

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI, TIZI-OUZOU



FACULTE DES : SCIENCES
DEPARTEMENT DE: CHIMIE

THESE DE DOCTORAT

SPECIALITE : CHIMIE
OPTION : ÉLECTROCHIMIE

Présentée par

M^{me} Dalila BOUGHRARA épouse MOHELLEBI

*Utilisation d'une cellule d'électrochimie en couche mince pour
l'étude des processus de corrosion galvanique*

Devant le jury d'examen composé de :

<i>M^{me} Nassima BENBRAHIM</i>	<i>Professeur</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Présidente</i>
<i>M^r Abdelaziz KADRI</i>	<i>Professeur</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>M^{me} Eliane SUTTER</i>	<i>Professeur</i>	<i>CNRS U. Paris VI</i>	<i>Examinatrice</i>
<i>M^r Bernard TRIBOLLET</i>	<i>Directeur de Recherche</i>	<i>CNRS U. Paris VI</i>	<i>Examineur</i>
<i>M^r Abdallah KHELIFA</i>	<i>Maître de Conférences</i>	<i>U. Blida</i>	<i>Examineur</i>

Soutenue le : 03 / 12 / 2008

*A mon père et à ma mère et toute ma famille
à mon époux Hassane et ma belle famille*

*à la mémoire de mon frère Arezki
décédé à la fleur de l'âge,
et à ma belle mère*

Remerciements

Les travaux de recherche présentés dans cette thèse ont été réalisés en grande partie au sein du Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques, (LISE, UPR15 du CNRS, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI) dans le cadre d'une bourse BAF de 18 mois.

*Cette thèse a été co-encadrée par Messieurs **Abdelaziz KADRI** (Professeur au Laboratoire Electrochimie et Corrosion de l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou) et **Bernard TRIBOLLET** (Directeurs de Recherche CNRS- LISE). Les discussions avec eux ont toujours été fructueuses et agréables dans un esprit de confiance et d'amitié. Ils ont su orienter mes recherches aux bons moments en me faisant profiter de leur expérience. Malgré leur occupations, ils ont toujours été disponibles pour d'intenses et rationnelles discussions. Pour tout cela, leur confiance et leur soutien, je les remercie vivement.*

*Je remercie Monsieur **Christian Fiaud** et Madame le Professeur **Eliane SUTTER** (Ex Directeur et Directrice du laboratoire d'Etudes de la corrosion de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris ENSCP-UPMC-Paris VI) et Monsieur **Claude DELOUIS** (Directeur de l'UPR 15) de m'y avoir accueillie dans leur laboratoire et pour les moyens mis à ma disposition durant mon séjour. Que Madame SUTTER soit assurée de ma profonde gratitude pour la bienveillance avec laquelle elle m'a accueilli et mis en contact avec Monsieur TRIBOLLET. Ils m'ont chaleureusement accueilli dans leur équipe. Je leur dois l'assimilation des nouvelles techniques utilisées dans ce travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de mes meilleurs remerciements et de ma très vive reconnaissance.*

Cette thèse ne pouvait se réaliser en France sans le support financier accordé dans le cadre d'une bourse de coopération algéro-française (BAF) et des stages de courte durée attribués par l'Université de Tizi-Ouzou. Je tiens à exprimer mes remerciements à tous les Membres et Responsables des instances concernées.

*Je remercie également Monsieur **Vincent VIVIER**, HDR au CNRS, pour son aide en électrochimie locale et en calcul numérique avec COMSOL, et Monsieur **Elias REMITA**, ex-thésard pour son aide, toujours effectuée dans la bonne humeur. Je les remercie pour leur disponibilité et l'intérêt permanent qu'ils ont portés à l'avancement de mes travaux.*

Le Jury retenu pour juger ce travail de thèse est composé de Membres, tous de renommée internationale ; ce qui me fait honneur et me donne fierté. Malgré leurs hautes responsabilités scientifiques et pédagogiques et autres missions importantes dans leurs programmes d'activités, sans oublier la question d'éloignement pour la plupart d'entre eux, ils ont pu faire preuve de disponibilité pour examiner ce travail. A tous les Membres du Jury, je leur présente ici mes vifs et sincères remerciements.

Je tiens à remercier sincèrement toutes les personnes qui m'ont apporté leur aide technique :

*Madame **Françoise PILLIER** pour les images MEB et les analyses EDS,
Monsieur **Alain PAILLERET** en microscopie à force atomique FAM,
Monsieur **Jean-Pierre Toqué** et **Daniel Rose** (Informaticien à l'UPR 15) pour leur disponibilité dans le domaine de l'informatique,*

*Monsieurs **Jean-Louis Pernière** et **Axel DESNOYERS DE MARBAIX** (Ex-Technicien et Technicien à l'UPR 15) pour la réalisation des pièces mécaniques de qualité, toujours effectuées dans la bonne ambiance,*

*Mesdames **Isabelle Choquet** et **Martine Paul** et Mademoiselle **Véronique Martin** (Secrétariat de l'UPR 15) pour les tâches administratives et bureautique.*

J'exprime mes remerciements à l'ensemble des Personnels du Laboratoire UPR 15, connus durant mon séjour scientifique, pour l'esprit d'entraide, le climat de bonne ambiance qui a toujours régné favorisant l'intégration et le bon déroulement du travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de mes remerciements sincères.

Je remercie exceptionnellement mes chers parents pour m'avoir formée et soutenue tout au long de mes études. Je les remercie pour avoir été toujours à mes côtés et pour leur amour incessant ainsi que toute ma famille qui a suivi avec intérêt le déroulement de ma thèse.

*Cette thèse ne pouvait être menée à son terme sans, d'abord les encouragements maintes fois exprimés et le soutien inconditionnel et permanent de mon époux **Hassane**, je le remercie d'abord pour son aide précieuse, mais aussi pour sa sincérité, sa fidélité et sa confiance qui m'a permis de m'éloigner pendant 18 mois de stage. Merci pour ces 3 ans de bonheur, de patience, d'écoute et d'aide si précieuse durant ces années.*

Pour finir, j'aimerais remercier tous mes camarades de laboratoire pour leur amitié et leur soutien. Plus particulièrement mes camarades de bureau, Sandrine, Pricilia, Saadia, Nizar, Ibrahim, Kamel,... leurs petites attentions tout au long de mon séjour m'ont particulièrement touché et je garderai un bon souvenir de nos discussions amicales entretenues autour d'une table à la cafétéria. L'ambiance chaleureuse entretenue à l'UPR 15 m'a permis de travailler dans la bonne humeur. Je n'omettrai pas d'oublier ceux du laboratoire de Tizi-Ouzou, Baya, Lamia, Hanane, Chavha, Nacera, Hamid, Ali....

A toutes celles et à tous ceux qui, de près ou de loin, m'ont apporté leur aide et soutien, éventuellement non cités ici, je leur dis : merci.

Sommaire

INTRODUCTION	1
---------------------------	----------

CHAPITRE I

SYNTHÈSES BIBLIOGRAPHIQUES

I.1 Problématique	6
I.2 Les alliages Fe-Ni	7
I.2.1 Caractéristiques mécaniques et utilisations	7
I.2.2 Propriétés électrochimiques	9
I.3 Diagramme d'équilibre tension –pH de Pourbaix	9
I.3.1 Diagramme E-pH du fer	9
I.3.1.1 Oxydes ferriques	10
I.3.1.2 Oxydes ferreux/ferriques	10
I.3.2 Mécanismes de corrosion des matériaux ferreux	11
I.3.2.1 La corrosion oxygène	11
I.3.2.2 La corrosion acide	12
I.3.2.3 La formation de la rouille	12
I.3.3 Diagramme E-pH du nickel	13
I.4 Corrosion en couche mince	14
I.4.1 Modes de corrosion en couche mince	14
I.4.1.1 Corrosion atmosphérique	14
I.4.1.2 Corrosion des conduites flexibles	16
I.4.1.3 Corrosion caverneuse	16
I.4.1.4 Corrosion par piqûres	19
I.4.1.5 Corrosion sous un revêtement	21
I.4.2 Méthodes électrochimiques en couche mince	22
I.4.2.1 L'intérêt du montage électrochimique en couche mince	22
I.4.2.2 Les montages en corrosion atmosphérique	23
I.4.2.3 Les montages en couche mince	29
I.4.3 Spécificités du milieu confiné	33
I.4.3.1 Influence du confinement sur le transport de matière	34

I.4.3.2	Influence du confinement sur le pH local	36
I.4.3.3	Influence du confinement sur la distribution de potentiel local . .	37
I.4.3.4	Influence du confinement sur la précipitation des produits de corrosion	39
I.5	Etude du couplage galvanique	39
I.5.1	Théorie électrochimique de la corrosion galvanique	39
I.5.2	Travaux effectués en couplage galvanique	42
I.5.2.1	Introduction et contexte	43
I.5.2.2	Techniques de mesure expérimentales	44
I.5.2.2.1	Technique de mesures macroscopiques conventionnelles	44
I.5.2.2.1.a	Technique de la perte de matière	44
I.5.2.2.1.b	Technique de l'ampèremètre à résistance nulle .	45
I.5.2.2.1.c	Technique du tracé de courbe de polarisation (courbe I-E)	48
I.5.2.2.1.d	Technique de la mesure d'impédance	49
I.5.2.2.2	Technique de mesures locales	50
I.5.2.2.3	Techniques d'observation microscopiques	54
I.5.2.2.3.a	Observation optique	54
I.5.2.2.3.b	Microscopie électronique	55
I.5.2.2.4	Technique d'analyse chimique de surface	56
I.5.2.2.5	Méthodes numériques	56
I.5.3	Paramètres influençant le couplage galvanique	60
I.5.3.1	Surface des électrodes	60
I.5.3.2	Couplage galvanique en milieu confiné	62
I.5.3.3	Effet des produits de corrosion et distribution de pH	65
I.6	Conclusion	66

CHAPITRE II

TECHNIQUES, DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX ET MODES OPÉRATOIRES

II.1	Composition chimique des échantillons	70
II.1.1	Echantillon de fer pur	70
II.1.2	Echantillon de nickel pur.	70
II.1.3	Echantillon de Fer-36%Nickel	71
II.2	Préparation des électrodes	71
II.2.1	Electrodes de travail pour la couche mince	71
II.2.2	Electrodes de travail pour l'étude du couplage galvanique	72
II.2.3	Contre-électrode	74
II.2.4	Electrode de référence	74
II.2.5	La microélectrode Ag/AgCl pour l'électrochimie locale	74

II.2.6	Bi-électrode pour l'électrochimie locale	74
II.3	Appareillage	75
II.3.1	Montage électrochimique « classique »	75
II.3.2	Montage électrochimique en couche mince	76
II.3.3	Description du nouveau montage à couche mince avec réglage des angles	79
II.3.4	Méthode des courbes d'approche.	82
II.3.5	Les appareils de mesures	84
II.4	Les techniques expérimentales complémentaires	85
II.4.1	Chronopotentiométrie E-t (suivi du potentiel libre $E_{i=0}$)	86
II.4.2	Chronoampérométrie I-t	86
II.4.3	Voltampérométrie : tracé des courbes I-E (courbes de Tafel)	86
II.4.4	La spectroscopie d'impédance électrochimique	88
II.4.5	Mesures électrochimiques locales	89
II.5	Technique d'analyse, d'observation et de caractérisation physique	91
II.5.1	L'observation optique	91
II.5.2	Le microscope électronique à balayage M.E.B.	91
II.5.3	Analyse X par spectrométrie de rayons X à sélection en énergie (EDS)	93
II.5.4	Microscope à force atomique A.F.M.	94
II.6	Les solutions	98

CHAPITRE III

EFFET DE L'ÉPAISSEUR DE LA COUCHE MINCE D'ÉLECTROLYTE SUR LE PHÉNOMÈNE DE CORROSION DE L'INVAR DANS DES SOLUTIONS DE SULFATE

III.1	Comportement électrochimique du fer, du nickel et du fer36%nickel en plein bain	100
III.1.1	Potentiel à circuit ouvert	100
III.1.2	Courbes de Tafel $I = f(E)$ des matériaux en plein bain	102
III.1.2.1	Correction de la chute ohmique	103
III.1.2.2	Comportement cathodique	105
III.1.2.3	Comportement anodique	105
III.2	Courbes de Tafel $I = f(E)$ du Fe36Ni en couche mince	107
III.2.1	Comportement cathodique	107
III.2.2	Comportement anodique	109
III.3	Mesures de spectroscopie d'impédances électrochimiques	110
III.3.1	Mesures d'impédance en plein bain	111

III.3.1.1	Interprétation	112
III.3.1.2	Analyse quantitative	113
III.3.2	Mesures d'impédance sous couche mince d'électrolyte	116
III.4	Calcul du CPE	123
III.5	Conclusion	127

CHAPITRE IV

CELLULE À COUCHE MINCE

IV.1	Procédure de mesure expérimentale	130
IV.2	Etude théorique	131
IV.2.1	Modélisation de l'impédance de la microélectrode	131
IV.2.2	Modélisation théorique de l'impédance de la macroélectrode	133
IV.3	Résultats expérimentaux et discussions	138
IV.3.1	Mesures d'impédance sur la microélectrode	138
IV.3.2	Mesures d'impédance sur la macroélectrode	140
IV.4	Mesures d'impédance sur le Fe₃₆Ni	144
IV.4.1	Mesures en milieu H ₂ SO ₄ + Na ₂ SO ₄	144
IV.4.1.1	Mesure du potentiel libre	144
IV.4.1.2	Influence du temps d'immersion en plein bain.	145
IV.4.1.3	Influence du temps d'immersion en couche mince.	147
IV.4.1.4	Influence de l'épaisseur sur les diagrammes d'impédance.	149
IV.4.1.5	Mesures d'impédance sous polarisation	152
IV.4.1.6	Influence du transport de matière	154
IV.4.2	Mesures en milieu K ₂ SO ₄	156
IV.4.2.1	Influence du temps d'immersion	156
IV.4.2.2	Influence de l'épaisseur de l'électrolyte	157
IV.4.2.3	Impédance sous polarisation	158
IV.4.3	Mesures en milieu NaOH	159
IV.4.4	Comparaison de l'impédance des différents milieux étudiés	160
IV.5	Caractérisation de surface	161
IV.5.1	Echantillons polis	161
IV.5.2	Observations en milieu H ₂ SO ₄ +Na ₂ SO ₄	163
III.5.3	Observations en milieu K ₂ SO ₄	170
IV.6	Conclusion	174

CHAPITRE V

COUPLAGE GALVANIQUE DU SYSTÈME FER PUR/NICKEL PUR

V.1 Introduction et contexte	176
V.2 Systèmes de couplage galvanique.	176
V.3 Suivi de l'évolution du potentiel libre et essais potentiodynamiques dans $K_2SO_4 10^{-2} M$	177
V.3.1 Système Fe-Ni	177
V.3.2 Système Fe-résine-Ni	180
V.4 Mesures d'impédance électrochimique sur le couple Fe-Ni	181
V.5 Mesures du potentiel local à l'interface Fe/Ni	183
V.6 Morphologie de l'interface Fe/Ni	188
V.6.1 Observations optiques de l'électrode disque Fe-Ni	188
V.6.2 Observations au MEB de l'électrode disque Fe-Ni	190
V.6.3 Cartographie AFM de l'électrode disque Fe-Ni	193
V.6.4 Observations optiques de l'électrode disque-anneau Fe-résine-Ni	194
V.6.5 Observations MEB de l'électrode disque-anneau Fe-résine-Ni	194
V.7 Description théorique du courant et du potentiel à l'interface Fe/Ni	196
V.7.1 Système Fe-Ni coplanaire	196
V.7.1.1 Propriété de l'électrolyte	197
V.7.1.2 Géométrie de la cellule.	197
V.7.1.3 Maillage de la cellule.	198
V.7.2 Distribution de potentiel et de courant à l'interface Fe/Ni	199
V.7.3 Calcul avec introduction de la marche	203
V.8 Conclusion	206

SYNTHÈSE ET CONCLUSION

208

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

212

INTRODUCTION

Les situations de corrosion sous confinement (volume d'électrolyte très restreint au regard de la surface métallique exposée) sont fréquentes : la corrosion atmosphérique, la corrosion sous des revêtements, ou encore la corrosion par crevasse ou la situation rencontrée dans l'espace annulaire des conduites pétrolières flexibles, en constituent quelques exemples courants.

En milieu confiné, la finesse des films d'électrolyte couvrant la surface d'un métal est susceptible d'avoir une grande influence sur le transport de matière des espèces présentes en solution. Dans ces conditions, la chimie locale de l'électrolyte peut dépendre du taux de confinement du milieu. Ainsi, les mécanismes de corrosion en milieu confiné sont susceptibles d'être différents de ceux rencontrés dans des conditions de plein bain (volume d'électrolyte infini).

Très peu d'études concernant la corrosion dans des conditions de confinement, ont été trouvées. L'origine de ce travail a été rapportée par Kadri [Kadr1]. Les tôles d'Invar (alliage Fe-36%Ni) sont, dans certaines conditions après élaboration, sensibles à une forme de corrosion localisée qui se produit par la formation de points d'attaque d'aspect analogue à la rouille, et rendent le matériau inutilisable pour la plupart des applications ultérieures, en particulier pour les applications comme support de circuits imprimés.

Dans ce contexte, le but de cette étude est de déterminer et modéliser les mécanismes de corrosion du Fe36Ni en milieu confiné en présence de sulfate, qui se manifeste par une corrosion localisée observée lors du stockage de tôles de Fe36Ni en empilement ou en rouleau, avec une feuille de papier intercalaire. Les points d'attaque se concentrent dans la partie centrale où l'oxygène a le moins accès. Ce phénomène ne se manifeste pas si les tôles sont exposées librement à l'atmosphère. C'est donc un phénomène de corrosion en milieu confiné. Ce projet a pour ambition de contribuer à une meilleure compréhension des phénomènes de corrosion en milieu confiné. Par conséquent, la corrosion de ces alliages est principalement due à la présence de couplages galvaniques entre la matrice, composée d'une solution solide de nickel dans du fer.

Le présent rapport se divise en cinq chapitres.

Dans le premier, le contexte et les objectifs du projet de thèse seront détaillés et sera consacré à l'exposé des résultats des recherches bibliographiques qui ont été menées.

Dans le second, les nouvelles techniques expérimentales qui ont été développées dans le cadre de cette thèse seront présentées.

Dans un troisième chapitre, nous exposerons les résultats de l'étude de l'effet de l'épaisseur d'un film de solution tampon de sulfate ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$, $\text{pH} = 1.5$) sur le Fe36Ni, par les méthodes électrochimiques usuelles (mesure de potentiel à circuit ouvert, courbes de Tafel, diagrammes d'impédance), avec un montage à couche mince classique ensuite avec un montage plus performant. Les résultats seront comparés à ceux obtenus avec le fer et le nickel commercialement purs.

Le quatrième chapitre sera consacré à la présentation et à la discussion de l'effet de la distribution de potentiel et de courant à haute fréquence causés par la diminution de l'épaisseur de l'électrolyte au contact de l'électrode inerte de platine. Deux techniques seront exposées dans cette analyse. La première sera celle d'un microscope électrochimique à balayage (SECM). La deuxième sera basée sur le positionnement de deux plans parallèles, l'un fixe, l'autre mobile.

Enfin, le dernier chapitre du présent document sera consacré aux développements théoriques et au travail de modélisation réalisés pour l'étude du couplage galvanique entre le fer et le nickel. Un couple modèle représentatif des différentes phases métallurgiques sera étudié par des mesures locales sur toute la surface du couple galvanique, couplées avec des techniques d'analyse de surface (observations optiques, MEB, SIMS).

Cette thèse est basée sur les travaux de recherche publiés dans 2 articles et reportés dans 6 conférences et comprend 154 figures, 17 tableaux et 225 références.

CHAPITRE I

SYNTHÈSES BIBLIOGRAPHIQUES

Sommaire

I.1	Problématique	6
I.2	Les alliages Fe-Ni	7
I.2.1	Caractéristiques mécaniques et utilisations	7
I.2.2	Propriétés électrochimiques	9
I.3	Diagramme d'équilibre tension –pH de Pourbaix	9
I.3.1	Diagramme E-pH du fer	9
I.3.1.1	Oxydes ferriques	10
I.3.1.2	Oxydes ferreux/ferriques	10
I.3.2	Mécanismes de corrosion des matériaux ferreux	11
I.3.2.1	La corrosion oxygène	11
I.3.2.2	La corrosion acide	12
I.3.2.3	La formation de la rouille	12
I.3.3	Diagramme E-pH du nickel	13
I.4	Corrosion en couche mince	14
I.4.1	Modes de corrosion en couche mince	14
I.4.1.1	Corrosion atmosphérique	14
I.4.1.2	Corrosion des conduites flexibles	16
I.4.1.3	Corrosion caverneuse	16
I.4.1.4	Corrosion par piqûres	19
I.4.1.5	Corrosion sous un revêtement	21
I.4.2	Méthodes électrochimiques en couche mince	22
I.4.2.1	L'intérêt du montage électrochimique en couche mince	22
I.4.2.2	Les montages en corrosion atmosphérique	23

I.4.2.3	Les montages en couche mince	29
I.4.3	Spécificités du milieu confiné	33
I.4.3.1	Influence du confinement sur le transport de matière	34
I.4.3.2	Influence du confinement sur le pH local	36
I.4.3.3	Influence du confinement sur la distribution de potentiel local ..	37
I.4.3.4	Influence du confinement sur la précipitation des produits de corrosion	39
I.5	Etude du couplage galvanique	39
I.5.1	Théorie électrochimique de la corrosion galvanique	39
I.5.2	Travaux effectués en couplage galvanique	42
I.5.2.1	Introduction et contexte	43
I.5.2.2	Techniques de mesure expérimentales	44
I.5.2.2.1	Technique de mesures macroscopiques conventionnelles	44
I.5.2.2.1.a	Technique de la perte de matière	44
I.5.2.2.1.b	Technique de l'ampèremètre à résistance nulle .	45
I.5.2.2.1.c	Technique du tracé de courbe de polarisation (courbe I-E)	48
I.5.2.2.1.d	Technique de la mesure d'impédance	49
I.5.2.2.2	Technique de mesures locales	50
I.5.2.2.3	Techniques d'observation microscopiques	54
I.5.2.2.3.a	Observation optique	54
I.5.2.2.3.b	Microscopie électronique	55
I.5.2.2.4	Technique d'analyse chimique de surface	56
I.5.2.2.5	Méthodes numériques	56
I.5.3	Paramètres influençant le couplage galvanique	60
I.5.3.1	Surface des électrodes	60
I.5.3.2	Couplage galvanique en milieu confiné	62
I.5.3.3	Effet des produits de corrosion et distribution de pH	65
I.6	Conclusion	66

D'où vient le problème de la corrosion en milieu confiné? Qu'est-ce qu'on en sait déjà à ce sujet? Quelles sont les autres méthodes qu'on a essayées pour le résoudre?

Nous proposons dans ce chapitre une synthèse bibliographique des études permettant de mieux cerner les spécificités de la corrosion en milieu confiné et celles du couplage galvanique. Nous aborderons les techniques d'étude et quelques notions élémentaires de la corrosion bimétallique.

I. 1 Problématique

Les tôles d'Invar (alliage Fe-36%Ni) sont, dans certaines conditions après élaboration, sensibles à une forme de corrosion localisée qui se produit par la formation de points d'attaque d'aspect analogue à la rouille, et qui rendent le matériau inutilisable pour la plupart des applications ultérieures, en particulier les applications comme support de circuits imprimés.

Le but de cette étude est de comprendre le mécanisme de corrosion du Fe36Ni en milieu confiné qui se manifeste par une corrosion localisée observée lors du stockage de tôles de Fe36Ni en empilement ou en rouleau, avec une feuille de papier intercalaire. Les points d'attaque se concentrent dans la partie centrale où l'oxygène a le moins accès. Ce phénomène ne se manifeste pas si les tôles sont exposées librement à l'atmosphère. C'est donc un phénomène de corrosion en milieu confiné.

Dans un premier temps nous avons étudié cet alliage en couche mince pour voir l'effet de l'épaisseur de l'électrolyte par les méthodes électrochimiques usuelles (mesure de potentiel à circuit ouvert, courbes de Tafel, diagrammes d'impédance) et avec un montage à couche mince performant. Ensuite nous avons étudié le couplage galvanique entre le fer et le nickel et cela nous a emmené à étudier un couple modèle Fe pur/Ni pur par des observations et des mesures locales et par calcul numérique.

I. 2 Les alliages Fe-Ni

Les travaux réalisés sur la corrosion des alliages Fe-Ni en milieu aqueux sont en moins grand nombre que ceux réalisés sur le fer pur.

Les nouvelles technologies continuent d'être introduites pour améliorer l'efficacité du processus industriel et obéit simultanément aux règlements environnementaux. Le développement de nouveaux matériaux ou l'utilisation de ceux bien connus dans de nouvelles applications pour améliorer la résistance à la corrosion est la stratégie utilisée par cette proposition.

I. 2. 1 Caractéristiques mécaniques et utilisations

Si on se réfère au diagramme d'équilibre fer-nickel (Hansen, 1958), à forte teneur en nickel les alliages sont austénitiques (cfc) à température ambiante, alors qu'aux faibles teneurs (inférieures à 5-6% en poids) ils peuvent être ferritiques (cc) [Béra1].

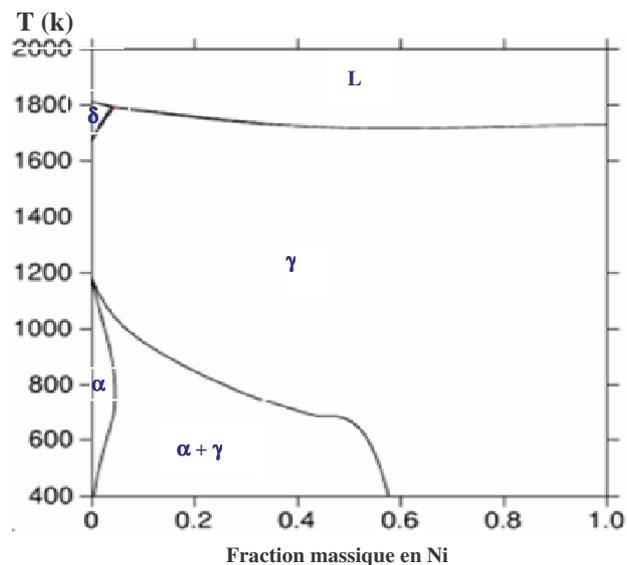


Fig. I-1 Diagramme d'équilibre Fe-Ni

L'oxydation des alliages fer-nickel, riche en fer, se produit par un enrichissement en nickel de l'oxyde externe, un ralentissement lié à la couche d'oxyde de fer à la surface qui s'épaissit et forme une barrière à la pénétration de l'oxygène. Au-dessus de 30% en nickel, il y a la formation de spinelle (Oxydes mixtes : NiFe_2O_4) [Béra1].

Les alliages Fe-Ni ont été utilisés pour leurs propriétés spéciales telles les propriétés magnétiques (dans une gamme de fréquence moyenne allant de 1 à 50 kHz) et leur faible coefficient de dilatation thermique (environ 10^{-6} K^{-1} en longueur), qui leurs confère une stabilité dimensionnelle dans une large gamme de température allant de la cryogénie à l'ambiante [Shre1, Good1]. Pour de telles applications une attention est portée sur le comportement à la corrosion. Il est bien connu que Ni présente une plus grande résistance à la corrosion dans la plupart des milieux et que les alliages Fe-Ni présentent un comportement intermédiaire. L'invar (du mot "invariable") (64% en poids Fe 36% en poids Ni), est connu pour son extraordinaire faible coefficient de dilatation thermique [Guil2, Doka1]. Cela rend le matériau spécialement attractif pour les applications, qui nécessitent un minimum de déformation causée par un mauvais couple thermique tel les films d'invar sur silicone pour les systèmes micro-électro-mécaniques. Il est employé dans l'horlogerie, dans tous les domaines dans lesquels les pièces sont soumises à des variations de température, dans les applications où une autorégulation de la puissance (thermostats) est nécessaire, mais également dans la fabrication des lampes (couvrant avec le verre) et dans les applications nécessitant une bonne aptitude à la mise en oeuvre ou à la soudure : masques et cadres de télévision couleur, cuves de méthaniers, pipes pour transfert de fluides cryogéniques, boîtiers de composants électroniques, armatures de télescope spatial, echoboxes pour relais terrestres de téléphonie mobile, dissipateurs thermiques, pièces de machines outils... Les connaissances des ingénieurs et chercheurs d'Imphy et les principales utilisations de l'invar (TM) et de ses alliages dérivés ont été rassemblées dans un ouvrage publié à l'occasion des 100 ans de l'invar (TM), *Les Alliages de fer et de nickel*, aux éditions Tec & Doc Lavoisier.

De nouvelles applications de l'invar (Fe-36%Ni) ont été proposées, telles les renforcements des structures dans les restaurations de monuments et les réparations des toitures en verre dans les bâtiments historiques et culturels. Ces applications sont basées sur le coefficient de dilatation

thermique nul. Néanmoins, son comportement à la corrosion atmosphérique n'est pas meilleur que celui de certains aciers structurels [Shre1, Mart1]. Ces dernières années, il est largement utilisé dans l'industrie électronique, dans les micro- propulseurs, micro- détecteurs et en tant qu'absorbeur en rayons X [Hira1, Hsu1, Feng1, Stro1].

I. 2. 2 Propriétés électrochimiques

Dans l'industrie électronique, il est exigé des matériaux qui ne sont pas inoxydables, et qui ont des propriétés de résistance à la corrosion atmosphérique dans des ambiances industrielle, marine, tropicale ou confinée. Le fer, le nickel et leurs alliages présentent une propriété intéressante : la passivation [Béra1]. Cette propriété qui ralentit la dissolution du métal, concerne essentiellement les métaux de transition. Wenger *et coll.* [Weng2] ont obtenu un seul type de dissolution anodique d'une électrode anneau de Fe-31Ni en milieu acide sulfurique.

I. 3 Diagramme d'équilibre tension –pH de Pourbaix

I. 3. 1 Diagramme E-pH du fer

A la vue du diagramme de Pourbaix du fer (Fig. I-2) [Pour1], il n'existe aucun pH pour lequel le fer métallique et le fer divalent Fe(II) sont stables en présence de dioxygène dissous. Par conséquent, si de l'eau est mise en contact avec du fer métallique, l'oxydation de ce dernier en fer trivalent Fe(III) serait possible [Benj1].

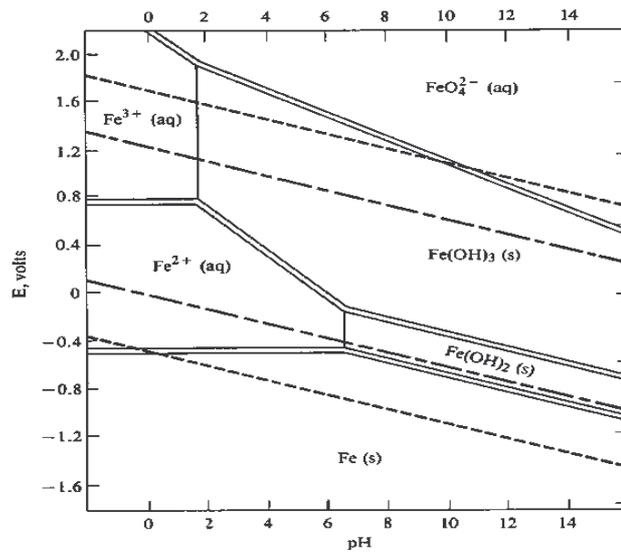


Fig. I-2 Diagramme d'équilibre tension-pH du système fer-eau, à 25°C [Pour1]

I. 3. 1. 1 Oxydes ferriques

Représenté par la formule chimique (Fe_2O_3 , $n \text{H}_2\text{O}$), ce groupe comprend la goethite (α - FeOOH), la lépidocrocite (γ - FeOOH), l'hématite (α - Fe_2O_3) et l'hydroxyde de fer amorphe ($\text{Fe}(\text{OH})_3$: oxyde ferrique sans cristallinité identifiable) [Frat1].

I. 3. 1. 2 Oxydes ferreux/ferriques

Certains oxydes de fer contiennent du Fe(II) et du Fe(III). On peut citer la magnétite Fe_3O_4 , qui est un bon conducteur électrique. La rouille verte, observée *in situ* à l'intérieur des dépôts, qui est intermédiaire entre les hydroxydes ferreux et ferriques ($\text{Fe}(\text{OH})_2$), est souvent combinée à des ions chlorure ou sulfate. [Frat1]. Ces oxydes coexistent à proximité les uns des autres dans les dépôts de corrosion.

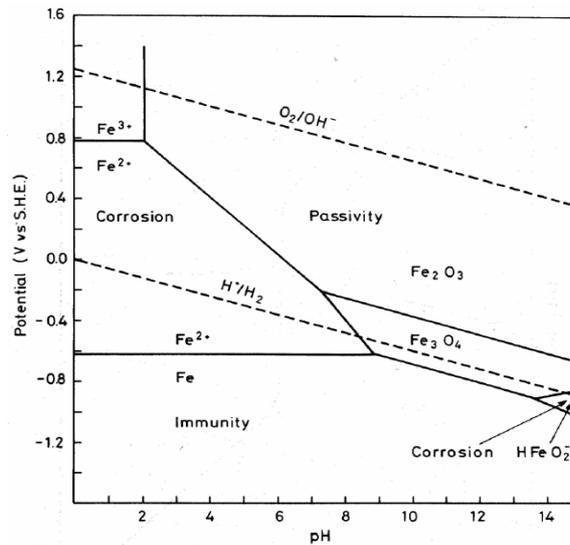


Fig. I-3 Diagramme du Fe en équilibre avec ses oxydes

I. 3. 2. Mécanismes de corrosion des matériaux ferreux

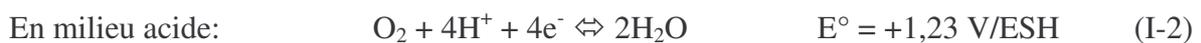
Dans le cas de matériaux ferreux, on peut schématiser la dissolution du métal [Bock1] par :



Selon la réaction de réduction associée, on peut distinguer deux types de corrosion [Pech1] :

I. 3. 2. 1 La corrosion par l'oxygène

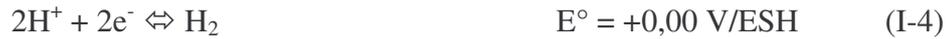
Lorsque l'eau contient du dioxygène dissous, ce qui est normalement le cas d'une corrosion atmosphérique, les réactions cathodiques à considérer sont :



En milieu légèrement acide à modérément basique les deux réactions se produisent simultanément [Pisi1].

I. 3. 2. 2 La corrosion acide

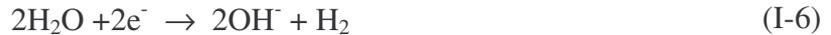
Ce type de corrosion se rencontre lorsque la teneur en dioxygène est faible ($< 4 \text{ mg.l}^{-1}$), ce qui peut être le cas dans les extrémités de réseau où l'eau stagne longtemps. La réaction de réduction couplée à la dissolution du fer est alors :



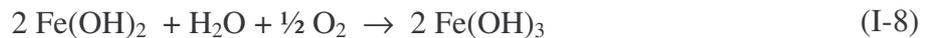
I. 3. 2. 3 La formation de la rouille



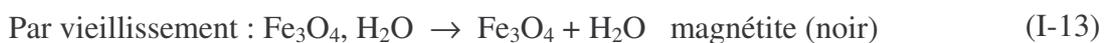
Parallèlement, à la cathode il y a réduction de H_2O :



- Puis une suite de réactions chimiques pour donner un composé complexe : formation de rouille blanche $\text{Fe}(\text{OH})_2$ qui va s'oxyder rapidement (car très réducteur). Deux oxydations sont possibles :



- Ensuite :



La rouille (goethite + lépidocrocite + magnétite) est un produit non adhérent et poreux.

Remarque : le fer est un des seuls métaux dont le produit de corrosion n'est pas passivant, il "rouille" jusqu'au bout.

I. 3. 3 Diagramme E-pH du nickel

Le diagramme d'équilibre **tension-pH** (Fig. I-4) du le nickel montre les différents comportements suivant la polarisation des électrodes en l'absence de composés oxydant ou réducteur.

Les acides minéraux du type chlorhydrique, fluorhydrique ont, en l'absence d'oxydant, une action très limitée sur le nickel. L'acide nitrique fumant passive le nickel, tandis que les solutions plus diluées nitriques ou phosphoriques provoquent une attaque. Le nickel résiste aux acides organiques, aux alcools, aux bases fortes (soude, potasse) et à l'ammoniaque. Dans tous les cas, la présence de sulfure modifie de manière notable le comportement du nickel en raison de son pouvoir dépassivant.

L'hydroxyde $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (vert clair) présente un produit de solubilité à 20°C d'environ 10^{-16} : il se dissout facilement dans les acides.

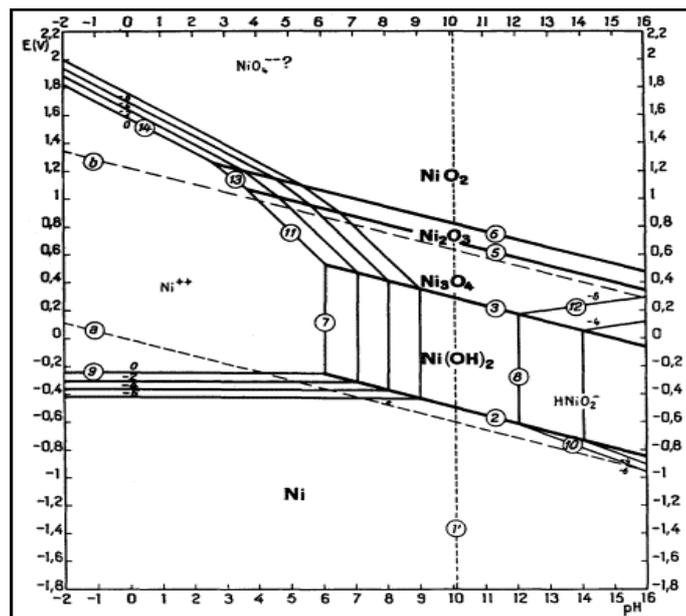


Fig. I-4 Diagramme de Pourbaix du Nickel en milieu aqueux à 25°C [Pour1]

I. 4 Corrosion en couche mince

Il est largement rapporté que les cinétiques de corrosion en milieu confiné sont différentes de celles observées dans des conditions de plein bain (volume d'électrolyte infini). En effet, dans un film mince d'électrolyte, lorsque le processus de dissolution du métal est amorcé, l'accumulation des produits de corrosion jusqu'à saturation de l'électrolyte entraîne la formation de précipité, beaucoup plus rapidement que dans un volume important de solution. De plus, de nombreux auteurs ont constaté l'existence d'un lien de dépendance entre la vitesse de corrosion et l'épaisseur du film d'électrolyte confiné. Cependant, au delà du constat, la compréhension des mécanismes par le biais desquels le confinement influe sur les vitesses de corrosion reste encore incomplète à ce jour.

L'objet de la présente partie est de faire état des connaissances actuelles concernant les phénomènes de corrosion en milieu confiné. Dans un premier temps, les modes de corrosion en milieu confiné, les principales méthodes expérimentales qui ont été développées pour l'étude de ces phénomènes seront présentées. Dans un second temps, en s'appuyant sur les études publiées, nous décrirons les spécificités du transport de matière en milieu confiné et les phénomènes de couplage galvanique.

I. 4. 1 Modes de corrosion en couche mince

Quelques processus de corrosion en milieu confiné tels la corrosion par piqûre, la corrosion par crevasse, la corrosion atmosphérique, ou encore la corrosion sous des revêtements et dans l'espace annulaire des conduites pétrolières flexibles, en constituent quelques exemples courants de corrosion se produisant dans des volumes restreints d'électrolyte.

I. 4. 1. 1 Corrosion atmosphérique [Wiki1]

La **corrosion atmosphérique** est la corrosion générée par l'atmosphère et ses conditions, à des températures naturelles. Elle résulte de l'action du dioxygène de l'air, et éventuellement de

l'eau (condensation de l'humidité, pluie, projections). Une des spécificités de cette action est le changement des conditions : selon la météorologie, les saisons... l'objet est soumis à diverses températures, taux d'humidité... Dans l'atmosphère, la condensation est formée par la pluie, la neige, les nuages, le brouillard, la brume, la rosée ou le gel (chutes de températures), dépendant des conditions physiques de l'atmosphère.

Les essais en laboratoire s'attachent donc en général à reproduire ces changements climatiques avec des cycles (alternance chaud-froid, humide-sec...), dans des chambres climatiques.

La corrosion atmosphérique fait intervenir les constituants de l'air tel O₂, CO₂ et la vapeur d'eau mais très souvent l'atmosphère est polluée surtout celle des villes industrielles. Un des paramètres essentiels est le taux de salinité. Le sel peut provenir de la mer, notamment en milieu littoral, ou bien du salage des routes en hiver. La pollution peut également jouer un rôle important ; notamment, les rejets de dioxyde de soufre génèrent des pluies acides, qui peuvent attaquer les objets.

Le mécanisme de corrosion est compliqué mais la 1^{ère} étape d'attaque est la formation d'un film liquide (pellicule liquide). Cette pellicule va solubiliser certains polluants de l'air, tels les gaz qui sont dans l'atmosphère, surtout SO₂, SH₂ (en très faibles concentrations), Cl₂, NO₂ (dans des cas particuliers). On arrive donc à des concentrations sur le matériau qui sont importantes même si leur concentration dans l'atmosphère est faible [Hoer1]. La corrosion atmosphérique se trouve accélérée par l'adsorption de SO₂ qui est rapidement oxydé en SO₄²⁻ [Zhan2]. La composition des pluies acides peut contenir Na₂SO₄, NaCl, NH₄Cl à la concentration de 4 10⁻⁴ M à Manchester [Zhan2, Leyg1, Wayn1]. Justo [Just1] a étudié le zinc au contact d'une couche mince de solution de sulfate pour simuler ce type de corrosion par mesure de courant et d'impédance en cours de séchage. Ses résultats montrent que SO₂ accélère le mécanisme de dissolution par interaction des ions sulfate avec le film d'oxyde-hydroxyde.

La 1^e étape de corrosion atmosphérique est l'oxydation :



Ce type de corrosion peut être résumé par l'équilibre [Land1] :



(I-15)

Substrat + atmosphere + electrolyte \Leftrightarrow rouille

Il y a un 2^{ème} facteur favorable à la corrosion, c'est la formation de poussières qui servent de site de germination hétérogène et facilite la condensation de la vapeur d'eau et facilite donc la formation d'un film liquide.

I. 4. 1. 2 Corrosion des conduites flexibles

Les effluents pétroliers circulant dans les conduites flexibles sont des mélanges complexes composés de liquides et de gaz sous pression. De la vapeur d'eau et des gaz acides (CO₂ et parfois H₂S) sont notamment présents dans ces mélanges. La présence d'un électrolyte est possible entre les gaines et l'acier (annulaire), lorsqu'il y a condensation de vapeur d'eau non salée (présence de O₂ et de H₂O) provenant d'une diffusion à travers la gaine interne, ou l'introduction d'eau de mer lors d'une déchirure accidentelle de la gaine protectrice externe, les bactéries, les gaz acides (CO₂ et H₂S) provenant du pétrole. Les fils d'armure en acier faiblement allié présents dans l'annulaire sont donc susceptibles d'être en contact avec un électrolyte (eau de condensation ou eau de mer) potentiellement corrosif (présence de CO₂ et éventuellement d'H₂S dissous). Les quelques études disponibles dans la littérature démontrent cependant que lorsque le confinement s'accroît, les vitesses de corrosion uniforme en présence de CO₂ et d'H₂S tendent à diminuer tandis que le pH de l'électrolyte tend à augmenter [Remi1-2].

I. 4. 1. 3 Corrosion caverneuse

Cette forme d'attaque est un type de corrosion localisée, généralement associée à la présence de petits volumes de solution stagnante dans des interstices, sous des dépôts et des joints, ou dans des cavernes ou crevasses, par exemple sous les écrous et têtes de rivets, à l'interface des joints ou d'un objet tombé dans le fond d'un récipient. Le sable, la poussière, le tartre, les produits de corrosion sont autant de corps solides susceptibles de créer des zones dans lesquelles le liquide n'est que difficilement renouvelé. C'est une attaque électrochimique par "aération différentielle" qui se prolonge par une ou des réactions secondaires. La corrosion caverneuse se rencontre surtout sur les métaux et alliages dont la tenue dépend de la stabilité du

film passif, car ces films sont instables en présence de concentrations élevées en Cl^- et H^+ . Le mécanisme de la corrosion caverneuse des alliages passivables en milieux chlorurés aérés est une acidification progressive du milieu dans la caverne avec l'apparition de conditions locales du milieu très agressives qui détruisent la passivité.

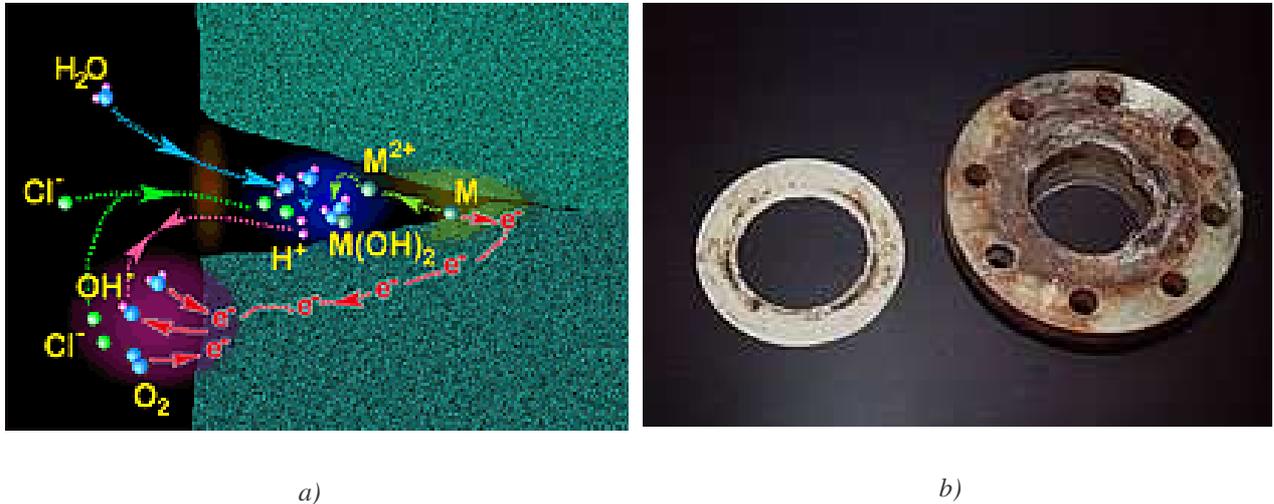


Fig. I-5 a) Schéma de la corrosion dans un interstice, b) Corrosion caverneuse d'un acier allié sous un joint

Dans un interstice (Fig. I-5.a, I-6), la convection du liquide est fortement freinée et le dioxygène s'épuise localement très rapidement : quelques secondes suffisent pour créer une "pile d'aération différentielle" entre le petit interstice désaéré et le reste de la surface aérée. La dissolution du métal M se poursuivant, on a un excès d'ions M^{n+} dans la crevasse, qui ne peut être compensé que par la migration des ions Cl^- (plus nombreux en milieu chloruré et se déplaçant plus rapidement que les ions OH^-). Les chlorures métalliques pour la plupart s'hydrolysent : c'est en particulier le cas pour les éléments constitutifs des aciers inoxydables et des alliages d'aluminium. L'acidité dans la crevasse augmente (pH 1 - 3) ainsi que la teneur en ions Cl^- (jusqu'à plusieurs fois la teneur moyenne de la solution). La réaction de dissolution dans la crevasse est alors favorisée et la réaction de réduction du dioxygène se localise sur les surfaces proches de la crevasse.

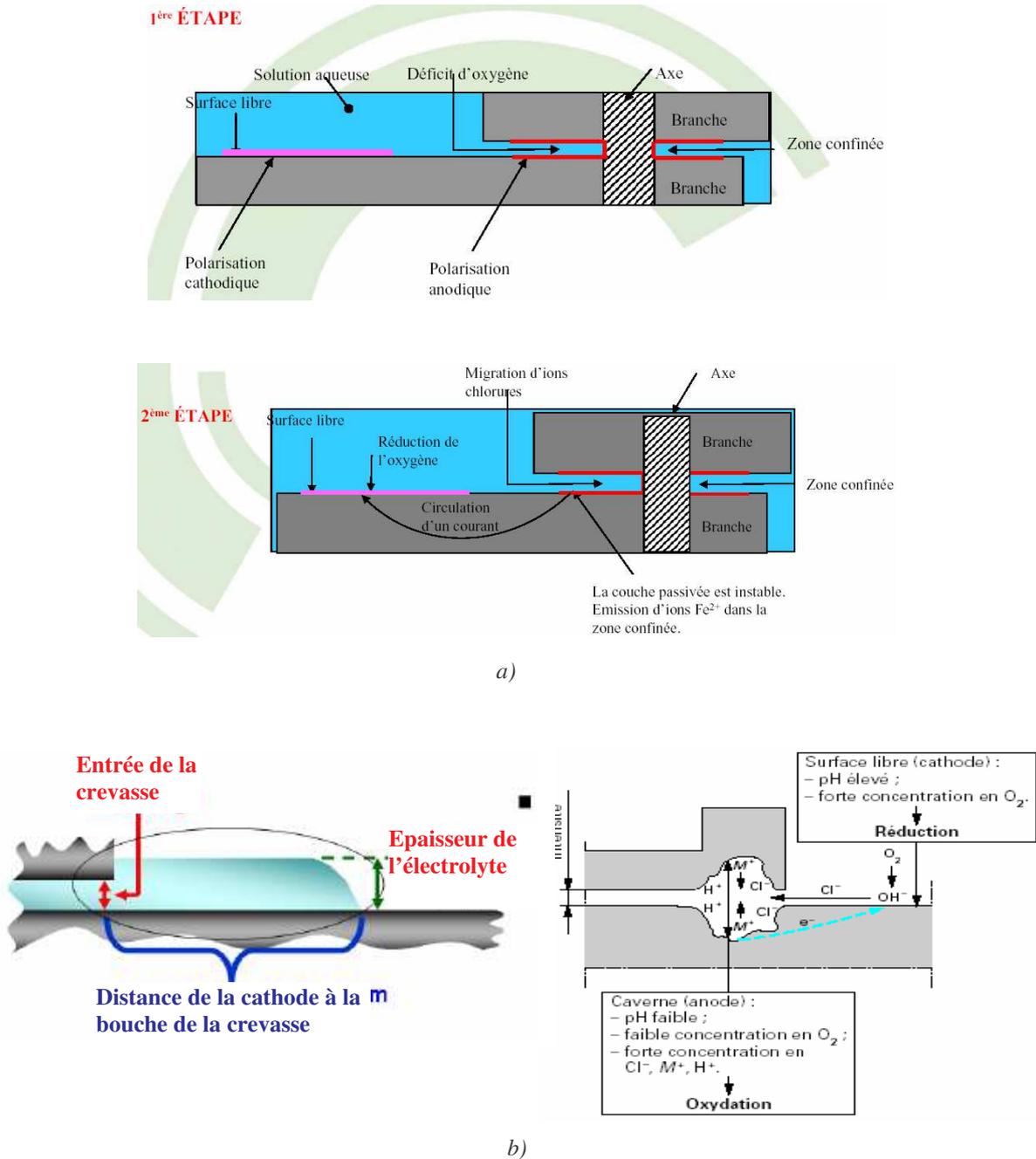


Fig. I-6 Corrosion a) cavernueuse et b) dans une articulation (milieu confiné) [Agar1, Chen2]

La corrosion par crevasse se produit quand une partie d'une surface en métal est protégée de telle manière que cette dernière ait l'accès limité à l'environnement. De tels environnements contiennent des espèces préjudiciables pour la corrosion, tels les ions chlorure. Un exemple typique est la crevasse formée dans le secteur entre deux surfaces métalliques en contact étroit avec une garniture ou une surface en métal différent. L'environnement qui se forme par la suite

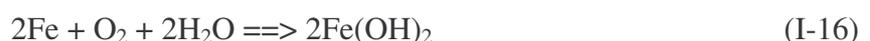
dans la crevasse est semblable à celui formé sous le produit de corrosion précipité qui couvre une piqûre. De même, une cellule de corrosion par couplage est formée entre la surface non protégée et l'intérieur de la crevasse exposé à un environnement à concentration faible en dioxygène comparée au milieu environnant. La corrosion par crevasse peut se produire dans des **régions restreintes** et elle est due à la **limitation du transport**, suivie d'une **corrosion chimique sévère**, capable de dissoudre le métal [Chen2].

I. 4. 1. 4 Corrosion par piqûres

Plusieurs matériaux sont passivables sous conditions atmosphériques et sont donc sujets à la corrosion localisée. La corrosion par piqûres survient lorsque le film passivant subit une attaque très localisée par un ion agressif et l'on assiste à la rupture du film protecteur [Frat1] en cet endroit de la surface nue de potentiel suffisamment oxydant [Fran1]. En surface, on ne voit qu'un petit point, mais en dessous, il y a une cavité bien plus importante. Ceci peut entraîner à terme la perforation de la pièce et sa fragilisation en quelques jours sans qu'une perte de poids appréciable de la structure apparaisse.

Les solutions les plus agressives contiennent des chlorures, bromures, hypochlorites. Les iodures et les fluorures sont beaucoup moins actifs. La présence de sulfures exacerbe les problèmes de corrosion par piqûres en abaissant systématiquement les critères de résistance. La présence d'un cation oxydant (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , ...) permet la formation des piqûres même en absence de dioxygène. L'espèce SO_2 , joue d'ailleurs un rôle apparenté car son oxydation électrochimique conduit à une "sulfuration", SO_4^{2-} , des surfaces métalliques exposées [Cox2, Zhan2-3, Bart1, Basm1-6, Just1, EIMa1].

Si la vitesse de repassivation n'est pas suffisante (par manque de dioxygène) pour obstruer la croissance des piqûres, les ions du métal produits par le processus de rupture sont précipités en tant que produits de corrosion solides (tels que $\text{Fe}(\text{OH})_2$),



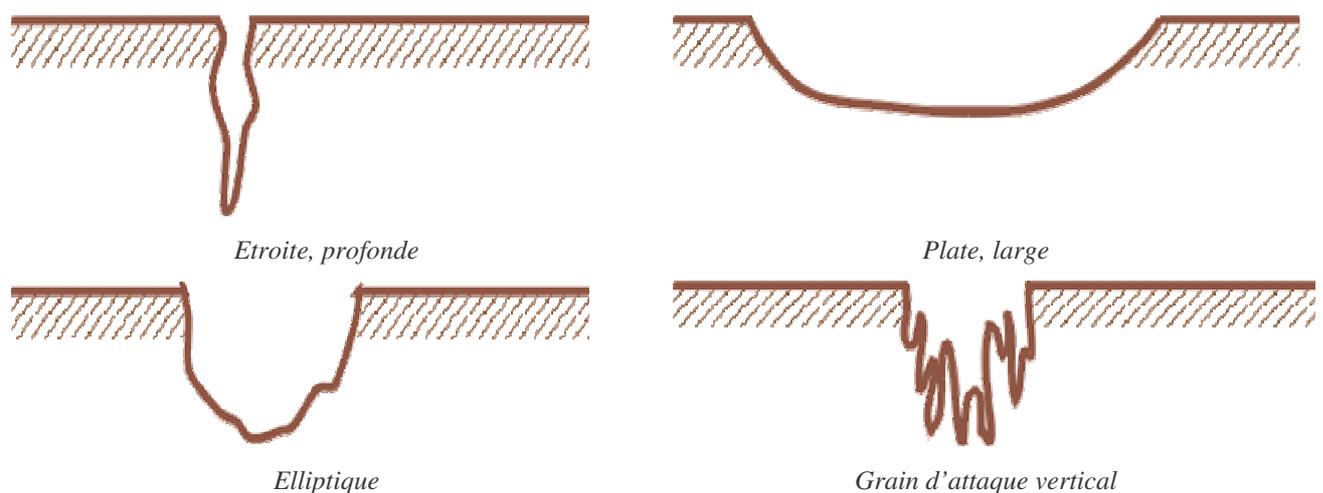
qui souvent couvrent l'entrée de la piqûre. Ceci limite l'entrée et la sortie des ions vers ou à partir de la piqûre et permet la formation des protons par une réaction d'hydrolyse



Puisque la diffusion de ces ions devient nécessaire pour maintenir la neutralité de charge dans la piqûre, la concentration en chlorure où en un autre ion augmente. La solution dans la piqûre devient fortement acide, contient une grande concentration des ions agressifs et des ions métalliques, et une faible concentration en dioxygène rendant la repassivation très difficile. De ce fait, la vitesse de croissance des piqûres s'accélère. Il s'établit alors un couple entre les zones discontinues qui vont constituer des petites anodes où a lieu la dissolution du métal et le reste de la surface non-piqûrée où se produit la réaction cathodique. Puisque la surface de la piqûre est une fraction très petite de la surface cathodique, tout le courant anodique de corrosion circule à la surface extrêmement petite de la piqûre. Ainsi, la densité de courant anodique devient très élevée, et la pénétration de la structure métallique, sur quelques piqûres, peut être rapide [leli1].

Morphologies des piqûres

Le paramètre important de l'interprétation des mesures de piqûration est la forme de la piqûre. Tel que montré par Wenger [Weng1] l'acier est affecté par des piqûres ouvertes en milieu acide sulfurique contenant du chlorure de sodium, expliqué par l'augmentation de la rugosité de la surface et par des piqûres fermées en présence du chlorure de sodium seul avec un effet important de la chute ohmique semblable au comportement d'électrodes poreuses.



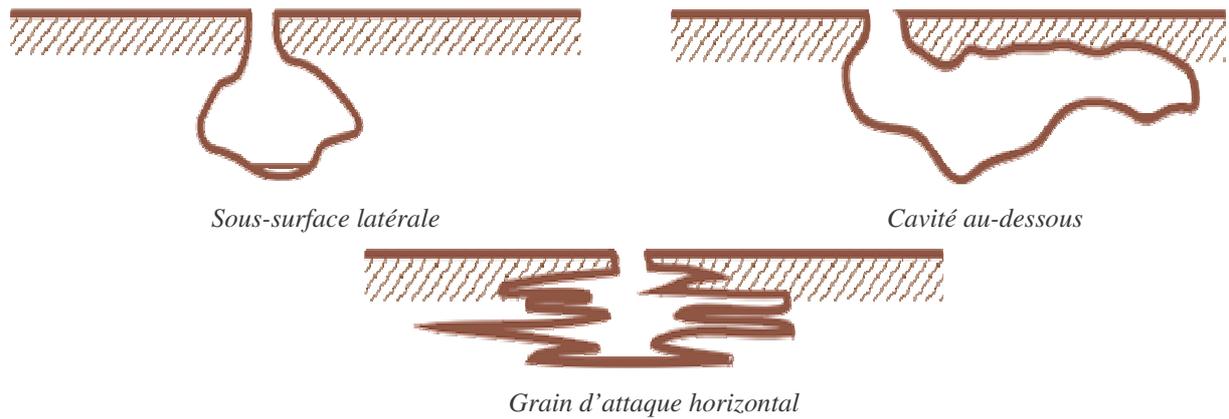


Fig. I-7 Les différentes formes des piqûres

Des études numériques peuvent procurer des prédictions quantitatives de l'effet dû à la résistance distribuée de l'électrolyte en utilisant les paramètres cinétiques expérimentaux tels le coefficient de diffusion du dioxygène et la conductivité de l'électrolyte [Cui1, Wang1].

I. 4. 1. 5 Corrosion sous un revêtement

Les canalisations de transport de gaz enterrées, soumises aux aléas climatiques, sont confrontées à des variations d'humidité et d'aération, entraînant des modifications de propriétés physico-chimiques des solutions et des oxydes, notamment au niveau des défauts. Des cycles humide/sec modifient la chimie de l'électrolyte (pH, concentration des espèces), et la nature des oxydes de fer formés. La mise en défaut des propriétés barrière du revêtement, les phénomènes de diffusion dans les polymères, les revêtements poreux (dégradés) permettent la pénétration de l'eau. Le revêtement présentant un défaut ouvert met directement le métal au contact de l'électrolyte qui conduit souvent à un décollement [Gast1].

Li *et coll.* [Li1] ont observé l'existence dans les zones les plus lointaines de l'ouverture du défaut d'un couplage galvanique entre des sections adjacentes.

Shridar et Dunn [Shri1] ont montré que le pH sous le décollement est d'autant plus élevé que l'extension du décollement est faible (effet de volume de solution et de confinement).

La corrosion du zinc dans les aciers galvanisés couverts par l'enduit organique, spécialement dans l'industrie automobile, se produit dans des situations de confinement par le décollement de peinture et précipitation des produits de corrosion [Kedd2].

Très récemment, la corrosion de l'acier sous un revêtement défectueux a été étudiée par spectroscopie d'impédance électrochimique locale [Zhon1]. Les mesures obtenues dépendent de la taille du défaut. Pour un petit défaut, inférieur à 200 μm de diamètre, le processus de corrosion localisée et le mécanisme, changent avec le temps. Le processus de diffusion est dominant, dû à l'effet bloquant des produits de corrosion déposés et combiné avec le facteur géométrique du large rapport épaisseur de revêtement/défaut. En présence d'un grand défaut, supérieur à 1000 μm , on n'a plus l'effet bloquant des produits de corrosion dû à la géométrie relativement ouverte.

I. 4. 2 Méthodes électrochimiques en couche mince

Plusieurs nouvelles techniques ont été récemment présentées afin d'analyser la corrosion des métaux couverts par des couches très minces d'électrolyte ou même adsorbées. Plusieurs techniques ont été récemment introduites afin d'analyser, de quantifier et de suivre localement la topographie et la réactivité de la surface des matériaux dans les milieux confinés au contact d'un film mince d'électrolyte.

I. 4. 2. 1 L'intérêt du montage électrochimique en couche mince

L'intérêt du montage électrochimique pour l'étude des phénomènes de corrosion en couche mince réside dans le fait qu'il permet de simuler les conditions de corrosion en milieu confiné telles qu'elles se présentent sur les matériaux recouverts d'un film d'électrolyte.

Ces dispositifs doivent en effet permettre à l'expérimentateur de faire varier à l'échelle micrométrique l'épaisseur du film d'électrolyte recouvrant l'échantillon d'étude. Afin de satisfaire cette exigence, une grande variété de montages expérimentaux a été utilisée par le passé. Parmi ces derniers, deux grandes catégories de montage peuvent néanmoins être distinguées : les cellules à couche mince et les cellules de corrosion atmosphérique. Ces deux types de montage sont détaillés dans la partie suivante.

