait ( $8,314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),

$T$  : température (en K),

$\eta = E - E_{eq}$ , surtension ou écart de potentiel par rapport à sa valeur à l'équilibre réversible  $E_{eq}$  pour laquelle  $i_a = |i_c| = i_0$  et  $i_T = 0$ ,

$F$  : constante de Faraday ( $96500 \text{ C/mol}$ ).

Dans les conditions standards de température ( $25^\circ\text{C}$ ), de pression (1 atm) et de concentration (1 unité), ce potentiel est appelé potentiel standard et noté  $E_{Ox/Red}^0$ .

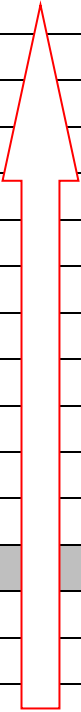
**Le potentiel de corrosion  $E_{corr}$ ,** appelé aussi potentiel d'abandon, potentiel libre, potentiel mixte ou potentiel irréversible, est le potentiel d'un métal au contact d'une quelconque solution. Il n'est pas caractéristique du métal, dépend des conditions de mesure, non calculable et se mesure par rapport à une électrode de référence.

**L'électrode de référence** choisie par convention dont le potentiel est égale à zéro, est l'électrode standard à hydrogène (ESH). Son utilisation n'est pas pratique et est remplacée par des références secondaires telles l'électrode au calomel saturé (ECS :  $241 \text{ mV/ESH}$ ), l'électrode au sulfate saturée (ESS :  $651 \text{ mV/ESH}$ ) ou encore l'électrode d'argent saturé en

KCl (Ag-AgCl/ 197 mV/ESH). Ainsi, un classement des valeurs de potentiel est possible et est appelé série galvanique (Tableau. I. 1).

Tableau I.1 : Echelle des potentiels standards à 25°C

| Elément          | Réaction d'électrode  | Potentiel standard (V/ESH) |
|------------------|---|----------------------------|
| Sodium           | $\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{e}^-$                    | - 2,712 <b>plus actif</b>  |
| Magnésium        | $\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2 \text{e}^-$               | - 2,340                    |
| Béryllium        | $\text{Be} \rightarrow \text{Be}^{2+} + 2 \text{e}^-$               | - 1,700                    |
| Aluminium        | $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^-$               | - 1,670                    |
| Manganèse        | $\text{Mn} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2 \text{e}^-$               | - 1,050                    |
| Zinc             | $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$               | - 0,762                    |
| Chrome           | $\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 3 \text{e}^-$               | - 0,710                    |
| Fer              | $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^-$               | - 0,440                    |
| Cadmium          | $\text{Cd} \rightarrow \text{Cd}^{2+} + 2 \text{e}^-$               | - 0,402                    |
| Cobalt           | $\text{Co} \rightarrow \text{Co}^{2+} + 2 \text{e}^-$               | - 0,277                    |
| Nickel           | $\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2 \text{e}^-$               | - 0,250                    |
| Etain            | $\text{Sn} \rightarrow \text{Sn}^{2+} + 2 \text{e}^-$               | - 0,136                    |
| Plomb            | $\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2 \text{e}^-$               | - 0,126                    |
| <b>Hydrogène</b> | <b><math>\text{H} \rightarrow 2\text{H}^+ + 2 \text{e}^-</math></b> | <b>0,000 (réf.)</b>        |
| Cuivre           | $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^-$               | + 0,345                    |
| Argent           | $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}^-$                    | + 0,800                    |
| Platine          | $\text{Pt} \rightarrow \text{Pt}^{2+} + 2 \text{e}^-$               | + 1,200                    |
| Or               | $\text{Au} \rightarrow \text{Au}^{3+} + 3 \text{e}^-$               | + 1,420 <b>plus noble</b>  |



### I.3 Formes de corrosion

Il existe plusieurs formes de corrosion et on s'intéressera à la corrosion galvanique.

**I.3.1 Corrosion uniforme ou généralisée :** se produit sur toute la surface à la même vitesse avec une diminution régulière de l'épaisseur du métal, qui peut être calculée à partir de la perte de masse ou de la loi de Faraday.

**I.3.2 Corrosion localisée :** se produit sur un site localisé de la surface et présente plusieurs formes :

- **Corrosion par piqûre :** se localise en certains points de la surface de métaux protégés par un film passif.
- **Corrosion intergranulaire :** se produit aux joints de grains suite à une hétérogénéité locale (précipitation de phases lors de traitements thermiques) ce qui crée une pile locale avec dissolution des phases anodiques.

- **Corrosion par crevasse (caverneuse)** : des zones non accessibles à l'oxygène donnant formation à une pile de concentration différentielle.
- **Corrosion galvanique** : se produit entre deux métaux de potentiels différents. Le métal le moins noble se dissout sur le métal le plus noble, la réduction du milieu se produit donnant formation à une pile galvanique (détaillée ci-dessous).
- **Corrosion sélective** : d'un composant d'un alliage conduit à une surface poreuse. Exemple la dézincification : dissolution préférentielle du zinc dans les laitons (alliage Cu-Zn).
- **Corrosion sous contrainte** : fait apparaître des fissures dans le métal (fissurante) suite à l'application d'une contrainte mécanique (force) ou thermique et l'action d'une réaction électrochimique. L'action répétée de la contrainte donne la corrosion par fatigue.
- **Corrosion par frottement** (mécanique) : se produit entre deux surfaces en contact et en mouvement.
- **Corrosion-érosion** : est due à l'effet abrasif de l'écoulement d'un fluide à la surface d'un métal.

Dans ce manuscrit, on s'intéressera à la corrosion galvanique de l'Al et de ses alliages.

#### I.4 Corrosion galvanique

La corrosion galvanique, appelée aussi la corrosion bimétallique, apparaît lorsque deux métaux différents sont en contact physique (ou électrique) et immergés dans un même milieu conducteur appelé électrolyte (ex. : eau salée). Il s'établit alors une différence de potentiel entre ces deux métaux avec un débit de courant ionique dans la solution (ou d'électrons dans la connexion électrique externe) appelé courant galvanique  $i_g$ . La corrosion est généralement accentuée sur le métal le moins noble et devient l'anode du couple et l'attaque diminue ou s'annule sur le plus noble qui devient la cathode (Tableau. I.1). L'anode et la cathode forment un couple galvanique ou une pile galvanique (Fig. I. 2).

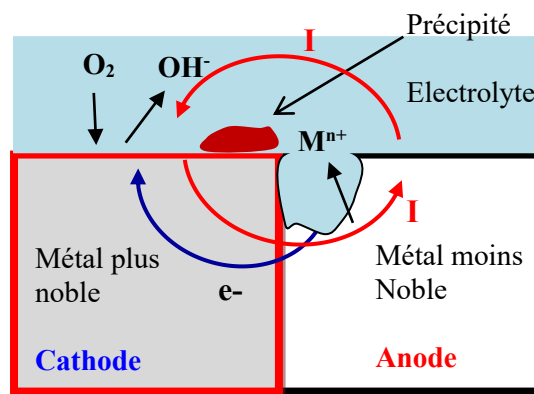


Fig. I. 2 : Représentation schématique d'une pile galvanique

La corrosion galvanique nécessite donc trois conditions :

1. Deux métaux différents,
2. Continuité électrique entre les deux métaux (courant électronique),
3. Présence d'un électrolyte pour assurer un contact électrolytique (ou ionique).

Aussi, du point de vue de la protection, la corrosion galvanique peut être éliminée en supprimant l'une de ces trois conditions.

#### **I.4.1 La série galvanique**

La série galvanique permet d'apprécier, d'un point de vue thermodynamique, le couplage galvanique possible entre deux métaux. Sur la série du Tableau. I.1, plus deux métaux, sont à des positions distantes l'une de l'autre, plus la force électromotrice (f.e.m) de la pile de corrosion (du couple galvanique) sera élevée [5] :

$$fem = E_c - E_a \quad (I.3)$$

Avec  $E_c$  : le potentiel de la cathode et  $E_a$  le potentiel de l'anode.

Cependant, ceci n'est pas toujours vérifié dans la pratique. À titre d'exemple, le couplage de l'aluminium avec les aciers peut entraîner la corrosion de l'aluminium, malgré que leurs potentiels soient rapprochés [6, 7]. En fonction de l'électrolyte, on peut avoir une inversion dans la série des potentiels. Par exemple, le zinc dans certaines conditions, se recouvre d'une couche protectrice et peut devenir plus noble que le fer. Donc il est possible d'établir une série galvanique dans chaque solution, exemple dans l'eau de mer (Fig. I. 3).

|   |                                    |
|---|------------------------------------|
| Graphite  |                                    |
| Platine   |                                    |
| Or  |                                    |
| Aciers inoxydables fortement alliés               | Super austénitique<br>Super duplex |
| Titane  |                                    |
| Alliages nickel-chrome-molybdène                  | 625 ; C—276                        |
| Aciers inoxydables faiblement alliés (ex. : 316)  | (Passif)                           |
| Alliages de nickel de la série 400 et K-500       |                                    |
| Argent  |                                    |
| Bronze au nickel aluminium                        |                                    |
| Alliage de cuivre et de nickel (70/30 ; 90/10)    |                                    |
| Aciers inoxydables martensitiques (ex : 410, 416) |                                    |
| Bronzes à canon/Bronzes d'étain                   |                                    |
| Laiton  |                                    |
| Étain   |                                    |
| Plomb   |                                    |
| Fonte austénitique                                |                                    |
| Aciers inoxydables faiblement alliés (ex. : 316)  | (Actif)                            |
| Fonte   |                                    |
| Acier ordinaire                                   |                                    |
| Alliages d'aluminium                              |                                    |
| Zinc  |                                    |
| Magnésium   |                                    |

Fig. I. 3 : Série galvanique de différents métaux et alliages immergés dans l'eau de mer [6,7]

#### I.4.2 Facteurs affectant la corrosion galvanique

En plus de la différence de potentiel entre deux métaux, certains facteurs jouent un rôle important dans l'action galvanique, telle présentée en Fig. I. 4 [2, 8].

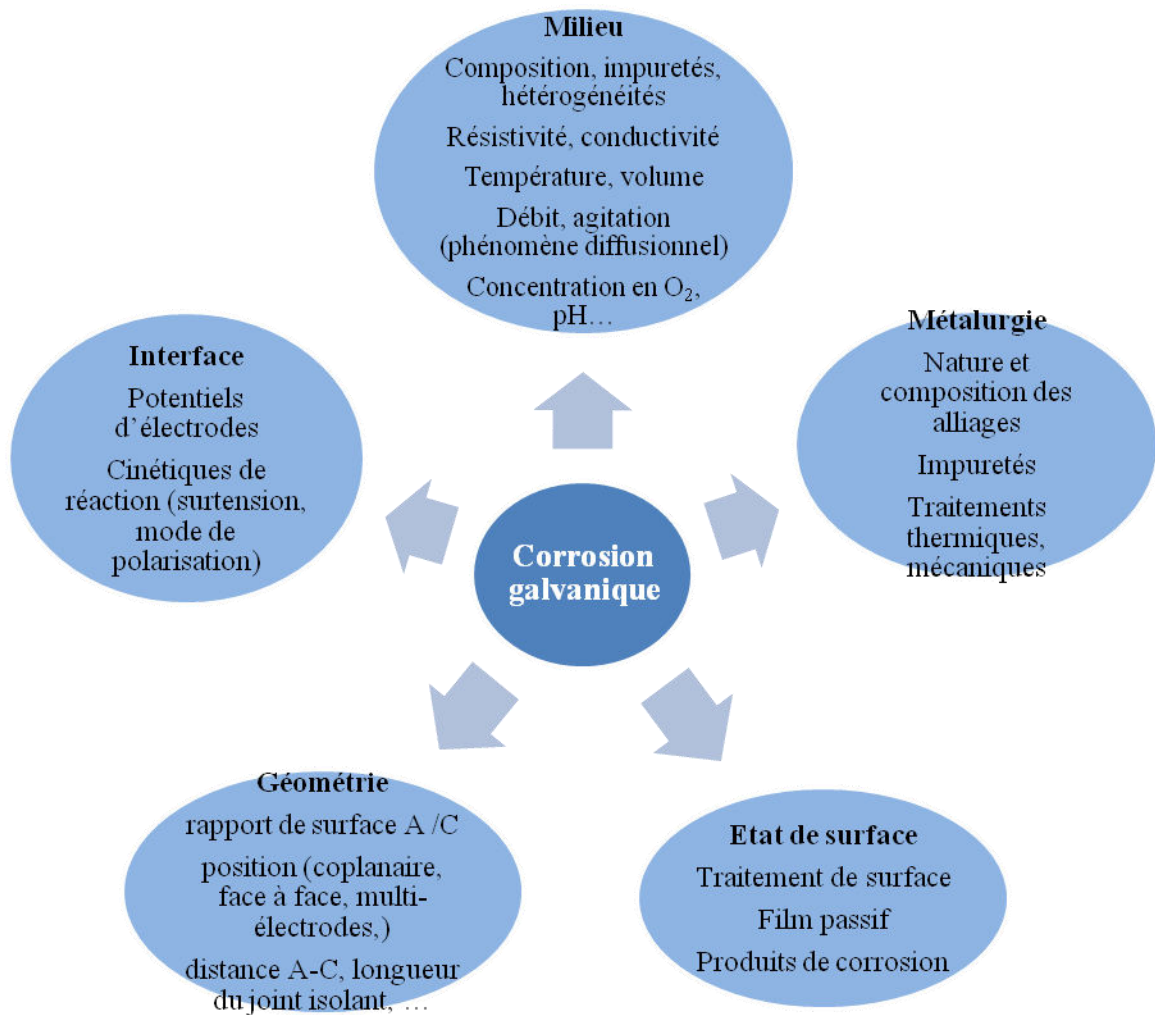


Fig. I. 4 : Principaux paramètres de la corrosion galvanique

Dans ce travail, on s'intéressera aux facteurs du milieu et de la géométrie.

**a. Effet de la solution** : épaisseur de la solution, conductivité, pH, aération, ...

En effet dans le cas d'électrolytes minces la distribution du potentiel et du courant galvanique est grande du fait de la chute ohmique, ce qui augmente la vitesse de dissolution de l'anode au voisinage de la jonction avec la cathode, et qui ralentit en s'éloignant de cette zone (Fig. I. 5).

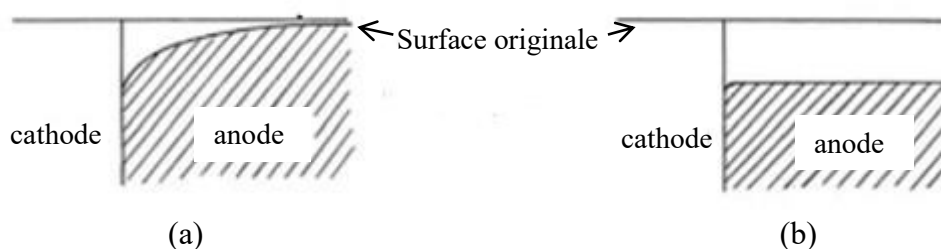


Fig. I. 5 : Effet de la conductivité de la solution sur la distribution de la corrosion galvanique :

a) faible conductivité et b) conductivité élevée

Dans un électrolyte confiné (faible volume) le pH varie beaucoup. Il augmente après un certain temps d'action galvanique selon Massinon et al [9].

**b. Effet de position :** anode-cathode coplanaires, en parallèle, séparées par un isolant, distance des électrodes, (Fig. I. 6) [2]. Selon Zhang 1993, lorsque les deux métaux sont rapprochés (l'épaisseur est très fine) la corrosion galvanique augmente. L'inverse se produit lorsque les électrodes sont éloignées (due à la chute ohmique).

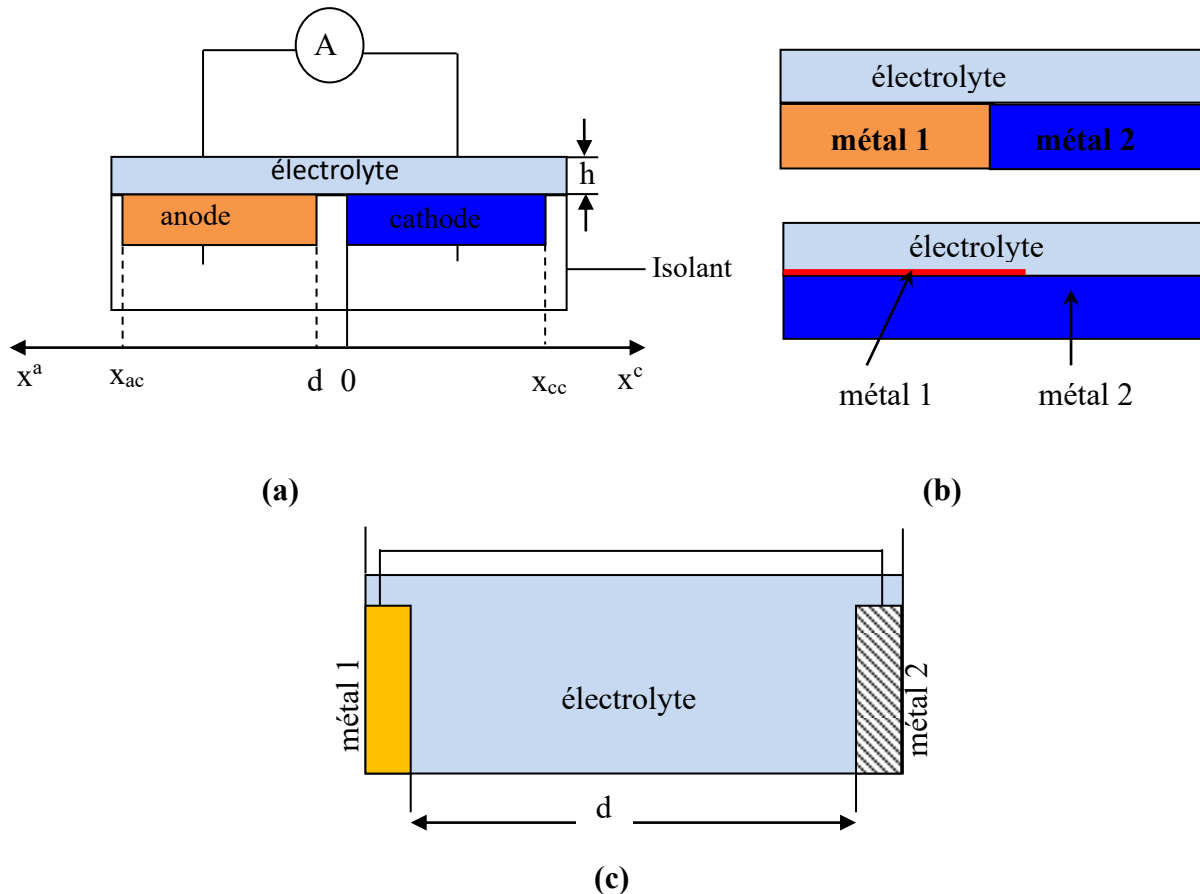


Fig. I. 6 : a) Géométrie générale de couple galvanique,  
 b) couple coplanaire et métal partiellement revêtu par un revêtement métallique  
 c) anode et cathode distantes

**c. Effet du rapport de surface cathode-anode :**

Dans la plupart des situations, les courants galvaniques sont proportionnels à la surface des électrodes. L'effet de surface ou le rapport de surface entre la cathode et l'anode ( $S_c/S_a$ ) est un facteur important dans la corrosion galvanique. Généralement, la corrosion galvanique est proportionnelle à la surface de la cathode [2, 10-12]. Un rapport de surface défavorable se compose d'une grande cathode et d'une petite anode. Pour un

débit de courant donné dans la cellule, la densité de courant est plus grande pour une petite électrode. Plus la densité du courant est élevée dans une zone anodique, plus le taux de corrosion est élevé [11, 13, 14].

En effet, à l'équilibre entre deux électrodes différentes, le courant de l'anode ( $I_a$ ) est toujours égal au courant de la cathode ( $I_c$ ) lorsque la corrosion galvanique se produit :

$$\text{Courant galvanique : } I_g = I_a = I_c \quad (\text{I.4})$$

$$\text{exprimé en densité de courant : } i_c/S_c = i_a/S_a \Rightarrow i_a / i_c = S_c/S_a \quad (\text{I.5})$$

Avec  $i_a$  et  $i_c$  sont les densités de courant de corrosion anodique et cathodique,  $S_a$  et  $S_c$  sont les surfaces anodique et cathodique, respectivement.

La densité de courant de l'anode ( $i_a$ ) est plus grande, pour une petite surface d'anode ( $S_a$ ), cela implique une plus grande vitesse de corrosion à l'anode. La densité de courant de corrosion galvanique est directement liée au rapport de surface par :

$$i_g = i_a = K (S_c/S_a) \quad (\text{I.6})$$

La densité de courant de l'anode peut être déterminée à partir du courant galvanique :

$$i_a = i_g (1 + S_a/S_c) \quad (\text{I.7})$$

Ce résultat concorde avec les résultats expérimentaux rapportés d'Abreu et al. [15, 16], Mansfeld et al. [10] qui ont étudié l'effet du rapport de surface sur la corrosion galvanique des alliages d'aluminium. Ils ont constaté que le taux de corrosion  $CR_A$  (Anodic Corrosion Rate) de l'anode est lié au rapport de surface par :

$$CR_A = K' (1 + S_c/S_a) \quad (\text{I.8})$$

Aussi, le courant galvanique,  $I_g$ , est indépendant de la surface anodique et dépend uniquement de la surface cathodique d'où :

$$I_g = K S_c \quad (\text{I.9})$$

Qui est ensuite convertie en vitesse de dissolution :

$$CR_A = K'' i_g (1 + S_c/S_a) \quad (\text{I.10})$$

### I.4.3 Effet bénéfique de la corrosion galvanique

Le résultat de la corrosion galvanique d'un métal anodique est que la corrosion du métal cathodique couplé est en général réduite (c- à- d, protégée cathodiquement). Cet effet, appelé protection cathodique, utilise des anodes, des revêtements et peintures sacrificielles dans la protection contre la corrosion des structures métalliques immergées ou enterrées telles les pipelines, les bateaux, les ponts..., dans différents milieux.

Les anodes sacrificielles sont généralement à base de Zn, Al et Mg et leurs alliages. L'acier galvanisé est un exemple de revêtement métallique qui représente une couche barrière pour protéger l'acier et aussi protéger les sites où le revêtement est défectueux par effet sacrificielle.

Le principe de la protection cathodique d'un matériau est basé sur la diminution de son potentiel de corrosion jusqu'à un niveau où la vitesse de corrosion du métal est réduite de manière significative [17]. La protection cathodique s'avère généralement peu coûteuse et efficace sur une longue durée.

Deux types de systèmes de protection cathodique sont couramment appliqués :

- Les systèmes à courant imposé (Fig. I. 7), par le biais d'un générateur de courant qui débitera un courant continu de l'anode vers la structure à protéger.
- Les systèmes de protection galvanique utilisent les anodes galvaniques, également appelées les anodes sacrificielles (Fig. I. 8) [17], qui sont du point de vue électrochimique plus électronégatives que la structure à protéger.

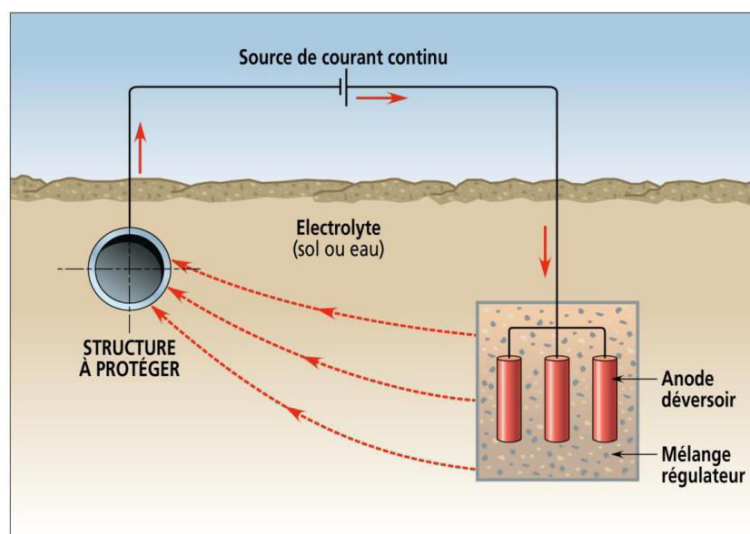


Fig. I. 7 : Principe de la protection cathodique par courant imposé

Dans plusieurs cas, la protection par anode sacrificielle est plus avantageuse que par courant imposé, parce qu'elle ne nécessite pas l'installation d'une source de courant [18].

Les anodes sacrificielles doivent satisfaire aux conditions suivantes :

- avoir un potentiel suffisamment négatif pour pouvoir polariser rapidement le métal à préserver,
- se corroder de manière uniforme dans le milieu considéré,
- avoir une bonne conductibilité, une bonne résistance mécanique,
- avoir un coût économiquement supportable.

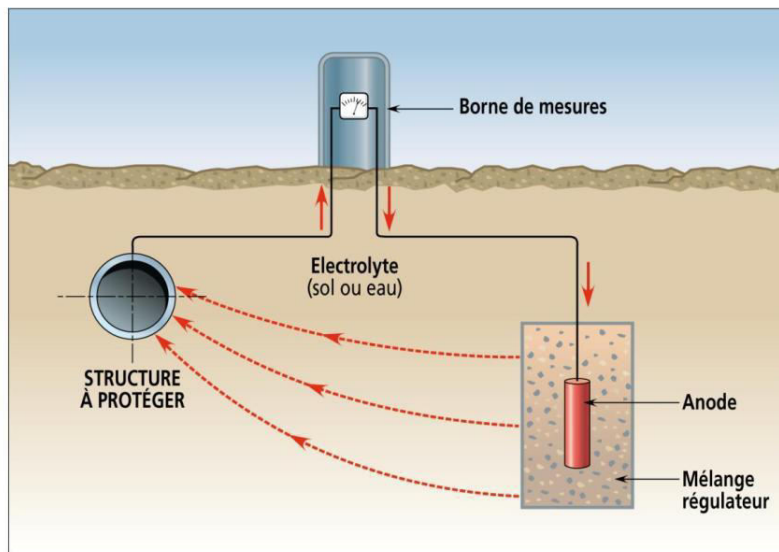


Fig. I. 8 : Schéma de la protection par anode sacrificielle

## I.5 Cinétique électrochimique

### I.5.1 Equation de Butler-Volmer

Dans le cas de réaction électrochimique, mettant en jeu un transfert de charge, la vitesse de la réaction est exprimée en termes d'équivalent de courant [19] :

$$i = nFv \quad (\text{I.11})$$

Avec :

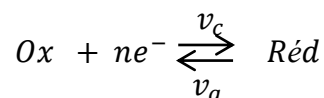
$i$  : densité de courant de transfert de charges ( $\text{A}/\text{m}^2$ ),

$n$  : valence du métal,

$F$  : constante de Faraday ( $96500 \text{ C}/\text{mol}$ ),

$v$  : vitesse de réaction ( $\text{mol}/\text{s}.\text{m}^2$ ).

Considérons la réaction redox suivante :



On définit une vitesse de réaction anodique  $v_a$  et une vitesse de réaction cathodique  $v_c$  aux quelles correspondent, respectivement, les densités de courants partiels anodique,  $i_a$  et cathodique,  $i_c$  (à l'équilibre électrochimique on a en valeurs absolues  $v_a = v_c$  et  $i_a = |i_c|$ ). Par convention  $i_c$  est négative et  $i_a$  est positive.

La densité de courant totale  $i_T$  est la somme ( $i_a + i_c$ ), dont l'expression est donnée par l'équation de Butler- Volmer :

$$i_T = i_0 \left[ \exp\left(\alpha \frac{nF}{RT} \eta\right) - \exp\left(- (1 - \alpha) \frac{nF}{RT} \eta\right) \right] \quad (I.12)$$

Avec :

$i_0$  : densité de courant d'échange de la réaction d'électrode à l'équilibre,

$\eta = E - E_{eq}$ , surtension ou écart de potentiel par rapport à sa valeur à l'équilibre réversible  $E_{eq}$  pour laquelle  $i_a = |i_c| = i_0$  et  $i_T = 0$ .

$\alpha$  : coefficient de transfert de charge ( $0 < \alpha < 1$ ) traduit le rapport de transfert de charge entre les deux réactions partielles, anodique et cathodique,

$R$  : constante des gaz parfait ( $8,314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),

$T$  : température (en K),

$F$  : constante de Faraday ( $96500 \text{ C/mol}$ ),

$n$  : nombre d'électron mis en jeux dans la réaction.

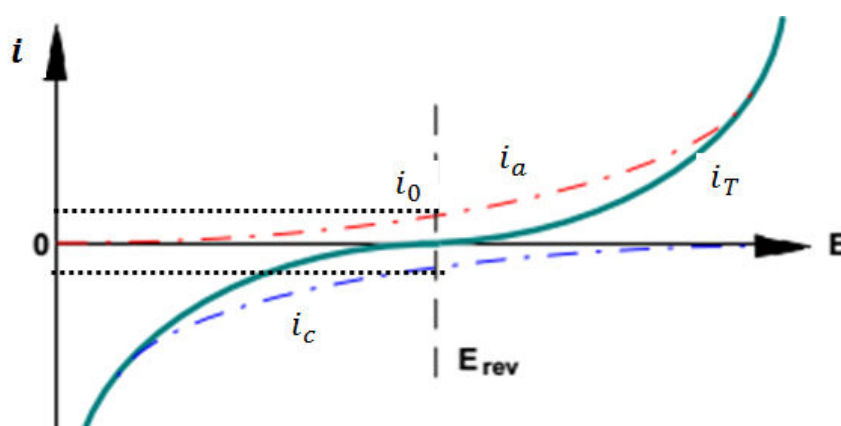


Fig. I. 9 : Évolution des densités de courant en fonction du potentiel (échelle linéaire)

### I.5.2 Mesure expérimentale des courbes intensités-potentiel

La variation du courant, qui circule entre l'électrode à étudier (électrode de travail : ET) et une contre électrode (CE) inerte (platine), en fonction du potentiel imposé à ET, repéré par rapport à une électrode de référence (ER), est effectuée expérimentalement par un "potentiostat" piloté par un micro-ordinateur (Fig. I. 10).

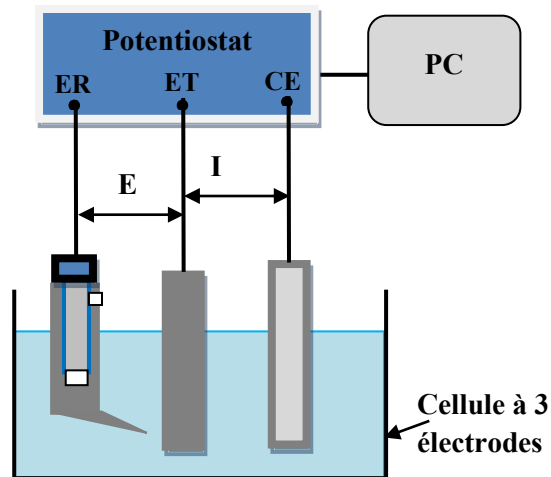


Fig. I. 10 : Schéma du montage de mesure des courbes i-E

### I.5.3 Droites de Tafel

Pour une surtension  $\eta$  suffisamment élevée ( $> 100 \text{ mV}$ ), l'une ou l'autre des vitesses de réaction anodique ou cathodique de la relation de Butler-Volmer (Eq. I. 12), devient négligeable, tel que présenté en Fig. I. 9.

On aura donc, dans le cas d'une surtension  $\eta_a$  anodique :

$$i = i_a = i_0 \exp\left(\alpha \frac{nF}{RT} \eta_a\right) \quad (\text{I.13})$$

Et pour une surtension  $\eta_c$  cathodique :

$$i = i_c = -i_0 \exp\left(-(1 - \alpha) \frac{nF}{RT} \eta_c\right) \quad (\text{I.14})$$

Avec :

$$b_a = \frac{RT}{\alpha nF} \text{ et } b_c = \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \quad (\text{I.15})$$

Les coefficients de Tafel anodique et cathodique.

$$\eta_a = b_a \ln(i_a / i_0) \text{ et } \eta_c = -b_c \ln(i_c / i_0) \quad (\text{I.16})$$

Soit encore pour la branche anodique :

$$\log_{10}(i_a) = \eta_a / (2.3b_a) + \log_{10}(i_0) \quad (\text{I.17})$$

Et pour la branche cathodique :

$$\log_{10}(i_c) = -\eta_c / (2.3b_c) + \log_{10}(i_0) \quad (\text{I.18})$$

Les relations (I. 17) et (I. 18) sont les droites de Tafel anodique et cathodique qui décrivent les limites anodique et cathodique de l'équation de Butler- Volmer (Eq. I. 12). Le graphe  $\log_{10}|i| = f(E)$  est couramment utilisé pour déterminer les paramètres cinétiques  $i_0$ ,  $b_a$  et  $b_c$ . L'intersection des droites de Tafel (Eq. I. 17) et (Eq. I. 18) correspond à  $i_a = |i_c| = i_0$  et à des surtensions  $\eta_a = \eta_c = 0$  ( $E = E_{eq}$ ) permet de déterminer graphiquement la valeur de  $i_0$ , tel que schématisé sur la Fig. I. 11.

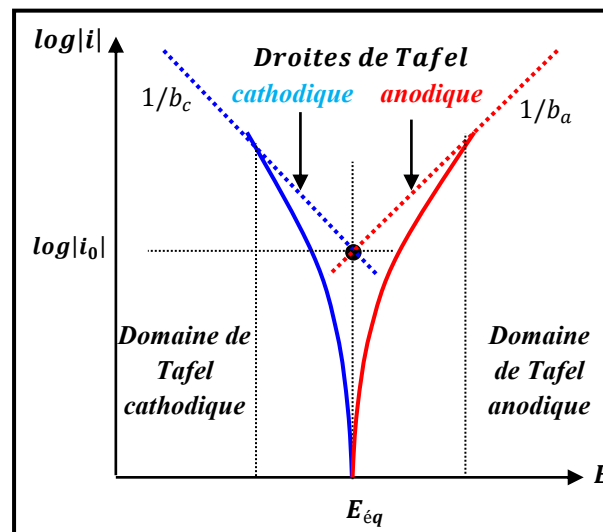


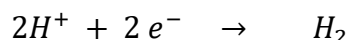
Fig. I. 11 : Courbe  $\log_{10}|i| = f(E)$  et droites de Tafel

### I.5.4 Application en corrosion

En corrosion, le système est irréversible et constitué de deux réactions électrochimiques couplées correspondant l'une à l'oxydation du métal :



et à la réduction de l'oxydant présent dans la solution, par exemple en milieu acide comme illustré à la Fig. I. 12 ci-dessous:



Pour ce système mixte, on utilisera la densité de courant de corrosion,  $i_{corr}$ , et le potentiel de corrosion (potentiel mixte),  $E_{corr}$ , à la place de  $i_0$  et  $E_{eq}$ . La courbe de polarisation résulte de la somme de la courbe anodique du métal et de la courbe cathodique de l'oxydant présent dans l'électrolyte (Fig. I. 12). L'intersection des droites de Tafel permet de déterminer  $i_{corr}$  à  $E_{corr}$ , d'où le nom de « **méthode du potentiel mixte** ».

#### Diagramme d'Evans

Dans le cas d'un couplage galvanique anode-cathode, le tracé en échelle semi-logarithmique ( $\log i$ ,  $E$ ) est appelé diagramme d'Evans, obtenue par la superposition des courbes de polarisation des deux métaux. Dans ce cas, à la place de  $i_{corr}$  et  $E_{corr}$  on utilisera la densité de courant et potentiel de couplage galvanique,  $i_g$  et  $E_g$ .

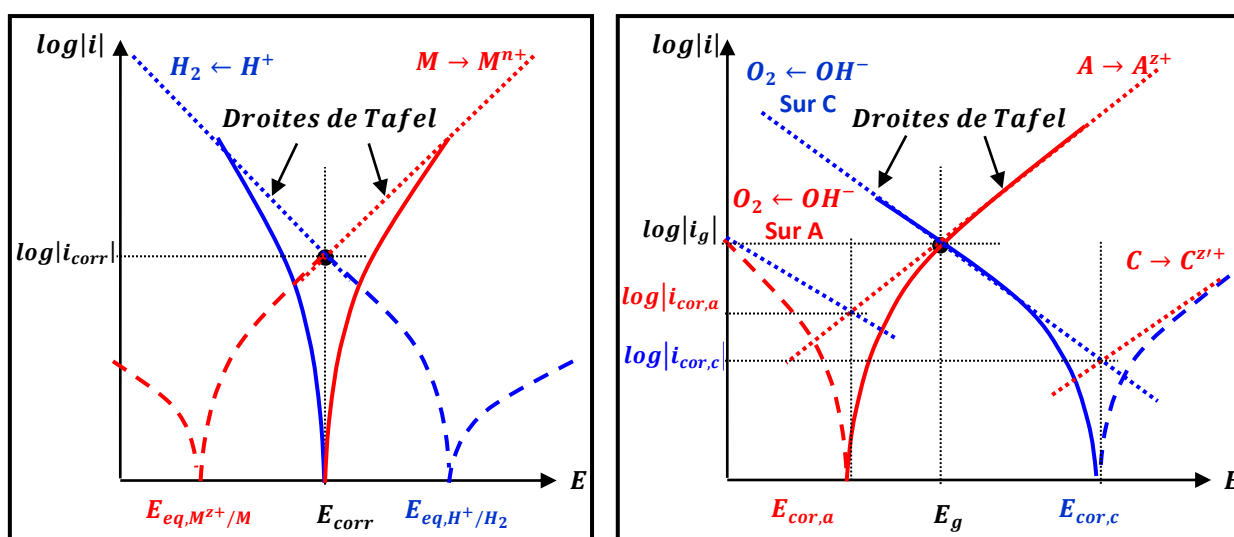


Fig. I. 12 : Schéma de la détermination de  $i_{corr}$  et  $i_g$  par la méthode du potentiel mixte

Au point de fonctionnement (intersection des deux courbes de polarisation) les potentiels de l'anode et de la cathode deviennent égaux au potentiel mixte (potentiel de couplage) :

$$E_c = E_a = E_g$$

compris entre les potentiels de corrosion des deux métaux :  $E_{corr,a} < E_g < E_{corr,c}$  et le courant atteint le maximum, dit courant de couplage galvanique  $i_g$ .