I. 4. 2. 2 Les montages en corrosion atmosphérique

Plusieurs études de la corrosion atmosphérique se sont basées sur l'observation de la structure des produits de corrosion par variation du temps d'exposition, du niveau de pollution et les cycles humide-sec [Mend1]. Misawa *et coll.* [Misa1] ont étudié la structure des produits de corrosion atmosphérique du fer par les méthodes de microanalyse physique (spectroscopie IR, spectroscopie Raman, RX, diffraction électronique). Leur mécanisme de formation commence par la précipitation de γ -FeOOH après oxydation de FeOH^+ en milieu acide, puis une couche d'eau de faible pH dissout γ -FeOOH qui donne l'oxyde/hydroxyde amorphe avec le séchage qui se transforme ensuite en α -FeOOH par protonation par les OH^- de la pluie qui constitue la couche externe de la rouille [Chen1] avec une couche interne de Fe_3O_4 .

Lindström *et coll.* [Lind1] ont étudié l'influence du CO_2 sur la corrosion atmosphérique de Mg par microscopie à force atomique (AFM) et le microscope électronique à balayage (MEB) révélant la formation des produits de corrosion.

Traditionnellement, la corrosion atmosphérique est quantifiée par la méthode de perte de masse [Picc1, Joue1, Bati1, Chen1].

$$\text{Vitesse de corrosion } (\mu\text{m/an}) = 8,76 \cdot 10^7 \frac{\Delta m}{S \cdot t \cdot d} \quad (\text{I-1})$$

Avec Δm : perte de masse (g) ; S : surface (cm^2) ; t : temps d'exposition (h) ; d : densité de l'acier (g/cm^3).

Ces méthodes de recherche traditionnelles de la corrosion atmosphérique incluent des tests d'exposition très longs de 1 à 10 ans et puis les pertes en milieu sec sont trop petites pour être mesurées. Il y a peu de mesures électrochimiques en corrosion atmosphérique parce que la mesure sous une couche mince d'électrolyte est une technique difficile, différente de la technique standard.

Récemment, quelques techniques électrochimiques ont été utilisées telle la potentiométrie et l'impédance par sonde à balayage. Ces techniques procèdent [Fiau2, Kedd2, Nish1-2,4] sous couche mince d'électrolyte. Dans les montages de cellules de corrosion atmosphérique, la

surface du film d'électrolyte recouvrant l'électrode de travail est au contact direct de la phase gazeuse présente dans l'atmosphère de la cellule. L'épaisseur du film d'électrolyte peut être fixée en déposant une quantité connue de liquide à la surface de l'électrode [Yama1, Chun1, Dubu1-2], en contrôlant le niveau d'humidité dans une enceinte climatique [Aast1], ou en ajustant finement le niveau de liquide présent dans une cellule électrochimique classique [Chen2].

Les mesures électrochimiques de la corrosion atmosphérique, sont compliquées par des problèmes associés à l'immersion de l'électrode de référence et la contre électrode dans la couche mince d'électrolyte. Mansfeld [Mans2] a mesuré le courant galvanique passant sur des électrodes identiques alternées. Il a ensuite mesuré la résistance de l'électrolyte en utilisant deux électrodes (sans référence) [Mans4].

Cox *et coll.* [Cox1-2] ont mesuré la cinétique électrochimique dans une couche mince de 50 μm utilisant une approche avec un capillaire de connexion à la référence et la contre électrode.

Relativement peu de travaux fondamentaux ont été rapportés. Les raisons essentielles sont les erreurs des mesures électrochimiques de la vitesse de corrosion qui sont dues à la chute ohmique entre les électrodes de référence et de travail et la distribution irrégulière du courant à travers l'électrode de travail.

Le problème d'introduction de la référence dans la couche mince est résolu par Stratmann [Stra1-7, Leng1]. Il a pu établir un mécanisme de corrosion atmosphérique du fer sous couche mince d'électrolyte [Stra6], sans toucher la surface sous étude utilisant une électrode de référence vibrante (acier revêtu d'or) positionnée à l'opposé de l'électrode de travail à une distance de 1 mm. L'épaisseur du film d'électrolyte est mesurée avec une sonde Pt [Stra5]. Cette sonde permet aussi la mesure du potentiel local [Port1, Naza1].

Nishikata *et coll.* [Nish1-4, Vera1-2, ElMa1-2] ont amélioré les mesures en couche mince sur deux électrodes identiques durant des conditions de cycles humide- sec, placées dans un récipient contenant la solution dont la température et l'humidité sont contrôlées. La solution est introduite dans le récipient par une valve magnétique programmée à délivrer un volume précis qui doit couvrir l'échantillon à 2 cm d'épaisseur. Un niveleur d'eau assure l'horizontalité de la

cellule. Ils ont ensuite développé une approche à trois électrodes [Vera1] utilisant une référence Ag/AgCl coplanaire avec ET et CE. Ils ont trouvé les mêmes dépendances du courant avec l'épaisseur que ceux de Stratmann.

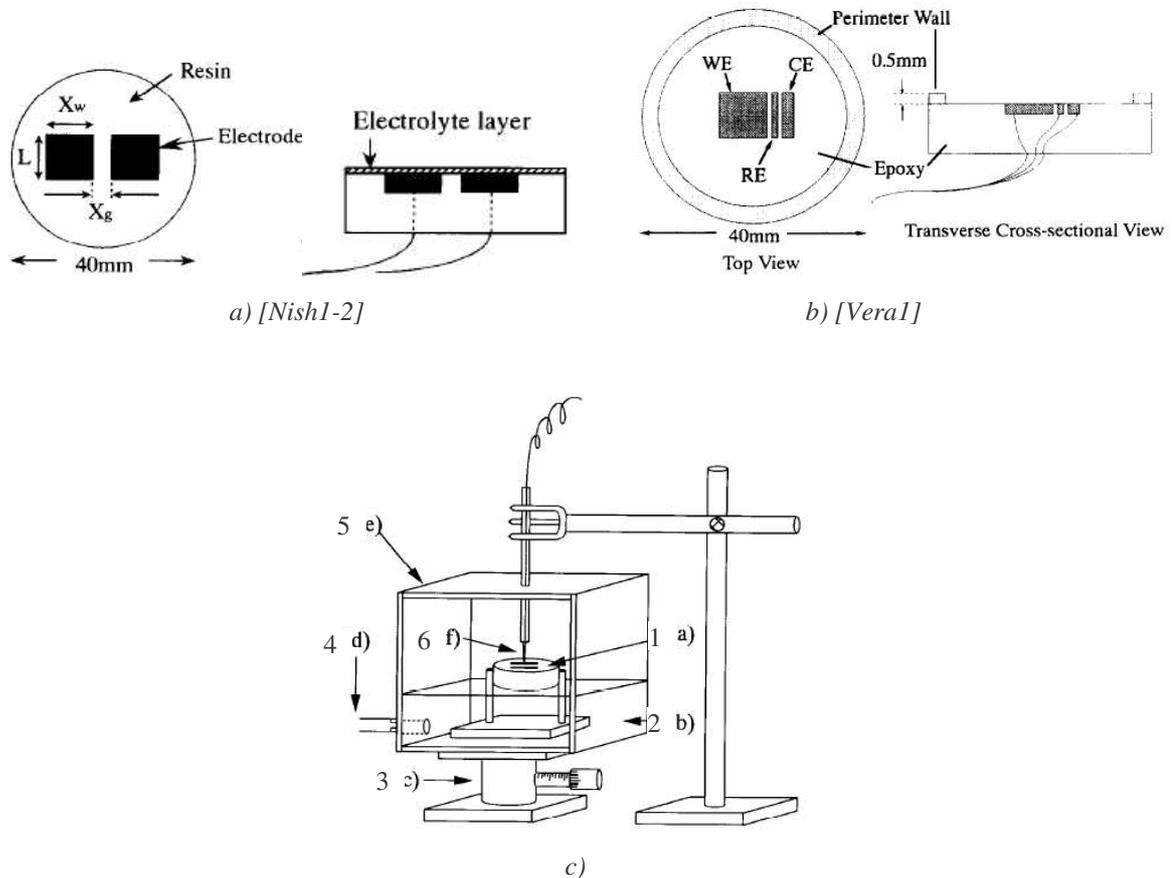


Fig. I-8 Modèle d'électrodes de a) Nishikata [Nish1-2], b) Vera Cruz [Vera1]

c) L'arrangement de la cellule pour les mesures de l'épaisseur d'électrolyte [Nish1-3]:

- (1) électrodes enrobées dans une résine époxy, (2) la solution qui est la même que celle de la couche d'électrolyte à la surface de l'électrode, (3) axe z avec un micromètre, (4) entrée/sortie de solution, (5) chambre et (6) aiguille en cuivre pour les mesures de l'épaisseur d'électrolyte

Une issue importante est d'assurer des couches d'électrolyte durables et stables sur l'électrode de travail. Zhang *et coll.* [Zhan1-3] ont étudié la corrosion atmosphérique du fer, du zinc et du cuivre avec une cellule électrochimique à couche mince d'électrolyte modifiée par rapport à celle utilisée par Stratmann [Stra3-5]. La cellule électrochimique est placée à un niveau horizontal, qui peut être ajusté à l'aide du niveau d'eau (Fig. I-9.a). L'épaisseur de la couche d'électrolyte a été mesurée à $\pm 5 \mu\text{m}$, par une sonde micrométrique (une fine aiguille de platine) reliée à un ohmmètre (Fig. I-9) ou couplée à un microscope électrochimique à balayage (SECM). Cette dernière configuration de micro-cellule, repose sur le confinement d'une fine couche

d'électrolyte (quelques centaines de micromètre) entre la surface d'une microélectrode et un isolant ou un matériau conducteur en parallèle, qui minimisent les dimensions de cette cellule. Elle a été utilisée dans l'étude d'une piqûre sur le fer [Gabr2, Port1] et dans l'étude du couplage galvanique à la jonction entre les deux métaux du couple Al-Cu [Jorc1-2].

La couche de liquide présente à la surface de l'électrode de travail peut être soit ouverte vers une plus large quantité d'électrolyte (Fig. I-9.a) ou entièrement confinée (Fig. I-9.b). L'avantage de cet arrangement est, même si le film d'électrolyte est ultra mince sur l'électrode de travail, la contre électrode et l'électrode de référence restent toujours immergées au sein de l'électrolyte, ce qui peu minimiser la chute ohmique.

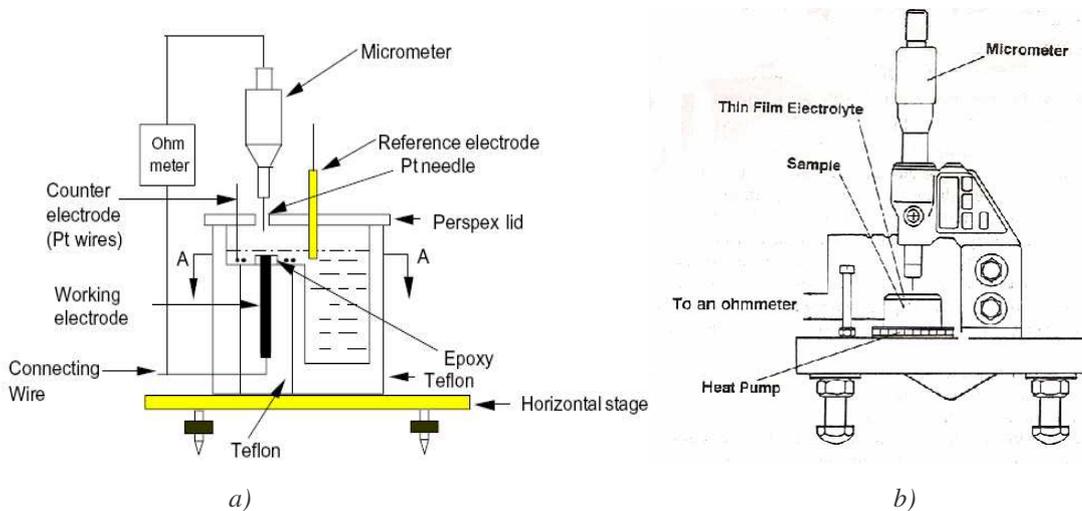


Fig. I-9 Exemple de cellule de corrosion atmosphérique de
 a) Cheng [Chen2] et b) Zhang et Basman [Zhan2, Basm1-6]

Récemment, Dubuisson *et coll.* [Dubu2] ont utilisé deux microélectrodes (250 μm de diamètre en Pt : référence et contre électrode) insérées dans la goutte d'électrolyte sur l'acier zingué, formant ainsi une micro- cellule (Fig. I-10.a). La hauteur et le diamètre des gouttes d'électrolyte ont été déterminés par les mesures d'angle de contact (Fig. I-10.b). Ce dispositif ressemble à celui d'une micro-seringue qui permet de déposer des gouttes de volume prédéfini [Chun1].

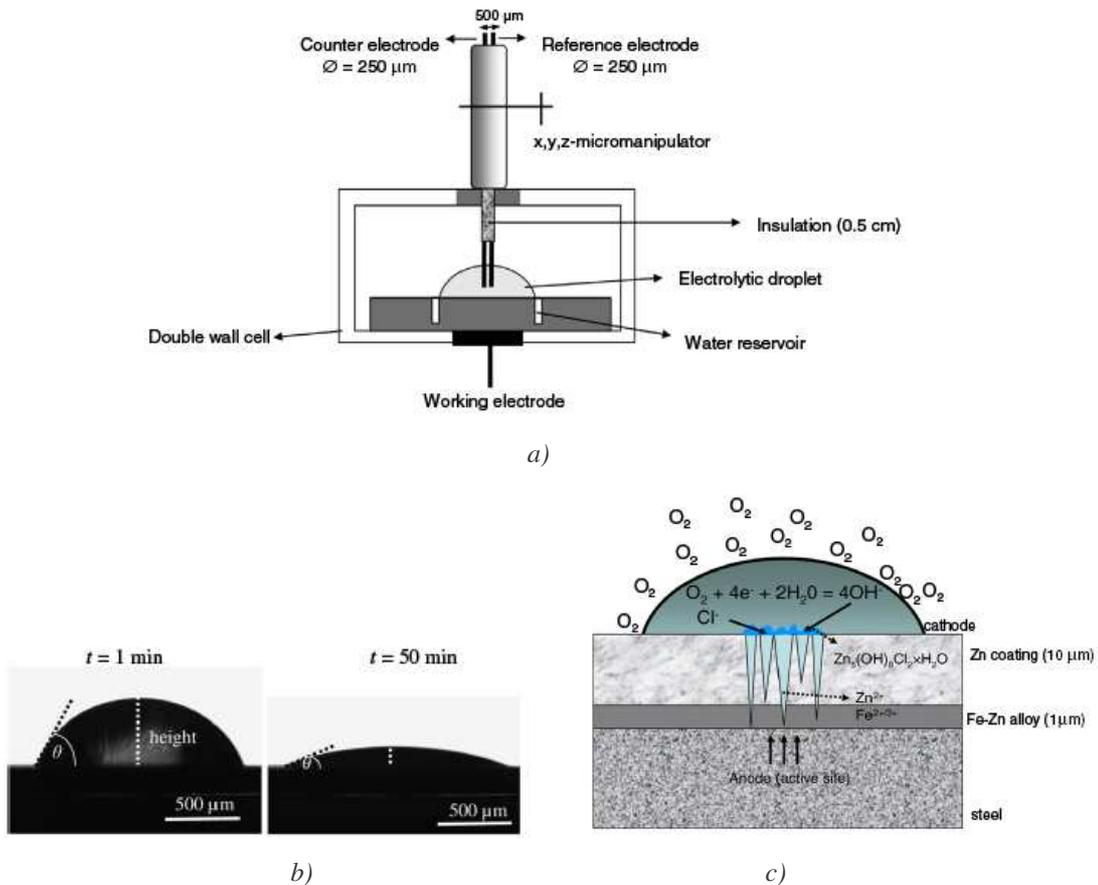


Fig. I-10 a) Cellule de corrosion atmosphérique de Dubuisson [Dubu2], b) forme d'électrolyte, c) schéma des réactions d'interface

L'inconvénient de ce type de cellule est que la définition de la géométrie du film d'électrolyte n'est pas bien définie puisqu'elle évolue dans le temps (Fig. I-10.b) suite à l'évaporation progressive. Ce qui nécessite une régulation de l'humidité de la cellule [Aast1]. Le dispositif de mesure de Frankel [Fran2] (Fig. I-11) comprend une sonde capillaire vibrante qui agit en électrode de référence, au-dessus d'une électrode de travail (1mm) coplanaire avec une CE en anneau, placé dans une chambre d'humidité relative 95% afin de garder l'épaisseur constante. En variant l'humidité relative on peut varier l'épaisseur de l'électrolyte [Taha1, Chun2, Wall1] (Fig. I-12).

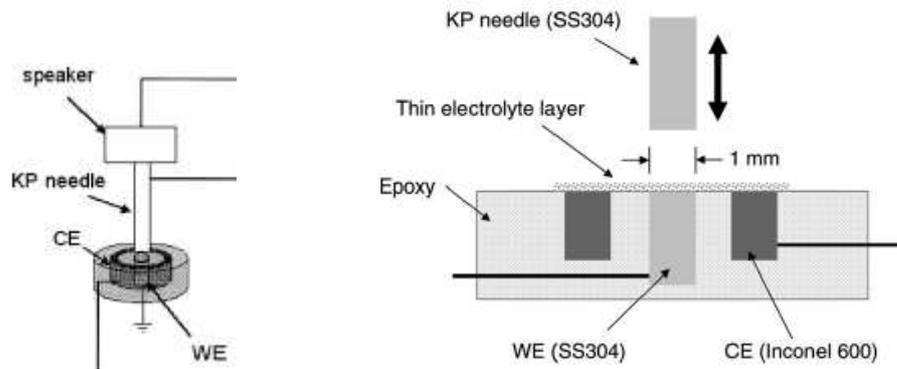


Fig. I-11 Cellule de corrosion atmosphérique de Frankel [Fran2]

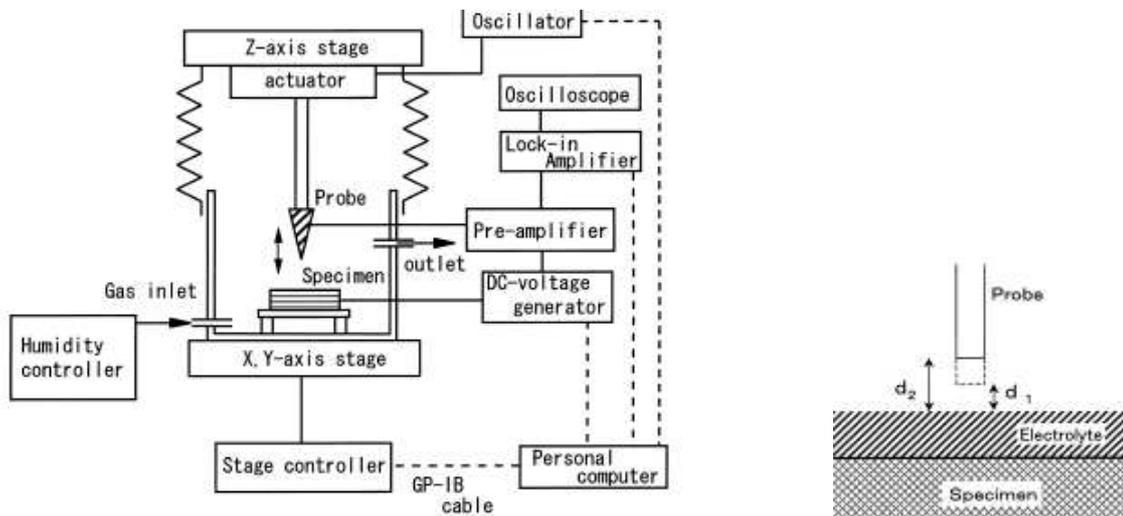


Fig. I-12 Cellule de corrosion atmosphérique de Tahara [Taha1] utilisant une sonde électrode sans contact

Sur le même principe que la sonde à balayage, Yadav [Yada1-2] a mesuré le potentiel local avec un dispositif de mesure de réactions de surface (Fig. I-13) utilisant une sonde de référence stationnaire de diamètre plus large (1.7 mm).

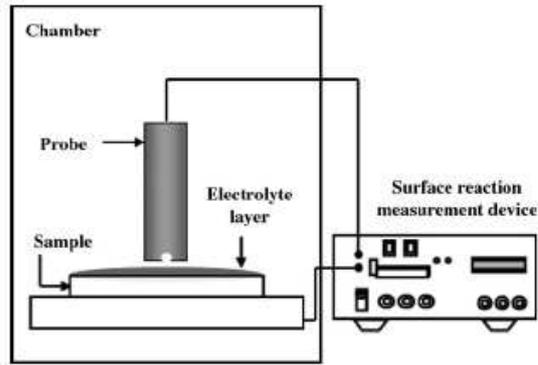


Fig. I-13 Schéma de mesure de potentiel local de Yadav [Yada1-2]

La mesure de l'épaisseur du film liquide peut aussi s'effectuer optiquement [Dubu1-2]. Mika *et coll.* [Mich1] ont mesuré le courant sur une électrode de charbon avec une cellule originale qui permet des mesures de chute ohmique (iR) en cours d'électrolyse, en rapprochant le disque d'électrode de travail parallèlement en dessus d'une fenêtre optique en verre à l'aide d'un micromètre pour ajuster la hauteur de l'électrode.

Dans le domaine de corrosion localisée, des mesures de pH local ont été effectuées avec un montage utilisant un détecteur optique [Loet1] (Fig. I-14).

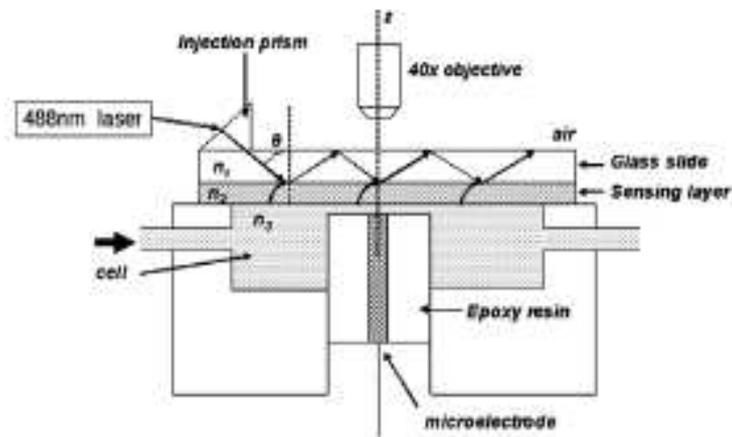


Fig. I-14 Dispositif de Loete [Loet1]

I. 4. 2. 3 Les montages en couche mince

Les montages de cellules à couche mince ont été développés au début des années soixante [Chri1, Hubb1-3], sur le principe de base de confiner un faible volume d'électrolyte à la surface d'une électrode de travail en positionnant parallèlement à cette dernière une paroi étanche au

liquide (conductrice [Hubb1] ou inerte [Fiau2]). La distance entre les deux parois définit alors l'épaisseur e du film mince d'électrolyte. D'un point de vue pratique, cette distance est généralement ajustée à l'aide de micromanipulateurs [Chri1, Hubb1-3, Fiau1-2, Kedd2, Mick1] (Fig. I-15,16) ou d'entretoise [Zhan5] (Fig. I-17). Selon les cellules, la zone confinée peut être complètement fermée (Fig. I-15) ou ouverte sur un large volume d'électrolyte (Fig. I-16,17).

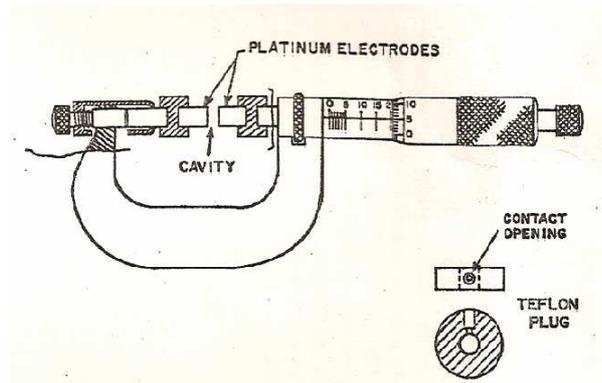


Fig. I-15 Exemple de cellule à couche mince utilisant un système de micro-positionnement [Hubb1]

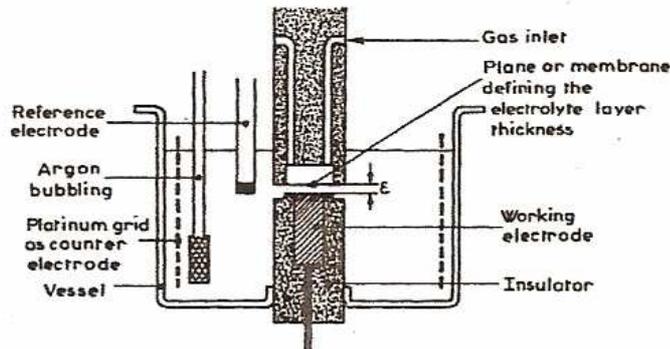


Fig. I-16 Exemple de cellule à couche mince adaptée à l'étude de la corrosion sous confinement [Fiau1,Duti1]

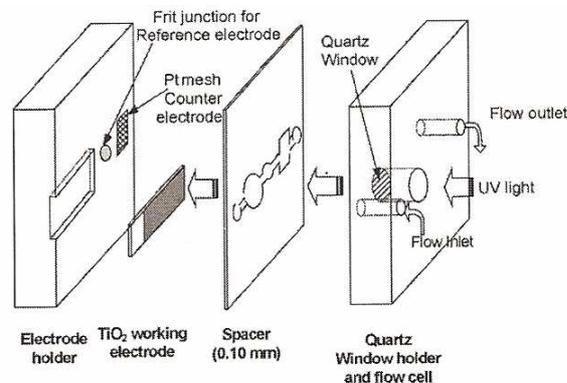


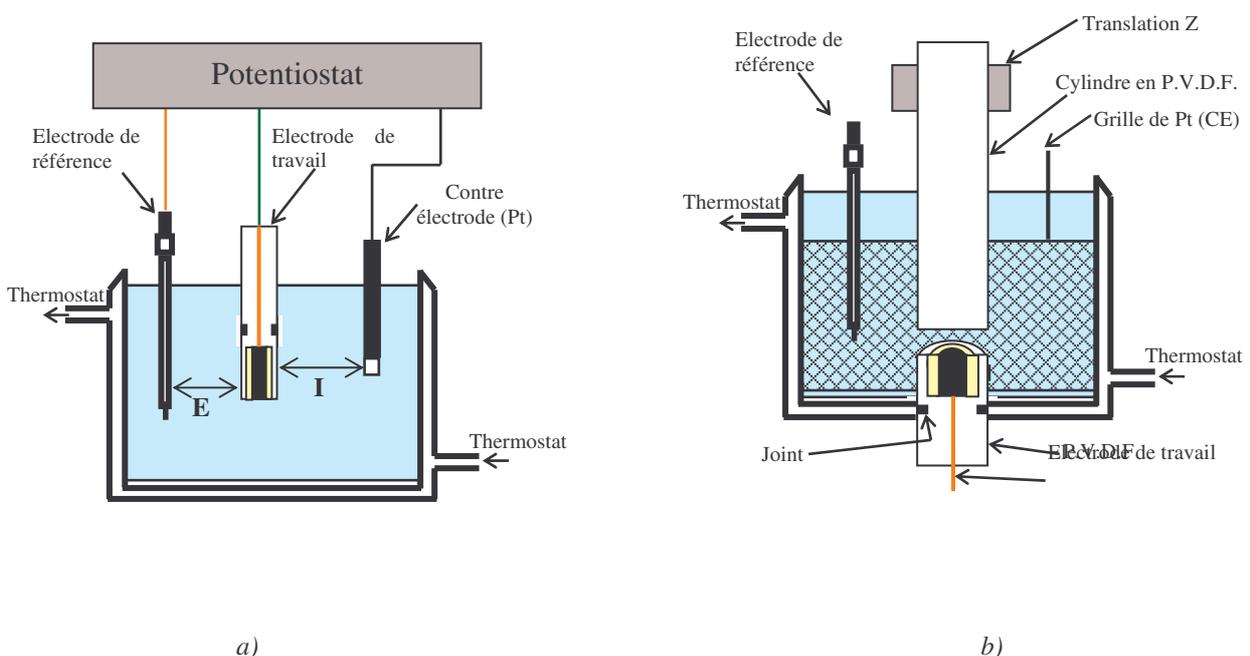
Fig. I-17 Exemple de cellule à couche mince utilisant une entretoise calibrée [Zhan5]

L'approche en couche mince d'électrolyte pour tester la corrosion des matériaux en chirurgie dentaire [Ledv1] est une technique innovante. Cette technique simule les caractéristiques physiques du milieu oral.

Le montage utilisé par Fiaud [Fiau2, Boug1] comprend 3 électrodes (Fig. I-18.b). L'électrode de travail est immergée dans un très petit volume de solution, dont l'épaisseur est comprise entre 10 μm , 100 μm et plus. À la vue de ce montage, on remarque que l'électrode de référence se positionne à l'extérieur de la couche mince. L'effet de la position de l'électrode de référence (insérée dans la couche mince ou en plein bain) a été étudié [Fiau1].

Dans le but de réduire ou d'éliminer la contribution de R_e , la référence est insérée dans la partie supérieure inerte. Le problème d'introduction de la référence dans la couche mince est résolu par Stratmann *et coll.* [Stra2-5]. Ils ont employé une sonde électrode de référence au cours du séchage.

L'accès du dioxygène dissous à l'électrode se fait par diffusion latérale (Fig. I-19). Dans ce cas, le non renouvellement du dioxygène consommé, entraîne un épuisement de l'espèce dans le film mince d'électrolyte, contrairement aux montages en corrosion atmosphérique où le film d'électrolyte est continuellement exposé à l'atmosphère gazeuse. A part quelques études consacrées aux phénomènes de corrosion par crevasse [Fiau2, Kedd2, Perd1], l'utilisation de ce type de montage, est restreinte dans le domaine de la corrosion.



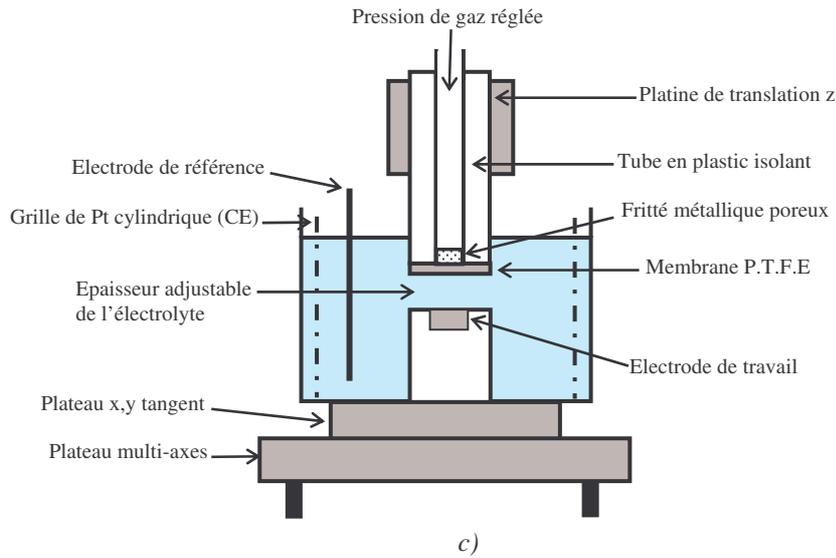


Fig. I-18 Schéma de la cellule de mesure et ses accessoires : a) montage électrochimique classique, b) montage classique en couche mince [Kadr1-2, Boug1], c) montage des courbes multi-approches [Remi1-2]

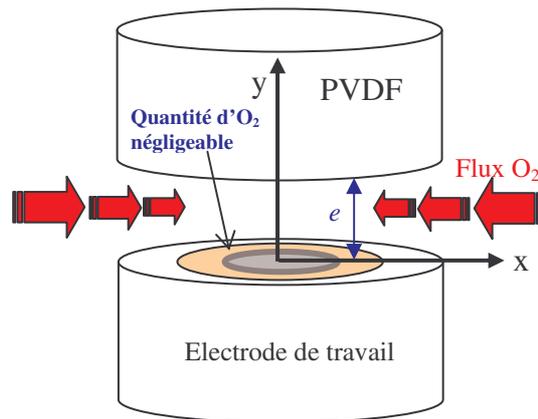


Fig. I-19 Schéma de diffusion en couche mince d'électrolyte

Le contrôle précis de la géométrie dans les cellules à couche mince d'électrolyte classiques [Fiau1-2, Kadr1-2, Boughrara1] présente des inconvénients majeurs, tels des erreurs de parallélismes (voir Chap. II). Un montage à couche mince innovant a été développé par Remita [Remi1-2]. Ce montage inclus un dispositif de réglage géométrique des angles en plus du réglage micrométrique vertical de l'épaisseur de l'électrolyte, basé sur la mesure de la résistance d'électrolyte qui permet un ajustement précis de l'épaisseur par la méthode des courbes multi-approches (Fig. I-18.c).

Pour prendre en compte l'effet de l'apport rapide du dioxygène dans le phénomène de corrosion atmosphérique ou celle de l'annulaire des conduites flexibles, un plan supérieur muni d'une membrane perméable à l'air et hydrophobe a été utilisé (Fig. I-16,18) [Duti1, Fiau1, Remi1-2]. Contrairement aux montages en corrosion atmosphérique, ce montage en couche mince avec apport de gaz définit précisément et durablement (plusieurs jours) la géométrie de la couche d'électrolyte confinée.

I. 4. 3 Spécificités du milieu confiné

La variation de l'épaisseur de la couche mince d'électrolyte affecte un nombre de processus, tel le transport de masse du dioxygène dissous, l'accumulation des produits de corrosion, et l'hydratation des ions métalliques dissous [Chen2].

Si l'on compare à un montage classique (Fig. I-18.a), ce montage à couche mince d'électrolyte peut [Kadr1-2] :

- entraîner une augmentation locale du pH plus importante,
- avoir une influence sur la distribution des courants et des potentiels électrochimiques, et sur les phénomènes de transfert de masse,
- entraîner la production de cations métalliques qui rapidement sursaturent la solution, et conduisent à la précipitation,
- augmenter la résistance du transfert de charge de l'électrode,
- et donc diminuer la vitesse de corrosion de l'électrode,
- entraîner la consommation de dioxygène dissous dans la zone confinée de la solution.

Par conséquent, les erreurs de mesures de la vitesse de corrosion en électrochimie sous couche mince d'électrolyte peuvent augmenter non seulement par chute ohmique entre l'électrode de référence et l'électrode de travail, mais aussi parce que la distribution du courant et du potentiel n'est pas la même [ElMa1] sur l'ensemble de la surface.

I. 4. 3. 1 Influence du confinement sur le transport de matière

La théorie de l'impédance de concentration a été traitée par Contamin *et coll.* [Cont1], pour une cellule à couche mince d'électrolyte avec deux électrodes parallèles et identiques.

Dans un milieu confiné et stagnant, il semble largement admis que la finesse des films d'électrolyte recouvrant l'interface exclue la possibilité d'une contribution significative des mouvements convectifs dans le transport global des espèces dissoutes. Ainsi, la convection est systématiquement négligée dans les travaux traitant des phénomènes de transport en milieu confiné [Chin1, Fiau1, Whit1]

En plein bain (volume d'électrolyte infini), une convection dite « naturelle » existe toujours au sein de l'électrolyte même lorsque ce dernier apparaît macroscopiquement immobile [Amat1]. De ce fait, le profil de concentration des espèces dissoutes au voisinage d'une interface peut être décrit simplement par le modèle de diffusion-convection de Nernst [Bard2]. Le courant limite associé au processus diffusionnel est équivalent à :

$$i_p = 0.4463nFAC \left(\frac{nF}{RT} \right)^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}} D^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I-2})$$

avec A l'aire de l'électrode, v la vitesse de balayage des potentiels, C la concentration de l'espèce active, D son coefficient de diffusion.

Ceci a été bien expliqué par Bard [Bard1, Duti1] avec la courbe intensité-potential en couche mince qui présente une forme symétrique et un pic (Fig. I-20) au lieu du palier de diffusion observé dans les cellules classiques. Dans ce cas le courant du pic, i_p , correspond à :

$$i_p = \frac{n^2 F^2 v V C}{4RT} \quad (\text{I-3})$$

avec V le volume de l'électrolyte (μl)

Ainsi, il est possible de déterminer si un processus est lié à la diffusion ou purement à une réaction en couche mince, en mesurant le courant du pic (i_p) en fonction de la vitesse de balayage (v) des potentiels [Sima1].

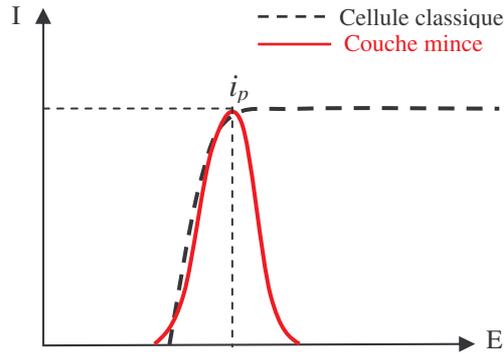


Fig. I-20 Courbes de polarisation

En effet, si l'épaisseur de la couche d'électrolyte est très faible, c'est-à-dire inférieure à la couche de diffusion, alors on peut négliger le transfert de masse à l'intérieur de la cellule. L'absence de palier de diffusion s'explique par le fait que l'on soit dans un très petit volume, et que dans celui-ci, tout le dioxygène est consommé rapidement à l'entrée de la couche mince.

Contrairement au milieu confiné (sans apport de gaz), en corrosion atmosphérique, quand l'électrolyte est épais, la réduction du dioxygène est contrôlée par la diffusion. Une relation linéaire entre le courant limite de diffusion et l'inverse de l'épaisseur de l'électrolyte, est obtenue [Leng1, Remi1-2] en accord avec la 1^o loi de Fick. Stratmann *et coll.* [Stra2-5, Leng1] ont rapporté que lorsque l'épaisseur diminue, le courant limite de diffusion du dioxygène augmente et atteint un maximum pour une épaisseur critique, ce qui augmente la vitesse de corrosion [Dubu2]. Quand la couche devient plus mince, le transport du dioxygène s'accélère ce qui augmente la vitesse de corrosion et par la suite la passivation. La passivation peut être attribuée à l'accès facile du dioxygène à travers la couche mince. Dans ce cas, elle n'est pas due à la précipitation des ions en excès, issus du processus anodique parce que ce dernier se produit à vitesse lente [Zhang2].

En milieu confiné et stagnant, la faible épaisseur d'électrolyte exclut la contribution de la convection, le modèle de Nernst ne s'applique plus. En absence de couplage galvanique, il ne reste plus que la diffusion décrite par la loi de Fick [Song1-5].

Par le passé, des calculs de profils de concentration ont été proposés pour différents types de milieu confiné qui diffèrent ainsi par les conditions aux limites. Le transport de matière peut être monodimensionnel [Fiau1] ou multidimensionnel [Galc1, Gabr1]. Le cas d'une cellule à couche mince comportant deux électrodes se faisant face a été traité par Hubbard et Hanson [Hubb3] puis plus récemment par Leddy *et coll.* [Ledd1]. Le cas d'une cellule à couche mince comportant une électrode et une paroi imperméable [Chri1, Mick1] ou partiellement perméable au gaz a également été abordé [Galc1].

Mansfeld [Mans3] a suggéré un changement de contrôle du mécanisme, de la diffusion au transfert de charge lorsque l'épaisseur de l'électrolyte diminue, les pentes de Tafel deviennent plus faibles et la vitesse de corrosion, i_{corr} , inférieure au courant limite de diffusion.

La diversité des résultats obtenus dans les calculs précédemment cités illustre bien le lien de dépendance existant entre les phénomènes de transport de matière et les caractéristiques du milieu confiné considéré. La littérature rapporte que le transport de toutes les espèces dissoutes produites à l'interface a essentiellement lieu de façon tangentielle à la surface métallique et est par conséquent inhibé par rapport à une situation de plein bain [Fiau2, Remi1].

I. 4. 3. 2 Influence du confinement sur le pH local

Les réactions cathodiques qui se déroulent durant les phénomènes de corrosion sont généralement productrices d'ions hydroxyde, leur évacuation limitée entraîne une augmentation du pH dans la zone confinée [Basm6, Perd1, Chin1, Kedd2, Stra5, Zhan2-3, Nish1-2]. Perdomo *et coll.* [Perd1] ont étudié la corrosion par crevasse des pipelines. Ils ont montré que dans une crevasse mince le potentiel diminue rapidement et le pH augmente rapidement suite à la réaction :



Les calculs effectués par Dutil [Duti1], en passant par l'intégration du pic de réduction de l'oxygène, ont montré une faible augmentation du pH. Les cinétiques de réactions chimiques et électrochimiques étant dépendantes du pH, cette augmentation de pH peut se répercuter sur les

mécanismes de corrosion. Ainsi Keddam *et coll.* [Kedd2] ont montré que les produits de corrosion du zinc formés en milieu confiné étaient de nature différente de ceux observés en plein bain. Cet effet, serait dû selon les auteurs à une augmentation du pH dans la zone confinée. Cette augmentation de pH rend thermodynamiquement stable des produits de corrosion qui ne se seraient pas formés en plein bain.

Les résultats des calculs numériques effectués par White [Whit1] ont montré que la dissolution passive dans une crevasse relativement profonde (profondeur 8 cm, hauteur 90 μm) par précipitation par hydrolyse de $\text{Cr}(\text{OH})_3$, a provoqué la diminution du pH local et l'augmentation de la concentration des ions chlorure par migration vers l'intérieur de la crevasse (pour assurer la neutralité électrique). Mais l'augmentation de la corrosion est plutôt due à la chute ohmique dans la solution qui engendre une distribution non-uniforme du courant.

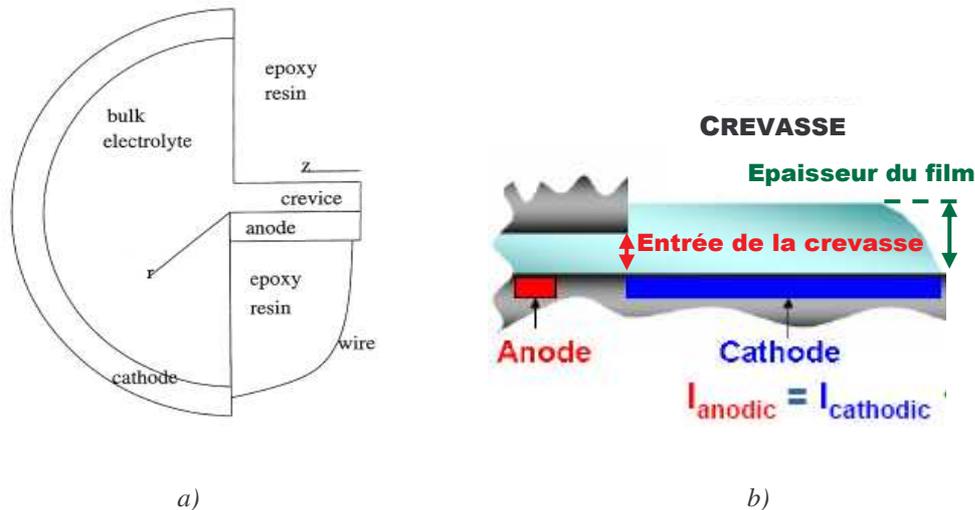


Fig. I-21 Schéma de modélisation d'une crevasse a) White [Whit1] b) Agarwal [Agar1]

I. 4. 3. 3 Influence du confinement sur la distribution de potentiel local

L'augmentation de la distribution radiale de courant et de potentiel, de la périphérie au centre de l'électrode a été obtenue par Kadri [Kadr2] suite à ses travaux réalisés sur un acier Fe36Ni sous couche mince d'électrolyte. Cette distribution non uniforme de courant et de potentiel a été attribuée à la chute ohmique dans la couche mince d'électrolyte. De telles situations ont été investies théoriquement dans le cas d'électrodes poreuses [deLe1, Kedd1] et traitées en terme de modèle de ligne de transmission pour un pore cylindrique, d'abord appliqué

à un échantillon d'Al couvert d'un film mince d'électrolyte [Fiau1]. L'inversion du comportement a été constatée au-dessous d'une épaisseur caractéristique (100 μm) suite au confinement des produits de corrosion, prépondérant par rapport à leur diffusion vers l'extérieur de la couche mince.

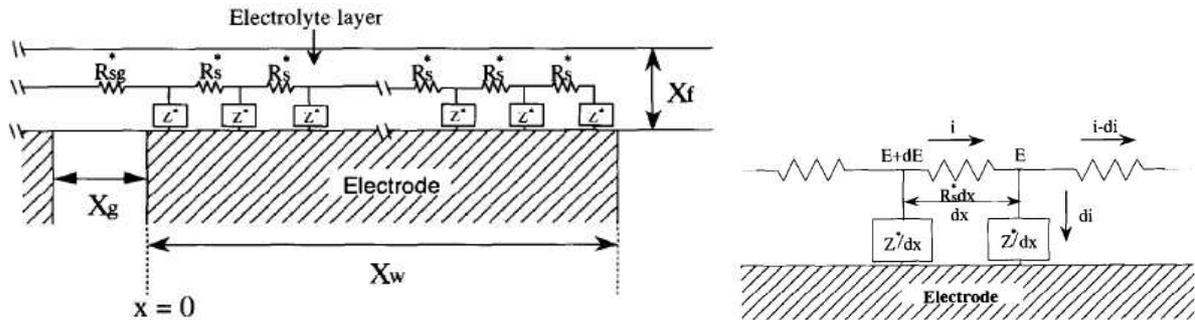


Fig. I-22 Distribution 1D à l'interface de deux électrodes et le circuit équivalent de la ligne de transmission avec couche mince d'électrolyte: Z^* , impédance par unité de longueur de l'interface métal-solution [Nish2-3]

La ligne de transmission est aussi considérée par Tahara [Taha1] dans l'analyse numérique de la distribution de potentiel à l'interface Zn-Fe, mesurée avec une sonde à balayage en fonction de l'épaisseur de l'électrolyte. La largeur de la région de transition, entre les potentiels plus négatifs sur le zinc et les potentiels plus positifs sur le fer, diminue avec la diminution de l'épaisseur d'électrolyte.

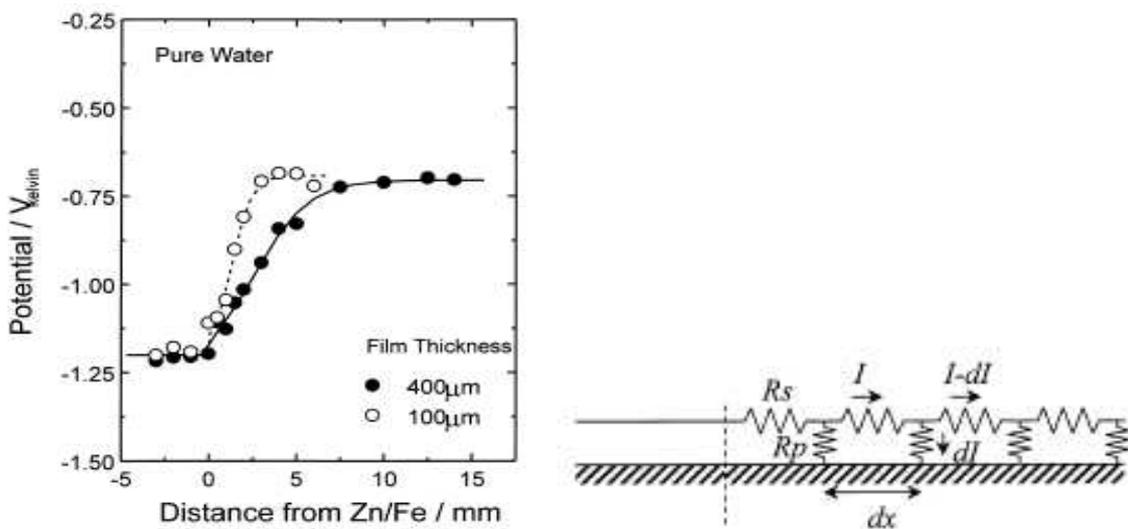


Fig. I-23 Potentiel local à l'interface Zn/Fe et schéma du modèle de ligne de transmission de Tahara [Taha1]

I. 4. 3. 4 Influence du confinement sur la précipitation des produits de corrosion

L'accumulation de produits de la réaction anodique causée par le confinement, tend à augmenter la vitesse de précipitation des produits de corrosion [Song2] qui dépend de la concentration des cations métalliques présents dans la zone confinée suite à la dissolution anodique du métal. Cette accumulation de produit de corrosion peut aussi avoir pour conséquence une augmentation de la vitesse de corrosion selon Kadri *et coll.* [Kadr2]. Dans certains cas, la précipitation peut ralentir la corrosion [Vits1, Kedd2].

Ainsi, lorsque le métal se corrode avec le confinement, les réactifs cathodiques s'appauvrissent au regard de l'électrode (exceptée l'eau) ce qui va diminuer les vitesses de corrosion [Kedd2].

I. 5 Etude du couplage galvanique

La corrosion galvanique se produit dans les milieux industriels comme dans les milieux domestiques. Elle est la raison des défauts rencontrés avec les boulons échangeurs de chaleur, l'hélice des navires, les trains d'atterrissage des avions, les valves, les composants architecturaux. Ce type de corrosion se situe toujours au voisinage de la jonction de deux métaux.

I. 5. 1 Théorie électrochimique de la corrosion galvanique

La corrosion galvanique résulte du couplage électrique de deux ou plusieurs métaux (de potentiels différents) ou alliages placés dans un milieu conducteur et corrosif. Quand cela se produit, un métal devient l'anode et l'autre métal la cathode. Dans ce cas le courant de corrosion généré par le couple galvanique [Nett1] est :

$$I = \frac{\Delta E_{corr}}{\sum R_{\Omega} + R_a + R_c} \quad (I-4)$$

ΔE_{corr} , la différence des potentiels libres des métaux non couplés, $\sum R_{\Omega}$, la somme des résistances ohmiques, R_a et R_c , les résistances anodique et cathodique.

L'estimation de la corrosion galvanique ne peut être effectuée qu'en mesurant le courant généré par le couple en fonction du temps. Les variations de ce courant reflètent les changements et les évolutions à l'interface métal/électrolyte. La valeur moyenne du courant, dérivé de la courbe $i = f(t)$ permet de classer les métaux et les alliages selon des séries galvaniques plus significatives que les séries électrochimiques [Nett1]. Cependant, la mesure directe de ce courant est difficile parce que le métal qui se corrode est constitué de plusieurs cellules de corrosion court circuitées. Ce type de corrosion dépend :

- des propriétés de l'interface métal/solution de chaque élément du couple,
- de la position des potentiels de corrosion dans la série galvanique,
- du rapport des surfaces du couple.

La combinaison de ces facteurs rend complexe le phénomène de corrosion galvanique. Les aspects essentiels du processus:

- un métal corrodable en présence du dioxygène est le siège des réactions :



Dans le cas général on ne considère que deux réactions : l'une anodique et l'autre cathodique en n'envisageant que les réactions pouvant se produire au voisinage du potentiel de dissolution du métal. Différents processus peuvent régir la relation entre le courant et la surtension :

- La relation courant-tension d'un métal :

$$I = I_{corr} [\exp (2,3(E - E_{corr})/b_a) - \exp (-2,3(E - E_{corr})/b_c)] \quad (\text{I-5})$$

Où b_a et b_c sont respectivement les pentes de Tafel anodique et cathodique.

Cas 1 :

Le potentiel galvanique E_g des deux métaux couplés est assez éloigné des deux potentiels de corrosion E_{corr}^1 et E_{corr}^2 ($> 50 \text{ mV}$), sur M_1 dissolution du métal et sur M_2 réduction de l'oxydant (H^+ , H_2O ou O_2). M_1 couplé à M_2 plus noble voit son potentiel devenir plus noble (E_g) et son courant de dissolution sera :

$$I_a^1 = i_{\text{corr}}^1 S_1 \exp (E_g - E_{\text{corr}}^1) / \beta_a^1 \quad (\text{I-6})$$

De même, pour M_2 :

$$I_c^2 = i_{\text{corr}}^2 S_2 \exp (E_{\text{corr}}^2 - E_g) / \beta_c^2 \quad (\text{I-7})$$

$$\text{À } E_g, I_g = I_a^1 = I_c^2$$

Cas 2 :

Faible polarisation du métal anodique (M_1)

$$\text{A } E_g, \quad I_g = I_a^1 - I_c^1 = I_d - I_{\text{corr}}^1 \exp [2,3(E_g - E_{\text{corr}}^1) / b_c] \quad (\text{I-8})$$

le processus cathodique n'est pas négligeable sur M_1 . La loi de Tafel n'est pas applicable au courant anodique total. $I_d = I_a^1(E_g)$: courant de dissolution dû au couplage.

Deux cas peuvent se présenter:

- faible polarisation ($E_g \sim E_{\text{corr}}^1$) conduit à : $I_g \sim I_d - I_{\text{corr}}^1 \Rightarrow$ La densité de courant galvanique est plus faible que la densité de courant de dissolution \Rightarrow on ne peut pas calculer la perte de poids à partir de $I_g \Rightarrow$ effet galvanique
- polarisation importante ($E_g \gg E_{\text{corr}}^1$) : $I_g = I_d$ et on se retrouve dans le cas 1.

Cas 3 :

Contrôle par diffusion cathodique (réduction de O₂):

$$I_g = I_a^1(E_g) - I_c^1(E_g) = I_c^2(E_g) \Rightarrow I_g = I_d - I_{O_2}^{L,1} = I_{O_2}^{L,2} \quad (I-9)$$

La densité de courant galvanique est plus faible que la densité de courant de dissolution de l'anode.

En général, à la suite d'un couplage galvanique, la vitesse de corrosion augmente pour le matériau ayant le potentiel le plus bas (anode) alors qu'elle diminue pour le métal ayant le potentiel le plus élevé (cathode) [Nett1]. Au potentiel mixte, le métal M₂ se corrode faiblement et sa corrosion peut être négligée par rapport à celle de M₁ [Nett1].

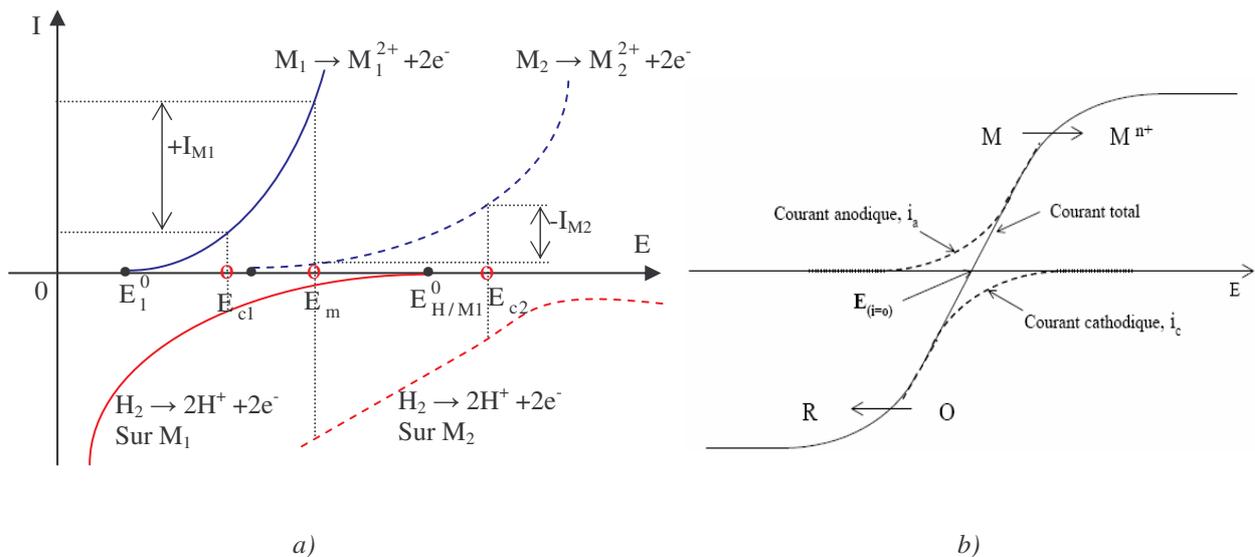


Fig. I-24 Combinaison courant-tension pour l'étude de la corrosion galvanique

E^0 potentiel d'équilibre ; E_c potentiel de corrosion (à circuit ouvert) ; E_m potentiel mixte (E_g)

I. 5. 2 Travaux effectués en couplage galvanique

Cette partie est consacrée à l'étude du couplage galvanique, processus fréquemment rencontré en corrosion et qui constitue un point sensible dans l'initiation de la dégradation des

matériaux. Cette étude est plus précisément centrée sur les couplages bimétalliques des alliages de fer.

I. 5. 2. 1 Introduction et contexte

Du fait de la microstructure hétérogène, les alliages de fer sont sensibles à la corrosion localisée. Ainsi, il est désormais bien établi que les particules intermétalliques grossières jouent un rôle extrêmement important dans l'initiation de la corrosion [Blan1-2, Buch1, Guil1, Schm1, Camp1]. Dans le cas d'un pipeline en acier [Rich1], la présence d'ions sulfate et/ou chlorure, la faible conductivité et le pH élevé, le rend vulnérable à la corrosion localisée. Les résultats de Richter [Rich1] sur la corrosion galvanique du couple Fe/Cu sont plus difficiles à interpréter en présence de O₂ dissous et des ions SO₄⁼.

Malgré les nombreux travaux effectués sur ce sujet, les mécanismes associés à la dissolution des intermétalliques grossiers et à l'initiation des piqûres restent flous bien que l'ensemble de la communauté scientifique s'accorde pour dire qu'ils sont liés à des phénomènes de couplage galvanique matrice/particule.

Afin de mieux appréhender les techniques de mesure, un rappel du principe du couplage galvanique est nécessaire. Considérons deux métaux A et B, de même surface S , caractérisés par leurs potentiels et densités de courant de corrosion E_{corr} et i_{corr} dans un même électrolyte, tels que $E_{corr}^A < E_{corr}^B$. S'ils sont immergés séparément dans la solution, chacun d'entre eux va être le siège d'une réaction cathodique et d'une réaction anodique mises en évidence par leurs courbes de polarisation individuelles (Fig. I-24.b).

Plusieurs voies sont envisageables pour poursuivre l'étude de la corrosion localisée. Dans les travaux présentés ici, il a été choisi de préparer des alliages et des couples modèles, méthode suivie par plusieurs chercheurs [Jorc1-2, Tada1, Paya1-2] pour simuler le couplage matrice/particule, et de les étudier à l'aide du microscope électrochimique local. Jorcin *et coll.* [Jorc1-2] ont noté la présence d'un redépôt de Cu sur un alliage modèle Al/Cu. Pour mener ces investigations à bien, ils ont mis en oeuvre les techniques locales telles que le microscope électronique et des mesures d'impédance locales (SIEL). Toutefois, afin d'avoir une bonne

vision du phénomène galvanique, il a été nécessaire d'utiliser des techniques analytiques complémentaires. Elles sont présentées dans les paragraphes suivants.

I. 5. 2. 2 Techniques de mesure expérimentales

Les mesures de courant galvanique ont été occasionnellement utilisées pour obtenir des informations sur la vitesse de corrosion due à l'action de macro-cellules sous des conditions définies.

I. 5. 2. 2. 1 Technique de mesures macroscopiques conventionnelle

a) Technique de la perte de matière

La corrosion est liée au volume de matière formée ou perdue durant la réaction anodique ou cathodique, par la loi de Faraday [Paya1] :

$$I_{corr} = \frac{n\rho F}{M} \cdot \frac{dV}{dt} \quad (\text{I-10})$$

Où ρ est la masse volumique, M , la masse molaire et $\frac{dV}{dt}$ l'évolution du volume de métal dissous en fonction du temps.

La mesure expérimentale de perte de matière passe par deux techniques :

- la mesure du volume d'hydrogène dégagé,
- la mesure de la perte de masse de l'échantillon

La perte de masse est la méthode la plus ancienne. L'échantillon pesé avant et après l'essai, permet l'estimation du métal dissous durant la réaction anodique. L'inconvénient est qu'elle nécessite un nettoyage minutieux du matériau après essai, afin d'ôter les précipités à la surface.

Les mesures expérimentales globales de perte de matière ne sont pas appropriées à la nature localisée du couplage galvanique. La formation de cavités aux interfaces et la profondeur

de l'attaque ne peuvent être déterminées par la mesure globale du volume ou de la masse du métal dissous.

b) Technique de l'ampèremètre à résistance nulle

Durant la corrosion localisée, les surfaces anodique et cathodique forment des microcellules. La corrosion galvanique peut être simulée en séparant les composants de la cellule galvanique (deux métaux) immergés dans un électrolyte et joints entre eux par un fil externe ; c'est la méthode de base dans l'étude de la corrosion galvanique [Hara1].

Qian *et coll.* [Qian1] ont mesuré le courant galvanique entre l'acier au carbone et l'acier inox avec un picoampèremètre. Le potentiel de couplage est mesuré par rapport à une référence Cu/CuSO₄ tel que présenté sur la figure I-25.

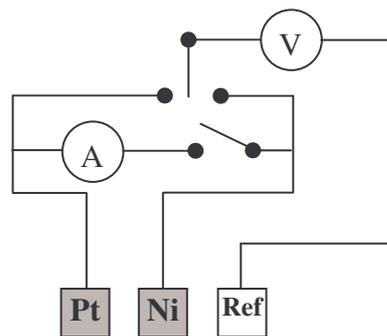


Fig. I-25 Schéma du montage de mesure de Hara [Hara1] et Qian [Qian1]

Le courant total est souvent mesuré par la technique ZRA, qui est facile à réaliser par une personne non-expérimentée [Babo1, Sout1]. Un ZRA, ampèremètre à résistance nulle (en anglais ZRA : zero resistance ammetry), est simplement un convertisseur de courant en tension. Il donne une tension de sortie proportionnelle au courant qui circule entre ses deux bornes tout en imposant une tension '**nulle**' au circuit externe. Un ZRA peut être utilisé pour mesurer le courant de couplage galvanique entre les deux électrodes. Richter [Rich1] a utilisé cette méthode avec deux électrodes, l'acier au carbone et le cuivre.

La figure I-26 présente un schéma montrant la configuration du couple galvanique et l'application d'un potentiostat en ampèremètre à résistance zéro. Cette technique a l'avantage

d'indiquer la variation de la densité de courant total (connaissant la surface des métaux) en fonction du temps [Akid1,Hiha1,Dash1,Payal]. Les barreaux activement corrodables ont présenté des courants positifs, tandis que les barreaux passifs ont présenté des courants négatifs [Alon1].