### 1.5.5 Réaction contrôlée par un transport de matière

Les relations précédentes décrivent les phénomènes dont les vitesses de réactions sont limitées par le processus de transfert de charge. Mais, certaines réactions peuvent être limitées par les processus de diffusion régissant le transport de matière au voisinage de l'électrode. Le flux de diffusion de l'espèce  $i$  s'exprime par la loi de Fick :

$$\varphi_i = -D \text{grad} C_i \quad (\text{I.19})$$

Soit avec :

$$I = \pm nFD_i \frac{C_0 - C_e}{\delta} \quad (\text{I.20})$$

Avec :

$n$  : valence du métal,

$F$  : constante de Faraday (96500 C/mol),

$D_i$  : coefficient de diffusion de l'espèce  $i$  (m<sup>2</sup>/s),

$\delta$  : l'épaisseur de la couche de diffusion,

$C_0$  : la concentration de l'espèce dans la solution,

$C_e$  : sa concentration à la surface de l'électrode.

Le signe  $\pm$  traduit la convention courant anodique positif, et courant cathodique négatif.

Lorsque la concentration en espèce est nulle à la surface de l'électrode on obtient la valeur limite de la densité de courant :

$$I_{lim} = \pm nFD_i \frac{C_0}{\delta} \quad (\text{I.21})$$

C'est le cas par exemple lorsque le phénomène limitant est le transport de l'oxygène dissous à la surface de l'électrode.

Lorsqu'au contraire la concentration en espèce à la surface atteint la saturation, on obtient alors comme valeur limite, la densité de courant d'échange, ou la densité de courant limite de la diffusion :

$$I_{lim} = \pm zFD_i \frac{c_0 - c_{Sat}}{\delta} \quad (I.22)$$

Cette limitation se traduit sur la courbe de polarisation par une valeur maximum du courant indépendante du potentiel. Cette partie de la courbe est appelée : palier de diffusion.

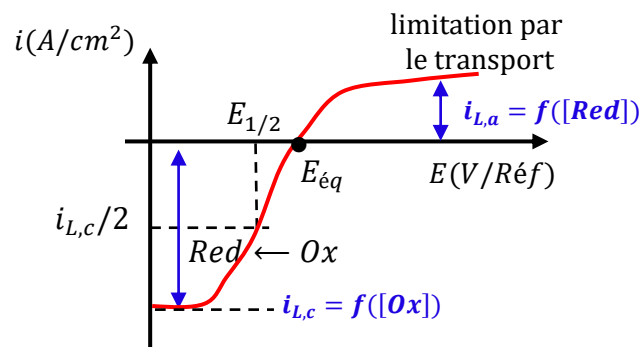


Fig. I. 13 : Courbe  $i-E$  avec palier de diffusion

## I.6 Généralités sur l'aluminium et ses alliages

La production annuelle mondiale d'aluminium, le place en première position des métaux non ferreux. Les applications et la consommation de l'aluminium et de ses alliages sont en particulier dans le transport, le bâtiment, l'industrie électrique et l'emballage. Cette large utilisation est due à ses nombreux atouts :

- Légèreté avec de bonnes caractéristiques mécaniques d'où son utilisation à 80% dans les avions, les TGV, les bateaux, l'automobile, ...
- Conductivité électrique et thermique excellente d'où son utilisation dans les lignes à haute tension et dans les dispositifs de refroidissements.
- Tenue à la corrosion très bonne en milieu atmosphérique, marin, urbain et industriel, lui permet d'offrir une résistance dans le temps avec très peu d'entretien d'où son utilisation dans le bâtiment (les édifices publics et les habitations individuelles).
- Les traitements de surface sont variés et conduisent à la protection de certains alliages, un aspect esthétique, une modification de la dureté, la décoration par anodisation puis colmatage, ...

- Diversité des alliages : série 1000 (Al pur), 2000 (allié à Cu), 3000 (allié à Mn), 4000 (allié à Si), 5000 (allié à Mg), 6000 (Mg-Si), 7000 (allié à Zn-Mg-Cu).
- Recyclage attractif et économique et représente 5% de l'énergie nécessaire à l'élaboration.

### I.6.1 Composition des alliages d'aluminium

Ils sont constitués de l'élément de base, l'aluminium, d'éléments d'alliages, d'éléments d'additions et d'impuretés [20, 21].

- **Eléments d'alliages** : ils sont ajoutés en quantités de 1 à 7 % pour les alliages de corroyage, et jusqu'à 20 % dans les alliages de moulage. Ces éléments sont le cuivre, le silicium, le magnésium, le manganèse, le zinc et les associations Mg + Si, Zn + Mg et Zn + Mg + Cu.

- **Eléments d'additions** : ils sont ajoutés souvent en plus faibles quantités (moins de 1 %) pour améliorer certaines propriétés, telle que la finesse des grains, la trempabilité et la soudabilité. Ces éléments sont : le fer, le chrome, le nickel, le titane, le plomb et le bore.

- **Impuretés** : Le fer et le silicium sont les deux principales impuretés

Dans ses principales applications, l'aluminium est utilisé sous forme d'alliages, l'ajout des éléments d'additions augmente sa résistance mécanique, mais souvent au détriment d'autres propriétés. Pour trouver le meilleur compromis entre les propriétés pour un usage donné, les métallurgistes n'agissent pas uniquement sur la composition de l'alliage, mais aussi sur les traitements thermiques [22, 23].

### I.6.2 Les formes de corrosion de l'aluminium

Le potentiel standard de l'aluminium est très électro-négatif et vaut - 1.66 V/ENH. Il s'agit donc d'un des métaux les plus faciles à oxyder, mais qui doit sa bonne résistance à la corrosion à la formation à sa surface d'une couche d'oxyde d'aluminium (l'alumine,  $Al_2O_3$ ). Il en résulte ainsi la passivation du métal. Cette couche d'oxyde est stable dans un domaine de pH compris entre 4 et 9. Elle est insoluble et assure au métal une excellente protection. Par contre dans les solutions fortement acides ou alcalines, l'aluminium et ses alliages sont fortement dissous sous forme de cations  $Al^{3+}$  et d'anion  $AlO_2^-$ , respectivement, comme le montre le diagramme de Pourbaix (Fig. I. 14).

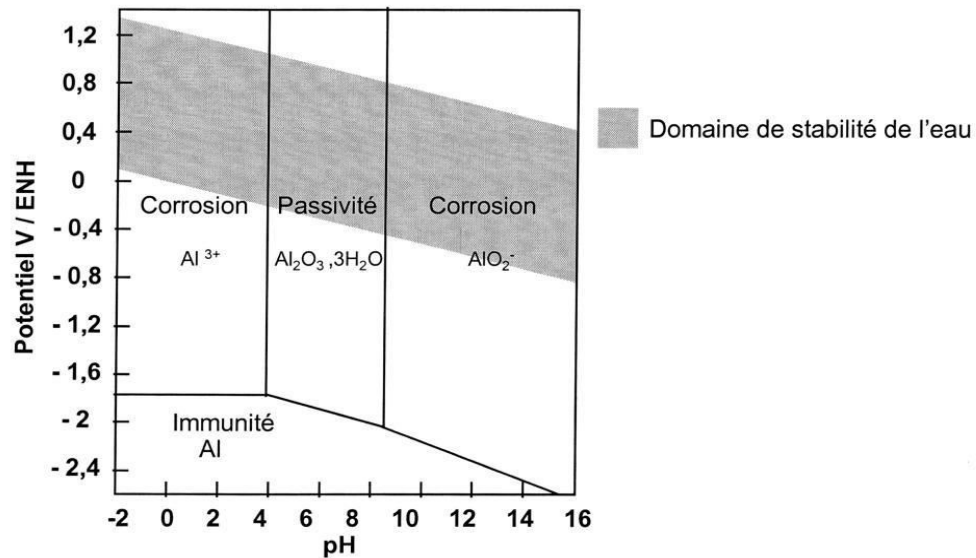


Fig. I. 14 : Diagramme de Pourbaix E- pH de l'aluminium dans l'eau à 25°C [24, 25]

Toutefois, en présence de chlorures (ou d'autres halogénures) [6, 20, 26], certains alliages d'aluminium peuvent subir divers types de corrosion sous plusieurs formes plus ou moins visibles à l'œil nu [23] : corrosion généralisée, corrosion par piqûres, corrosion sous contrainte....

#### a) Corrosion généralisée (ou uniforme)

Cette forme de corrosion se produit dans les milieux très acides ( $\text{pH} < 4$ ) ou très alcalins ( $\text{pH} > 9$ ). La vitesse de corrosion dépend beaucoup des ions de la solution, ainsi l'aluminium résiste à la corrosion dans l'acide nitrique concentré ( $\text{pH} = 1$ ) et dans l'ammoniaque ( $\text{pH} = 13$ ). Une autre exception, l'aluminium peut se passiver en milieu acide si le pouvoir oxydant du milieu est très élevé (par exemple l'acide nitrique fumant).

La vitesse de la corrosion uniforme est déterminée par la mesure de la perte de poids :

$$V_{\text{corr}}(\text{mm/an}) = \frac{\Delta m(\text{g}) \cdot 8760}{S(\text{cm}^2) \cdot \rho(\text{g/cm}^3) \cdot t(\text{h})} \quad (\text{I.23})$$

Avec :

$\Delta m$  : perte de masse (g),

le nombre  $8760 = 365 (\text{J/an}) \times 24 (\text{h/J})$ ,

$\Delta t$  : durée de la corrosion (s),

$S$  : surface de l'échantillon en contact de l'électrolyte ( $\text{m}^2$ ).

Et par mesure électrochimique en appliquant la relation de Faraday :

$$V(mm/an) = \frac{\Delta e}{\Delta t} = \frac{3.15 \cdot 10^8 \cdot M(g/mol) \cdot t(s) \cdot i_{corr}(mA/cm^2)}{n(mol) \cdot F(C) \cdot \rho(g/cm^3)} \quad (I.24)$$

Avec :  $M$  la masse molaire (27 g/mol pour Al),  $i$  est la densité de courant ( $mA/cm^2$ ),  $n$  est la valence (3 pour l'aluminium),  $F$  la constante de Faraday (96485 C), le nombre  $3.15 \cdot 10^8 = (365j \times 24h \times 60min \times 60s)/an \times (10mm/cm)$ .

### b) Corrosion par piqûre

C'est une forme de corrosion très localisée qui affecte l'aluminium et ses alliages car ils sont passivables. Elle se traduit par la formation des cavités microscopiques dont le diamètre et la profondeur dépendent de la nature de l'alliage, du milieu corrosif et du temps d'exposition. L'intensité de la corrosion dans ce cas diminue avec le temps car les produits de corrosion (alumine hydratée ou hydroxyde d'aluminium  $Al(OH)_3$ ), gênent l'échange entre le milieu corrosif et le métal (Fig. I. 15). La présence du manganèse, Mn, et du magnésium, Mg, dans l'alliage diminue la sensibilité à la piqûration.

La corrosion par piqûres est évaluée selon trois critères :

- la densité, c'est à dire le nombre de piqûres rapporté à l'unité de surface,
- la vitesse de profondeur,
- la probabilité de piqûres.

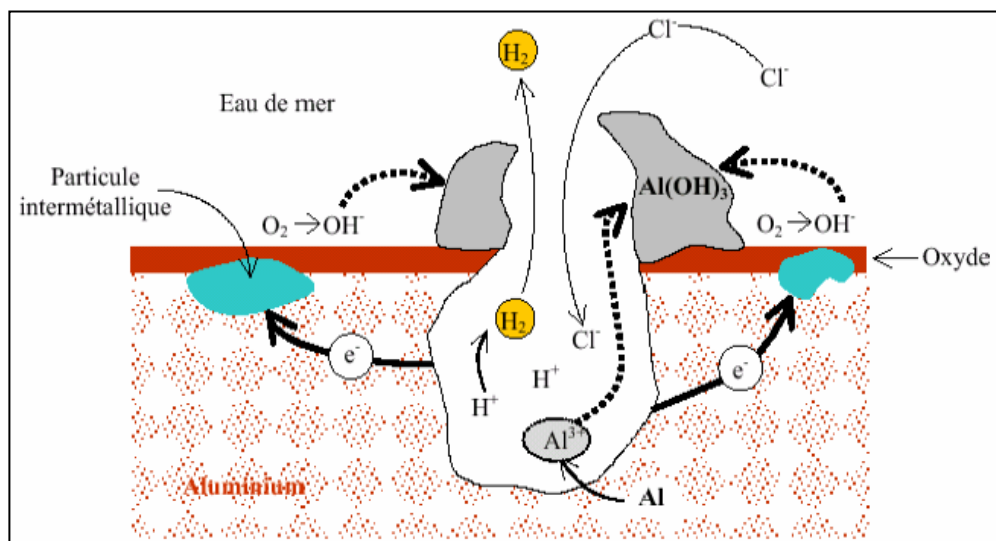


Fig. I. 15 : Mécanisme de la piqûration de l'aluminium [23]

**c) Corrosion intergranulaire**

Dans les alliages au cuivre, la précipitation intergranulaire (au joint de grain) de l'Al-Cu (phase plus noble que la région voisine) entraîne une dissolution de la zone adjacente au joint de grain. Par contre, la corrosion intergranulaire dans les alliages Al-Mg est due à l'attaque directe de la phase précipitée  $Mg_2Al_3$ , (phase moins noble que la région voisine). Les alliages dont la concentration en Mg est inférieure à 4 %, ne sont pas sujets à la corrosion intergranulaire [27].

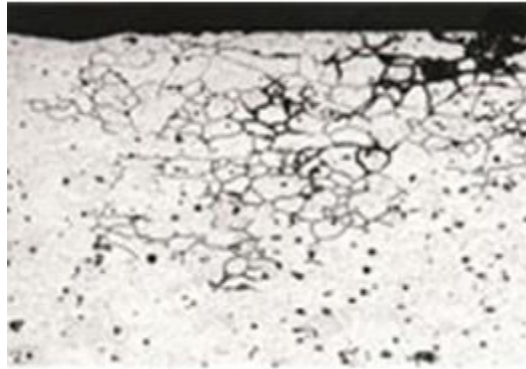


Fig. I. 16 : Aspect de la corrosion intergranulaire d'un alliage d'aluminium sensibilisé

**d) Corrosion feuilletante (ou exfoliation)**

C'est une forme de corrosion de certains alliages d'aluminium qui se propage suivant une multitude de plans parallèles à la direction de transformation (par laminage). Ces plans correspondent aux frontières de grains (corrosion intergranulaire) ou aux alignements de constituants insolubles. Le gonflement par les produits de corrosion fait écarter les feuillets de métal inattaqué comme les feuillets d'un livre, d'où le nom de corrosion feuilletante. Elle se produit sur les alliages d'aluminium de faible épaisseur ayant une texture fibreuse, surtout les alliages Al-Cu et est rarement sur les alliages Al-Mg.

**e) Corrosion sous tension (contrainte)**

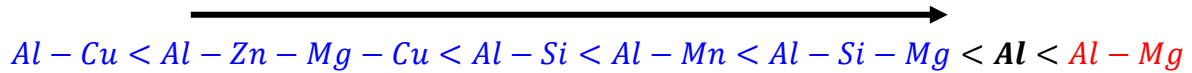
Les alliages d'aluminium et plus particulièrement ceux à haute résistance peuvent être sensibles à la corrosion sous tension, surtout les alliages à plus de 3,5 % en Mg, les alliages ayant un excès en Si et les alliages au Cu [27].

**f) Corrosion galvanique**

L'aluminium étant très réactif, en dehors de Mg et Zn, tous les métaux lui sont cathodiques, et donc se corrodent en couplage galvanique. Les éléments Cr, Mg, Mn apportent

un effet bénéfique, tandis que les éléments, Cu, Fe, Ni, Sn, Co sont néfastes et que les éléments Si, Ti, Zn, Sb, Cd, Zr sont sans effet [28].

Le classement de la résistance à la corrosion des alliages d'aluminium a été établi par Vargel [16] dans l'ordre croissant suivant :



Ces éléments d'alliages se trouvent dans l'aluminium [29] :

- en solution solide, suivant leur solubilité dans Al,
- sous forme de précipités intermétalliques de taille < 100 µm.

Certaines particules intermétalliques ont des potentiels plus ou moins noble par rapport à l'aluminium [22, 23, 28]. Les particules cathodiques (Si, Al<sub>3</sub>Ni, Al<sub>2</sub>Cu, Al<sub>3</sub>Fe, Al<sub>6</sub>Mn) provoquent la dissolution de la matrice d'aluminium autour de la particule (étant l'anode), contrairement aux particules anodiques (Al<sub>2</sub>CuMg, MgZn<sub>2</sub>, Al<sub>3</sub>Mg<sub>2</sub>, Mg<sub>2</sub>Si, Al<sub>8</sub>Mg<sub>5</sub>) où c'est la particule, se situant aux joints de grains, qui se dissout préférentiellement. Ceci rend les alliages avec particules anodiques (Al-Mg et Al-Mg-Si) plus résistants à la corrosion que ceux possédant des particules cathodiques.

L'ajout de ces éléments fait varier le potentiel de corrosion de l'alliage (Fig. I. 17), surtout lorsque l'élément est en solution solide dans l'aluminium (à faible pourcentage), c'est à dire : avant de précipiter aux joints de grains [29].

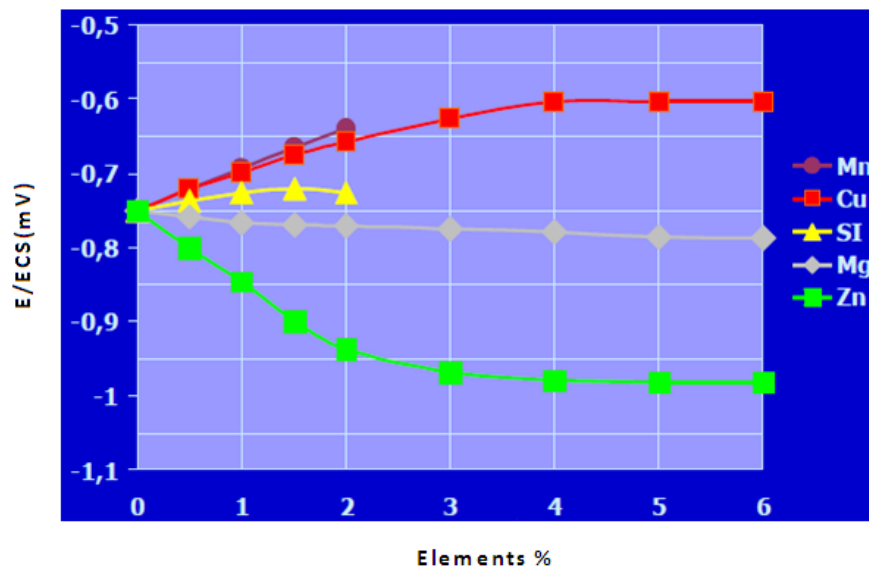


Fig. I. 17 : Effet des éléments d'addition sur la résistance à la corrosion des alliages d'aluminium [28]

### I.6.3 Méthodes de protection de l'aluminium

Les alliages d'aluminium qui nécessitent une protection sont les alliages Al-Cu et Al-Zn-Mg-Cu qui sont les plus attaqués dans un milieu agressif (eau de mer). Par contre, Al pur et les alliages Al-Mn, Al-Mg et Al-Mg-Si ont une bonne tenue à la corrosion et ne nécessitent donc pas de protection.

L'aluminium et ses alliages s'oxydent facilement par l'oxygène de l'air, conduisant à leur recouvrement permanent par une couche d'oxyde superficielle protectrice appelée alumine ( $Al_2O_3$ ), d'une épaisseur qui varie entre 40 et 100 Å. Cette couche très fragile résiste mal aux agressions et rend le matériau vulnérable à la corrosion et principalement à la piqûration) [20, 21], d'où la nécessité de leur protection. Diverses méthodes de protection sont utilisées telles les conversions chimiques, le placage, les revêtements métalliques et l'anodisation.

#### a. Conversions chimiques

C'est la formation d'une couche d'oxydes complexes insolubles (oxyde d'aluminium hydraté  $Al_2O_3, H_2O$  et oxyde de chrome  $Cr_2O_3, H_2O$ ), de faible épaisseur (0,05 à 0,15  $\mu m$ ), par simple immersion d'Al ou ses alliages dans des solutions passivantes appropriées (phosphate de chrome, chromates, cérium  $Ce^{3+}$ ). Ce traitement est différent de l'anodisation, puisqu'il ne nécessite pas d'apport extérieur d'énergie [20]. Ces complexes d'oxydes protègent l'aluminium et servent de base d'accrochage des peintures et des colles.

### b. Revêtements métalliques

Le choix du métal à déposer à la surface de l'Al peut être possible à partir de la série galvanique (Tableau. I. 2). Le potentiel à choisir doit être inférieur ou proche du métal à protéger, car, en cas de défauts dans le revêtement, la corrosion galvanique se développera sur le revêtement par effet sacrificielle (revêtement anodique). Le zinc et le magnésium se trouvent être les mieux indiqués.

### c. Anodisation ou oxydation anodique

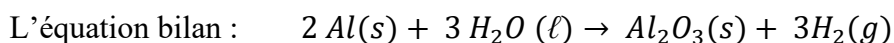
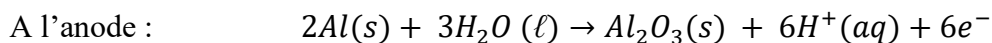
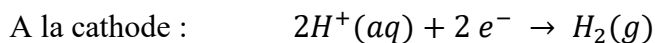
L'anodisation, augmente l'épaisseur des couches superficielles en oxydes d'aluminium naturels ou synthétiques en procédant par oxydation anodique. La couche obtenue est beaucoup plus épaisse que la pellicule naturelle, donne au métal une bonne protection contre la corrosion, une amélioration de l'aspect de surface et une modification de certaines propriétés telles que l'isolation électrique, le pouvoir réflecteur, la dureté superficielle, le coefficient de frottement, etc.

Cette méthode est différente du procédé de revêtement, comme le laquage, le chromage, le nickelage..., car ces traitements apportent des matériaux différents sur le matériau de base, tandis que l'anodisation c'est juste la modification superficielle du métal.

#### - Principe

Le principe consiste à réaliser la conversion superficielle par polarisation anodique du métal de base, relié au pôle positif d'un générateur de courant et immergé dans un électrolyte généralement acide. La cathode est un métal conducteur inerte (graphite ou platine) ou un métal passif (plomb). Le schéma de ce montage est présenté sur la Fig. I. 8.

#### - Les réactions aux électrodes



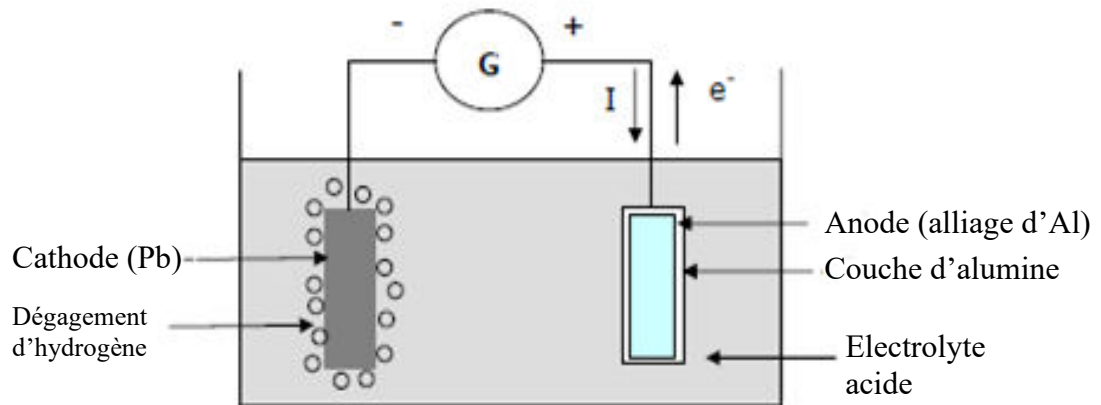


Fig. I. 18 : Principe de l'anodisation des alliages d'aluminium

Le recouvrement en alumine de la pièce est accompagné d'un dégagement d'hydrogène à la cathode [30]. Ces réactions conduisent à la formation d'une couche d'alumine plus épaisse, plus régulière, isolante et qui peut être teintée. Le courant n'arrive donc plus vers la couche. C'est pour cette raison qu'il faut utiliser un électrolyte qui dissout la couche tel que l'acide sulfurique. On obtient alors des sphères équipotentielles qui progressent en produisant des structures hexagonales poreuses.

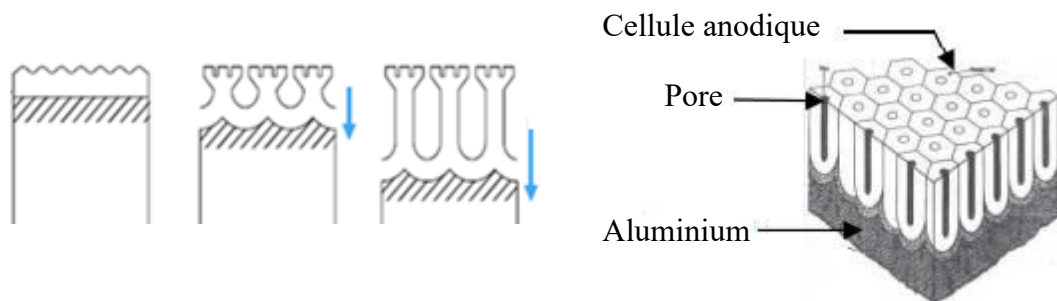


Fig. I. 19 : Schéma de formation d'une couche de  $Al_2O_3$  poreuse

- **Conditions** [31, 32]

Dégraissage et décapage de la surface à anodiser dans des bains spécifiques ;

Anodisation dans un bain d'acide sulfurique  $H_2SO_4$  à 180 – 200 g/L ;

Cathode en Pb ;

Densité de courant : 0,015 A/cm<sup>2</sup> (12 Volts) ;

Durée de traitement : 30 min ;

Température : 20°C.

L'épaisseur théorique,  $e(Al_2O_3)$ , de la couche d'alumine, est calculée à partir de la loi de Faraday :

$$Q = I \cdot \Delta t = n(e^-)F \quad (I.25)$$

$$n(e^-) = 6n(Al_2O_3) = 6 \frac{m(Al_2O_3)}{M(Al_2O_3)} \quad (I.26)$$

$$m(Al_2O_3) = \rho(Al_2O_3) \cdot V(Al_2O_3) = S \cdot e(Al_2O_3) \cdot \rho(Al_2O_3) \quad (I.27)$$

Avec :

$$M(Al_2O_3) = 102 \text{ g.mol}^{-1}; \rho(Al_2O_3) = 3.97 \text{ g.cm}^{-3} ; \text{ pour } S(Al) = 1 \text{ cm}^2$$

$$e(Al_2O_3) = \frac{m(Al_2O_3)}{S \cdot \rho(Al_2O_3)} = \frac{1}{6} \frac{n(e^-) \cdot M(Al_2O_3)}{S \cdot \rho(Al_2O_3)} = \frac{1}{6} \frac{I \cdot \Delta t \cdot M(Al_2O_3)}{F \cdot S \cdot \rho(Al_2O_3)} \simeq \mathbf{12 \mu m}$$

#### I.6.4 Utilisation de l'aluminium comme anode sacrificielle

Les anodes sacrificielles ou consommables sont à base de magnésium, de zinc ou d'aluminium [33]. Dans tous les cas, les anodes pour protection cathodique doivent être impérativement constituées d'alliages spécifiques qui ont été préalablement qualifiés par des mesures permettant de connaître leurs caractéristiques électrochimiques, notamment leur réactivité et leur polarisabilité, sur le long terme. Dans le cas des ouvrages au contact du sol, seules les anodes à base de zinc ou de magnésium entouré d'un mélange régulateur constitué de bentonite et de sulfate de calcium sont utilisables. Les anodes à base d'aluminium sont à exclure car les sols ne contiennent généralement pas assez d'ions chlorures pour éviter leur passivation qui conduit à une chute du débit du courant galvanique.

Dans le cas de canalisations ou de bateaux immergés dans l'eau, il faut prendre en considération le type d'eau dans laquelle le bateau navigue. Cela peut aller de salé à saumâtre ou l'eau pure. Il ne faut pas mélanger les types d'anodes. Si on installe différentes anodes comme le zinc et l'aluminium, l'anode plus active (en aluminium) passera une partie de son effort à protéger le métal moins actif (zinc). Cela réduira la protection globale.

En eau douce un revêtement va se former sur le zinc. Cela isole rapidement l'anode et l'empêche de travailler. Alors les anodes en zinc ont une durée plus importante, elles ont tout simplement cessé de fonctionner.

Dans l'eau salée ou saumâtre, le magnésium est actif mais il peut disparaître très rapidement.

On tient comptes des points suivants, le meilleur matériau pour anode est en alliage d'aluminium :

- plus actif : le meilleur matériau à utiliser,
- dure plus longtemps en raison de sa capacité accrue dans tous les types d'eau,
- plus léger que le zinc ce qui le rend beaucoup plus facile à transporter,
- n'est pas considéré comme un polluant.

**CHAPITRE II**  
**MODELISATION DE LA CORROSION**  
**GALVANIQUE**

L'objectif de ce chapitre est de montrer comment simuler le phénomène de corrosion et de quels moyens et méthodes on dispose. Les différentes méthodes de simulation sont :

- Une première méthode, **BEM : Boundary Element Methods** [34, 35],
- Une seconde méthode, **Beasy software** : qui s'appuie sur la simulation des processus de transport et de réactions en milieu électrolytique (très utilisée en chimie et électrochimie) [36],
- **La méthode des éléments finis (FEM) : logiciel COMSOL Multiphysics, Version 5** [29], qui est utilisée dans ce travail de thèse.

### II.1 Les méthodes de modélisation [37]

Pour résoudre numériquement l'équation de Laplace en 2D, trois méthodes sont généralement appliquées :

- La méthode des différences finis,
- La méthode des éléments finis [36],
- La méthode des éléments de frontières.

Leur différence fondamentale se situe dans le mode de discrétisation de la cellule : les deux premières discrétisent tout le domaine ainsi que sa frontière, tandis que la dernière discrétise uniquement la surface ou bien la frontière externe du domaine (maillage). Le choix de la méthode numérique la plus adaptée, à la résolution de l'équation de Laplace pour une cellule de corrosion, s'appuie surtout sur les conditions aux limites qu'elles imposent. Dans notre travail, nous avons utilisé la méthode des éléments finis implémentée sous environnement Matlab dont l'outil de simulation est le logiciel de COMSOL Multiphysics.

### II.2 Présentation du logiciel COMSOL Multiphysics

COMSOL Multiphysics est un logiciel commercial qui est un environnement de simulation et d'analyse à éléments finis. Il a été d'abord une boîte à outil dans Matlab, ensuite, il a été vendu séparément de Matlab sous le nom de Femlab.

Ce logiciel est avant tout un outil de résolution d'équations aux dérivées partielles et de leurs conditions aux limites associées par éléments finis. Sa particularité est l'utilisation d'une base de données d'équations permettant de modéliser différents phénomènes physiques (électromagnétiques, électrostatiques, thermique, mécanique; diffusion, ...) [38].

En effet, cet outil de simulation numérique permet de traiter de nombreux problèmes couplés grâce à sa banque intégrée d'équations physiques très variées (électrothermique, thermo-fluidique, etc.) décrit par les équations aux dérivées partielles [32]. Cette approche

autorise une simulation numérique au plus près des systèmes réels. De surcroît, il a la particularité d'être plus convivial, plus facile d'accès, et d'offrir une importante puissance de calcul [40].

Le logiciel COMSOL Multiphysics possède un environnement de programmation (COMSOL Script) dans lequel il est possible de modifier le maillage et les équations du problème. Ce logiciel possède de nombreux systèmes de résolution dits « solveurs », pouvant être linéaire ou non, paramétriques ou encore dépendants du temps [41]. En effet, les différentes étapes proposées par cet outil sont :

1. La construction de la géométrie : Axial Symmetry (2D),
2. Le maillage de la géométrie : le maillage des domaines est automatique. Il est possible de le raffiner globalement ou de manière localisée,
3. La définition de la physique : définition des constantes et des expressions,
4. La définition des propriétés des matériaux : une bibliothèque de matériaux est à disposition dans COMSOL Multiphysics,
5. Les conditions aux limites : on impose des conditions sur certaines frontières,
6. La résolution
7. L'exploitation des résultats post-traitement : lorsque le programme aura convergé vers une solution, il bascule automatiquement vers la fenêtre de post-processing qui permet d'analyser les résultats.

### II.2.1 Modes d'applications du logiciel COMSOL Multiphysics

Il existe plusieurs modes d'application pour le logiciel COMSOL Multiphysics [42] :

- **COMSOL Multiphysics**

C'est une Modélisation Multiphysique.

- **Module AC/DC**

Simule les composants et dispositifs électriques pour des applications en électrostatique, magnétostatique et en régime quasi-statique. Comporte des interfaces spécifiques pour les machines tournantes et l'import de circuits SPICE.

- **Module Acoustique**

Comporte des modes d'applications dédiés et des conditions aux limites pour la propagation des ondes acoustiques dans les solides et les fluides en état stationnaire. Ainsi que des modèles en aéro-acoustique dans les fluides en écoulement.

- **Module Génie Chimique**

Analyse les bilans de masse, d'énergie et d'écoulement couplés aux cinétiques de réactions chimiques. Comporte de nombreux modes d'applications spécifiques aux phénomènes de transport, comme le transport des ions et la diffusion à plusieurs espèces.

- **Module Sciences de la Terre**

Modélise les processus uniques et couplés pour la géophysique et les phénomènes environnementaux, en particulier ceux basés sur des écoulements souterrains. Idéal pour l'écoulement en milieux poreux couplé à d'autres physiques, comme la poro-élasticité.

- **Module Transferts de Chaleur**

Comprend des modes d'applications avancés pour l'analyse des transferts de chaleur par conduction, convection et rayonnement. Idéal pour les applications industrielles comme le refroidissement de l'électronique et les procédés de fabrication.

- **Module MEMS**

Simule les processus couplés en micro-électromécanique et micro-fluidique. Comporte des couplages multi-physiques spécifiques pour des applications comme l'écoulement électro-osmotique, l'amortissement de film, la piézo-électricité et l'interaction fluide-structure.

- **Module RF**

Caractérise les champs, les courants et les ondes électromagnétiques pour les dispositifs RF, micro-onde, optiques et à haute fréquence. Autorise du post-traitement avancé comme des calculs de paramètres S et de champs lointains.

- **Module Mécanique des Structures**

Permet des analyses classiques de contraintes-déformations avec des possibilités multi-physiques étendues. Comprend des modèles de matériaux non-linéaires, de grande déformation, de plasticité et des possibilités de contact. Comporte des modes d'applications spécialisés pour les poutres, les treillis, les coques et les plaques.

Dans notre travail, nous avons utilisé le modèle Conductive Media DC du module AC/DC et Moving Mesh (Arbitrary Lagrangian Eulerian : ALE) qui permettent de suivre la déformation de la frontière de contact entre la solution et le métal. Cette partie sera détaillée au troisième chapitre. Notre simulation s'est basée sur le module de corrosion, en particulier la corrosion galvanique. Dans les paragraphes qui suivent, nous donnons quelques définitions du module corrosion et un exemple de la corrosion galvanique. La Fig. II. 1 résume la famille de COMSOL Multiphysics au complet [43].

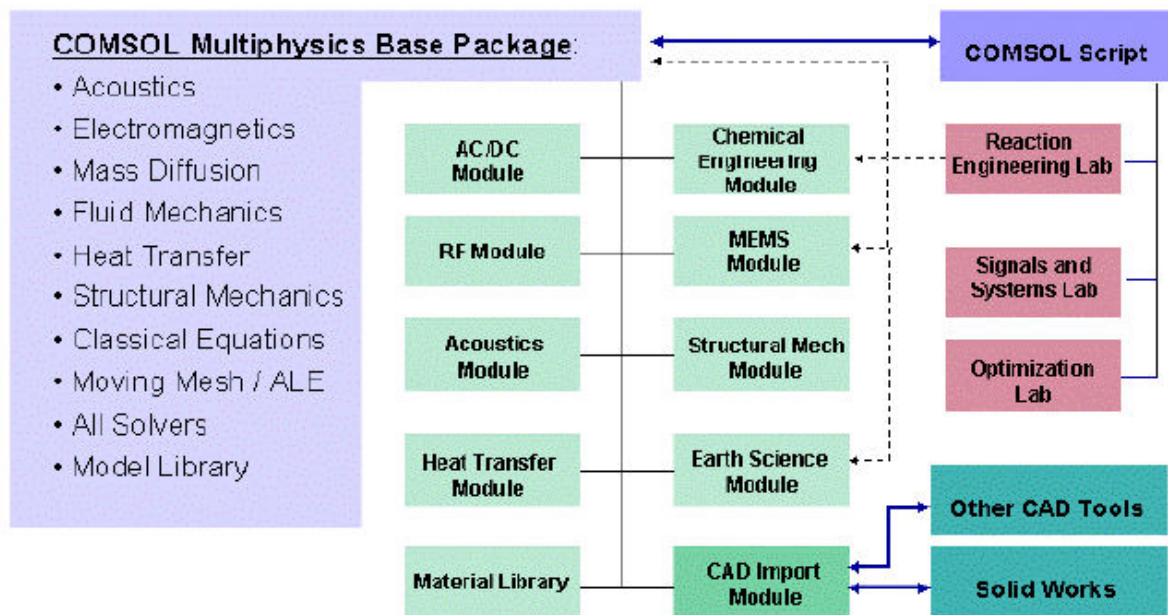


Fig. II. 1 : Famille de COMSOL (Version 3.5a) au complet

## II.3 Simulation des phénomènes de corrosion

### II.3.1 Module Corrosion

Le module Corrosion autorise des ingénieurs pour simuler l'électrochimie de la corrosion et la protection des structures métalliques contre la corrosion. Des modèles en 1D, 2D, et 3D sont installés pour inclure la corrosion appropriée et les différentes réactions à l'interface électrolyte en utilisant une série prédéfinie d'interfaces utilisateur. Ceux-ci sont résolus tout en considérant le transport des ions et des espèces neutres dans la solution, la conduction du courant dans la structure métallique, et d'autres phénomènes tels que le flux de fluide et le transfert thermique [44].