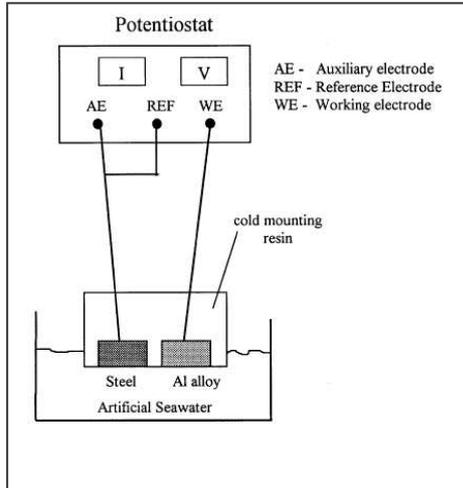


Fig. I-26 Montage d'un potentiostat en ZRA pour la mesure du courant galvanique [Akid1]

Une application intéressante est la mesure du courant de couplage entre deux électrodes identiques. Pour les mesures du bruit électrochimique, l'arrangement expérimental nécessite l'utilisation de deux électrodes identiques connectées par un ampèremètre à résistance zéro (ZRA) pour les mesures du courant, maintenant une différence de potentiel de 0 mV entre ces deux électrodes [Bevi1, Blas1-2, Garc1]. Le potentiel du couple, E_{coup} , (mesuré par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl/KCl(sat)) et le courant de couplage, I_{coup} , sont obtenus pour les deux électrodes couplées.

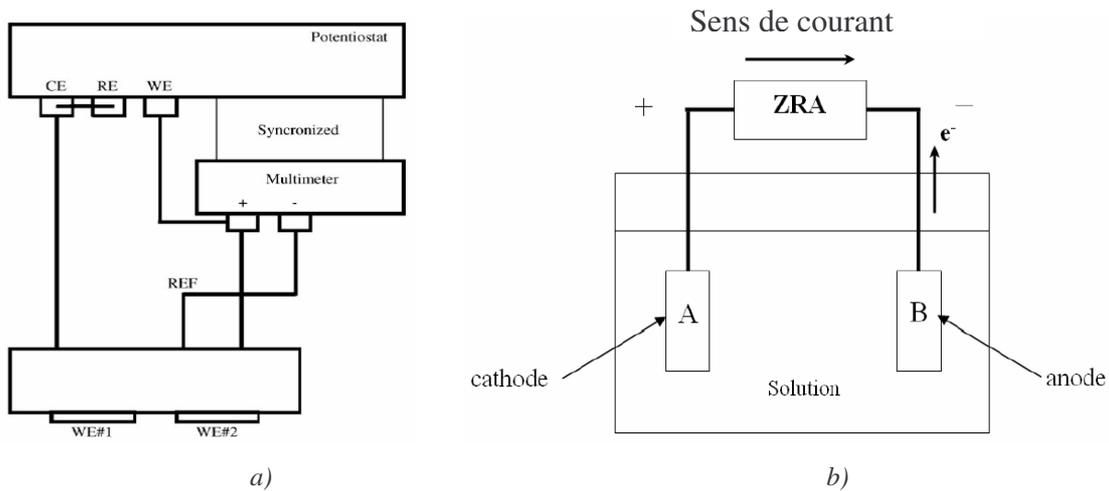


Fig. I-27 Montage d'un potentiostat en ZRA a) [Bevi1], b) [Blas1-2, Garc1]

Cette méthode a l'avantage de donner une indication directe de l'activité électrochimique du système sans besoin d'utiliser un instrument sophistiqué. Souvent, cette technique est utilisée comme méthode de test au laboratoire, mais cette technique peut aussi être appliquée dans ce

domaine si les connections entre les différentes parties du système peuvent être rompues sans risque pour les mesures de courant [Pruc1]. Whyte [Whyt1] a utilisé la géométrie présentée sur la figure I-28, désignée pour simuler les défauts locaux de zinc sur l'acier galvanisé, durant la fabrication, résultant de l'exposition de l'acier au-dessous d'un revêtement de peinture intact.

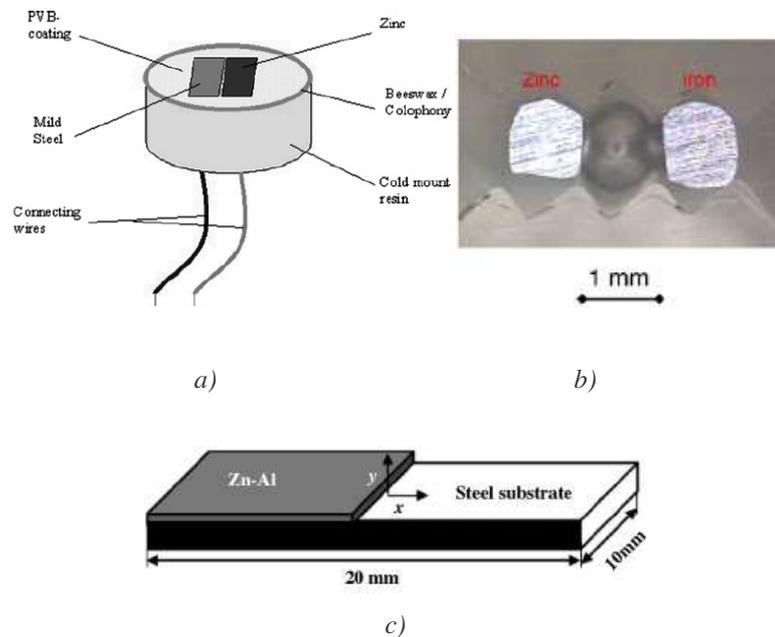


Fig. I-28 Models de couples galvaniques de a) Whyte [Whyt1], b) Souto [Sout1] et c) Yadave [Yada2]

Comment pourrais-je utiliser mon potentiostat comme ZRA?

La plus part des systèmes Princeton Applied Research (PARSTATs, 263A, 283, VS II) peuvent être configurés en **ZRA**. Dans cette configuration, aucun potentiel ou courant n'est appliqué à l'échantillon, donc ceci est considéré comme une technique de "circuit-ouvert". Pour cette configuration spéciale, la cellule électrochimique va être connectée aux câbles du potentiostat par différentes manières:

- Electrode de travail (verte) est connectée à l'un des échantillons
- Si le fil (gris) est disponible, reliez le au même échantillon que l'électrode de travail
- Le câble de masse (noir) est relié à l'autre échantillon
- Le fil de référence (blanc) est relié à l'électrode de référence
- Le fil de la contre électrode (rouge) n'est pas utilisé

Cette configuration est utilisée pour chaque techniques telle la corrosion galvanique (courant caractéristique de deux différents métaux immergés dans la solution et mesuré en fonction du temps) ou le bruit électrochimique (caractéristiques du courant et du potentiel pour deux échantillons identiques de même composition et même dimension, mesuré en fonction du temps) [Blas2].

Note: Models 273 et 273A ne peuvent pas être configurés en circuit-ouvert **ZRA** de cette façon.

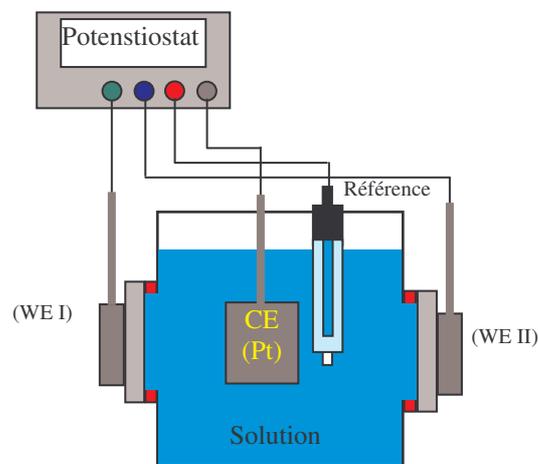


Fig. I-29 Schéma de la configuration de ZRA

Les techniques évoquées ci-après nécessitent l'utilisation d'une cellule à trois électrodes comprenant une électrode de travail, une contre-électrode et une électrode de référence.

c) Technique du tracé de courbe de polarisation (courbes I-E)

Dans le cas de deux métaux différents, on peut obtenir, à partir des courbes de polarisation, en tracés $\log(I) = f(E)$, le courant galvanique correspondant au couplage de ces deux métaux par combinaison de la courbe anodique correspondant à l'anode du couple et de la courbe cathodique correspondant à la cathode : c'est la méthode d'établissement du diagramme d'Evans. On superposant la courbe cathodique du métal cathodique avec la courbe anodique du métal

anodique, on peut obtenir le courant de corrosion, I_{corr} , par la méthode de l'intersection des pentes de Tafel anodique et cathodique [Vare1, Akid1, ElDa1, Bako1, Paya1]. Selon Blasco [Blas1-2, Garc1] la densité du courant galvanique et le potentiel mixte du couple sont estimés à partir du point d'intersection des courbes de polarisation des deux métaux, en accord avec la théorie du potentiel mixte (TPM) [Wagn1].

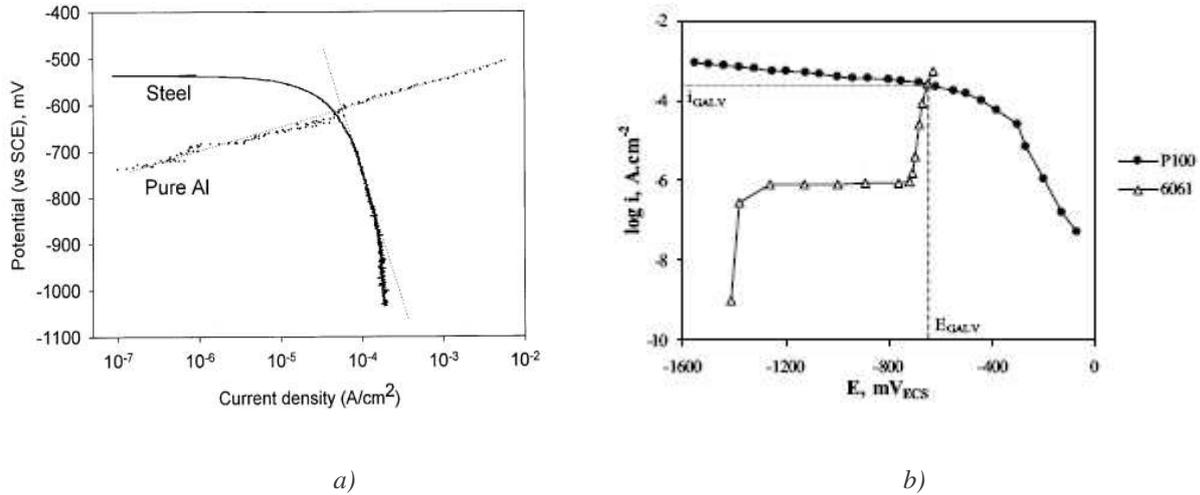


Fig. I-30 Tracés des courbes de polarisation du couple a) Fe-Al [Akid1] b) Al-C [Paya1]

d) Technique de la mesure d'impédance

Le tracé des courbes de polarisation n'est pas un indicateur suffisant du mécanisme réactionnel car il est limité par la réaction la plus lente. La technique d'impédance utilise des signaux de faible amplitude qui ne perturbent pas les propriétés des électrodes. La mesure de l'impédance reportée dans le plan complexe permet d'obtenir la résistance de l'électrolyte (l'écart à l'origine) et la résistance de transfert de charge (pour un système simple), qui est inversement proportionnelle à la vitesse de corrosion. Ces diagrammes permettent donc de comparer la dégradation de différents matériaux dans différents électrolytes et d'évaluer les étapes des processus.

La détermination du courant galvanique par les techniques électrochimiques permettent de comparer les vitesses de dégradation de différents matériaux couplés galvaniquement mais ne donnent pas d'informations sur la morphologie des défauts engendrés, susceptibles de modifier le comportement du matériau au voisinage de sa surface, ni sur la localisation de la corrosion. De manière générale, la comparaison des valeurs de courant galvanique obtenues par ces différentes méthodes est difficile à faire. Une nouvelle méthode de mesure s'avère donc nécessaire, en complément de ces techniques, notamment pour étudier la corrosion localisée des alliages.

I. 5. 2. 2. 2 Technique de mesures locales

Les mesures précises de corrosion galvanique sont difficiles et limitées sous couche mince d'électrolyte [Song2-4]. Plusieurs études ont été effectuées en plein bain (grande quantité d'électrolyte) par les méthodes électrochimiques conventionnelles qui introduisent des erreurs significatives.

Les développements récents des vitesses élevées des systèmes d'acquisition de données, avec une grande résolution des mécanismes de balayage et la fabrication de sondes a conduit au développement de systèmes de mesure par sonde à balayage [Taha1, Zhan7, Stra2-7] tels la technique d'électrode de référence à balayage (scanning reference electrode technique : SRET), qui mesure la distribution du potentiel de surface (faible potentiel = région anodique et potentiel élevé = région cathodique), la technique de sonde vibrante à balayage (scanning vibrating probe technique : SVET), qui mesure la distribution de courant et localise les surfaces anodique et cathodique [Akid1, Simõ1, Sout1] et le microscope électrochimique à balayage (scanning electrochemical microscope : SECM) [Port1, Gabr1-3].

Les mesures effectuées en utilisant ces systèmes sont basées sur la distribution de potentiel autour d'une surface anodique relativement large où le potentiel d'un point peut être calculé par :

$$E = \frac{I\rho}{2\pi\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)} \quad (\text{I-11})$$

E : potentiel de la sonde, I : courant de corrosion local (piqûre), ρ : résistivité de la solution, r_1 : distance sonde-source du signal, r_2 : distance sonde-source de la référence.

Cette équation suppose un point source de corrosion locale et un courant radial passant du point source vers la solution au-dessus de la surface du métal [Akid1]. Le résultat de l'application de cette technique est que l'activité de la corrosion localisée peut être résolue dans l'espace en temps réel.

La technique de l'électrode de référence à balayage (SRET), utilisée par Akid *et coll.* [Akid1] pour l'étude du système de couplage galvanique acier- aluminium- alliage d'aluminium, a permis d'obtenir la densité de courant local.

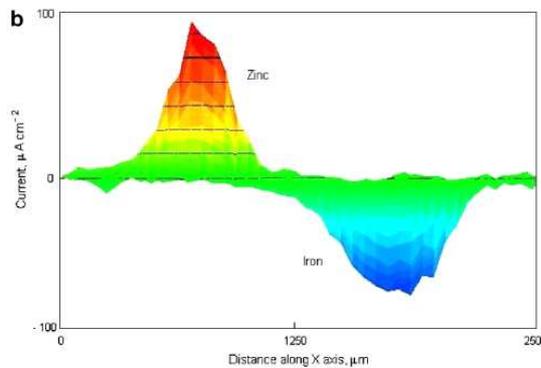


Fig. I-31 Profils du courant par SRET [Sout1, Akid1] (valeur négatives=activité anodique)

Yadav [Yada1] a rapporté la variation du potentiel avec la position décrite par :

$$\phi(x) = \int I(x) dR(x) = \int I(x) \rho \frac{dx}{le} \quad (\text{I-12})$$

l : longueur de l'électrode, e : épaisseur d'électrolyte, ρ : résistivité de la solution.

Ses mesures de la distribution de potentiel galvanique ont montré que le potentiel développé sur un dépôt Zn-Al est plus négatif que celle sur l'acier.

Whyte *et coll.* [Whyt1] ont étudié le comportement d'un couple zinc-acier. Ils ont rapporté que le potentiel local mesuré sur l'acier est plus anodique au premier jour (Fig. I-32.a) mais tend ensuite à rejoindre le potentiel du zinc au deuxième jour (Fig. I-32.b).

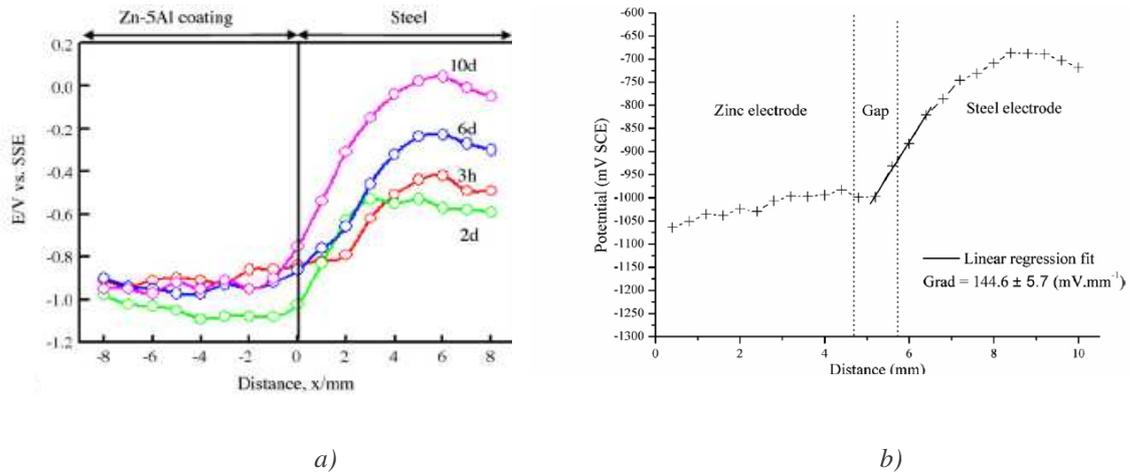


Fig. I-32 Distribution du potentiel d'après Yadav [Yada1] et b) Whyte [Why1]

Jorcin [Jorc1-2] a élaboré une électrode de travail qui constitue le couple modèle composé d'un anneau d'aluminium pur, au centre, un cylindre de cuivre pur a été serti de manière à avoir l'interface Al/Cu la plus jointive possible. La figure I-33 présente l'électrode réalisée ainsi que ses dimensions (choisies de façon à obtenir un rapport de surface 1 : 10). Elle a ensuite été enrobée dans une résine époxy de manière à obtenir une électrode disque plan. Les mesures de potentiel local ont été effectuées avec un montage de mesures locales.

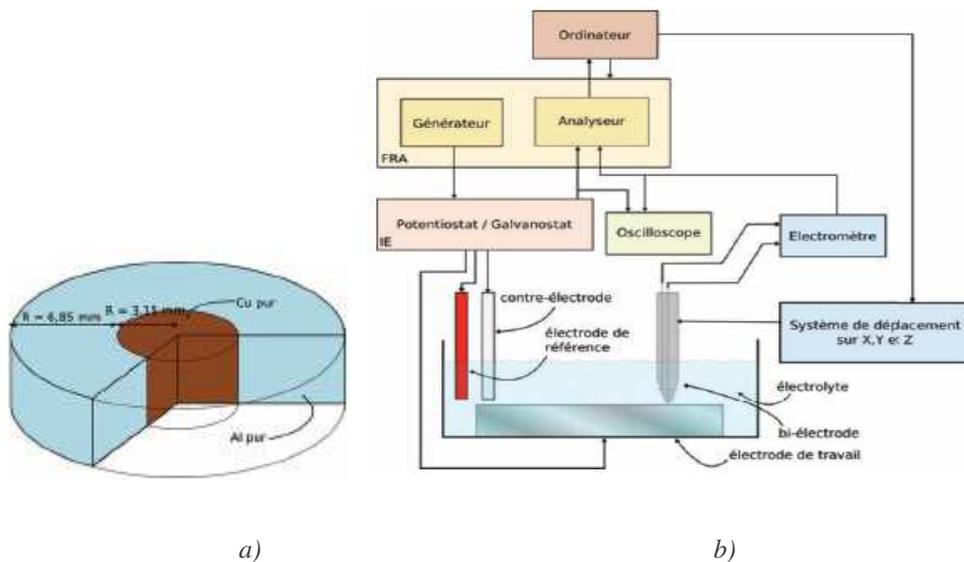


Fig. I-33 a) Schéma du couple modèle Al pur/Cu pur et b) montage de mesure [Jorc1-2]

Les résultats obtenus ont été présentés en commençant par une description des phénomènes de corrosion, suivie par une caractérisation à l'aide de la spectroscopie d'impédance électrochimique locale (SIEL), pour se terminer par une discussion sur l'influence de la répartition du champ de potentiel.

D'après Akid *et coll.* [Akid1] les valeurs de la vitesse de corrosion obtenues par les méthodes macroscopique, ZRA et les courbes de polarisation, sont plus faibles comparées aux valeurs de courant galvanique local obtenues par la technique du SRET. Ils expliquent cette différence par les conditions de mesures de courbes de polarisation qui sont plus réalistes.

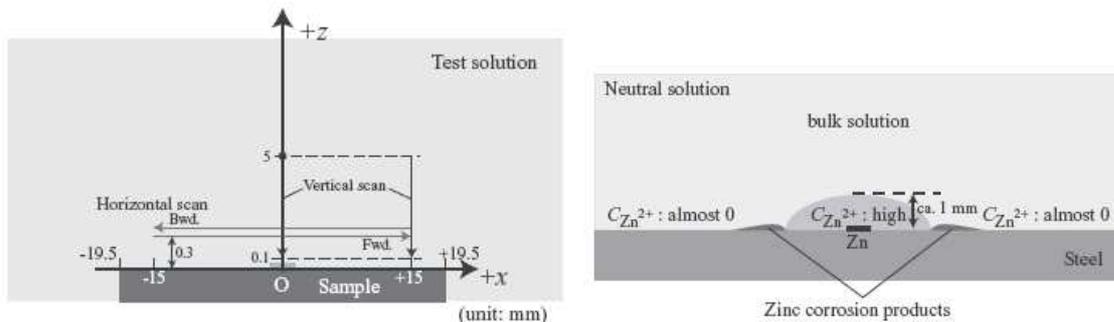
Une distribution exponentielle de la densité de courant galvanique en fonction de la distance x à partir de l'interface Fe-Zn sous couche mince a été rapportée par Tahara [Taha1] :

$$I_g = I_0 e^{-x/L} \quad (\text{I-13})$$

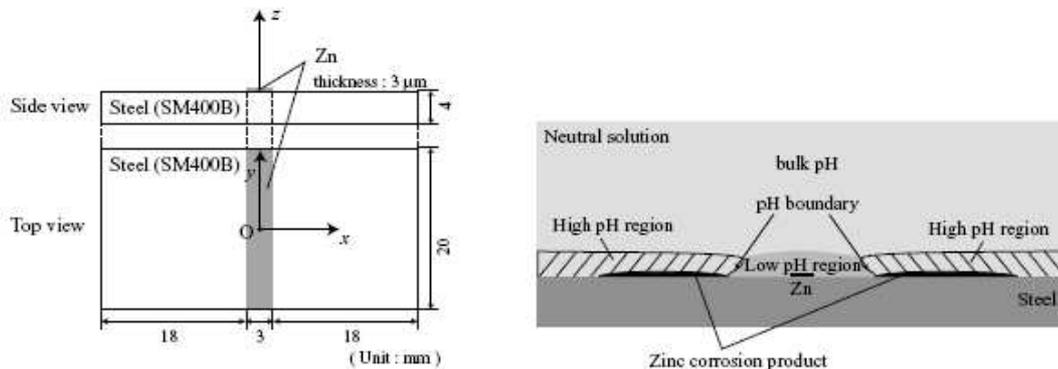
Avec $L = (R_p/\rho_s)^{1/2}$ et $I_0 = E_0/(R_p\rho_s)^{1/2}$ E_0 : le potentiel à l'interface de jonction, ρ_s : résistivité de la solution, R_p : la résistance de polarisation par unité de longueur.

Une grande R_p et une faible ρ_s donne un faible L , et par la suite une large distribution de courant galvanique.

Les mesures locales peuvent concerner la mesure du pH tel qu'effectuée par Tada *et coll.* [Tada1] avec une électrode pH en tungstène à balayage sur un couple model zinc-acier. Ils ont trouvé que le pH sur le zinc diminuait tandis qu'il augmentait à la surface de l'acier. La distribution de pH est discutée en terme de distribution de potentiel. Ils ont aussi pu observer la distribution des ions Zn^{2+} en solution sur une électrode de zinc placée sur une électrode d'acier, en se servant d'une microélectrode de zinc comme capteur ampérométrique [Tada2].



a)



b)

Fig. I-34 Schéma de distribution de a) concentration [Yada1] et b) de pH [Tada1], sur un couple modèle Zn-acier

I. 5. 2. 2. 3 Techniques d'observation microscopiques

L'utilisation de techniques électrochimiques seules ne suffit pas à la compréhension des processus interfaciaux. Ceci est particulièrement vrai dans le domaine de la corrosion. L'état de surface d'un échantillon est une donnée importante dans la compréhension des mécanismes de corrosion. Les techniques de microscopies permettent d'accéder facilement à des informations complémentaires. L'observation de surface donne des informations intéressantes du processus de corrosion.

a) Observation optique

L'observation optique permet de visualiser les changements de surface tels l'attaque localisée ou uniforme, le dépôt de produits de corrosion, le dégagement gazeux...

Les observations en microscopie optique de Jorcin [1-2], avant immersion du couple Al-Cu en milieu sulfate a présenté une interface entre les deux métaux parfaitement jointive. L'aspect de surface du couple après 24 h d'immersion en milieu sulfate 10^{-3} M présente des modifications localisées à proximité de l'interface Al/Cu. Ainsi, une crevasse est apparue au point de jonction entre l'aluminium pur et le cuivre pur, formée suite à la dissolution de l'aluminium pur au voisinage de l'interface. L'autre point important est la présence d'un dépôt annulaire de couleur

marron-orange, sur la partie Al pur, attribué à un redépôt de cuivre. Le reste de l'échantillon est intact.

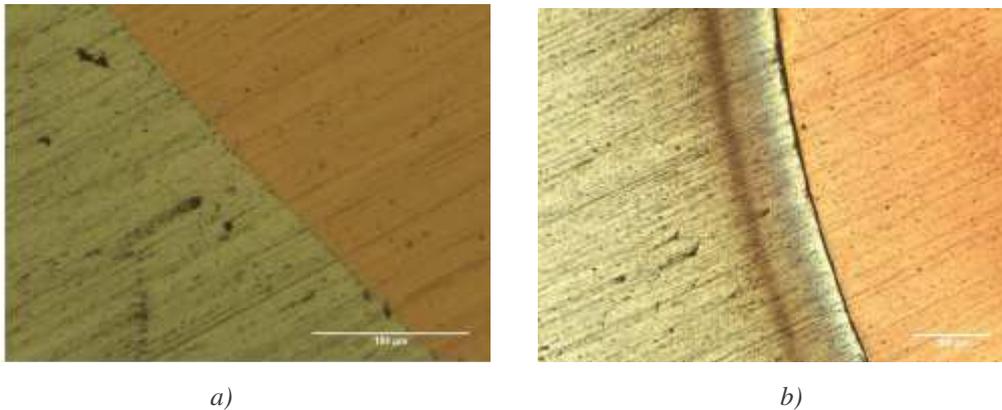


Fig. I-35 Micrographie de l'interface du couple Al pur/Cu pur a) avant et b) après 24 h d'immersion

b) Microscopie électronique

L'émergence d'appareillages à haute résolution a été le point de départ d'analyses locales de diverses formes de corrosion localisée.

Les échantillons doivent être observés par l'intermédiaire d'un microscope électronique à balayage qui permet d'observer la topographie de la surface de l'échantillon, d'obtenir une image en contraste chimique de la surface de l'échantillon et de faire une analyse chimique par spectrométrie à sélection d'énergie (EDS). L'observation au MEB de Jorcin [1-2] a donné une information complémentaire intéressante. La partie cuivre pur a formé une corniche au niveau de l'interface (processus de corrosion cavernueuse du cuivre).

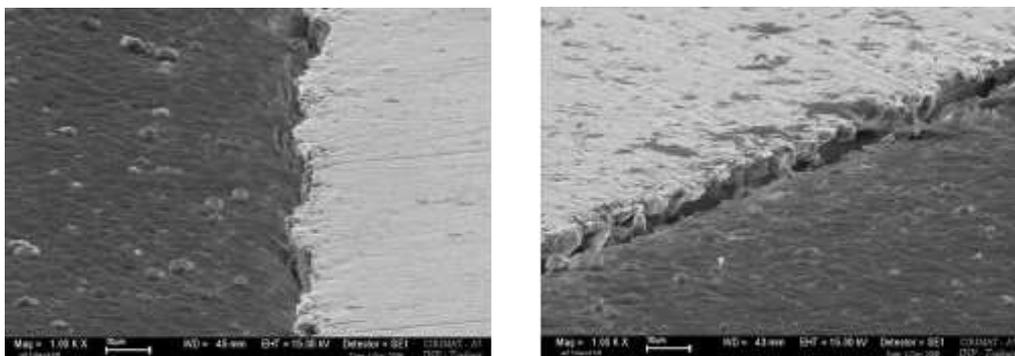


Fig. I-36 Photographie MEB de l'interface Al pur/Cu pur. L'échantillon est incliné à 80°

Des informations quantitatives ont été obtenues récemment sur la corrosion des aciers inoxydables [Oliv1] en observant l'évolution de la surface avec un vidéomicroscope longue focale *in situ*. La microscopie à force atomique *in situ* a également été utilisée pour étudier la piqûration des alliages d'aluminium [Jose1] et celles des aciers inoxydables [Gug11]. La morphologie des cavités formées et les vitesses locales de dissolution sont ainsi accessibles grâce à ces techniques d'observations *in situ*.

I. 5. 2. 2. 4 Technique d'analyse chimique de surface

En corrosion aqueuse, les réactions associées aux processus de dégradation ont lieu à la surface de l'échantillon. Pour connaître les espèces à l'origine, ou issues de ces réactions, il est nécessaire d'effectuer des analyses chimiques d'extrême surface. La technique est la spectroscopie de masse des ions secondaires ou SIMS. Le principe de la technique repose sur le bombardement de la surface étudiée par un faisceau d'ions primaires césium (Cs^+) ou oxygène (O^{2+}). Ce bombardement entraîne la création d'ions secondaires par pulvérisation de la surface de l'échantillon. Ces ions sont ensuite récupérés, filtrés et dirigés vers un analyseur de masse.

I. 5. 2. 2. 5 Méthodes numériques

Souvent cette méthode est utilisée pour une géométrie d'un système galvanique complexe [Aoki1, Vare1, Song5]. Récemment, l'approche numérique est devenue une tendance dans les recherches en corrosion galvanique. La modélisation de la corrosion galvanique associée à deux métaux en contact dans une configuration plane est devenue le sujet de plusieurs investigations et continue d'être un domaine de recherche très actif. Ces études théoriques visent à calculer les distributions de potentiel et de courant, à l'interface entre deux matériaux couplés galvaniquement. Les modèles analytiques ou numériques développés concernaient des électrodes coplanaires, dont la morphologie linéaire n'évolue pas dans le temps [Paya1, Buca1-2, McCa1-2]. Les travaux les plus récents sont ceux de Payan [Paya1-2], Verbrugge [Verb1] et Jorcin [Jorc1-2]. Précédemment, Gal-Or *et coll.* [GalO1] ont considéré une électrode circulaire entourant et contactant un disque d'électrode ; l'électrode externe se termine par un isolant et les paramètres de polarisation ont été utilisés. Les résultats du calcul avec ce modèle sont en bon accord avec les résultats expérimentaux pour différentes épaisseurs d'électrolyte.

Dans tout les travaux mentionnés ci-dessus les caractéristiques suivantes peuvent être identifiées : les paramètres expérimentaux issus des courbes de polarisation (description non-linéaire : loi de Butler-Volmer (eq. I.5)) sont utilisés dans la résolution de l'équation de Laplace qui gouverne la distribution du potentiel Φ dans la solution entourant l'électrode :

$$\nabla^2 \Phi = 0 \quad (\text{I-14})$$

En utilisant les coordonnées cylindriques (r, θ, z) , l'équation précédente peut être exprimée selon :

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \Phi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} = 0 \quad (\text{I-15})$$

Où z est la distance normale à la surface de l'électrode, r est la coordonnée radiale, et θ est l'azimuth. La symétrie cylindrique implique une même géométrie après rotation autour de l'axe y , *i.e.*

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \theta} = 0 \quad (\text{I-16})$$

La combinaison des équations (15) et (16) donne une équation à deux dimensions :

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \Phi}{\partial r} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} = 0 \quad (\text{I-17})$$

Sur l'isolant autour et près de la surface de l'électrode, les conditions aux limites sont données par :

$$\frac{\partial \Phi}{\partial z} \Big|_{z=0} = 0 \quad \text{à } r > r_0 \quad (\text{I-18})$$

Et

$$\Phi \rightarrow 0 \quad \text{quand } r^2 + z^2 \rightarrow \infty \quad (\text{I-19})$$

Sous l'hypothèse d'un régime cinétique, la densité de courant à la surface de l'électrode peut être exprimée comme :

$$I = -\kappa \frac{\partial \Phi}{\partial z} \Big|_{z=0} \quad (\text{I-20})$$

Où κ est la conductivité de l'électrolyte introduite dans le modèle numérique. Les courbes de polarisation permettent d'obtenir les fonctions $\eta = f(\log i)$ après avoir déterminé les constantes de Tafel, b_a et b_c , E_{corr} , E_{couple} et i_{corr} de chaque métal.

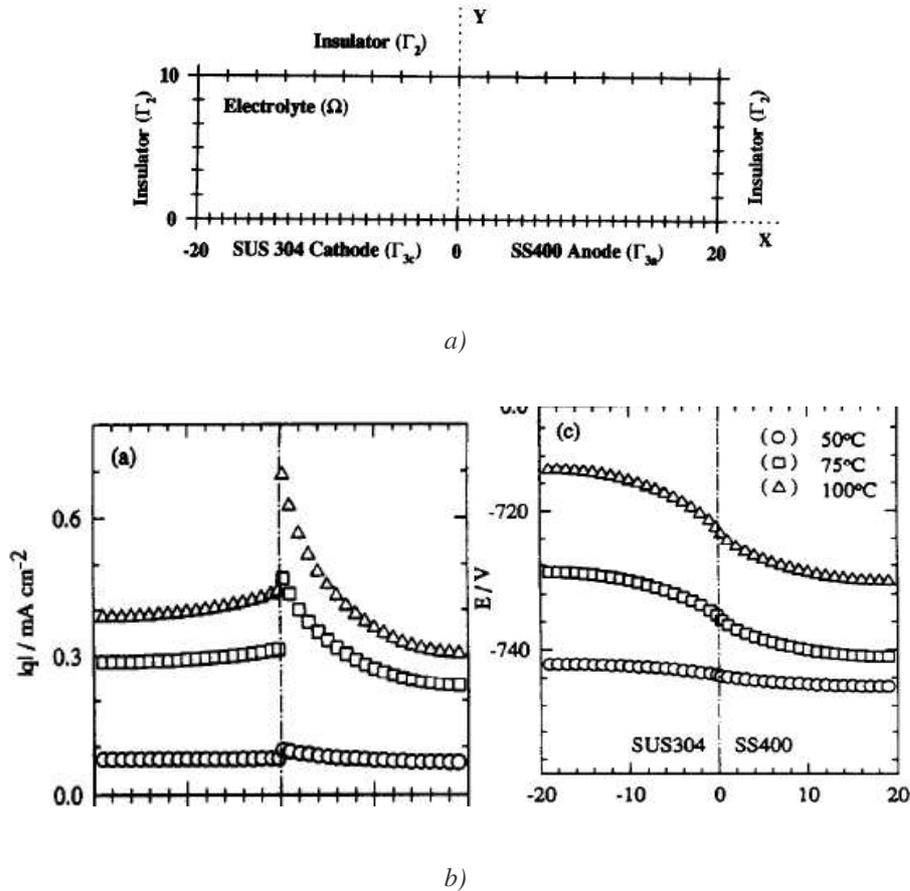


Fig. I-37 a) Le modèle de l'assemblage galvanique (conditions aux limites) de Varela [Vare1],

b) Distributions de courant et de potentiel

Verbrugge [Verb1] a dérivé les équations gouvernant le couplage galvanique de deux différents matériaux (de dimension infinie) en contact coplanaire où le phénomène de transport dans le liquide est gouverné par la migration ou la diffusion ionique. La distribution de courant calculée est similaire à celle mesurée par Song [Song5]. Le flux augmente à l'interface (Fig. I-38.c) et en s'éloignant de cette région la résistance au courant augmente et le courant diminue.

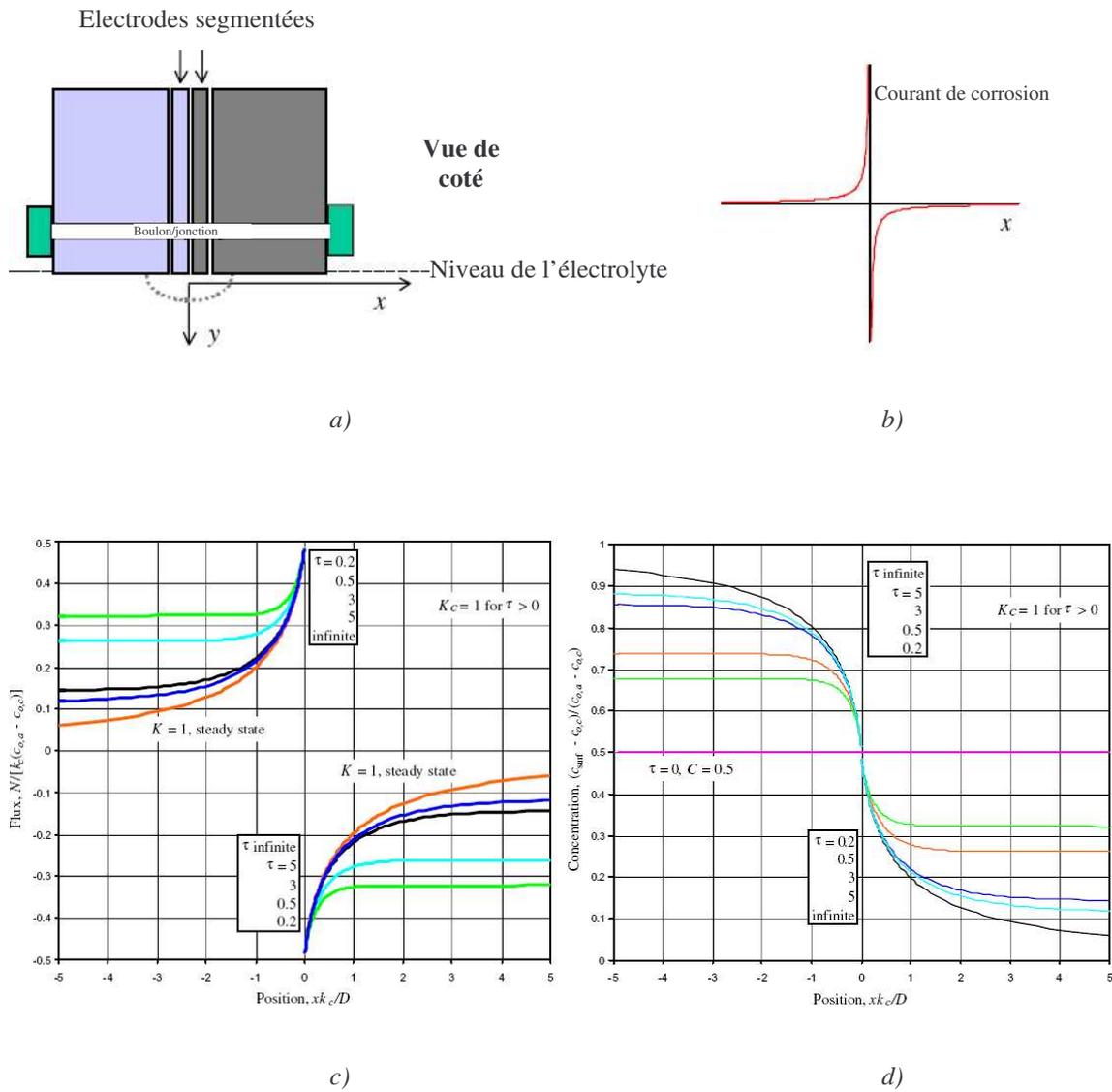


Fig. I-38 a) Modèle, b) et c) flux, d) concentration de Verbrugge [Verb1]

Pour proposer un mécanisme de corrosion par couplage galvanique du couple Al-Cu, Jorcin [Jorc1] a dû coupler la SIEL avec une modélisation du système électrochimique en intégrant l'équation de Laplace par la méthode des éléments finis (Fig. I-39). Nous avons donc adopté cette technique dans l'étude du couplage galvanique du fer-nickel.

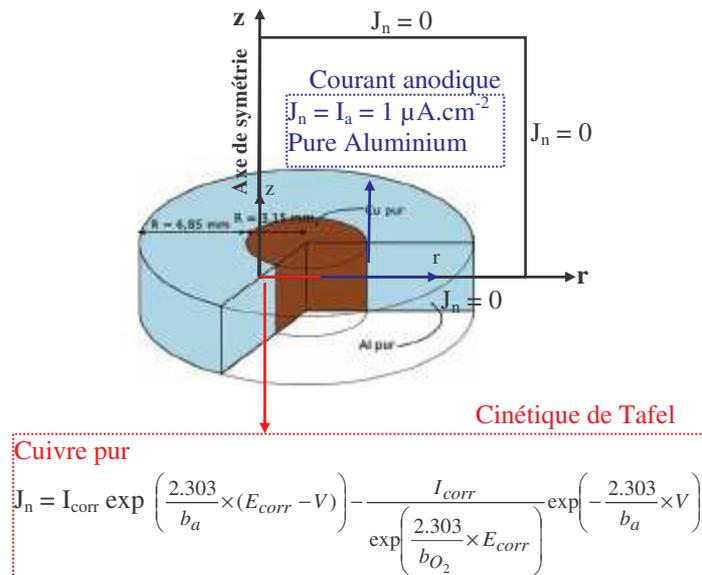


Fig. I-39 Schéma du modèle d'intégration de l'équation de Laplace sur Al pur/Cu pur [Jorc1]
(J_n : flux de courant normal à la surface de l'échantillon)

I. 5. 3 Paramètres influençant le couplage galvanique

I. 5. 3. 1 Surface des électrodes

Le **rapport de surface anode/cathode** est une variable importante affectant la densité de courant de dissolution (vitesse de corrosion) de l'anode. Le rapport de surface est également important en considérant la quantité relative de courant "fournie" par la réaction cathodique.

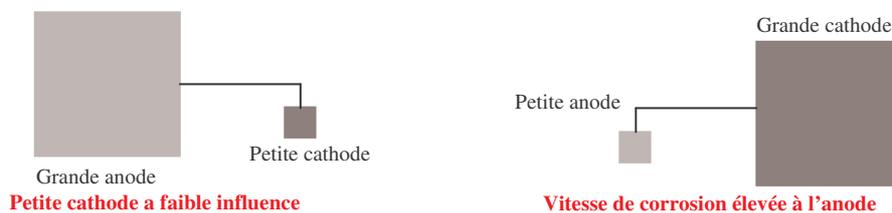


Fig. I-40 Effet du rapport de surface sur la corrosion galvanique [corr1]

Considérons l'éventualité d'un contact entre les deux métaux A et C. Dès leur immersion dans l'électrolyte, une dissociation des deux réactions anodique et cathodique se produit, la première ayant lieu sur le métal le moins noble (métal A) et la seconde sur le plus noble (métal

C). L'équilibre électrochimique est alors atteint pour un potentiel mixte E_m défini par un courant globale nul [Assi1,Hiha2,Mans1] :

$$I(E_m) = 0 = i_A^{anodique} \cdot S + i_C^{cathodique} \cdot S \quad (\text{I-21})$$

Il est alors expérimentalement possible de mesurer la densité de courant de couplage galvanique i_g donnée par :

$$I_g = i_A^{anodique} = |i_C^{cathodique}| \quad (\text{I-22})$$

La courbe de polarisation globale, caractérisée par E_m et i_g est déterminée expérimentalement.

Considérons maintenant le cas où les surfaces anodique et cathodique respectivement S_A et S_C sont différentes. L'équation d'équilibre définissant le couplage galvanique s'écrit alors :

$$I(E_m) = 0 = i_A^{anodique} \cdot S_A + i_C^{cathodique} \cdot S_C \quad (\text{I-23})$$

Soit, au potentiel mixte, dans le cas où $S_A \ll S_C = S$ avec $S = x \cdot S_A$:

$$I_g = i_A^{anodique} = \frac{S}{S_A} \cdot |i_C^{cathodique}| = x \cdot |i_C^{cathodique}| \quad (\text{I-24})$$

La corrosion localisée, particulièrement des alliages passivables, est attribuée au large rapport surface anodique/surface cathodique [Akid1]. Le couple galvanique d'une anode avec une petite surface et d'une cathode avec une grande surface produit des taux de dissolution anodique élevés dus à la densité de courant anodique élevée atteinte. De sorte que, il est important que le rapport de la surface de l'anode /la surface de la cathode soit favorable à l'anode [Blas1-2, Galc1]. Empiriquement, le courant de couplage tend à être quelque **10%** du courant de corrosion, selon le système. Mesurez le courant de couplage, multipliez par dix et vous avez le courant de corrosion et par conséquent la vitesse de pénétration.

L'effet du couplage galvanique acier doux-acier inoxydable, acier doux-cuivre sur la dissolution du fer au cours du dépôt de phosphate de zinc en variant le rapport de surface anodique/cathodique, est étudié par Ravichandran [Ravi1]. La dissolution de l'acier doux est plus importante en couplage galvanique, et plus la surface cathodique est large plus cet effet est

grand. L'effet du couple acier doux-cuivre est plus important, ceci est dû à la grande différence de potentiel entre l'anode et la cathode du couple.

Souto *et coll.* [Sout1] ont montré que le couple Fe-Zn, étudié par la technique conventionnelle de mesure totale ZRA et par la technique de mesure locale le SVET, présente des courants anodique et cathodique identiques si les surfaces des deux métaux sont les mêmes ou si celle du fer est le double. Par contre si la surface du fer est diminuée de moitié le courant va diminuer aussi de moitié. C'est donc la surface cathodique (le fer) qui détermine l'étendue du processus galvanique. Ceci est l'indication d'un contrôle cathodique par la réduction du dioxygène sur le fer (la cathode). Inversement, la variation de la surface anodique (le zinc) a un effet négligeable.

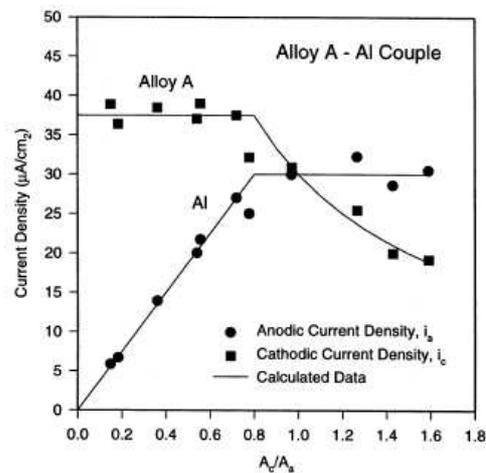


Fig. I-41 Relation rapport S_c/S_a avec le courant [Liao]

I. 5. 3. 2 Couplage galvanique en milieu confiné

Les études du phénomène de corrosion galvanique en couche mince d'électrolyte sont limitées et difficiles [Song5]. Les composants automobiles sont surtout exposés aux variables conditions atmosphériques, comprenant l'humidité élevée, la pluie, la neige et l'eau salée. Dans ces cas la corrosion galvanique se produit sous un très mince électrolyte aqueux. Plusieurs études ont été effectuées en plein bain (grande quantité d'électrolyte) par les méthodes électrochimiques conventionnelles qui introduisent des erreurs significatives. Pour mettre en évidence l'effet de l'aération différentielle, Kadri [Kadr1] a tracé les courbes E-t pour deux électrodes non couplées de même surface : une sous couche mince et l'autre en plein bain. Le courant galvanique, i_g , est enregistré après couplage par un ZRA pendant 48 h. Il a rapporté que l'électrode en couche

mince est plus électro-négative (anode) que celle en plein bain (cathode). Ceci est expliqué par la consommation de O_2 dans la couche mince. Après 24 h, l'état stationnaire est sous contrôle de réduction de H_2O par contre en plein bain il est sous contrôle de réduction de O_2 .

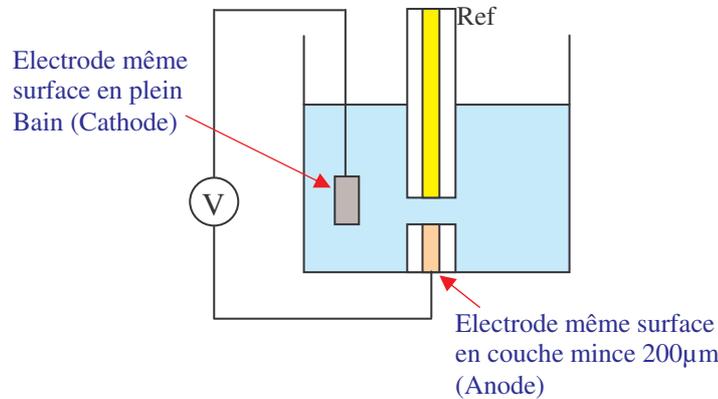


Fig. I-42 Schéma du montage pour la mesure du couplage galvanique [Kadr1]

Zhang [Zhan6] a étudié la protection galvanique de l'acier sous couche mince d'électrolyte (Na_2SO_4 dilué). Cette étude sert de modèle de cellule galvanique coplanaire et donne une interprétation générale de la corrosion galvanique, sensiblement dépendante de l'épaisseur de l'électrolyte, la concentration de l'électrolyte, la surface de l'acier, et la distance entre le zinc et l'acier. Sur l'acier, le potentiel varie fortement mais le courant est relativement constant. Sur le zinc, le potentiel varie peu mais le courant change brusquement. Le courant anodique est entièrement concentré au bord du zinc au voisinage de l'interface zinc/acier.

Yadav *et coll.* [Yada1] ont utilisé une sonde de mesure de potentiel et de pH local au dessus d'un couple galvanique revêtement Zn-Al/acier sous un film mince d'eau de mer. L'habilité à la corrosion est déterminée par la diminution de pH ($\rightarrow 2$) suite à l'hydrolyse de Zn^{2+} et Al^{3+} , confirmée par l'observation de l'évolution de H_2 (réduction des H^+). La région de pH faible s'étend sur l'acier ce qui explique le dépôt de produits de Zn sur l'acier. La dissolution de Zn donne la formation d'une barrière de produits limitant la protection galvanique. La partie de l'acier couverte de produits de Zn montre un potentiel moins noble qui va protéger la base en acier.

Selon Yadav, l'épaisseur de l'électrolyte a un faible effet sur le potentiel de ZnAl et un large effet sur la dissolution du Fe et sur la réduction du dioxygène. La corrosion galvanique sous couche mince d'électrolyte, est limitée à la région de l'interface.

A partir des résultats de mesure de potentiel de surface, l'analyse X et les mesures de pH de surface, un mécanisme de corrosion galvanique a été proposé.

Réaction anodique sur Zn-Al :

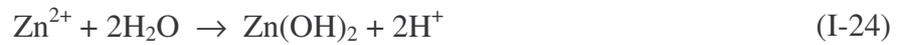


Les ions Zn^{2+} migrent sur l'acier et réagissent avec OH^- produit de la réaction de réduction :



Précipitation de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ quand $[\text{Zn}^{2+}]$ et $[\text{OH}^-]$, atteignent la limite de solubilité.

Proche de l'interface l'hydrolyse :



ce qui implique la diminution du pH. Tada *et coll.* [Tada1] sont arrivés aux mêmes conclusions.

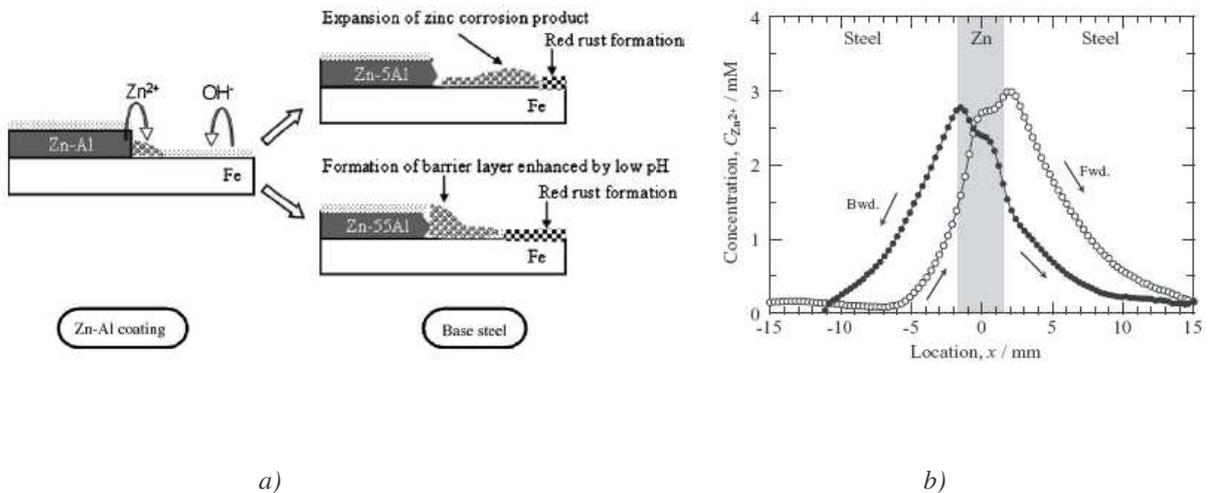


Fig. I-43 Schéma de distribution de Zn^{2+} sur le modèle de l'acier galvanisé a) [Yada1] b) [Tada1]

Richter [Rich1], en mesurant la corrosion localisée des conduites de gaz, après une période de niveau élevé en dioxygène dissous, a rapporté que la sonde se remplit de produits de corrosion et la mesure du courant galvanique chute au-dessous de zéro et oscille. Durant la première semaine d'exposition le courant galvanique est élevé. Ceci est dû à deux facteurs, la formation d'une couche protectrice et la concentration en dioxygène dissous, qui reste élevée au début de la période d'exposition. Quand le courant devient négatif cela correspond au moment où le cuivre devient plus noble que le fer.

Akid *et coll.* [Akid1] ont rapporté que la corrosion d'un métal anodique dépend de sa distance à la cathode et de la conductivité de la solution. Le métal le plus corrodable est attaqué dans les solutions de grande conductivité mais dans les solutions de faible conductivité l'attaque est concentrée sur le métal près de l'interface, en accord avec Mansfeld [Mans1] qui a rapporté que la corrosion galvanique augmente avec la conductivité de la solution.

I. 5. 3. 3 Effet des produits de corrosion et distribution de pH

Dans les solutions aqueuses autour du métal corrodable, des réactions électrochimiques produisent des ions à l'anode et à la cathode. Quand une corrosion galvanique se produit, le métal se dissout à l'anode, produisant des ions métalliques, pendant que le dioxygène dissous et les molécules d'eau sont réduits à la cathode pour former les ions OH^- . Les ions métalliques et les OH^- ou d'autres anions interagissent pour former les produits de corrosion [Tada1, Yada1]. Avec la progression de la corrosion galvanique, les caractéristiques électrochimiques de l'anode et de la cathode vont changer d'où l'importance de la mesure de la distribution de pH. Pour effectuer cette mesure, Tada a utilisé une électrode pH à balayage en tungstène/oxyde de tungstène. Le balayage de la surface du couple zinc-acier a montré une région de pH faible (sur le zinc et sur l'acier près de l'interface) où une grande concentration en Zn^{2+} se forme et consomme les OH^- pour donner un hydroxyde complexe de zinc $\text{ZnOH}^+ \text{ZnCl}^+$, et une région de pH élevé (sur l'acier loin du zinc) où une grande concentration en OH^- se forme suite à la réduction du dioxygène dissous. Un produit de corrosion blanc (précipitation des Zn^{2+}) se transforme en rouille rouge ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) avec le temps, après extinction de l'effet galvanique. Donc l'anode est passivée avec les produits de corrosion issus de la cathode.

Le mécanisme est différent avec certains alliages de magnésium. La diminution de la densité de courant galvanique des alliages de magnésium résulte, selon Song *et coll.* [Song5], de l'alcalinisation de la solution au-dessus de la surface de la cathode causée par les produits de corrosion issus de la surface de l'anode. L'accumulation de produits de corrosion peut causer l'effet court-circuit qui peut accélérer la corrosion inopinément sur une région éloignée [Song5]. Song *et coll.* [Song5] ont rapporté que la corrosion galvanique peut être affectée par les processus d'alcalinisation, passivation, effet poison et effet court-circuit. La légère augmentation de la résistance d'un revêtement de zinc sur l'acier pour des temps d'exposition plus longs est due aux produits de corrosion du zinc qui bloquent les pores du revêtement [Whyt1].

I. 6 Conclusion

Les moyens d'évaluation de la corrosion en couche mince et la corrosion galvanique ont fait l'objet de cette synthèse bibliographique, ce qui nous permet d'orienter ce travail vers différentes études :

- Les montages d'étude en couche mince d'électrolyte sont de deux types : les cellules de corrosion atmosphérique : intéressantes mais ne permettent pas une mesure de l'épaisseur précise et constante dans le temps et les cellules à couche mince donnant une meilleure définition géométrique de la couche mince. Les cellules classiques [Fiau1] présentent des erreurs de parallélisme et de détermination du zéro. Ainsi un nouveau montage proposé par Rémita [Remi1] est adopté durant notre travail.
- Dans les cellules à couche mince, le transport de matière des espèces est modifié par une distribution radiale de potentiel. L'interprétation des mesures d'impédance peut être fautive si la diffusion radiale n'est pas prise en compte. L'étude de la diffusion en couche mince est une étape à prendre en considération.
- Les techniques de mesure usuellement utilisées pour évaluer la tenue à la corrosion localisée des matériaux, ne sont pas indiquées pour déterminer le niveau de localisation de la corrosion galvanique et la morphologie des cavités formées à l'interface des deux métaux. Une

nouvelle méthode de mesure s'avère donc nécessaire pour analyser les évolutions locales de la corrosion et accéder aux mécanismes de dégradation de ces matériaux. Cette méthode électrochimique de mesure locale utilise un microscope électrochimique local.

- La modélisation numérique sera la seconde étape de l'étude galvanique. Les résultats de cette technique peuvent se résumer ainsi :

- l'interface entre l'anode et la cathode est le siège de l'activité la plus forte,
- la variation de l'épaisseur d'électrolyte influe sur la distribution de potentiel,
- la taille des électrodes et l'épaisseur d'électrolyte imposent un contrôle de la corrosion soit par la polarisation, soit par la chute ohmique [McCa1-2].

CHAPITRE II

TECHNIQUES, DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX ET MODES OPÉRATOIRES

Sommaire

II.1	Composition chimique des échantillons	70
II.1.1	Echantillon de fer pur	70
II.1.2	Echantillon de nickel pur.	70
II.1.3	Echantillon de Fer-36%Nickel	71
II.2	Préparation des électrodes	71
II.2.1	Electrodes de travail pour la couche mince	71
II.2.2	Electrodes de travail pour l'étude du couplage galvanique	72
II.2.3	Contre-électrode	74
II.2.4	Electrode de référence	74
II.2.5	La microélectrode Ag/AgCl pour l'électrochimie locale	74
II.2.6	Bi-électrode pour l'électrochimie locale	74
II.3	Appareillage	75
II.3.1	Montage électrochimique « classique »	75
II.3.2	Montage électrochimique en couche mince	76
II.3.3	Description du nouveau montage à couche mince avec réglage des angles	79
II.3.4	Méthode des courbes d'approche.	82

II.3.5	Les appareils de mesures	84
II.4	Les techniques expérimentales complémentaires	85
II.4.1	Chronopotentiométrie E-t (suivi du potentiel libre $E_{i=0}$)	86
II.4.2	Chronoampérométrie I-t	86
II.4.3	Voltampérométrie : tracé des courbes I-E (courbes de Tafel)	86
II.4.4	La spectroscopie d'impédance électrochimique	88
II.4.5	Mesures électrochimiques locales	89
II.5	Technique d'analyse, d'observation et de caractérisation physique	91
II.5.1	L'observation optique	91
II.5.2	Le microscope électronique à balayage M.E.B.	91
II.5.3	Analyse X par spectrométrie de rayons X à sélection en énergie (EDS)	93
II.5.4	Microscope à force atomique A.F.M.	94
II.6	Les solutions	98

Ce chapitre a pour but de présenter le principe de l'étude en couche mince d'électrolyte utilisé dans le cadre de cette thèse. La première partie de ce chapitre est consacrée à la présentation des matériaux et les configurations expérimentales de l'élaboration des électrodes. La seconde partie est relative aux montages de mesure en couche mince d'électrolyte et aux modes opératoires mis en œuvre lors des divers essais réalisés dans le cadre de cette thèse.

Nous décrivons par la suite les techniques électrochimiques (voltampérométrie, chronoampérométrie, potentiométrie et spectroscopie d'impédance), de manière à souligner leur intérêt dans l'étude en milieu confiné. Les méthodes d'observation (optique et MEB) et d'analyse topographique de surface (microanalyse X sur MEB) utilisées permettent d'apporter des informations souvent complémentaires à l'interprétation des résultats issus des mesures électrochimiques. Les conditions opératoires et la mise en œuvre des techniques font donc l'objet de ce chapitre.

II. 1 Composition chimique des échantillons

Les matériaux utilisés dans cette étude sont le fer pur, le nickel pur, l'alliage fer-nickel (36% nickel) et le platine. Leur composition est donnée dans les tableaux suivants :

II. 1. 1 Echantillon de fer pur

Tableau II-1 Composition chimique du fer pur à 99,98%. Traces en p.p.m. (Aldrich chemical company: labo chimie Paris ENSCP).

Si	Zn	Cu	Ca	Ti	Na	Mg	Fe
90	25	10	4	1	1	0,5	balance

Tableau II-2 Composition chimique du fer pur à 99,99%. Trace en p.p.m. (Goodfellow : labo LISE)

Al	As	B	Bi	Ca	Cl	Co	Cr	Cu
0.24	1.6	2.8	0.014	0.24	1.6	19	5.1	5.3
Fe	GA	K	Li	Mg	Mn	Mo	Na	Nb
balance	0.54	0.56	0.004	0.05	4.4	0.65	0.73	0.45
Ni	P	Pb	S	Se	Si	Sn	Sr	Ti
16	4.3	0.022	5.0	<0.1	16	0.16	<0.1	0.34
V	W	Zn	Zr					
0.08	0.11	0.75	0.018					

II. 1. 2 Echantillon de nickel pur

Tableau II-3 Composition chimique du nickel pur à 99,99%. Analyse en p.p.m. (Goodfellow : labo LISE)

Al	Co	Cr	Cu	Fe	Si	Ta	Ti	V	Ni
1.6	0.1	0.24	0.265.3	11	0.22	<1	10	1.3	balance

II. 1. 3 Echantillon de Fe-36%Ni

Tableau II-4 Composition chimique de l'alliage Fe-36%Ni, (Metal Imphy : labo Tizi-Ouzou).