Des simulations à l'aide du module Corrosion peuvent être utilisées pour comprendre et éviter des situations de corrosion, ainsi de concevoir et d'optimiser la protection contre la corrosion. Cela peut être fait à l'échelle microscopique, comme dans la crevasse et la corrosion par piqûres où les concentrations localisées peuvent être des paramètres importants dans les réactions de transfert de charge. A plus grandes échelles aussi, où le placement des anodes sacrificatoires autour d'une structure est l'objectif de la simulation. Dans certains cas, les simulations reliant à ces deux échelles est nécessaire et réalisable aussi avec le module Corrosion.

Le Module Corrosion propose les fonctionnalités, les interfaces et les exemples de modèles qui permettent une approche directe de la simulation de tous les phénomènes de corrosion électrochimique (corrosion galvanique, et caverneuse). Dans le matériau corrodé, le transport est pris en compte par la simulation des changements temporels sur la surface corrodée et l'électrolyte en contact avec cette surface. Ce module propose des interfaces standards qui permettent de modéliser le potentiel de corrosion et les distributions de courants pour les processus de corrosion, en décrivant la réaction électrochimique à l'aide des équations de Tafel et de Butler -Volmer (Eq. I. 5), qui sont détaillées au premier chapitre, ou d'autres équations définies par l'utilisateur. Les réactions électrochimiques sont entièrement résolues avec le potentiel électrique dans les électrolytes et les structures métalliques, les réactions chimiques homogènes et une propriété spécifique des processus de corrosion (tel que le changement de forme d'une surface métallique sous l'effet de la corrosion).

### **II.3.2 Optimisation des systèmes de protection contre la corrosion**

Le Module Corrosion permet également de concevoir des systèmes efficaces de protection contre la corrosion, par exemple : simulation d'un processus de protection cathodique par courant imposé (ICCP), par anodes sacrificielles et par protection anodique (anodisation) dans laquelle un courant anodique est appliqué au métal corrodé pour entraîner la formation d'un domaine de passivation.

En utilisant le Module Corrosion pour étudier les mécanismes de protection spécifique à l'échelle microscopique, il est possible d'extraire les paramètres qui permettent de simuler une grande structure (par exemple, les structures protégées se recouvrent d'une couche d'hydroxyde). Il est possible d'importer dans COMSOL Multiphysics les fichiers CAO des géométries, puis de configurer la description du processus de protection. Une fois que les zones de risque de corrosion accélérée ont été identifiées dans la structure, il est possible de définir l'emplacement des anodes sacrificielles et les points d'imposition des courants de protection cathodiques ou anodiques.

Le module est utile pour une autre application : estimer l'effet des courants vagabonds sur la corrosion des structures enfouies ou sous-marines. Le module peut également être utilisé pour optimiser le positionnement des électrodes de protection afin de contrer ce mécanisme de corrosion. Des électrodes bien placées canalisent les courants vagabonds pour éviter la corrosion de la structure voisine de la source de ces courants (par exemple, une voie ferrée).

### II.3.3 Modélisation des effets associés à la corrosion électrochimique

Il est possible de coupler les modules: Corrosion et Structural Mechanics, afin de bien comprendre les effets de la corrosion et d'optimiser la technique de protection contre la corrosion choisie. Cette possibilité est l'un des points forts de COMSOL Multiphysics, qui permet de coupler directement des modèles créés dans un module à un autre module.

Il peut aussi être nécessaire de coupler l'écoulement en régime turbulent et multiphasique avec le transport d'espèces chimiques. Ceci est réalisé en associant le Module CFD avec les interfaces de transport de masse du Module Corrosion afin d'obtenir des descriptions précises du transport de masse.

Comme on peut coupler le module Conductive Media DC (du module AC/DC) avec le module Moving Mesh (Arbitrary Lagrangian Eulerian : ALE).

### II.3.4 Etapes à suivre pour la réalisation d'un exemple

En général, les étapes à suivre d'un exemple simple sont :

1. Choix de la dimension : 3D, 2D, 2D axisymétrique...
2. Choix des modules de COMSOL Multiphysics : module de corrosion, module physique...
3. Choix du type d'étude : Stationnaire, Temporelle, Fréquentielle...
4. Construction de la géométrie,
5. Choix du (ou des) matériau(x),
6. Paramétrage du (ou des) module(s) physique(s),
7. Paramétrage et calcul du maillage,
8. Paramétrage et calcul de l'étude,
9. Représentation graphique des résultats.

### II.3.5 Modélisation de la corrosion galvanique

La modélisation de la corrosion galvanique avec déformation de frontière a été présentée par Deshpande et Jia [45, 46] pour un alliage de magnésium, en contact avec l'acier doux dans une solution.

La géométrie de ce modèle est présentée sur la Fig. II. 2. Elle présente un seul domaine qui est l'électrolyte avec en bas la frontière qui représente la surface de l'acier doux et l'alliage de magnésium. Dans ce modèle, l'alliage corrodant se déplace vers le bas dans la

géométrie. Cette géométrie du modèle a été aussi réalisée en deux dimensions (2D), en utilisant une symétrie axiale (Axial symmetry (2D)) [47] telle que présentée en Fig. II.2b.

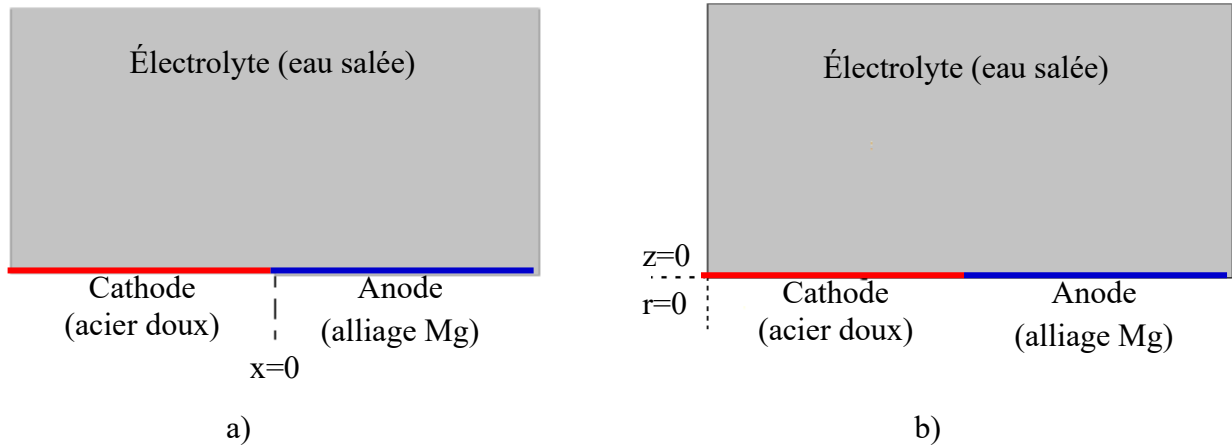


Fig. II. 2 : a) Géométrie du modèle et b) Géométrie du modèle à symétrie axiale

De nombreuses études ont été menées; Nous citons l'exemple réalisé par Deshpande et utilisé dans ce travail. Les étapes à suivre sont détaillées dans la référence [45] (les équations, les méthodes et la géométrie avec déformation...).

Il y a beaucoup de scientifiques qui prennent un intérêt à la corrosion galvanique, cherchent à comprendre quelles sont les causes et quelles limites ou accélère le processus. De nombreuses études ont été menées; certains prennent une approche plus ciblée comme Yan et al [47], alors que certains prennent perspective plus globale comme Hack et al [48].

Avant d'entamer la simulation du problème, une procédure expérimentale potentiodynamique a été réalisée, pour déterminer le potentiel et le courant de corrosion de couple galvanique étudié, pour utiliser ces valeurs dans les conditions aux limites.

Les conditions aux limites à la surface de l'anode et de la cathode (Fig. II. 3) sont vitales pour prédire les taux de corrosion appropriés.

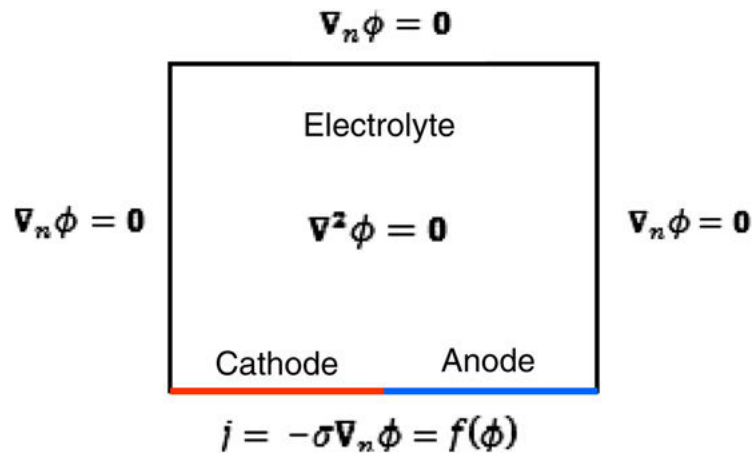


Fig. II. 3 : Schéma de la géométrie avec les conditions aux limites [45]

La méthode Arbitraire Lagrangienne Eulerian (ALE) est utilisée pour incorporer le déplacement interface pendant la corrosion. La méthode ALE est une technique de maillage mobile qui bénéficie des avantages des deux cadres eulérienne et lagrangienne de référence et peuvent capturer une plus grande déformation avec une résolution supérieure [28, 45]. La géométrie et les conditions aux limites pour cette technique de maillage sont présentées sur la Fig. II. 4.

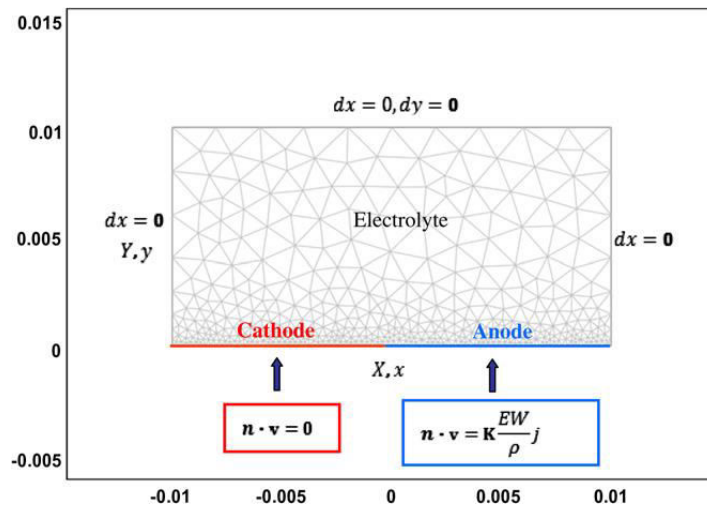


Fig. II. 4 : Schéma des conditions aux limites utilisées pour la technique de maillage (ALE méthode) [45]

Dans le travail de thèse de Lacroix [49] : un cylindre de magnésium pur introduit à l'intérieur d'un cylindre d'aluminium pur, comme schématisé sur la Fig. II. 5. Les valeurs des rayons du magnésium et de l'aluminium, respectivement  $R_1$  et  $R_2$ , ont été choisies de manière à ce que le rapport de surface des deux matériaux soit proche de 10.

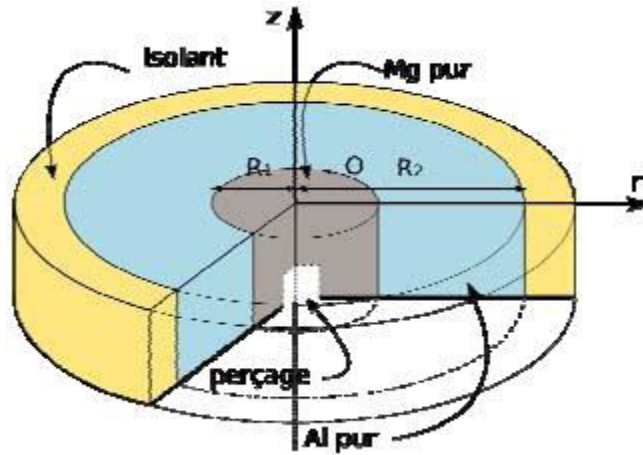


Fig. II. 5 : Schéma en 3D de la géométrie du système utilisé par Lacroix

La même géométrie a été reproduite par Jorcin [50]. La géométrie du couple galvanique utilisée est illustrée sur la Fig. II.6, qui présente l'électrode coplanaires et leurs dimensions (choisies de façon à obtenir un rapport de surface 1 : 10). Ce couple a ensuite été enrobé dans de la résine époxy de manière à obtenir une électrode disque plan.

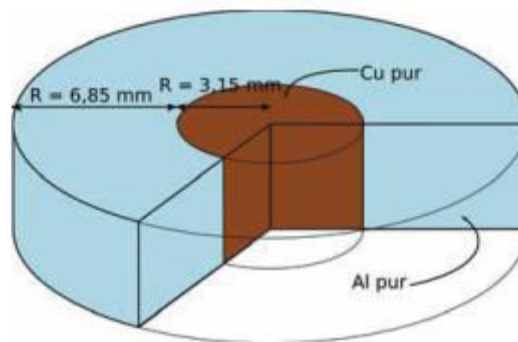


Fig. II. 6 : Schéma en 3D de la géométrie du système utilisé par Jorcin

### II.3.6 Modélisation du couplage galvanique par COMSOL Multiphysics

Une modélisation par éléments finis au moyen du logiciel COMSOL Multiphysics, version 3.5a, se réalise de manière à calculer la distribution du potentiel et de la densité de courant à la surface du couple étudié [49]. Dans notre cas le couple est un alliage Al-Mg et l'acier. Ce logiciel que nous avons utilisé au cours de notre étude présente de nombreux atouts [38] :

- Plus récent qu'Ansys, Nastran et Abaqus...
- Sa prise en main est aisée, du fait de sa convivialité,
- Il est accessible à des personnes non spécialistes en modélisation,
- Sa puissance de calcul permet de coupler plusieurs phénomènes (physiques, chimiques, thermiques ...),
- Grande souplesse d'utilisation et vastes domaines physiques couverts : permet de programmer dans ses propres équations différentielles si elles ne sont pas déjà implémentées.

#### II.3.6.1 Modélisation du champ de potentiel et de courant par éléments finis

Ces résultats sont basés sur la résolution de l'équation de Laplace (Eq. II. 1) par éléments finis de manière à décrire la distribution du potentiel et de la densité de courant à la surface de l'électrode et au sein de l'électrolyte, dans les premiers moments d'immersion (à  $t = 0$  s).

##### a) Modèle mathématique : données d'entrée et hypothèses du modèle

Toute forme de corrosion bimétallique se caractérise par une distribution de courant et de potentiel dans l'électrolyte qui varie en fonction :

- de paramètres dimensionnels : les dimensions des électrodes, leur positionnement dans l'espace, l'épaisseur d'électrolyte.
- de paramètres électrochimiques : la caractéristique courant – potentiel de chaque électrode, la conductivité de la solution.

L'équation de Laplace décrit la distribution de potentiel dans un milieu de conductivité homogène (absence de gradients de concentration). Cette hypothèse est valable dans des milieux très convectifs et/ou en présence d'un électrolyte support suffisamment concentré c'est-à-dire lorsque l'on peut négliger les variations de la conductivité [36].

L'équation de Laplace qui régit le potentiel  $\phi$  (V) de la solution peut s'écrire :

$$\nabla^2\phi = 0 \quad (\text{II.1})$$

Les travaux fondateurs de Waber et Wagner ont permis de résoudre l'équation de Laplace analytiquement pour des distributions de courants dans des systèmes d'électrode coplanaires dans différentes situations : par exemple pour une électrode infiniment grande par rapport à l'autre [51], pour des épaisseurs d'électrolyte définies et des épaisseurs d'électrolyte très faibles [52]. Wagner a également résolu l'équation de Laplace pour des cellules électrolytiques [53, 54]. L'hypothèse de paramètres de polarisation égaux sur les deux électrodes est obligatoire pour obtenir une solution analytique de l'équation de Laplace.

En coordonnées cylindrique  $(r, \theta, z)$ , l'équation de Laplace s'écrit :

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial \phi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \phi}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} = 0 \quad (\text{II.2})$$

avec  $r$  la coordonnée radiale,  $\theta$  l'angle orienté et  $z$  la distance normale.

La symétrie cylindrique impose l'invariance autour de l'axe, c'est-à-dire :  $\frac{\partial \phi}{\partial \theta} = 0$ . La combinaison des équations permet d'écrire :

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \phi}{\partial r} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} = 0 \quad (\text{II.3})$$

Les conditions aux limites sur l'isolant et loin de la surface de l'électrode peuvent s'écrire :

- $\left. \frac{\partial \phi}{\partial z} \right|_{z=0} = 0$ , aucun courant ne passe à travers l'isolant.
- Et  $\phi \rightarrow 0$  pour  $r^2 + z^2 \rightarrow \infty$ , correspondant à une électrode de référence placée à l'infini.

Dans l'hypothèse d'un régime cinétique, c'est-à-dire uniquement limité par le transfert de charge, la densité de courant à la surface de l'électrode s'écrit :

$$J = -\sigma \left. \frac{\partial \phi}{\partial z} \right|_{z=0} \quad (\text{II.4})$$

avec  $\sigma$  la conductivité de l'électrolyte.

Dans notre travail, le paramètre variable est la conductivité électrique, il faut l'introduire dans les équations utilisées.

Alors, la relation entre le champ de potentiel électrique  $\Phi$  et le champ électrique  $E$  est :

$$\vec{E} = -\nabla\Phi \quad (\text{II.5})$$

Par ailleurs, la loi d'Ohm locale relie le vecteur de la densité de courant  $\vec{J}$  (A/m<sup>2</sup>) au gradient du champ de potentiel électrique  $\Phi$  selon :

$$\vec{J} = -\sigma \nabla\Phi \quad (\text{II.6})$$

Avec  $\sigma$  est la conductivité électrique (S/m).

Dans notre travail, on considère que la divergence de la densité de courant électrique est nulle en tout point (conservation de la charge électrique) :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J} = 0 \quad (\text{II.7})$$

En injectant la loi d'Ohm locale dans l'équation de la divergence de la densité de courant électrique, il apparaît :

$$\vec{\nabla} \cdot (-\sigma \nabla\Phi) = 0 \quad (\text{II.8})$$

La distribution de potentiel électrique  $\Phi$ , à la surface de l'anode et de la cathode, et dans l'électrolyte entourant les deux surfaces métalliques, est gouvernée par l'équation de Laplace (Eq. II. 8).

Lorsque la conductivité électrique ( $\sigma$ ) est constante, la formulation éléments finis de l'équation de Laplace (Eq. II.8) en coordonnées cylindrique, en utilisant la méthode de Galerkin, devient [55] :

$$\iint_{\Omega} -\vec{\nabla} \cdot (\sigma \vec{\nabla} \phi) \alpha_j \cdot d\Omega = 0 \quad (\text{II.9})$$

$$\begin{aligned} \iint_{\Omega} \left[ \left( -\frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{\sigma}{r} \frac{\partial \Phi}{\partial r} \right) - \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{\sigma}{r} \frac{\partial \Phi}{\partial z} \right) \right) \alpha_j \right] dr dz = \\ - \iint_{\Omega} \sigma \left[ \left( \frac{\partial \Phi}{\partial r} \frac{\partial \alpha_j}{\partial r} \right) + \left( \frac{\partial \Phi}{\partial z} \frac{\partial \alpha_j}{\partial z} \right) \right] \frac{dr dz}{r} - \int_{\Gamma} \sigma \left( \frac{\partial \Phi}{\partial r} n_r + \frac{\partial \Phi}{\partial z} n_z \right) \alpha_j \frac{d\Gamma}{r} = 0 \end{aligned} \quad (\text{II.10})$$

Avec :

$$\Phi(r, z) = r \phi(r, z) \quad (\text{II.11})$$

$$\Phi(r, z) = \sum_{i=1}^N \alpha_i(r, z) \Phi_i \quad (\text{II.12})$$

Avec :

$\alpha_j$  : fonction de projection qui est considéré comme identique à fonction de forme  $\alpha_i$ ,

$\alpha_i$  : fonction des éléments finis appelée fonction de la forme,

$\phi_i$  : l'inconnue nodale au nœud i du potentiel électrique,

$n_r$  et  $n_z$  les normales suivant r et z,

N : nombre total de nœuds du domaine de résolution.

La loi d'Ohm s'écrit selon la formule suivante :

$$-J = \sigma \frac{\partial \phi}{\partial z} \quad (\text{II.13})$$

L'équation de Laplace est résolue dans le domaine de l'électrolyte avec les conditions aux limites telles que présentées sur la Fig. I. 9 du premier chapitre.  $J_c$  et  $J_a$  sont les densités de courants cathodique et anodique respectivement.

Lorsque la conductivité électrique est variable, on cherche à trouver une relation non linéaire, qui relie la conductivité électrique et le potentiel électrique.

$$-\vec{\nabla} \cdot (\sigma(\phi) \vec{\nabla} \phi) = 0 \quad (\text{II.14})$$

En un point i, on peut écrire :

$$\sigma_i = -\frac{J_{s,i}}{E_i} \quad (\text{II.15})$$

avec  $J_{s,i}$  est la densité de courant de la source et  $E_i$  est le champ électrique au point i.

Nous pouvons également calculer le champ électrique moyen,  $E_{\text{moy}}$ , au le point i :

$$E_{\text{moy}} = \frac{\nabla \phi_{\text{moy}}}{d_{\text{moy}}} \quad (\text{II.16})$$

avec  $d_{\text{moy}}$  est la distance entre les électrodes.

On peut alors écrire Eq. II. 15 comme suit :

$$\sigma = -J_s \frac{d_{\text{moy}}}{\nabla \phi_{\text{moy}}} \quad (\text{II.17})$$

La formule des éléments finis, dans ce cas, s'écrit comme suit :

$$\iint_{\Omega} \left( \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{\sigma(\phi)}{r} \frac{\partial \phi}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{\sigma(\phi)}{r} \frac{\partial \phi}{\partial z} \right) \right) \alpha_j \, dr \, dz =$$

$$\iint_{\Omega} \sigma(\phi) \left( \frac{\partial \phi}{\partial r} \frac{\partial \alpha_j}{\partial r} + \frac{\partial \phi}{\partial z} \frac{\partial \alpha_j}{\partial z} \right) \frac{dr \, dz}{r} + \int_{\Gamma} \sigma(\phi) \left( \frac{\partial \phi}{\partial r} n_r + \frac{\partial \phi}{\partial z} n_z \right) \alpha_j \cdot \frac{d\Gamma}{r} \quad (\text{II.18})$$

La variation de la conductivité électrique s'exprime comme suit, et celle utilisée dans le cas non linéaire.

$$\sigma(\phi) = -J_s \cdot d \left( \frac{1}{\phi} \right) \quad (\text{II.19})$$

### b) Modèles géométriques

Avant de présenter les positions des électrodes qu'on a utilisées tout au long de notre travail, résumées dans le tableau. II. 1, nous allons citer quelques positions utilisées dans d'autres travaux de recherches.

Tableau. II. 1 : Les différentes positions des électrodes en couplage galvanique

| Numéro des géométries | Positions des électrodes          |
|-----------------------|-----------------------------------|
| Géométrie 1 (G1)      | électrodes coplanaires en contact |
| Géométries 2 (G2)     | électrodes coplanaires séparées   |
| Géométries 3 (G3)     | électrodes en parallèle           |

- **Géométrie 1 : Electrodes coplanaires en contact**

La géométrie 1 du système utilisée dans le cadre de ce travail en 3D et 2D, est présentée sur la Fig. II. 7, elle consiste en deux électrodes coplanaires de même taille (2,5 mm), en contact physique et à leur interface un domaine d'électrolyte carré de 10 cm de côté.

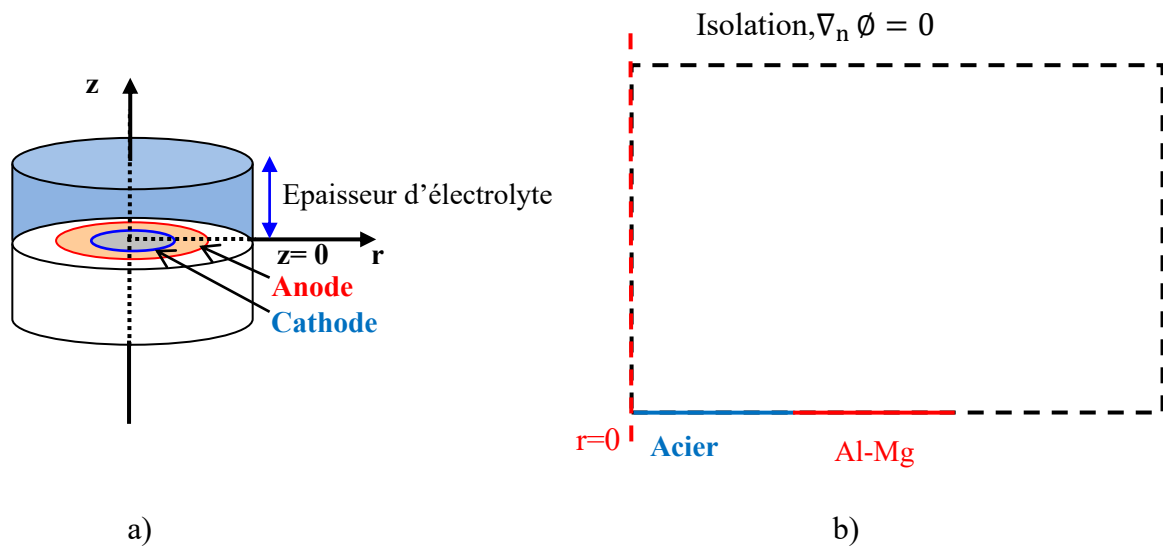


Fig. II. 7 : Géométrie 1 du système: a) 3D, b) 2D

Les électrodes utilisées dans le travail de Deshpande [45] sont coplanaires, celles présentées précédemment en Fig. II. 2. Il existe d'autres systèmes d'électrodes coplanaires dans différentes situations, comme les travaux de Waber 1955, les électrodes sont coplanaires, pour une électrode infiniment grande par rapport à l'autre, comme présenté en Fig. II. 8 [51].

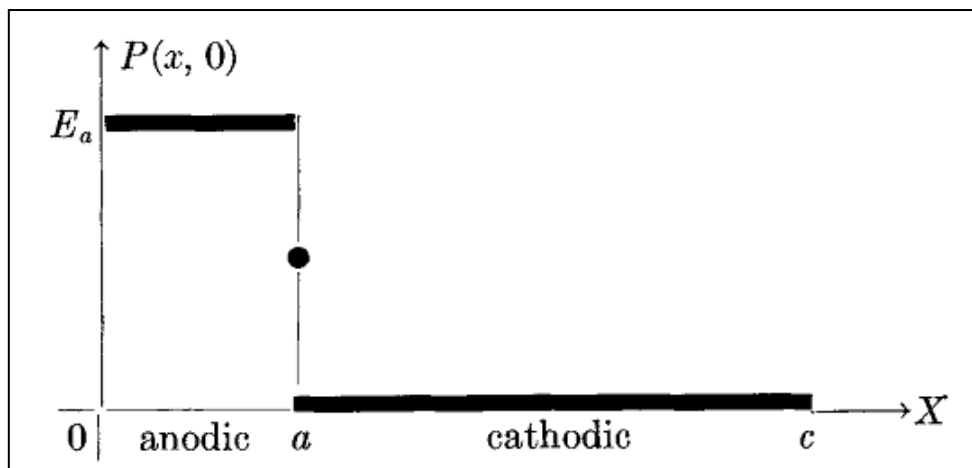


Fig. II. 8 : Positions des électrodes utilisées par Waber 1955

Celle utilisée dans le travail de Sorriano en 3D est présentée sur la Fig. II.9 [36]. Doig et al [56] ont utilisés deux électrodes coplanaires de dimensions différentes, telles schématisées en Fig. II. 10.

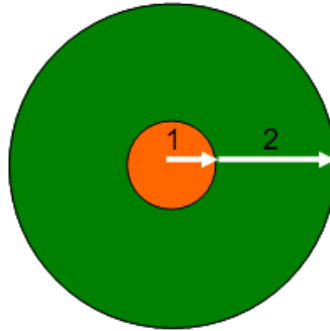


Fig. II. 9 : Cathode 1 et l'anode 2 pour un précipité isolé dans une matrice aluminium (géométrie disque- anneau)

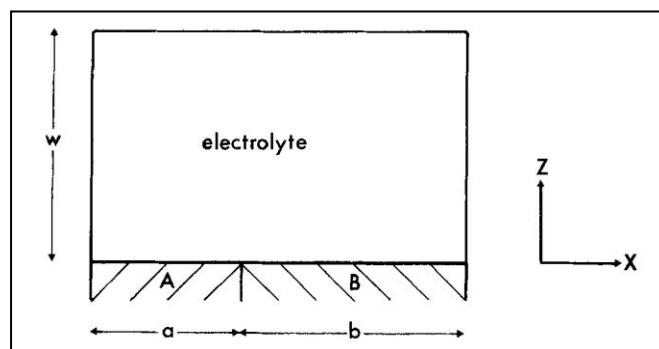


Fig. II. 10 : Schéma qui représente la position des électrodes :  
A est la cathode, B est l'anode [56]

Aoki et Jia [57, 58] ont utilisés deux électrodes de même dimensions, comme cela est présenté sur la Fig. II. 11a et b, respectivement.

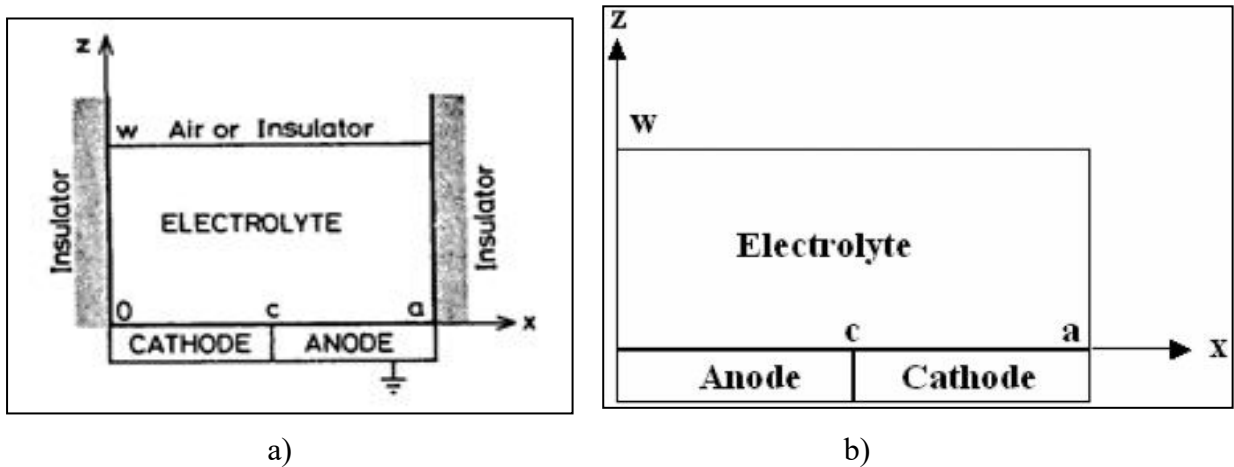


Fig. II. 11 : Modèle géométrique de couple galvanique utilisé par :  
(a) Aoki [57] et (b) Jia [58]

Le couple en électrode coplanaires utilisé par Mizuno et al [59], présenté sur la Fig. II. 12a, est un couple galvanique composé d'un alliage d'aluminium AA5083, et un alliage d'acier AISI4340. Olanipekun et al [60] ont utilisés aussi deux électrodes coplanaires avec axe de symétrie. La cathode est en acier doux et l'anode est en alliage de magnésium, immergée dans une solution de 0,5 M Chlorure de sodium comme présenté la Fig. II.12b.

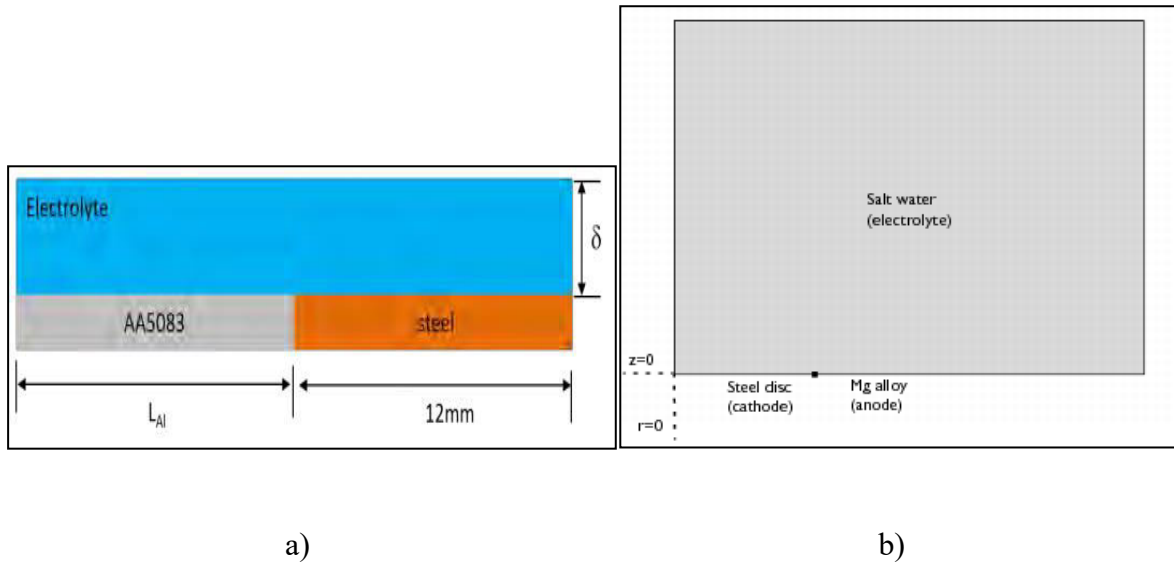


Fig. II. 12 : Modèles géométriques de couple galvanique utilisé par :  
 a) Mizuno [59] et b) Olanipekun [60]

• **Géométries 2 : électrodes coplanaires séparées**

Dans ce type de géométrie, les électrodes sont coplanaires séparées par une autre électrode, comme celle utilisée par Waber 1956 [53] et présentée sur la Fig. II. 13a, ou bien séparée par un isolant comme celle utilisée dans ce travail (Fig. II. 13b).

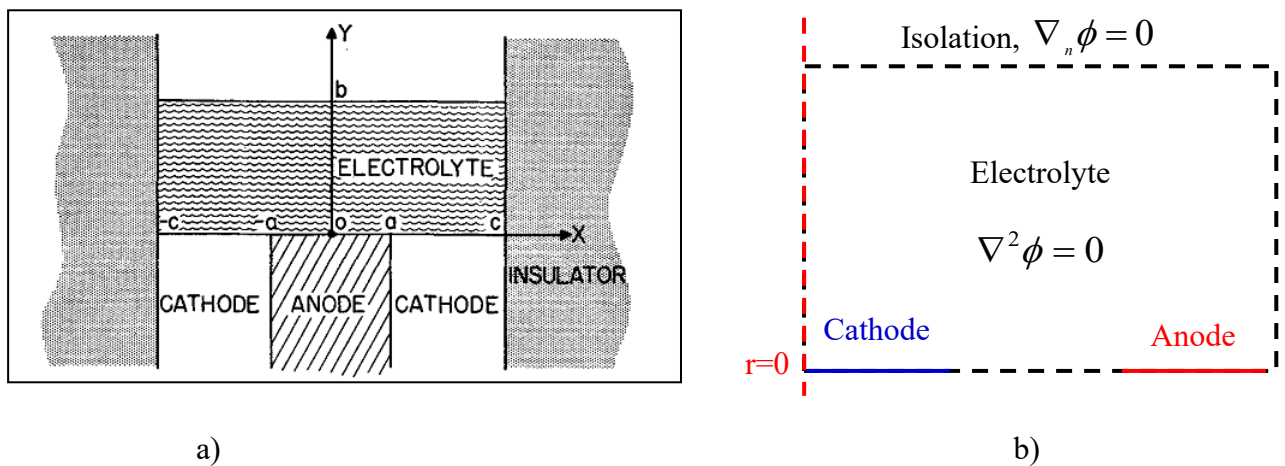


Fig. II. 13 : Géométrie 2 en 2D, Electrodes coplanaires séparées par :  
 a) une autre électrode [53], b) un isolant

• **Géométries 3 : électrodes en parallèle**

Ce modèle géométrique comprenant deux électrodes parallèles, a été utilisé par Waber 1954 [61] (Fig. II. 14a) et Wagner [36, 54] (Fig. II. 14b) : la cathode et l'anode de même taille  $2a$  sont placées parallèlement à une distance  $D$ . Ce modèle a été utilisé dans notre travail tel que présenté sur la Fig. II.14c, qu'on dénote: géométrie 3.