C	Si	Mn	S	P	Ni	Fe
<0,04	<0,25	0,2-0,4	<0,012	<0,012	35-36,5	balance

Etat : recuit 850°C 1h refroidissement à l'air. **Dureté :** HV 30 = 138

Microstructure : - structure austénitique - Grain équiaxé maclé indice $G_{AFNOR} = 7.5$

II. 2 Préparation des électrodes

Le montage utilisé pour les mesures électrochimiques est un montage classique à trois électrodes comprenant une électrode de travail, une électrode auxiliaire et une électrode de référence.

II. 2. 1 Electrodes de travail pour la couche mince

Pour éviter les effets de crevasse et d'arête dus à l'infiltration de l'électrolyte par capillarité entre le métal et le matériau d'enrobage et éviter le développement de la corrosion sur le bord de l'échantillon, la surface latérale de l'échantillon est tout d'abord isolée par **cataphorèse** (on impose une tension de 180 V durant 10 mn à l'échantillon immergé dans une peinture (polymère)) il est ensuite rincé à l'eau distillée avant de l'introduire dans une étuve réglée à 170°C pour le séchage durant 30 mn. L'électrode est ensuite enrobée dans un moule en matière plastique chimiquement inerte (PVDF) ne laissant au contact de l'électrolyte que la section droite du barreau cylindrique. Entre la surface préalablement isolée par cataphorèse et le PVDF est introduite une résine époxy (araldite + 1/5 durcisseur). Ce collage permet d'assurer une jonction mécanique fiable entre le métal et le moule isolant (PVDF). L'électrode de travail de diamètre égal à 5 mm (0.196 cm²), est schématisée en Fig. II-1.

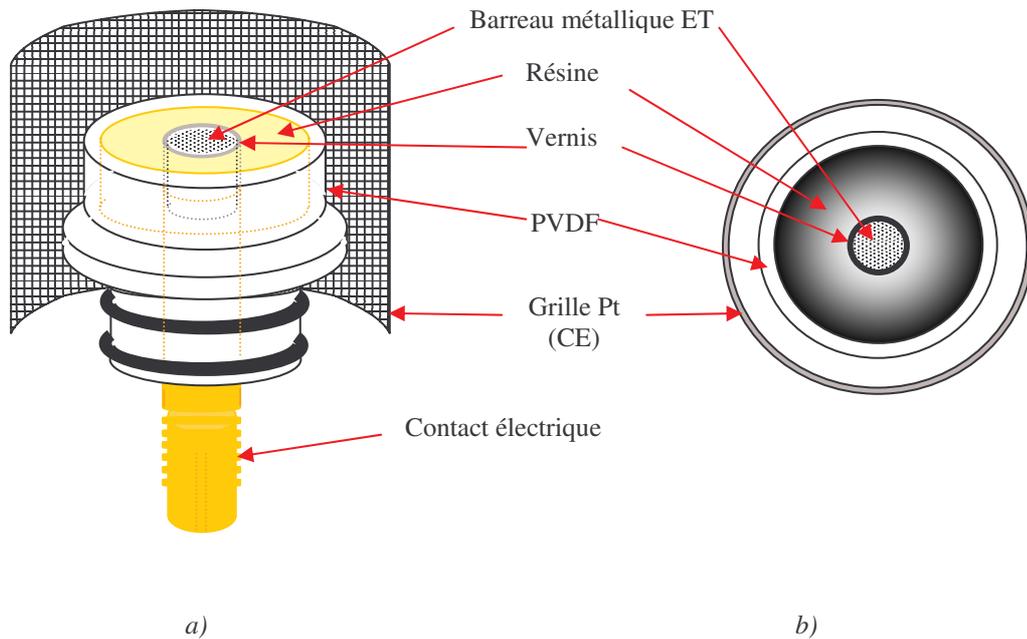


Fig. II-1 (a) vue latérale et (b) vue du dessus de l'électrode de travail

II. 2. 2 Electrodes de travail pour l'étude du couplage galvanique

L'électrode de travail qui constitue le couple modèle est composée d'un anneau de fer pur (99,99%), produit de la société Goodfellow (9 mm de diamètre), au centre duquel, un cylindre de nickel pur (99,99%) produit de la société GoodFellow (5 mm de diamètre), a été serti (introduit par force) de manière à avoir l'interface Fe/Ni la plus jointive possible pour éviter une corrosion par crevasse. Ensuite, la paroi latérale du fer est isolée par cataphorèse. La figure II-2a présente l'électrode réalisée ; ses dimensions sont choisies de façon à obtenir un rapport de surface 1:3. Elle a ensuite été enrobée dans de la résine époxy de manière à obtenir une électrode disque plan.

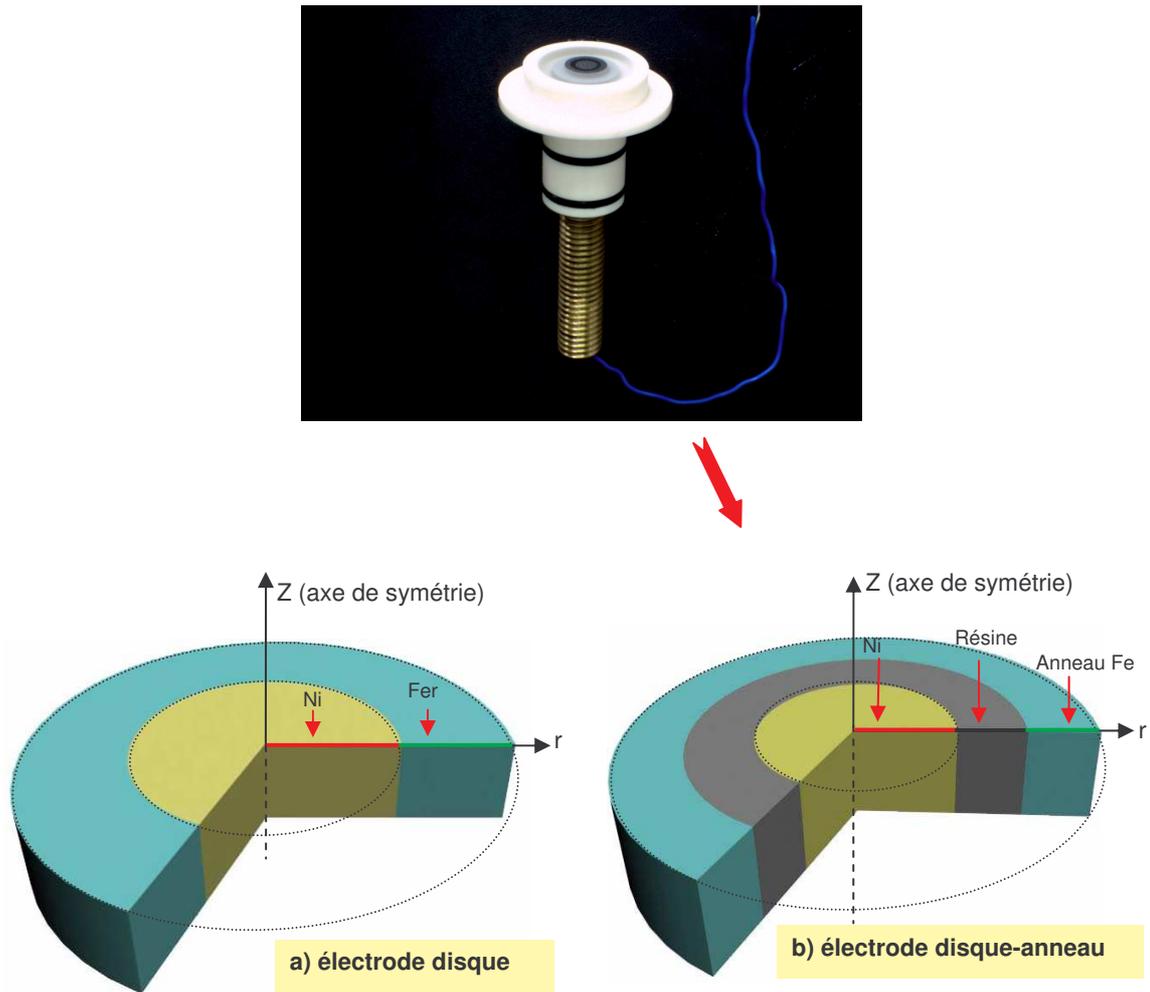


Fig. II-2 Schéma du couple modèle Fe pur/Ni pur

L'électrode **Fe-résine-Ni** de type disque-anneau (Fig. II-2b) comporte un barreau de fer (\varnothing 10 mm, $S_{Fe} = 0.40035 \text{ cm}^2$) et constitue une électrode anneau avec un trou de \varnothing 7 mm au centre duquel est inséré le disque de nickel (\varnothing 5 mm, $S_{Ni} = 0.19625 \text{ cm}^2 = S_{Fe} / 2.04$). Les parties latérales du disque et de l'anneau sont d'abord isolées par cataphorèse puis fixées par une colle époxy (Araldite). Les deux parties sont alors bien isolées électriquement. L'entrefer entre le disque et l'anneau est de 1 mm. Ensuite, l'ensemble disque-anneau est enrobé dans une résine époxy (Araldite).

II. 2. 3 Contre-électrode

La contre électrode utilisée est une grille de platine (Aldrich 99,9) circulaire de grande dimension qui entoure l'électrode de travail.

II. 2. 4 Electrode de référence

L'électrode de référence utilisée pour les mesures électrochimiques en milieu sulfate est une électrode de sulfate mercurieux saturé en K_2SO_4 (ESS) et en milieu chloruré c'est l'électrode au calomel saturé (ECS).

II. 2. 5 La microélectrode Ag/AgCl pour l'électrochimie locale

Elle est constituée par un fil de Ag (100 μ m de diamètre, Goodfellow) isolé latéralement par cataphorèse, et scellé dans un tube en verre par une résine époxy. AgCl est déposé dans KCl à 2 M sous polarisation anodique potentiostatique de l'électrode de Ag à 0.4 V/ECS.

Tableau II-5 Les électrodes de référence utilisées

Electrodes	Electrolyte	E° (mV/ENH) à 25°C
Ag/AgCl	KCl saturé	222
Chlorure mercurieux : calomel saturé (ECS)	KCl saturé	244
Sulfate mercurieux (ESS)	K_2SO_4 saturé	658

II. 2. 6 Bi-électrode pour l'électrochimie locale

La bi- électrode est un élément clef dans la chaîne de mesure. Les bi- électrodes sont réalisées à partir de bi- capillaire de verre dans lesquels sont insérés des fils de platine de 40 μ m de diamètre. Ce type de bi- électrode, est illustré sur la figure II-3.

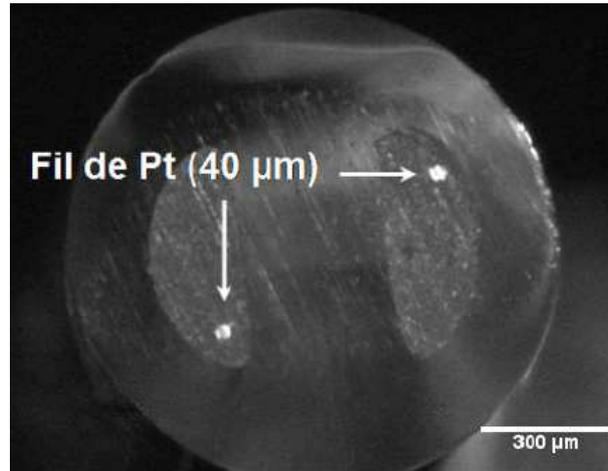


Fig. II-3 Micrographie montrant l'extrémité d'une bi-électrode réalisée à partir de fils de platine insérés dans un bi-capillaire

Avant chaque manipulation, les surfaces de travail, sont soigneusement polies au papier abrasif SiC en employant successivement les grades 1200, 2400 et 4000. Cette opération vise à obtenir une surface plane et sans défaut. L'électrode est ensuite nettoyée à l'éthanol dans un bain à ultrasons pendant 15 min puis rincée à l'eau distillée et séchée à l'air comprimé et immédiatement immergée en vue des mesures électrochimiques.

II. 3 Appareillage

II. 3. 1 Montage électrochimique « classique »

Pour la mesure de la vitesse de corrosion, on utilise un montage électrochimique à 3 électrodes (Fig. II-4) : une électrode de travail (métal directement plongé dans une solution), une électrode de référence et une contre électrode. L'électrode de référence sera montée en parallèle par rapport au circuit principal contenant l'électrode de travail et la contre électrode. Cela permet de s'assurer que le potentiel de l'électrode de référence reste constant, quel que soit le courant qui traverse le montage.

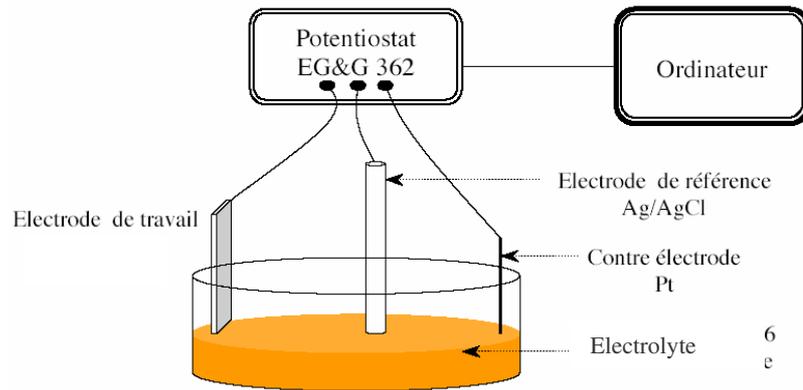


Fig. II-4 Schéma du montage en électrochimie classique

II. 3. 2 Montage électrochimique en couche mince

On a toujours un montage à 3 électrodes, mais dans le cas de l'électrochimie en couche mince : la surface métallique est en contact avec un film de solution, appelé « couche mince » dont l'épaisseur est fixée par un système de réglage micrométrique. Le montage que nous avons utilisé, en première partie, est du même type que celui utilisé par Kadri [Kadr1] et Fiaud *et coll.* [Fiau2, Kedd4].

La cellule est constituée de deux éléments cylindriques. La couche mince d'électrolyte est délimitée par les sections en regard des deux cylindres en PVDF (polyvinylique difluoride). L'élément inférieur, fixé au fond de la cellule, contient l'électrode de travail tandis que l'élément supérieur en vis-à-vis peut être déplacé verticalement de sorte que l'épaisseur de la couche mince d'électrolyte soit confinée entre eux. La procédure de positionnement peut être résumée en 3 étapes schématisées ci-dessous (Fig. II-5).

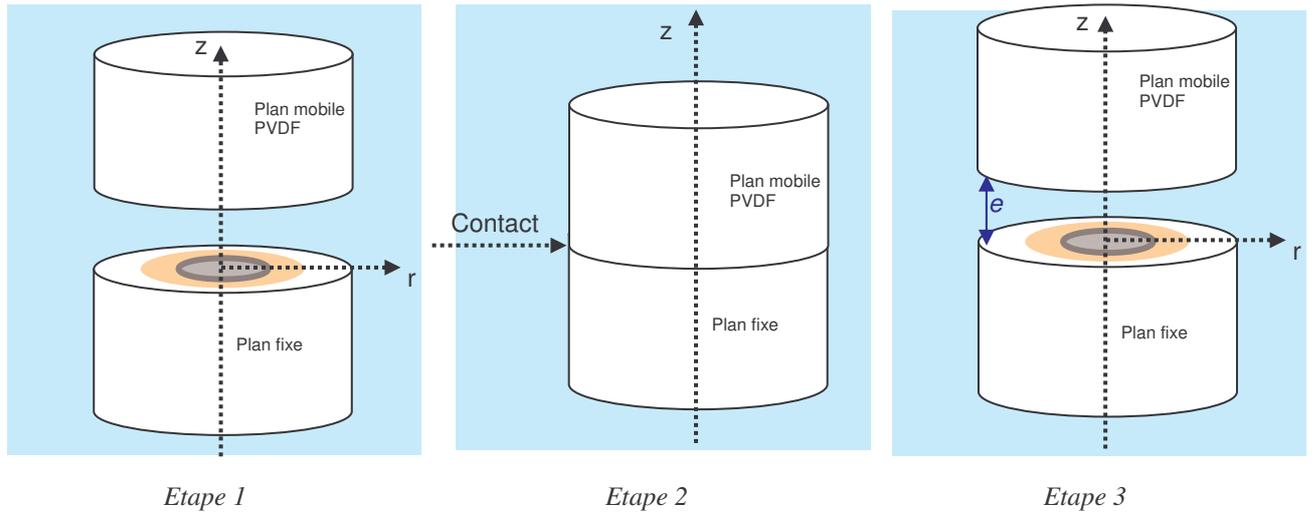


Fig. II-5 Schéma simplifié de la couche mince et procédure de positionnement

Mise à zéro de l'appareillage : le barreau cylindrique supérieur (paroi étanche), relativement parallèle et alignée à la surface de l'électrode de travail constituant le plan inférieur, est abaissé soigneusement jusqu'au contact à l'aide d'un micromanipulateur (étape 1 → étape 2). La vis micrométrique est alors mise à zéro. Cette procédure est contrôlée visuellement.

Mise en place de la couche mince : le plan supérieur est relevé jusqu'à l'épaisseur « e » désirée en tournant la vis du micromètre (étape 2 → étape 3).

L'électrode de référence (ESS) et la contre-électrode (grande grille de platine) ont été placées dans la solution en plein bain en dehors de la couche mince (Fig. II-6). Cette configuration empêche les réactions sur la contre électrode d'affecter la composition chimique de la zone confinée. Notons que la cellule est munie d'une double paroi, ce qui permet une circulation d'eau pour des études en température. Elle est munie aussi d'un couvercle qui permet une bonne étanchéité pour les manipulations qui nécessitent un barbotage gazeux.

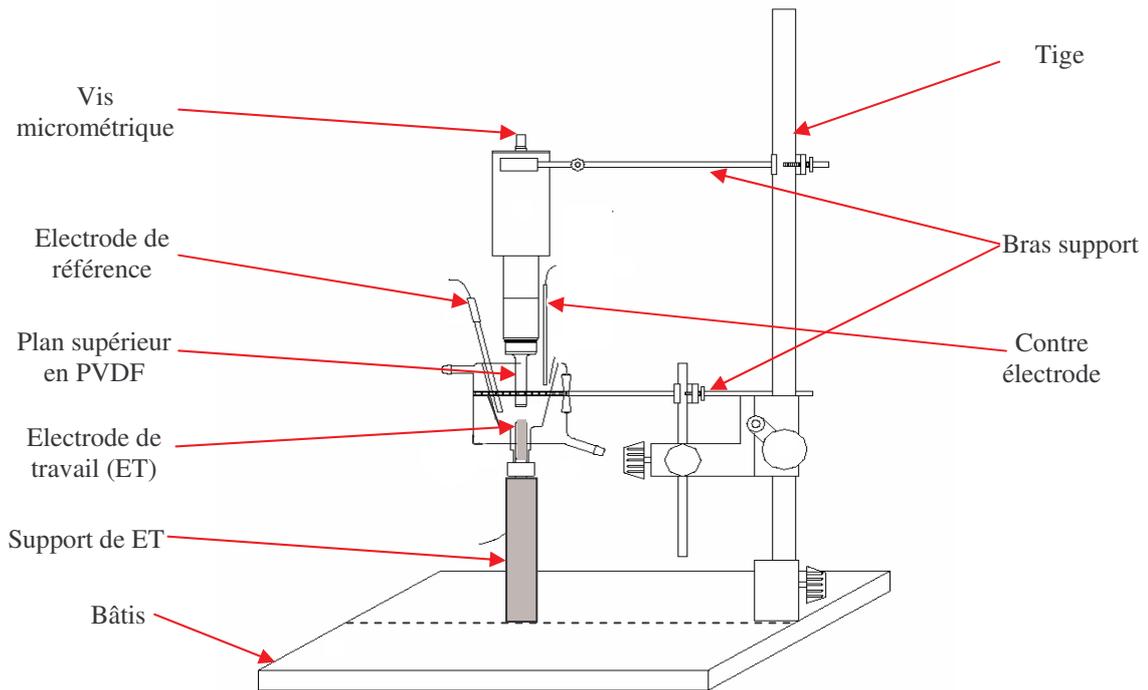


Fig. II-6 Schéma du montage à couche mince

Cependant, cette procédure ne permet pas de quantifier une éventuelle erreur de parallélisme entre les deux plans de la cellule [Remi1]. D'ailleurs, la membrane en polymère peut se déformer quand elle vient au contact de la surface de l'électrode. Donc, le point de contact est déterminé avec approximation tant il est difficile d'avoir les deux plans parfaitement parallèles. En effet, la paroi étanche de la cellule, généralement en matériau polymère, peut s'écraser partiellement lorsqu'elle vient au contact de la surface de l'électrode. Un simple contrôle visuel ne saurait ainsi permettre la détermination précise du point de contact entre les deux parois de la cellule (étape 2 Fig. II-5). Par ailleurs, ce type de contrôle ne permet pas non plus de détecter et de quantifier, le cas échéant, une éventuelle erreur de parallélisme entre ces deux plans due à un angle de polissage ou aux défauts angulaires des pièces mécaniques. Dans ce cas, la configuration de la couche mince réelle est telle schématisée en Fig. II-7.

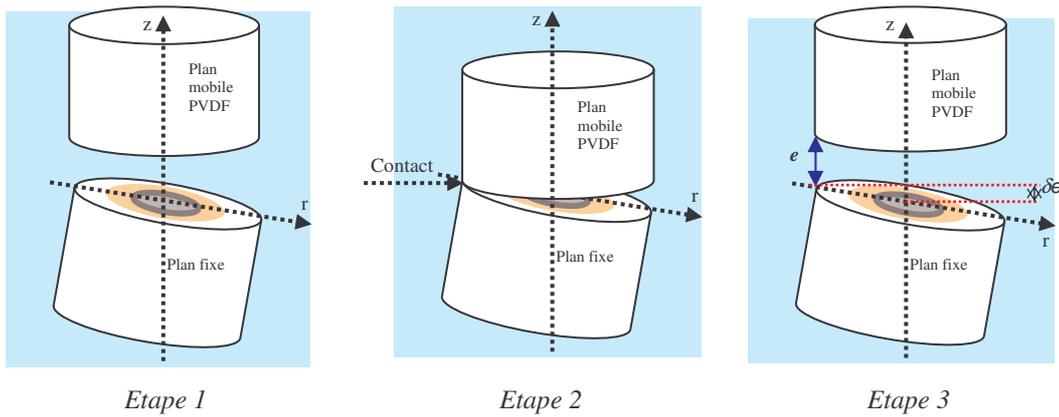


Fig. II-7 Erreurs dans la procédure de positionnement en couche mince classique

Les conséquences d'un défaut de parallélisme peuvent entraîner une erreur de réglage δe sur l'épaisseur moyenne (étape 3 Fig. II-7). Cette erreur peut être importante à l'échelle micrométrique. Ainsi, une erreur angulaire de 1° sur une zone confinée de 3 cm correspond à une erreur de $200 \mu\text{m}$ sur l'épaisseur de l'électrolyte. Ceci dit, le positionnement classique est insuffisant pour garantir un bon contrôle géométrique.

II. 3. 3 Description du nouveau montage à couche mince avec réglage des angles

La zone confinée est comprise entre deux cylindres de même diamètre (30 mm) se faisant face. Le cylindre supérieur, creux en plexiglas (Fig. II-7.a) ou plein en PTFE (Fig. II-7.b), constitue la partie inerte. La base inférieure de ce cylindre est une paroi étanche à l'eau et isolante.

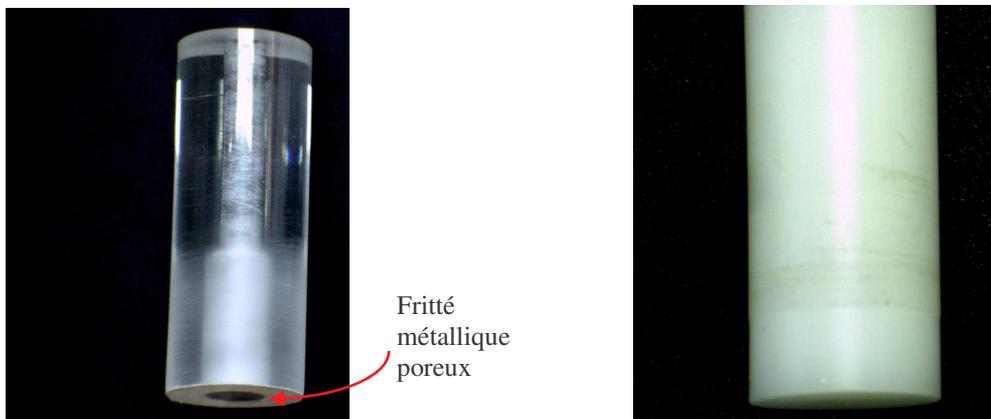


Fig. II-7 Partie inerte a) Système d'apport de gaz, b) imperméable

La partie inerte est fixée sur un système de micro-positionnement (Fig. II-8). Ce système est composé d'une platine de translation (MUMR 8.25 Newport) entraînée par une vis micrométrique (DMH1 Newport). Il permet de translater la partie inerte selon l'axe vertical défini par un profilé (X95 Newport) qui est fixé sur une table anti-vibration (M-IG Newport). La sensibilité de ce système de positionnement est de $2\ \mu\text{m}$ et sa déviation angulaire inférieure à $200\ \mu\text{rad}$.

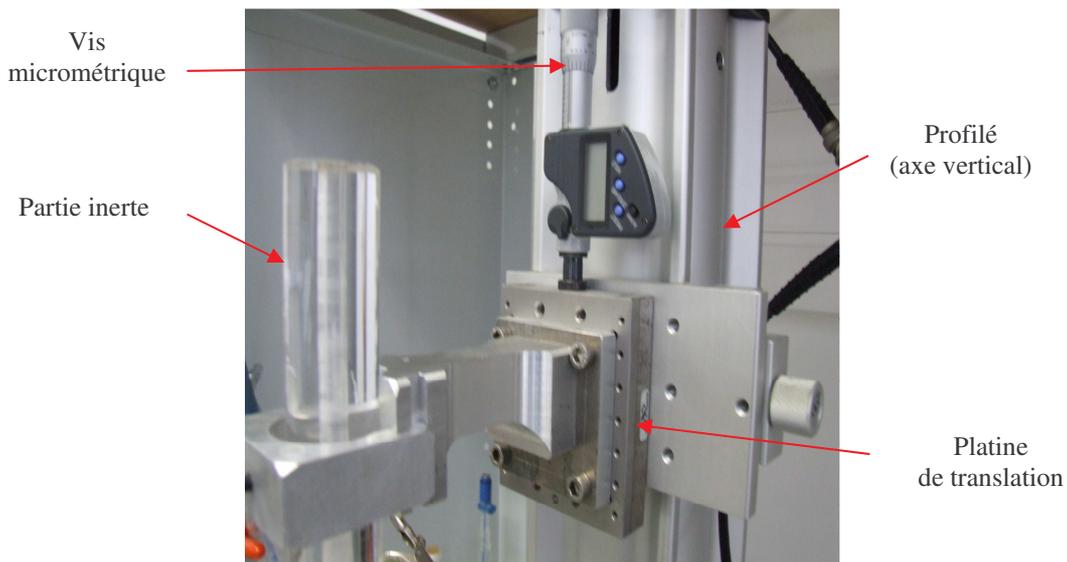


Fig. III-8 Photographie de la partie haute du montage

Faisant face à la partie inerte, l'électrode de travail (ET) est un cylindre métallique de 5 mm de diamètre, centré dans un porte échantillon isolant en PVC qui constitue le cylindre inférieur du montage et entouré de trois électrodes de platine (1 mm de diamètre) appelées sondes platines (Fig. II-9). L'étanchéité aux bords des différentes électrodes est obtenue par application successive d'une peinture cataphorétique et d'une résine époxy (Buehler).

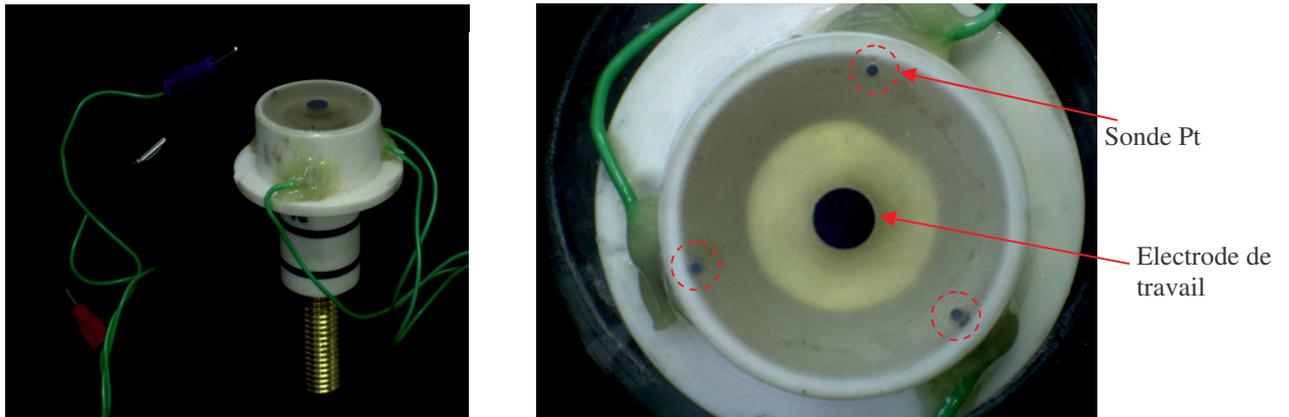


Fig. II-9 Photographie de l'arrangement de quatre électrodes formées par l'électrode de travail et les trois sondes de platine

Le porte échantillon contenant ET et les trois sondes de platine est solidaire de la cellule en verre à double paroi contenant l'électrolyte et constitue la partie basse du montage attachée au système de micro-positionnement : deux platines de translation et un plateau tangent (Fig. II-10).

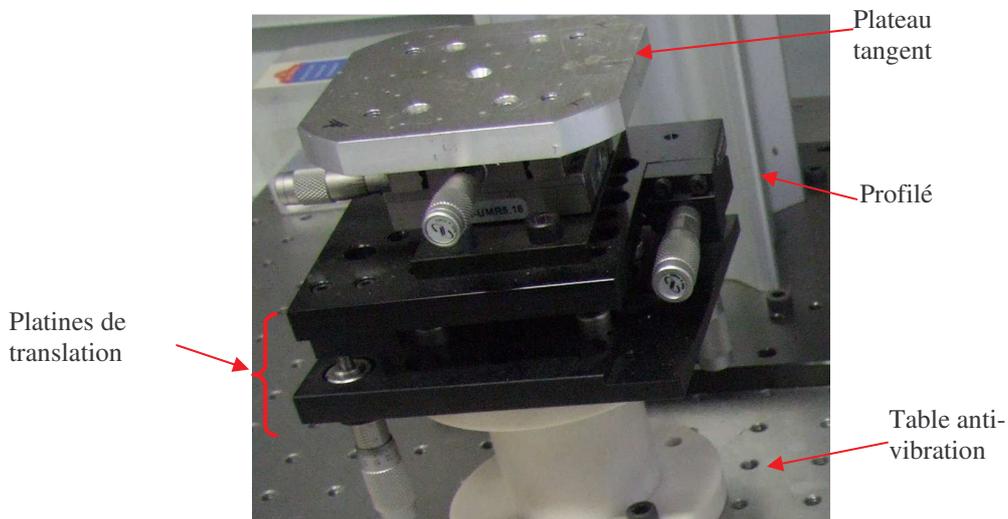


Fig. II-10 Photographie du système de positionnement de la partie basse du montage

Les deux platines de translation (MUMR 5.16) sont entraînées chacune par une vis micrométrique (BM 11.16) et montées orthogonalement l'une par rapport à l'autre sur une table

anti-vibration. Le plateau tangent (M37 Newport), attaché aux platines de translation, permet d'orienter librement la surface de l'électrode de travail dans l'espace.

L'assemblage des différents éléments, complété d'une électrode de référence et d'une contre électrode immergées dans l'électrolyte et localisées à l'extérieur de la couche mince, permet d'aboutir au montage global de la figure II-11 qui permet un réglage géométrique des angles et de l'épaisseur du film d'électrolyte en contact avec l'électrode de travail.

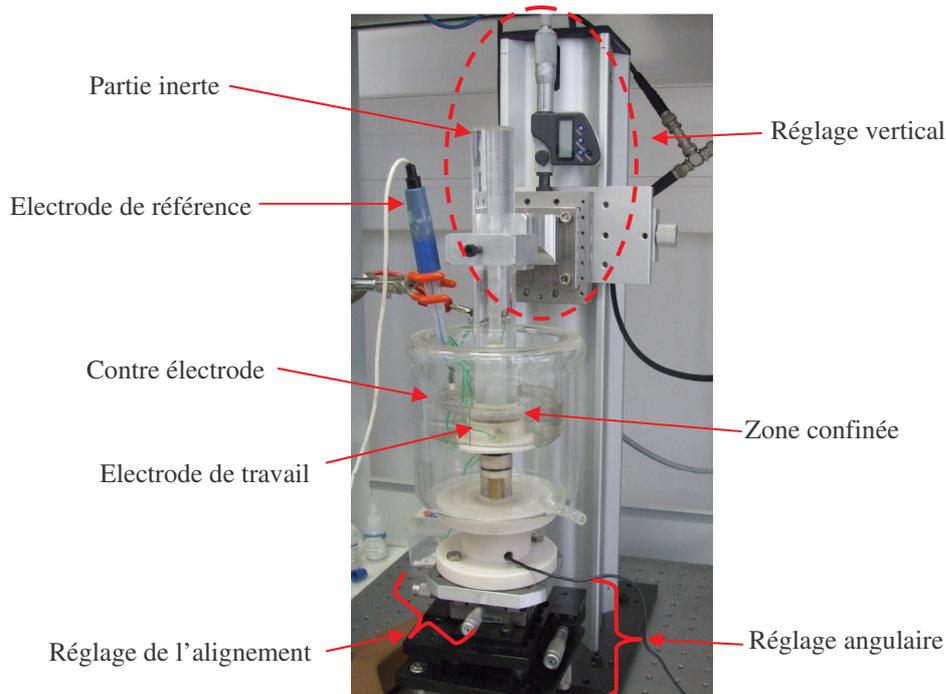


Fig. II-11 Photographie du montage d'électrochimie en couche mince

II. 3. 4 Méthode des courbes d'approche

Après l'arrangement approximatif et afin de mieux contrôler la géométrie de la cellule à couche mince, des mesures d'impédance hautes fréquences (1 kHz) ont été réalisées sur les sondes de platine situées à la périphérie de l'échantillon (Fig. II-9). Ces mesures ont été effectuées au potentiel de corrosion libre des sondes avec une amplitude de perturbation égale à 10 mV.

Dans cette partie, la couche mince est de 30 mm de diamètre et l'électrode de travail est un ensemble d'un disque central de 5 mm de diamètre avec 3 sondes de platine à la périphérie du

porte échantillon (Fig. II-9). Ce dispositif inspiré de celui de Fiaud [Fiau1-2] (Fig. II-6), a été développé sur le principe des cellules à couches minces décrites précédemment. Afin de garder un contrôle précis de la géométrie de la cellule, une méthode de positionnement originale, basée sur la mesure d'impédance à haute fréquence (R_e), a été développée par Remita [Remi1-2]. Cette méthode permet un arrangement géométrique plus précis en se basant sur le principe que l'admittance adimensionnelle de l'électrolyte (Y_{adim}), mesurée sur un disque d'électrode couvert par un film mince d'électrolyte, dépend de l'épaisseur de la couche d'électrolyte. Par conséquent, en traçant l'évolution de Y_{adim} en fonction de l'épaisseur du film d'électrolyte (courbes d'approche), Gabrielli *et coll.* [Gabr2-3] ont montré la possibilité d'ajuster exactement la distance entre une micro-électrode et un plan isolant. Y_{adim} est définie selon :

$$Y_{adim} = \frac{R_{e(\infty)}}{R_e(e)} \quad (\text{II-1})$$

Avec $R_e(e)$, la résistance de l'électrolyte mesurée pour une épaisseur d'électrolyte « e » et $R_{e(\infty)}$ la résistance de l'électrolyte en plein bain. Elle est définie comme la limite haute fréquence de l'impédance soit :

$$R_e = \lim_{\omega \rightarrow \infty} (Z(\omega)) \quad (\text{II-2})$$

Dans un premier temps le réglage de la couche mince est effectué visuellement, R_e est ensuite mesurée sur chaque sonde de platine à chaque pas vertical.

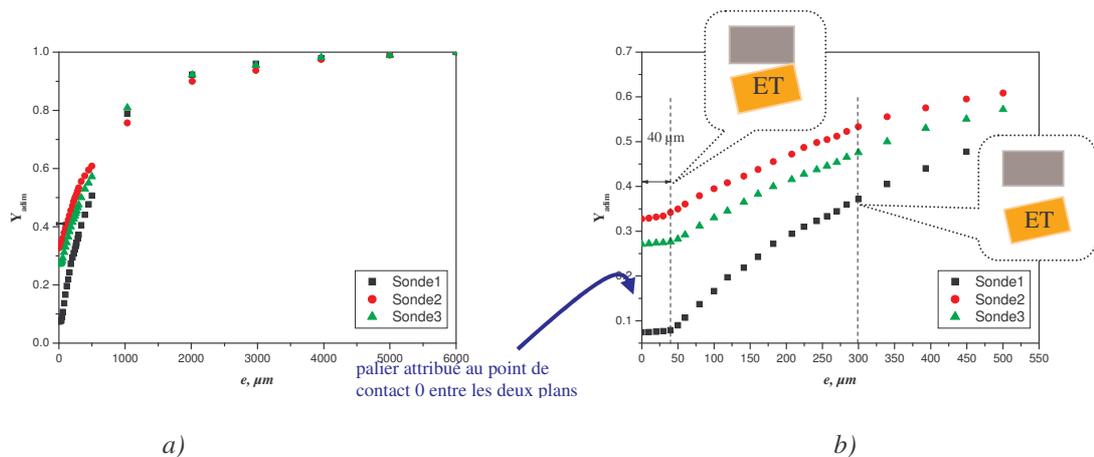


Fig. II-12 a) Courbes d'approche obtenues suite à la procédure de positionnement classique
b) agrandissement de a) pour les faibles épaisseurs

En traçant les courbes de Y_{adim} en fonction de l'épaisseur de l'électrolyte, pour chaque point, en commençant à partir du plein bain (quelques millimètres d'épaisseur), Remita *et coll.* [Remi1] ont remarqué que Y_{adim} tend vers 1 en plein bain et atteint un palier à la même faible valeur d'épaisseur d'électrolyte pour les trois sondes (Fig. II-12). Ce plateau est attribué au point de contact entre les deux plans [Gabr2-3].

Dans cet exemple le point 2 est le plus loin et le point 1 est le plus proche. Cela implique une erreur de positionnement et de parallélisme. Une correction s'impose en déplaçant les courbes expérimentales d'approche le long de l'axe « e » et en plaçant l'origine au point de contact. En utilisant cette procédure on a estimé la précision sur l'épaisseur de l'électrolyte à $\pm 5 \mu\text{m}$. Cette valeur est la conséquence de l'incertitude sur la détermination du point d'impact à partir des courbes d'approches et de la faible fluctuation de la résistance d'électrolyte [Remi2]. Cependant, une erreur de $\pm 60 \mu\text{m}$ sur l'épaisseur moyenne de l'électrolyte est commise quand le positionnement est effectué par la méthode classique.

II. 3. 5 Les appareils de mesures

Le montage utilisé pour les mesures électrochimiques est constitué (Fig. II-13) par :

- a) Potentiostat/Galvanostat EG&G Princeton Applied Research 273/273A (pour la 1^e partie à l'ENSCP) et SOLARTRON-SCHLUMBERGER SI 1286 ou PG-STAT (2^e partie à UPR 15)
- b) Analyseur de fonction de transfert SOLARTRON-SCHLUMBERGER 1250 : le générateur de cet analyseur permet de programmer le balayage en fréquence en se fixant les fréquences minimale (F_{\min}) et maximale (F_{\max}),
- c) Ordinateur PC avec carte d'interface GPIB-PCIIA qui pilote le potentiostat, réalise l'acquisition et le traitement des données, grâce aux logiciels Zview et Corrwar (1^e partie : ENSCP) et FRACOM et EI_MES (2^e partie : UPR 15).

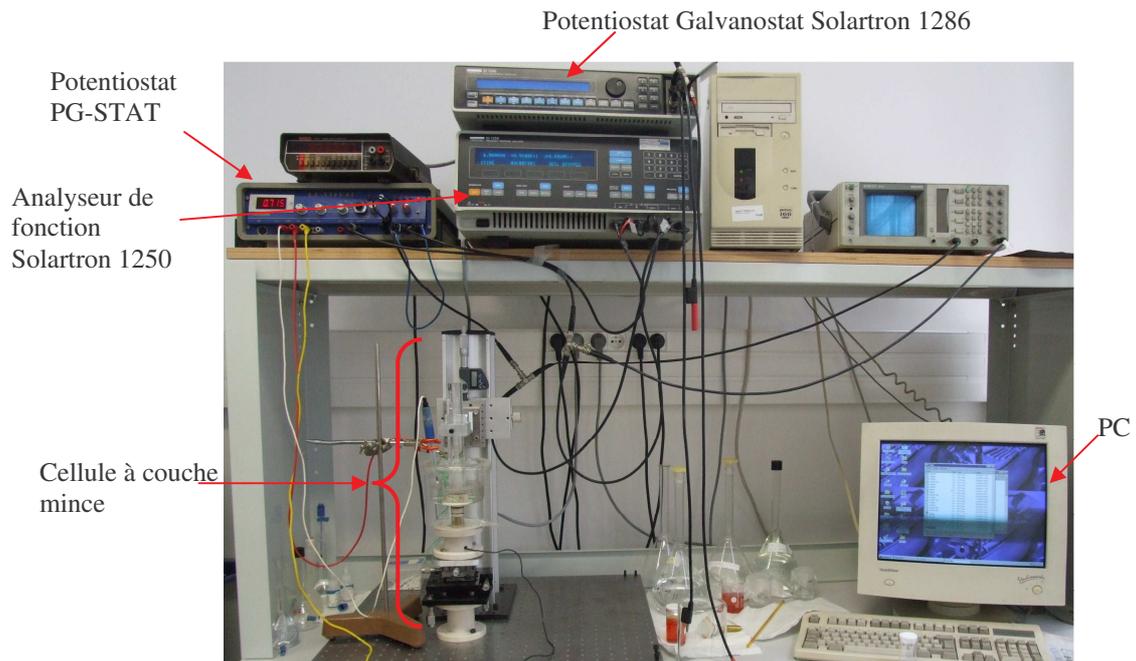


Fig. II-13 Photographie du dispositif de mesures

II. 4 Les techniques expérimentales complémentaires

Deux méthodes stationnaires ont été utilisées pour étudier le comportement électrochimique des échantillons. Le suivi temporel du potentiel libre (tracé des courbes E-t) renseigne sur la noblesse des échantillons, et les phénomènes se déroulant à l'interface métal/électrolyte (corrosion, passivation, ...). Cette mesure permet également de connaître la durée d'immersion nécessaire à l'établissement d'un régime stationnaire pour tracer les diagrammes d'impédance. Elle ne renseigne cependant pas sur les cinétiques électrochimiques. Pour ce faire, des courbes de polarisation ont été également tracées.

La cellule a été ouverte à l'air du laboratoire et les mesures ont été conduites à température ambiante. L'ensemble des expériences a été systématiquement répété au minimum deux fois afin de vérifier la fiabilité (reproductibilité) des résultats.

II. 4. 1 Chronopotentiométrie E-t (suivi du potentiel libre $E_{i=0}$)

La chronopotentiométrie consiste à enregistrer l'évolution temporelle du potentiel du système. Pour ce faire, il est possible d'imposer un courant choisi ou, comme c'est le cas dans certains travaux présentés ici, de laisser le courant nul de manière à observer l'évolution naturelle de l'électrode dans un milieu donné. Le potentiel mesuré est alors un potentiel libre aussi nommé potentiel d'abandon ou potentiel de corrosion.

Le suivi du potentiel libre dans le temps, renseigne sur l'évolution de l'état de surface des échantillons et sur les phénomènes qui se déroulent à l'interface électrode/électrolyte et permet également de connaître la durée d'immersion nécessaire à l'établissement d'un régime stationnaire indispensable aux mesures potentiodynamiques ou d'impédance électrochimique.

II. 4. 2 Chronoampérométrie I-t

Un potentiel constant E , est imposé à une électrode (polarisation potentiostatique). L'intensité du courant I qui traverse la cellule est mesurée en fonction du temps $i = f(t)$, d'où le nom chronoampérométrie donné à cette technique.

Cette technique, nous l'avons utilisée pour l'étude de la corrosion bimétallique (partie du couplage galvanique) utilisant un ZRA (zero-resistance ammetry) [Whyt1]. Les deux métaux sont connectés entre eux et les mesures ont été effectuées avec le potentiostat opérant comme un ZRA en imposant un ΔE nul entre les deux matériaux. Donc il est possible de mesurer le courant galvanique entre les deux métaux.

II. 4. 3 Voltampérométrie : tracé potentiodynamique des courbes I-E (courbes de Tafel)

La voltampérométrie est une technique électrochimique stationnaire couramment employée, notamment dans l'étude de la dégradation des matériaux. Le principe de cette technique consiste à suivre la réponse en courant de l'échantillon soumis à une polarisation

potentiostatique (régulation potentiodynamique) variable permettant de le déplacer lentement, de manière linéaire dans le temps, à partir de son état d'équilibre généralement. Soit on trace la courbe globale à partir des potentiels les plus négatifs vers les potentiels les plus positifs, soit on trace les branches anodique et cathodique séparément à partir du potentiel d'abandon :

1. $E_{i=0} \rightarrow E_c$: à partir de $E_{i=0}$ balayage vers les potentiels cathodiques jusqu'à une valeur limite E_c où le sens du balayage est inversé,
2. $E_{i=0} \rightarrow E_a$: à partir de $E_{i=0}$ balayage vers les potentiels anodiques jusqu'à une valeur limite E_a correspondant à un courant strictement positif.

La vitesse de balayage en potentiel utilisée doit être faible pour que le système puisse être considéré dans un état quasi-stationnaire. Dans le cas présent, elle a été fixée à $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Ces courbes de polarisation quasi-stationnaires sont alors généralement représentées en traçant la courbe $\log(I) = f(E)$. Cette technique permet d'une part, de déterminer la résistance de polarisation (R_p), grandeur inversement proportionnelle à la densité de courant de corrosion et donc à la vitesse de corrosion. D'autre part, ces courbes permettent de donner des indications sur le processus de corrosion (cinétique de transfert, diffusion des espèces en solution, phénomènes de passivation...).

Pour comparer différents systèmes, le courant est ramené à une densité de courant correspondant à une surface de 1 cm^2 . Les courbes de polarisation potentiodynamiques présentées dans la suite de l'exposé ont été tracées à partir du potentiel de corrosion, après un temps d'immersion dans le milieu d'essais.

Les courbes de polarisation quasi-stationnaires sont effectuées à l'aide du programme `Ei_mes` lorsque les mesures sont effectuées à l'aide du potentiostat SOLARTRON-SCHLUMBERGER ou PG-STAT et celles effectuées avec EG&G sont pilotées par le logiciel Corrwar. (Scribner Associate, Inc).

II. 4. 4 La spectroscopie d'impédance électrochimique

En complément des techniques stationnaires (généralement relations courant-tension) qui permettent d'étudier les processus électrochimiques les plus simples, les techniques non-stationnaires sont nécessaires pour analyser des systèmes électrochimiques plus complexes.

Le montage classique pour effectuer les mesures de SIE repose sur l'utilisation d'une cellule électrochimique à trois électrodes comprenant une électrode de travail, une électrode de référence et une contre- électrode (Fig. II-13). L'électrode de travail est l'électrode sur laquelle s'effectue la mesure d'impédance. L'électrode de référence permet la mesure du potentiel dans la cellule. La contre- électrode est une électrode en platine de taille suffisante pour que la contre-réaction puisse se dérouler sans perturber le système.

La cellule est reliée à une interface électrochimique Potentiosta/Galvanostat. Celle-ci permet la régulation et la mesure du potentiel et du courant au sein de la cellule. En impédance électrochimique, cette interface est reliée à un second appareil, le FRA (frequency response analyser) qui sert à la fois à générer le signal sinusoïdal avec l'amplitude et la fréquence désirées, et à extraire les parties réelles et imaginaires de l'impédance du système étudié. En l'absence d'indication contraire, la plage de fréquences balayées dans le sens décroissant est comprise entre 65 kHz (maximum accessible par le FRA) et 10 mHz (bon rapport information/temps de mesure) avec 10 à 7 points par décade. L'amplitude de perturbation est de 10 mV.

L'interface électrochimique et le FRA sont pilotés par un ordinateur à l'aide du logiciel Zplot (Scribner Associate, inc) pour la 1^e partie et FraCom sur le nouveau montage. Dans la majorité des cas, la chaîne de mesure est utilisée en mode potentiostatique, c'est-à-dire que le courant est mesuré suite à une perturbation en potentiel. Toutefois, dans certains cas particuliers, quand une faible perturbation génère des courants élevés sur le système étudié, il est plus judicieux d'utiliser le mode galvanostatique.

Afin de pouvoir comparer les propriétés de différents systèmes, les diagrammes de SIE sont généralement normés par la surface analysée afin de ramener les valeurs à l'unité de surface (cm^2) et présentés dans un système d'axes orthonormés (même échelle) sans quoi les diagrammes sont déformés et l'interprétation sera difficile.

II. 4. 5 Mesures électrochimiques locales

Les mesures électrochimiques locales ont été effectuées à l'aide d'un montage réalisé au laboratoire avec la technique du microscope électrochimique à balayage (SECM) basée sur le déplacement d'une sonde (le plus souvent une microélectrode disque plan de rayon a , Fig. II-14) au voisinage d'un substrat qui peut être soit isolant, soit conducteur. Il est ainsi possible d'en obtenir une image qui caractérise la topographie ou la réactivité de l'interface balayée par la sonde. La variation du potentiel local est mesurée en utilisant une microélectrode Ag/AgCl de 100 μm de diamètre. Celle-ci est déplacée avec un système de positionnement à 3 axes (UTM25, Newport) conduit par un contrôleur de mouvement (MM4005, Newport) permettant une résolution spatiale de 0.2 μm dans les trois directions. Un amplificateur différentiel, réalisé au laboratoire avec un gain variable et une grande impédance d'entrée, est utilisé pour mesurer le potentiel local. Les mesures ont été effectuées au potentiel de corrosion utilisant un multimètre digital Keithley 2000. Les conditions expérimentales sont contrôlées par un logiciel d'acquisition de données FRQM, développé au laboratoire UPR 15 sous environnement LabView.

Le principe du SECM est basé sur le positionnement d'une sonde potentiométrique ou ampérométrique proche de la surface d'un substrat isolant ou conducteur afin de caractériser sa topographie et/ou sa réactivité de surface.

La figure II.14 présente la configuration de base d'un SECM. Celui-ci se décompose en deux parties principales, une première pour le positionnement de la sonde et une seconde pour la régulation et la mesure des courants et des potentiels. Elles sont toutes les deux contrôlées par un ordinateur à l'aide d'un programme unique. Le système de positionnement permet de déplacer la sonde dans les trois directions de l'espace avec une résolution dépendante du matériel (c'est à dire système de motorisation, platine et contrôleur). Le bipotentiostat permet de réguler indépendamment le potentiel ou le courant de la sonde et du substrat ainsi que de mesurer les courants et potentiels de ces deux électrodes.

L'appareillage présenté ici, bien que suffisant pour réaliser des mesures, est souvent complété par d'autres éléments (caméra, table anti-vibration, cage de Faraday,...) afin d'optimiser la précision et la résolution des mesures.

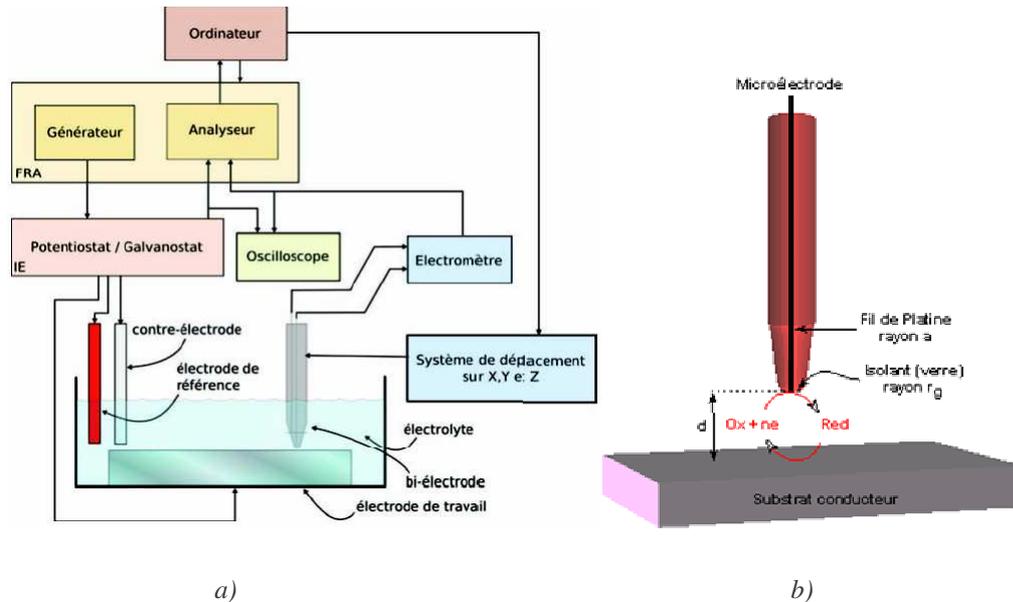


Fig. II-14 a) Schéma du dispositif utilisé pour les mesures de courant et potentiel locales (SIEL),
b) Représentation du mode positive feedback (substrat conducteur)

La sonde est placée à $7 \mu\text{m}$ au-dessus de l'échantillon. La surface de balayage de la sonde est un carré de $1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ autour du disque. Les cartographies ont été obtenues en déplaçant la bi-électrode le long du rayon du couple Fe pur/Ni pur avec un pas de 1 mm . La sonde se déplace selon une droite parallèle à la surface de l'échantillon. Une fois la cartographie enregistrée, elle est tracée en trois dimensions à l'aide du logiciel Origin 7.5.

L'utilisation de techniques électrochimiques seules ne suffit pas à la compréhension des processus interfaciaux. Ceci est particulièrement vrai dans le domaine de la corrosion. Les techniques de microscopies, citées ci-dessous, permettent d'accéder facilement à des informations complémentaires.

II. 5 Technique d'analyse, d'observation et de caractérisation physique

Dans le but de caractériser les surfaces corrodées, l'observation des structures de surfaces a été effectuée par microscopie optique et par microscopie électronique à balayage (MEB).

II. 5. 1 L'observation optique

Les photographies présentées dans ce travail ont été obtenues grâce à un appareil photo numérique. L'acquisition des données se fait par l'intermédiaire de la caméra numérique et du logiciel de traitement d'image Infinity (Fig. II-17). L'appareil est équipé d'un mode vidéo pour capturer et suivre le déroulement de l'attaque de l'échantillon.

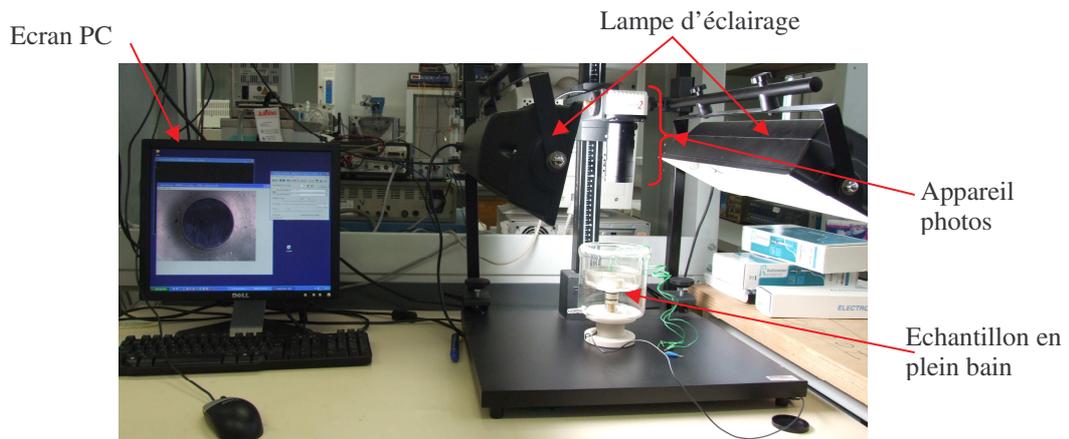


Fig. III-17 Photographie du montage pour le suivi photographique avec appareil numérique

II. 5. 2 Le microscope électronique à balayage (MEB)

Le MEB est largement utilisé pour examiner la morphologie des surfaces et déterminer la composition du matériau par un détecteur de rayons X. L'état de surface d'un échantillon est une donnée importante dans la compréhension des mécanismes de corrosion. Les échantillons ont été observés par l'intermédiaire d'un microscope électronique à balayage numérique de type LEICA

STEREOSCAN 440 piloté par le logiciel LEO (Fig. II-18), motorisation des axes X, Y et Z, inclinaison jusqu'à 90° et rotation de 360°.

Ce microscope possède deux types de détecteur pour l'imagerie. Le mode de fonctionnement habituel consiste à utiliser le détecteur d'électrons secondaires (noté SE1) qui permet d'observer la topographie de la surface de l'échantillon avec des agrandissements depuis 20 jusqu'à 300 000 fois et une résolution de 4,5 nm. L'autre mode de fonctionnement utilise un détecteur d'électrons rétrodiffusés (noté QBSD). Il permet d'obtenir une image en contraste chimique de la surface de l'échantillon. Ce dernier est couplé à un spectromètre à dispersion d'énergie (SDE, système d'analyse chimique par spectrométrie à sélection d'énergie) qui permet l'analyse par rayons X des divers éléments chimiques d'un échantillon.

Un microscope électronique à balayage se compose d'une colonne à électrons, d'un circuit de vide et de la partie électronique. La colonne est courte et montée sur la chambre échantillon qui elle, est plus grande. De ce fait, le MEB n'impose aucune limite au format de l'échantillon. Le canon thermo-ionique (filament de W), installé tout en haut dans la colonne, produit un faisceau d'électrons d'énergie E_0 et frappe la surface du matériau à observer. Cette dernière, sous l'impact des électrons primaires, réagit en émettant différents types de signaux. Une détection synchrone, entre le balayage du faisceau et les électrons émis par le matériau, permet de reconstituer un signal observable sur un écran vidéo.

Les électrons venant frapper l'échantillon provoquent plusieurs phénomènes :

- l'échantillon émet lui-même des électrons secondaires,
- une partie des électrons primaires est réfléchi (rétrodiffusé),
- les électrons sont absorbés par l'échantillon,
- l'échantillon émet des rayons X,
- l'échantillon émet parfois des photons (lumière).

Ces phénomènes sont tributaires de la topographie, du nombre atomique et de l'état chimique de l'échantillon. La quantité des électrons rétrodiffusés, secondaires et absorbés dépend de la topographie de l'échantillon. C'est la raison pour laquelle ces trois phénomènes sont exploités pour mettre en image la surface.

Le contraste des images observées par MEB en *électrons rétrodiffusés* est un contraste d'émission d'électrons : pour un matériau conducteur, les parties claires sur l'image correspondent à des zones de fortes émissions et inversement pour les zones sombres. Dans le cas d'une image en *électrons secondaires*, une forte émission d'électrons est la conséquence combinée d'un effet de relief (contraste topographique), du numéro atomique moyen élevé possédant un grand nombre d'électrons périphériques (contraste chimique) ou d'un effet de conduction électronique (contraste de charge). Pour une image en électrons rétrodiffusés, le contraste est essentiellement d'ordre chimique (en contraste de phase) mais ne donne pas la nature des phases, il faut faire l'analyse en rayons X. Il permet de mettre en évidence la répartition des différences de numéro atomique.

Le MEB permet d'obtenir des images très claires pour des surfaces très rugueuses et d'en voir la profondeur des pores. L'échantillon est incliné si on désire faire ressortir le relief.

II. 5. 3 Analyse X par spectrométrie de rayons X à sélection en énergie (EDS)

Le spectromètre est un accessoire du microscope à balayage. Il permet la détermination de la nature et de la concentration des éléments présents. Le spectromètre à sélection en énergie est un PGT de type Spirit avec une diode en silicium dopé au lithium (fenêtre pour éléments légers). Le principe de l'analyse X sur MEB est de recueillir et de classer les rayons X issus des interactions entre l'échantillon observé et les électrons primaires incidents du MEB. Ces rayons sont ensuite collectés à travers un détecteur qui émet un signal proportionnel à l'énergie du photon X incident. Ce signal est ensuite amplifié jusqu'à être incrémenté sur le spectre X par l'intermédiaire d'un système à impulsion de type « analyseur multicanal ». L'obtention d'un spectre X en énergie se présente sous forme d'un histogramme avec, en abscisse l'énergie et, en ordonnée, le nombre d'impulsion détectée par canal d'énergie. Plusieurs pics caractéristiques apparaissent correspondant aux éléments chimiques de l'échantillon [Maur1, Agui1, Faer1].



Fig. III-18 Photographie du microscope électronique à balayage JEOL JSM-6340F

II. 5. 4 Microscope à force atomique (AFM)

L'AFM (Atomic Force Microscopy) appartient à une famille plus large de techniques d'analyse de surface nommées techniques à balayage de sonde (ou Scanning Probe Techniques). Il caractérise la topographie et le relief d'une surface et les propriétés physiques avec une précision de l'ordre du nanomètre. Il est fondé sur la mesure des forces d'interaction entre une pointe atomique et les atomes de surface de l'échantillon. Les forces électrostatiques de type Van der Waals, capillaires, magnétique et ioniques, permettent d'obtenir des images de la surface de l'échantillon. La pointe est fixée à l'extrémité d'un levier flexible et doit être la plus fine possible, se terminant idéalement par un seul atome. Les images de surfaces obtenues sont proches de la résolution atomique. La surface de l'échantillon est balayée par la sonde décrivant des lignes parallèles (Fig. II-19). On obtient des images morphologiques tridimensionnelles à très haute résolution latérale (x , y) et verticale (z) ainsi que les mesures des paramètres de rugosité. Le microscope à force atomique [Binn1] permet d'observer les atomes à la surface d'échantillons cristallins, sous vide, dans l'air ou en milieu liquide.

Principe et modes de fonctionnement

Le principe consiste à amener au contact de la surface à étudier ou à une distance de quelques \AA , une pointe dont l'extrémité a un rayon de quelques nm, et à lui faire balayer ligne par ligne cette surface en évitant de la déformer. Cette pointe, généralement en nitrure de silicium (Si_3N_4), se situe à l'extrémité d'un levier flexible, le cantilever (Fig. II-20). La déflexion du cantilever, provoquée par la présence d'une aspérité, entraîne l'intervention d'une boucle de rétrocontrôle qui va maintenir constante la distance, entre la pointe et l'échantillon (Fig. II-19).

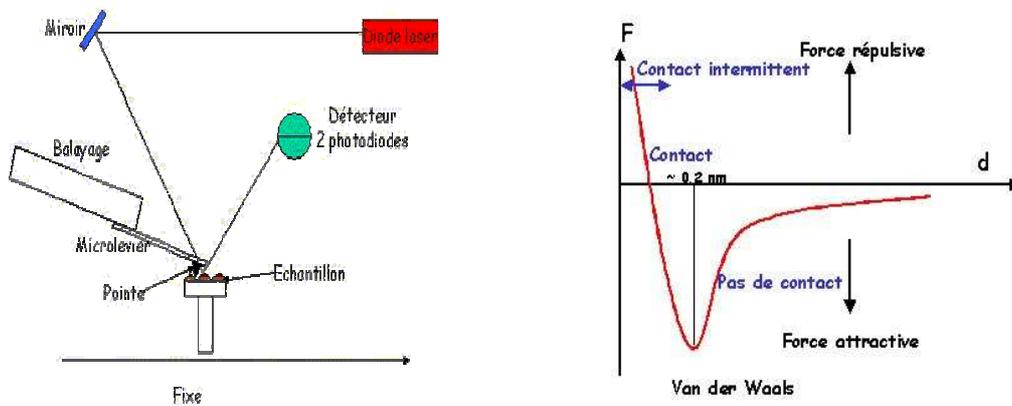


Fig. II-19 Schéma de fonctionnement du microscope à force atomique

En milieu liquide, selon un modèle simplifié, cette force d'interaction peut être considérée comme la résultante des forces électrostatiques attractives ou répulsives à longue portée, des forces attractives de Van der Waals qui décroissent très rapidement à quelques nanomètres de la surface, et de la force de répulsion qui s'exerce lorsque les atomes viennent au contact.

Le modèle dont dispose le laboratoire (LISE) est standard (nanoscope IIIa) qui offre différents modes de fonctionnement comme le mode contact, non-contact et le mode « tapping ». Le « **mode contact** », mode de fonctionnement dans lequel la pointe et la surface restent en contact ou quasi-contact, permet d'obtenir des images à haute résolution sur des objets peu rugueux [Enge1]. Le « **mode tapping** » utilise un contrôle acoustique de la pointe avec une ligne de base en hauteur, une fréquence (comprise entre 10 et 40 kHz pour des mesures en solution

aqueuse, mais s'étendant jusqu'à 650 kHz), et une amplitude (jusqu'à 20 nm) qui sont pré-définies. Le mode tapping mène dans la plupart des cas à une meilleure résolution.

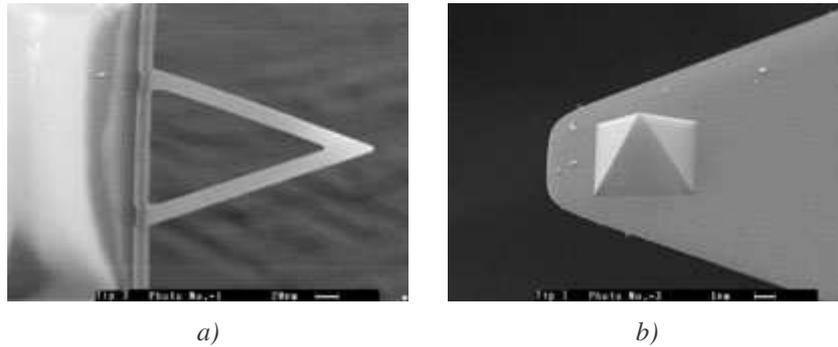


Fig. II-20 Images MEB a) d'un cantilever triangulaire, b) d'une pointe AFM pyramidale

Dans un autre mode AFM appelé **AFM avec mesure de courant** (Current Sensing AFM (CS-AFM)), une pointe conductrice est utilisée pour obtenir simultanément une image de la topographie et une image en courant de la surface. Ce mode permet aussi d'enregistrer une courbe courant-tension en un point sélectionné de l'image, là où l'on veut obtenir des caractéristiques électriques de cette même surface.



Fig. II-21 Microscope à force atomique NanoScope IIIa [VEECO](#)

La pointe palpe la surface à examiner point par point et ligne par ligne, si bien qu'une image de la surface mesurée peut être établie dans le domaine micrométrique. Un ordinateur traite les données et représente la surface à l'écran, sous forme d'une image en couleurs fausses

(Fig. II-22). Les différentes hauteurs sont représentées par des luminosités différentes : une couleur plus lumineuse représente une hauteur plus élevée.

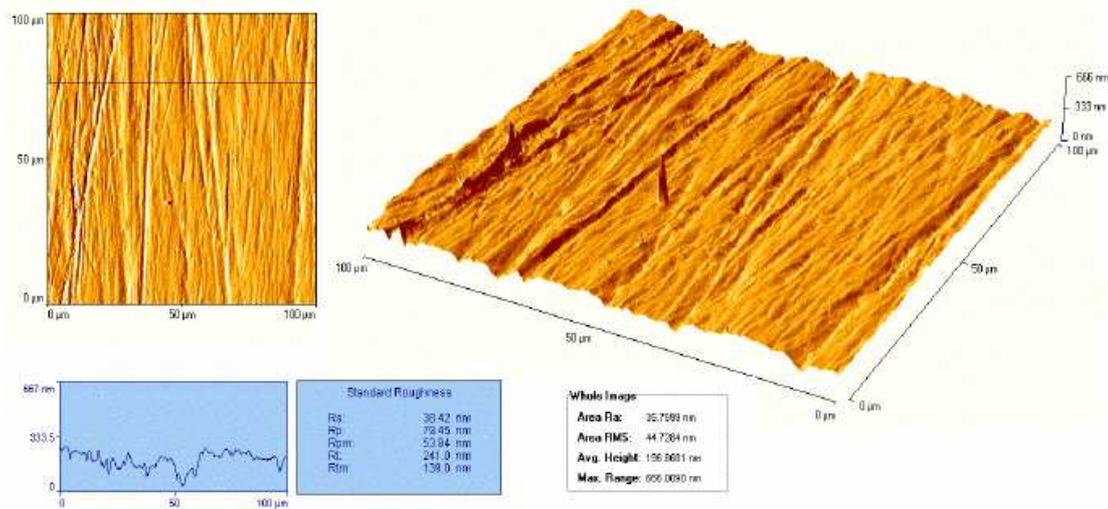


Fig. II-22 Image AFM d'une surface en 3D, y compris mesure, réalisée à l'aide de Accurex de Topometrix

Rugosité d'une surface

La qualité d'une surface peut être caractérisée à l'aide des différents paramètres : la valeur R_a (rugosité moyenne, DIN 4768), la valeur R_t (profondeur maxima de rugosité, DIN 4748) ainsi que la valeur R_z (DIN 4768) (Fig. II-23). La mesure de l'une des grandeurs citées ne renseigne que sur la valeur le long d'une seule ligne. On admet que l'état de la surface tout entière est à peu près le même partout.

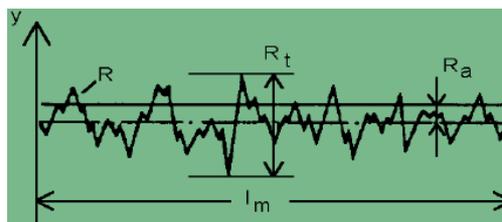


Fig. II-23 Définition des valeurs R_a et R_t

II. 6 Les solutions

Les mesures électrochimiques sont réalisées dans des solutions aqueuses aérées, préparées à partir de produits chimiques purs et d'eau bidistillée à température ambiante ($20 \pm 3^\circ\text{C}$) et à pression atmosphérique.

Tableau II-6 Composition des solutions utilisées

Composition	Pureté %	g	M	pH
H ₂ SO ₄ + Na ₂ SO ₄	95	2,83 ml 7,103	$5 \cdot 10^{-2}$ $5 \cdot 10^{-2}$	1,5
K ₂ SO ₄		1,74	10^{-2}	5,5
NaOH			10^{-5}	9
K ₃ [Fe(CN) ₆] + K ₄ [Fe(CN) ₆] + KCl		0,8231 1,056 9,32	10^{-2} 10^{-2} 0,5	6

Le couple ferri/ferro est un système médiateur rapide, si bien que le transfert de charge n'est pas le phénomène limitant.

CHAPITRE III

EFFET DE L'ÉPAISSEUR DE LA COUCHE MINCE D'ÉLECTROLYTE SUR LA CORROSION DE L'INVAR

Sommaire

III.1 Comportement électrochimique du fer, du nickel et du fer36%nickel en plein bain	100
III.1.1 Potentiel à circuit ouvert	100
III.1.2 Courbes de Tafel $I = f(E)$ des matériaux en plein bain	102
III.1.2.1 Correction de la chute ohmique	103
III.1.2.2 Comportement cathodique	105
III.1.2.3 Comportement anodique	105
III.2 Courbes de Tafel $I = f(E)$ du Fe36Ni en couche mince	107
III.2.1 Comportement cathodique	107
III.2.2 Comportement anodique	109
III.3 Mesures de spectroscopie d'impédances électrochimiques	110
III.3.1 Mesures d'impédance en plein bain	111
III.3.1.1 Interprétation	112
III.3.1.2 Analyse quantitative	113
III.3.2 Mesures d'impédance sous couche mince d'électrolyte	116
III.4 Calcul du CPE	123
III.5 Conclusion	127

Dans le présent travail une approche expérimentale utilisant le potentiel à circuit ouvert (OCP), la voltammétrie linéaire (VL) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), a été développée pour étudier les effets de l'épaisseur d'un film de solution tampon de sulfate (H_2SO_4 0.05 M + Na_2SO_4 0.05 M, pH = 1.5) sur le comportement à la corrosion de l'invar. Cette concentration en ions sulfate est voisine de celle trouvée en solution à la surface métallique exposée à l'environnement [Basm6]. Les résultats ont été comparés à ceux obtenus avec le fer et le nickel commercialement purs. La couche mince a un diamètre de 20 mm.

III. 1 Comportement électrochimique du fer, du nickel et du fer36% nickel en plein bain

III. 1. 1 Potentiel à circuit ouvert

Dans cette partie, nous emploierons indifféremment les termes de potentiel de corrosion ou de potentiel d'abandon ou encore de potentiel libre. Ce potentiel caractérise un métal en équilibre avec un milieu donné. Le tracé cohérent d'une courbe de polarisation E-I ou d'un diagramme d'impédance suppose qu'un état stationnaire soit atteint par l'échantillon immergé dans un milieu corrosif.

Le potentiel est mesuré entre une électrode de travail et une électrode de référence au sulfate saturée (ESS). La Figure III-1 présente l'évolution du potentiel de corrosion à circuit ouvert E_{corr} , du fer, du nickel et de l'alliage Fe36Ni durant 1h d'immersion dans la solution aérée de H_2SO_4 0.05M + Na_2SO_4 0.05M, de pH égal à 1.5. On peut voir que le potentiel de corrosion du fer diminue brusquement au début atteignant une valeur constante, correspondant à un état actif.

Pour le nickel, E_{corr} diminue initialement puis augmente pour atteindre une valeur constante en accord avec les résultats donnés dans la référence [Mart1]. L'alliage Fe36%Ni présente un comportement intermédiaire entre le fer et le nickel à circuit ouvert (Tableau III-1).

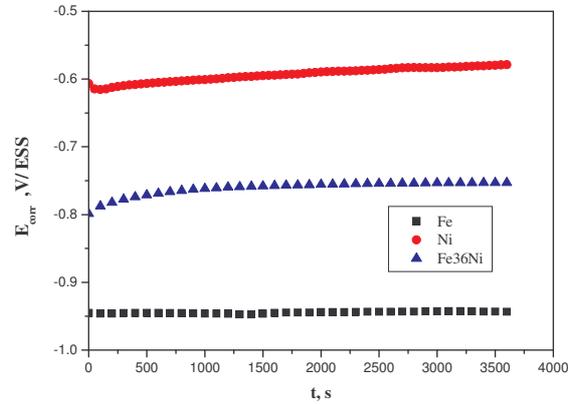


Fig. III-1 Potentiel de corrosion E_{corr} en fonction du temps pour le fer, le nickel et l'alliage Fe36%Ni en plein bain dans H_2SO_4 0.05M + Na_2SO_4 0.05M, pH 1.5, aérée

Dans le cas du fer pur, la faible valeur de potentiel est corrélée à la forte vitesse de dissolution du fer, alors que cette même vitesse est faible pour l'alliage, mais suffisante pour enrichir la surface en fer (décoloration visible), probablement sous la forme. Le potentiel s'ennoblit à cause de la formation rapide d'un film de composition complexe.

Il résulte de ces observations que la définition d'un état stationnaire rigoureux est difficile pour les trois matériaux. L'examen des courbes de la figure III-1 nous a amené à choisir un temps d'immersion de 1 heure, des conditions que nous considérons raisonnablement stationnaires.

Ainsi, E_{corr} pour l'alliage se déplace vers des valeurs plus positives pendant les premières 500 s puis atteint une valeur stationnaire s'étendant de -0.791 à -0.753 V/ESS lorsque l'épaisseur de l'électrolyte varie de 500 à 60 μm (Fig. III-2, Tableau III-2). La variation du potentiel dans la direction anodique est souvent associée à la formation d'un film protecteur à la surface de l'électrode. La Fig. III-2 montre un décalage régulier de E_{corr} d'environ 50 mV vers des valeurs cathodiques quand la couche est plus mince. Ce déplacement est compatible avec un épauement de dioxygène dissous quel que soit la nature du matériau.

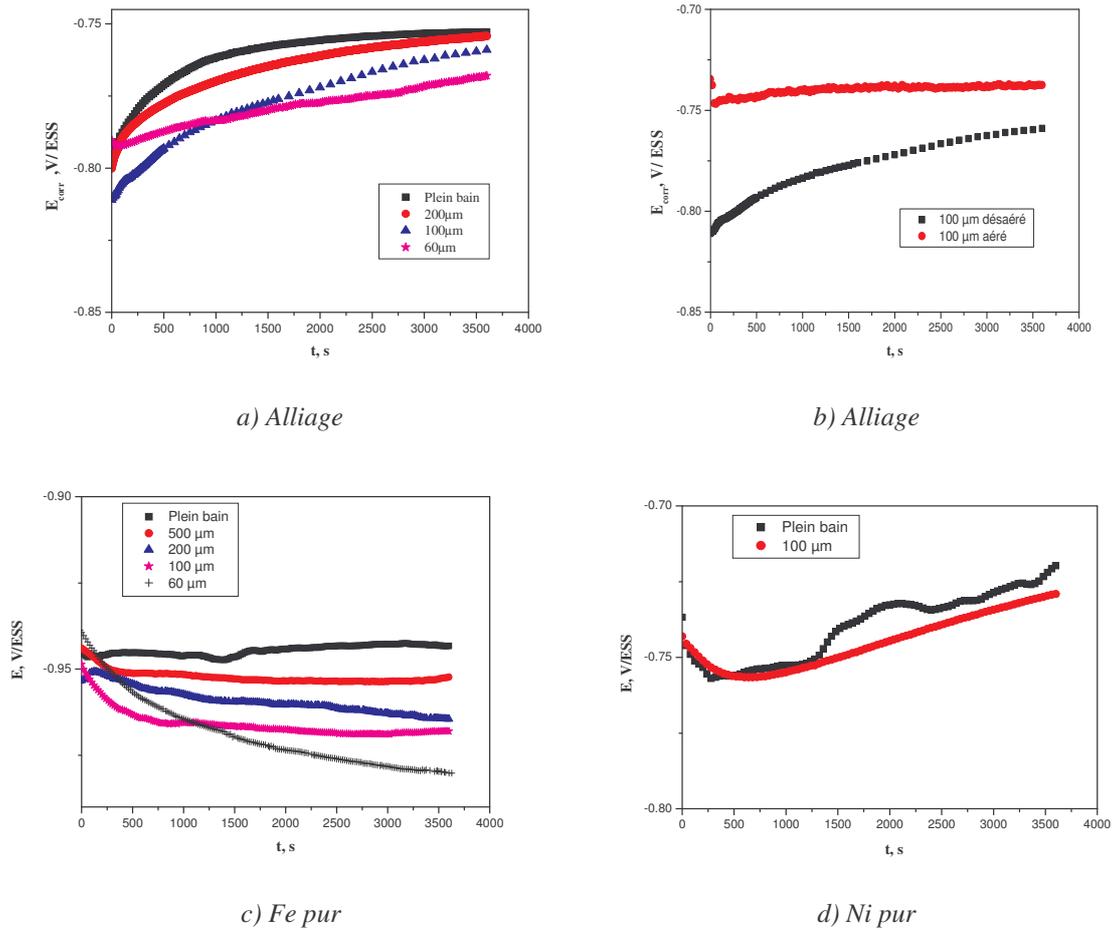


Fig. III-2 Potentiel de corrosion libre E_{corr} en fonction du temps de a) et b) l'alliage Fe36Ni, c) fer pur et d) nickel pur. Effet de l'épaisseur de l'électrolyte H_2SO_4 0.05 M + Na_2SO_4 0.05 M, pH 1.5, aérée

En revanche, suivant les indications de la Fig. III-2.b (Fe36Ni en solution aérée et désaérée), le potentiel dans une solution aérée se déplace du côté positif indiquant de ce fait une limitation de la cinétique anodique par la formation d'une couche de produit de corrosion.

III. 1. 2 Courbes de Tafel $I = f(E)$ des matériaux en plein bain

Dans un premier temps nous présenterons les résultats relatifs aux matériaux purs et l'alliage en plein bain (Fig. III-3), puis ceux obtenus sur l'alliage en fonction de l'épaisseur de l'électrolyte (Fig. III-6).

L'exploitation des courbes $I = f(E)$ permet, en général, de mesurer plusieurs paramètres remarquables. Lorsque les pentes de Tafel peuvent être isolées à partir des courbes cathodiques et/ou anodiques, elles permettent, par extrapolation à la valeur du potentiel de corrosion, d'obtenir le courant de corrosion. L'une des ambiguïtés de la méthode réside dans l'appréciation de la zone de linéarité sur la courbe globale $\log i = f(E)$. Dans notre cas, les courbes obtenues sur les matériaux montrent des zones linéaires à peu près bien définies.

III. 1. 2. 1 Correction de la chute ohmique

Dans un milieu peu conducteur sans électrolyte support, les tracés potentiodynamiques ont été effectués avec une correction de chute ohmique. Expérimentalement, les diagrammes obtenus en couche mince sont quelque peu altérés lorsque les concentrations des espèces actives diminuent fortement dans le milieu confiné. En effet, les mesures effectuées sont dans ces conditions affectées par le transport par migration mais aussi par la chute ohmique de potentiel. Cette dernière dépend du courant mais aussi de la charge de l'espèce électroactive dans la mesure où l'électrolyse locale de la solution modifie considérablement sa composition ionique dans la couche mince. Toute extraction des données thermodynamiques et cinétiques à partir des mesures est alors impossible sans correction de la chute ohmique. La chute ohmique est d'abord minimisée utilisant un capillaire de Luggin proche de l'électrode de travail.

Le comportement de Tafel est décrit par le profil expérimental de E vs. $\log(i)$, et le coefficient de Tafel, b , peut être obtenu à partir de la pente du segment linéaire en accord avec la définition : $b = (\partial E / \partial \log i)_T$. Dans le but de comparer les pentes de Tafel obtenues à partir de EIS , les courbes de polarisation (E vs. $\log(i)$) quasi-stationnaires (1 mV.s^{-1}) sont tracés.

La procédure utilisée est celle proposée par Shub et Reznik [Shub1, Fran1] où l'influence de la chute ohmique, iR_e , sur les courbes de polarisation peut être écrite selon:

$$E_c = E_{app} - iR_e = a + b \log i \quad (\text{III-1})$$

où E_c est le potentiel d'électrode corrigé, E_{app} est le potentiel d'électrode appliqué, R_e représente la résistance de la solution obtenue à partir des résultats EIS , a est une constante et b la pente de

Tafel [Weng1]. Une très bonne linéarité des courbes de Tafel corrigées peut être obtenue avec une bonne valeur de R_e (Fig. III-3).

Toutes les courbes expérimentales de Tafel présentent, à surtensions élevées ou à densités de courant élevées (domaine où l'influence de la chute ohmique est plus prononcée), une déviation à la linéarité, nécessitant une correction de chute ohmique, iR_e , afin de permettre une meilleure interprétation [DaSi1].

Les courbes E vs. $\log i$, corrigées de iR_e , représentatives du comportement des systèmes fer, nickel et Fe-36Ni, en plein bain de solution de H_2SO_4 0.05M + Na_2SO_4 0.05M, pH 1.5, sont présentées en Figure III-3. Les paramètres cinétiques correspondants sont déterminés ainsi qu'il est montré sur la Figure III-4, et ensuite regroupés dans les Tableaux III-1 et III-2. La correction en plein bain n'apporte pas un changement significatif puisque R_e est faible.

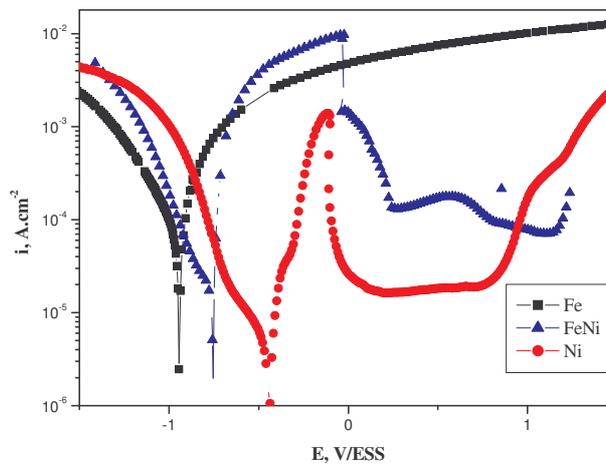


Fig. III-3 Courbes de polarisation $\log i = f(E)$ tracées après 1 heure d'immersion, 1 mV.s^{-1} , sur le fer, le nickel et le Fe36Ni en plein bain de H_2SO_4 0.05 M + Na_2SO_4 0.05 M, pH 1.5, aérée

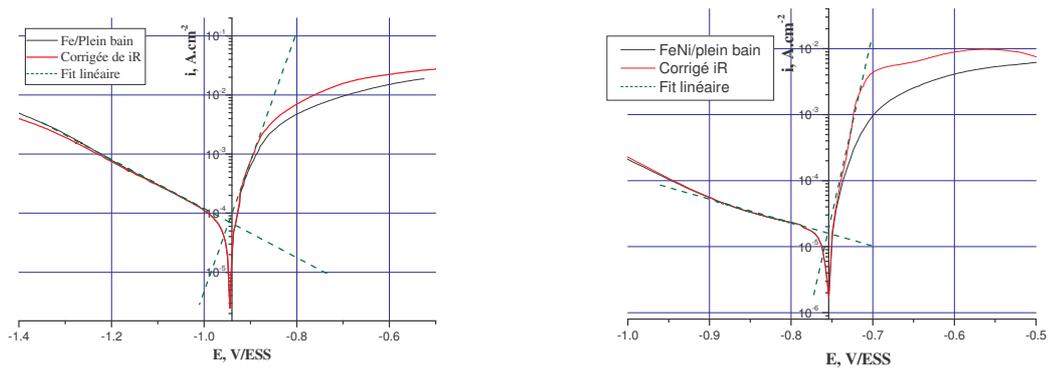


Fig. III-4 Exemple d'extrapolation de Tafel des courbes de polarisation $\log i = f(E)$ corrigées de la chute ohmique pour la détermination de b_a , b_c et i_{corr}

III. 1. 2. 2 Comportement cathodique

La pente de Tafel cathodique b_c , corrigée de la chute ohmique iR_e (entre -150 et -190 mV.dec⁻¹), est plus grande que celle théorique de transfert de charge (- 120 mV.dec⁻¹) indiquant que la réaction cathodique est régie par un processus de contrôle mixte.

III. 1. 2. 3 Comportement anodique

La courbe de polarisation anodique de l'électrode de fer montre une activation anodique (Fig. III-3). Aussi, on observe un pic anodique pour le nickel avant la passivation. Cependant, la courbe de polarisation anodique de l'alliage Fe-36%Ni montre un grand pic anodique et un petit épaulement anodique suivis de passivation. À pH 1.5, le fer se dissout puisque l'oxyde n'est pas stable, comme indiqué par les valeurs de potentiel de corrosion du fer. Pour l'alliage, la présence de l'oxyde de nickel ralentit la dissolution du fer. Cependant, les valeurs de courant plus élevées, comparées à celles du nickel, indiquent une dissolution significative du fer et une surface qui s'enrichit en nickel comme proposé par Martini *et coll.* [Mart1]. Ces auteurs ont confirmé la présence du film d'oxyde de nickel, qui agit en tant que barrière rendant la dissolution active du fer plus difficile. Ceci est indiqué par le faible courant anodique enregistré, comparé au courant anodique obtenu pour le fer pur. Quand un potentiel anodique est appliqué, un film intérieur enrichi en nickel est formé en tant que barrière limitant la dissolution du fer [Mart1]. L'alliage

montre une augmentation de la résistance à la corrosion (inversement à i_{corr}) par la présence d'un film, indiquée par la couleur brune de la surface de l'électrode (Fig. III-5).

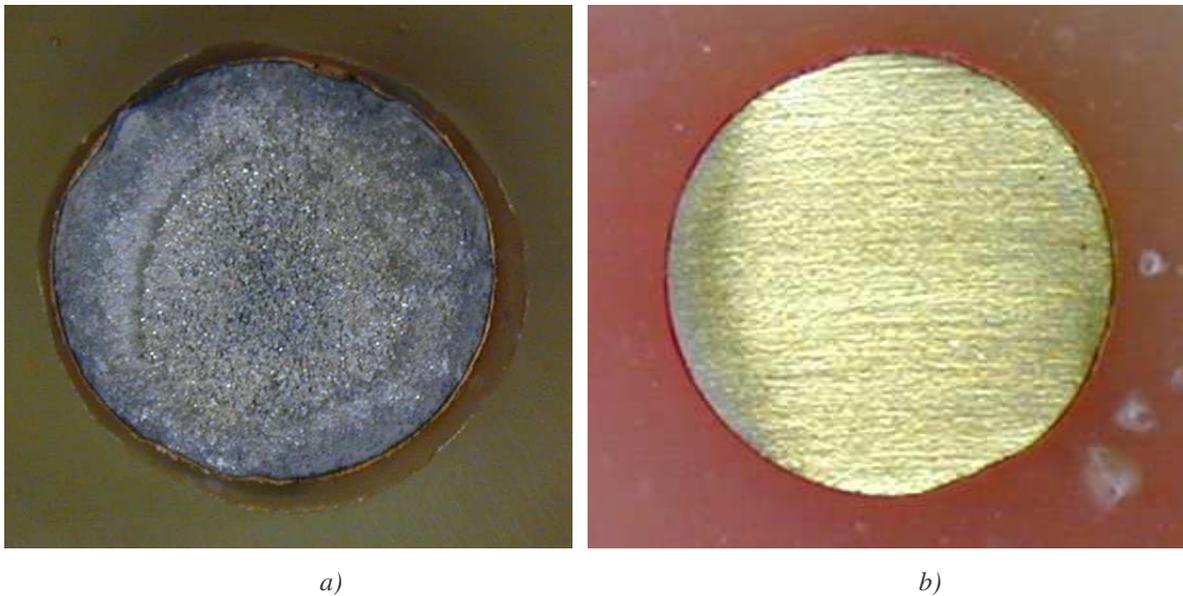


Fig. III-5 Photographie de surface corrodée a) Fe et b) FeNi après polarisation

Les différents paramètres ont été reportés dans le Tableau III-1. Il est clair que l'addition du nickel rend E_{corr} plus positif - 753 mV/ESS pour Fe36Ni à - 944 mV/ESS pour le fer pur. La vitesse de corrosion i_{corr} du fer est beaucoup plus grande que celle du Ni et du Fe-36Ni.

Tableau III-1 Caractéristiques des courbes courant -potentiel du fer, nickel et alliage Fe-36Ni en plein bain de solution de pH =1.5, T = 25°C

Echantillon	i_m (A.cm ⁻²)	E_p (V/SSE)	i_{corr} (A.cm ⁻²)	$-b_c$ (V.dec ⁻¹)	b_a (V.dec ⁻¹)	$-E_{corr}$ (V/SSE)
Fe	-	-	10 ⁻⁴	0.340	0.210	0.944
Ni	0.001	-0.111	4 10 ⁻⁶	0.200	0.130	0.445
FeNi	0.010	-0.030	1.5 10 ⁻⁵	0.240	0.060	0.753

III. 2 Courbes de Tafel $I = f(E)$ du Fe36Ni en couche mince

Le pic d'activation (Fig. III-6) se déplace vers des valeurs de potentiel plus électropositives sous une épaisseur d'électrolyte plus faible. Ceci est probablement dû à la restriction de l'écoulement d'électrolyte dans le milieu confiné, changeant la concentration locale des ions métalliques, et par la suite le potentiel de passivation.

Comme il est montré dans le Tableau III-2, il y a une tendance générale à la diminution de la densité de courant du pic d'activation (i_m) et un déplacement du potentiel correspondant (E_P) (potentiel de passivation) vers des valeurs plus positives, quand l'épaisseur de la couche d'électrolyte diminue.

Ces observations peuvent être expliquées par les deux phénomènes combinés suivants:

- la chute ohmique due à la résistance d'électrolyte.
- l'accumulation des produits de corrosion dans la couche d'électrolyte isolé.

III. 2. 1 Comportement cathodique

La courbe cathodique montre une allure caractérisée par des pentes de Tafel de valeur proche de -120 mV/déc. Le mécanisme prépondérant de la réaction cathodique mis en jeu, c'est-à-dire la réduction du proton sur le fer, est un mécanisme d'activation pure.

L'épaule cathodique observé (Fig. III-6.b) doit être lié à la réduction du dioxygène dissous dans la solution acide aérée (Réaction (III-1)). Le proton est réduit à des potentiels plus négatifs (Réaction (III-2)) que ceux de l'oxygène.



Pour savoir quelle réaction prédomine, nous devons calculer le courant limite des espèces H^+ et O_2 avec les équations suivantes.

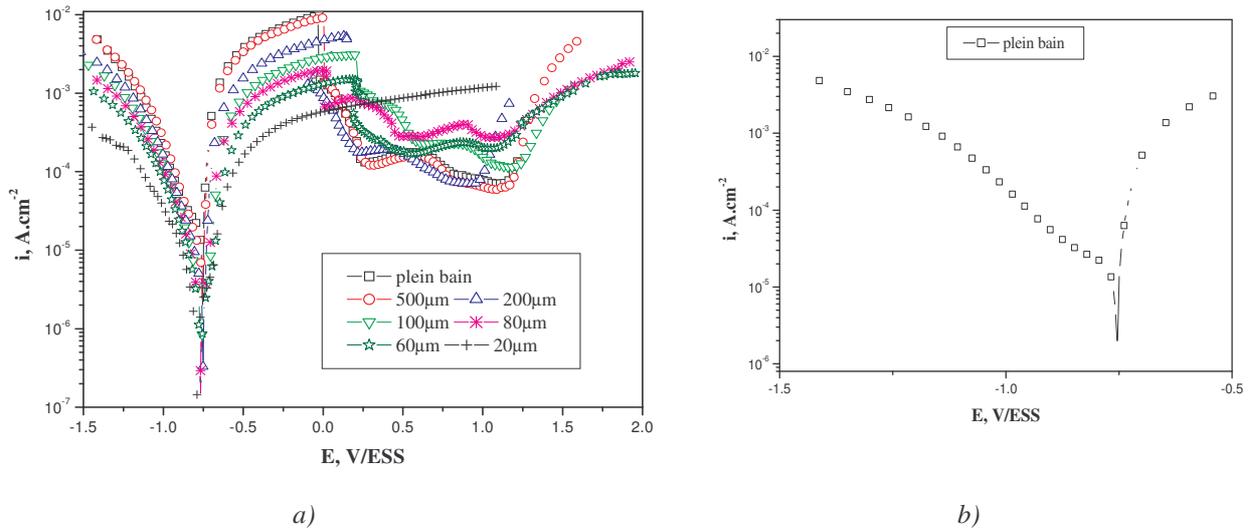


Fig. III-6 a) Courbes de polarisation $\log i = f(E)$ tracées sur Fe36Ni en fonction de l'épaisseur de H_2SO_4 0.05 M + Na_2SO_4 0.05 M, pH 1.5, aérée, b) Agrandissement du plein bain

Ayant à l'esprit, le flux \varnothing_R des produits de réaction d'électrolyse d'une part et, le flux de diffusion des espèces \varnothing_D vers le plein bain de solution d'autre part, les valeurs de \varnothing_R ont été calculées en conséquence [Kadr1]:

$$\varnothing_R \text{ (mol.s}^{-1}\text{)} = i / nFs \quad \text{(III-2)}$$

où i ($A.cm^{-2}$) est la densité de courant, s (cm^2) la surface de l'électrode et F , la constante de Faraday égale à 96487 C.mol^{-1} .

Quand l'épaisseur du film e , diminue, la diffusion des espèces vers le plein bain de solution se produit à travers un volume qui diminue dans les mêmes proportions. L'équation suivante (III-3) établit la proportionnalité entre le flux de diffusion \varnothing_D et l'épaisseur e :

$$\varnothing_D = C \cdot 2\pi \cdot D \cdot e / \ln(r_1/r_0) \quad \text{(III-3)}$$

Les paramètres considérés sont:

C : Concentration des espèces: $[H^+] = 3.16 \times 10^{-5} \text{ mol.cm}^{-3}$ et $[O_2] = 2.5 \times 10^{-7} \text{ mol.cm}^{-3}$;
 D : Coefficient de diffusion des espèces: $D_{H^+} = 9.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2.\text{sec}^{-1}$ et $D_{O_2} = 2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2.\text{sec}^{-1}$;
 e (cm): l'épaisseur de la couche mince; $\pi = 3.14$; r_0 et r_1 : Rayons externes de la surface de l'échantillon central et la résine époxy (Fig. III-1.a) avec $r_0 = 2.5 \text{ mm}$ et $r_1 = 9.5 \text{ mm}$.

La densité de courant limite de réduction du proton ou du dioxygène dissous dans la couche mince est atteint quand la vitesse (\varnothing_R) de la réaction (III-1 ou III-2) devient égale à celle du flux de diffusion (\varnothing_D) des espèces produites:

$$\varnothing_R = \varnothing_D \quad \text{(III-4)}$$

D'ou:

$$i_L s / nF = C \cdot 2\pi \cdot D \cdot e / \ln(r_1/r_0) \quad \text{(III-5)}$$

$$i_L (\text{A.cm}^{-2}) = 2.3 \cdot 10^6 n \cdot C \cdot D \cdot e \quad \text{(III-6)}$$

La densité de courant limite du proton, calculée à partir de l'équation III-6, est cent fois plus grande que celle du dioxygène dissous ($i_{H^+} = 3.4 \times 10^{-4} \text{ A.cm}^{-2}$ et $i_{O_2} = 1.15 \times 10^{-6} \text{ A.cm}^{-2}$ à 500 μm), puisque le proton est cent fois plus concentré. Ceci implique que la réaction de la réduction du proton (Réaction (III-2)) est prépondérante.

Nous pouvons noter que l'épaisseur de la couche d'électrolyte n'a aucun effet sur le processus cathodique.

III. 2. 2 Comportement anodique

La réaction de base décrivant la dissolution de l'électrode de fer (Réaction (III-3)) est donnée ci-dessous.



Les valeurs de la pente anodique b_a (Tafel) sont indépendantes de l'épaisseur de la couche et sont en accord avec un processus de transfert de charge à deux électrons dans l'étape limite (valeur théorique : 30 mV.dec⁻¹). Nous pouvons dire qu'il n'y a aucune modification cinétique. Dans le cas d'une solution acide (pH 1.5), la corrosion est accélérée lorsque l'épaisseur augmente parce que le film d'oxyde devient instable dans la solution acide. Par conséquent, la diffusion de l'oxygène devient l'étape limitante. Les réductions de l'épaisseur diminuent le courant anodique dû à l'inhibition du processus d'ionisation anodique du métal [Nish1]. Ceci est en accord avec Basman [Basm6] qui a rapporté que la diminution de l'épaisseur de la solution d'acide sulfurique facilite la passivation de l'acier inox à travers le ralentissement du processus de dissolution

anodique du métal et l'accélération du processus de réduction cathodique de l'oxygène. Cette passivation est responsable de la grande résistance à la corrosion en atmosphère industrielle polluée par le dioxyde de soufre.

Tableau III-2 Effet de l'épaisseur sur les caractéristiques des courbes courant-potentiel de l'alliage Fe-36Ni

ϵ (μm)	i_m ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	E_p (V/SSE)	i_{corr} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	$-b_c$ (V.dec ⁻¹)	b_a (V.dec ⁻¹)	$-E_{corr}$ (V/SSE)
500	9	0.020	8	0.150	0.050	0.754
200	5	0.155	4.5	0.150	0.050	0.751
100	3	0.200	4	0.150	0.065	0.759
80	1.96	0.021	4	0.155	0.070	0.767
60	1.5	0.211	3.5	0.160	0.090	0.768

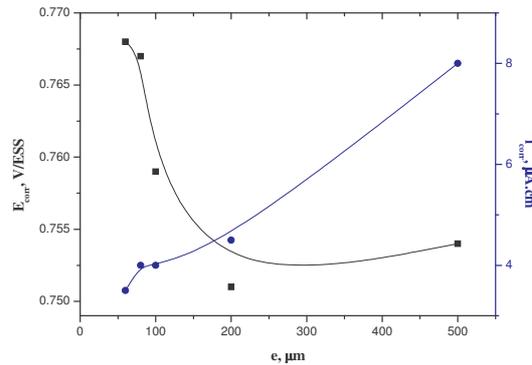


Fig. III-7 Variation de E_{corr} et de i_{corr} sur Fe36Ni en fonction de l'épaisseur d'électrolyte

III. 3 Mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique

Les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) ont été effectuées dans les conditions stationnaires après 1 heure d'immersion sur le fer, le nickel et l'alliage Fe36%Ni initialement en plein bain de la solution (H_2SO_4 0.05M + Na_2SO_4 0.05M, pH 1.5), dans un domaine de fréquences compris entre 60 kHz et 10 mHz.

III. 3. 1 Mesures d'impédances en plein bain

Tous les diagrammes d'impédance ont une allure semblable. Les diagrammes obtenus sur le fer pur présentent une boucle capacitive à hautes fréquences (HF) suivie d'une boucle inductive à basses fréquences (BF) moins importante (Fig. III-8). Le diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist ne montre aucune impédance de transfert de masse ; cependant, ce n'est pas un processus de transfert de charge pur parce qu'il présente une boucle inductive à basses fréquences.

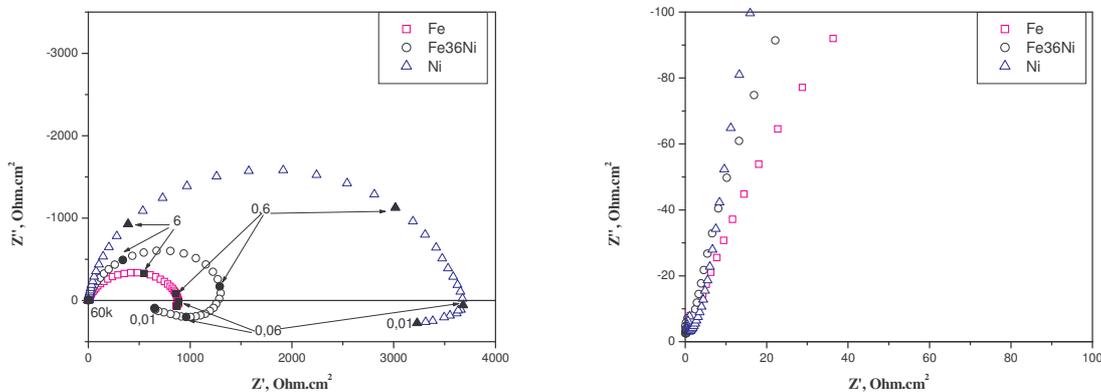
Dans le cas où le système présente une chute ohmique importante, la partie haute fréquence est fortement masquée par l'effet de la résistance d'électrolyte. Pour mieux comprendre les phénomènes se déroulant dans cette zone de hautes fréquences, les diagrammes ont été corrigés en utilisant les relations suivantes :

$$Z' = Re(Z) - R_e ; \phi = \arctan \left(\frac{Im(Z)}{Re(Z) - R_e} \right) \quad (III-7)$$

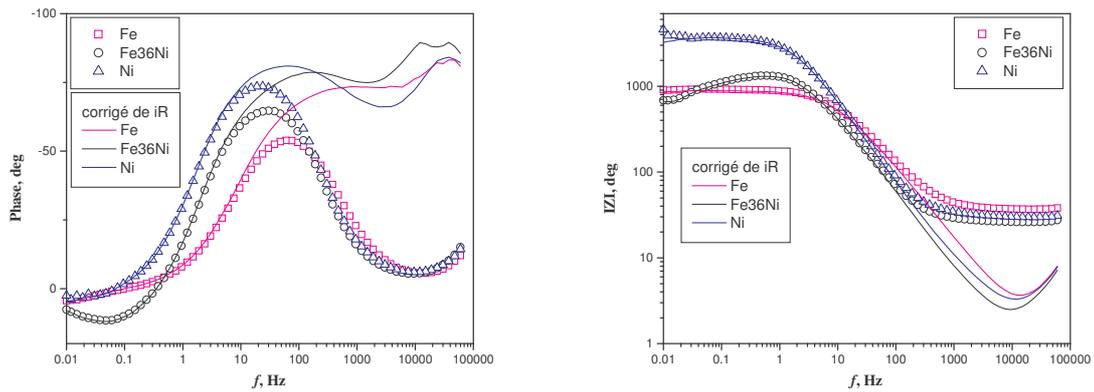
$$|Z| = \sqrt{(Re(Z) - R_e)^2 + (Im(Z))^2} \quad (III-8)$$

$Re(Z)$ et $Im(Z)$ représentent la partie réelle et imaginaire de l'impédance, R_e est la résistance de l'électrolyte estimée à $Re(Z)$ quant $\omega \rightarrow \infty$, ϕ est la phase.

L'influence de la chute ohmique est observée sur les diagrammes représentés sur la Figure III-8.d. L'utilisation d'un CPE, décrit plus loin, s'avère nécessaire.



a) Représentation en Nyquist ; b) Détails de la partie haute fréquence après correction de la chute ohmique.



d) Effet de la correction de la chute ohmique sur la représentation de Bode.

Fig. III-8 Diagrammes d'impédance tracés au potentiel de corrosion après 1 heure d'immersion dans H_2SO_4 0.05 M + Na_2SO_4 0.05 M, pH 1.5, aérée

Les diagrammes d'impédances dans le plan de Nyquist présentés en Fig. III-8.a, montrent clairement que le diamètre du demi-cercle obtenu pour le nickel pur est plus grand que celui enregistré pour l'alliage Fe36%Ni.

III. 3. 1. 1 Interprétation

Nous avons attribué la boucle capacitive HF au transfert de charge et à la capacité à l'interface métal/solution. Comme indiqué ci-dessus, les espèces Fe^{2+} solubles sont formées en présence des ions sulfate. Un film de sel peut, en effet se former par un mécanisme de dissolution/précipitation. Les auteurs l'ont interprété différemment, un comportement inductif est un processus d'adsorption à la surface de l'électrode [Kiss1, Horv1]. Le nombre de boucles inductives est attribué au nombre minimum d'espèces adsorbées [Hitz1] ou aux propriétés du film de sel (densité, épaisseur ou conductivité ionique) comme rapporté par Bessone *et coll.* [Bess1].

Fleig *et coll.* [Flei1] montrent également qu'un artefact instrumental peut donner un comportement inductif à basse fréquence. En conclusion, des boucles inductives, comme suggéré par Martini *et coll.* [Mart1] sont parfois associées à la dissolution métallique.

L'attribution de la boucle inductive à un intermédiaire est plus délicate. Parmi les espèces réactionnelles susceptibles de se fixer sur l'électrode, il faut tenir compte des anions tels que SO_4^{2-} , OH^- ..., dont on retrouve la présence dans les produits de corrosion (voir plus loin). Sans indication supplémentaire, nous suggérons que la boucle inductive soit initiée par la relaxation d'un intermédiaire tel que $(\text{FeSO}_4)_{\text{ads}}$ ou $(\text{FeOH})_{\text{ads}}$ par exemple, suggéré par des travaux antérieurs.

III. 3. 1. 2 Analyse quantitative

Un certain nombre de données numériques peuvent être extraites des diagrammes d'impédance, à savoir : la résistance de l'électrolyte entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, à laquelle s'ajoute d'éventuelles résistances de films superficiels sur l'électrode de travail, la résistance de transfert de charge à partir de laquelle peut être estimé le courant de corrosion lié au transfert de charge, la capacité correspondante à la boucle HF.

Résistance d'électrolyte R_e

La partie réelle de l'impédance pour une fréquence infinie (partie imaginaire quasi nulle) fournit directement R_e . Les valeurs de la résistance de la solution, R_e , sont présentées dans le Tableau III-3.

$$R_e = \lim_{\omega \rightarrow \infty} Re_{E-E_{\text{corr}}} \quad (\text{III-9})$$

Où Re représente la partie réelle de l'impédance faradique complexe, et ω correspond à la vitesse angulaire du signal AC ($\omega = 2\pi f$, avec f la fréquence en Hz).

Newman [Newm1] a montré que la résistance d'électrolyte déterminée avec une électrode à disque, ne dépend que de la résistivité, ρ , du liquide et du rayon de l'électrode, r , selon :

$$R_e = \frac{\rho}{4r} \text{ en } \Omega \quad (\text{III-10})$$

Résistance de transfert de charge R_{tc}

Les valeurs de la résistance de transfert de charge, R_{tc} , ont été mesurées sur les boucles capacitatives. La résistance à la corrosion d'un échantillon est déterminée par R_p , l'intersection avec l'axe de la partie réelle de l'impédance, Z' , donnée par [Gasp1].

$$R_p = \lim_{\omega \rightarrow 0} Re_{E-E_{corr}} \quad (\text{III-11})$$

Les valeurs de R_p sont obtenues à partir des diagrammes expérimentaux en représentation de Nyquist par simple extrapolation à $Z'' = 0$.

Courant de corrosion

A partir des valeurs de R_{tc} , nous avons calculé les valeurs de la vitesse de corrosion, i_{corr} , en utilisant la relation de Stern et Geary [Ster1] :

$$i_{corr} = \frac{B}{R_{tc}} \quad (\text{III-12})$$

$$\text{avec } B = \frac{b_a \cdot b_c}{2.3(b_a + b_c)} \quad (\text{III-13})$$

Les pentes de Tafel, b_a et b_c , sont celles obtenues sur les courbes $i = f(E)$, corrigées de la chute ohmique et R_{tc} déduite des mesures d'impédance comme précédemment [Gabr1, DiMa1, Yada1-2].

Capacité interfaciale C_i

Le calcul des capacités interfaciales a été effectué sur les boucles capacitatives HF attribuées au transfert de charge. Dans ces conditions, les capacités mesurées correspondent à des capacités de double couche, C_{dc} , éventuellement modifiées par des capacités de films superficiels en série

avec C_{dc} . La capacité de double couche électrique, C_{dc} , est estimée à partir de la fréquence correspondant au maximum de Z'' du demi-cercle donnée par:

$$\omega R_{tc} C_{dc} = 1 \quad (\text{III-14})$$

L'information en fréquence n'est pas directement observée sur le diagramme mais peut être extraite à partir de la fréquence au maximum du demi-cercle, qui est donnée par :

$$\omega = 2\pi f_{max} = 1/R_{tc} C_{dc} \quad (\text{III-15})$$

Où f est la fréquence en Hz, C_{dc} en F.cm^{-2} .

Tableau III-3 Valeurs des paramètres de la boucle capacitive principale du diagramme d'impédance du fer, nickel et Fe-36Ni, donnée au potentiel de corrosion en plein bain (Fig. III-8.a). Temps d'immersion: 1 h

Echantillon	R_e ($\Omega.\text{cm}^2$)	R_{tc} ($\text{k}\Omega.\text{cm}^2$)	f_{max} (Hz)	C_{dc} ($\mu\text{F}.\text{cm}^{-2}$)
Fe	38.5	0.93	9.5	18
Ni	37.5	3.7	1.5	29
FeNi	30.0	1.3	3	40.5

Tableau III-4 Vitesse de corrosion déduite à partir des pentes de Tafel et des mesures d'impédance en plein bain

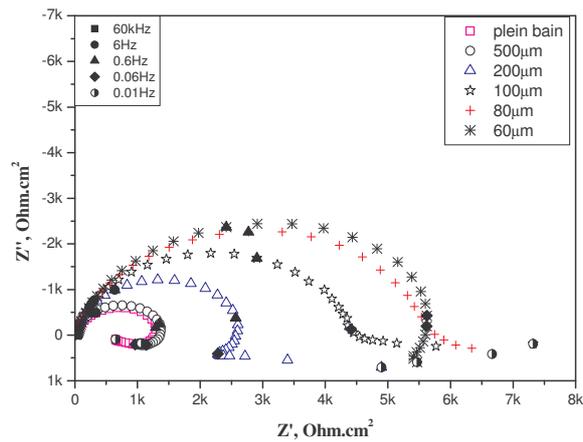
Echantillon	B (V.dec^{-1})	R_{tc} ($\text{k}\Omega.\text{cm}^2$)	i_{corr} ($\mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$)
Fe	0.056	0.93	60
Ni	0.034	3.7	9
Fe36Ni	0.021	1.3	16

Si on compare les valeurs des paramètres d'impédance données dans les Tableaux III-3 et III-4, on peut noter qu'en plein bain, le Fe-36Ni présente un comportement intermédiaire entre le

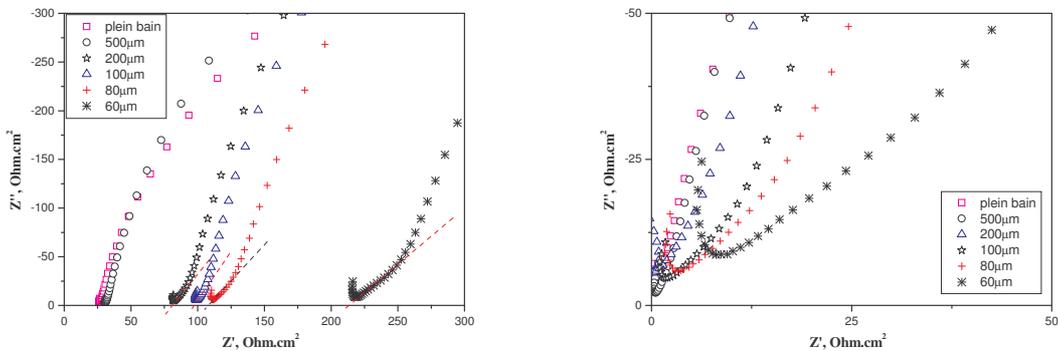
fer et le nickel. L'ajout du nickel au fer a considérablement amélioré la résistance à la corrosion de l'alliage. Ceci est particulièrement juste si le processus de passivation est imposé à l'électrode de travail.

III. 3. 2 Mesures d'impédance sous couche mince d'électrolyte

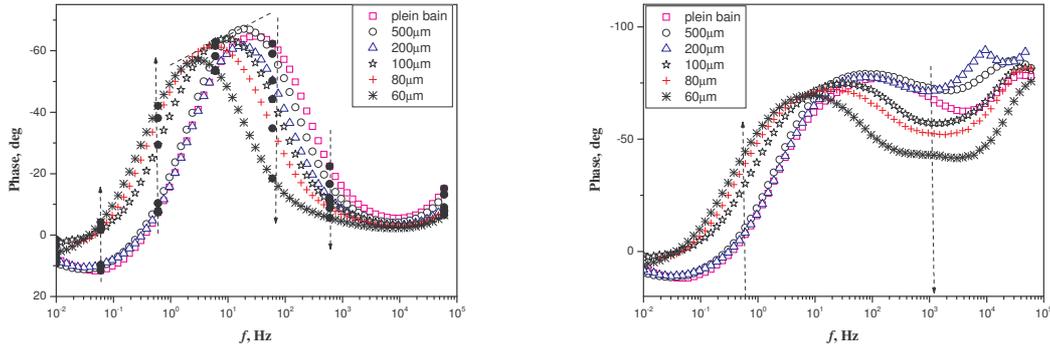
L'effet de l'épaisseur de la couche d'électrolyte (e) sur le comportement à la corrosion du Fe-36Ni a été également évalué par les mesures EIS (Fig. III-9). À cet effet, l'électrode de travail a été polarisée au potentiel de circuit ouvert, après une heure d'immersion. Des diagrammes d'impédance sur Fe-36Ni ont été tracés en fonction de l'épaisseur de l'électrolyte variant entre 60 et 500 μm .



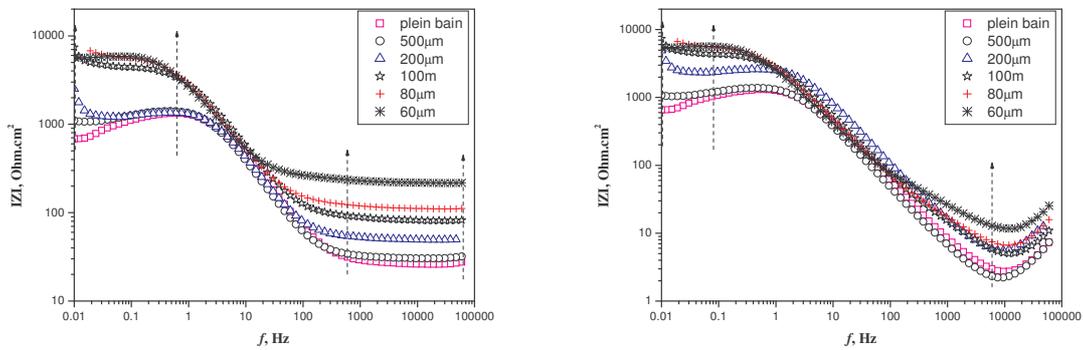
a) Nyquist



b) Détail de la partie hautes fréquences avant et après correction iR



c) Bode de la phase avant et après correction de la chute ohmique



d) Bode du module avant et après correction de la chute ohmique

Fig. III-9 Diagramme d'impédance d'une électrode en Fe36Ni dans une solution de H_2SO_4 0.05 M + Na_2SO_4 0.05 M aérée pH 1.5 au potentiel de corrosion après 1 h d'immersion. 10 point/déc

Les boucles aplaties, telles que suggérées par Shih *et coll.* [Shih1] peuvent être attribuées à l'inhomogénéité de la surface de l'électrode, résultant de la rugosité de la surface ou des phénomènes interfaciaux. La zone basses fréquences permet, par extrapolation pour $\omega \rightarrow 0$, d'obtenir la résistance de transfert R_{tc} définie par le diamètre de la boucle.

Les diagrammes de Bode de l'interface alliage/solution à différentes épaisseurs de la couche d'électrolyte, présentent une pente inférieure à -1 lorsque l'angle de phase est inférieur à 90° , cet effet en plus de l'aplatissement de la boucle capacitive, sont indicatifs de la dispersion en fréquence.

On peut également observer qu'aux basses fréquences, les boucles inductives sont plus prononcées pour des épaisseurs supérieures à 200 μm . Selon Keddam *et coll.* [Kedd1, Kedd2], l'arc inductif semble être plus répandu dans les systèmes impliquant le fer dans les milieux d'acide sulfurique et peut être lié aux processus d'adsorption. Inférieur à 200 μm , la boucle inductive tend à disparaître et est suivie d'une queue qui est due au fait que le potentiel n'est pas suffisamment stationnaire. Martini *et coll.* [Mart1] ont associé la queue au processus de transport de masse dans la couche mince de solution. Les données correspondantes à cette queue doivent être supprimées pour l'analyse du diagramme d'impédance.

Dans la zone hautes fréquences et lorsque e décroît, on observe une portion linéaire faisant un angle de 45° environ par rapport à l'axe de la partie réelle (Fig. III-10). Si R_D est la projection de cette portion sur l'axe des abscisses la partie réelle de l'impédance sera alors $R_e + R_D + R_{tc}$. Avec R_e la limite haute fréquence qui est la résistance de l'électrolyte, R_D l'impédance distribuée dans la couche mince [Kadr1], étudiée plus loin.

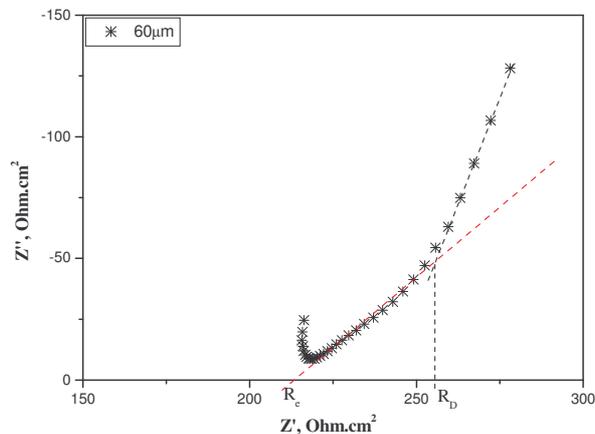


Fig. III-10 Détermination graphique de R_e

En analysant les valeurs des paramètres obtenus pour Fe-36Ni à différentes épaisseurs d'électrolyte (Tableau III-5), on peut noter que la résistance de solution, R_e , augmente quand l'épaisseur e diminue. Les valeurs élevées de R_e pour e inférieure à 200 μm , suggèrent une

contribution importante de la chute ohmique qui masque les réactions électrochimiques à l'interface.

Quand l'épaisseur d'électrolyte diminue les diagrammes d'impédance sont décalés vers la droite à hautes fréquences (Fig. III-9.b). Ceci est expliqué en partie par l'augmentation de R_e avec une déformation des boucles capacitifs résultant de la distribution de potentiel interfaciale. En outre, le diamètre des arcs capacitifs (R_{tc}) augmente indiquant un ralentissement de la réaction de dissolution. Ceci est essentiellement dû au confinement des produits de corrosion qui agissent en tant que barrière rendant la dissolution de l'alliage difficile à plus faibles épaisseurs d'électrolyte, en accord avec Stratman [Stra1-7].

L'effet de la correction de la chute ohmique est plus apprécié sur la représentation en Bode de la figure ci-dessous (Fig. III-11).

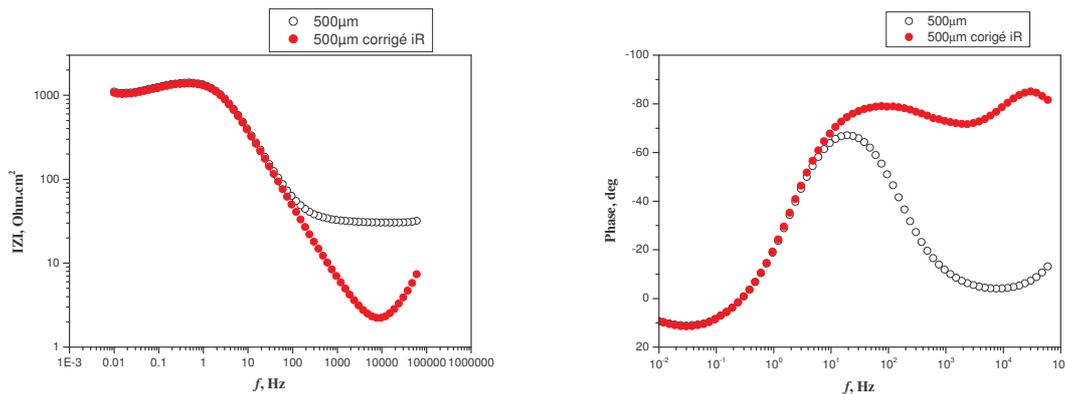


Fig. III-11 Effet de la correction de la chute ohmique sur la représentation en Bode des diagrammes d'impédance d'une électrode en Fe36Ni dans une solution de H_2SO_4 0.05 M + Na_2SO_4 0.05 M aérée pH 1.5 au potentiel de corrosion après 1 h d'immersion

La partie haute fréquence (HF) du diagramme d'impédance (Fig. III-9.b), corrigée de la chute ohmique, présente une ligne droite voisine de 45° en couche très mince (diagramme à 60 μ m), caractéristique résultant de la distribution radiale du signal a.c. sur l'électrode de travail en couche mince [Kedd4]. Cette interprétation, clairement soutenue par la modélisation mathématique [Fiau2], est discutée plus loin.

Dans le cas de 500 μm , aucune distribution du champ électrique n'est détectée et le comportement capacitif pur habituel est trouvé. Donc la résistance de transfert de charge, R_{tc} et la capacité C de l'électrode, peuvent être déterminées en assimilant cette boucle à l'impédance d'un circuit parallèle R - C [Kedd4].

L'influence de l'épaisseur de la couche sur ces deux paramètres fournit des informations utiles sur les conditions électrochimiques régnant dans la couche de confinement. Diminuer l'épaisseur de couche des conditions de plein bain (couche à plusieurs centimètres) à celles en couche mince mène à une augmentation claire de R et de C (Tab. III-5). Le ralentissement de la vitesse de corrosion, indiqué par une plus grande R dans une couche mince de solution neutre, peut être dû à un épuisement des protons, l'espèce principale du processus de diffusion cathodique à travers la direction radiale de la couche mince qui doit être corrélativement associée à une augmentation du pH de la solution. Les variations de C sont fortement corrélées à celles de R mais sont moins faciles à interpréter, puisque les valeurs de C se trouvent tout à fait en conformité avec la gamme habituelle de la capacité de double couche (20 - 54 $\mu\text{F.cm}^{-2}$). Une contribution faradique de cette capacité est donc très peu probable et un effet direct de la chimie de la solution sur la structure de la couche interfaciale semble être la meilleure explication.

Tableau III-5 Valeurs des paramètres de la boucle capacitive principale du diagramme d'impédance du Fe-36Ni, donnée au potentiel de corrosion pour différentes épaisseurs de l'électrolyte (Fig. III-9.a), déterminées par régression. Temps d'immersion: 1 h

e (μm)	R_e ($\Omega.\text{cm}^2$)	R_{tc} ($\text{k}\Omega.\text{cm}^2$)	f_{max} (Hz)	C_{dc} ($\mu\text{F.cm}^{-2}$)
500	33.0	1.40	2.4	47
200	75.9	2.64	3	20
100	95.3	3.97	1.2	33
80	114.2	5.85	0.5	54
60	228.3	6.14	0.5	52

- **Calcul de concentration**

Le calcul de la concentration des espèces Fe^{2+} a été effectué à partir de l'équation (III-5) selon la réaction (III-3). Fiaud *et coll.* [Fiau2] ont montré comment un pore tubulaire pourrait servir à modéliser la configuration de la cellule sous couche mince utilisée.