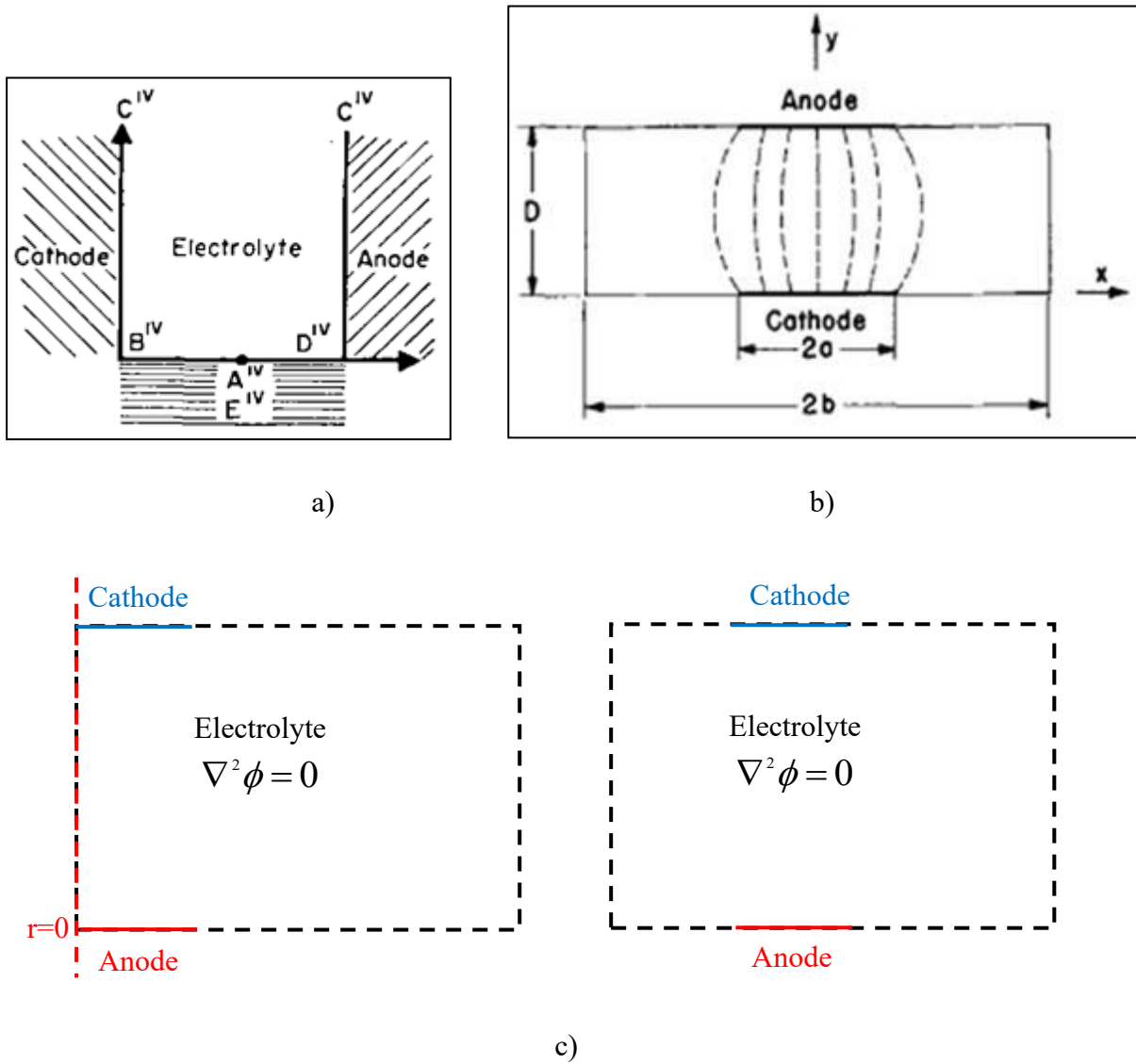


Fig. II. 14 : Géométrie des électrodes parallèle en 2D :

a) Waber [61], b) Wagner [54] et c) Géométrie 3 (G3)

### c) Conditions aux limites

Les conditions aux limites dans le cas de problème de conduction, et de problème de déformation en 2D, sont présentées en Fig. II. 15a et Fig. II. 15b, respectivement.

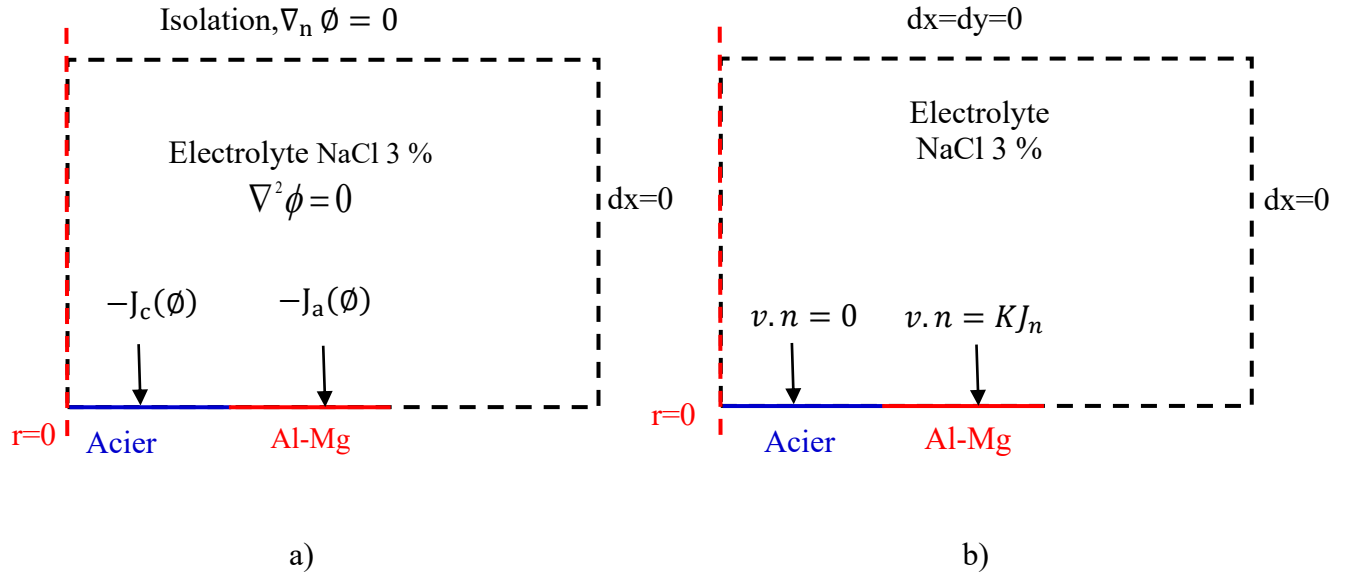


Fig. II. 15 : Géométrie du système en 2D avec les conditions aux limites

a) Problème de conduction, b) Problème de déformation

- **Conditions aux limites de « Conductive Media DC »**

Dans le cas de problème de conduction, le module « Conductive Media DC » dans COMSOL Multiphysics est utilisé en injectant les conditions aux limites présentées sur la Fig. II. 15a.

La cinétique à l'interface métal / électrolyte est considérée par les courbes de polarisation expérimentales, introduites sous forme de conditions aux limites de type Neumann appelées "Inward current density" permet donc de ne pas mailler le domaine analytique sous COMSOL Multiphysics [45, 62, 63] :

$$\vec{n} \cdot \vec{J} = J_i(\phi) \quad (\text{II. 20})$$

avec  $\vec{J}$  : le vecteur normal à la frontière, la fonction  $J_i(\phi)$  représente la courbe de polarisation non linéaire de l'anode ou cathode.

$$J_n(\phi) = \begin{cases} -J_a(\phi) = -i_{corr,a} \exp(\alpha_a(\phi - E_{corr,a})) & \text{Dissolution de l'anode} \\ -J_c(\phi) = i_{corr,c} \exp(-\beta_c(\phi - E_{corr,c})) & \text{Réduction à la cathode} \end{cases} \quad (\text{II. 21})$$

Dans l'électrolyte (sous-domaine) la loi de Laplace ( $\nabla^2 \phi = 0$ ) est appliquée.

La condition aux limites imposée sur les autres frontières est l'isolation électrique :

$$\nabla_n \phi = 0 \text{ ou } \vec{n} \cdot \vec{j} = 0 \quad (\text{II.22})$$

- **Conditions aux limites de « Arbitrary Lagrangian Eulerian » (ALE)**

Dans le cas du problème de déformation de la frontière, la méthode « Arbitrary Lagrangian Eulerian (ALE) » a été employée pour incorporer l'interface de déplacement de la frontière pendant la corrosion, en exploitant la technique « Moving Mesh » [45].

La vitesse du maillage normale à la surface de cathode (acier) est nulle, elle n'est pas modifiée ( $K = 0$ ). Le signe (-) permet d'inverser la déformation de la frontière : (-) cas de dissolution ou (+) cas de dépôt. La vitesse du maillage normale à la surface de l'anode qui se dissout est donnée par :

$$v \cdot n = \mp \frac{M}{zF\rho} J_n = \mp K J_n \quad (\text{II.23})$$

où  $K = \frac{M}{zF\rho}$  est le coefficient de proportionnalité, égale à  $3,45 \cdot 10^{-11} \text{ C}^{-1} \cdot \text{m}^3$ .

Avec :

$M$  : masse atomique de notre alliage Al-Mg (27 g/mol),

$z$  : nombre d'électrons égal à 3,

$F$  : constante de Faraday (96500 C/mol),

$\rho$  : densité volumique de masse (2700 Kg/m<sup>3</sup>).

Le problème physique est traité par la méthode des éléments finis en associant l'équation de conduction à la déformation du maillage par la considération du mouvement de la frontière de la surface dégradée. Ce modèle est basé sur les données de polarisation non-linéaire et permet de suivre la phase qui se dégrade [63].

**d) Maillage**

Pour effectuer le maillage de la géométrie, il faut connaître les zones d'intérêt qui correspondent souvent aux zones de gradient variables (interfaces, milieux confinés), afin d'optimiser la taille du maillage [36], comme présenté sur la Fig. II. 16.

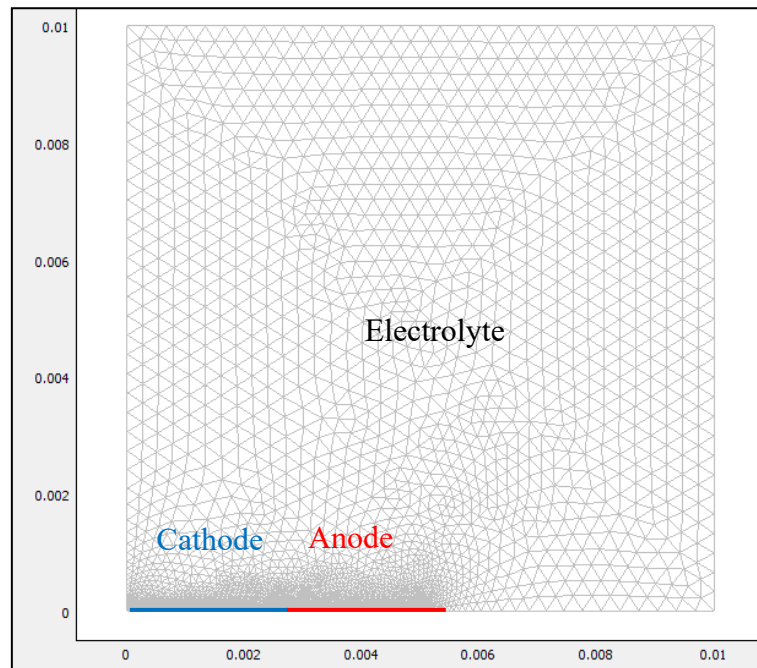


Fig. II. 16 : Schéma du maillage de la géométrie en 2D

Pour passer aux résultats de calculs pour chaque géométrie, on doit noter que les conditions aux limites pour le problème de conduction ou du problème de déformation, ne changent pas, ce qui change c'est la position des électrodes.

CHAPITRE III  
MODELISATION NUMERIQUE DU  
COUPLAGE GALVANIQUE Acier/Al-Mg

Ce chapitre expose en première partie les résultats expérimentaux de corrosion de l'aluminium pur, de l'alliage Al-Mg et de l'acier dans 3% en poids de NaCl et en deuxième partie, les résultats de la modélisation numérique obtenus en utilisant le logiciel COMSOL Multiphysics, tout en utilisant des données obtenues à partir d'essais expérimentaux et en faisant varier certains paramètres.

### III.1 Etude de la corrosion

#### III.1.1 Courbes de polarisation

Avant chaque mesure, les échantillons Al pur, Al-Mg et l'acier au carbone ont été polis mécaniquement à l'aide d'un papier abrasif au SiC, avec des granulométries décroissantes jusqu'à 2000 sous jet d'eau, suivie de polissage de finition sur feutrine imbibée d'alumine en suspension dans l'eau puis nettoyage sous ultrasons dans l'éthanol et enfin rinçage à l'eau distillée.

Les courbes de polarisation expérimentales des différents échantillons sont tracées après 1 h d'immersion dans la solution à 3 % NaCl, ayant une conductivité de 6 S/m, à une vitesse de balayage de 1 mV/s (Fig. III. 1).

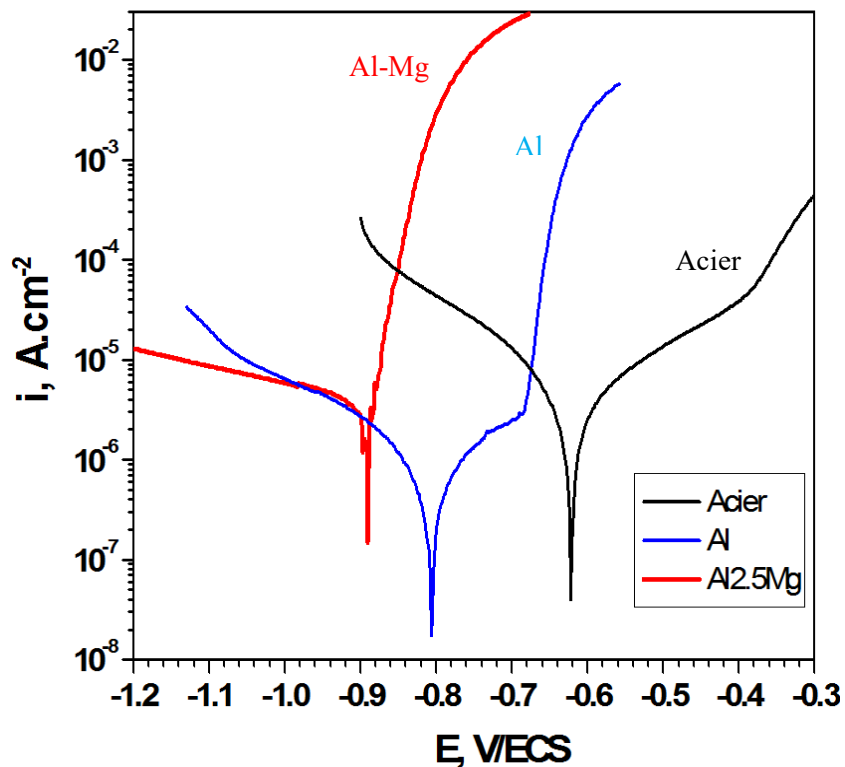


Fig. III. 1 : Courbes de polarisation expérimentale des échantillons après 1 h d'immersion dans 3% NaCl à 1 mV/s

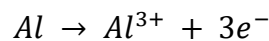
Tableau. III. 1 : Valeurs des paramètres électrocinétiques des différents échantillons

| Echantillon | bc (V/dec) | ba (V/dec) | E <sub>corr</sub> (V/ECS) | i <sub>corr</sub> (μA/cm <sup>2</sup> ) | i <sub>corr</sub> (A/m <sup>2</sup> ) |
|-------------|------------|------------|---------------------------|---|---------------------------------------|
| Al          | -0,235     | 0,254      | -0,806                    | 1,08                                    | 0,0108                                |
| Al2.5Mg     | -0,589     | 0,030      | -0,890                    | 4                                       | 0,04                                  |
| Acier A60   | -0,200     | 0,13       | -0,622                    | 76                                      | 0,76                                  |
| Acier X60   | -0,200     | 0,13       | -0,622                    | 8                                       | 0,08                                  |
| Acier X52   | -0,200     | 0,213      | -0,620                    | 5                                       | 0,05                                  |

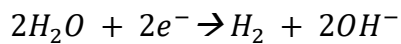
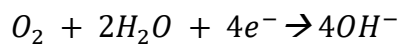
Le potentiel de corrosion de l'alliage Al-Mg est le plus électronégatif et l'acier est le plus électropositif. Al pur est intermédiaire entre les deux. Par conséquent, l'alliage Al-Mg constituera l'anode lorsqu'il est couplé à Al pur ou à l'acier et Al sera l'anode lors de son couplage avec l'acier. Ainsi, lors de couplage galvanique, les réactions suivantes sont envisagées :

- **Couplage (Al-Acier)**

L'aluminium en contact avec l'acier, tout deux en contact avec un électrolyte, un courant circule entre les deux métaux et accélère la corrosion de l'aluminium :



En parallèle, l'acier est la cathode où les réductions de l'oxygène et de l'eau auront lieu :



Ainsi fonctionne le mode de protection de l'acier.

- **Couplage (Al-Mg)-Acier**

Oxydation préférentielle :

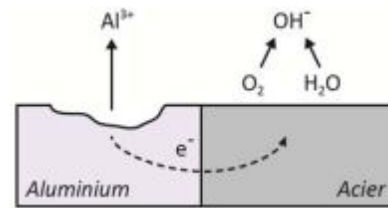
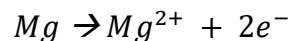
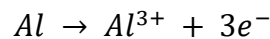
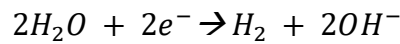


Fig. III. 2 : Schéma de fonctionnement du couple galvanique Al-Acier

Réduction de l'oxygène et de l'eau sur l'acier (la cathode) :

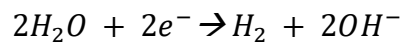
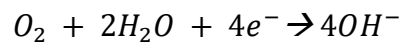


- **Couplage (Al-Mg)-Al**

En l'absence de l'acier le même couplage galvanique est observé sur un alliage Al-Mg :

Oxydation de Mg :  $Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e^- \Rightarrow$  formation de piqûres

Réduction sur la matrice Al :



Les deux réactions, anodique et cathodique, se déroulent simultanément au potentiel de couplage galvanique ( $E_{\text{coup}}$  ou  $E_g$ ) et à la même vitesse (densité de courant galvanique :  $i_g$ ). La présence de l'acier ne fait qu'accélérer le phénomène.  $E_g$  et  $i_g$  sont déterminés à partir des deux branches anodiques de l'anode (Al ou Al-Mg) et cathodique de la cathode (Al ou acier), selon la méthode du potentiel mixte. Les paramètres électrocinétiques, ainsi déterminés ont été utilisés dans le modèle numérique.

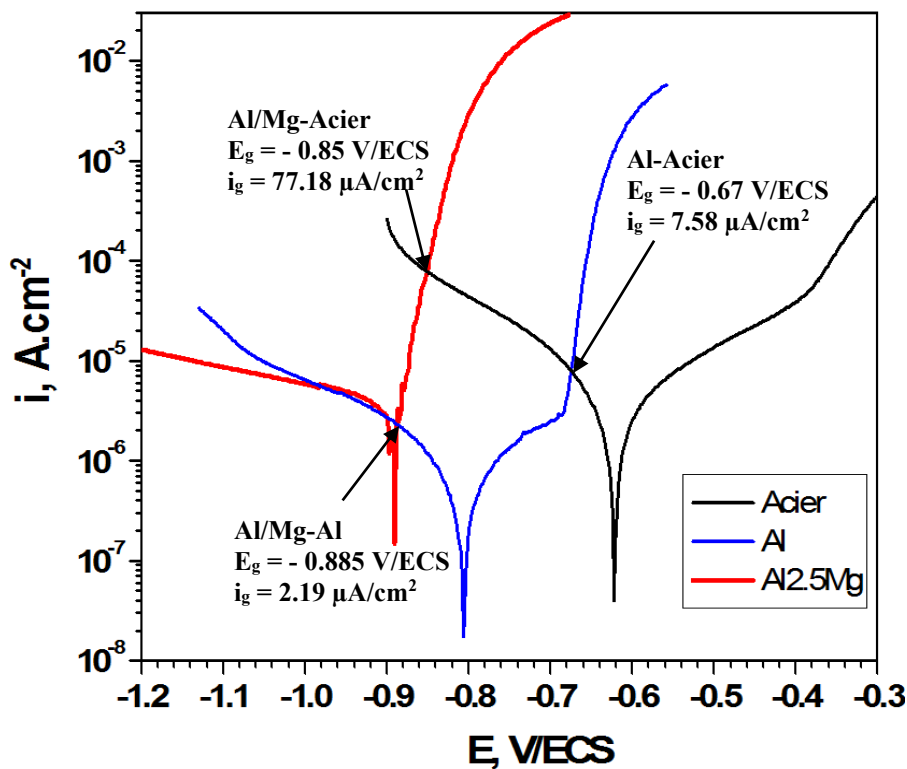


Fig. III. 3 : Détermination des points de fonctionnement des couplages galvaniques

L'échantillon Al-Mg présente le potentiel le plus cathodique avec une pente de Tafel anodique la plus faible qui renseigne sur l'activation forte de sa surface comparée à celle de Al pur qui présente un palier de passivation dû à la formation d'une couche de passivation protectrice d'où un courant de corrosion le plus faible qui traduit une activation faible. L'acier présente le potentiel de corrosion le plus anodique donc sujet à une réaction de réduction en cas de couplage avec Al ou son alliage (Tableau. III. 2).

Tableau. III. 2 : Valeurs du potentiel et du courant galvanique des couples

| Couple                   | $E_g$ (V/ECS) | $i_g$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) | $i_g$ ( $\text{A}/\text{m}^2$ ) |
|--------------------------|---------------|-------------------------------------|---------------------------------|
| <b>Al2.5Mg-Al</b>        | - 0,885       | 2,19                                | 0,0219                          |
| <b>Al2.5Mg-Acier X60</b> | - 0,85        | 77,18                               | 0,7718                          |
| <b>Al-Acier</b>          | - 0,67        | 7,58                                | 0,0758                          |

Le meilleur couplage est entre l'alliage Al-Mg et l'acier qui diminue le potentiel de l'acier dans le sens cathodique et qui se trouve ainsi immunisé. Le courant galvanique est le plus élevé pour ce couple assurant une bonne protection de l'acier par la dissolution de l'anode Al-Mg.

### III.2 Modélisation du couplage galvanique

Une modélisation par éléments finis au moyen du logiciel COMSOL Multiphysics, version 3.5a, a été réalisée pour calculer la distribution du potentiel, de la densité de courant à la surface des couples étudiés et de la profondeur d'attaque de l'anode. La modélisation est basée sur la résolution de l'équation de Laplace (Eq. II. 1) par éléments finis de manière à déterminer la distribution de potentiel et de la densité courant à la surface de l'électrode et au sein de l'électrolyte, dans les premiers moments d'immersion (à  $t = 0$ ) et aussi après un certain temps d'immersion (par variation du temps de calcul).

#### III.2.1 Modèle géométrique

Dans cette partie, nous avons utilisé le modèle dont la géométrie consiste en deux électrodes coplanaires de même taille (2,5 mm) et à leur interface un domaine d'électrolyte carré de 10 cm de côté. Ce modèle permet de suivre la vitesse et l'épaisseur, soit de la dissolution de l'anode, soit de la formation d'un film électro-déposé.

### III .2.1.1 Modèle Conductive Media DC

Le modèle « Conductive Media DC » du logiciel COMSOL permet d'obtenir les distributions à l'état initial ( $t = 0$  s), et la géométrie du système en 3D et 2D (Fig. II.17).

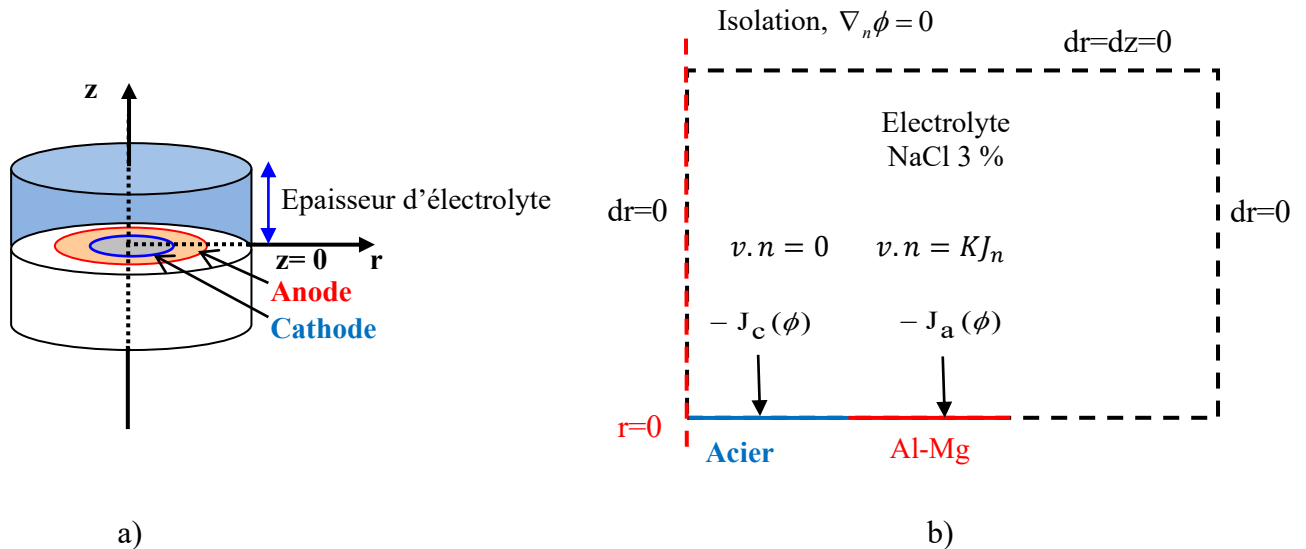


Fig. III. 4 : Géométrie du système : a) 3D et b) 2D avec les conditions aux limites pour l'étude du problème de la conduction et du problème de déformation

### III.2.1.2 Maillage du domaine d'étude

La technique « Moving Mesh » avec la géométrie du système et les conditions aux limites pour le problème de la conduction ainsi que le problème de déformation, ont été présentées précédemment, sur la Fig. III. 4b,

### III.2.2 Calcul dans Conductive Media

Dans cette partie du travail, nous allons présenter les calculs obtenus en exploitant le modèle de simulation DC/AC, sans réaliser de déplacement de la frontière au temps initial d'immersion (à  $t = 0$  s).

#### III.2.2.1 Maillage

Dans un premier temps, après avoir dessiné la géométrie, dans le modèle Conductive Media, on introduit les paramètres de la courbe de polarisation expérimentale de l'anode et de la cathode (Tableau. III. 1) et les paramètres du couplage galvanique (Tableau. III. 2) ainsi que la valeur de la conductivité électrique,  $\sigma$  en S/m de l'électrolyte (Solution de NaCl). On choisit les paramètres du maillage du solveur puis on lance le maillage de la structure géométrique définie sous COMSOL Multiphysics (Fig. III. 5).

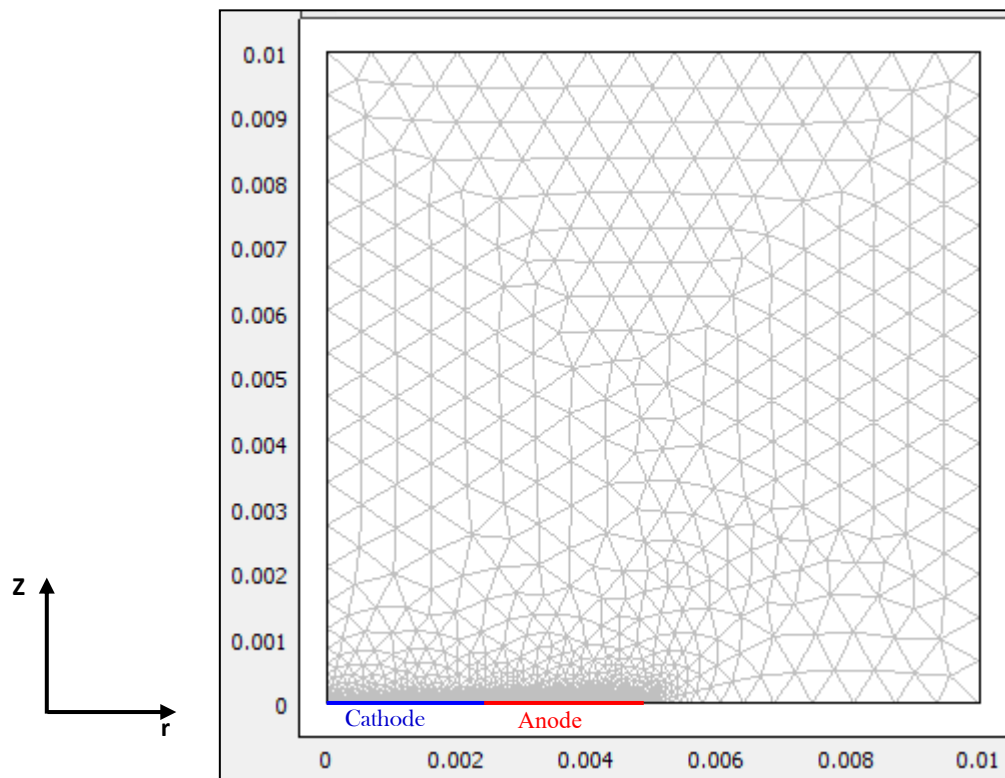


Fig. III. 5 : Modèle de la géométrie avec le maillage correspondant au couple galvanique

La résolution de l'équation de Laplace (Eq. II. 1) nous permet de déterminer la distribution du potentiel électrique et de la densité de courant normale et radiale, à la surface de l'anode Al-Mg [49]. Dans cette partie, les paramètres qui ont été variés sont : la distance de mesure  $z$  et la conductivité électrique de la solution.

### III.2.2.2 Influence de la distance de mesure $z$

La distance de mesure  $z$  est entre la surface du couple et le point où la mesure est réalisée selon l'axe normale, dans le domaine de l'électrolyte de conductivité 0,06 S/m, pour un temps de résolution  $t = 0$  s.

- **Profil du potentiel de surface**

La Fig. III. 6 présente le profil du potentiel de surface (cartographie du potentiel) avec les lignes de la densité de courant totale du couple galvanique de l'acier X60/Al-Mg, dans un électrolyte de conductivité égale à  $\sigma = 0,06$  S/m,  $t = 0$  s et  $z = 0$  m.

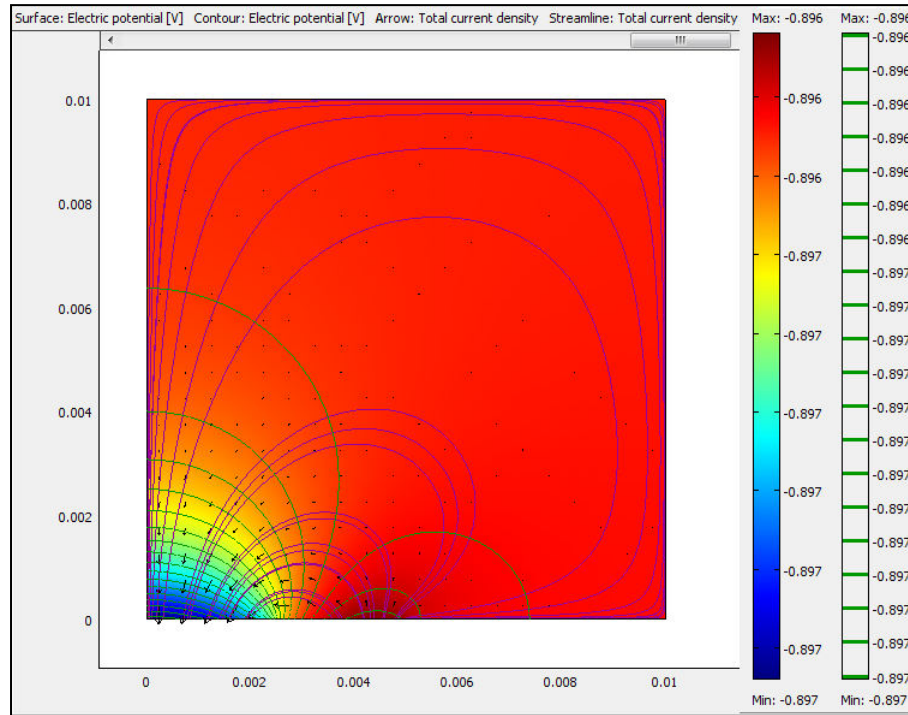


Fig. III. 6 : Cartographie du champ de potentiel avec les lignes de la densité de courant totale calculées pour le couple acier X60 /Al-Mg à  $t = 0$  s,  $z = 0$  m et  $\sigma = 0,06$  S/m

La variation du potentiel est observée selon la couleur : bleu pour la cathode, où les valeurs du potentiel sont les plus faibles, rouge pour l'anode où les valeurs sont les plus élevées et vert pour le couplage galvanique. Il est à noter que le potentiel du couple galvanique, estimé expérimentalement à  $-0,85$  V/ECS, est fourni en Fig. III. 1. En considérant la théorie du potentiel mixte, il se retrouve dans la zone verte, tel que obtenu après simulation avec le logiciel COMSOL Multiphysics.

Le contour rouge superposé au tracé de surface du potentiel électrique, indique le champ électrique induit de l'anode vers la région de la cathode. Les lignes de courant en bleu, indiquent que la densité de courant est la plus élevée à la jonction des deux matériaux, avec des flèches en noir, elles vont de l'anode vers la cathode. Les résultats sont fournis en Fig. III. 6.

- **Distribution du potentiel**

La distribution du potentiel électrique dans le domaine d'électrolyte de conductivité 0,06 S/m, à  $t = 0$  s, est présentée en Fig. III. 7.

A la surface du couple d'électrodes ( $z = 0$ ), le potentiel est le plus élevé à l'anode et le plus faible à la cathode. Avec l'augmentation de la distance de mesure  $z$  (en s'éloignant de la surface) la distribution du potentiel électrique diminue.

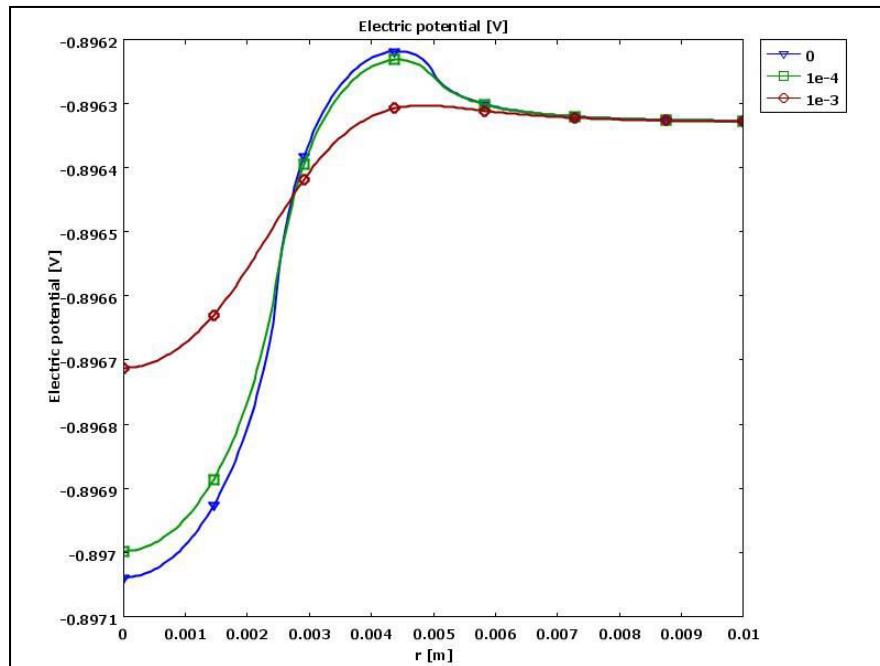


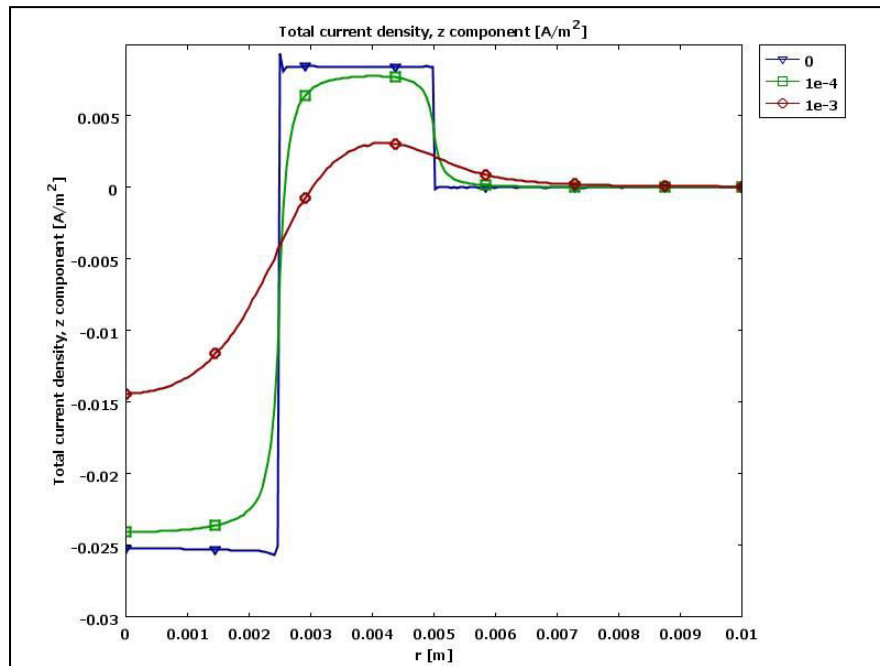
Fig. III. 7 : Distribution de potentiel électrique en fonction de la distance de mesure  $z$  à  $t = 0$ s

- **Distribution de la densité de courant**

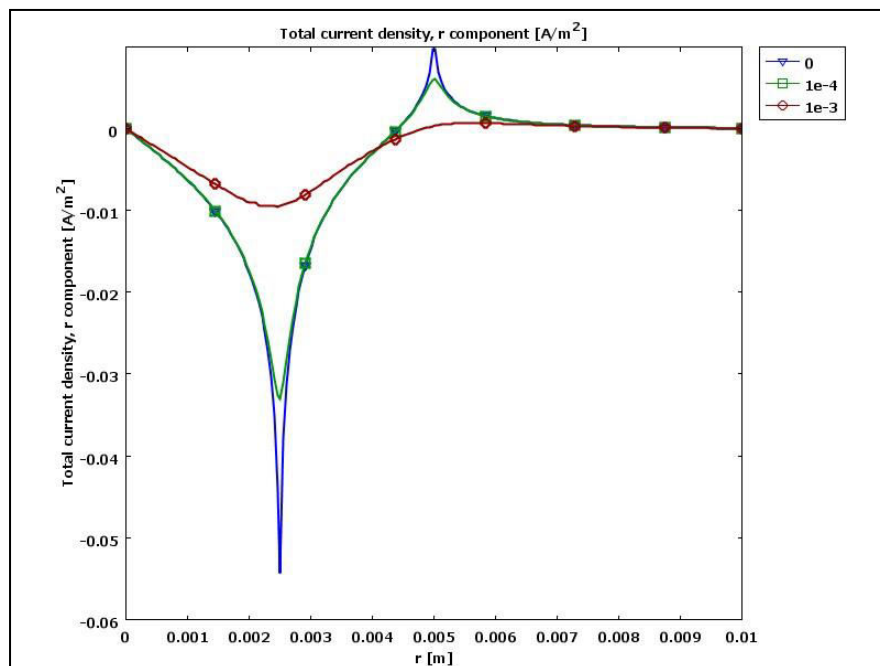
La distribution de la densité de courant dans le domaine d'électrolyte de conductivité 0,06 S/m, à  $t = 0$  s, est présentée en Fig. III. 8. Les densités de courant sont positives à l'anode et négatives à la cathode, en accord avec la convention sur les signes de courant de réduction cathodique et d'oxydation anodique, respectivement.

On remarque aussi que les valeurs de la densité de courant normal,  $i_z$ , sont élevées à la jonction entre les deux matériaux. Pour la position  $z = 0$ , le pic de densité de courant initiale dans la région anodique prévue par le modèle numérique est de 0,037 A/ m<sup>2</sup> puis diminue graduellement vers un minimum de 0,031 A/ m<sup>2</sup>.

Lorsque  $z$  augmente (en s'éloignant de la surface des électrodes), la distribution ainsi que les valeurs de la densité de courant normal,  $i_z$ , diminuent. Même évolution pour la densité de courant radiale ; un pic à l'interface de jonction cathode-anode.



a)



b)

Fig. III. 8 : Distribution de densité de courant a) normale et b) radiale, en fonction de la distance de mesure  $z$  à  $t = 0$  s

### III.2.2.3 Influence de la conductivité électrique

La conductivité électrique a été variée ( $\sigma = 0,006, 0,06$  et  $6$  S/m) afin de voir son influence sur les distributions de potentiel électrique et de la densité de courant, telle que présentée sur les Fig. III. 9 et Fig. III. 10, respectivement.

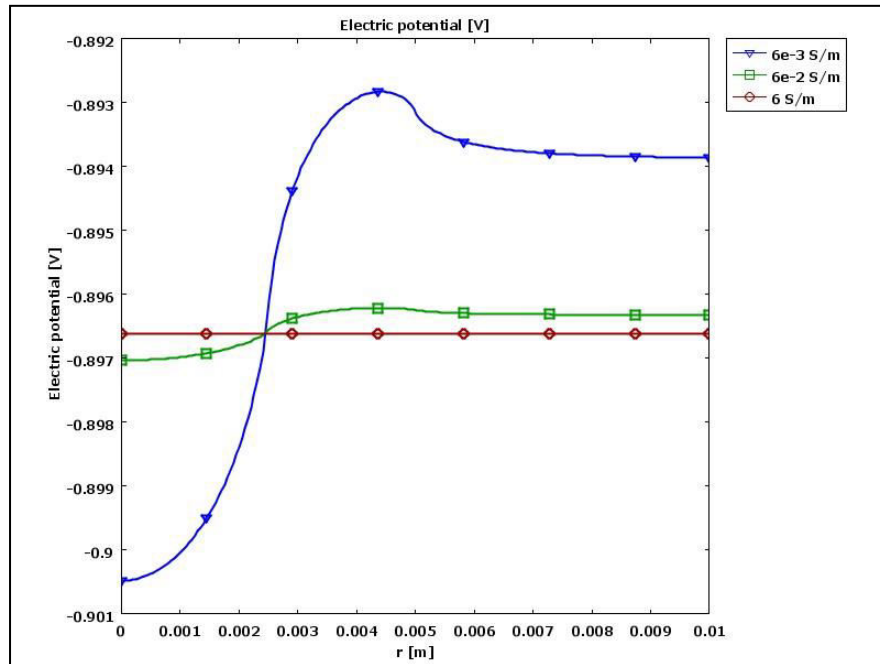
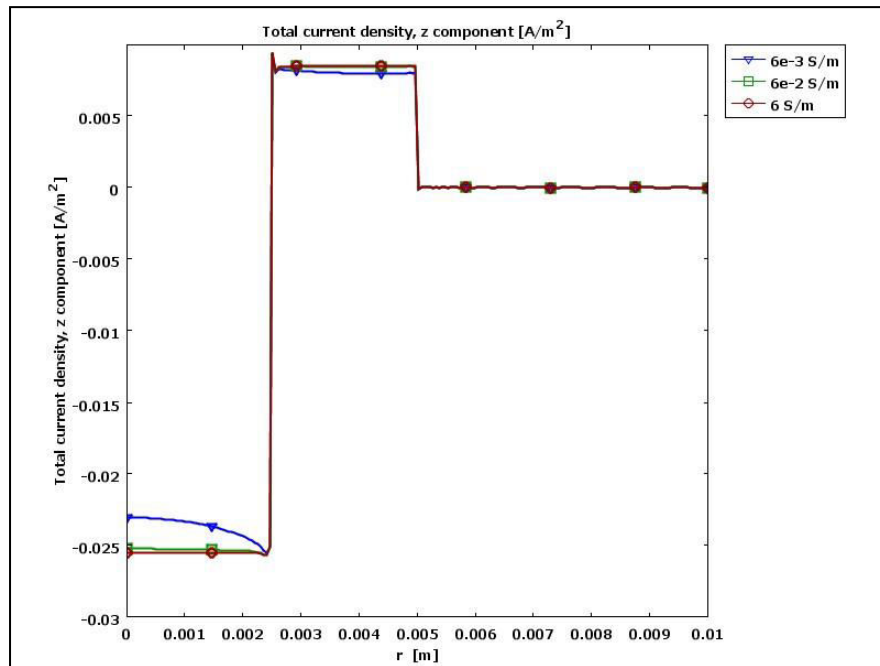
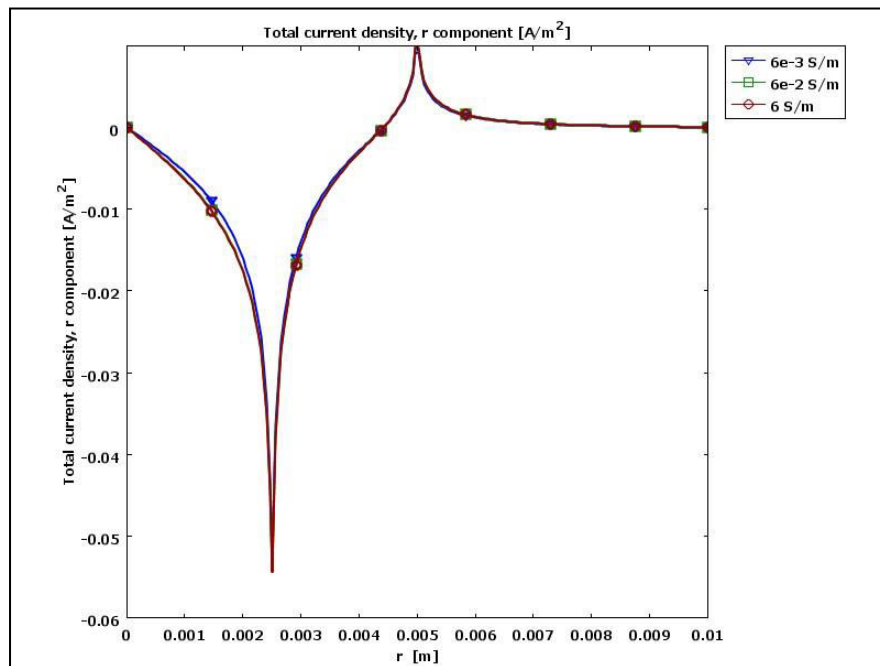


Fig. III. 9 : Distribution du potentiel électrique en fonction de la conductivité électrique à  $t = 0$  s et  $z = 0$  m

On observe que la forme des différentes distributions de potentiel est indépendante de la conductivité de la solution. Même constat pour la densité de courant normale. Le potentiel électrique et la densité de courant augmentent avec la diminution de la conductivité électrique. Il apparaît qu'à conductivité maximale, le potentiel électrique et la densité de courant sont constants à la surface des électrodes, c.-à-d. distribution nulle. Pour la conductivité la plus faible ( $0,006$  S/m), un pic de densité de courant anodique ( $0,009$  A/m<sup>2</sup>) est obtenu à l'interface de jonction anode-cathode puis le courant évolue graduellement en décroissant vers un état de courant constant de valeur ( $0,007$  A/m<sup>2</sup>). La valeur de ce palier croît avec la conductivité pour atteindre, à la conductivité électrique maximale ( $6$  S/m), la valeur de la densité de courant anodique est  $0,0075$  A/m<sup>2</sup>.



a)



b)

Fig. III. 10 : Distribution de la densité de courant a) normale et b) radiale en fonction de la conductivité électrique à  $t = 0 s$  et  $z = 0 m$

### III.2.3 Calcul avec Moving Mesh

La combinaison des deux modèles (Conductive Media + Arbitrary Lagrangian Eulerian (ALE)), permet de suivre la vitesse et l'épaisseur, soit de la dissolution de l'anode, soit de la formation d'un film électro-déposé (Fig. III. 12).

Dans cette partie, les paramètres qui ont été variées sont : la distance de mesure  $z$ , la conductivité électrique de la solution, le temps de calcul, le rapport des surface des électrodes, par la suite la géométrie et la position des électrodes (la distance entre les électrodes) et l'étude a été réalisée en considérant un modèle non linéaire de la conductivité électrique.

#### III.2.3.1 Profil du potentiel de surface

Après avoir fixé les conditions aux limites du problème de conduction et de la déformation, pour une conductivité électrique constante et égale à 0,06 S/m, et le temps d'immersion (temps de calcul) estimé à  $3 \cdot 10^5$  s (presque trois jours). Les profils de potentiel de surface obtenus après le calcul pour un déplacement de la frontière de l'anode par anodisation, et par dissolution, sont présentés sur les figures ci-dessous.

Le profil de surface du potentiel électrique est présenté sur la Fig. III. 11. Le profil de surface du déplacement  $z$  pour une vitesse de corrosion négative et positive est présentée sur la Fig. III.12, à  $t = 3 \cdot 10^5$  s et  $\sigma = 0,06$  S/m. Cette forme de cartographie de potentiel a déjà été rapportée par Deshpand [45] et Verbrugge [64].

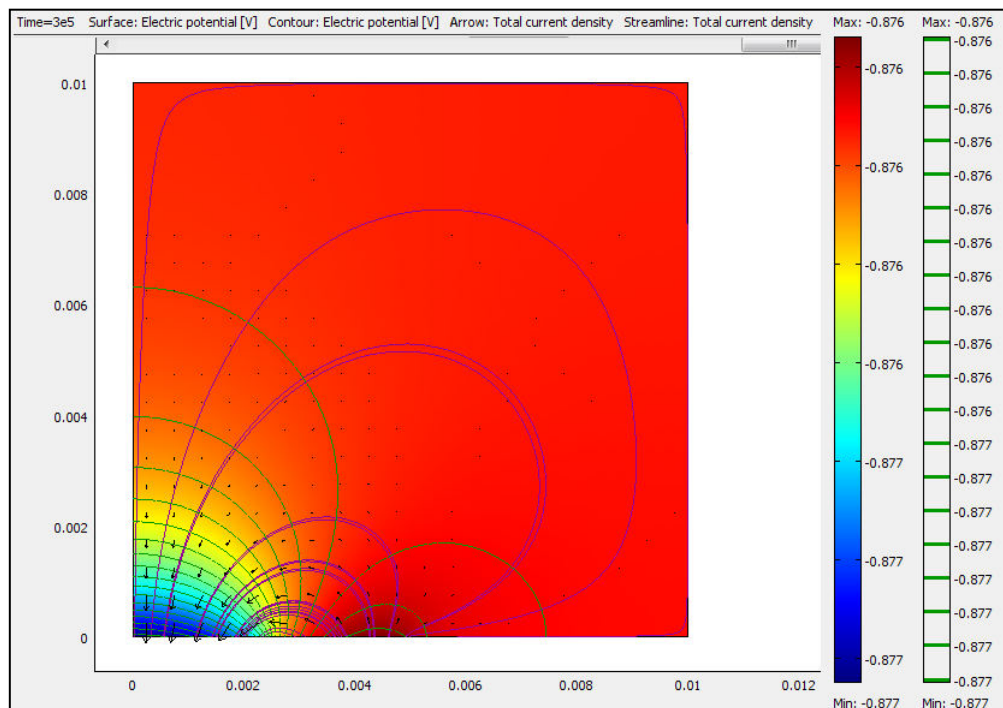
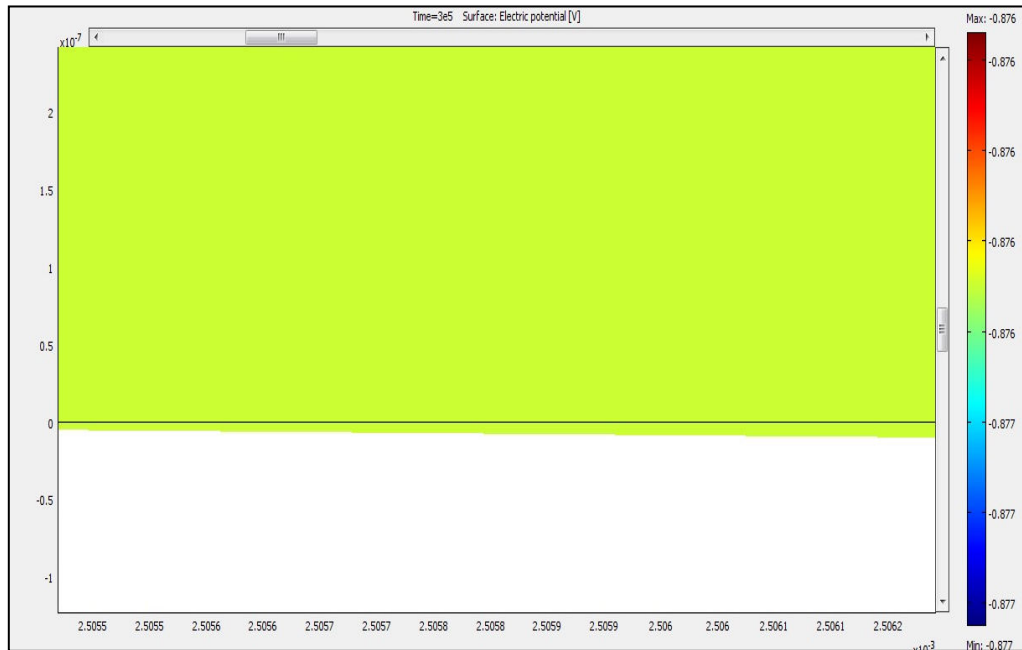
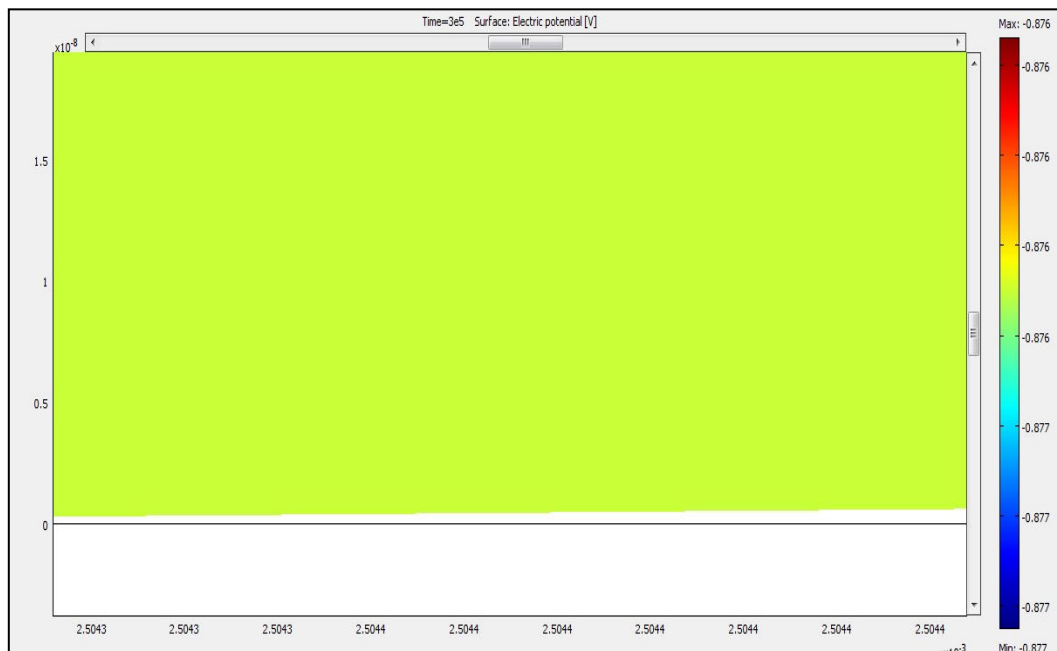


Fig. III. 11 : Cartographie du champ de potentiel avec les lignes de la densité de courant totale calculées pour le couple acier X60 /Al-Mg à  $t = 0$  s,  $z = 0$  m et  $\sigma = 0,06$  S/m



a)

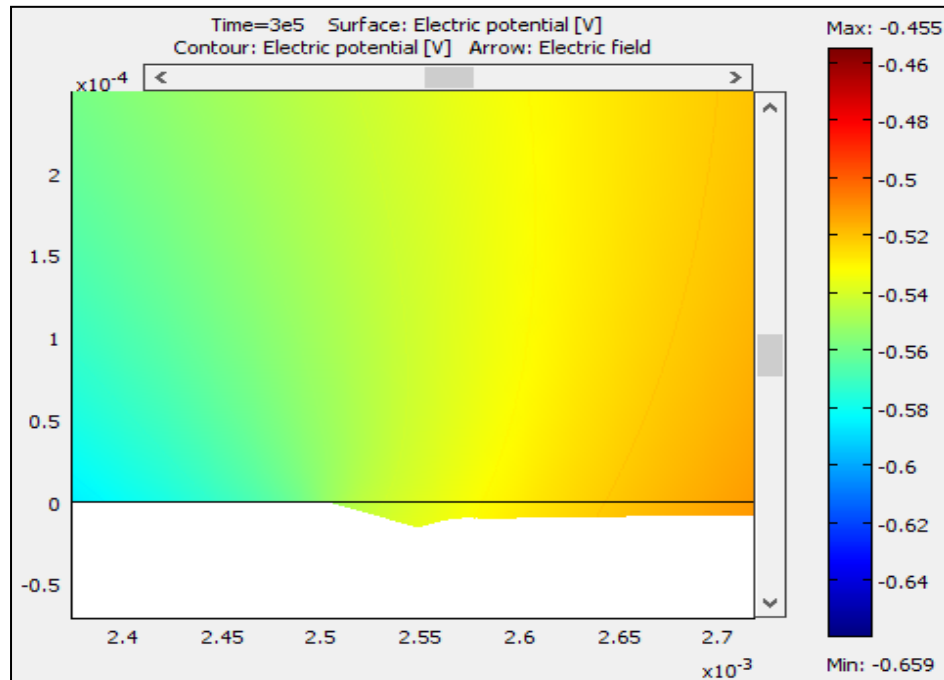


b)

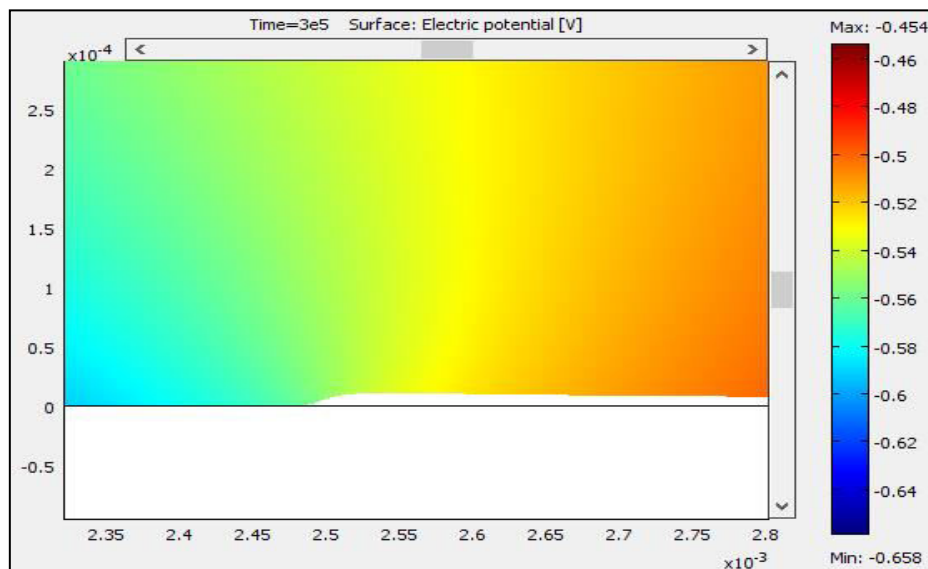
Fig. III. 12 : Cartographie du champ de potentiel avec l'agrandissement du déplacement de surface, a) négatif b) positif à  $t = 3 \cdot 10^5$  s et  $\sigma = 0,06$  S/m

Les résultats obtenus montrent que le modèle couplé numérique-analytique associé à la déformation du maillage arrive à reproduire le phénomène de corrosion ou d'anodisation de la partie anodique, avec un déplacement de la frontière de l'anode vers le bas et qui sera occupé par l'électrolyte.

La Fig. III. 13 montre un agrandissement d'un déplacement plus important de la frontière obtenu avec les paramètres expérimentaux de l'acier A60 après 1 h d'immersion dans NaCl. Les profils de potentiel de surface obtenus après le calcul pour un déplacement de la frontière de l'anode par anodisation, et par dissolution. Ces calculs ont permis de suivre la vitesse et l'épaisseur de la dissolution de l'anode (Fig. III. 13a), et la couche du film électro-déposé (Fig. III. 13b) [65].



a)



b)

Fig. III. 13 : Cartographie du champ de potentiel calculé pour le couple 1'acier A60/Al-Mg dans 3% NaCl à  $t = 3 \cdot 10^5$  s et  $\sigma = 0,06$  S/m, a) déplacement négatif et b) déplacement positif [65]

Comme dans le cas du modèle Conductive Media, nous allons voir l'influence de la distance de mesure  $z$ , la conductivité électrique et le temps de calcul sur la distribution du potentiel électrique, de la densité de courant normal et radial ainsi que la profondeur de pénétration.

### III.2.3.2 Influence de la distance de mesure $z$

Les distributions de potentiel électrique et de la densité de courant normale, calculées pour le couple X60/Al-Mg, sont présentées en fonction de la distance de mesure  $z$ , sur les Fig. III. 14 et III. 15, pour la conductivité électrique  $0,06 \text{ S/m}$  et le temps de calcul  $3 \cdot 10^5 \text{ s}$ . Lorsque la distance de mesure  $z$  augmente ; c.-à-d. en s'éloignant de la frontière, le potentiel électrique et la densité de courant diminuent.

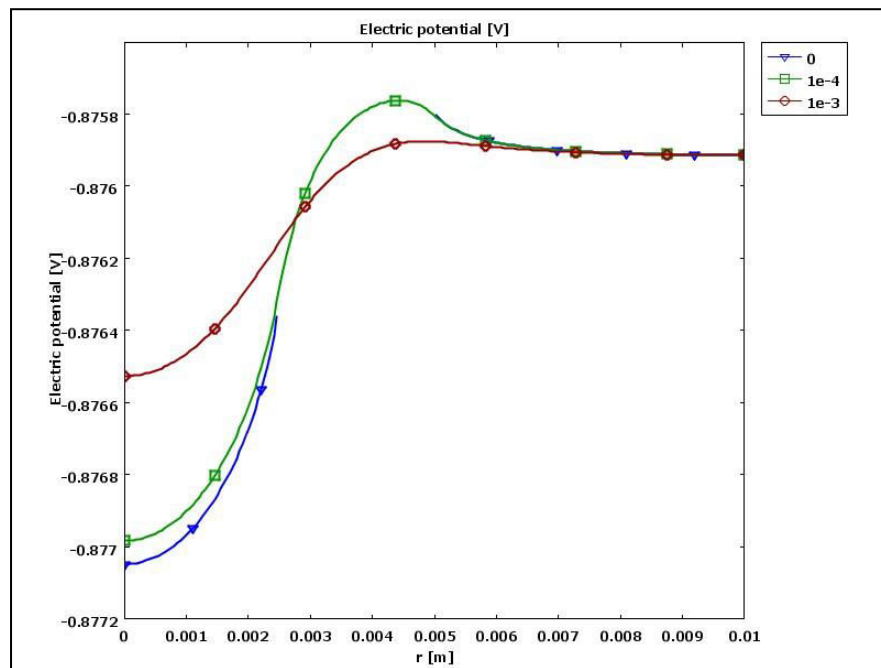


Fig. III. 14 : Distribution du potentiel électrique en fonction de la distance de mesure  $z$  à  $t = 3 \cdot 10^5 \text{ s}$  et  $\sigma = 0,06 \text{ S/m}$

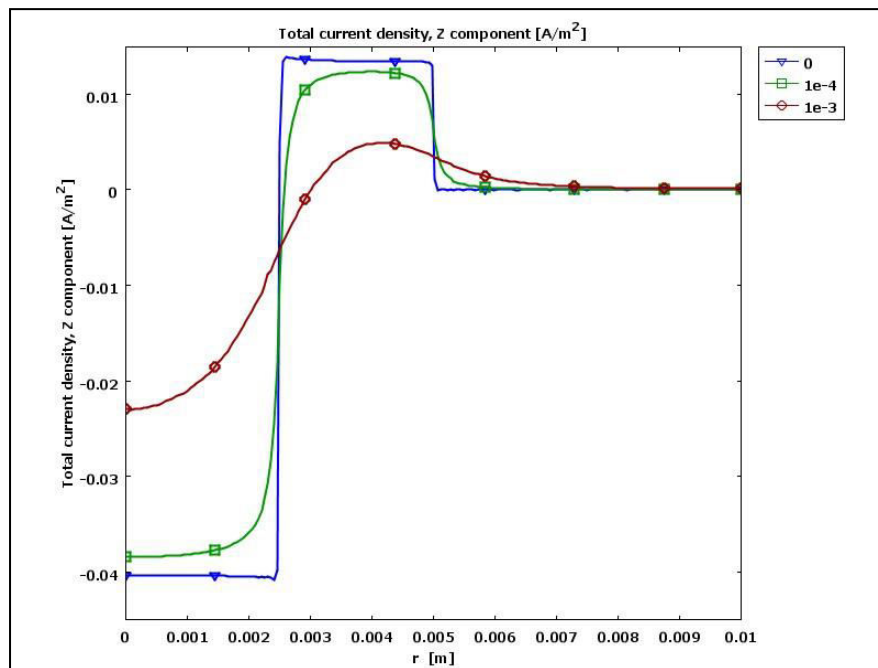


Fig. III. 15 : Distribution de la densité de courant en fonction de la distance de mesure  $z$  à  $t = 3 \cdot 10^5$  s et  $\sigma = 0,06$  S/m

### III.2.3.3 Influence de la conductivité électrique

Pour différentes valeurs de la conductivité électrique, la distribution du potentiel et de la densité de courant est présentée sur les Fig. III. 16 et Fig. III. 17 respectivement.

Le potentiel électrique est constant sur toute la surface, pour la conductivité la plus élevée (6 S/m). Au fur et à mesure que la conductivité diminue, les variations de potentiel et de courant deviennent plus importantes (grandes distributions à faibles conductivités). Ces variations sont donc plus importantes en milieu dilué.

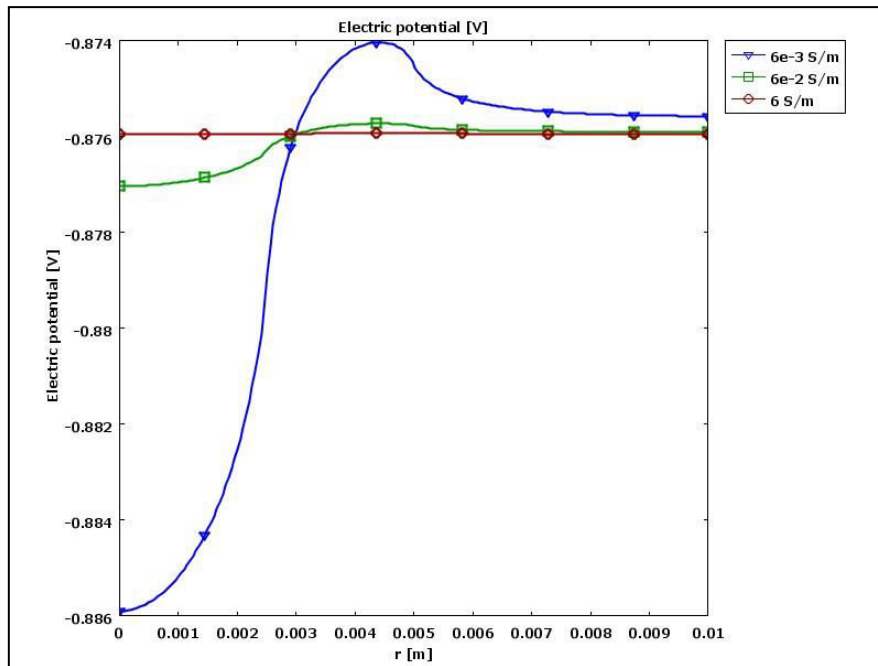


Fig. III. 16 : Distribution du potentiel pour différentes valeurs de la conductivité électrique à  $t = 3.10^5$  s et  $z = 0$

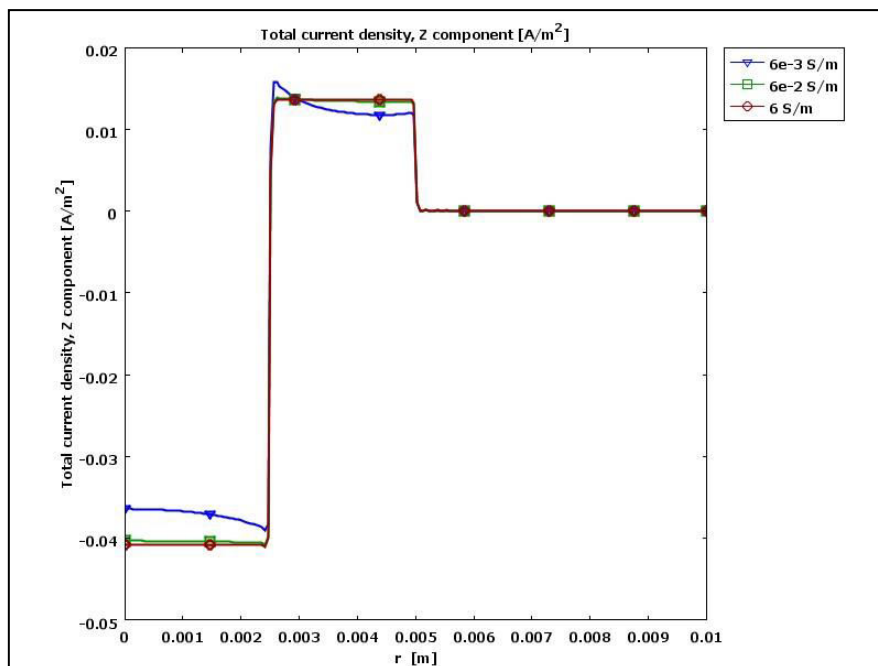


Fig. III.17 : Distribution de densité de courant pour différentes valeurs de la conductivité électrique à  $t = 3.10^5$  s et  $z = 0$

Le déplacement de la frontière, pour différentes valeurs de la conductivité électrique, est présenté sur la Fig. III. 18. Au fur et à mesure que la conductivité électrique augmente, la distance de déplacement s'approfondit vert l'intérieur du matériau. A l'interface de jonction, une piqûre prononcée est obtenue pour une conductivité plus faible (0,006 S/m).

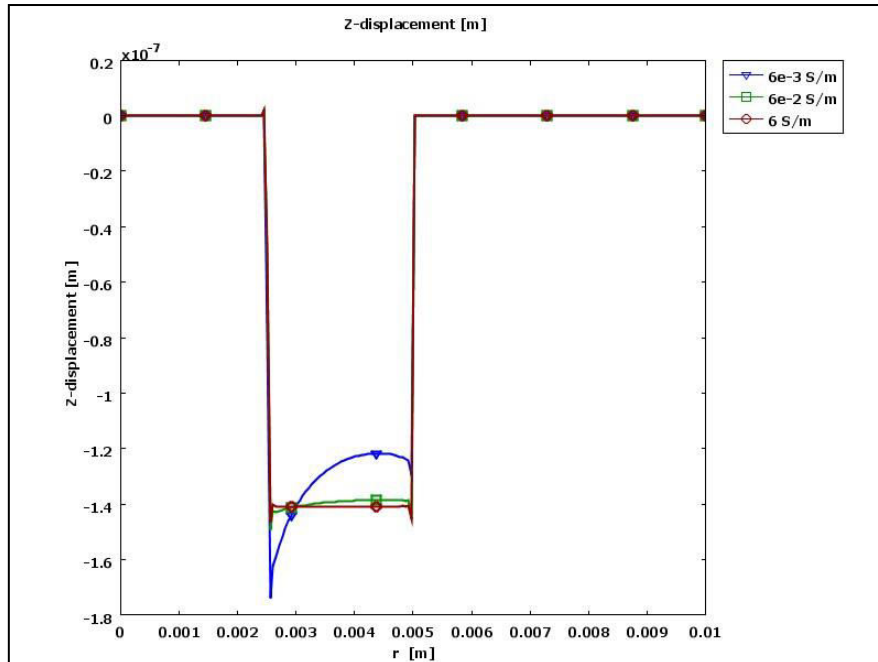
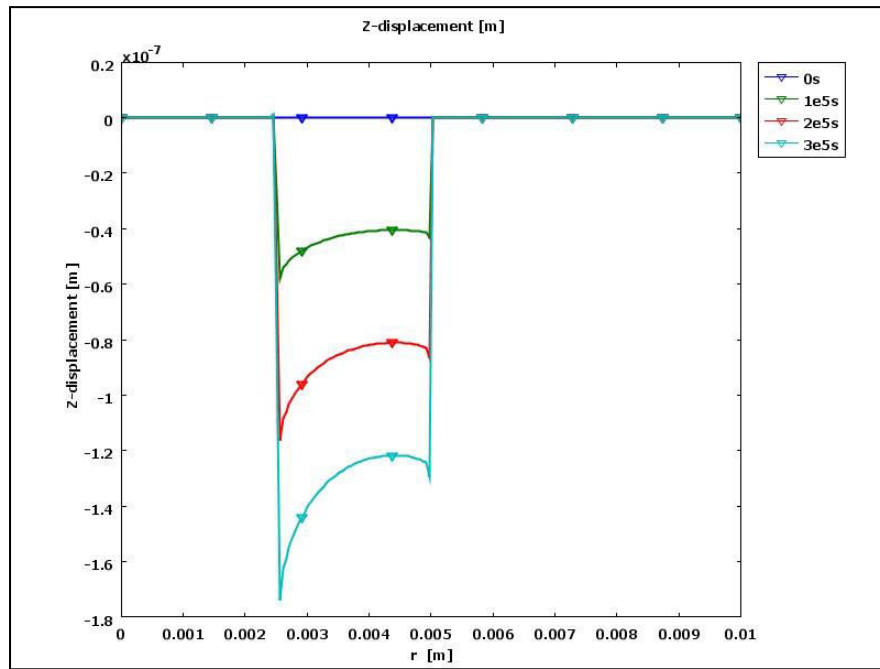


Fig. III. 18 : Distribution de profils de profondeur de la solution pour différentes valeurs de la conductivité à  $t = 3 \cdot 10^5$  s et  $z = 0$

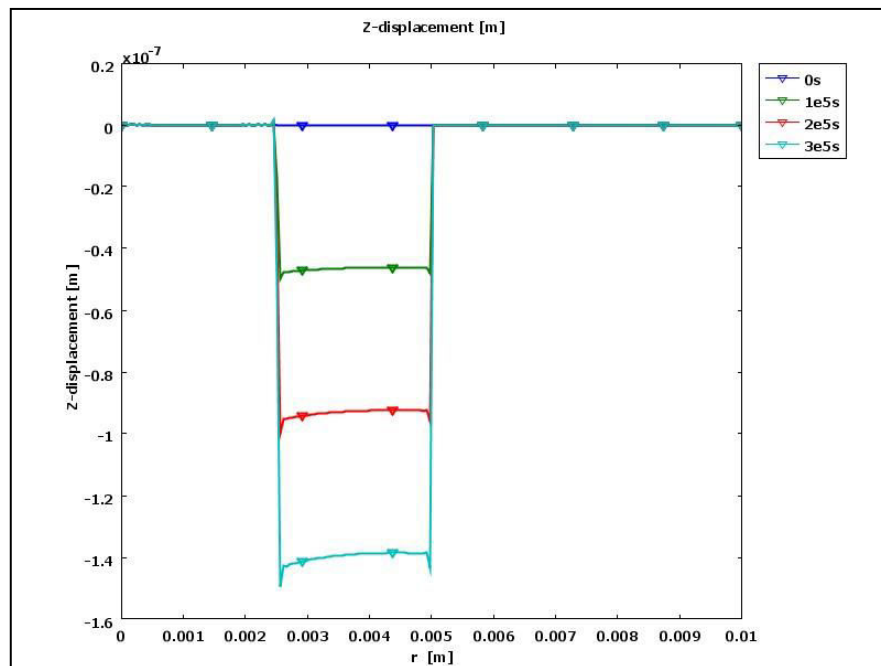
### III.2.3.4 Influence du temps de calcul

La distribution de profils de profondeurs de pénétrations de la solution en fonction du temps de résolution pour chaque valeur de la conductivité électrique est présentée sur la Fig. III. 19, ci-après.