L'équation (III-5) devient :

$$i s / 2F = C_{Fe^{2+}} \cdot 2\pi \cdot D_{Fe^{2+}} \cdot e / \ln(r_1/r_0) \quad (III-16)$$

Les paramètres à considérer sont:

$C_{Fe^{2+}}$: concentration des produits de réaction; $D_{Fe^{2+}}$: coefficient de diffusion de Fe^{2+} avec $D_{Fe^{2+}} = 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$.

La concentration limite du fer dissout dans la couche mince est obtenue à partir de:

$$C_{Fe^{2+}} (\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}) = \frac{i \cdot s}{2F e 4.7 \cdot 10^{-5}} \quad (III-17)$$

L'équation (III-17) devient:

$$C_{Fe^{2+}} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) \approx 21.6 i / e \quad (III-18)$$

Pour la concentration au potentiel de corrosion, $C_{i_{corr}}$, les valeurs de densité de courant, i_{corr} ($\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$), sont déduites à partir des équations (III-12) et (III-13).

Les mesures EIS montrent que la plus grande vitesse de corrosion est celle obtenue avec l'épaisseur de couche d'électrolyte 500 μm . La vitesse de corrosion dans des couches minces d'électrolyte est plus faible qu'en plein bain, mais elle varie peu avec l'épaisseur, parce que le processus anodique est fortement inhibé [ElMa1]. Les résultats obtenus sont reportés dans les Tableaux III-5 et III-6.

La concentration des produits de corrosion dans la couche mince d'électrolyte a été calculée en fonction de l'épaisseur. À cette fin, les équations (III-2-5, III-16-18) précédemment indiquées pour les courbes de courant-potentiel ont été encore utilisées. Les résultats sont présentés dans le Tableau III-6. On a noté que la concentration des ions Fe^{2+} , au potentiel de corrosion, C_{icorr} , a augmenté trois fois quand e varie de 500 à 60 μm . Cependant, la concentration au potentiel de corrosion, est largement inférieure à celle qui permettrait d'atteindre le produit de solubilité du sel de type $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. La solubilité de $FeSO_4$ dans 1 M H_2SO_4 donnée dans la littérature [Abbe1] est de **1.4 M**. La concentration C_{im} , au pic anodique (i_m), est quatre fois plus grande que celle qui correspond au sel, dans le cas d'une couche mince de 200 μm , indiquant que la couche mince d'électrolyte est saturée par les produits de corrosion de Fe^{2+} et Ni^{2+} donnant un état de précipitation et de passivation.

Tableau III-6 Evolution de la concentration des produits de corrosion dans la couche mince d'électrolyte déduite à partir des pentes de Tafel et des mesures d'impédance

ϵ (μm)	B ($mV.dec^{-1}$)	R_t ($k\Omega.cm^2$)	i_{corr} ($\mu A.cm^{-2}$)	$10^3 C_{icorr}$ ($mole.L^{-1}$)	C_{im} ($mole.L^{-1}$)
500	16	1.40	11.4	4.95	4
200	16	2.64	6	6.5	5.4
100	20	3.97	5	10	6.5
80	21	5.85	3.6	9.7	5.3
60	25	6.14	4	14.4	5.4

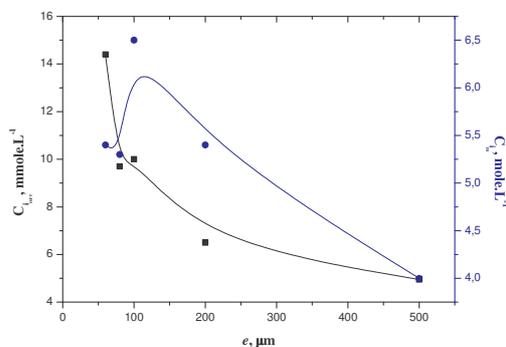


Fig. III-12 Variation de la concentration au potentiel d'abandon et au pic d'activation

III. 4 Calcul du CPE

Le comportement CPE est caractérisé par deux paramètres : Q le coefficient et α qui traduit l'intensité de la déviation par rapport à un système idéal. L'intensité du comportement CPE peut être facilement déterminée en traçant la partie imaginaire en fonction de la fréquence en coordonnées logarithmiques (ou $\log(|Z''|) = f(\log(f))$) [Oraz1, Oraz2]. Étant donné que la partie imaginaire est indépendante de la résistance d'électrolyte, la pente est constante dans tout le domaine de fréquence considéré. La valeur du paramètre α peut être extraite en mesurant la pente du diagramme dans le domaine de fréquence associé au comportement CPE. Si α est égal à 1, l'utilisation du CPE n'est pas nécessaire et il peut être remplacé par une capacité. Un exemple est montré en figure III-13.b. Dans le domaine HF, la pente déterminée par régression linéaire est de 0,87, ce qui veut dire que l'exposant α du CPE est $\alpha = 0,87$. Cette manière de procéder pour obtenir le paramètre α présente certains avantages. En effet, la valeur de α est obtenue sans avoir recours aux circuits électriques équivalents. De plus, cela permet de fixer ce paramètre quand l'utilisation des circuits équivalents est indispensable, ce qui simplifie le processus de régression. Dans le cas où $\alpha < 0,99$, il n'y a pas de paramètre C , mais un paramètre Q en $\Omega^{-1} \cdot s^\alpha$.

Les tracés en coordonnées logarithmiques de la partie imaginaire en fonction de la fréquence du Fe36Ni en couche mince de H_2SO_4 0.05 M + Na_2SO_4 0.05 M, sont présentés sur la figure III-13.a.

Les valeurs du paramètre α (Tab. III-7) restent inférieurs à 1 avec le confinement et tendent vers 1 en se rapprochant du plein bain.

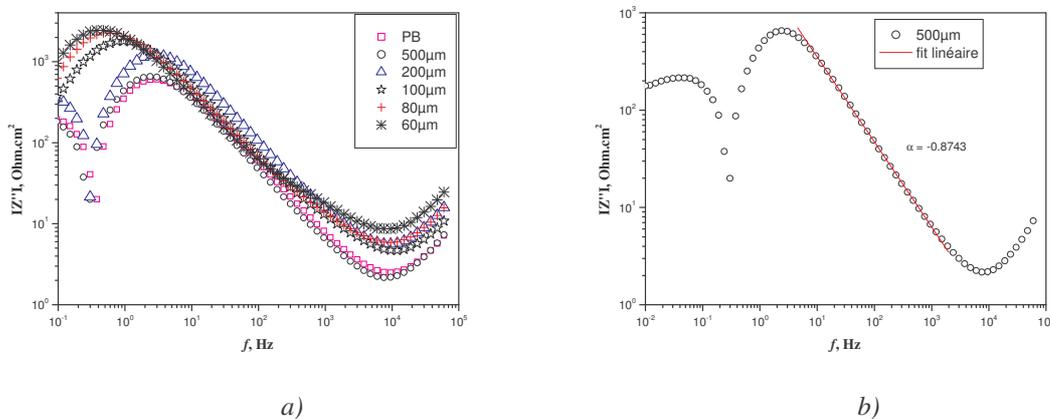


Fig. III-13 a) Partie imaginaire en fonction de la fréquence (échelle logarithmique) de la Fig. III-9.a.

b) Détermination du paramètre α à partir de la pente de la courbe

Tableau III-7 Valeurs obtenues à partir des diagrammes réalisés sur l'électrode Fe36%Ni avec Origine 6.1. pour chacun des éléments composant le circuit électrique équivalent simple (RC en parallèle)

Epaisseur (μm)	R_e (kΩ.cm ²)	α
PB	25	0.86
500	30	0.87
200	80	0.85
100	99	0.82
80	108	0.78
60	210	0.69

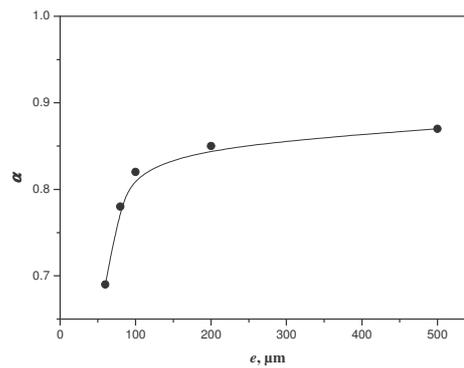


Fig. III-14 Evolution du paramètre α avec l'épaisseur de la couche mince

Une autre façon de présenter les diagrammes est le tracé du logarithme de Q_{eff} en fonction du logarithme de la fréquence. Q_{eff} s'obtient de la relation suivante :

$$Q_{eff} = -\frac{\sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)}{Z''(2\pi f)^\alpha} \quad (\text{III-19})$$

Si $\alpha = 1$ l'équation se réduit à :

$$Q_{eff} = C_{eff} = \frac{-1}{Z''(2\pi f)} \quad (III-20)$$

L'asymptote à la courbe donne, dans le domaine haute fréquence, la valeur du coefficient CPE de double couche Q_{dc} ou de la capacité de double couche C_{dc} dans le cas où $\alpha=1$.

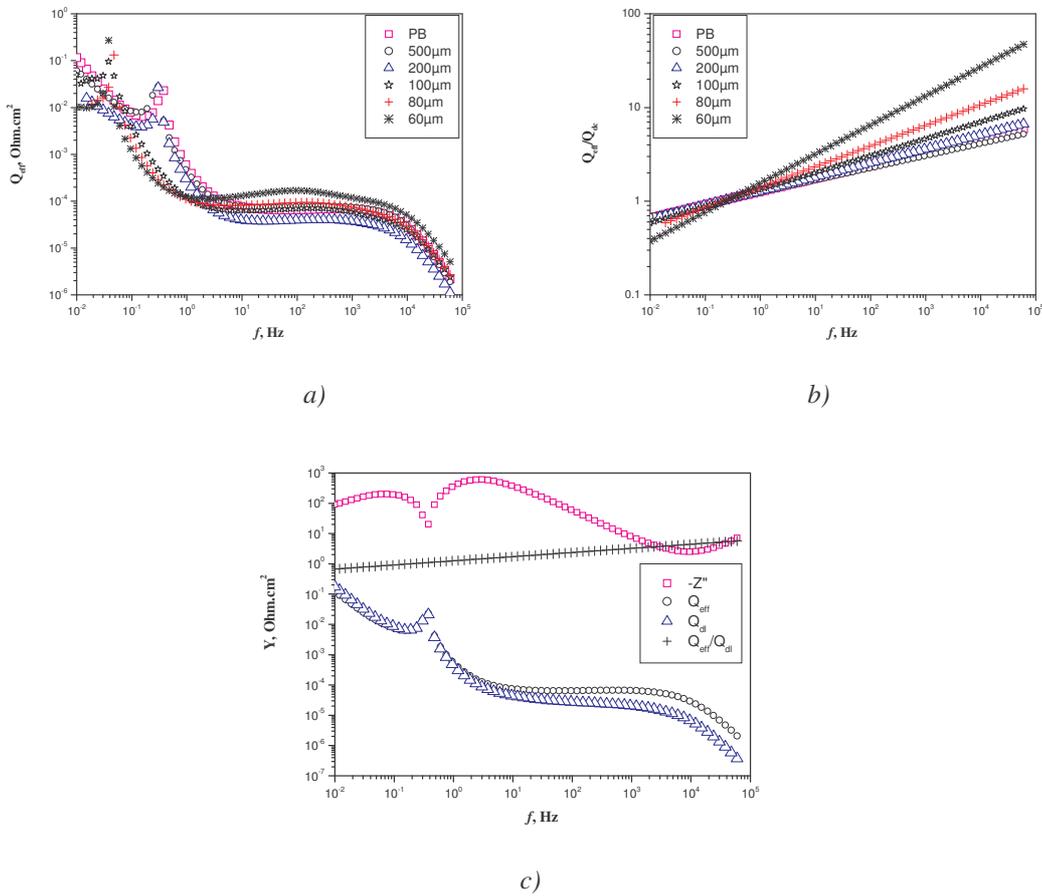


Fig. II-15 Tracé de a) Q_{eff} et de b) Q_{eff}/Q_{dc} en fonction de la fréquence en coordonnées logarithmiques. c) Tracés du calcul CPE obtenus sur l'alliage Fe36%Ni en plein bain au potentiel de corrosion après 1 h d'immersion dans une solution de H₂SO₄ 0,05 M + Na₂SO₄ 0,05 M

Les précédentes études visant à étudier le comportement CPE d'un système ont été réalisées sur des électrodes idéalement polarisables. De ce fait, le comportement CPE a toujours été associé à une distribution de capacités.

Dans le travail de Jorcin [Jorc1], grâce à la SIEL, l'impédance d'électrodes non-idéalement polarisables a été mesurée. Il a pu distinguer les comportements CPE liés à une distribution de constantes de temps 2D de ceux liés à une distribution 3D. Dans le cas d'une distribution 2D, sur l'alliage de magnésium AZ91, l'origine du CPE a été reliée à l'existence d'une distribution de résistances haute- fréquence associée à la géométrie de l'électrode ; la capacité reste invariante le long de son rayon. Les résultats obtenus sur l'électrode d'aluminium pur sont un exemple de distribution 3D, combinaison à la fois d'une distribution 2D similaire à celle observée sur le magnésium, et d'une seconde distribution normale à la surface de l'électrode.

Il est bien connu que le courant n'est pas uniforme à la surface d'une électrode, ce qui entraîne une distribution de potentiel. Newman [Newm1] a montré par calcul que la distribution de la résistance ohmique dépend de la fréquence. Quand la résistance ohmique est grande (cas du confinement) cette distribution entraîne la dispersion de la fréquence et conduit à l'apparition du comportement CPE, ce qui explique la diminution du paramètre α . Ainsi, l'apparition du comportement CPE en couche mince est liée à la distribution de courant et/ou du champ de potentiel, c-à-d, à la distribution en deux dimensions, 2D.

III. 5 Conclusion

A partir des expériences électrochimiques effectuées avec du fer, nickel et alliage Fe-Ni commercialement purs, dans une solution de sulfate à pH 1.5, les conclusions suivantes peuvent être notées :

- Les mesures de E_{corr} et les diagrammes EIS au potentiel de corrosion pour différentes épaisseurs d'électrolyte (e), ainsi que les courbes de polarisation confirment le caractère passivant du nickel, comme élément d'alliage, dans la protection du fer contre la corrosion dans l'alliage invar (Fe-36%Ni).
- Durant la corrosion de Fe-36%Ni, la passivation de l'alliage est facilitée par la formation d'une couche intérieure, enrichie en nickel, formée par un phénomène de désnickelisation et une couche externe, précipitée de la solution. Cette dernière agit en tant que joint pour la couche intérieure, obstruant les pores et évitant la pénétration de la solution. Cet effet a pu être observé dans les conditions de circuit ouvert, par l'augmentation de la résistance de transfert de charge R_{tc} , et a pu également être observé dans des conditions de polarisation par des densités de courant anodique inférieures à celles enregistrées aux pics anodiques et dans la zone passive comparé au fer et au nickel.
- Lorsque l'épaisseur de la couche d'électrolyte (e) diminue la vitesse de corrosion diminue également. Dans ces conditions, le confinement des produits de dissolution devient l'effet principal contraignant leur diffusion vers l'extérieur de la couche mince qui doit être corrélativement associée à une augmentation du pH de la solution. Quand la concentration des produits de dissolution dans la couche mince d'électrolyte (c.-à-d. concentration d'ions Fe^{2+}), augmente de trois fois lorsque e varie de 500 à 60 μm , ceci est essentiellement dû au confinement des produits de corrosion rendant le transfert ionique plus difficile vers et à partir de la couche mince d'électrolyte.
- L'apparition du comportement CPE en couche mince est liée à la distribution de courant et/ou du champ de potentiel, c.-à-d, à la distribution en deux dimensions (2D).

CHAPITRE IV

CELLULE À COUCHE MINCE

Sommaire

IV.1	Procédure de mesure expérimentale	130
IV.2	Etude théorique	131
IV.2.1	Modélisation de l'impédance de la microélectrode	131
IV.2.2	Modélisation théorique de l'impédance de la macroélectrode	133
IV.3	Résultats expérimentaux et discussions	138
IV.3.1	Mesures d'impédance sur la microélectrode	138
IV.3.2	Mesures d'impédance sur la macroélectrode	140
IV.4	Mesures d'impédance sur le Fe³⁶Ni	144
IV.4.1	Mesures en milieu H ₂ SO ₄ + Na ₂ SO ₄	144
IV.4.1.1	Mesure du potentiel libre	144
IV.4.1.2	Influence du temps d'immersion en plein bain	145
IV.4.1.3	Influence du temps d'immersion en couche mince	147
IV.4.1.4	Influence de l'épaisseur sur les diagrammes d'impédance	149
IV.4.1.5	Mesures d'impédance sous polarisation	152
IV.4.1.6	Influence du transport de matière	154
IV.4.2	Mesures en milieu K ₂ SO ₄	156
IV.4.2.1	Influence du temps d'immersion	156
IV.4.2.2	Influence de l'épaisseur de l'électrolyte	157
IV.4.2.3	Impédance sous polarisation	158
IV.4.3	Mesures en milieu NaOH	159
IV.4.4	Comparaison de l'impédance des différents milieux étudiés	160
IV.5	Caractérisation de surface	161
IV.5.1	Echantillons polis	161
IV.5.2	Observations en milieu H ₂ SO ₄ +Na ₂ SO ₄	163
III.5.3	Observations en milieu K ₂ SO ₄	170
IV.6	Conclusion	174

Dans le but d'identifier l'effet de la distribution de potentiel et de courant à haute fréquence causée par la diminution de l'épaisseur de l'électrolyte, l'électrode inerte de platine est utilisée au lieu de celle du Fe₃Ni.

Plusieurs techniques ont été récemment introduites afin d'analyser, de quantifier et de suivre localement la topographie et la réactivité de la surface des matériaux dans les milieux confinés au contact d'un film mince d'électrolyte. Dans cette étude, deux montages expérimentaux de cellule à couche mince reposant sur le confinement d'une fine couche d'électrolyte (au plus quelques centaines de micromètres) entre la surface d'une électrode et un isolant en parallèle ont été présentés. La première cellule utilise une microélectrode d'un microscope électrochimique à balayage (SECM) ce qui permet de minimiser les dimensions de la couche mince [Gabr2-3]. La deuxième cellule est basée sur le positionnement de deux plans parallèles, l'un fixe, l'autre mobile [Remi1-2]. Dans cette configuration, la mesure de la résistance d'électrolyte en trois différents points de la couche mince permet de contrôler l'épaisseur du film d'électrolyte mais également de corriger les défauts de planéité entre les deux plans délimitant la couche. De plus, avec de telles conditions de faible volume d'électrolyte, la convection naturelle est négligeable ce qui implique que le transport de matière est assuré par la diffusion des espèces électroactives [Rémi1-2].

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) est bien adaptée à l'étude du processus de diffusion. Le calcul de l'impédance de diffusion repose sur des conditions aux limites qui prennent en compte la distribution radiale de potentiel rapportée par Fiaud *et coll.* [Fiau1-2] sur une macroélectrode et qui est due à la chute ohmique.

Le caractère bidimensionnel de l'impédance de diffusion en couche mince sur une microélectrode, a été démontré par Gabrielli *et coll.* [Gabr3] en couplant les mesures EIS et une analyse liée aux calculs par la méthode des éléments finis (FEM).

IV. 1 Procédure de mesure expérimentale

La configuration de cellule en couche mince, utilisée par Gabrielli *et coll.* [Gabr2-3], comprend une microélectrode (Fig. 1.a) élaborée à partir d'un fil de platine de 10 μm de diamètre (Goodfellow) scellé dans un tube capillaire en verre. Le diamètre total de la microélectrode (fil de platine + matériau isolant) est de 200 μm , ce qui donne un rayon adimensionnel RG (rapport entre le rayon de la gaine isolante et celui du disque de platine) de 20. Le positionnement de la microélectrode vis-à-vis d'un substrat isolant a été effectué à partir de courbes d'approche en mode positive feedback au moyen d'un SECM développé au laboratoire [Gabr2-3].

La macroélectrode (Fig. IV-1.b), que nous avons utilisée dans ce travail, a été élaborée à partir d'un disque de platine de 5 mm de diamètre (Goodfellow), fixé sur un porte échantillon avec de la résine. Le diamètre total du dispositif (disque de Pt + isolant) est de 30 mm, placée en vis-à-vis d'un cylindre supérieur en PVDF de même diamètre. L'épaisseur de la couche d'électrolyte, confinée entre les deux cylindres, est réglée selon la procédure des courbes d'approche décrite ci-dessous et rapportée par Remita *et coll.* [Remi2].

Ces électrodes ont été polies avec du papier SiC de granulométrie 4000, nettoyées sous ultrasons dans un mélange eau / éthanol. La microélectrode est également nettoyée par voltammétrie cyclique à une vitesse de 5 $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ dans une solution 0,5 M de H_2SO_4 pendant 10 min.

Les mesures d'impédance sur la microélectrode, couplées à la technique de la microscopie électrochimique à balayage (SECM), ont été effectuées avec un assemblage semblable à celui utilisé pour mesurer les fluctuations de la résistance d'électrolyte [Gabr2]. Les mesures d'impédances, sur la macroélectrode, ont été réalisées avec un dispositif classique composé d'un potentiostat - galvanostat Solartron 1286 couplé à un analyseur de fonction de transfert Solartron 1250, piloté par un logiciel conçu au laboratoire (Fracom).

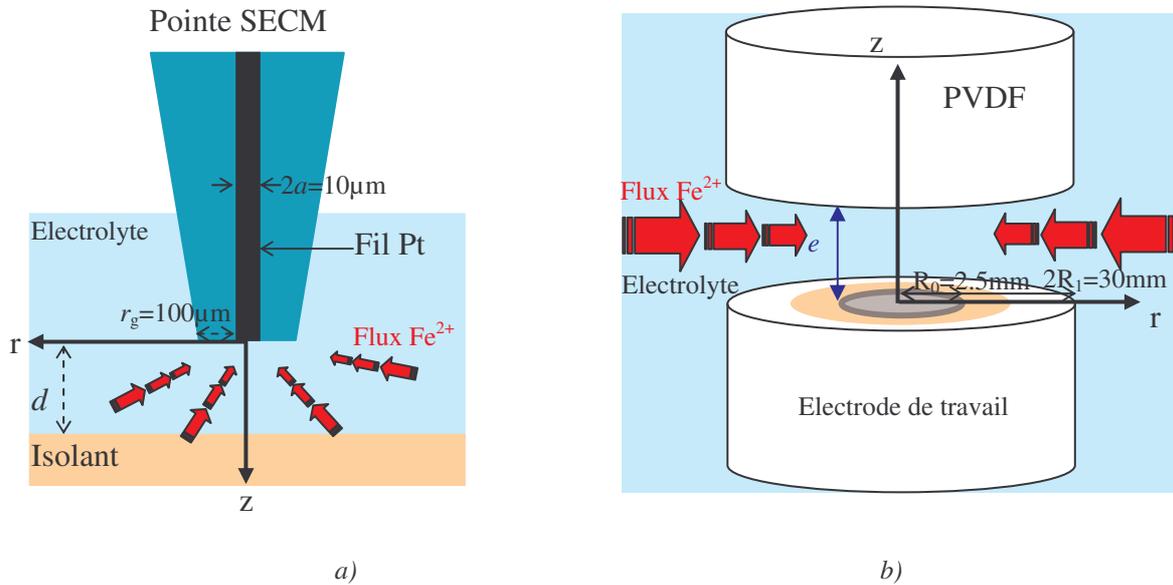


Fig. IV-1 Schémas des cellules à couche mince cylindrique. a) microélectrode, b) macroélectrode

Une électrode au calomel saturé (ECS) et une grille de platine de grande surface géométrique ont été utilisées respectivement comme électrode de référence et contre électrode. La solution de ferri-ferrocyanure de potassium a été préparée à partir de produits chimiques de grande pureté (0,01 M $K_4Fe(CN)_6$ + 0,01 M $K_3Fe(CN)_6$) dans une solution aqueuse de chlorure de potassium (0,05 M).

IV. 2 Etude théorique

IV. 2. 1 Modélisation de l'impédance de la microélectrode

En raison des faibles dimensions de l'ultra-micro-électrode (UME, dans la gamme de quelques micromètres ou moins) les effets de bord ne sont plus négligeables. Par conséquent, le transport de masse est contrôlé totalement par la diffusion hémisphérique (bidimensionnel) entre la solution et la surface de l'électrode. Dans ce cas, l'utilisation des coordonnées cylindriques permet une manipulation plus facile des équations de diffusion. Ainsi, prenant en compte le flux constant (uniforme) de concentration à la surface du microdisque (condition limite de Neumann),

Fleishmann *et coll.* [Flei1-2] ont établi une expression pseudo-analytique de l'impédance de diffusion Z_d :

$$Re(Z_d) = \frac{4RT}{\pi n^2 F^2 (D\omega)^{1/2} a^2 c^\infty} \Phi_4 \left(\frac{a^2 \omega}{D} \right) \quad (IV-1)$$

$$-Im(Z_d) = \frac{4RT}{\pi n^2 F^2 (D\omega)^{1/2} a^2 c^\infty} \Phi_5 \left(\frac{a^2 \omega}{D} \right) \quad (IV-2)$$

où $Re(Z_d)$ et $Im(Z_d)$ sont les parties réelles et imaginaires de Z_d , respectivement, R la constante de gaz parfait, T la température, a le rayon de la microélectrode, Φ_4 et Φ_5 sont les fonctions tabulées dans la référence [Flei1]. Le rapport $a^2\omega/D$ représente une fréquence adimensionnelle. Plus récemment Ferrigno *et coll.* [Ferr1] ont utilisé la technique de calcul des éléments finis pour modéliser l'impédance de diffusion d'un microdisque encastré et ont montré que leur calcul est en bon accord avec les résultats de Fleischmann lorsque la profondeur de l'encastrement de l'électrode tend vers 0 en utilisant une condition de Dirichlet comme condition aux limites sur l'UME. En réalité, Gabrielli *et coll.* [Gabr3] ont montré que la résolution de l'équation de diffusion nécessitait l'utilisation d'une condition de Robin (condition mixte). L'impédance Z_d , définie est alors calculée par :

$$Z_d = \frac{RT}{n^2 F^2} \frac{\pi a^2}{2\pi D \int_0^a \left(\frac{\partial \tilde{c}}{\partial z} \right)_{z=0} r dr} \quad (IV-3)$$

La figure IV-2 présente les diagrammes d'impédance obtenus sur une microélectrode de Pt dans une cellule à couche mince. L'impédance de diffusion $Z_d(\omega)$ est calculée par FEM (Finit Element Method) et l'impédance totale est donnée par l'équation IV-4, en supposant valide le circuit équivalent de type Randles pour décrire l'interface électrochimique.

$$Z(\omega) = R_e + \frac{1}{\frac{1}{Z_d(\omega) + R_{ct}} + jC_{dc}\omega} \quad (IV-4)$$

où R_e est la résistance d'électrolyte, C_{dc} la capacité de double couche, et R_{tc} la résistance de transfert de charge $RT/\pi n F i_0 a^2$ (i_0 la densité de courant d'échange).

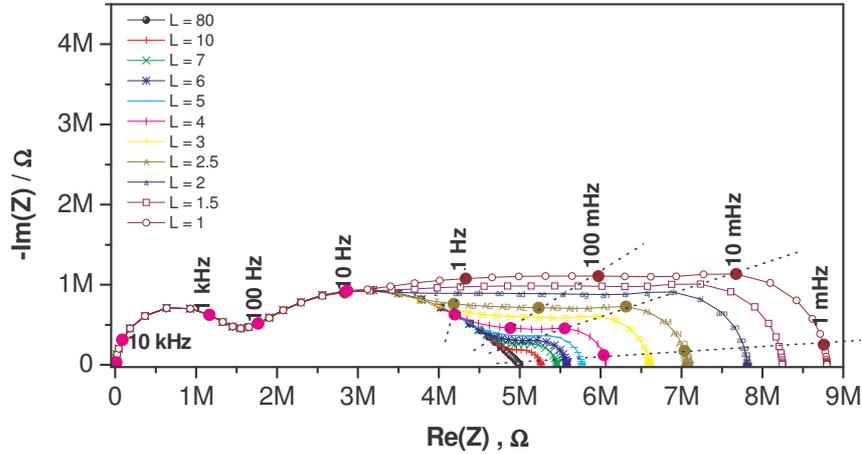


Fig. IV-2 Diagrammes d'impédance calculés pour une microélectrode de Pt dans une cellule à couche mince avec comme paramètre $L (= d/a)$ la distance adimensionnelle. $a = 10 \mu\text{m}$; $RG = 20$; $k^0 = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ cm.s}^{-1}$; $D = 6,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$; $\alpha = 0,5$; $C_{dc} = 60 \mu\text{F.cm}^{-2}$; $C = 10 \text{ mM}$; et $R_e = 10 \text{ k}\Omega$ [Gabr2-3,Port1]

IV. 2. 2 Modélisation théorique de l'impédance de la macroélectrode

Dans l'hypothèse d'une diffusion unidimensionnelle s'effectuant suivant la direction normale à la surface d'une électrode (modèle 1D), en négligeant la convection et la migration, et dans le cas d'une cellule à couche mince d'épaisseur « e » à paroi imperméable à l'espèce qui diffuse, (ce qui se traduit par une condition aux limites de type flux nul sur la surface), l'impédance de diffusion linéaire restreinte est donnée par l'équation IV-5 [Diar1-4].

$$Z_{1D}(\omega) = R_d \frac{e}{D} \frac{\text{cotanh}\left(\sqrt{\frac{e^2}{D}} j\omega\right)}{\sqrt{\frac{e^2}{D}} j\omega} \quad (\text{IV-5})$$

Le comportement haute fréquence (HF) des diagrammes de Nyquist (calculés avec $R_d = 0,05 \Omega.\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$ qui est un facteur d'échelle dépendant de la cinétique des réactions interfaciales et $D = 6,3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$), présenté sur la figure IV-3, est assimilable à une impédance

de Warburg (droite 45°) et le comportement basse fréquence (BF) est comparable à celui d'un condensateur (droite verticale) [Diar1-4].

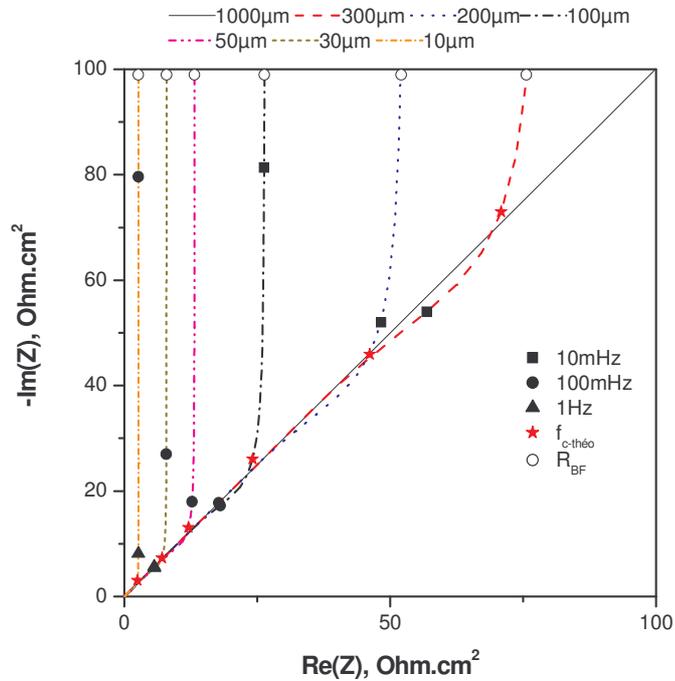


Fig. IV-3 Influence de l'épaisseur du film sur l'impédance de diffusion linéaire restreinte (Z_{ID})

Lorsque l'épaisseur e diminue, on observe une diminution de la résistance basse fréquence (R_{BF}), un déplacement en fréquence et une diminution des fréquences critiques f_c de transition.

Les diagrammes de Bode adimensionnels ($f_{adim} = f \cdot \frac{e^2}{D}$), se réduisent à une même courbe quel que soit l'épaisseur e (figure IV-4), en accord avec l'expression (IV-5).

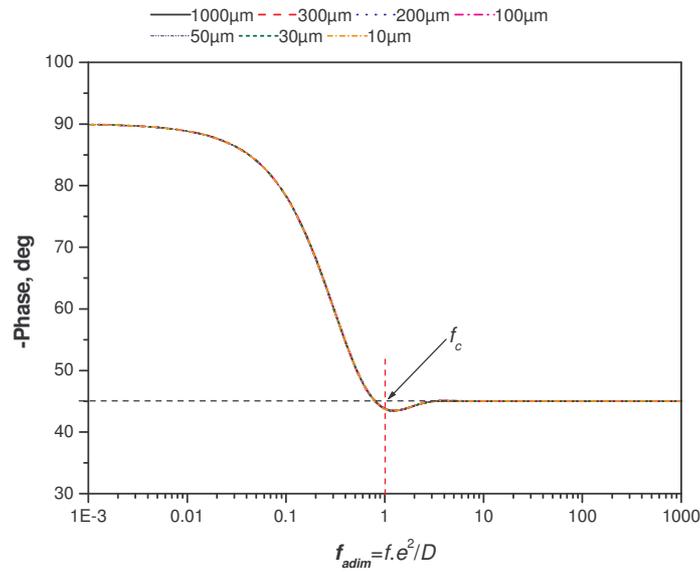


Fig. IV-4 Représentation en Bode adimensionnelle de la phase de l'impédance de diffusion linéaire restreinte (Z_{ID})

L'effet de la distribution radiale du potentiel causée par la chute ohmique [Fiau1-2], apparaît pour les hautes fréquences. Un modèle basé sur l'approche de De Levie [DeLe1] pour des électrodes poreuses et qui introduit une ligne de transmission (modèle LT) a été développé pour une géométrie de la cellule à couche mince cylindrique (Fig. IV-5) [Remi3].

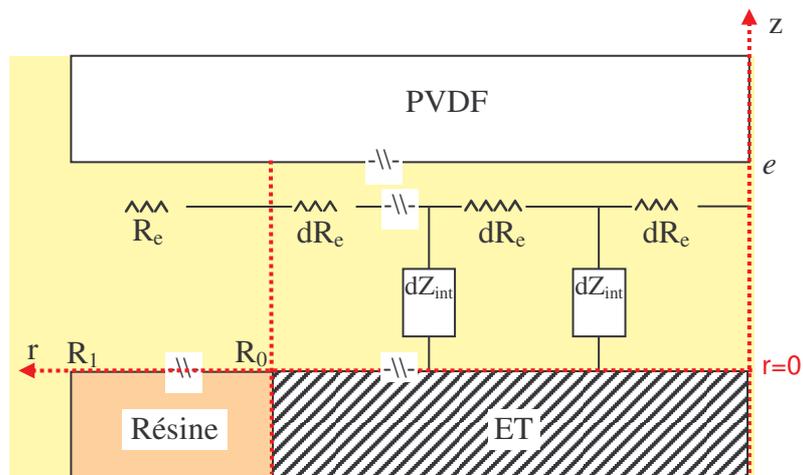


Fig. IV-5 Schéma électrique de l'interface macroélectrode/couche mince d'électrolyte

En supposant que la résistivité de l'électrolyte, ρ (Ω cm), et l'impédance interfaciale de l'électrode, Z_{int} , sont homogènes dans le film mince d'électrolyte, l'impédance de la macroélectrode est donnée par :

$$Z = \frac{R_0^2 Z_{int}}{2 \left[\frac{R_0}{\alpha} \tanh(\alpha R_0) + \frac{1}{\alpha^2} \left(\frac{1}{\cosh(\alpha R_0)} - 1 \right) \right]} \quad (IV-6)$$

avec $\alpha = \sqrt{\frac{\rho}{e Z_{int}}}$, $R_0 = 0,25$ cm (rayon de l'électrode) et $\rho = 18 \Omega$ cm.

Lorsque α tend vers 0 (*i.e.* quand $e \rightarrow \infty$) les conditions de plein bain sont atteintes et on peut noter que Z tend vers Z_{int} et lorsque α tend vers ∞ (*i.e.* quand $e \rightarrow 0$), la cellule peut être réduite à un système unidimensionnel et Z est alors proportionnelle à $\sqrt{Z_{int}}$, ce qui est similaire à l'impédance de De Levie [DeLe1] pour une électrode poreuse unidimensionnelle.

Dans une première étape, Z_{int} a été calculée à partir de l'équation de l'impédance de diffusion restreinte Z_{1D} (équation IV-5) dans le cas où le transport de matière radial est négligé et l'impédance globale est présentée sur la figure IV-6.

De plus, la contribution radiale du transport de masse a été prise en compte dans le modèle. Par conséquent, l'impédance de diffusion a été calculée sur la macroélectrode en adoptant le modèle proposé par Gabrielli *et coll.* [Gabr2-3] pour une microélectrode confinée dans une cellule à couche mince cylindrique, en introduisant $Z_{int} = Z_{2D}$ dans l'équation IV-6.

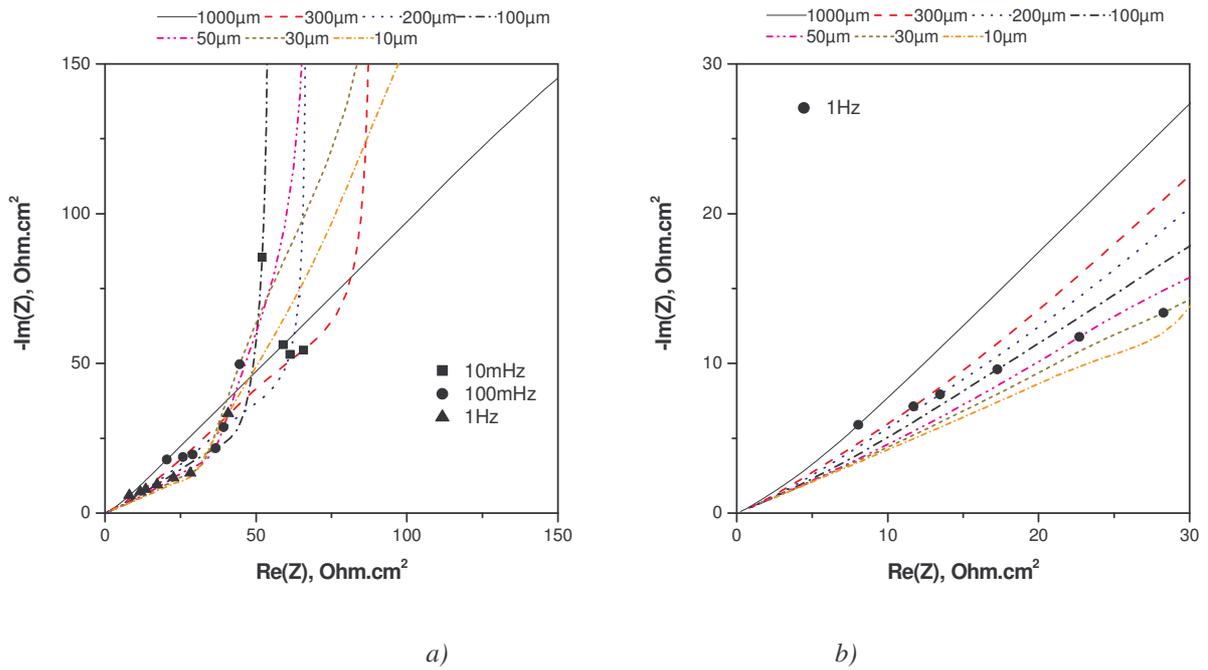


Fig. IV-6 a) Diagrammes d'impédance calculés par le modèle LT en négligeant le transport radial ($Z_{int} = Z_{1D}$, éq. IV-6), b) agrandissement de la partie HF de a)

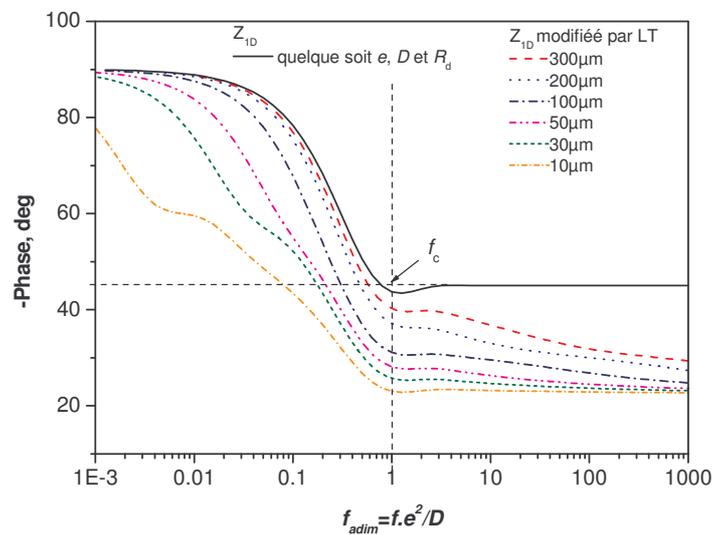
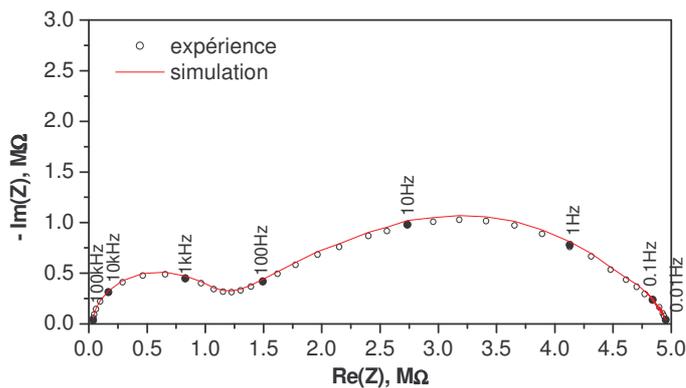


Fig. IV-7 Diagrammes d'impédance en Bode adimensionnels de la phase calculés à partir de l'éq. IV-6 en comparaison avec la théorie de diffusion linéaire restreinte Z_{1D} (éq. IV-5)

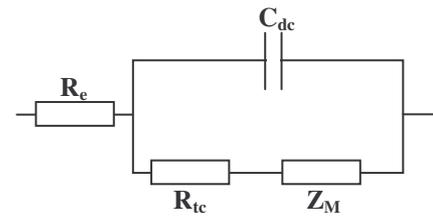
IV. 3 Résultats expérimentaux et discussions

IV. 3. 1 Mesures d'impédance sur la microélectrode [Gabr2-3]

La figure IV-8.a montre un diagramme d'impédance typique en représentation de Nyquist d'une microélectrode en Pt de 10 μm de diamètre dans une solution de 0,01 M $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ + 0,01 M $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ + 0,5 M de KCl, mesuré au potentiel d'équilibre dans la gamme 10 mHz - 100 kHz. Ces mesures ont été effectuées en plein bain sans isolant en face de la microélectrode. La boucle HF a été attribuée au processus de transfert de charge et la boucle basse fréquence, très aplatie, à la diffusion sphérique sur la microélectrode. Une très bonne concordance a été trouvée avec la courbe d'impédance simulée à partir des équations IV-1-3 (trait plein sur la figure IV-8.a).



a)



b)

Fig. IV-8 a) Diagramme d'impédance sur microélectrode de Pt (10 μm de diamètre) en plein bain dans une solution 0,01 M $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ + 0,01 M $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ + 0,5 M de KCl au potentiel d'équilibre, b) Circuit équivalent pour l'analyse des résultats. R_e : résistance d'électrolyte, R_{tc} : résistance de transfert de charge, Z_M : impédance sphérique [Gabr2-3,Port1]

Les diagrammes d'impédance expérimentaux en couche mince (Fig. IV-9.a) présentent une constante de temps additionnel au delà de 1 Hz superposée à la diffusion sphérique, lorsqu'on approche la microélectrode de l'isolant. Les résultats expérimentaux et théoriques suggèrent deux régimes de diffusion, dépendant de la gamme de fréquence, à considérer. Ces résultats sont en parfait accord avec ceux obtenus à partir du modèle développé précédemment (Fig. IV-2).

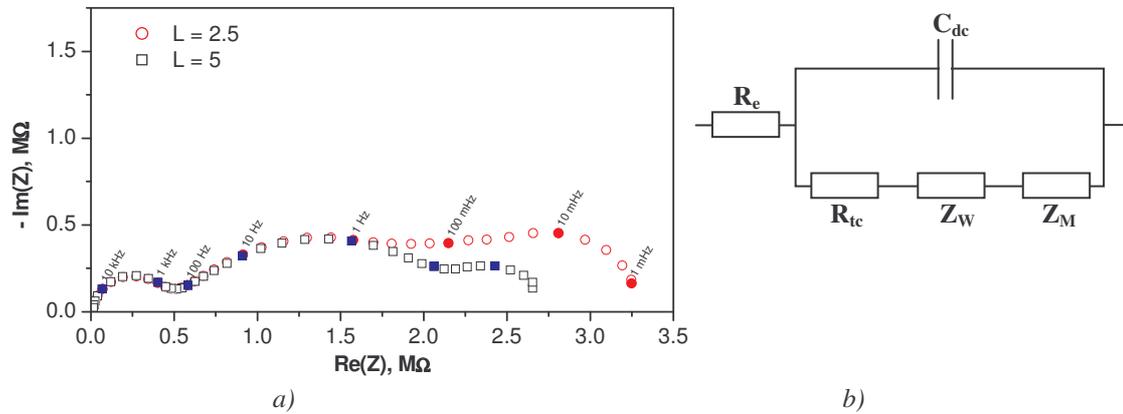


Fig. IV-9 a) Diagrammes d'impédance expérimentaux d'une microélectrode de Pt (20 μm de diamètre) dans une cellule à couche mince avec comme paramètre la distance adimensionnelle L , dans une solution de 0,01 M $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ + 0,01 M $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ + 0,5 M KCl, b) Circuit équivalent pour l'analyse des résultats. R_e : résistance d'électrolyte, R_{tc} : résistance de transfert de charge, Z_W : impédance radiale, Z_M : impédance sphérique

Lorsque $\omega \geq 10 \text{ rad s}^{-1}$, la diffusion des espèces peut être reliée à un comportement classique du microdisque correspondant à la diffusion sphérique. Le domaine des basses fréquences ($\omega < 10 \text{ rad s}^{-1}$) montre un comportement mixte : la diffusion sphérique qui est gênée par la présence de l'isolant en face de la microélectrode, et la contribution de la diffusion radiale au travers de la couche mince.

Un circuit équivalent a été utilisé afin de modéliser l'impédance d'une microélectrode en couche mince et d'ajuster facilement les courbes expérimentales (équation IV-7).

$$Z = R_e + \frac{R_{tc} + Z_M + Z_W}{1 + jC_{dc}\omega(R_{tc} + Z_M + Z_W)} \quad (\text{IV-7})$$

Avec Z_M l'impédance de diffusion sphérique de type Cole-Cole : $= R_M / [1 + (j\omega\tau_M)^{\alpha_M}]$ et Z_W l'impédance de diffusion radiale de type Cole-Davidson : $= R_W / (1 + j\omega\tau_W)^{\alpha_W}$.

IV. 3. 2 Mesures d'impédance sur la macroélectrode

Dans un premier temps le tracé de la résistance d'électrolyte adimensionnelle en fonction de l'épaisseur de l'électrolyte corrigée est une droite qui passe par l'origine (Fig. IV-10). Ceci justifie la procédure de mesure et de correction de l'épaisseur.

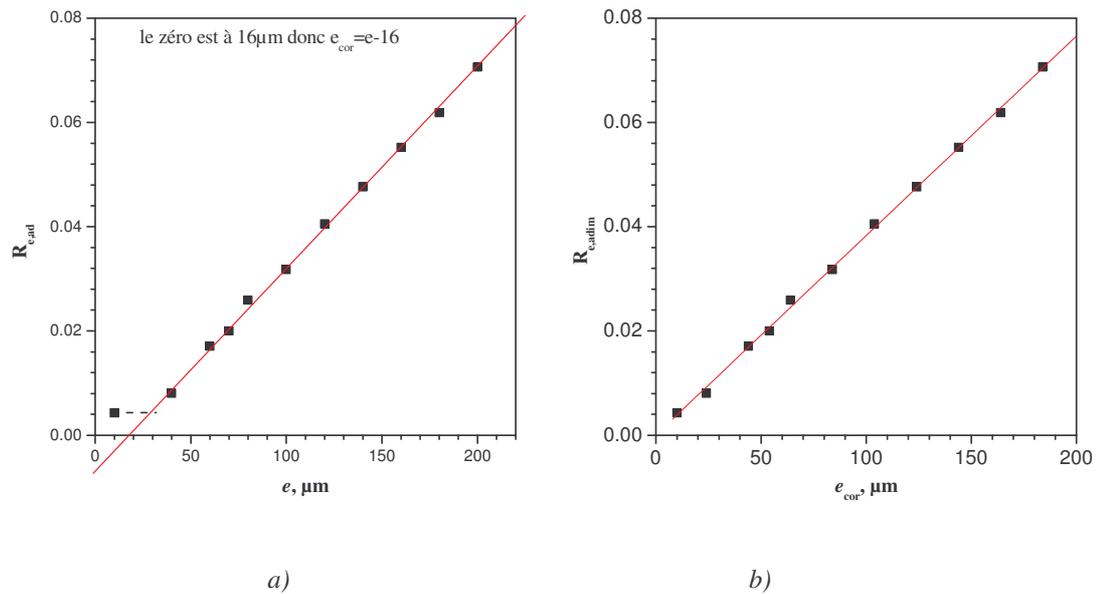
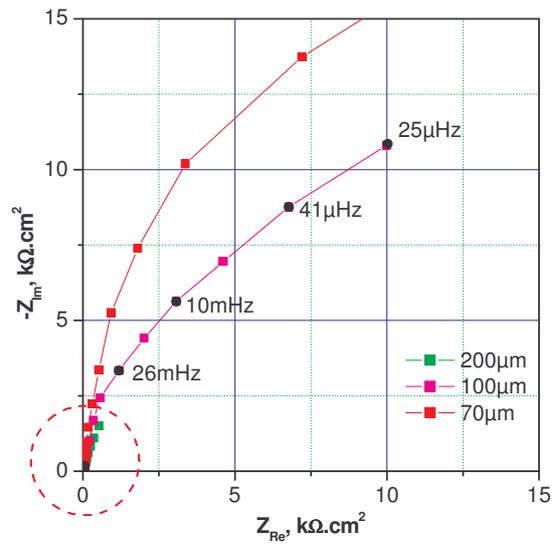
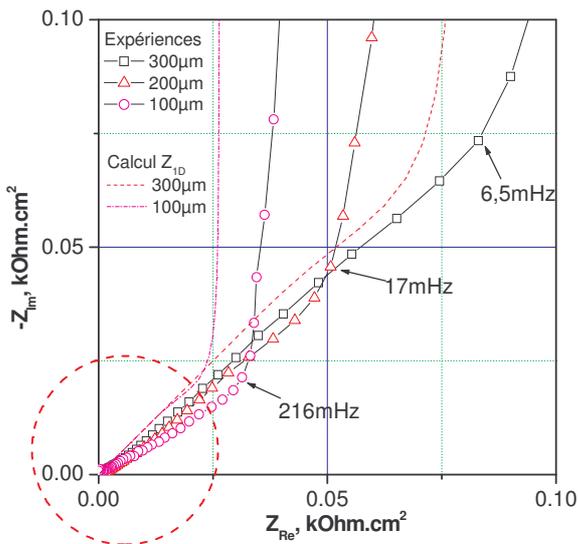


Fig. IV-10 a) Variation de la résistance de la solution avec l'épaisseur de l'électrolyte,
b) épaisseur corrigée

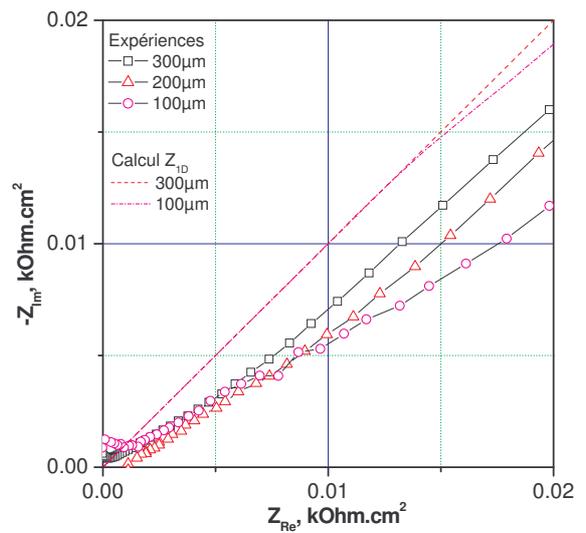
Le diagramme tracé dans le plan de Nyquist (Fig. IV-11.a), obtenue expérimentalement dans une gamme de fréquence large (65 kHz à quelques μHZ) et corrigé de la chute ohmique, présente une boucle capacitive dont le diamètre augmente avec la diminution de l'épaisseur de l'électrolyte. L'agrandissement à hautes fréquences (Fig. IV-11.b) et pour les grandes épaisseurs ($\geq 100 \mu\text{m}$), montre une droite qui tend vers 45° , en accord avec la théorie dans le cas d'un transport de masse normale à la surface de l'électrode (modèle prévu par l'équation Z_{ID} de diffusion semi-infinie cas $e \rightarrow \infty$ dans l'équation IV-5).



a)



b)



c)

Fig. IV-11 a) Diagrammes d'impédance expérimentaux d'une macroélectrode de Pt en fonction de l'épaisseur de l'électrolyte, b) et c) agrandissement de la partie HF $e \geq 100 \mu\text{m}$

On remarque un déplacement non monotone de la droite basse fréquence, R_{BF} . La diffusion linéaire restreinte Z_{ID} prévoit une diminution de la limite basse fréquence de Z_{Re} lorsque e

diminue. Cela n'est réalisé expérimentalement que pour $e \geq 100 \mu\text{m}$ (Fig. IV-11.b). L'inverse est constaté expérimentalement pour $e < 100 \mu\text{m}$ (Fig. IV-12.a).

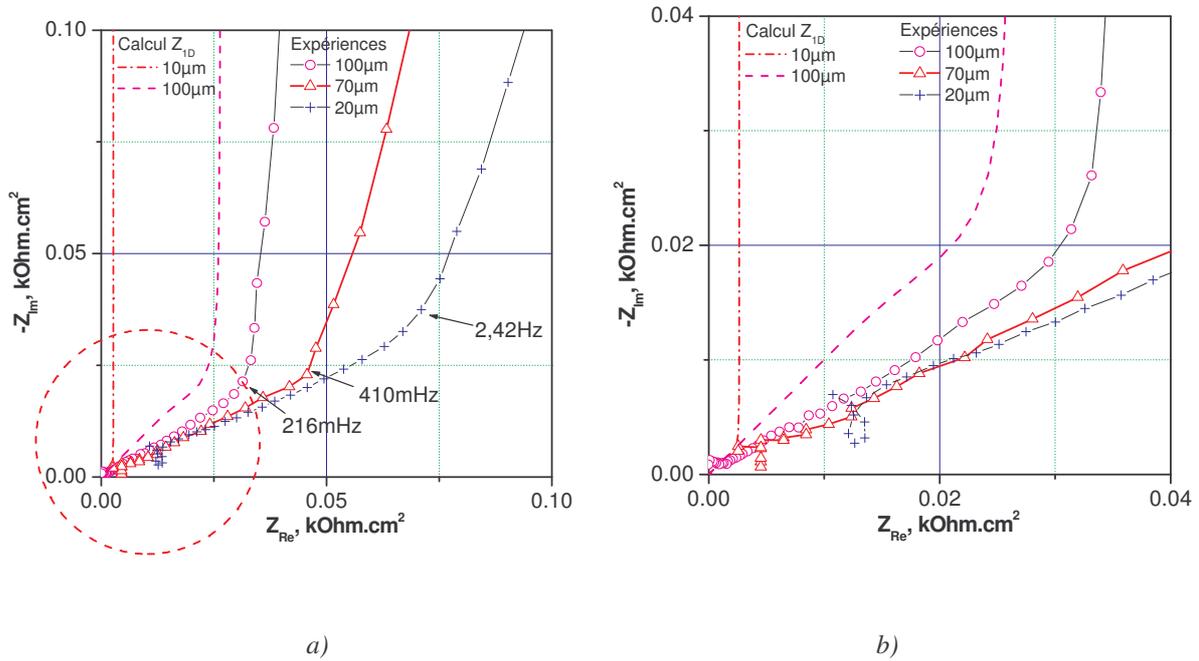


Fig. IV-12 a) Diagrammes d'impédance expérimentaux d'une macroélectrode de Pt en fonction de l'épaisseur de l'électrolyte $e \leq 100 \mu\text{m}$, b) agrandissement de la partie HF

Pour la partie HF on observe un écrasement progressif des diagrammes (Fig. IV-11.c et IV-12.b) lorsque e diminue. L'écart par rapport à la théorie (45°) est important. Cet écart, mieux visible avec la représentation adimensionnelle de Bode de la phase (Fig. IV-13, avec une pente qui tend vers $22,5^\circ$), est expliqué par la distribution radiale de potentiel due à la chute ohmique en couche mince d'électrolyte, prise en compte dans l'équation IV-6.

Les calculs effectués avec l'équation IV-6 ($Z_{int} = Z_{ID}$: diffusion radiale négligée) donne une allure similaire à celle où la chute ohmique est négligée (Fig. IV-6.a), en accord avec l'expérience et le calcul effectué en négligeant la distribution de potentiel (équation IV-5). Le modèle LT (équation IV-6) est aussi en accord avec l'inversion de tendance pour $e < 100 \mu\text{m}$ (Fig. IV-12) et la diminution de l'angle de phase ($f_{adim} > 1$) HF (Fig. IV-7 et IV-13), ce qui confirme l'attribution de cet écrasement à la distribution de potentiel rapporté par Fiaud *et coll.* [Fiau1-2].

Cependant le modèle ne prévoit pas $f_c > 1$ telle que observée par l'expérience. Ceci peut être expliqué par le modèle de la diffusion radiale sur une microélectrode [Gabr3] mais dans une gamme de fréquences plus basses ($< 100 \mu\text{Hz}$, Fig. IV-14).

Une constante de temps additionnelle est mise en évidence expérimentalement (TBF). Le maximum de l'angle de phase et f_{max} augmentent avec la diminution de e et la fréquence théorique $f_{c-théo}$ est proche de la valeur expérimentale. La théorie est donc en accord avec l'expérience en prenant en compte la distribution radiale de potentiel et le transport radial de matière sur une macroélectrode. Par contre la composante radiale de la diffusion observée sur une microélectrode est négligeable dans le cas d'une macroélectrode.

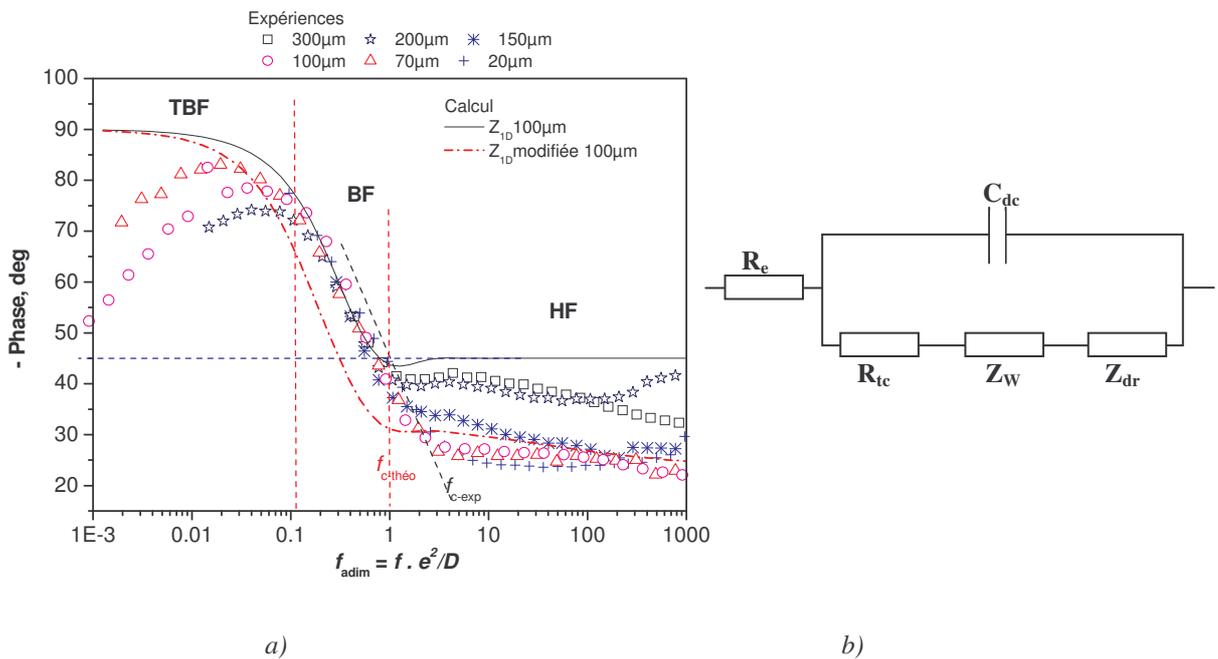


Fig. IV-13 a) Diagrammes expérimentaux en Bode adimensionnel de la phase en comparaison avec la théorie de diffusion linéaire restreinte Z_{ID} , b) R_e : résistance d'électrolyte, R_{tc} : résistance de transfert de charge, Z_W : impédance radiale, Z_{dr} : impédance diffusion restreinte

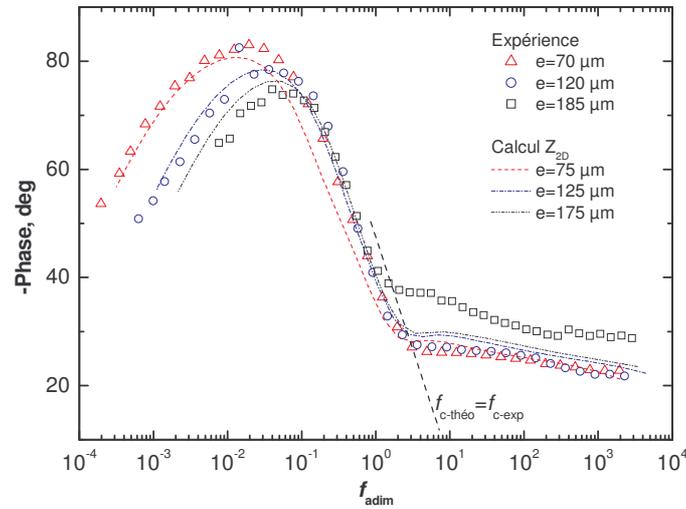


Fig. IV-14 Diagrammes d'impédance en Bode adimensionnel de la phase calculés par le modèle LT (éq. IV-6) avec Z_{int-2D} en comparaison avec l'expérience

IV. 4 Mesures d'impédance sur le Fe36Ni

IV. 4. 1 Mesure en milieu $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$

IV. 4. 1. 1 Mesure du potentiel libre

Le potentiel du Fe36Ni en plein bain dans une solution acide (Fig.IV-15), augmente légèrement aux premières heures d'immersion suite à la formation de produit de corrosion et se stabilise rapidement. Ce temps de stabilisation est nécessaire pour les mesures d'impédance.

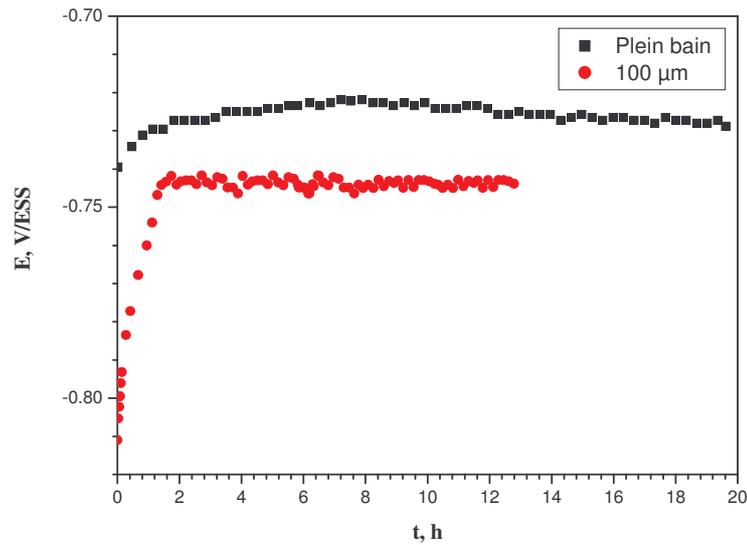


Fig. IV-15 Evolution du potentiel libre Fe36Ni en fonction du temps dans H_2SO_4 0.05 M + Na_2SO_4 0.05 M

En couche mince (100 µm) le potentiel de corrosion est plus électro négatif qu'en plein bain suite à la consommation rapide de la faible quantité d'oxygène dissous.

IV. 4. 1. 2 Influence du temps d'immersion en plein bain

La figure IV-16.a présente les diagrammes d'impédance du Fe36Ni en plein bain de H_2SO_4 0.05 M + Na_2SO_4 0.05 M (pH=1.5). Le diamètre de la boucle capacitive, R_{tc} , augmente avec le temps d'immersion suite à la formation de produits de corrosion qui inhibent la réaction de dissolution du métal [Just1], en agrément avec les mesures de $E = f(t)$. Cependant le mécanisme reste constant (Fig. IV-16.b).

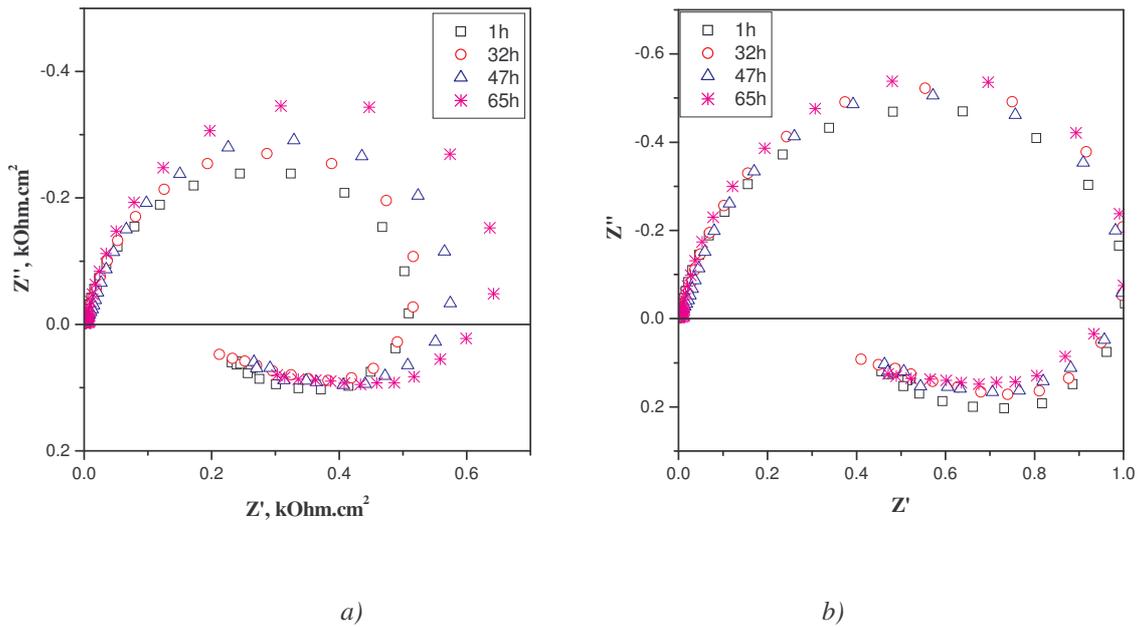


Fig. IV-16 a) Evolution des diagrammes d'impédance du Fe36Ni en plein bain de H_2SO_4 0.05 M + Na_2SO_4 0.05 M avec le temps, b) diagrammes adimensionnels.

La résistance d'électrolyte, R_e , est indépendante du temps d'immersion et égale à $7,6 \Omega.cm^2$. Les valeurs de C_{dc} (Tab. IV-1) augmentent avec le temps et caractérisent la double couche électrochimique à l'interface métal/solution liée à la dégradation de la surface.

Tableau IV-1 Valeurs des paramètres de la boucle capacitive principale du diagramme d'impédance du Fe-36Ni, données au potentiel de corrosion (Fig. IV-16.a)

t_{im} (h)	$-E_{corr}$ (mV/ESS)	R_{tc} ($k\Omega.cm^2$)	f_{max} (Hz)	C_{dc} ($\mu F.cm^{-2}$)
1	704	1.421	2.42	46.2
32	705	1.449	0.9	122
47	709	1.613	0.65	152
65	718	1.799	0.65	136

IV. 4. 1. 3 Influence du temps d'immersion en couche mince

En couche mince, le dioxygène dissous étant rapidement consommé, la réaction de réduction est celle des protons. A 350 μm l'évolution des diagrammes et le mécanisme restent les mêmes qu'en plein bain.

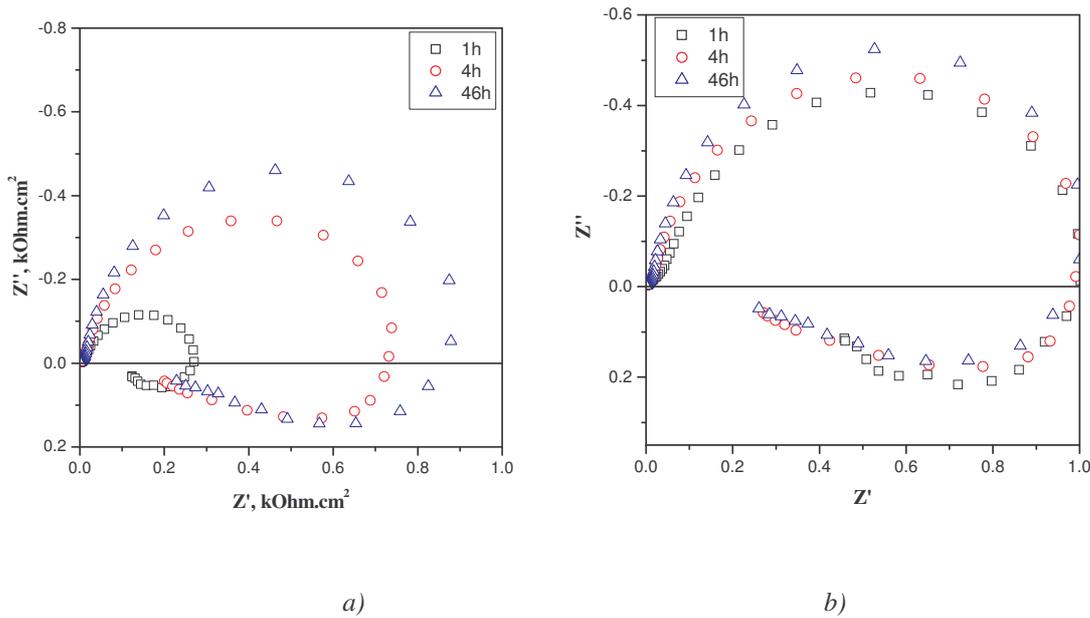


Fig. IV-17 a) Evolution des diagrammes d'impédance du Fe₃₆Ni en couche mince de 350 μm de H_2SO_4 0.05 M + Na_2SO_4 0.05 M avec le temps, b) diagrammes adimensionnels

Cependant, pour des couches d'électrolyte très minces (Fig. IV-18) on observe deux boucles capacitatives. La première boucle HF est liée au transfert de charge et la deuxième boucle BF est assimilable à une impédance de diffusion. La taille de la boucle HF qui correspond à la résistance de transfert de charge du matériau, diminue avec le temps. La boucle inductive apparaît suite à la formation des produits de corrosion et les mesures deviennent plus significatives car plus stables avec le temps d'immersion.

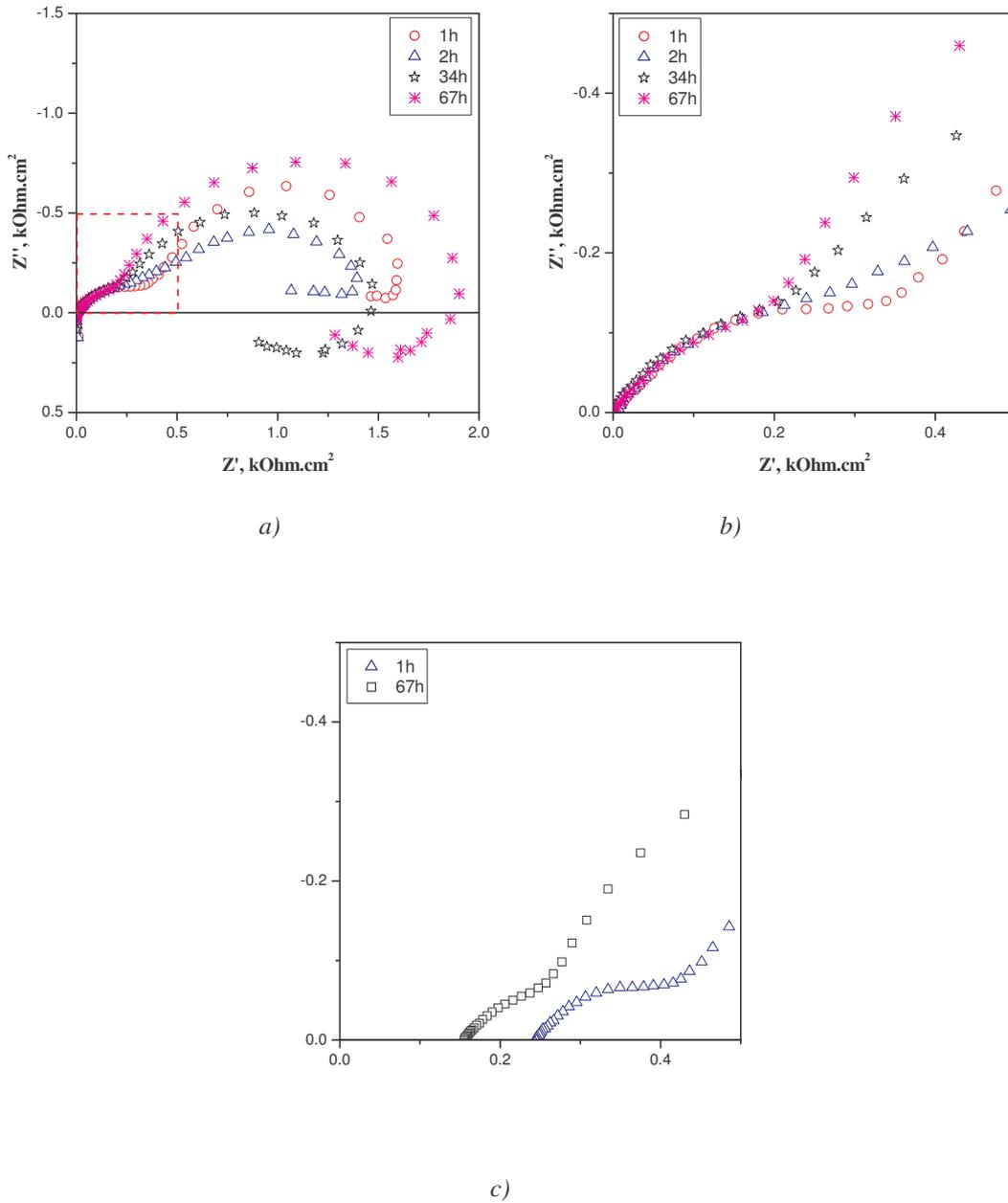


Fig. IV-18 a) Evolution des diagrammes d'impédance avec le temps d'immersion sous $70\ \mu\text{m}$ de $\text{H}_2\text{SO}_4\ 0.05\ \text{M} + \text{Na}_2\text{SO}_4\ 0.05\ \text{M}$ b) agrandissement de la partie HF, c) HF non corrigée de iR

La forme de ce diagramme est typique de la réponse d'un système de peinture. Ce diagramme est composé de deux parties distinctes : une zone haute fréquence (HF) liée aux propriétés du film de peinture et une zone basse fréquence (BF) caractéristique des réactions se produisant au fond des pores du revêtement [Beau1]. La seconde constante de temps est très probablement due au phénomène de diffusion du dioxygène à travers le film.

Les paramètres de ces diagrammes sont regroupés dans le Tableau IV-2. A partir de la première boucle, une capacité HF, C_{HF} , a pu être estimée entre 20 et 44 $\mu\text{F.cm}^2$; elle correspond à la capacité de double couche de l'interface métal/solution. La valeur de la résistance d'électrolyte, R_e , diminue avec le temps (Fig. IV-18.c). Cette augmentation de conductivité, correspond à une saturation ionique de la solution et du dépôt sur l'électrode. La capacité C_d calculée à partir du maximum de la boucle de diffusion, diminue avec le temps.

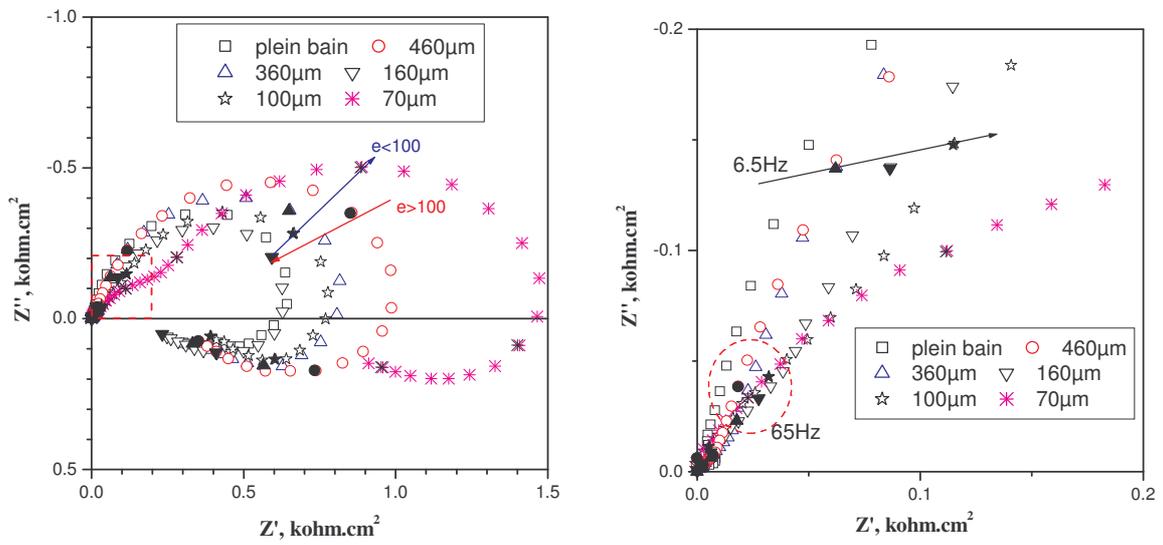
Tableau IV-2 Valeurs des paramètres du diagramme d'impédance du Fe-36Ni, donnée au potentiel de corrosion en couche mince de 70 μm de solution (Fig. IV-18.a)

t_{im} (h)	$-E_{corr}$ (mV/ESS)	R_e ($\text{k}\Omega.\text{cm}^2$)	R_{HF} ($\text{k}\Omega.\text{cm}^2$)	f_{maxHF} (Hz)	C_{HF} ($\mu\text{F.cm}^2$)	R_p ($\text{k}\Omega.\text{cm}^2$)	f_{max} (Hz)	C_d ($\mu\text{F.cm}^2$)
1	845	0.48	0.5	12.55	25	1.5	0.125	1158
2	864	0.50	0.45	17.44	20	1.07	0.174	963
34	840	0.32	0.4	17.44	23	0.95	0.65	223
67	786	0.30	0.4	9	44	1.45	0.337	315

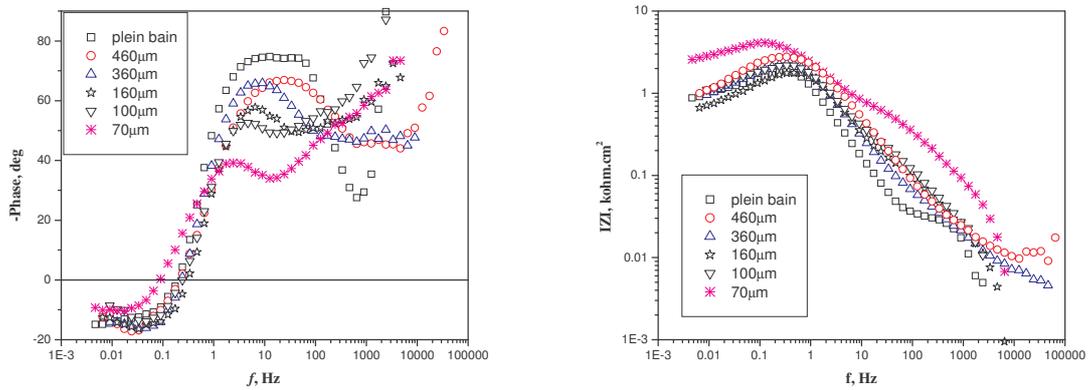
IV. 4. 1. 4 Influence de l'épaisseur sur les diagrammes d'impédance

Suite à l'étude précédente, les diagrammes d'impédance du Fe36Ni dans $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ (pH = 1.5) ont été tracés après une stabilisation de 34 h, et sont présentés en figure IV-19. Le diamètre de la boucle capacitive HF diminue pour les épaisseurs de films supérieures à 100 μm (Fig. IV-19.a). Aux grandes épaisseurs (en plein bain) R_i diminue ce qui correspond à la piqûration du film passif.

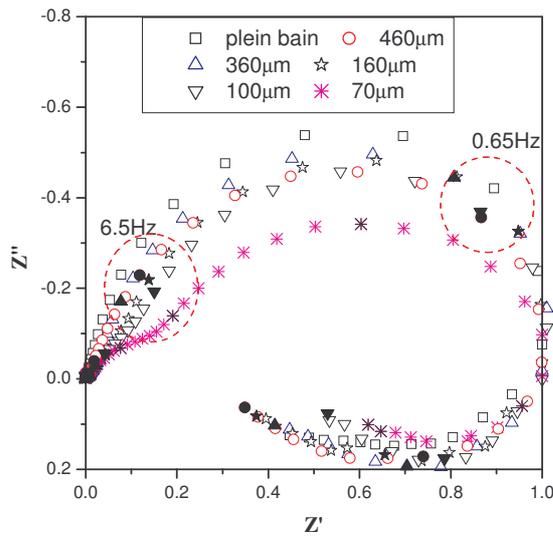
Une boucle HF tend à apparaître pour les très faibles épaisseurs (70 μm). La résistance de polarisation, R_p , ($\lim_{\omega \rightarrow 0} \text{Re}(Z)$) et R_i (diamètre de la boucle HF) augmentent lorsque l'épaisseur diminue ce qui indique un changement de mécanisme aux faibles e (Fig. IV-19.e). Ces résultats sont en accord avec les travaux de Zhang [Zhan2-3] sur le fer en couche mince de sulfate qui conclue que la passivation est le phénomène prépondérant.



a) Nyquist, b) Détail de la partie hautes fréquences corrigé de iR



c) et d) Bode corrigé de la chute ohmique



e) Nyquist adimensionnel

Fig. IV-19 Diagramme d'impédance d'une électrode en Fe36Ni dans une solution de H_2SO_4 0.05 M + Na_2SO_4 0.05 M aérée (pH 1.5) au potentiel de corrosion après 34h d'immersion

La variation de la résistance d'électrolyte, R_e , s'est révélée comme étant le meilleur indicateur de l'épaisseur de la couche d'électrolyte. Si on reporte $R_e^{-1} = f(e)$, ou en adimensionnel R_∞ / R_e , les points expérimentaux s'alignent sur une droite coupant l'axe des abscisses au point de contact (zéro réel).

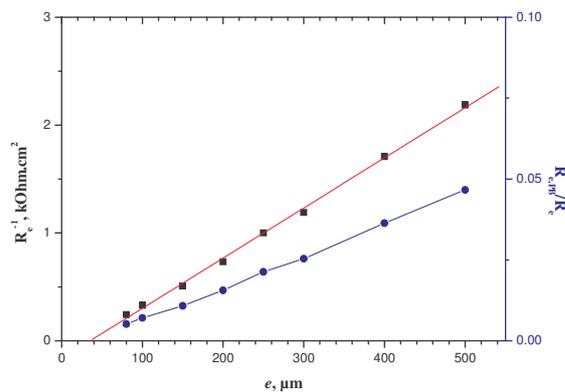
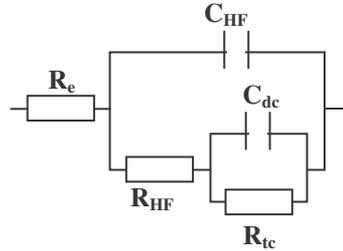


Fig. IV-20 Evolution de l'inverse de la résistance d'électrolyte et en adimensionnel en fonction de l'épaisseur du film confiné

Zhang [Zhan2-3] a rapporté que la boucle HF, liée au film passif, dépend de l'épaisseur de la couche mince de sulfates dilués et disparaît avec l'augmentation de leur concentration (passivation difficile). Il a attribué la boucle HF à la distribution non-uniforme de courant. Il a proposé le circuit équivalent ci-dessous :



IV. 4. 1. 5 Mesures d'impédance sous polarisation en plein bain

Dans un premier temps nous avons tracé les courbes de polarisation cathodique et anodique du Fe36Ni en plein bain de H_2SO_4 0.05 M + Na_2SO_4 0.05 M à partir du potentiel de corrosion avec une vitesse de balayage de $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. La courbe présente des points intéressants : un épaulement cathodique, une activation anodique, un pic de passivation et un palier de passivation. Afin de comprendre le comportement de notre matériau dans ce milieu, nous avons choisi de tracer les diagrammes d'impédance aux points cités ci-dessus en plus de celui enregistré au potentiel de corrosion.

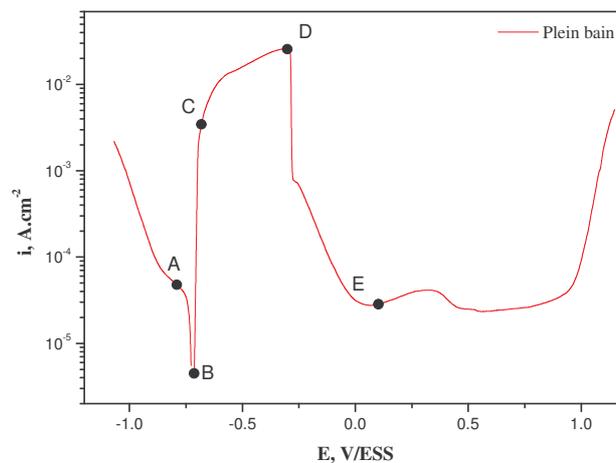


Fig. IV-21 Courbe de Tafel en plein bain après 3 jours d'immersion dans H_2SO_4 0.05 M + Na_2SO_4 0.05 M pH=1.5 (corrigée de iR)

Les diagrammes d'impédances à E_{corr} sont caractéristiques de la **dissolution anodique** du fer. Ceci est démontré par un diagramme d'impédance sous polarisation cathodique qui ne contient pas de boucle inductive et dont R_t est élevée. Le tracé de diagramme sous polarisation cathodique (- 50 mV : point A en Fig. IV-21) montre la quasi-disparition de la boucle inductive (Fig. IV-22). Ceci permet d'écarter les produits issus de la réduction cathodique tel que H_{ads} . Si elle est amplifiée sous polarisation cathodique, elle pourrait être attribuée à H_{ads} . Une boucle inductive plus importante est caractéristique d'une réaction très rapide. Les pentes de Tafel très faibles le démontreront.

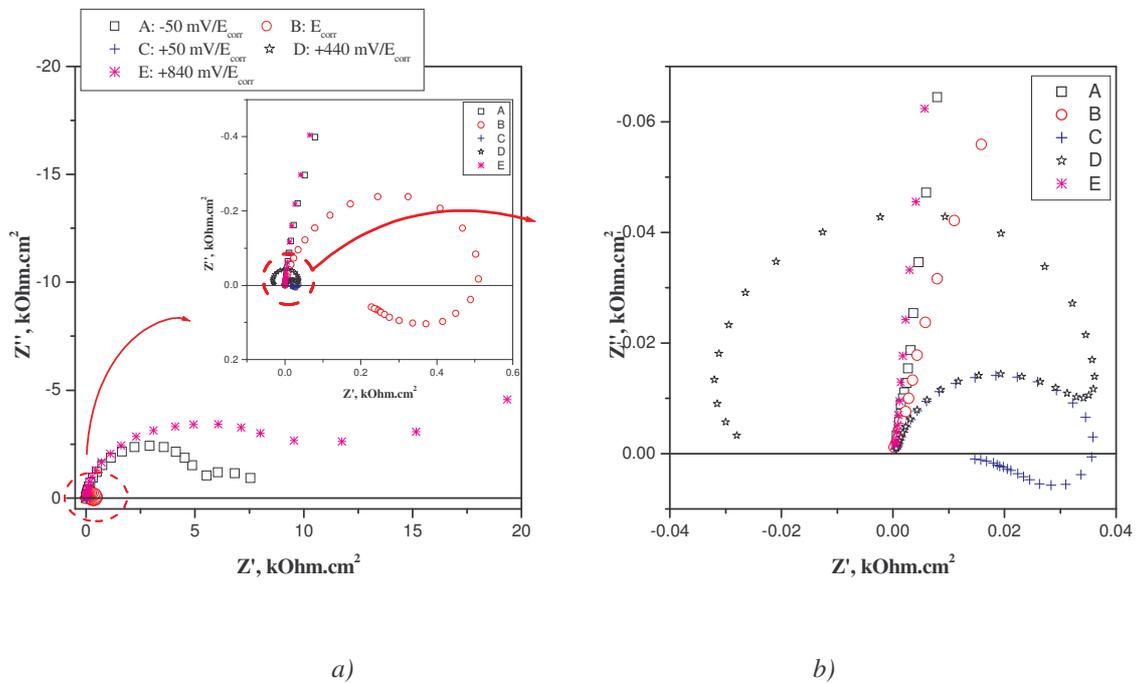


Fig. IV-22 a) Influence du potentiel imposé à l'électrode sur les diagrammes d'impédance mesurés en plein bain, A : $E_{corr} - 0.05 = -0.79 \text{ V}$ (sur le palier de réduction) ; B : E_{corr} (au potentiel d'abandon) ; C : $E_{corr} + 0.05 = -0.68 \text{ V}$ (sur la pente d'activation) ; D : $E_{corr} + 0.44 = -0.3 \text{ V}$ (sur le pic d'activation) ; E : $E_{corr} + 0.84 = 0.1 \text{ V}$ (sur le palier de passivation), b) agrandissement de la partie HF

Sous polarisation anodique (+ 50 mV : point C en Fig. IV-22.b) le diagramme présente une boucle capacitive semblable à celle obtenue au potentiel de corrosion mais avec un faible diamètre (R_t est faible) ce qui confirme le contrôle anodique de la réaction de corrosion au potentiel d'abandon [Hall1].

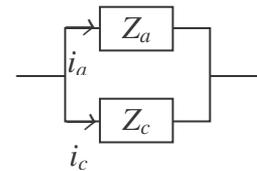
IV. 4. 1. 6 Influence du transport de matière en plein bain

D'après la figure IV-23.a les diagrammes d'impédance obtenus sur une électrode à disque tournant, dépendent du transport de matière dont l'impédance de diffusion par convection est [Levich]. :

$$Z_d(\omega) = R_d \frac{th \sqrt{j\omega \frac{\delta^2}{D}}}{\sqrt{j\omega \frac{\delta^2}{D}}} \quad (IV-8)$$

Avec $\tau_d = \delta^2/D$, δ : l'épaisseur de la couche de diffusion, D : coefficient de diffusion.

Mais selon les diagrammes normalisés, la fréquence ne dépend pas de la vitesse de rotation donc pas de transport de matière.



Et comme à $i_a = i_c$, $Z_c \gg Z_a$ on ne voit que la composante anodique Z_a .

Ces résultats indiquent très clairement la nature anodique de l'impédance mesurée au potentiel de corrosion.

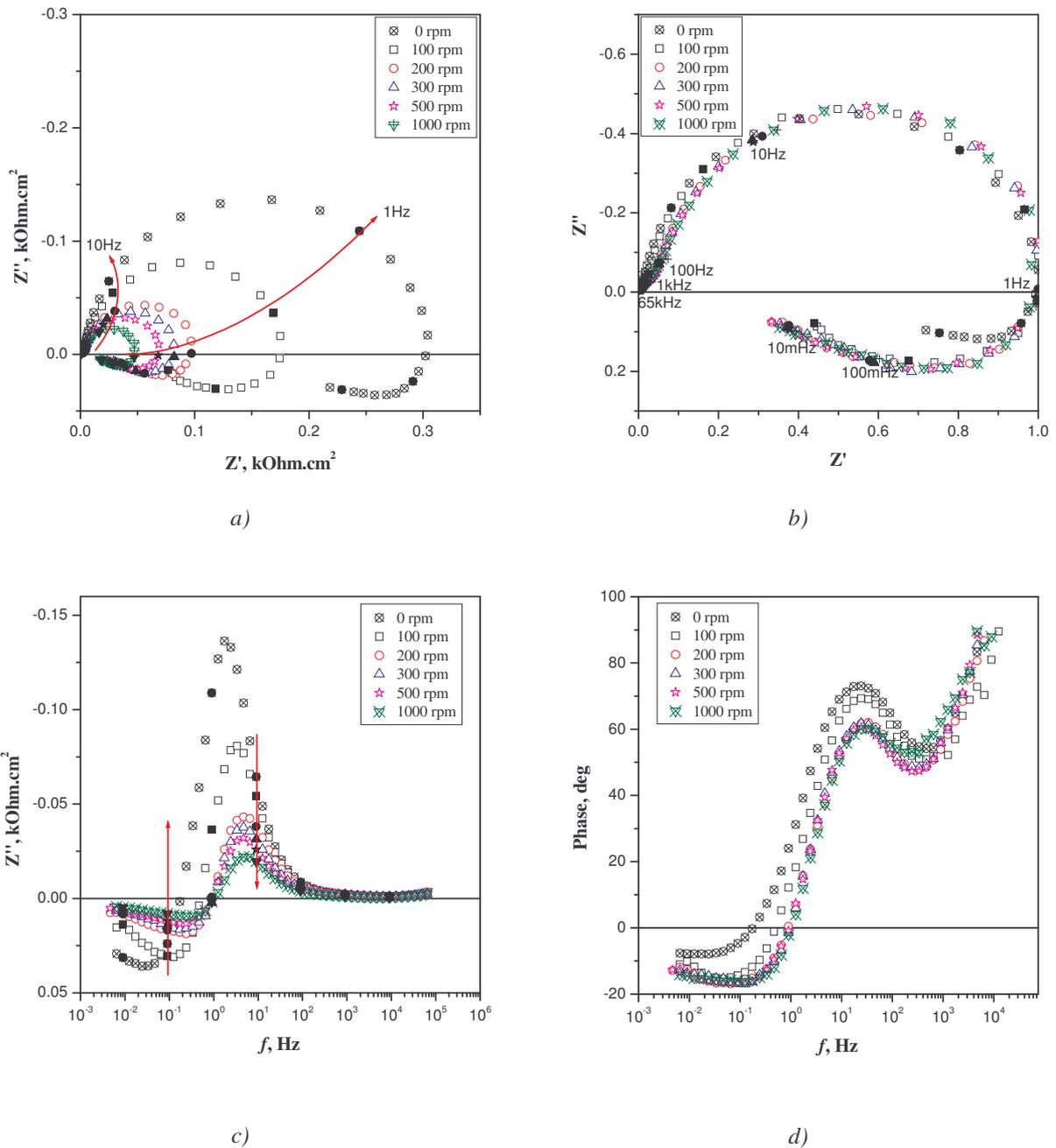


Fig. V-23 Influence de la vitesse de rotation sur les diagrammes d'impédance du Fe36Ni après 25h d'immersion dans H_2SO_4 0.05 M + Na_2SO_4 0.05 M au potentiel de corrosion, a) représentation en Nyquist, b) diagrammes adimensionnels, c) et d) représentation en Bode

Lorsque la vitesse de rotation augmente C_{dc} croît et R_{tc} diminue.

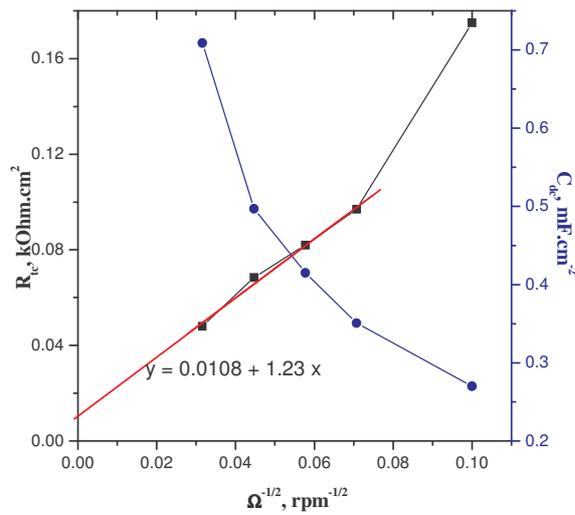


Fig. V-24 Influence de la vitesse de rotation sur le Fe36Ni après 25h d'immersion dans H_2SO_4 0.05 M + Na_2SO_4 0.05 M au potentiel de corrosion

IV. 4. 2 Mesure en milieu K_2SO_4

IV. 4. 2. 1 Influence du temps d'immersion

En plein bain R_t diminue avec le temps d'immersion. Le matériau se corrode donc et devient moins résistant à la corrosion.

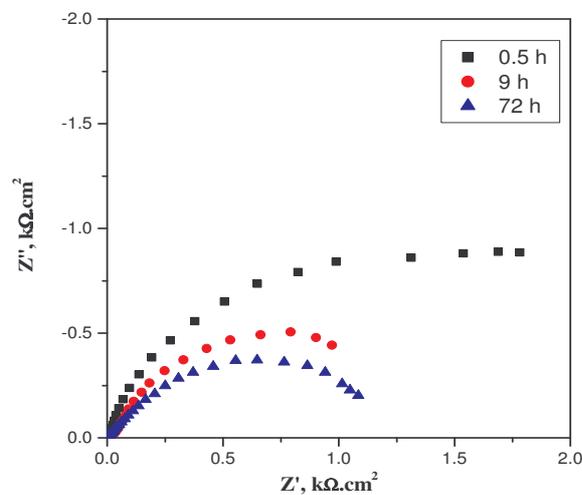
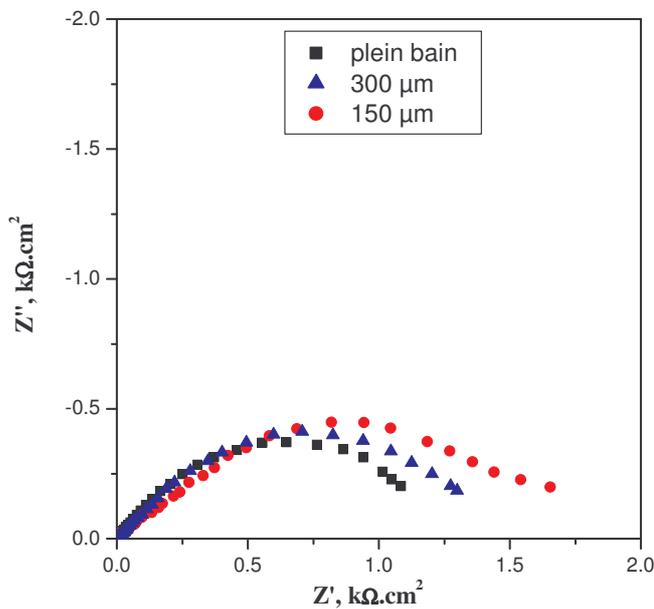


Fig. IV-25 Influence du temps d'immersion en plein bain de K_2SO_4 0.01 M

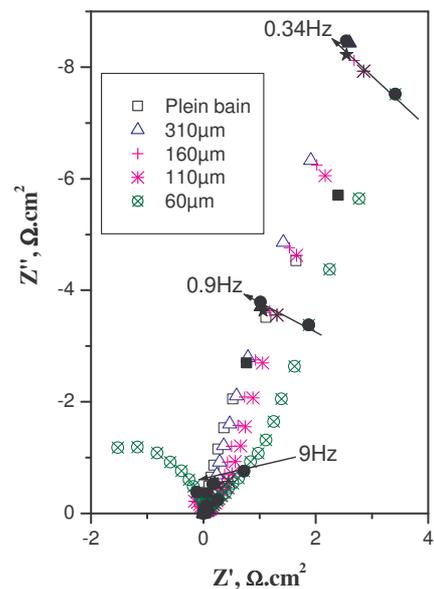
IV. 4. 2. 2 Influence de l'épaisseur de l'électrolyte

Les diagrammes d'impédance du Fe36Ni dans K_2SO_4 0.01 M, en fonction de l'épaisseur de l'électrolyte se composent de boucles capacitives aplaties (Fig. IV-26.a). Cette particularité suggère que l'électrode présente un caractère poreux semi-infini [Frat1] ou peut être causé par une partition non-uniforme de courant [Zhan2-3]. Cette dernière proposition est en accord avec l'aspect visuel de la surface de l'électrode, présenté plus loin, qui présente une couche de rouille rouge en anneau au bord de l'échantillon.

Le diamètre de la boucle capacitive diminue lorsque l'épaisseur de l'électrolyte augmente ; l'échantillon retient donc sa couche de passivation aux couches très fines, en accord avec Zhang [Zhan2-3]. Un demi-arc capacitif HF apparaît quand l'épaisseur de l'électrolyte diminue (Fig. IV-26.b, $e = 60 \mu\text{m}$) ; il a été attribué à la distribution de potentiel et de courant.



a)



b)

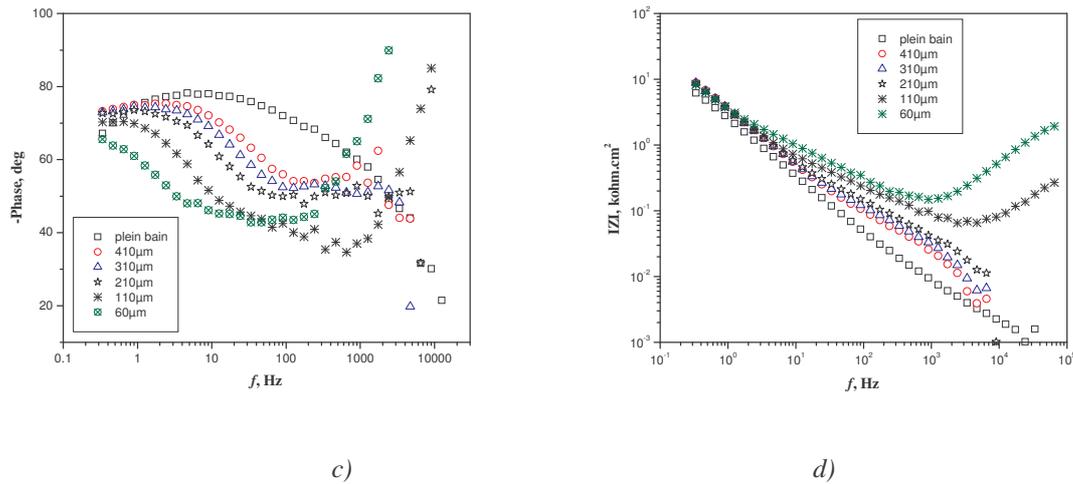


Fig. IV-26 Diagramme d'impédance après 3 jours d'immersion. a) Nyquist, b) détails HF, c) et d) Bode

IV. 4. 2. 3 Impédance sous polarisation

Dans une couche mince de 60 μm , la première boucle (Fig. IV-27) apparaît dans le domaine des hautes fréquences, au-delà de 100 Hz. Elle a une forme de demi-cercle, mais seuls les derniers points sont mesurables. Au vu de la faible valeur de la capacité associée, cette boucle HF semble être le reflet d'une couche diélectrique. Étant donné la forte conductivité de la couche de magnétite, celle-ci ne peut pas être dissociée du substrat lors des mesures d'impédance [Bous1-2, Frat2]. Cette composante HF est donc liée à la seconde couche, couleur rouille, où la corrosion est contrôlée par des processus de diffusion.

A l'inverse du milieu acide précédent la réaction n'est pas sous contrôle anodique. Pour un film de 60 μm , après 24 h d'immersion, le diagramme d'impédance au potentiel cathodique (- 50 mV) présente une boucle capacitive de faible diamètre et au potentiel anodique (+ 50 mV) le diamètre augmente.

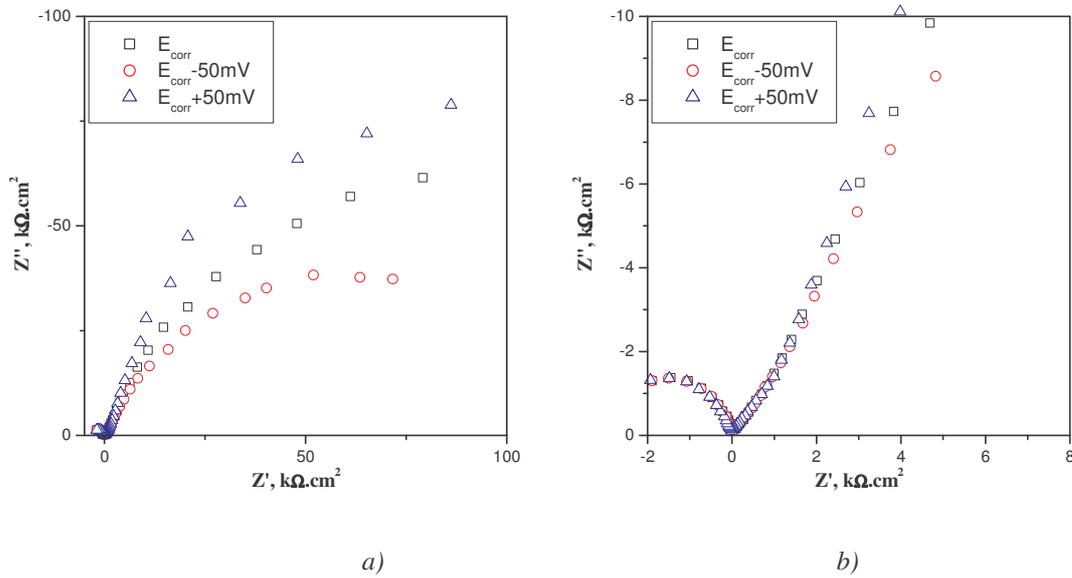


Fig. IV-27 a) Diagrammes d'impédance obtenus sous polarisation du Fe36Ni sous couche mince de 60 μm après 24 h d'immersion dans K_2SO_4 , b) agrandissement de la partie HF

IV. 4. 3 Mesures en milieu NaOH

Pour avoir des mesures d'impédance significatives nous avons choisi de tracer les diagrammes après 20 h d'immersion. L'arc capacitif s'agrandit avec la diminution de l'épaisseur de la couche mince d'électrolyte (Fig. IV-28.a). Un demi-cercle HF apparaît aux couches très fines (Fig. IV-28.b), en plus de celui à BF.

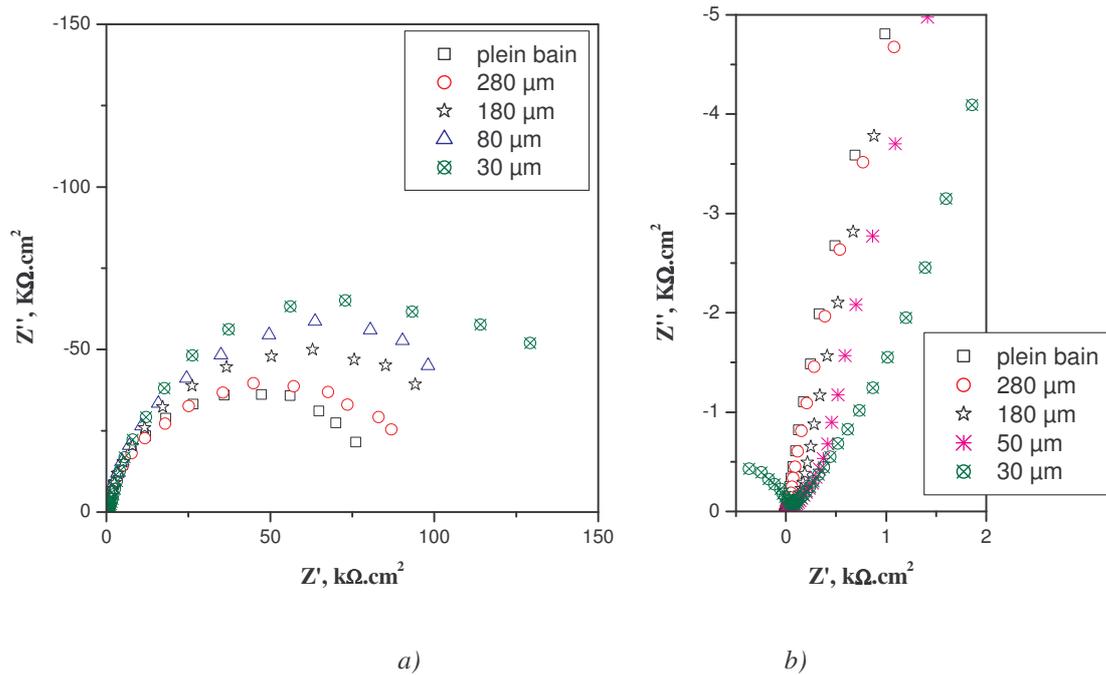


Fig. IV-28 a) Evolution des diagrammes d'impédance du Fe36Ni avec l'épaisseur de l'électrolyte après 20 h d'immersion dans NaOH 10^{-5} M pH=9,18 au potentiel de corrosion, b) agrandissement de la partie HF

IV. 4. 4 Comparaison de l'impédance des différents milieux étudiés

L'impédance du Fe36Ni est comparée dans les trois milieux de conductivités différentes (pH = 1.5, 6 et 9.2, $R_e = 0.04, 0.45$ et $0.12 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$). Lorsque le pH de la solution augmente, la boucle capacitive augmente ce qui indique une augmentation de la résistance à la corrosion du matériau (inversement à la diminution de la vitesse de corrosion).

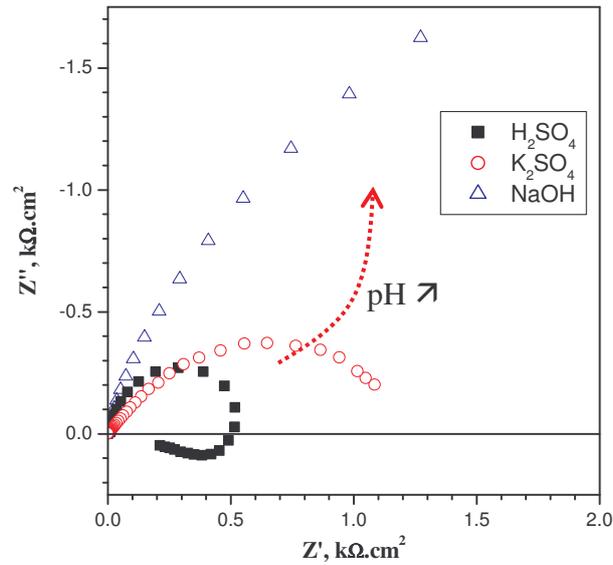


Fig. IV-29 Diagrammes d'impédance du Fe36Ni en plein bain de différentes solutions après 20 h d'immersion

IV. 5 Caractérisation des surfaces

L'examen des surfaces externes a été effectué dans un premier temps avec un appareil photo numérique et dans un deuxième temps au microscope électronique à balayage (MEB). Les échantillons sont examinés au MEB après un certain temps d'immersion et après un simple rinçage à l'eau distillée et séchage à l'air comprimé.

Un suivi continu de la morphologie de la corrosion de chaque matériau immergé dans un électrolyte à son potentiel de corrosion dans une cellule électrolytique spéciale, a été enregistré grâce à une caméra en couleur CCD qui nous a permis de suivre, au cours du temps, l'évolution de la morphologie de la surface de l'échantillon. L'appareil photo numérique est commandé par un ordinateur qui peut directement afficher, enregistrer et traiter les images. Cette méthode visuelle permet d'évaluer par comparaison, la dégradation de l'échantillon.

IV. 5. 1 Echantillons polis

Les figures (IV-30, IV-31) présentent les photos prises à l'état initial de l'échantillon. L'aspect métallique d'origine ne présente aucune trace de corrosion.

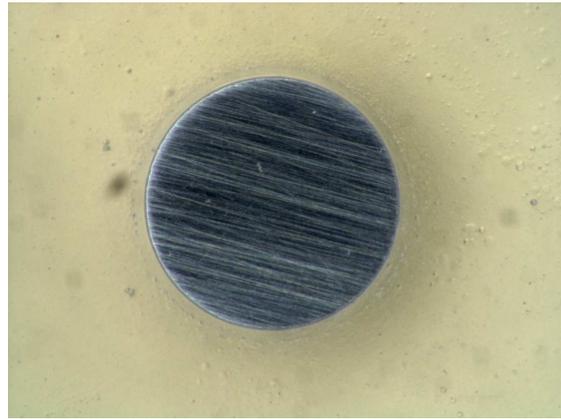
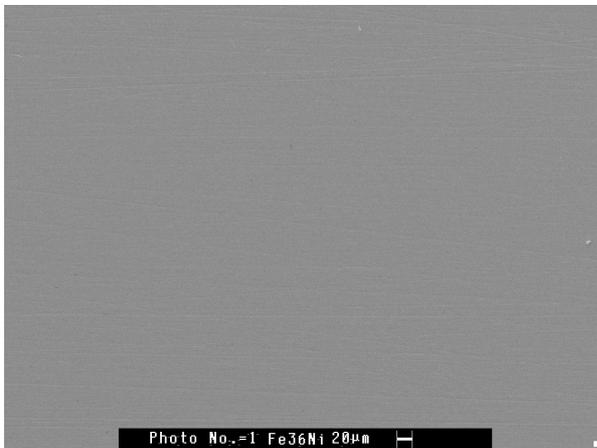
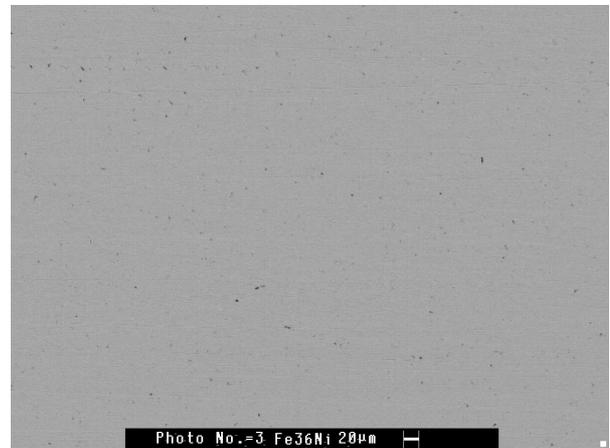


Fig. IV-30 Observation optique de la surface du Fe36Ni poli



En secondaire 500x



En rétrodiffusés 500x

Fig. IV-31 Observation MEB de la surface du Fe36Ni poli

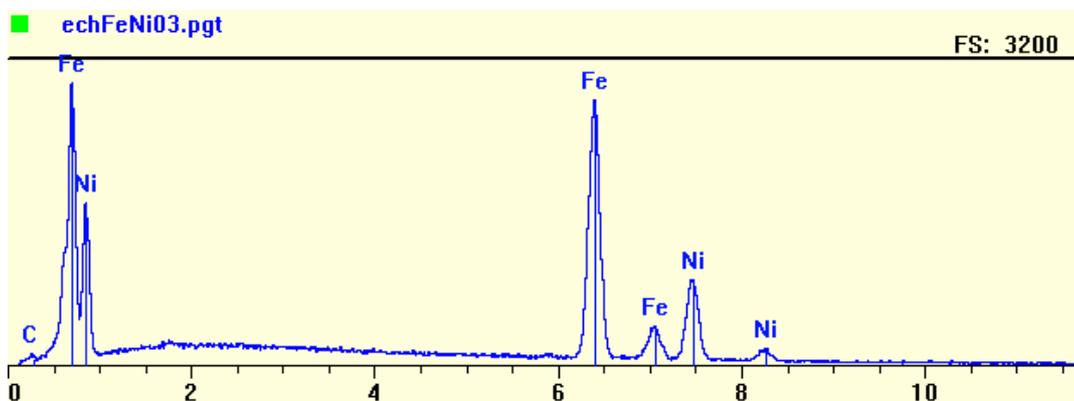
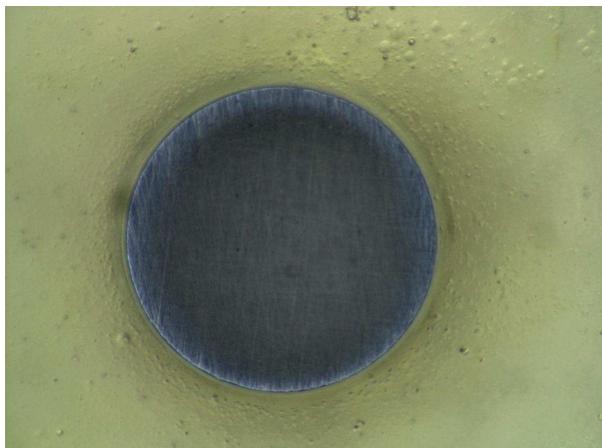


Fig. IV-32 Spectre d'analyse EDS de l'échantillon Fe36Ni poli

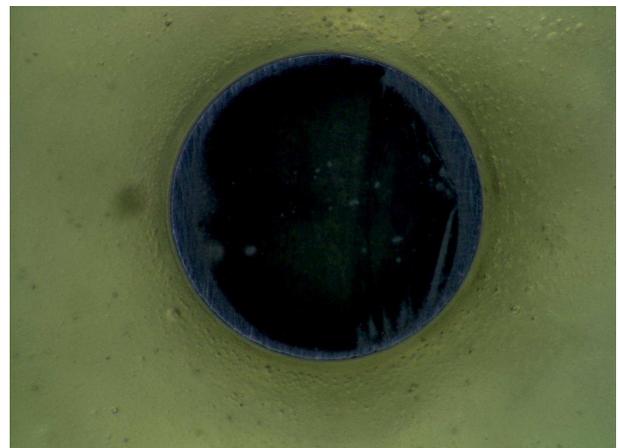
IV. 5. 2 Observations en milieu $\text{H}_2\text{SO}_4+\text{Na}_2\text{SO}_4$

En enlevant le plan supérieur de la couche mince pour observer la surface de l'électrode, on a remarqué que la rouille orangée se détache facilement de la surface et reste collée à la surface du PVDF. Le dépôt se révèle très fragile et se désagrège lors de la manipulation. Les observations obtenues en couche mince de 500, 150 et 100 μm d'électrolyte ($\text{H}_2\text{SO}_4+\text{Na}_2\text{SO}_4$ de pH 1.5), sont présentées en figure IV-33.

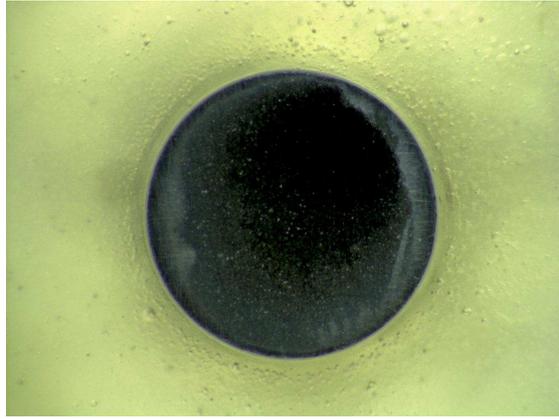
L'observation de la surface de l'alliage Fe36Ni révèle la formation d'une couche noire à la surface. Cette couche est d'autant plus épaisse que la solution est plus acide (comparée au milieu neutre plus loin). La couche noire disparaît quand la densité de courant du pic est imposée. La composition de cette couche noire après analyse au MEB, rapportée par Gilli [Gill1-2], ne révèle pas la présence d'oxyde mais plutôt du soufre qui correspond vraisemblablement au sulfure de fer.



a) 1h30



b) 4h30

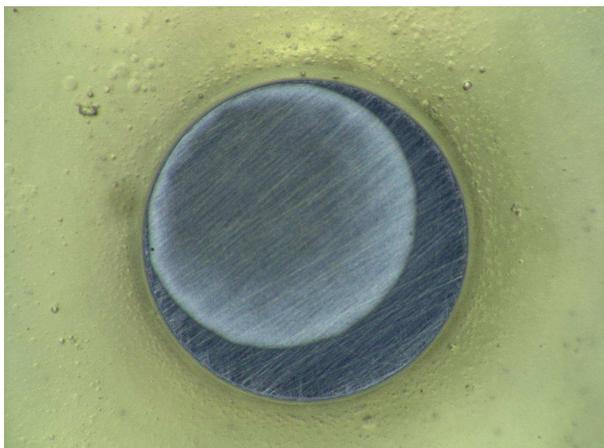


c) 52 h

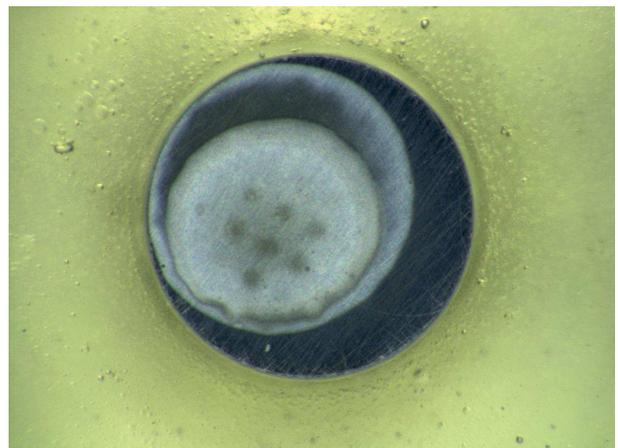
Fig. IV-33 Observation optique de la surface du Fe36Ni / 500 μm $\text{H}_2\text{SO}_4+\text{Na}_2\text{SO}_4$
a) 1 h 30, b) 4 h 30, c) 52 h



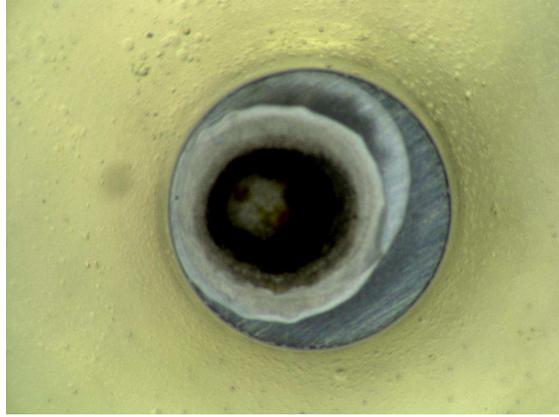
Fig. IV-34 Observation optique de la surface du Fe36Ni / 150 μm $\text{H}_2\text{SO}_4+\text{Na}_2\text{SO}_4$ $t_{im}= 38$ h



a) 2 h



b) 4 h 30



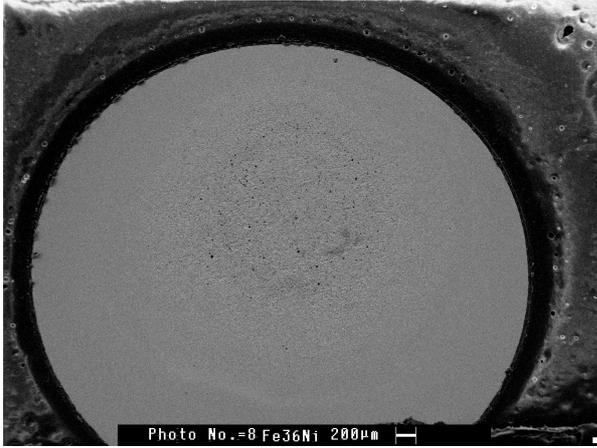
c) 69 h

Fig. IV-35 Observation optique de la surface (prise dans la solution) du Fe36Ni /100 μm $\text{H}_2\text{SO}_4+\text{Na}_2\text{SO}_4$.