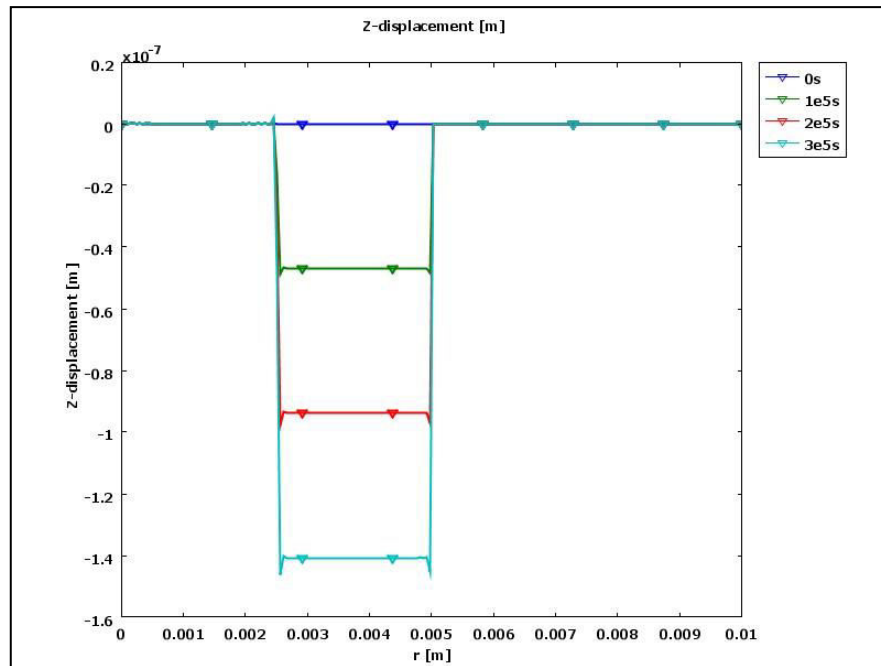
Le profil de dissolution présente la forme d'une piqûre dont la profondeur diminue en s'éloignant de la jonction pour atteindre un palier dont la valeur augmente avec le temps d'exposition à la solution ( $0$ ,  $10^5$ ,  $2 \cdot 10^5$  et  $3 \cdot 10^5$  s), pour atteindre un maximum de  $1,5 \cdot 10^{-7}$  m ( $0,15 \mu\text{m}$ ) après presque 3 jours. Cette forme de distribution a été rapportée par Verbrugge [64] et elle reflète la discontinuité de la condition à la frontière.



a)



b)



c)

Fig. III. 19 : Distribution de profils de profondeur de la solution pour différents temps de résolution pour a) 0,006 S/m, b) 0,06 S/m et c) 6 S/m

### III.2.3.5 Influence du rapport de surface cathode/anode

Dans notre travail, l'effet du rapport de surface de cathode ( $S_c$ ), et celle de l'anode ( $S_a$ ), pour le couple galvanique acier/Al-Mg, a été déterminé dans la solution NaCl à 3 %, de conductivité électrique 0,06 S/m, un temps de calcul  $t = 3 \cdot 10^5$  s et avec les mêmes conditions aux limites. En maintenant la surface de l'anode constante, on fait varier celle de la cathode, en commençant, par une petite surface de la cathode, puis à surfaces égales, ensuite des valeurs plus grandes. Les rapports « r » de surfaces cathode / anode sont résumés dans le Tableau. III. 3.

Tableau III. 3 : Rapport des surfaces cathode /anode

| Rayon $10^3$ (m) |         | Surface $10^{-5}$ ( $m^2$ ) |         | $r = S_c/S_a$ |
|------------------|---------|-----------------------------|---------|---------------|
| Anode            | Cathode | Anode                       | Cathode |               |
| 2,5              | 1,25    | 1,96                        | 0,49    | 0,25          |
|                  | 2,5     |                             | 1,96    | 1             |
|                  | 5       |                             | 7,85    | 4             |
|                  | 7,5     |                             | 17,6    | 9             |
|                  | 10      |                             | 31,4    | 16            |

Pour bien comprendre la position des électrodes, le schéma en Fig. III. 20 (où la cathode est en bleu et l'anode en rouge) résume pour chaque cas avec  $r = S_c/S_a$  :  $r_0 = 0,25$  ( $S_c < S_a$ ),  $r_1 = 1$  ( $S_c = S_a$ ),  $r_2 = 4$ ,  $r_3 = 9$  et  $r_4 = 16$  ( $S_c > S_a$ ).

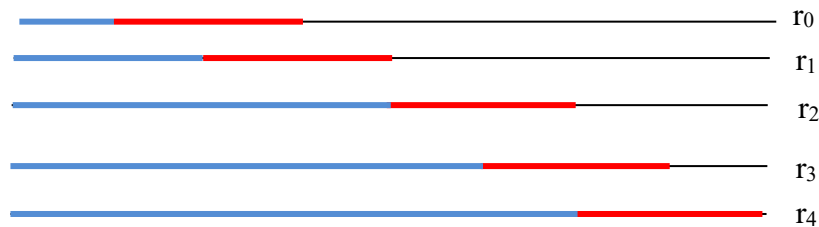


Fig. III. 20 : Position des électrodes pour chaque rapport de surface  $S_c/S_a$

- **Profil du potentiel de surface**

Les distributions du potentiel électrique, de la densité de courant, ainsi que du déplacement de la frontière, pour les différents rapports de surface  $S_c/S_a$ , sont présentées sur les figures ci-après, à  $t = 3 \cdot 10^5$  s et  $\sigma = 0,06$  S/m.

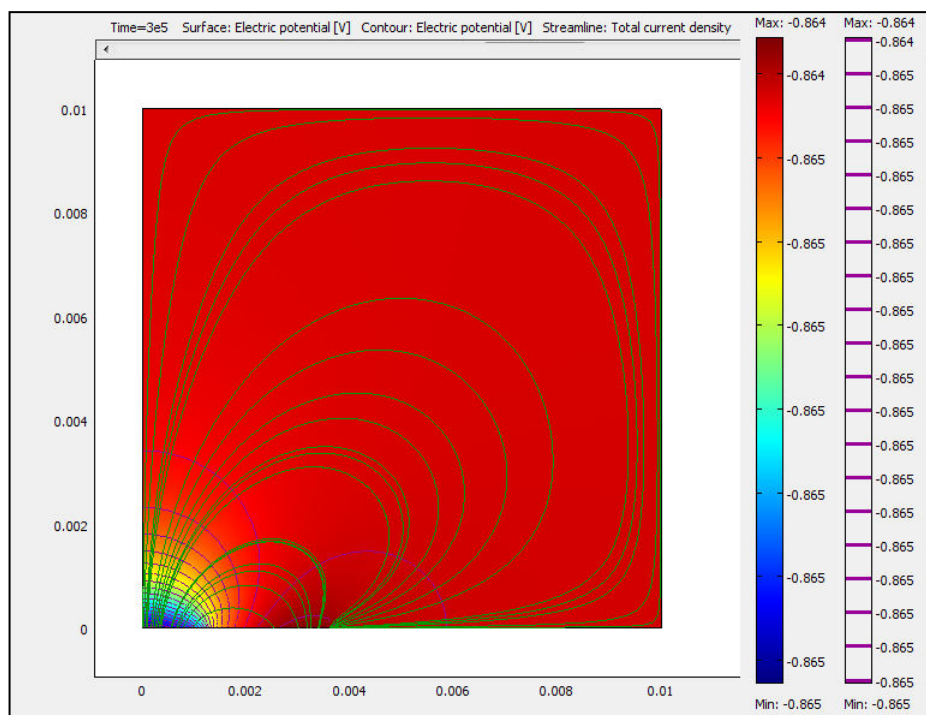


Fig. III. 21 : Cartographie du champ de potentiel avec les lignes de la densité de courant pour  $S_c/S_a = 0,25$

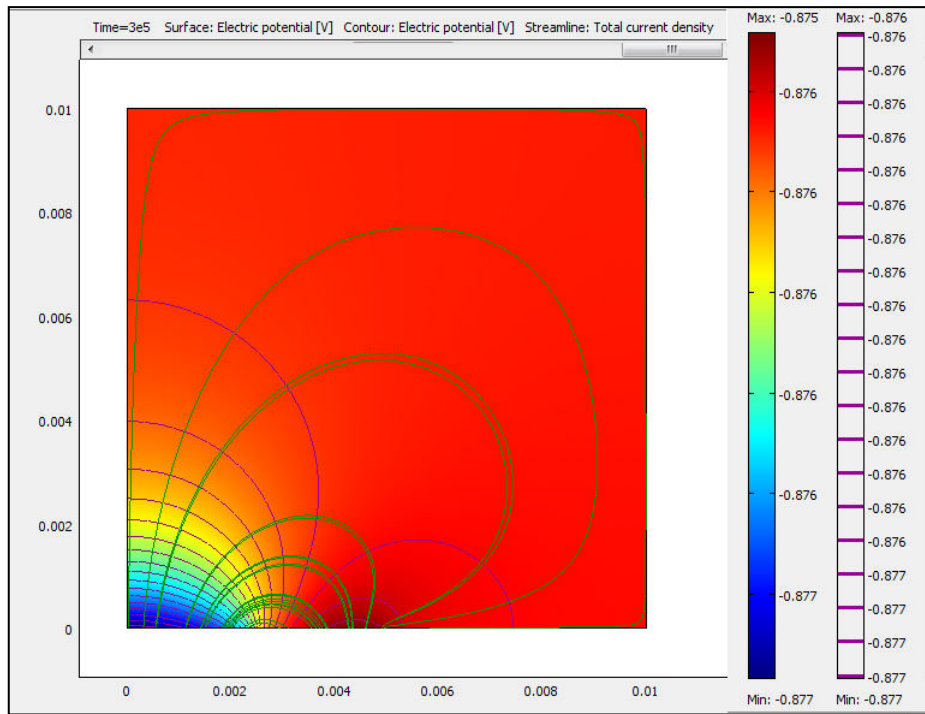


Fig. III. 22 : Cartographie du champ de potentiel avec les lignes de la densité de courant pour  $S_c/S_a = 1$

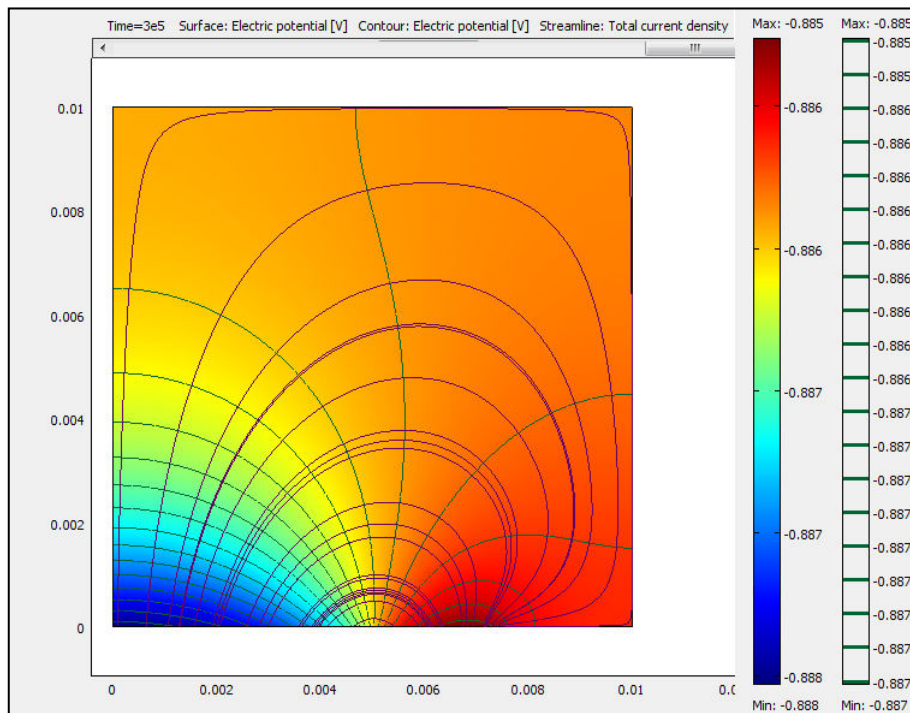


Fig. III. 23 Cartographie du champ de potentiel avec les lignes de la densité de courant pour  $S_c/S_a = 4$

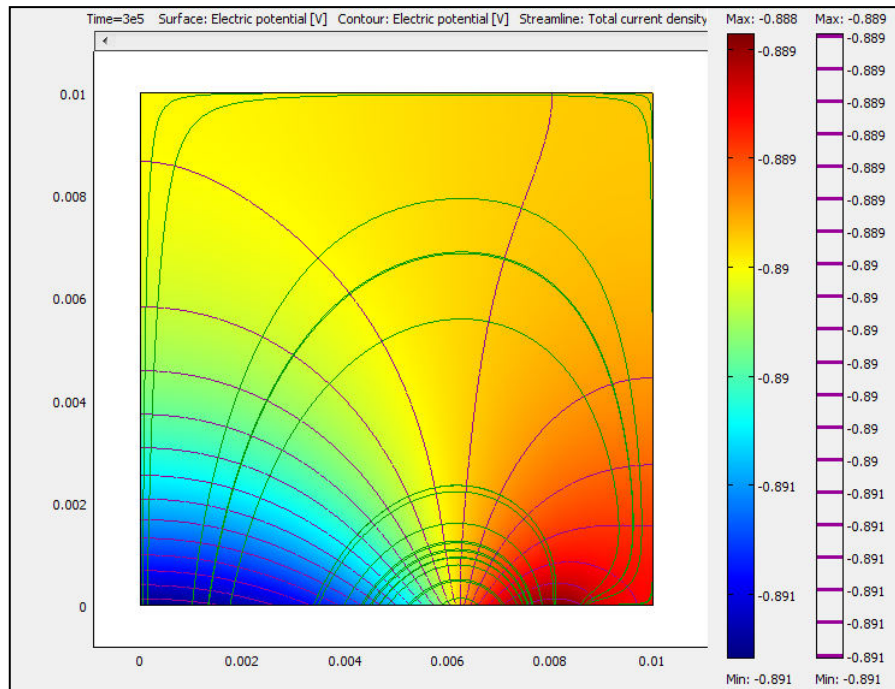


Fig. III. 24 : Cartographie du champ de potentiel avec les lignes de la densité de courant pour  $S_c/S_a = 9$

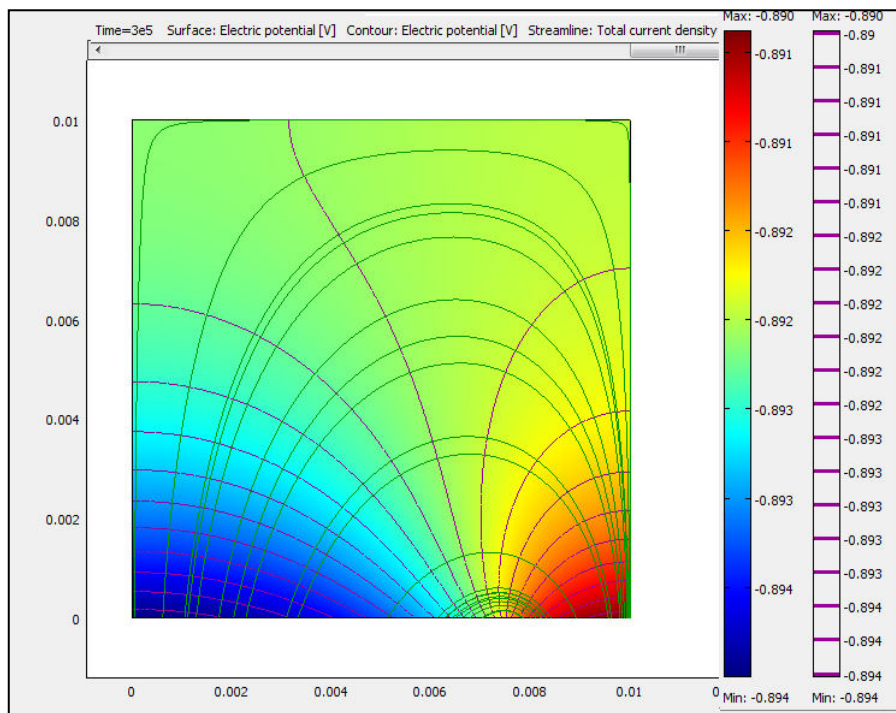


Fig. III. 25 : Cartographie du champ de potentiel avec les lignes de la densité de courant pour  $S_c/S_a = 16$

- **Distribution du potentiel**

A partir de ces profils de surface, nous allons présenter dans ce qui suit, les distributions du potentiel électrique, de la densité de courant ainsi que les profils de profondeur, en fonction du rapport de surface.

Selon les distributions présentées en Fig. III. 26, les valeurs du potentiel tendent vers les valeurs négatives avec l'augmentation de la taille de la cathode. Lorsque le rapport de surface est le plus élevé ( $r_4 = 16$ ), le potentiel galvanique est le plus faible d'environ - 0,89 V/Ag-AgCl, qui est la valeur expérimentale du potentiel de l'anode. Ce qui indique que le potentiel du couple galvanique dépend de la surface de la cathode.

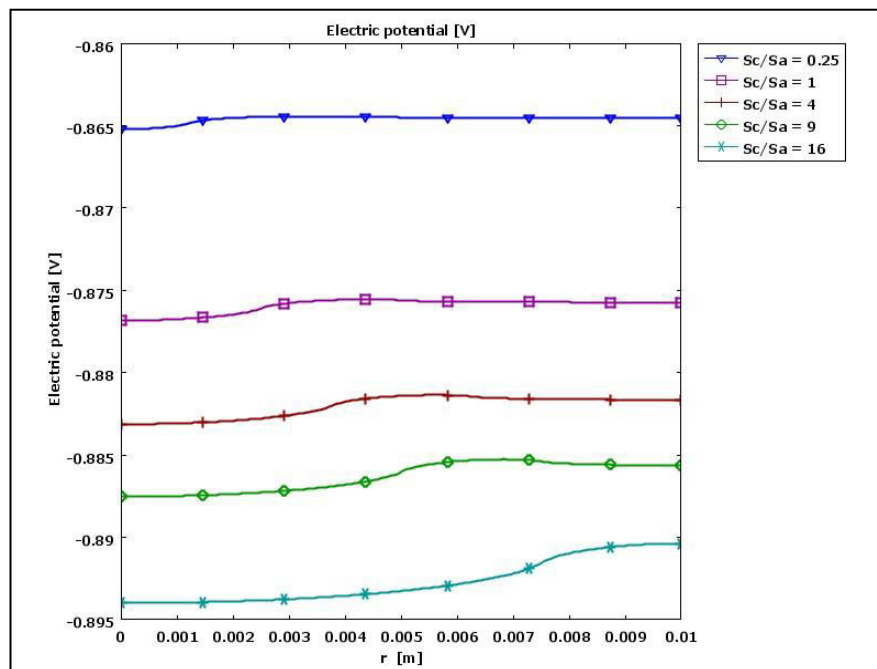


Fig. III. 26 : Distributions du potentiel électrique pour différents rapport de surface à  $t = 3 \cdot 10^5$  s et  $\sigma = 0,06$  S/m

- **Distribution de la densité de courant**

Pour la densité de courant galvanique (Fig. III. 27) on remarque une augmentation de la distribution avec le rapport de surface ; la densité de courant au niveau de l'anode augmente inversement à celle de la cathode qui diminue (augmente en valeur absolue).

Ce qui confirme que la densité de courant anodique en corrosion galvanique dépend de la surface de la cathode, en accord avec les résultats expérimentaux de Mansfeld [10].

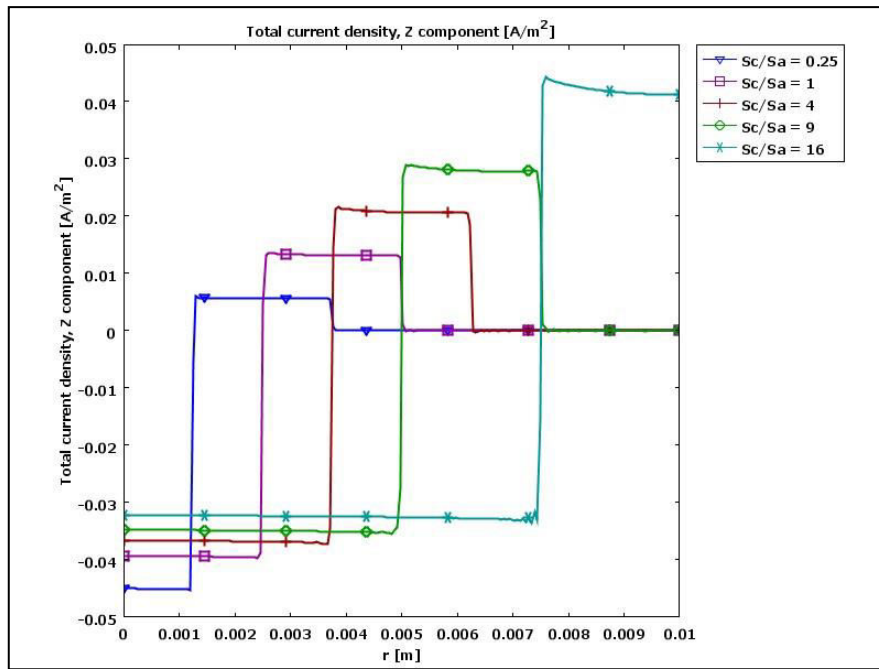


Fig. III. 27 : Distributions de la densité de courant pour différents rapport de surface à  $t = 3 \cdot 10^5$  s et  $\sigma = 0,06$  S/m

A partir de la distribution de la densité de courant, on tire les valeurs de la densité de courant anodique ( $i_a$ ) des pics pour les tracer en fonction du rapport de surface  $S_c/S_a$  (Fig. III. 28). On note une évolution linéaire des résultats de la modélisation du couple galvanique acier/Al-Mg dont l'équation du fit linéaire est la suivante :  $i_a = 0,01 + 0,002 (S_c/S_a)$ , ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux de Wang et al [15].

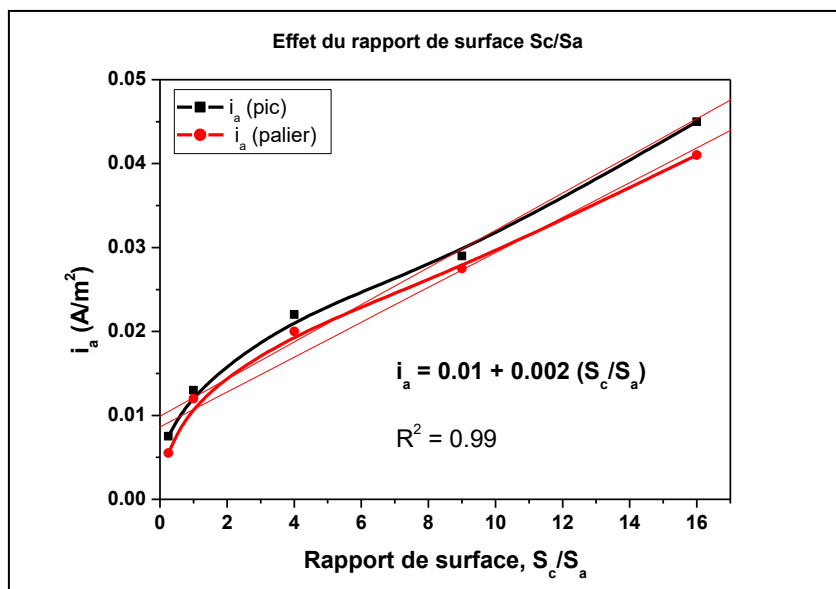


Fig. III. 28 : Densité de courant anodique en fonction du rapport de surface  $S_c/S_a$

La distribution du profil de profondeur de la corrosion galvanique pour différents rapport de surface  $S_c/S_a$ , est présentée sur la Fig. III. 29. On observe une augmentation de la profondeur avec le rapport de surface.

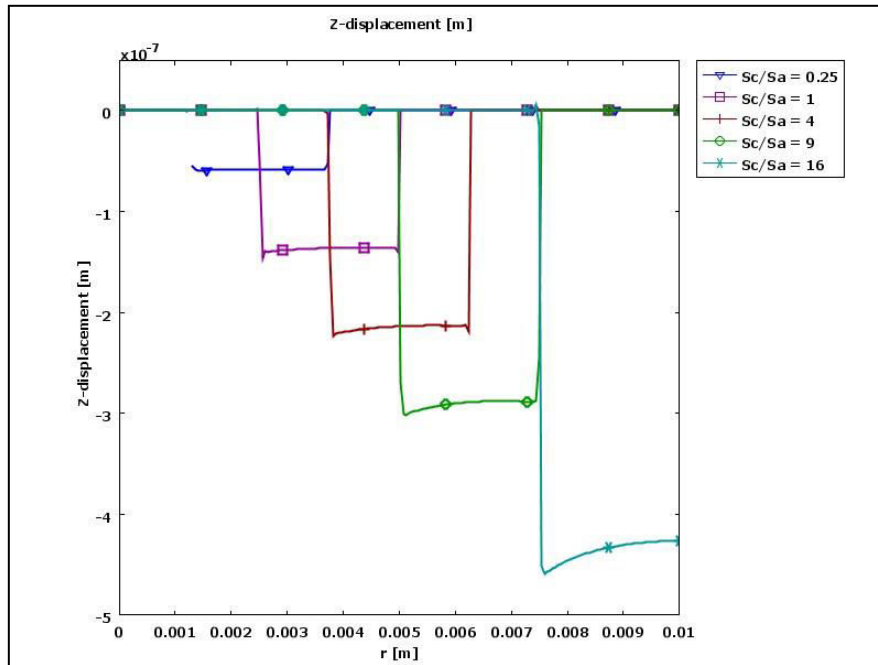


Fig. III. 29 : Distributions du profil de profondeur de dissolution pour différents rapport de surface à  $t = 3 \cdot 10^5$  s et  $\sigma = 0,06$  S/m.

Les valeurs du déplacement  $z$  ont été ensuite tracées en fonction du rapport de surface  $S_c/S_a$  en Fig. III. 30. Le tracé montre une évolution linéaire de la corrosion galvanique du couple acier/Al-Mg, en accord avec l'équation théorique (Eq. I. 8).

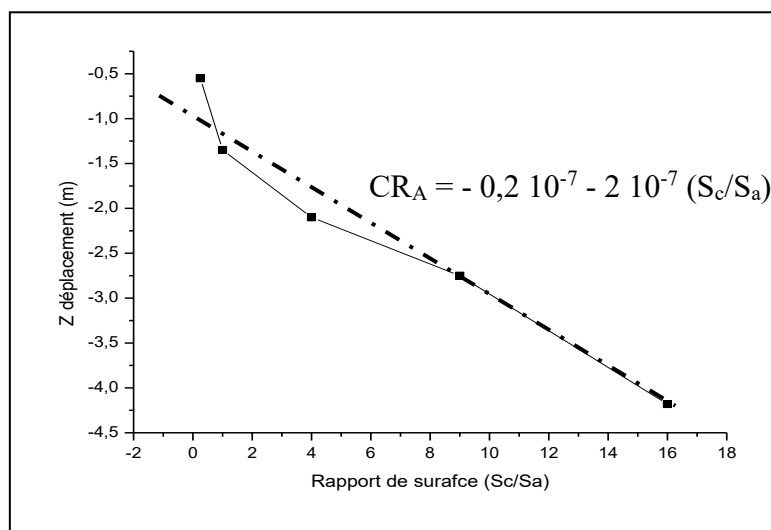


Fig. III. 30 : Profondeur de pénétration de l'anode en fonction du rapport de surface  $S_c/S_a$

Par conséquent, le déplacement du potentiel vers une valeur négative avec le rapport  $S_c/S_a$  est suivi de l'augmentation du pic de densité de courant anodique, ce qui était en accord avec l'augmentation de la profondeur anodique. Une profondeur plus élevée indique une corrosion sévère dans le cas d'une petite zone anodique avec la formation d'une piqûre la plus profonde à l'interface de jonction des deux matériaux. L'augmentation de la surface de la cathode signifie qu'une réaction de réduction de l'oxygène augmente avec une augmentation du courant de diffusion, ce qui provoque l'accélération de la dissolution anodique et la vitesse de corrosion galvanique de l'alliage d'aluminium. Donc, l'effet du rapport surface cathode / anode sur les couples galvaniques d'une différence de potentiel de couplage élevée, est assez important.

CHAPITRE IV  
ANODISATION DE L'ALLIAGE Al-Mg :  
ETUDE NUMERIQUE ET EXPERIMENTALE

**IV. 1 Effet de la géométrie du système**

Dans ce qui suit, nous allons utiliser deux autres géométries, deux positions différentes des électrodes, telles que citées au chapitre II. La géométrie 2 (G2), est composée de deux électrodes coplanaires séparées d'une distance de 5 mm (Fig. IV. 1). Et dans la géométrie 3 (G3), les deux électrodes sont en parallèles, la distance entre eux est de 0,01 m (Fig. IV. 2), qui est l'épaisseur de l'électrolyte. Les conditions aux limites ainsi que celles de frontière sont données sur ces figures, tout en gardant les mêmes conditions utilisées auparavant.

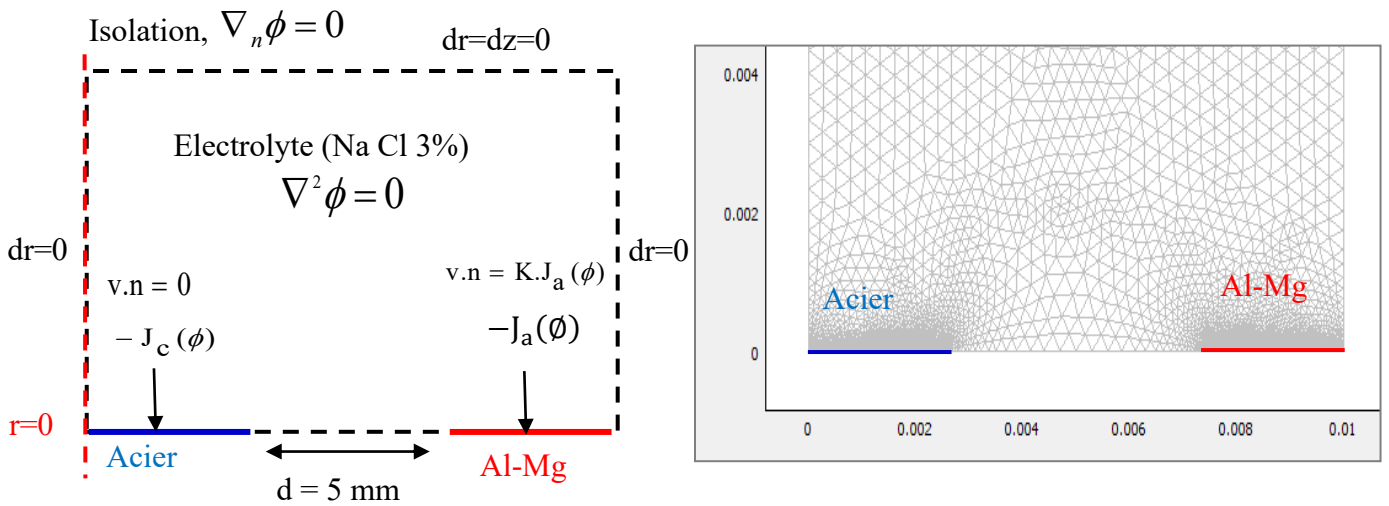


Fig. IV. 1 : Géométrie 2 : Electrodes coplanaires séparées avec le maillage

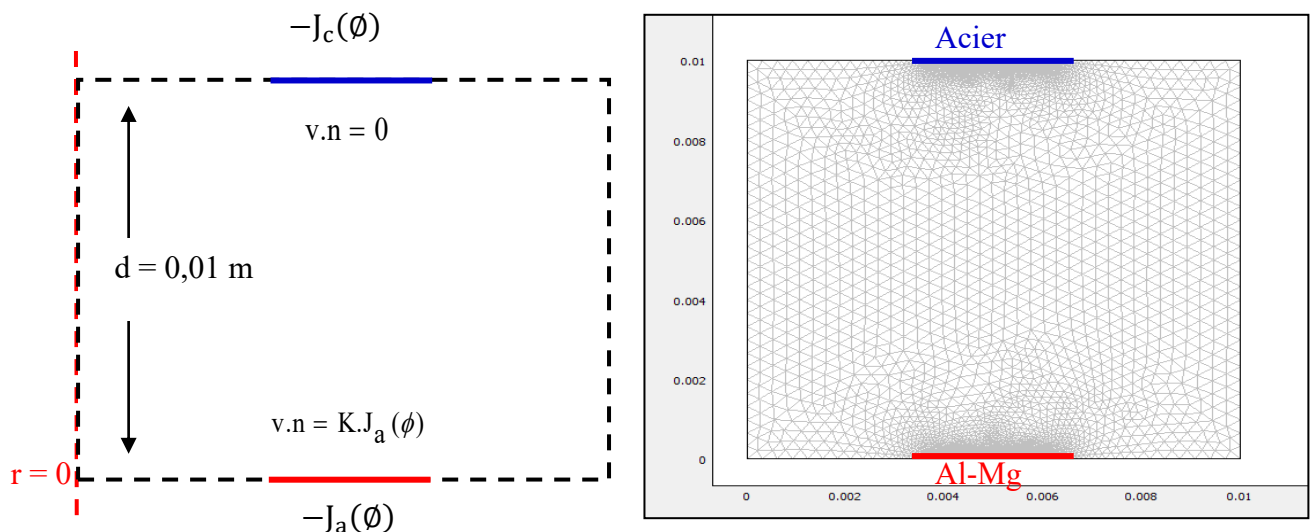


Fig. IV. 2 : Géométrie 3 : Electrodes parallèles avec le maillage

### IV.1.1 Cartographie du potentiel de surface

Après lancement du calcul à  $t = 3 \cdot 10^5$  s et  $\sigma = 0,06$  S/m, la cartographie du potentiel électrique de la géométrie 2 est présentée en Fig. IV. 3 et celle de la géométrie 3 en Fig. IV. 4. Les lignes de la densité de courant (en bleu) sont parallèles dans le cas de G3 et les lignes du potentiel (en vert) sont parallèles dans le cas de G2.

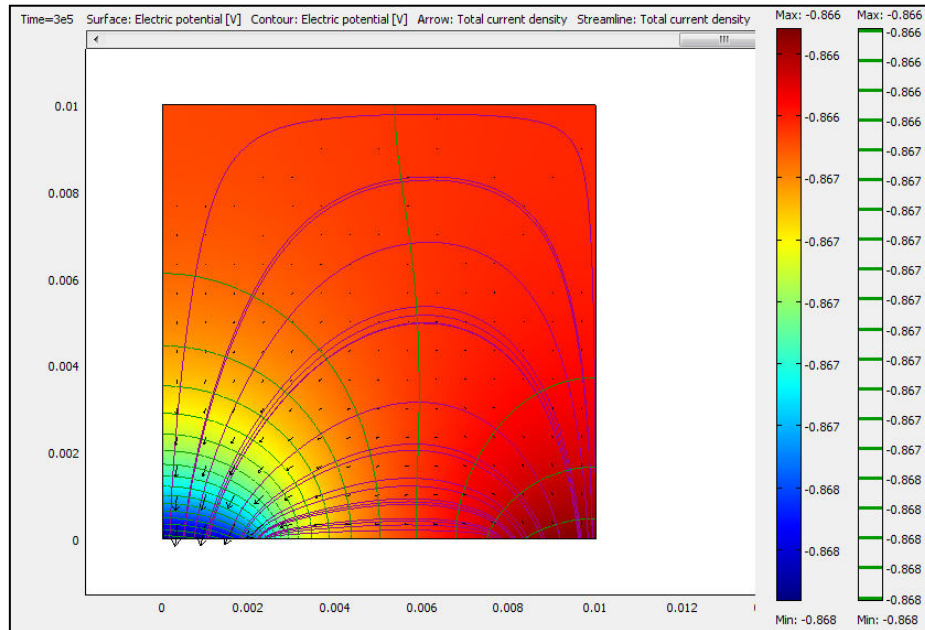


Fig. IV. 3 : Cartographie du potentiel électrique avec les lignes de la densité de courant pour la géométrie 2 obtenue à  $t = 3 \cdot 10^5$  s et  $\sigma = 0,06$  S/m

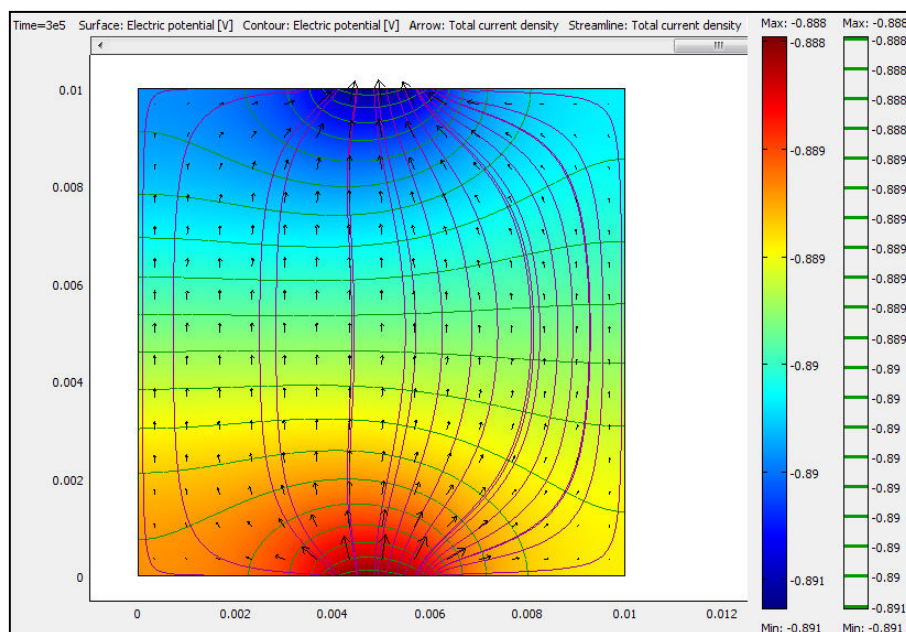


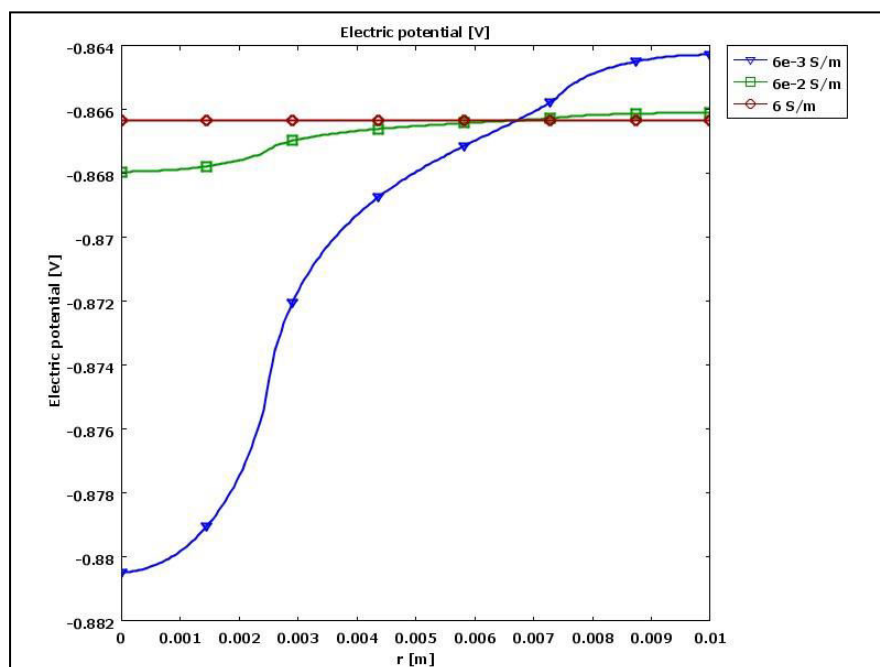
Fig. IV. 4 : Cartographie du potentiel électrique avec les lignes de la densité de courant pour la géométrie 3 obtenue à  $t = 3 \cdot 10^5$  s et  $\sigma = 0,06$  S/m

### IV.1.2 Distribution du potentiel électrique

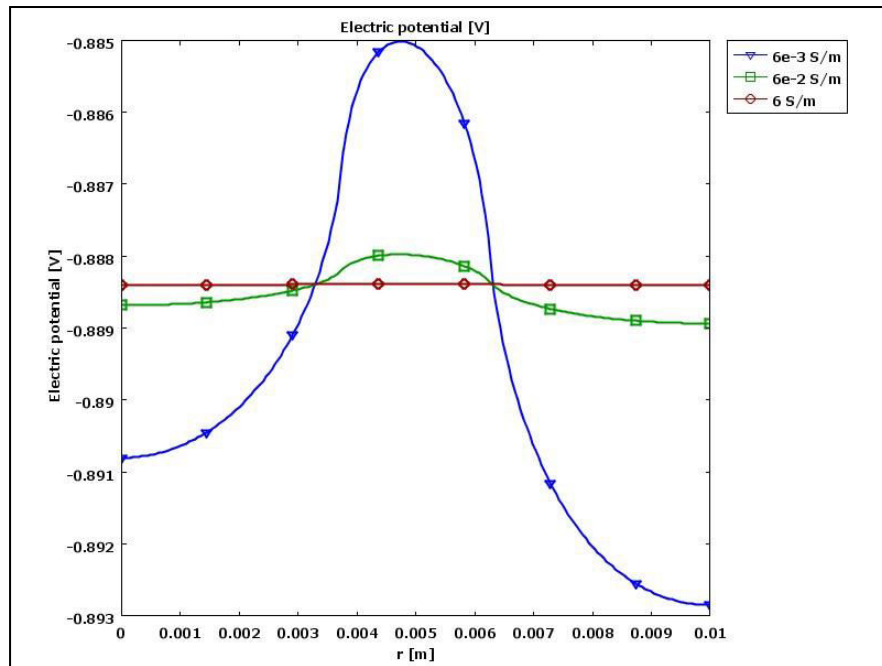
La Fig. IV. 5 présente la distribution du potentiel électrique à  $z = 0$  et  $t = 3 \cdot 10^5$ s, pour différentes valeurs de la conductivité électrique dans les deux cas des géométries. La Fig. IV.6 présente celle de la densité de courant pour  $\sigma = 0,006$  S/m.

On enregistre le même effet de la conductivité électrique sur la variation du potentiel électrique que pour la géométrie 1 ; distribution importante pour de faible conductivité électrique et qui s'annule pour la conductivité de 6 S/m.

Pour la densité de courant au niveau de l'anode; elle est plus importante pour la géométrie 3, où les électrodes sont parallèles (Fig. IV.6b). Ce qui engendre des lignes de courant parallèles d'où une profondeur de pénétration plus élevée (Fig. IV.7b). S'agissant du déplacement de la frontière au niveau de l'anode, on a enregistré des valeurs voisines pour la géométrie G1 ( $0,13 \mu\text{m}$  pour  $\sigma = 0,006$  S/m) et la géométrie G3 ( $0,36 \mu\text{m}$ ) et une valeur plus faible pour la géométrie G2 ( $0,059 \mu\text{m}$ ). Ce qui indique une plus grande corrosion lorsque les électrodes sont en parallèle. En plus, le profil de dissolution de l'anode est symétrique dans G3 contrairement à G1 et G2.



a)

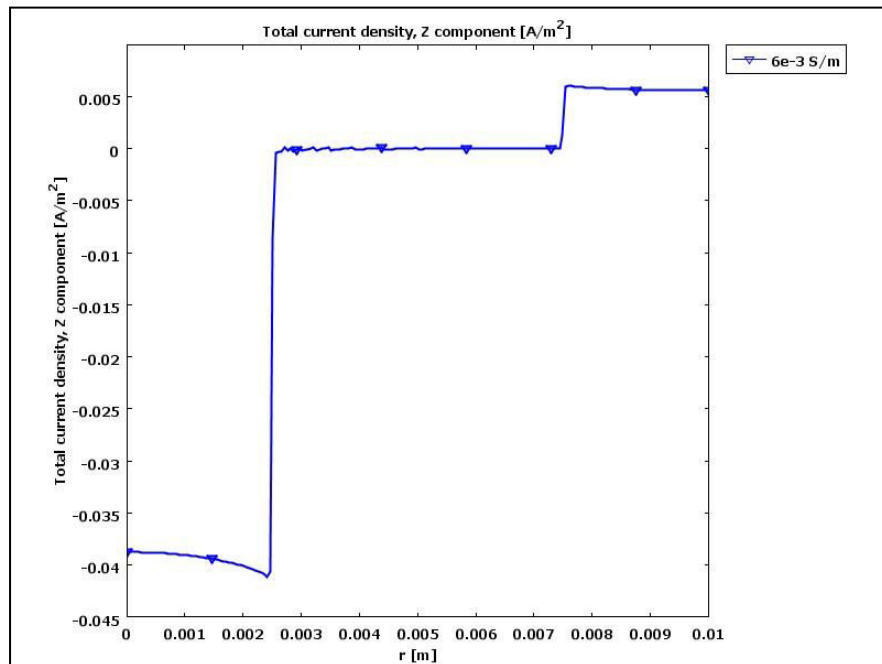


b)

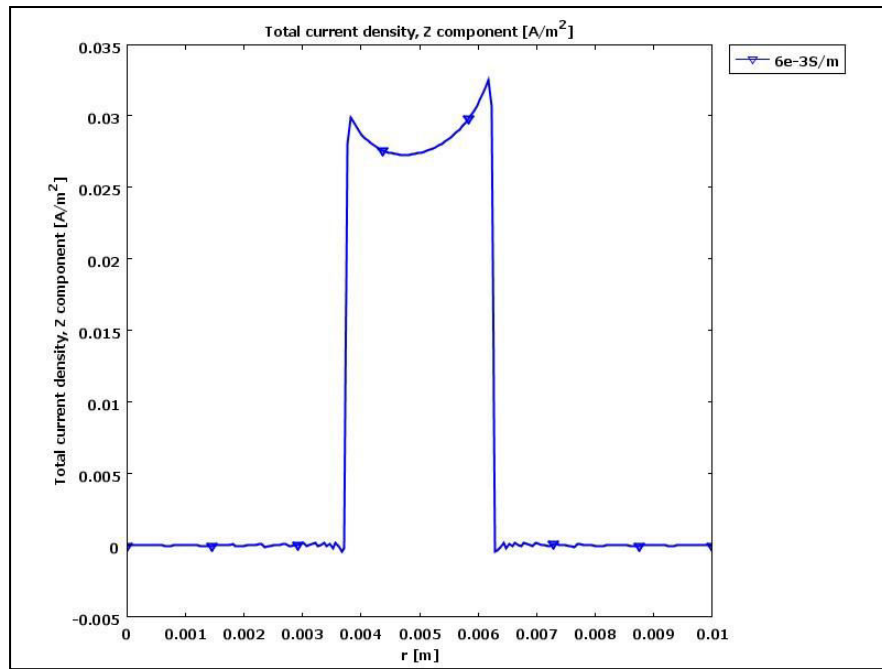
Fig. IV. 5 : Distribution de potentiel électrique à  $t = 3 \cdot 10^5$  s et  $z = 0$  m :

a) G2, b) G3

### IV.1.3 Distribution de la densité de courant



a)

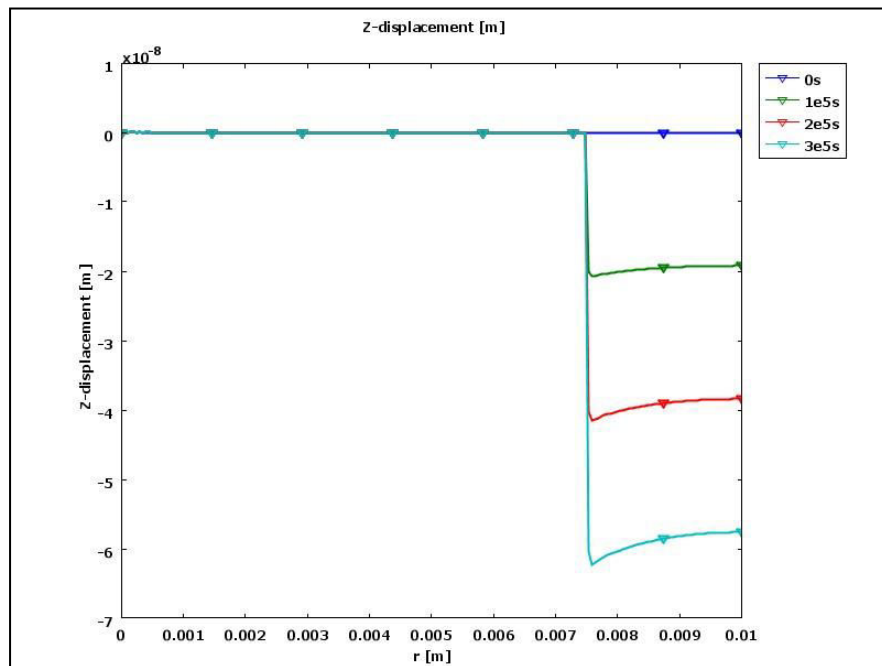


b)

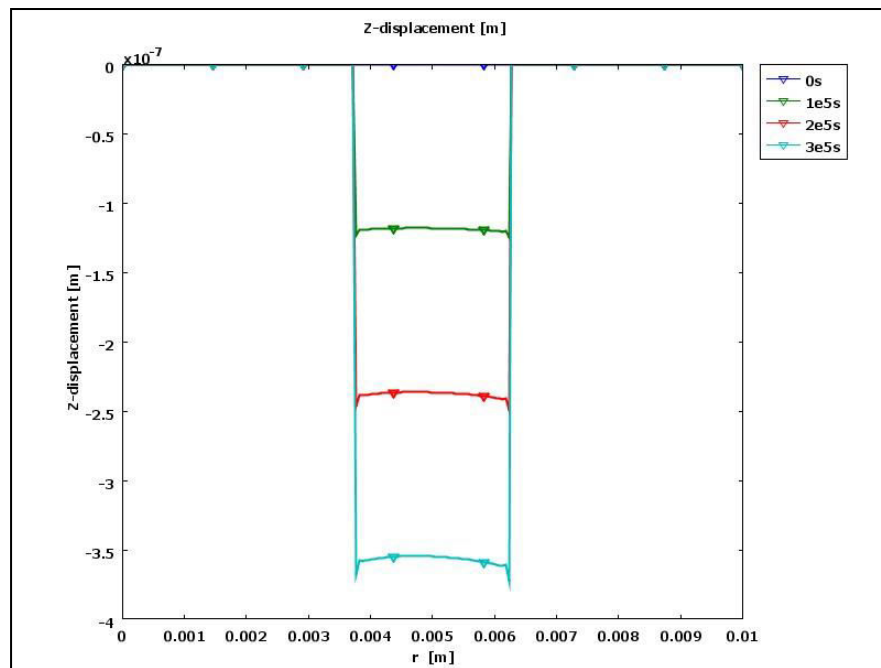
Fig. IV. 6 : Distribution de la densité de courant à  $t = 3 \cdot 10^5$ s,  $z = 0$  m et  $\sigma = 0,006$  S/m

a) G2, b) G3

#### IV.1.4 Evolution du déplacement de la frontière



a)



b)

Fig. IV. 7 : Evolution du profil de profondeur de a) G2 et b) G3 pour différents temps de résolution à  $\sigma = 0,006$  S/m

## IV. 2 Modélisation non linéaire

### IV.2.1 Electrodes coplanaires (G1)

Dans cette partie du travail, nous présenterons les résultats obtenus, dans le modèle non linéaire de la conductivité électrique en fonction de l'inconnue potentiel électrique (Eq. II.19).

Le calcul s'effectue comme précédemment, sauf que dans les conditions aux limites on introduit les valeurs de la conductivité en fonction du potentiel. La procédure suivie et les résultats trouvés ont été présentés lors de la conférence de Barcelone en 2015 [66]. Les calculs ont été effectués avec la géométrie G1 (électrodes coplanaires en contact), en introduisant la valeur d'une distance  $d = 6$  mm dans l'équation de la conductivité électrique, sans changer la position des électrodes :

$$\sigma(\phi) = -J_s \frac{d}{\phi}$$

L'application numérique pour une densité de courant source,  $J_s = 1,5$  A/dm<sup>2</sup>, nous a donnée :  $\sigma(\phi) = -0,9\left(\frac{1}{\phi}\right)$ . Cette équation est appliquée comme conditions aux limites, afin d'arriver à une comparaison entre les deux modèles, linéaire et non linéaire.

La Fig. IV. 8 présente la distribution du potentiel électrique, à  $t = 3.10^5$  s en fonction de la densité de courant source obtenue.

La variation du courant de source induit une variation de la conductivité d'où son effet sur l'évolution du potentiel électrique et sur la densité de courant qui présente un effet similaire à celui de la conductivité discuté précédemment.

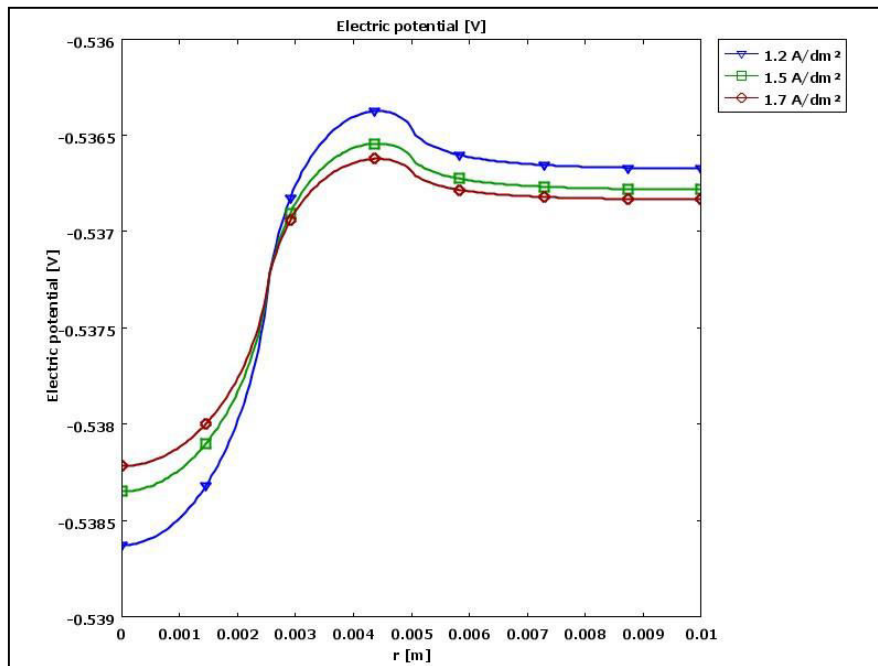
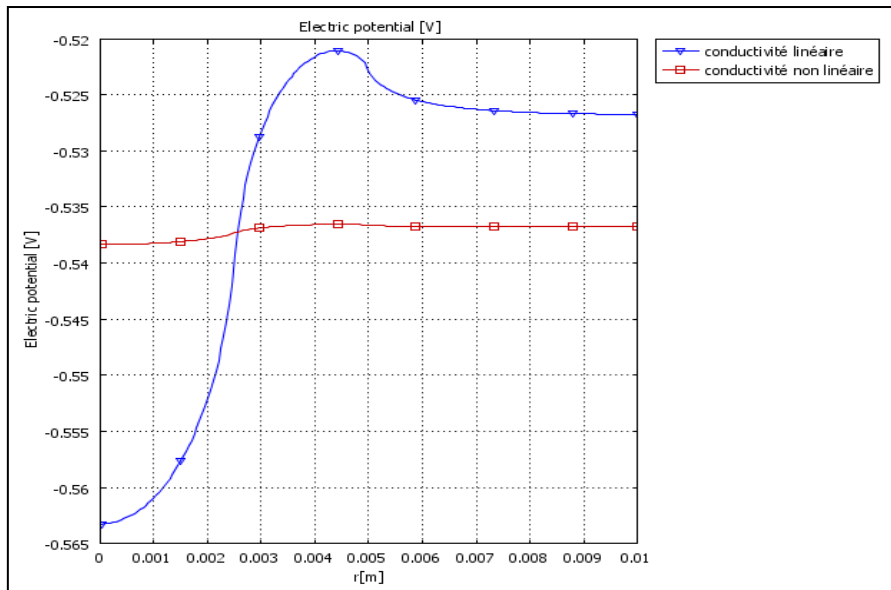


Fig. IV .8 : Distribution du potentiel électrique pour différentes valeurs de la densité de courant de source

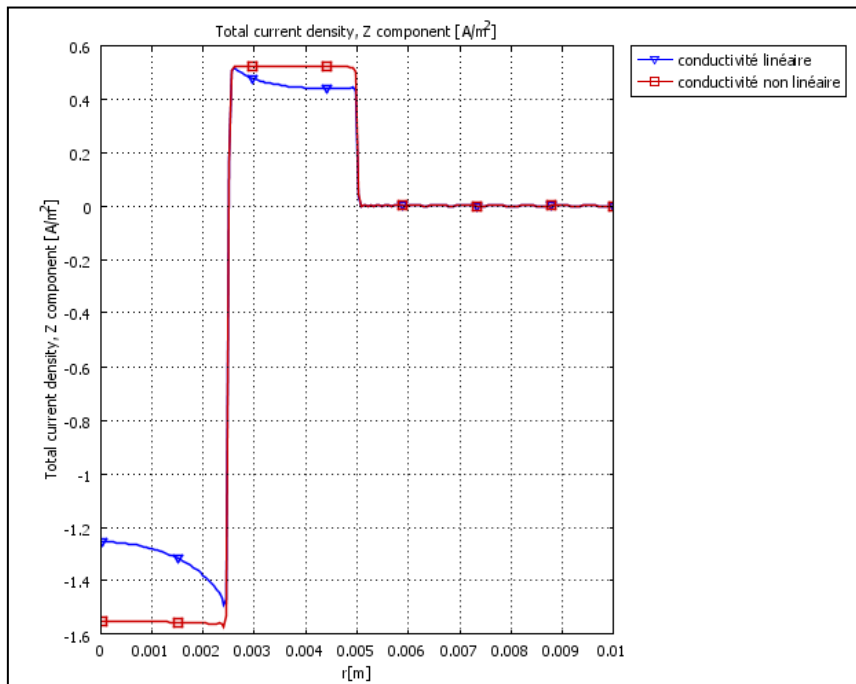
#### IV.2.2 Comparaison entre les deux modèles

La comparaison entre le calcul en linéaire et non linéaire pour la géométrie (G1), pour la distribution du potentiel électrique et la densité de courant, indique une distribution importante en linéaire pour le potentiel électrique, et en non linéaire pour la densité de courant, comme cela est présentée en Fig. IV. 9.

Pour comparer les calculs en linéaire et non linéaire pour les trois géométries (G1, G2 et G3), il faut que les constantes de calcul soient les mêmes. La comparaison dans ce cas a indiqué une distribution plus importante en linéaire et ce quelque soit la géométrie adoptée (G1, G2 ou G3), tel que présentée en Fig. IV. 10.



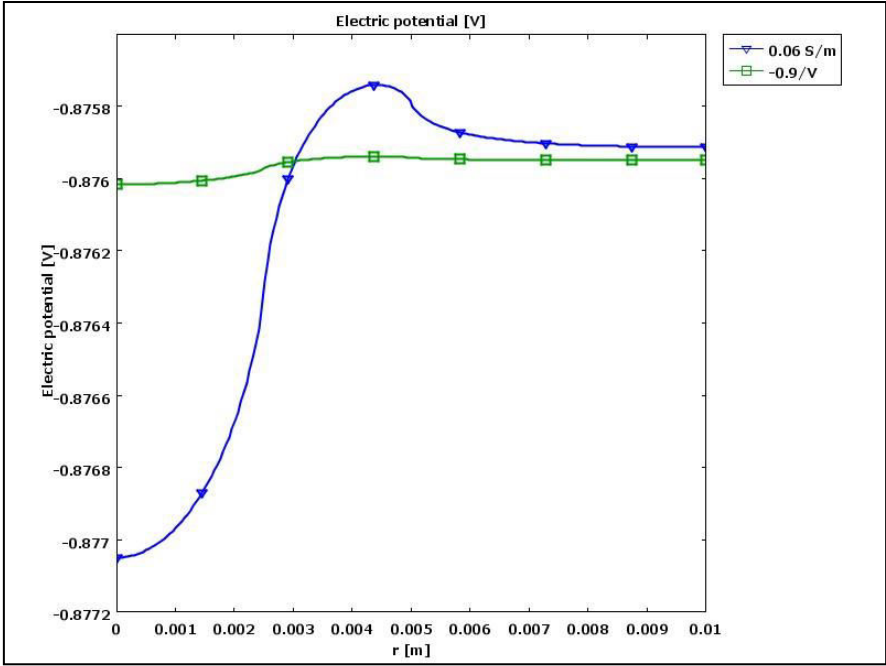
a)



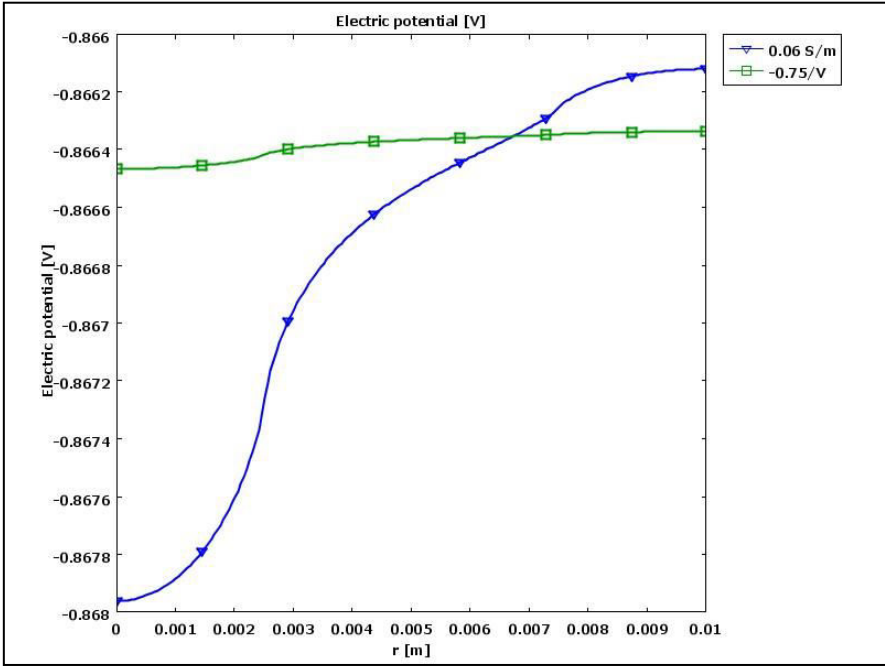
b)

Fig. IV. 9 : Distribution en linéaire et non linéaire dans le cas de géométrie G1

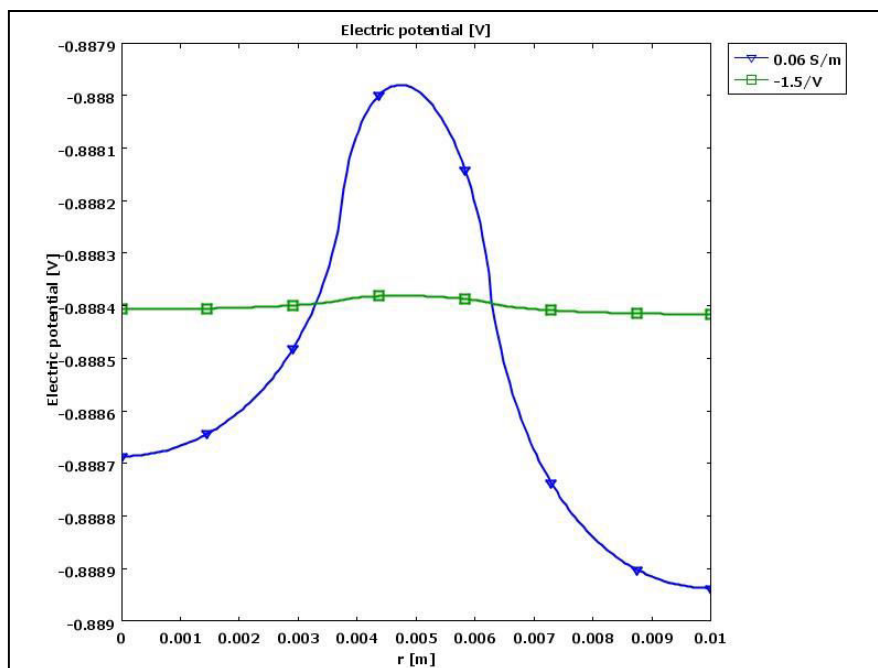
a) du potentiel électrique b) de la densité de courant



a)



b)



c)

Fig. IV. 10 : Distribution du potentiel électrique en linéaire et non linéaire dans les trois cas de géométrie : a) G1, b) G2 et c) G3

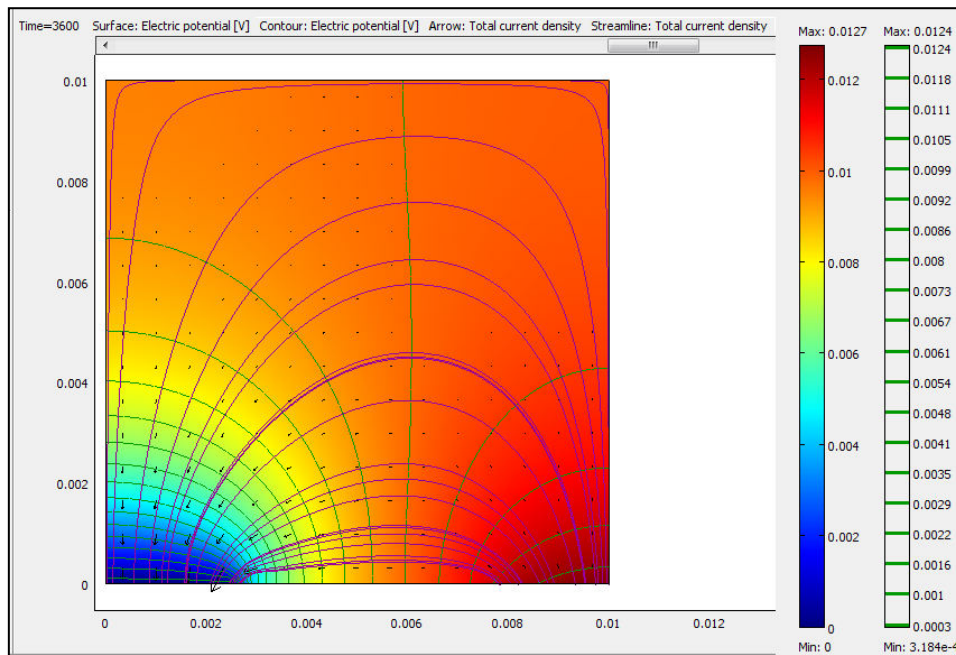
### IV. 3 Modélisation de l'anodisation d'Al-Mg

La géométrie G2 (Electrodes coplanaires séparées par un isolant de 5 mm) a été utilisée avec les conditions aux limites telles que présentées en Fig. IV. 1. La cathode mise à la terre, l'anode soumise à des valeurs de densités de courant tel que présenté dans le Tableau. IV. 1 et pour une concentration de l'acide sulfurique de 10 %.

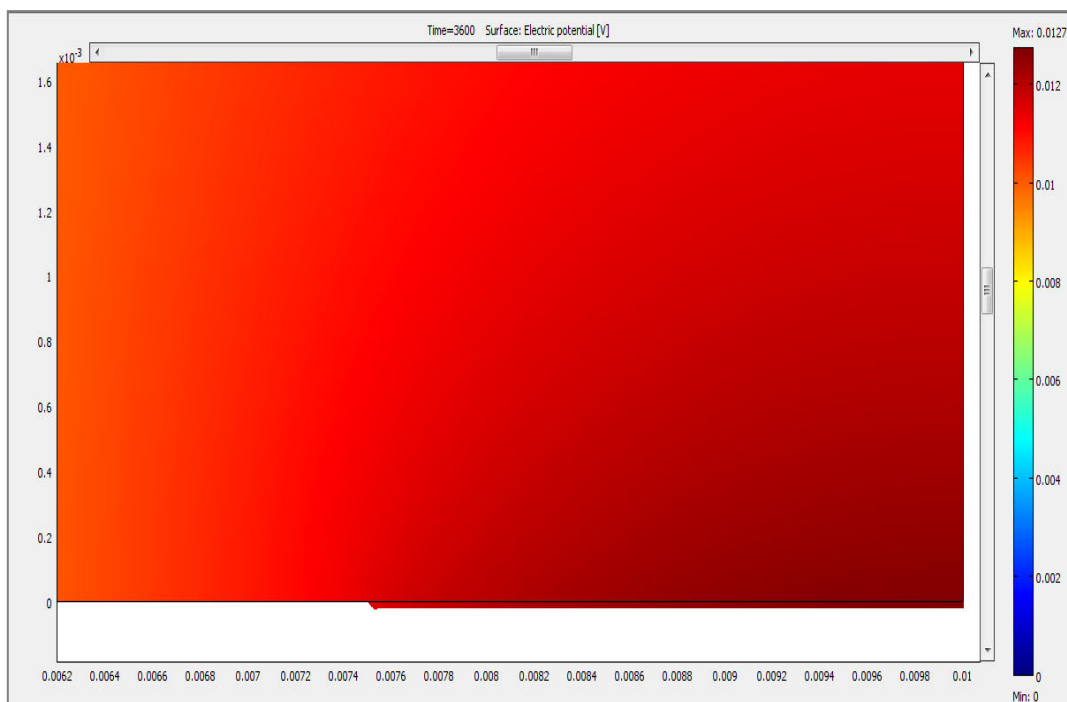
Tableau. IV. 1 : Paramètres utilisés en anodisation

|   |                  |
|---|------------------|
| Concentration en acide sulfurique (%)                         | 10               |
| Concentration en acide sulfurique ( $\text{mol}/\text{m}^3$ ) | $1,8 \cdot 10^3$ |
| Conductivité électrique, $\sigma$ (S/m)                       | 155              |
| densités de courant d'anodisation ( $\text{A}/\text{m}^2$ )   | 120, 150 et 170  |

La Fig. IV.11 présentes le profil de surface du potentiel électrique, avec les lignes de la densité de courant totale pour  $\sigma = 155$  S/m,  $J_a = 150$   $\text{A}/\text{m}^2$  et  $t = 3600$  s, ainsi que l'agrandissement de la partie anodique.



a)



b)

Fig. IV. 11 : a) Profil du potentiel de surface avec les lignes de la densité de courant  
 b) Agrandissement de la partie anodique à  $t = 3600$  s,  $\sigma = 155$  S/m et  $J_a = 150$  A/m<sup>2</sup>

### IV. 3. 1 Influence de la densité de courant d'anodisation

#### • Résultats de simulation

La simulation est lancée sous le logiciel COMSOL en faisant varier la densité de courants d'anodisation (120, 150 et 170 A/m<sup>2</sup>) pour une solution de concentration 10 % d'acide sulfurique. Les résultats obtenus sont fournis en termes de distributions de potentiel électrique et de densité de courant normale et cela pour les différentes valeurs de la densité de courant appliquée (Fig. IV. 12 et Fig. IV. 13 respectivement).

A la cathode, le potentiel est nul, une bonne corrélation entre le potentiel électrique et la densité de courant appliquée à l'anode. Au fur et à mesure que la densité de courant appliquée augmente, le potentiel électrique augmente (Fig. IV. 12).

Pour la densité de courant normale, on enregistre aussi une bonne corrélation avec la densité de courant appliquée (Fig. IV. 13)

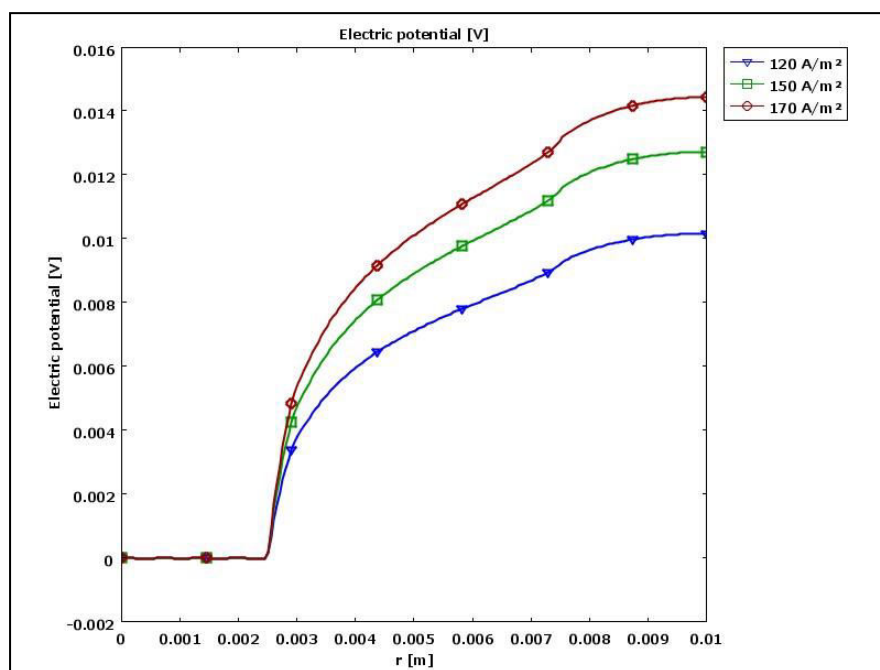


Fig. IV. 12 : Distribution du potentiel électrique pour différentes valeurs de densités de courants appliquées à  $t = 3600$  s et  $\sigma = 155$  S/m (10 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

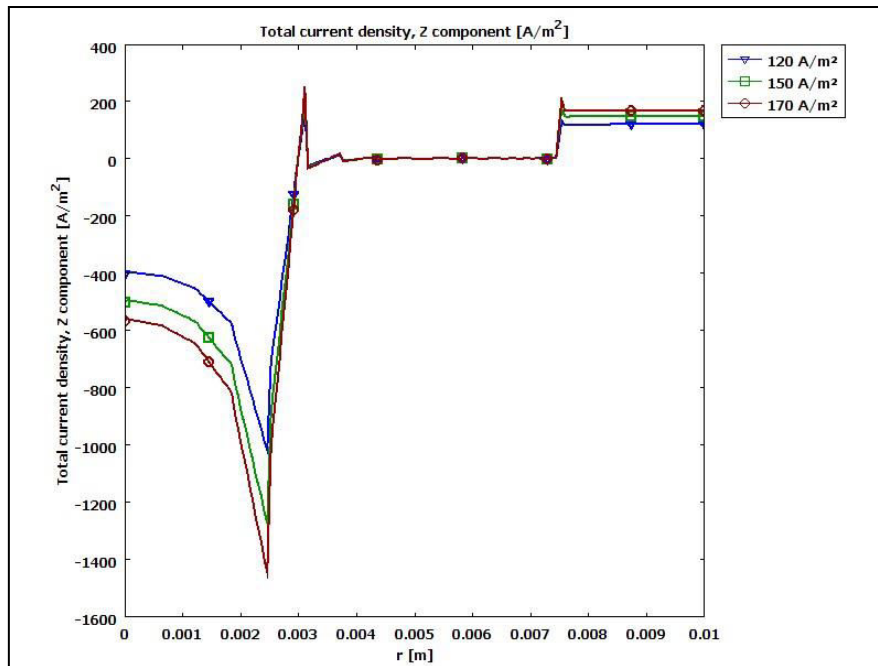


Fig. IV. 13 : Distribution de la densité de courant normale pour différentes densités de courants appliquées à  $t = 3600$  s et  $\sigma = 155$  S/m

L'évolution de l'épaisseur (profondeur de pénétration) en fonction du temps pour une concentration constante (10 %) et différentes densités de courants, est présentée sur la Fig. IV.14, avec une bonne corrélation entre la densité de courant et le temps de traitement.

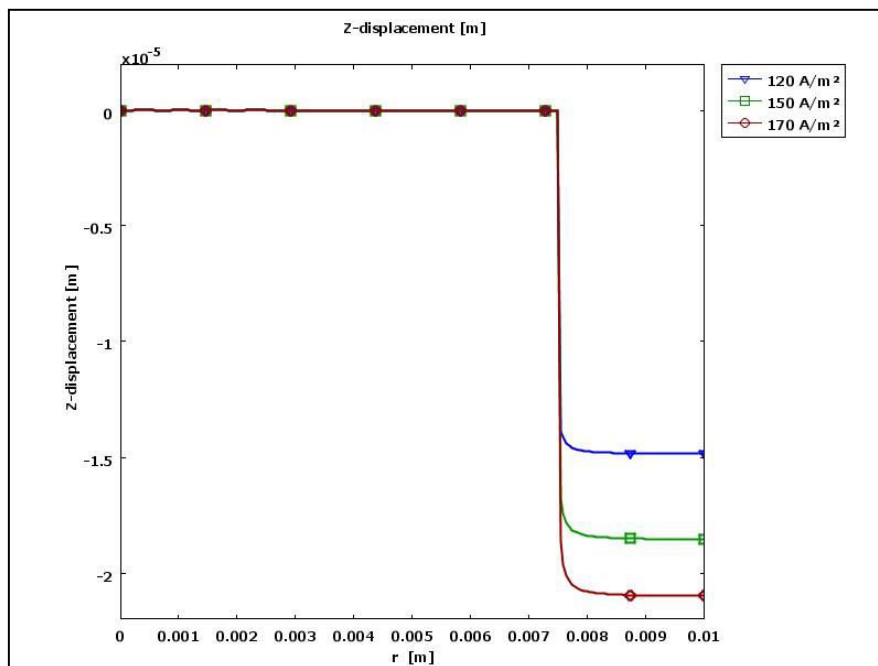
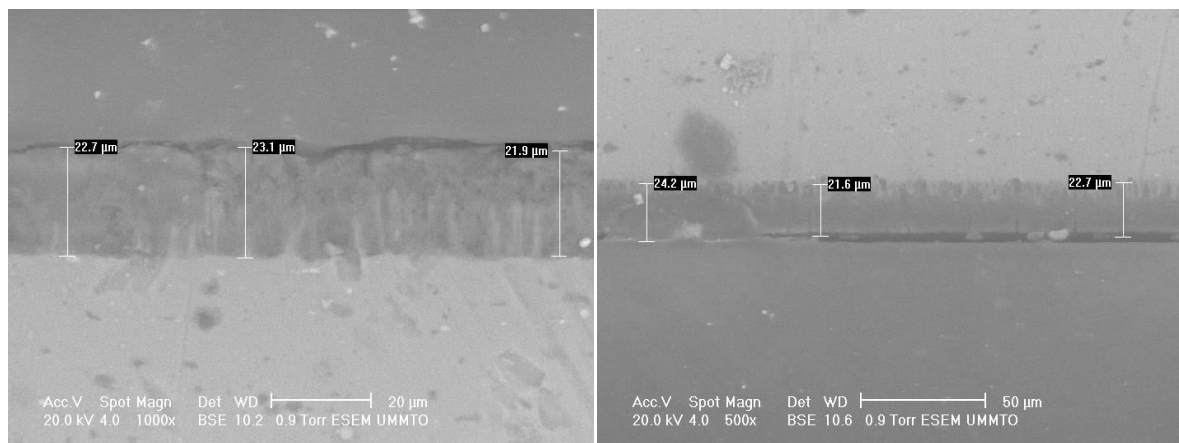


Fig. IV. 14 : Allure du profil de l'épaisseur de la couche anodisée pour différentes densités de courants appliquées à  $t = 3600$  s et  $\sigma = 155$  S/m

### IV. 3. 2 Détermination expérimentale de l'épaisseur

Afin de déterminer l'épaisseur anodisée, un examen au Microscope Electronique à Balayage (MEB), a été effectué après anodisation de l'alliage Al-Mg à  $J_a$  donnée, dans la solution d'acide sulfurique à 10% et après enrobage de l'échantillon dans une résine suivi d'un polissage mécanique sur papier abrasif. Les coupes transversales des échantillons anodisés et enrobés de résine ont été observées afin de déterminer l'épaisseur de la couche anodisée (Fig. IV. 15).



170 A/m<sup>2</sup> durant 40 min

170 A/m<sup>2</sup> durant 60 min

Fig. IV. 15 : Examen MEB des coupes transversales des échantillons d'Al-Mg anodisés dans 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

La Fig.IV. 16 représente l'évolution de l'épaisseur en fonction de la densité de courant d'anodisation pour une durée de 60 minutes. On voit que l'épaisseur augmente presque linéairement avec l'augmentation de la densité de courant appliquée.

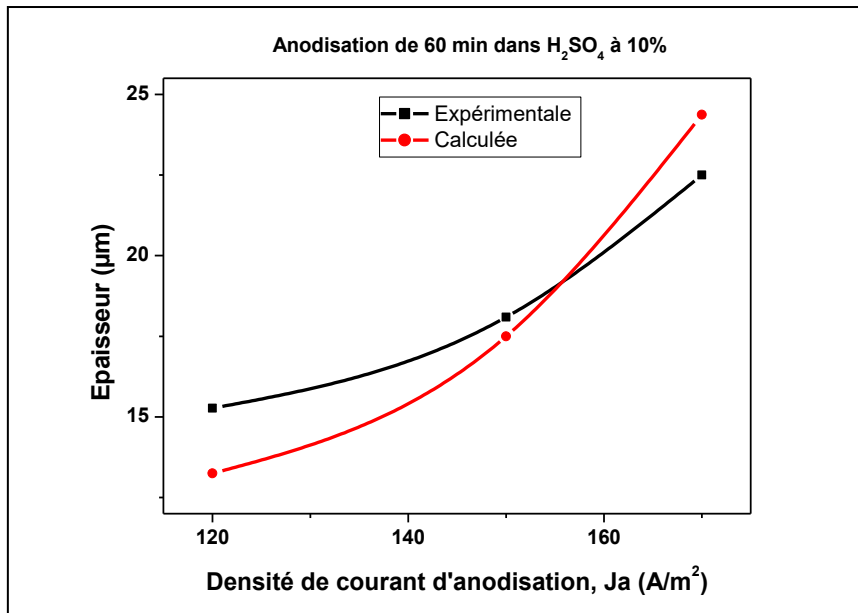


Fig. IV. 16 : Epaisseur de la couche anodisée expérimentale et calculée obtenue en fonction de la densité de courant d'anodisation appliquée dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 10% durant 60 min

L'évolution de l'épaisseur en fonction du temps pour différentes densités de courants est résumée sur la Fig. IV. 17. Les résultats expérimentaux et calculés y sont tracés afin de pouvoir les comparer. Il apparaît que l'épaisseur augmente avec la durée de traitement et ce pour les différentes densités de courant. Après 60 minutes, l'épaisseur tend à se stabiliser [67].

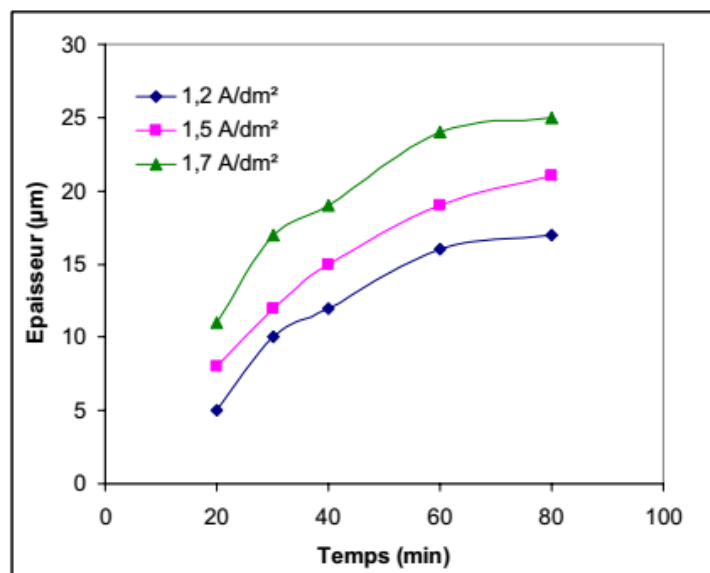


Fig. IV. 17 : Variation de l'épaisseur expérimentale en fonction du temps de traitement pour différentes valeurs de la densité de courant et pour une concentration de 10 %

### IV.3.3 Epaisseur expérimentale et simulée en fonction du temps pour différentes densités de courant d'anodisation

A partir de ces résultats, on peut tracer l'évolution de l'épaisseur de la couche anodisée calculée (Fig. IV. 14) et expérimentale (Fig. IV. 17), obtenue en fonction du temps, pour les trois densités de courant d'anodisation appliquées dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 10%.

D'après ces variations de l'épaisseur en fonction du temps (Fig. IV. 18), on remarque que pour les valeurs de  $J_a = 120$  et  $170$  A/m<sup>2</sup>, les valeurs expérimentales et calculées se confondent après un temps supérieur à 60 minutes. Par contre à  $J_a = 150$  A/m<sup>2</sup>, les valeurs deviennent similaires après un temps inférieur à 60 minutes, d'où la valeur optimale obtenue expérimentalement qui était de  $150$  A/m<sup>2</sup>.

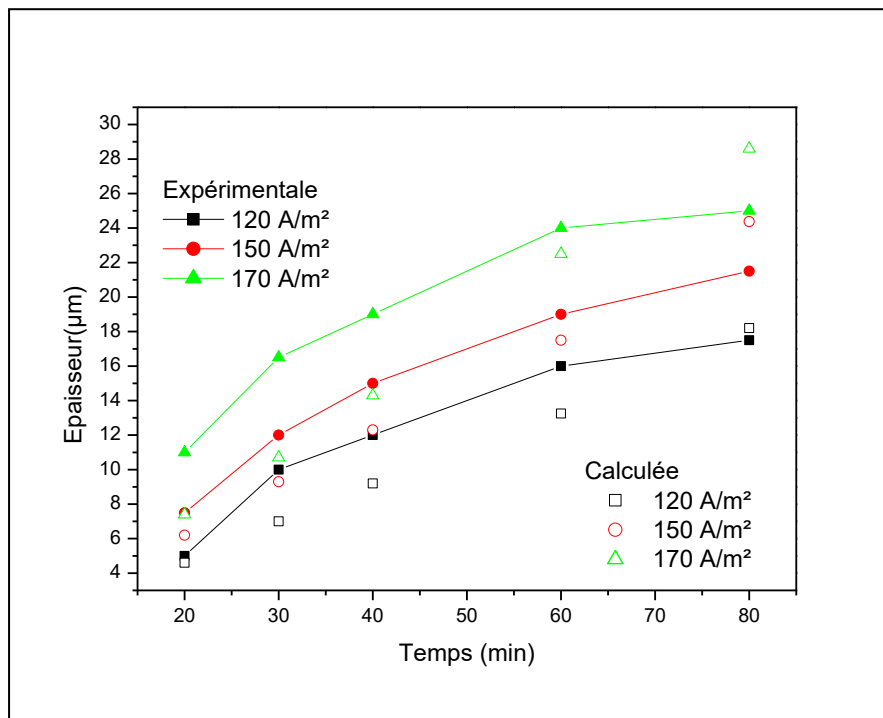


Fig. IV. 18 : Epaisseur de la couche anodisée expérimentale (trait plein+ les points) et calculée (les points) obtenue en fonction du temps pour les différentes densités de courant d'anodisation appliquée

**CONCLUSION**  
**et**  
**PERSPECTIVES**

### Conclusion

Notre travail concerne la modélisation de phénomènes non linéaires dans les milieux corrosifs lié à l'étude du couplage galvanique et du phénomène d'anodisation.

La première partie du travail de simulation a été réalisée en considérant les phénomènes physiques qui y règnent indépendants du temps. Ceci a conduit à exploiter uniquement le module de la partie statique : Conductive Media.

Dans la deuxième partie de la simulation, le module Moving Mesh a été utilisé afin de prendre en compte la déformation de la frontière au niveau de l'anode. Le couplage a été réalisé et un suivi de la déformation de la frontière est simulé par le couplage d'un modèle numérique avec un modèle analytique. Le couple galvanique que nous avons utilisé est composé d'un acier et un alliage Al-Mg coplanaires, dans un milieu à 3% en poids de NaCl, suite aux résultats expérimentaux obtenus relatifs au potentiel de corrosion, les constantes de Tafel, ont été déduites ce qui par conséquent permet d'entamer la simulation numérique du problème. Les résultats qualitatifs sont satisfaisants.

Dans le cas de Conductive Media, le potentiel électrique et la densité de courant diminuent avec l'augmentation de la distance de mesure  $z$ . La conductivité électrique augmente, le potentiel électrique et la densité de courant augmentent aussi. On a remarqué, qu'au niveau de l'anode il apparait que le potentiel électrique est constant, et pour la conductivité électrique de 6 S/m, il est constant sur toute la surface.

La combinaison des deux modèles (Conductive Media + Arbitrary Lagrangian Eulerian (ALE)), nous a permis de suivre la vitesse et l'épaisseur, soit de la formation d'un film électro-déposé, soit de la dissolution de l'anode. Les résultats obtenus montrent que le modèle couplé numérique-analytique associé à la déformation du maillage arrive à reproduire le phénomène de corrosion ou d'anodisation de la partie anodique, avec un déplacement de la frontière de l'anode vers le bas et qui sera occupé par l'électrolyte. Les différentes distributions de potentiel électrique et de la densité de courant ont été obtenues et fournies dans ce cas. Pour les différentes valeurs de la distance de mesure  $z$ , lorsque celle ci diminue, les distributions du potentiel électrique et de la densité de courant augmentent. Pour les différentes valeurs de la conductivité électrique, au fur et à mesure que cette dernière diminue, les distributions du potentiel électrique et de la densité de courant augmentent. Ainsi, pour la conductivité élevée de 6 S/m, le potentiel électrique est constant sur toute la surface. Le

déplacement de la frontière s'approfondit vers l'intérieur du matériau. Au fur et à mesure que la conductivité électrique augmente, une formation d'une piqûre pour le profil de profondeur de dissolution se réalise, dont la profondeur augmente avec le temps d'exposition à la solution (0,  $10^5$ ,  $2.10^5$  et  $3.10^5$  s). On a remarqué que la profondeur de pénétration augmente avec le temps de dissolution pour atteindre un maximum de (0,15  $\mu\text{m}$ ) après presque 3 jours.

L'étude de l'effet du rapport des surfaces cathode/anode est aussi considéré. Pour cela, une conductivité électrique constante ( $\sigma = 0,06$  S/m) a été considérée avec un temps de résolution égale à  $3 \cdot 10^5$  s. Les résultats obtenus montrent un déplacement de la cathode qui est très apparent et cela pour tous les cas de rapports de surfaces. On constate qu'au fur et à mesure que ce rapport augmente, le potentiel électrique et la densité de courant augmentent aussi, le déplacement de la frontière s'approfondit de plus en plus vers l'intérieur du matériau. La profondeur de la solution augmente avec le rapport de surface indique une corrosion sévère dans le cas d'une petite zone anodique avec la formation d'une piqûre jugée la plus profonde à l'interface de jonction des deux matériaux. L'évolution de la densité de courant en fonction du rapport de surfaces obtenue nous a permis de constater une allure linéaire, ce qui nous permet d'obtenir la valeur de la densité de courant galvanique. Le tracé du déplacement de la frontière en fonction du rapport des surfaces, nous a permis de déterminer la valeur de la constante  $K' = -0,2$  du couple galvanique mis en jeu.

Pour l'étude de l'effet de la géométrie, c'est à dire la position des électrodes, deux autres géométries ont été utilisées à savoir : une géométrie notée G2 et composée de deux électrodes coplanaires séparées par un isolant et une autre géométrie notée G3 composée de deux électrodes en parallèles. La variation de la distribution du potentiel électrique, pour les deux cas de géométries, est importante lorsque la conductivité électrique est faible, puis diminue pour se stabiliser à la conductivité de 6 S/m. Une valeur importante de la densité de courant a été enregistrée pour la géométrie G3. S'agissant du déplacement de la frontière au niveau de l'anode, on a enregistré des valeurs voisines pour les géométries G1 et G3. La comparaison des résultats obtenus avec les différentes géométries, fait apparaître une maximum pénétration pour la géométrie G3, ce qui indique une plus grande corrosion lorsque les électrodes sont en parallèle. De plus le profil de dissolution de l'anode dans la géométrie G3 est symétrique contrairement aux géométries G1 et G2 (les électrodes sont coplanaires).

Pour la modélisation du modèle non linéaire, le modèle d'électrodes (modèle géométrique) comporte les deux électrodes coplanaires séparées d'une distance  $d$ . Ainsi deux géométries (G2 et G3) sont alors utilisées. Dans un premier temps, les calculs ont été effectués sans changer la position des électrodes dans le cas de la géométrie (G1). Il s'agit d'introduire les conditions aux limites avec une conductivité électrique qui est en fonction du potentiel. Les valeurs de la conductivité électrique augmentent avec celles de la densité de courant de source, d'où son effet sur l'évolution du potentiel électrique qui est identique à celui de l'effet de la conductivité électrique dans le cas linéaire. La comparaison entre les deux géométries, pour le modèle non linéaire, nous a amené à constater une distribution plus importante en hypothèse de conductivité linéaire et ce quelque soit la géométrie adoptée (G1, G2 ou G3).

Pour la modélisation de l'anodisation de l'alliage Al-Mg, nous avons utilisé la géométrie (G2) pour une concentration en acide sulfurique constante de 10 %. Au fur et à mesure que la densité de courant appliquée augmente, les distributions de potentiel électrique et de la densité de courant augmentent. On a enregistré aussi, dans ce cas, une évolution linéaire de l'épaisseur anodisée en fonction du temps de traitement pour les différentes valeurs de la densité de courant appliquée. Les résultats de cette modélisation ont été ensuite comparés aux valeurs expérimentales. Afin de déterminer l'épaisseur anodisée expérimentale, un examen microscopique au MEB a été effectué. Cet examen a permis aussi de tracer l'évolution de l'épaisseur en fonction du temps de traitement pour différentes valeurs de la densité de courant appliquée. A partir de ces résultats, on peut tracer l'épaisseur expérimentale et celle calculée sous COMSOL Multiphysics en fonction du temps pour différentes densités de courant d'anodisation et un bon accord a été constaté.

### Perspectives

Comme perspectives qui peuvent être associées à ce travail, on pourra citer :

- 1- Considérer un modèle de conductivité électrique plus complexe.
- 2- Réaliser une modélisation numérique en 3D.
- 3- Réalisations expérimentales de la corrosion galvanique et de l'anodisation.
- 4- Modéliser l'anodisation avec d'autres facteurs d'influence tels, la concentration du bain d'anodisation et la tension d'anodisation.

# REFERENCES

- [1] M. E. Turner, "Finite Element Modeling of Galvanic Corrosion of Metals", Master of engineering in Mechanical Engineering, Hartford, CT, December 2012.
- [2] X. G. Zhang, "Galvanic Corrosion". Uhlig's Corrosion Handbook, Third edition, Edited by Wiston Revie, pp. 123-143, 2011, John Wiley & Sons, Inc.
- [3] J. W. Oldfield, "Electrochemical Theory of Galvanic Corrosion". In H. P. Hack (Ed). Galvanic Corrosion, ASTM STP 978, pp. 5-22. 1988. Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials.
- [4] J. F. Bosich, "Prévention de la corrosion", 2<sup>e</sup> édition mise à jour, Technique et Documentation. Entreprise moderne d'édition.
- [5] Zhi-Qiang Feng, "Mécanique non linéaire", UFR Science et Technologies Université d'Evry Val d'Essonne, M2 – MN91.
- [6] NPL, Bimetallic Corrosion. 2000: Teddington. p16.
- [7] ASM, ed. Corrosion: Materials. ASM hand book, ed. A. International. Vol. 13B. 2005, ASM International.
- [8] F. Daosi, G. Beranger, B. baroux, "corrosion localisée", Préface de P. Lacombe, les éditions de physique 1994, p 388.
- [9] D. Massinon, D. Thierry, NACE Corrosion Conference, NACE, Houston, T, 1991.
- [10] F. Mansfeld, J. V. Kenkel, "Galvanic corrosion of Al alloys III. Effect of area ratio", Corrosion Science, 15, pp. 239-250, 1975.
- [11] E. Bardal, R. Johnsen, P. O. Gartland, "Prediction of Galvanic Corrosion Rates and Distribution by Means of Calculation and Experimental Models", Corrosion Science, 40 (12), pp. 628-633, 1984.
- [12] S. Joma, "Couplage galvanique Cu-Al en milieu confiné", Thèse de Doctorat en Génie de procédés et technologies avancées, Université Pierre et Marie Curie, 04 Mars 2013.
- [13] M. G. Fontana, Corrosion Engineering. 3<sup>rd</sup> Edition. International Student Edition, McGraw-Hill Book Company, 1986.
- [14] D. Praytno, M. Irsyad, "Effect of ratio of surface area on the corrosion rate", SINERGI Vol. 22, No.1, pp. 7-12, February 2018.
- [15] Z. Wang, Y. Wang, C. Wang, "Area Ratio of Cathode/Anode Effect on the Galvanic Corrosion of High Potential Difference Coupling in Seawater", IOP Conf. Series : Materials Sciences and Engineering, 2018. [doi:10.1088/1757-899X/322/2/022046](https://doi.org/10.1088/1757-899X/322/2/022046).
- [16] C. M. Abreu, M. J. Cristóbal, M. F Montemor, "Galvanic coupling between carbon steel and austenitic stainless steel in alkaline medi", Electrochim Acta, vol. 47, n° 13-14 (2002), pp. 2271-2279. [doi:10.1016/S0013-4686\(02\)00086-5](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00086-5).

- [17] M. Roche, "l'essentiel sur la protection cathodique", CEFRACOR, 11 Mars 2015.
- [18] J. P. Baïlon, J. M. Dorlot, Matériaux, Editeur(s) : Presses internationales, polytechniques 3<sup>ème</sup> édition, 28/10/2000.
- [19] A. Bendjebbour, "Corrosion localisée des aciers API5L-X52 de la ligne ASM/MP sollicité en sol algérien", Mémoire de Magister, science des matériaux, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, Faculté de technologie, Département de Génie mécanique, 2010/2011.
- [20] M. Colombie, Coll. Matériaux métalliques. DUNOD Paris 2000.
- [21] D. Landolt, "Corrosion et chimie de surfaces des métaux". Ed Press. Polytechniques et universitaires, 1997.
- [22] E. Din-stirbu, "Comportement à la corrosion des alliages d'aluminium utilisés dans l'industrie automobiles pour la fabrication de radiateur de chauffage", Thèse de Doctorat, Université de Pitesti Roumanie, 2005.
- [23] C. Vargel, "Corrosion de l'aluminium", Edition Dunod, Paris, 1999.
- [24] M. Pourbaix, "Diagramme potentiel- pH de l'aluminium". In : Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C. Paris France : GAUTHIER VILLARS & Cie, 1963, pp. 169- 172.
- [25] E. Deltombe, M. Pourbaix. "Comportement électrochimique de l'aluminium, diagramme d'équilibre tension pH du système Al-H 20 à 25 °C", Cebelcor, rapport technique n° 42, décembre 1956.
- [26] D. Schuster, " Principes de la corrosion et de la protection des matériaux aéronautiques". Formations continue, Stage GME 2003.
- [27] D. Talbot, J. Talbot. "Corrosion science and Technology", CRC. Press LLC, 1998.
- [28] M.C. Reboul, P. Meyer, "Intergranular and exfoliation corrosion study of Al-Li-Cu-Mg-Zr, Alloys", Journal de Physique, Colloque C3 VOL.48, n°9, pp.881-888, 1987.
- [29] S. Payan, "Comportement à la corrosion galvanique de matériaux composites à matrice d'alliage d'aluminium renforcée par des fibres de carbone haut-module ", Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I, 2001.
- [30] J. C. Catonne, J. M. Cuntz, J. Coquelle, "Les traitements d'anodisation des alliages d'aluminium", Bulletin du cercle d'études des métaux. Surmat 02, Tome 17, N° 6, Novembre 2002.
- [31] M. Wrzecian. Recueil de formules de Galvanoplastie, p. 22, Edition librairie de traitement de surface, 1992.
- [32] M. Haddaoui, "Etude de l'oxydation anodique dure d'un alliage d'aluminium AG3 en milieu sulfurique et sulfurique- acétique", Thèse de Magister, EMP, 2000.
- [33] M. Roche, "l'essentiel sur la protection cathodique", CEFRACOR, 11 Mars 2015.

- [34] N. Gantiva, "Design of cathodic protection using boundary element method (BEM) for components of the pilot ocean energy system", Master of science, Florida Atlantic University, 2010.
- [35] P. Bucaille, "Etude expérimentale et modélisation B.E.M. des phénomènes de couplage galvanique dans les cas d'une évolution des distributions du potentiel et du courant avec le temps et avec la fréquence", Livre publié en 1997.
- [36] 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, Université de Bourgogne, 2012.
- [37] S. Payan, "Comportement à la corrosion galvanique de matériaux composites à matrice d'alliage d'aluminium renforcée par des fibres de carbone haut-module ", Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I, 2001.
- [38] N. Bouchonneau, "Etude du comportement des systèmes d'isolation thermique pour les grandes profondeurs d'eau", Thèse de Doctorat, Université de Franche-Comté, Mars 2007.
- [39] S. Savarese, "Modélisation avec COMSOL Multiphysics 3.4", France 2008.
- [40] M. Bruchon, "Evaluation du logiciel COMSOL électropolissage d'échantillons". Structuration de la recherche européenne » (CARE, numéro de contrat RII3-CT-2003-. 506395.
- [41] W. Habra, "Développement de Modèle Thermique Compacts en vue de la Modélisation Electrothermique des Composants de puissance", Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier- Toulouse, (LAAS-CNRS), Juin 2007.
- [42] Model Navigator COMSOL Multiphysics, version 3.5a.
- [43] T. Messaoudi, "Modélisation Multiphysique", Institut Vernier, Mai 2009.
- [44] [www.Comsol.fr/](http://www.Comsol.fr/) Corrosion Module.
- [45] K.B. Deshpande, "Validated numerical modelling of galvanic corrosion for couples: Magnesium alloy (AE44)–mild steel and AE44–aluminium alloy (AA6063) in brine solution", Corros. Sci. vol. 52, 2010, pp. 3514-3522.
- [46] J.X. Jia, A. Atrens, G. Song, T.H. Muster, "Simulation of galvanic corrosion of magnesium coupled to a steel fastener in Na Cl solution", Materials and Corrosion, vol. 56, n°.7, pp. 468–474, 2005.
- [47] J. F Yan, S. N. Pakalapati, T. V. Nguyen, R. E. White, "Mathematical Modeling of Cathodic Protection Using the Boundary Element Method with a Nonlinear Polarization Curve". J. Electrochem. Soc, 139 (7), 1932-1936. 1992.

- [48] H. P. Hack, J. R. Scully, "Galvanic Corrosion Prediction Using Longand Short-Term Polarization Curves". *Corrosion*, 42 (2), 79-90. 1986.
- [49] L. Lacroix, "Mécanismes de corrosion localisée de l'alliage d'aluminium 2024, Apport de la Microscopie à Force atomique (AFM) couplée au Mode Kelvin (KFM) et des alliages modèles", Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, 2008.
- [50] J. B. Jorcin, "Spectroscopie d'impédance électrochimique locale : caractérisation de la délamination des peintures de la corrosion des alliages Al-Cu ", Thèse de Doctorat, l'Institut national Polytechnique de Toulouse, 14 Mars 2007.
- [51] J. T. Waber, M. Rosenbluth, "Mathematical Studies of Galvanic Corrosion", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 102, no. 6, p. 344, 1955.
- [52] J. T. Waber, B. Fagan, "Mathematical Studies on Galvanic Corrosion IV, Influence of Electrolyte Thickness on the Potential and Current Distributions over Coplanar Electrodes Using Polarization Parameters", *J. Electrochem. Soc*, vol. 103, no.1, p. 64- 72, 1956.
- [53] J. T. Waber, "Mathematical studies of galvanic corrosion. VI. Limiting case of very thin films", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 103, 1956.
- [54] C. Wagner, "Theoretical Analysis of the Current Density Distribution in Electrolytic Cells", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 98, no. 3, p. 116-128, 1951.
- [55] H. Mohellebi, M. Féliachi, K. Srairi, "Coupled 2D-Analytical and Finite Elements Analysis for the Eddy Current Computation", Third International Workshop on Electric and Magnetic Field-Liège, pp. 339-341, Belgium, 6-9 Mai 1996.
- [56] P. Doig, P. E. Flewitt, "A Finite Difference Numerical Analysis of Galvanic Corrosion for Semi-Infinite Linear Coplanar Electrodes", *Journal of the Electrochemical Society*, 126 (12), 2057-2063, 1979.
- [57] S. Aoki, K. Kishimoto, "Prediction of galvanic corrosion rates by the boundary element method ", *Mathematical and Computer Modelling*, Vol. 15, N°. 3-5, pp. 11-22, April 1991.
- [58] X. Jia, G. Song, A. Atrens, D. St John, J. Baynham, G. Chandler, "Evaluation of the BEASY program using linear and piecewise linear approaches for the boundary conditions", *Materials and Corrosion*, 55, N°. 11, Evaluation of the BEASY program, pp.845-852, 2004.
- [59] D. Mizuno, Y. Shi, R. G. Kelly, "Modeling of Galvanic Interactions between AA5083 and Steel Atmospheric Condition", Excerpt from the proceeding of the 2011 COMSOL Conference in Boston.
- [60] A.T Olanipekun, A.E Faola, K. E. Oluwabunmi, T. L Oladosu, "Galvanic Corrosion of a Mild Steel Bolt In A Magnesium Alloy (AZ91D) Plate Simulation Using COMSOL

Multiphysics", International Journal of Scientific & Engineering Research, Volume 5, Issue 6, ISSN 2229-5518, pp. 1329- 1332, June 2014.

[61] J. T. Waber, "Mathematical Studies on Galvanic Corrosion: I. Coplanar Electrodes with Negligible Polarization", J. Electrochem. Soc. Volume 101, Issue 6, pp. 271-276, 1954.

[62] W. Sun, "Optimal control of impressed cathodic protection system in ship building", Appl. Math. Modelling, vol. 20, pp. 823-828, November 1996.

[63] D. Schaefer, J. Doose, A. Rennings, D. Erni, "Numerical Analysis of Propeller-induced Low-frequency Modulations in Underwater Electric Potential Signatures of Naval Vessels in The Context of Corrosion Protection Systems" , COMSOL Conference in Stuttgart, 2011.

[64] M. Verbrugge, "Galvanic corrosion over a semi-infinte, planar surface", Corrs. Sci. 48 pp. 3489-3512, 2006.

[65] D. Boukhlef, D. Boughrara, H. Mohellebi, "Modélisation par Eléments Finis de la Déformation de la Frontière dans les Milieux Corrosifs", 3<sup>ème</sup> Colloque sur l'Inductique, UMMTO, 24-25 Avril 2013.

[66] D. Boukhlef, D. Boughrara, H. Mohellebi, "Modeling by Finite Elements Method of Nonlinear Conductivity in Corrosive Mediums", International Conference on Mechanics, Materials, Mechanical and Chemical Engineering (M3CE'15), Barcelona, Spain, 7-9 avril 2015. <http://www.inase.org/library/2015/books/MMMCE-22.pdf>.

[67] D. Boukhlef, "Oxydation anodique de l'aluminium en présence d'un acide organique comme additif élaboration et caractérisation", Mémoire de Magister, Mécanique des Matériaux, EMP, soutenue le 23/01/2008.

## Résumé :

Le présent travail, porte sur le développement de modèles éléments finis en exploitant des outils de simulation numérique pour la résolution d'une équation de Laplace qui traduit le comportement du potentiel électrique scalaire dans une solution électrolytique. Le développement de ces modèles nécessite la prise en compte du phénomène physique de dégradation de l'état de surface de matériaux conducteur par l'intermédiaire du phénomène de corrosion. La prise en compte de cet aspect dans la simulation numérique amène à associer l'équation de la déformation mécanique afin de représenter la déformation de la frontière à l'interface entre le liquide et le solide (matériau conducteur). L'autre phénomène rencontré dans les interfaces solide-liquide est la formation de couche d'oxyde sur l'interface (phénomène d'anodisation) qui a aussi été pris en considération. Dans la simulation du phénomène de dégradation de l'état de surface du matériau conducteur les milieux correspondants à l'anode et à la cathode sont traités sous formes de conditions aux limites à travers la recherche d'une solution analytique à une dimension. Les modèles développés pour le traitement des phénomènes de corrosion et de dépôt de matière associent à la fois un couplage de phénomènes physiques : équation de conduction et de déformation mécanique ainsi qu'une association de méthodes à savoir : une méthode numérique basée sur l'utilisation des éléments finis et une méthode analytique de résolution d'équation différentielle. L'outil de simulation numérique COMSOL Multiphysics a été exploité pour la mise en œuvre informatique des modèles de couplage en hypothèse bidimensionnelle. Dans la première étape ; les propriétés physiques ont été considérées constantes telle que la conductivité électrique. L'étude en hypothèse non linéaire a consisté en l'introduction d'une conductivité électrique fonction du potentiel scalaire. Les résultats sont fournis principalement en termes de distribution de potentiel électrique, de l'évaluation de la profondeur de la déformation ainsi que de la densité de courant. L'effet de la variation de plusieurs paramètres sur la distribution de potentiel électrique et la densité de courant a été mis en évidence tels que la valeur de la conductivité électrique, les dimensions des électrodes, la disposition des électrodes et la distance inter-électrodes.

**Mots clés :** Alliage, Méthode des éléments finis, Couplage analytique-numérique, Corrosion, Modèle non linéaire, Simulation numérique, anodisation.

---

## Abstracts :

The present work deals with the development of finite element models by exploiting numerical simulation tools for the resolution of Laplace equation that expresses the behavior of the scalar electric potential in an electrolytic solution. The development of these models requires taking into account the physical phenomenon of degradation of the conductive material surface state through the corrosion phenomenon. Taking this aspect into account in numerical simulation involves associating the equation of mechanical deformation in order to represent the deformation of the boundary at the interface between the liquid and the solid (conductive material). The other phenomenon encountered in the solid-liquid interfaces is the formation of an oxide layer on the interface (anodization phenomenon) which has also been taken into consideration. In the simulation of the phenomenon of degradation of the surface state of the conductive material, the media corresponding to the anode and the cathode are presented in the form of boundary conditions through the search for a one-dimensional analytical solution. The models developed for the treatment of corrosion and deposition phenomena combine both a coupling of physical phenomena: conduction equation and mechanical deformation as well as an association of methods namely: a numerical method based on the use of finite elements and an analytical method of differential equation solving. The COMSOL Multiphysics numerical simulation tool has been exploited for the computer implementation of two-dimensional hypothesis coupling models. In the first step, physical properties were considered constant such as electrical conductivity. The nonlinear hypothesis study consisted in the introduction of the electric conductivity as a function of the scalar potential. The results are provided mainly in terms of electrical potential distribution, evaluation of deformation depth as well as current density. The effect of the variation of several parameters on the electrical potential distribution and the current density has been demonstrated such as the value of the electrical conductivity, the dimensions of the electrodes, the arrangement of the electrodes and the inter-electrode distance.

**Keywords :** Alloy, Finite Element Method, Analytical-numerical coupling; Corrosion, Non-Linear model, Numerical simulation, anodization.