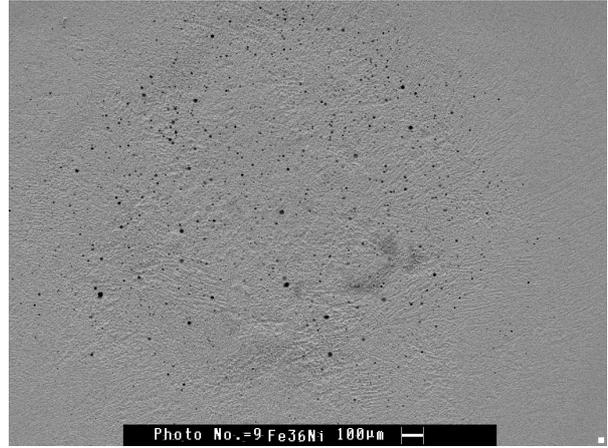
a) 2 h, b) 4 h 30, c) 69 h

Les observations au MEB de la surface du Fe36Ni présentées en Fig. IV-36 après une immersion de 69 h en couche mince de 100 μm de $\text{H}_2\text{SO}_4+\text{Na}_2\text{SO}_4$, permettent de montrer que le Fe36Ni présente une corrosion localisée après décollement des produits de corrosion. La vue générale de l'échantillon (Fig. IV-36.a), permet de mettre en évidence la dégradation de l'échantillon sous le dépôt au centre de l'électrode, que l'on peut comparer avec l'absence de corrosion au bord (Fig. IV-36.f), zone non concernée par le phénomène d'attaque localisée en passant par une zone intermédiaire (Fig. IV-36.e) où l'attaque est moindre. L'observation en mode secondaire permet de faire ressortir les reliefs et la rugosité de la surface (Fig. IV-37) contrairement au mode rétrodiffusé.

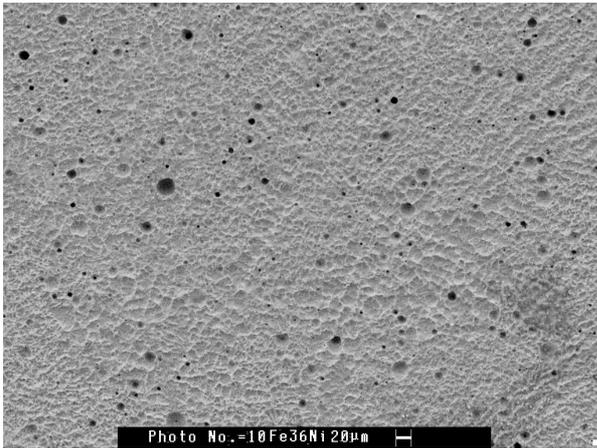
En couche mince de 500 μm de solution acide (Fig. IV-38), l'attaque de la surface du Fe36Ni par piqûration est moins importante que celle obtenue aux plus faibles épaisseurs (100 μm Fig. IV-34 et 150 μm Fig. IV-35).



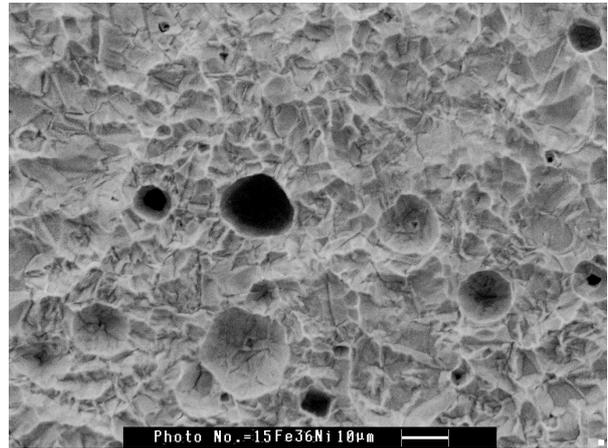
a) Vue globale (65x)



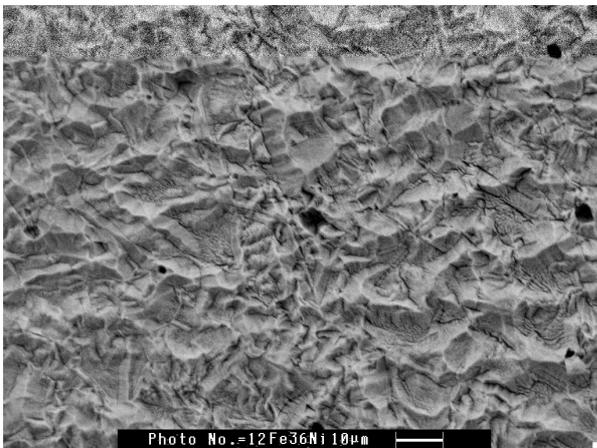
b) agrandissement de la corrosion par piqûres au centre (140x)



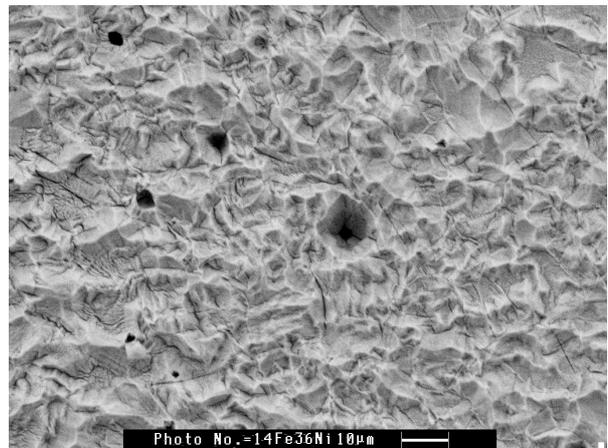
c) L'aspect de la surface est fortement piqûré au centre (500x)

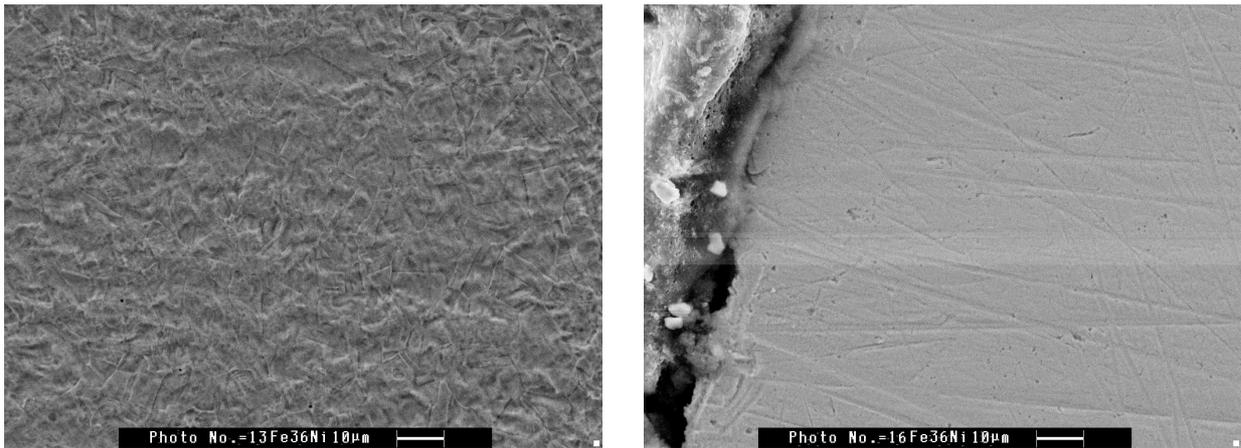


d) agrandissement plus fort du centre (3000x)



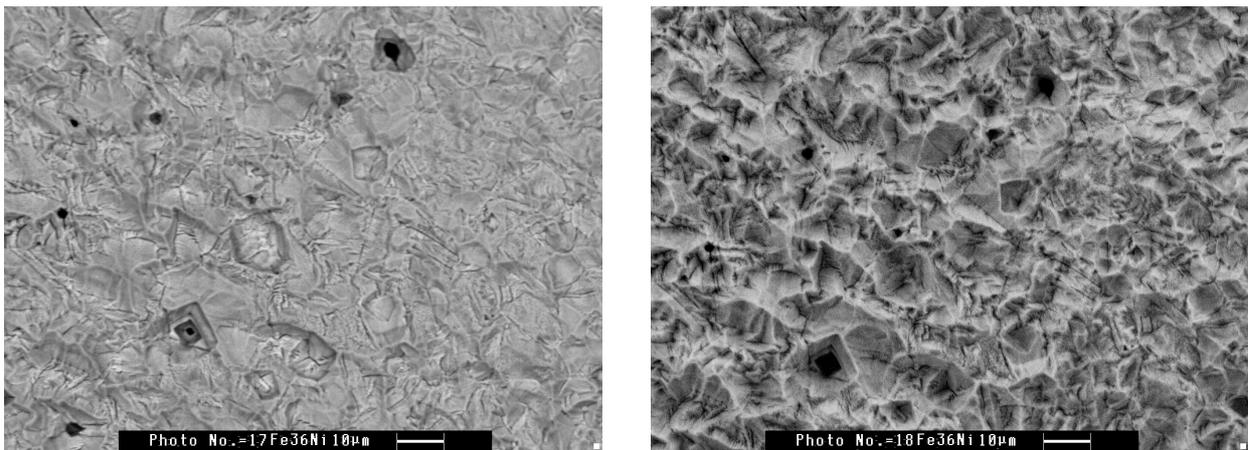
e) Zone intermédiaire moins attaquée (3000x)





f) Le bord (3000x) ne présente pas d'attaque

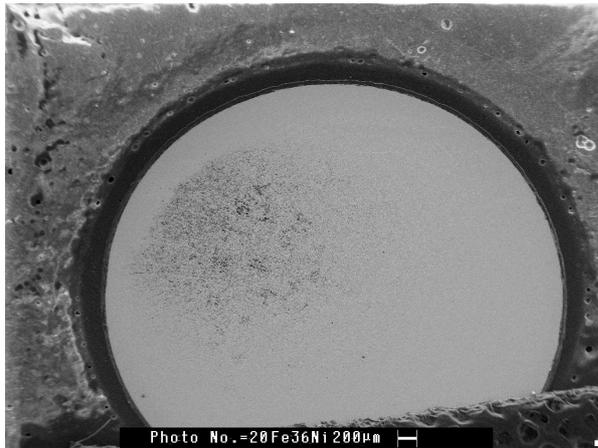
Fig. IV-36 Observation MEB en mode secondaire de la surface du Fe36Ni immergée 69 h à 100 μm de $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 5.10^{-2}\text{M}$ à $\text{pH}=1,5$



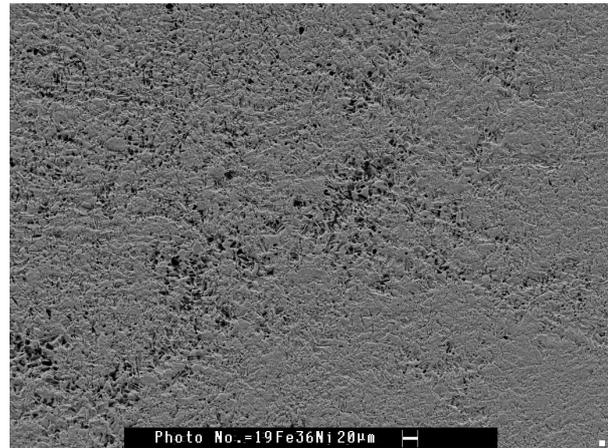
a) mode rétrodiffusé

b) mode secondaire

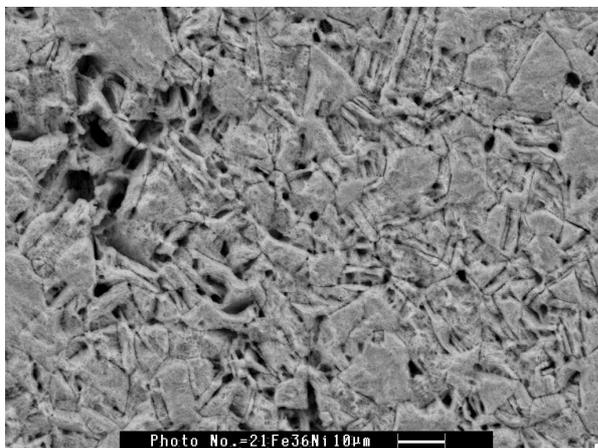
Fig. IV-37 Observation MEB du centre (3000x) de l'électrode Fe36Ni 69h d'immersion à 100 μm de $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 5.10^{-2}\text{M}$ à $\text{pH}=1,5$, a) en mode rétrodiffusé, b) en mode secondaire



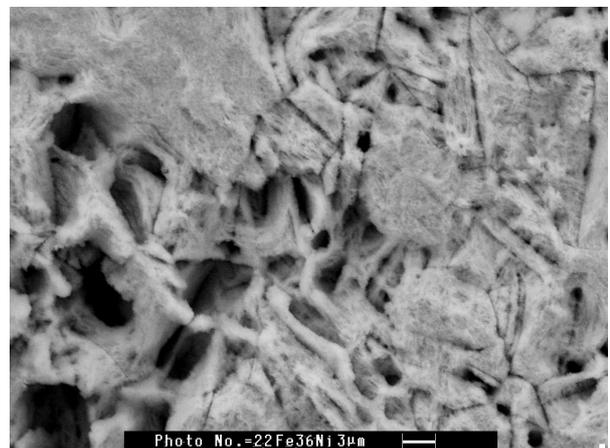
a) Vue globale (60x)



b) Agrandissement du centre (500x)



c) Agrandissement du centre (3000x)



d) Agrandissement du centre (7000x)

Fig. IV-38 Observation MEB du Fe36Ni après 52 h d'immersion dans 500 µm $H_2SO_4+Na_2SO_4$

Les analyses élémentaires réalisées par EDS (Fig. IV-39 et IV-40) au niveau de la zone corrodée (Fig. IV-39.a) et de la zone non corrodée (Fig. IV-39.b) indiquent la présence du fer, du nickel et des traces d'oxygène.

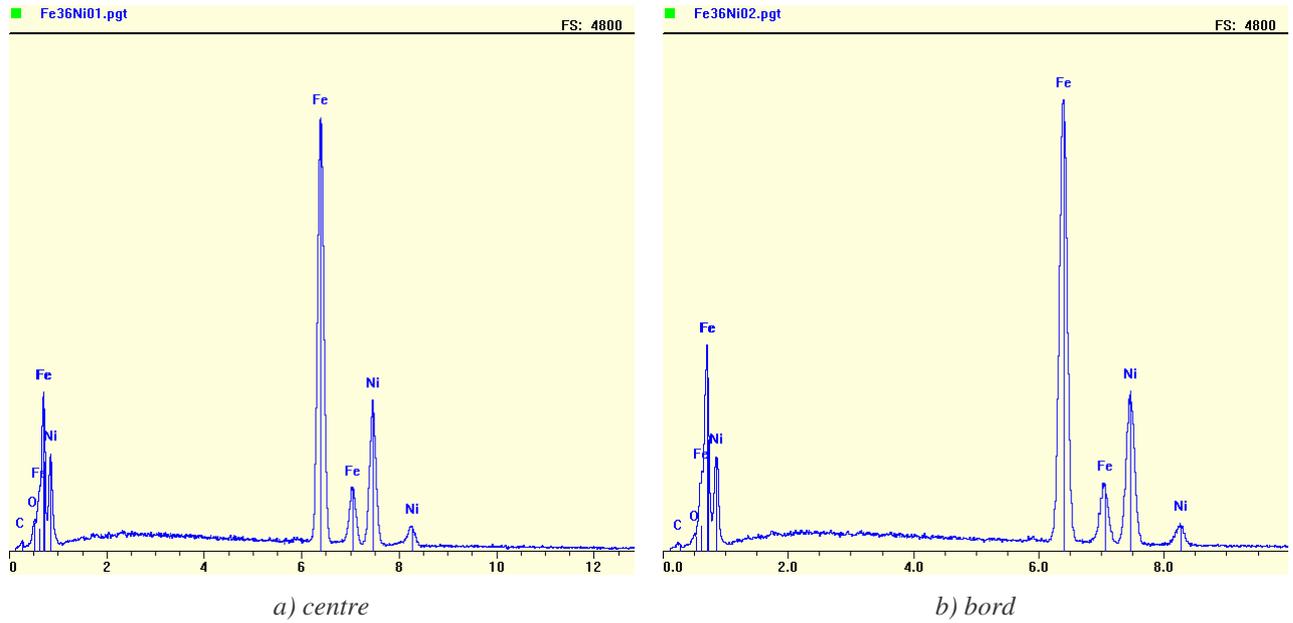


Fig. IV-39 Spectre EDS de l'échantillon de Fe36Ni immergé 69 h à 100 μm de $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 5 \cdot 10^{-2} \text{M}$ à $\text{pH}=1,5$

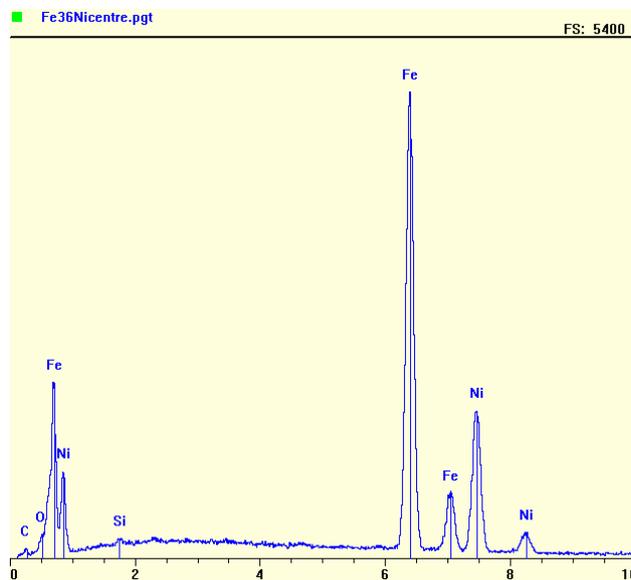
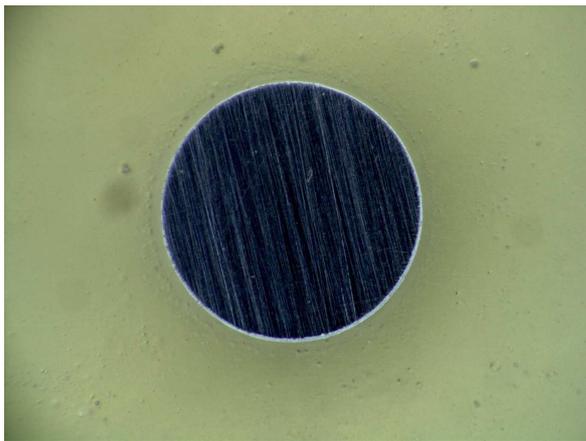


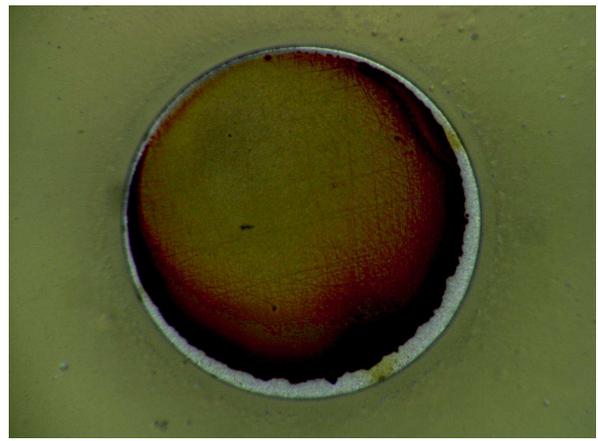
Fig. IV-40 Analyse EDS globale de l'échantillon de Fe36Ni immergé 52 h à 500 μm de $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 5 \cdot 10^{-2} \text{M}$ à $\text{pH}=1,5$

IV. 5. 3 Observations en milieu K_2SO_4

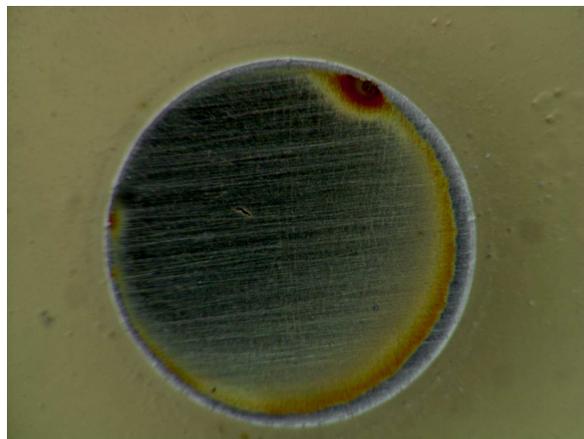
La corrosion du Fe36Ni en plein bain de K_2SO_4 est localisée en anneau au bord de l'électrode (Fig. IV-41).



a) 1 h



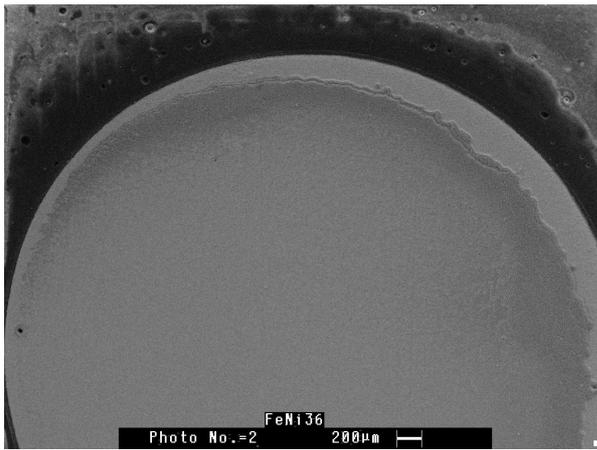
b) 22 h



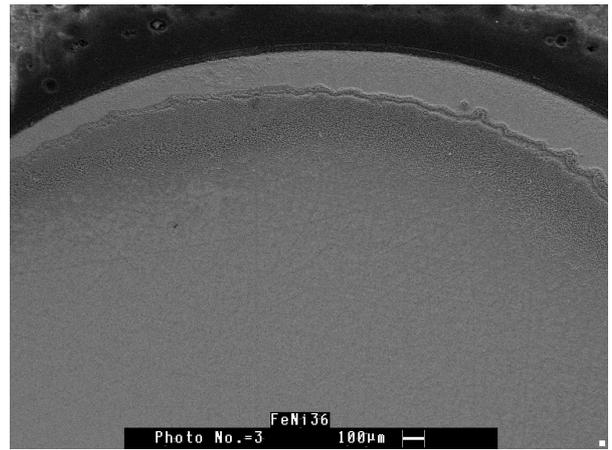
c) 31 h

Fig. IV-41 Observation optique de la surface du Fe36Ni immergée en plein bain de K_2SO_4 $10^{-2}M$ à $pH=6$,
a) 1 h, b) 22 h, c) 31 h

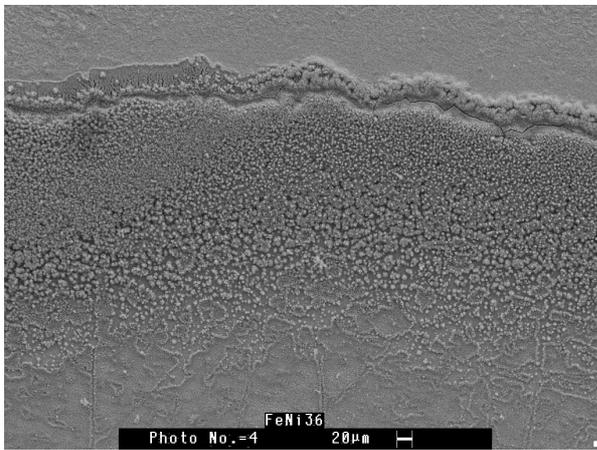
L'aspect de la surface au MEB est fortement craquelé au bord (Fig. IV-42.c). Au centre, les produits de corrosion sont uniformément répartis à la surface (Fig. IV-42.d).



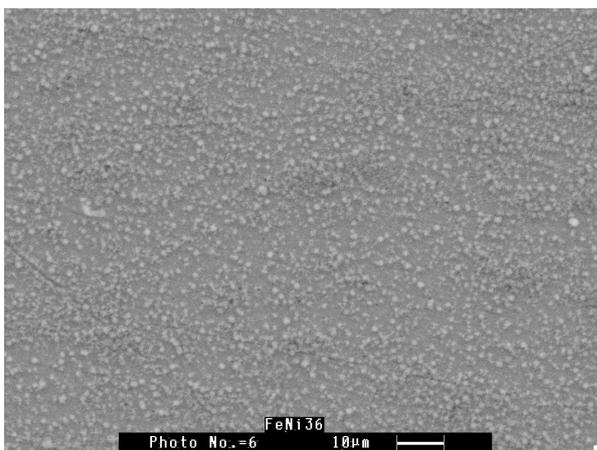
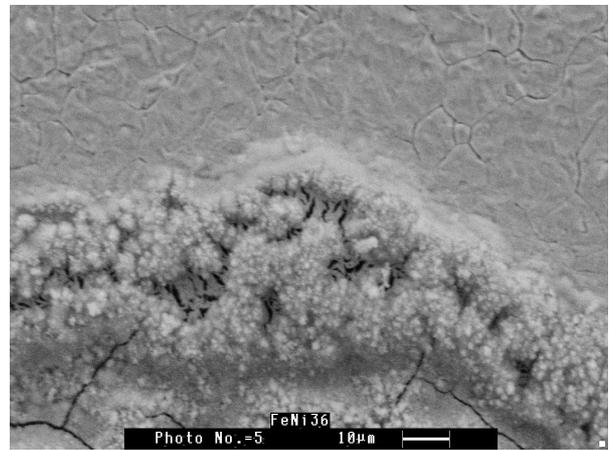
a) Vue globale



b) Corrosion au bord



c) Surface est fortement craquelé au bord



d) Répartition uniforme des produits de corrosion au centre

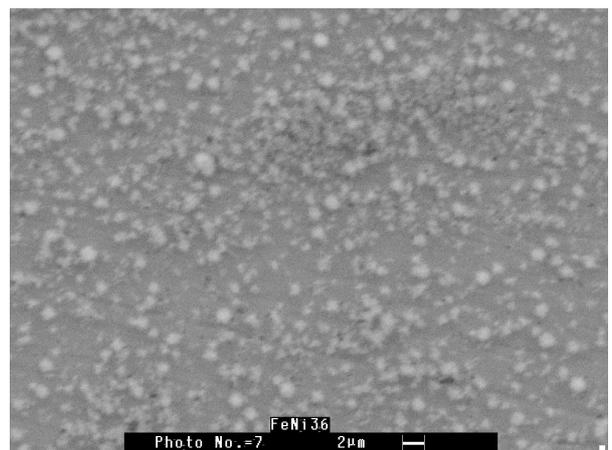


Fig. IV-43 Observation MEB de la surface du Fe36Ni immergée 21h en plein bain de K_2SO_4 $10^{-2}M$ à pH=6

Les résultats de la microanalyse X sur MEB (Fig. IV-44), ont permis de montrer que la couche de surface, contient les éléments Fe, Ni et O mais aussi S. Les résultats qualitatifs obtenus par la mesure des intensités des raies X montrent que le rapport O/Fe est plus important au bord (Fig. IV-44.b) qu'au centre (Fig. IV-44.c) de l'échantillon. L'élément S n'est pas détecté dans la couche de surface au centre, il l'est dans la zone de corrosion au bord.

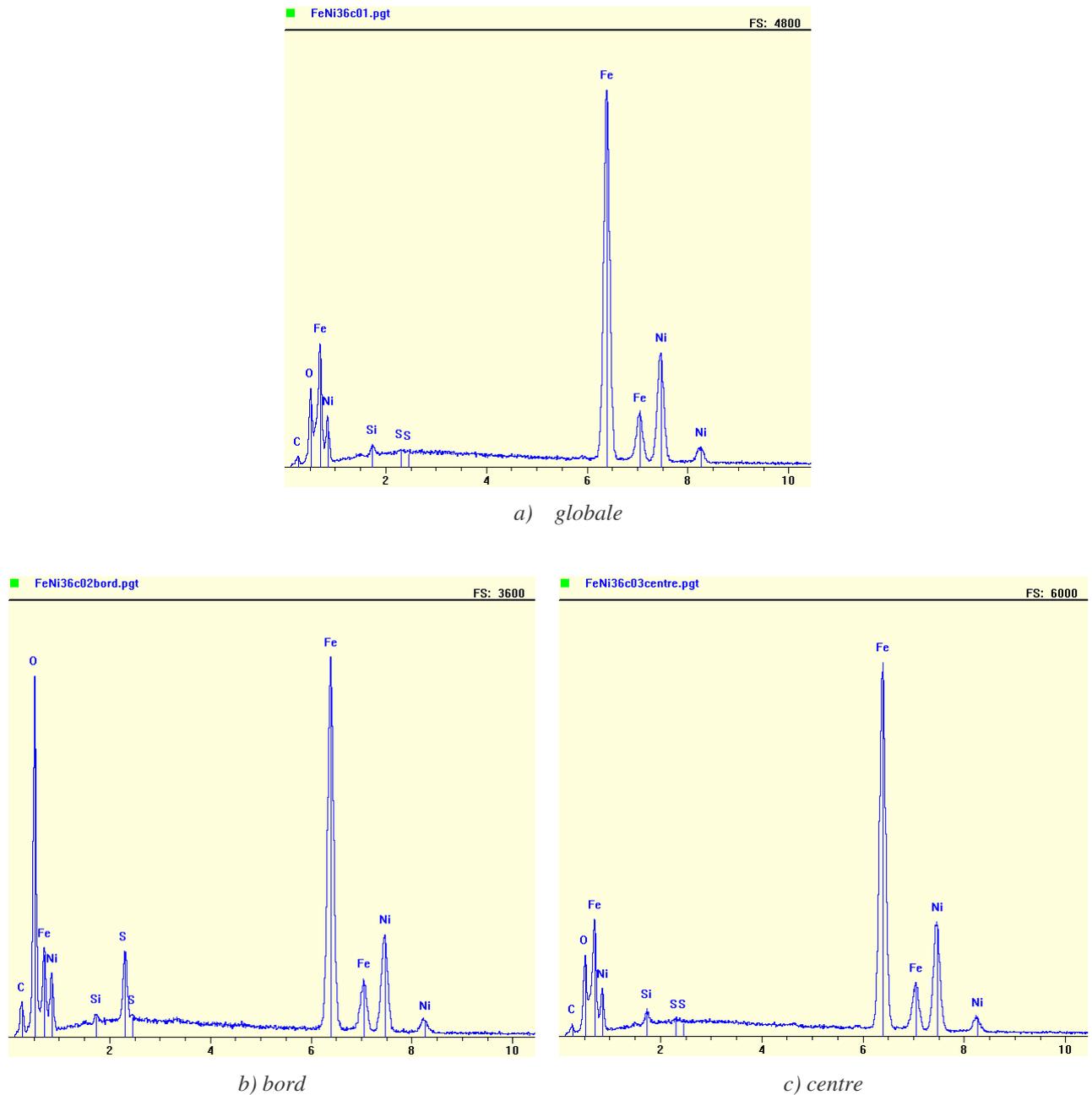


Fig. IV-44 Spectre EDS de l'échantillon de Fe₃₆Ni après 21h d'immersion dans K₂SO₄ 10⁻²M, a) globale, b) bord, c) centre

Les éléments Fe et Ni combinés aux anions de la solution, essentiellement OH^- et SO_4^{2-} donnent des produits de corrosion complexes tels que, les oxydes, les composés hydroxylés, les hydroxy-oxydes, les composés mixtes de type hydroxy-sulfate ou encore hydroxy-oxy-sulfate.

Les observations de l'échantillon montrent que, quel que soit le temps de vieillissement, deux couches de produits de corrosion se sont formées à la surface du fer : une couche externe, de couleur brun rouille, fine et peu adhérente généralement décrite comme un mélange d'hydroxyde de fer [Misa1] et une couche interne noire, fortement adhérente au substrat, identifiée comme une couche conductrice de magnétite [Misa1]. L'épaisseur de ces deux couches augmente en fonction du temps d'exposition.

You *et coll.* [You93] ont étudié la corrosion du fer pur en milieu NaCl 0,5 M aéré à l'aide de photographies réalisées *in situ* et ont observé la présence de ces mêmes couches de produits de corrosion ainsi qu'une évolution comparable au cours du temps. Bousselmi *et coll.* [Bous1-2] ont caractérisé par SIE l'évolution, au cours du temps, de couches de produits de corrosion apparaissant à la surface d'un acier au carbone exposé à de l'eau naturelle fortement minéralisée. Les deux couches précédemment décrites sont également observées auxquelles s'ajoute une troisième couche de couleur verte (mélange d'hydroxysulfate de fer II et III) due à la présence d'ions sulfate en concentration importante dans le milieu agressif. D'autres études ont aussi mis en évidence la présence de ce système de couches de produits de corrosion dont celle de Frateur *et coll.* [Frat2] sur la corrosion de la fonte dans l'eau potable.

En conclusion, l'étude effectuée dans les trois milieux de pH acide, neutre et basique a indiqué une augmentation de la résistance R_{tc} suite à l'augmentation du pH. L'évolution des diagrammes d'impédance à HF est indépendante du pH (droite à 45° qui s'aplatit avec le confinement).

IV. 6 Conclusion

L'impédance de diffusion d'une espèce électroactive a été étudiée théoriquement et expérimentalement dans une cellule à couche mince cylindrique.

Sur une microélectrode (10 μm de diamètre) confinée dans une cellule à couche mince cylindrique à l'aide d'un microscope électrochimique à balayage (SECM), il a été montré qu'en plus de la diffusion sphérique classiquement observée sur microélectrode, la diffusion radiale existait dans le domaine des basses fréquences et contribuait à l'impédance du transport de masse.

Cette étude a permis de mesurer expérimentalement l'impédance de diffusion restreinte sur une macroélectrode. La contribution radiale a pu être mise en évidence, en accord avec les travaux effectués sur une microélectrode. La modélisation numérique a confirmé l'apparition de cette contribution radiale, à de très basses fréquences. La contribution de la chute ohmique a également été mise en évidence expérimentalement sur une macroélectrode en couche mince cylindrique et par un modèle de ligne de transmission.

L'étude de la corrosion du FeNi en couche mince avec le nouveau montage indique que le faible volume d'électrolyte provoque un épuisement du dioxygène dissous, et une accumulation de produits de corrosion du fer qui doivent être corrélativement associés à une augmentation du pH de la solution.

L'effet du pH a montré que l'augmentation du pH augmente la résistance R_{tc} mais n'a pas d'effet sur l'évolution des diagrammes d'impédance à HF ; quelque soit le pH une droite à 45° s'aplatit avec le confinement.

CHAPITRE V

COUPLAGE GALVANIQUE DU SYSTÈME FER PUR/NICKEL PUR

Sommaire

V.1	Introduction et contexte	176
V.2	Systèmes de couplage galvanique.....	176
V.3	Suivi de l'évolution du potentiel libre et essais potentiodynamiques dans $K_2SO_4 10^{-2} M$	177
	V.3.1 Système Fe-Ni	177
	V.3.2 Système Fe-résine-Ni	180
V.4	Mesures d'impédance électrochimique sur le couple Fe-Ni	181
V.5	Mesures du potentiel local à l'interface Fe/Ni	183
V.6	Morphologie de l'interface Fe/Ni	188
	V.6.1 Observations optiques de l'électrode disque Fe-Ni	188
	V.6.2 Observations au MEB de l'électrode disque Fe-Ni	190
	V.6.3 Cartographie AFM de l'électrode disque Fe-Ni	193
	V.6.4 Observations optiques de l'électrode disque-anneau Fe-résine-Ni	194
	V.6.5 Observations MEB de l'électrode disque-anneau Fe-résine-Ni	194
V.7	Description théorique du courant et du potentiel à l'interface Fe/Ni	196
	V.7.1 Système Fe-Ni coplanaire	196
	V.7.1.1 Propriété de l'électrolyte	197
	V.7.1.2 Géométrie de la cellule.....	197
	V.7.1.3 Maillage de la cellule.....	198
	V.7.2 Distribution de potentiel et de courant à l'interface Fe/Ni	199
	V.7.3 Calcul avec introduction de la marche	203
V.8	Conclusion	206

V. 1 Introduction et contexte

Ce chapitre est consacré à l'étude d'un couplage galvanique, processus fréquemment rencontré en corrosion et qui constitue un point sensible dans l'initiation de la dégradation des matériaux. Cette étude est plus précisément centrée sur les couplages d'alliages comportant du fer et du nickel.

Un intérêt significatif du phénomène de corrosion des alliages de fer contenant du nickel, tel l'invar (Fe36%Ni), qui a son importance dans le domaine industriel et aérospatial est dû à son coefficient de dilatation thermique nul. Par conséquent la susceptibilité à la corrosion de l'invar a été étudiée par plusieurs chercheurs [Kadr1]. La corrosion de ces alliages est principalement due à la présence de couplages galvaniques entre la matrice, composée d'une solution solide de nickel dans du fer.

Pour comprendre le phénomène de corrosion de cet alliage, une autre alternative est d'étudier le phénomène de corrosion d'un alliage modèle qui est représentatif des différentes phases métallurgiques. En outre, la réalisation de mesures locales sur toute la surface d'un échantillon permet de mieux comprendre le phénomène interfacial. Cette étude a été réalisée par l'intermédiaire d'alliages et de couples modèles à base de fer et de nickel. Pour mener à bien ces deux études, il a été nécessaire de coupler les mesures de potentiel local avec des techniques d'analyse de surface (observations optiques, MEB, SIMS) et des simulations numériques.

V. 2 Systèmes de couplage galvanique

Dans un premier temps, nous avons considéré le couple modèle Fe pur/Ni pur dans lequel le fer représente la matrice et où le nickel fait office de particule intermétallique. La Figure II-2 donne une représentation de l'électrode disque et de l'électrode disque-anneau utilisées dans cette partie.

Les résultats obtenus pour le couple Fe pur/Ni pur sont présentés dans les paragraphes suivants, en commençant par une description des phénomènes de corrosion, suivie par une caractérisation à l'aide de la technique de mesure locale et comparées aux résultats obtenus par calcul numérique avec le logiciel comsol multiphysique, basé sur la résolution de l'équation de Laplace. Une interprétation est proposée par la suite.

V. 3 Suivi de l'évolution du potentiel libre et essais potentiodynamique dans $K_2SO_4 10^{-2} M$

V. 3. 1 Système Fe-Ni

Dans un premier temps, nous avons enregistré la variation temporelle du potentiel de corrosion libre du fer, du nickel ainsi que celles des systèmes Fe/Ni et Fe/résine/Ni lorsqu'ils sont immergés pendant 24 h dans une solution de $K_2SO_4 10^{-2} M$ (pH = 5.5). La surface de travail est ensuite observée par un appareil optique et un microscope électronique à balayage (MEB) afin de mettre en évidence la morphologie de la corrosion. Une attention particulière est réservée à l'interface Fe/Ni. La seconde étape consiste en l'étude de la caractéristique courant- tension stationnaire des électrodes métalliques afin de préciser le comportement électrochimique du couple galvanique étudié dans le cadre de ce travail

Deux méthodes stationnaires ont été utilisées pour étudier le comportement électrochimique du couple galvanique.

La figure V-1 présente l'évolution, en fonction du temps, du potentiel libre de chacun des deux couples modèles et des métaux purs séparés. On peut noter une diminution du potentiel durant les premières heures d'immersion ce qui caractérise un processus de dissolution spontané du fer. Après 8h d'immersion le potentiel commence à se stabiliser pour atteindre un palier à - 1.095 V/ESS. Les mesures montrent que le potentiel du fer est inférieur à celui du nickel. Les potentiels des deux couples ont des valeurs voisines de celle du fer.

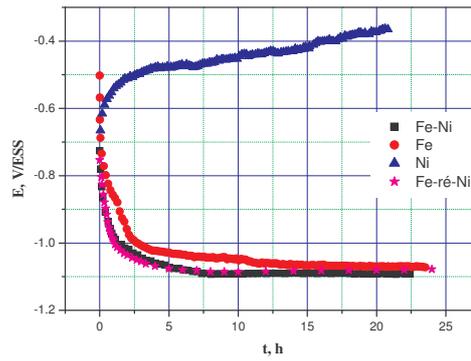


Fig. V-1 Evolution du potentiel libre en fonction du temps dans K_2SO_4 0.01 M pH=5.5, pour les métaux purs et chacun des deux couples modèles

La mesure du potentiel de corrosion libre ne renseigne cependant pas sur la cinétique du processus électrochimique. Pour ce faire, des tracés de courbes de polarisation sont réalisés (Fig. V-2). Ces mesures permettent, d'une part, de déterminer la résistance de polarisation (R_p), et donc la vitesse de corrosion, d'autre part, de préciser le mécanisme de corrosion. Les courbes de polarisation présentées en Fig. V-2 ont été tracées dans K_2SO_4 0.01 M après 26 h d'immersion avec une vitesse de balayage de 1 mV/s. On peut remarquer que le fer constitue l'anode du couple.

- Nickel pur : la densité de courant normale :

$$i_n^{Ni} (A.cm^{-2}) = -i_{corr1} (e^{\alpha_{a1}(E_{corr1}-V)} - e^{\alpha_{c1}(E_{corr1}-V)}) \quad (V-5)$$

$$\text{Avec } \alpha_{a1} = \frac{2.303}{b_{a1}} \text{ et } \alpha_{c1} = \frac{2.303}{b_{c1}}$$

- Fer pur : la densité de courant normale :

$$i_n^{Fe} (A.cm^{-2}) = -i_{corr2} (e^{\alpha_{a2}(E_{corr2}-V)} - e^{\alpha_{c2}(E_{corr2}-V)}) \quad (V-6)$$

$$\text{Avec } \alpha_{a2} = \frac{2.303}{b_{a2}} \text{ et } \alpha_{c2} = \frac{2.303}{b_{c2}}$$

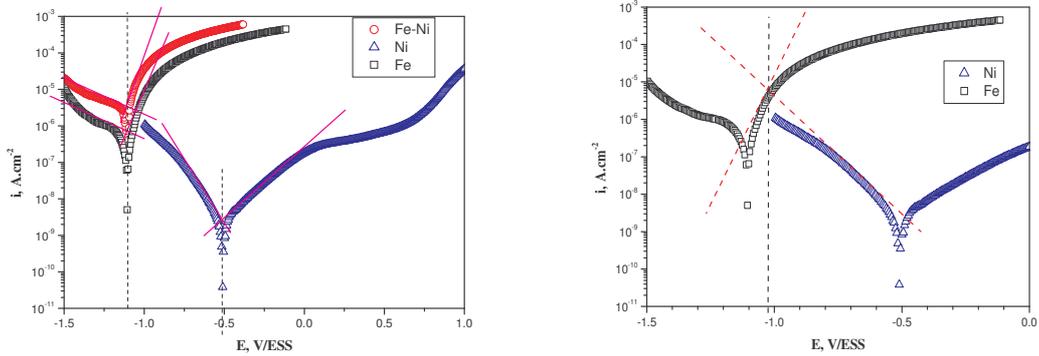


Fig. V-2 Courbes de polarisation du fer, du nickel et du couple Fe-Ni après 26 h d'immersion dans K_2SO_4 0.01 M

La corrosion galvanique entre le fer et le nickel est évaluée à partir des courbes de polarisation par la superposition des courbes. La densité de courant galvanique, i_g , et le potentiel mixte, E_M , du couple sont estimés à partir du point d'intersection des courbes, en accord avec la théorie du potentiel mixte (TPM) [Wagn1].

Le potentiel du couple, déterminé sur l'électrode Fe-Ni contact direct, est $E_{corr} = -1.095$ V/ESS, et celui déterminé avec l'intersection des courbes anodique du fer et cathodique du nickel (selon la méthode TPM), est $E_M = -1.02$ V/ESS. Le potentiel de couple (E_M) est proche du potentiel de corrosion (E_{corr}) du fer pur. Les densités de courant du couple Fe-Ni sont les plus élevées. Le fer se corrode plus quand il est en couplage galvanique avec le nickel.

Le Tableau V-1 regroupe les valeurs de potentiel de corrosion (E_{corr}) des métaux non-couplés et du couple Fe-Ni (en contact direct), ainsi que le potentiel mixte (E_M) établi entre la paire et la différence entre le potentiel de corrosion de la partie anodique et la partie cathodique du couple ($E_C - E_A$). Ce tableau présente aussi les valeurs de la densité de courant de corrosion (i_{corr}) des métaux non-couplés, la densité de courant galvanique (i_g) après couplage et le rapport $i_g/i_{corr,A}$.

Tableau V-1 Constantes cinétiques de Tafel déterminées à partir de la Fig. V-2

	Ni	Fe	Fe-Ni
$-b_c$ (V.dec ⁻¹)	0.15	0.69	0.62
b_a (V.dec ⁻¹)	0.237	0.115	0.115
E_{corr} (V/ESS)	-0.506	-1.106	-1.095
E_M (V/ESS)	-1.020		
$E_C - E_A$ (V/ESS)	0.600		
i_{corr} (A.m ⁻²)	2.10^{-5}	6.10^{-3}	4.10^{-2}
i_g (A.m ⁻²)	5.10^{-2}		
$i_g/i_{corr,A}$ (A.m ⁻²)	8		

V. 3. 2 Système Fe-résine-Ni

Une électrode de type disque-anneau a été réalisée en séparant le fer du nickel par un isolant de 1 mm d'épaisseur (Fe-résine-Ni) tout en conservant le contact électrique externe entre les deux matériaux. La mesure du potentiel et du courant de couplage galvanique du système Fe-résine-Ni est effectuée avec un montage en ZRA. Les résultats présentés en figure V-3, après 24 h d'immersion, montrent que le potentiel de couplage, $E_g = -1.106$ V/ESS, est voisin de celui du fer pur. Sur le tracé du courant de couplage galvanique, on peut voir que le courant au contact de la solution commence par un maximum autour de $8.5 \mu\text{A}$ puis chute rapidement durant les premières heures, suite à la passivation de l'anode par formation de film d'oxyde avant de se stabiliser vers une valeur moyenne $I_g = 6 \mu\text{A}$. La mesure continue du courant met en évidence des discontinuités. Ce qui caractérise un phénomène d'initiation de piqûres ; autrement dit un processus de corrosion localisée [Blas1-2, Garc1]. Après trois jours d'immersion le courant atteint un état stationnaire de $3 \mu\text{A}$.

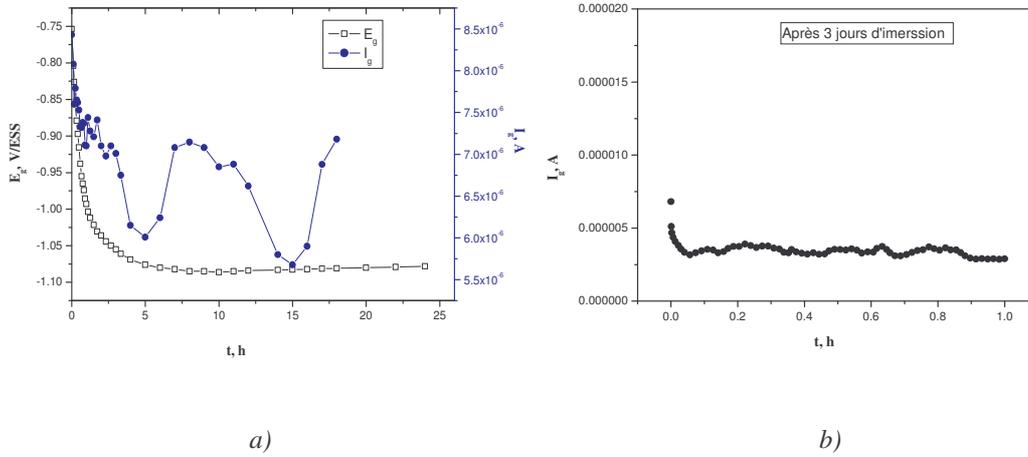


Fig. V-3 Evolution du potentiel et du courant de couplage en fonction du temps du couple Fe-résine-Ni dans K_2SO_4 0.01 M pH=5.5

Force est de constater, que les résultats obtenus sur ce type d'électrode, pour l'étude du couplage galvanique, ne sont pas forcément bien représentatifs de la réalité du processus de corrosion. Song et coll. [Song5] ont étudié l'effet de l'épaisseur de l'espace isolant entre la cathode et l'anode sur la corrosion galvanique. Ils ont montré que le courant galvanique diminue avec l'augmentation de l'épaisseur de l'espace isolant. Cette diminution est plus rapide aux épaisseurs inférieures à 1 cm et devient constante au-delà de 9 cm mais n'atteint pas zéro, parce que l'insertion d'un espace isolant augmente uniquement la résistance de la solution, qui retarde le courant galvanique [Song5] et ne bloque pas le chemin électrique dans la solution.

V. 4 Mesures d'impédance électrochimique sur le couple Fe-Ni

Les mesures de SIE ont été effectuées après 1 h, 6 h et 24 h d'immersion en milieu sulfate. La figure V-4 présente les résultats obtenus après différents temps d'immersion. Les diagrammes de Nyquist obtenus montrent l'aspect capacitif classiquement observé sur le matériau en milieu sulfate.

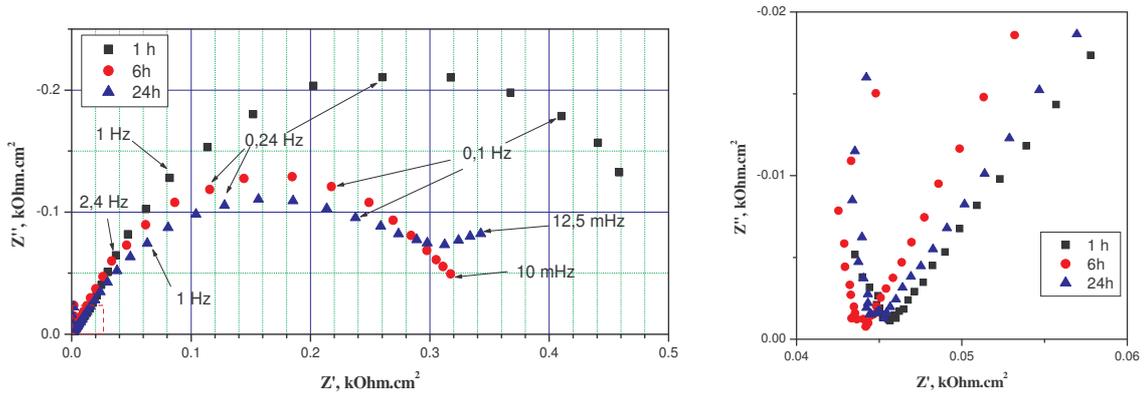


Fig. V-4 Diagrammes d'impédance du couple Fe pur/Ni pur en fonction du temps d'immersion dans K_2SO_4 0.01 M; a) spectres complets, b) zoom haute fréquence

L'impédance basse fréquence diminue de manière non négligeable quand le temps d'immersion est plus long. Le diagramme de Nyquist est composé de deux parties distinctes : une zone haute fréquence (HF) liée au processus de corrosion du métal qui forme une couche de produits de corrosion avec le temps et une zone basse fréquence (BF) qui présente une seconde constante de temps probablement due au phénomène de diffusion de l'oxygène à travers la couche poreuse.

Afin d'estimer les caractéristiques de la boucle haute fréquence des diagrammes d'impédance obtenus sur l'échantillon, nous avons ajusté les points HF à l'aide d'un circuit électrique équivalent simple. Il est composé d'une résistance d'électrolyte, R_e , mesurée sur l'échantillon non vieilli, branchée en série avec un système comprenant une résistance, R_{HF} , en parallèle avec une capacité, C_{HF} . Il apparaît que cette boucle HF présente un caractère non-idéal, il est donc nécessaire, comme indiqué dans le chapitre III, d'utiliser un CPE à la place de la capacité. A partir des paramètres de cet élément, il est possible de remonter à une valeur de capacité [Brug1] à l'aide de l'équation rappelée ici :

$$C_f = Q^{1/\alpha} (R_e^{-1} + R_f^{-1})^{\frac{\alpha-1}{\alpha}} \quad (V-7)$$

Dans le cas où

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha} \quad (V-8)$$

Les valeurs obtenues par ces ajustements sont données dans le Tableau V-2. Nous remarquons une diminution de R_{HF} au cours du temps d'immersion accompagnée d'une augmentation de C_{HF} . Cette évolution traduit la dégradation de la surface entre 0 et 1 jour. Toutefois, il faut remarquer que le paramètre α est lui aussi dépendant de ce temps d'exposition. En corrélant la variation de C_{HF} avec celle du paramètre α , nous pouvons constater une modification des propriétés diélectriques de cette couche. Pour un temps d'immersion suffisamment long (24 h en Fig. V-4), le domaine basse fréquence est constitué d'une droite qui peut être associée à la diffusion de l'oxygène à travers la couche de produits de corrosion.

Tableau V-2 Paramètres extraits de la partie HF des diagrammes présentés sur la figure V-4

<i>Temps d'exposition (h)</i>	<i>R_e (Ωcm^2)</i>	<i>R_{HF} (Ωcm^2)</i>	<i>α</i>	<i>C_{HF} (μF)</i>
1	230	500	0.63	1.31
6	220	340	0.68	3.73
24	225	320	0.61	2.05

V. 5 Mesures du potentiel local à l'interface Fe/Ni

Cette partie est réalisée grâce à Vincent Vivier du LISE. En électrochimie en couche mince ou en électrochimie locale, certaines précautions sont à prendre lors du positionnement de l'échantillon. La surface étudiée doit être rigoureusement plane pour éviter d'accrocher la bi-électrode lors de son déplacement. De plus, le plan de l'électrode de travail doit être parallèle au plan de déplacement de la bi-électrode, de fabrication LISE [Port1] composées d'une électrode d'argent et d'une électrode de platine (Fig.V-5). La cellule électrochimique utilisée pour le couplage Fe-Ni adaptée est représentée sur la figure V-6. Une cuve en plexiglas est placée au niveau de la zone à étudier pour constituer la cellule électrochimique. Un joint torique en silicone assure une étanchéité entre la cellule et l'électrode disque. Le système de porte-échantillons présenté ci-dessous, doit être réglé en ajustant les vis de manière à ce que le plan formé par la surface de l'échantillon et le plan de déplacement de la sonde soient parallèles. Le dispositif utilisé est présenté en figure II-14 du chap. II.

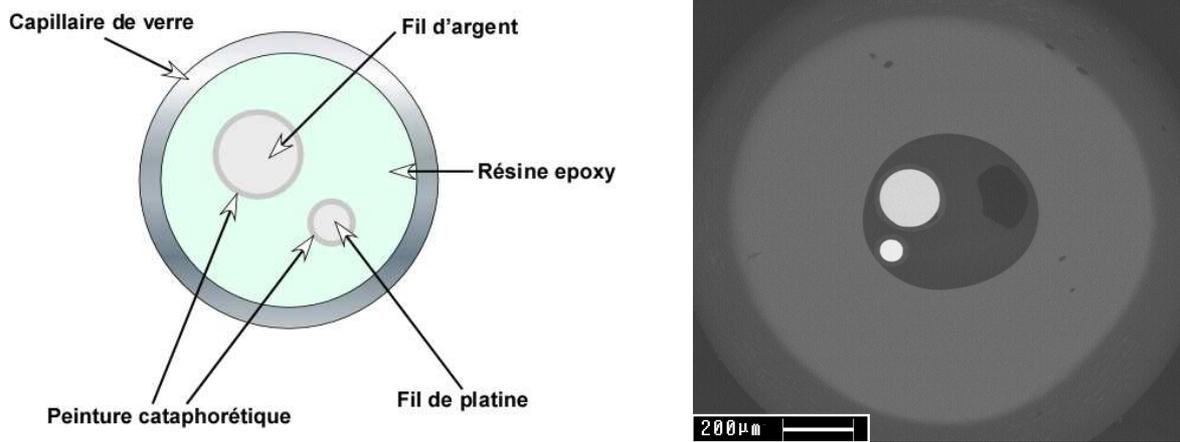


Fig. V-5 Représentation schématique et photo MEB d'une bi-électrode Ag/Pt

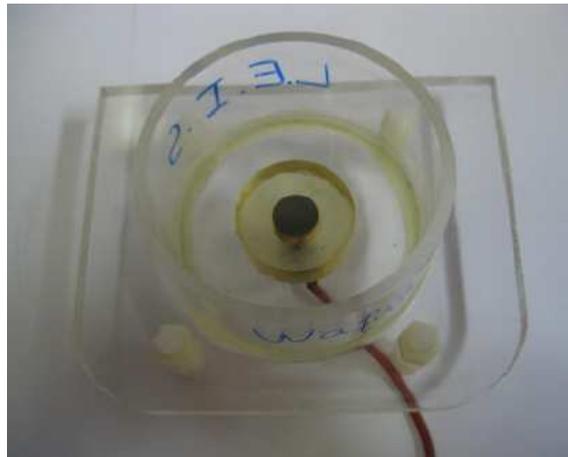


Fig. V-6 Photographie du porte-échantillon utilisé

L'activation des microélectrodes sert de test de fonctionnement puisqu'il ne s'agit ici que de nettoyer la surface par des étapes de dissolution / dépôt réalisées par voltammétrie en milieu KCl 2 M. Sur le platine (Fig. V-7.a) le voltamogramme présente un pic d'oxydation des Cl⁻. Pour l'argent, le nettoyage s'effectue par dépôt d'AgCl puis par sa redissolution (Fig. V-7.b) au cours de plusieurs cycles afin d'avoir un meilleur dépôt. Le test de fonctionnement de ces électrodes consiste à vérifier les gammes de potentiel des dissolutions et des dépôts.

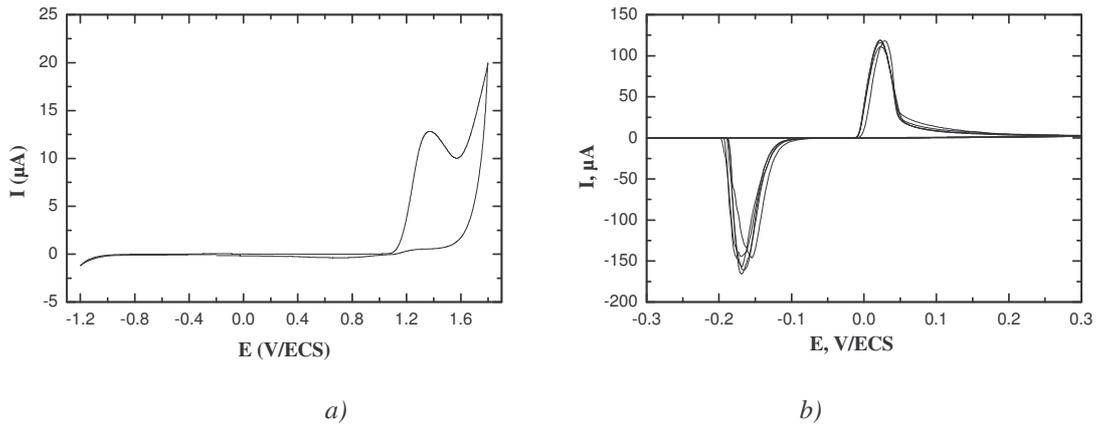


Fig.V-7 a) Voltammétrie sur la sonde de platine dans KCl 2 M, $v= 200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$,
 b) Voltammétrie (5 cycles) sur la sonde d'argent dans KCl 2 M, $v= 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

Une électrolyse est ensuite effectuée à 200 mV sur le dépôt d'AgCl (Fig. V-8.a), qui donne un courant stationnaire de 0,55 μA et une charge de 0,33 mC, puis un suivi de stabilité du potentiel en fonction du temps (Fig. V-8.b) nous donne un potentiel stationnaire, $E_{\text{AgCl/ECS}} = 25 \text{ mV}$.

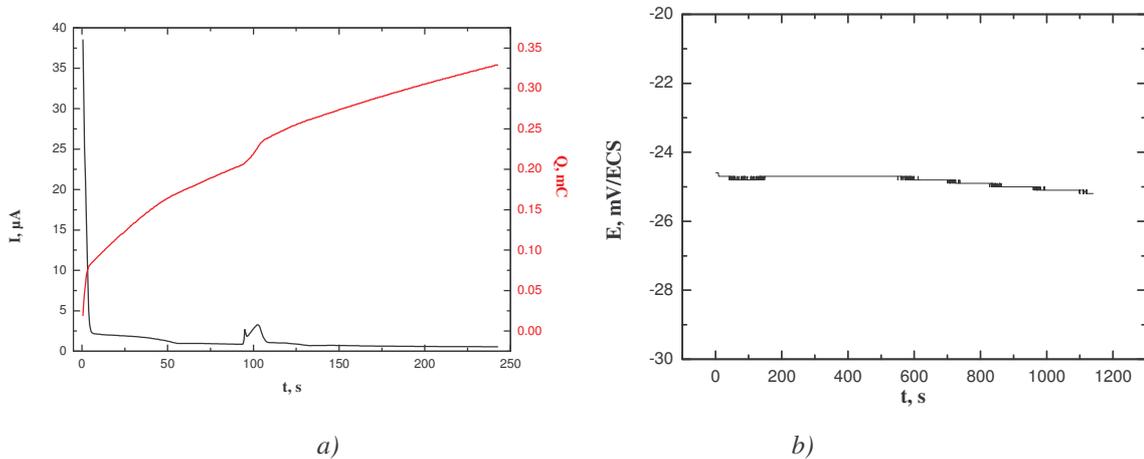


Fig.V-8 a) Dépôt d'AgCl sur la sonde d'argent dans KCl 2M,
 b) Evolution du potentiel libre de la microsonde Ag/AgCl dans KCl 2M

Après ces tests préliminaires sur les microélectrodes nous passons à l'échantillon Fe-Ni pour la mesure locale du potentiel.

Un des premiers domaines d'application du SECM est l'imagerie. Ce mode est mis en application à hauteur constante ($-5,65\text{ mm}$), la sonde est ensuite déplacée selon l'axe x (sur une longueur de 12 mm) à une vitesse v_x ($20\text{ }\mu\text{m}$ dans notre cas) pour différentes valeurs de y espacées régulièrement de D_y (Fig. V-9).

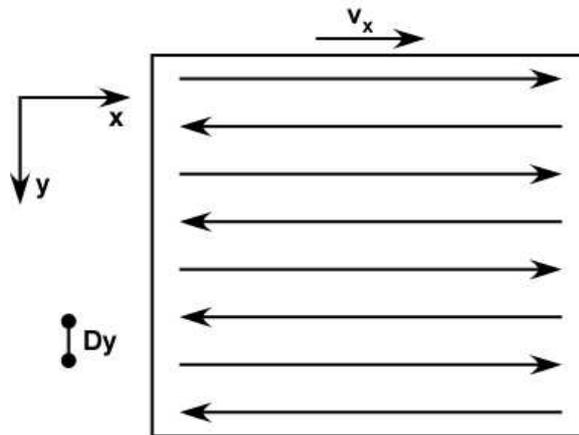


Fig.V-9 Représentation schématique des balayages de la sonde au dessus d'un substrat

La figure V-10 montre la distribution de potentiel mesurée à la surface du couple Fe-Ni en milieu sulfate ($\text{K}_2\text{SO}_4\ 10^{-2}\text{ M}$), en mode cartographique, utilisant la biélectrode composée d'une électrode d'argent et d'une électrode de platine. L'électrode d'argent sert de microélectrode de référence Ag/AgCl, à circuit ouvert par un balayage le long du rayon de l'électrode.

La variation du potentiel de corrosion montre un pic de potentiel plus négatif à l'interface, à partir de là et à quelques mm, le potentiel devient constant. Les seules réactions envisageables sont la dissolution du fer et la réduction du dioxygène sur le nickel.

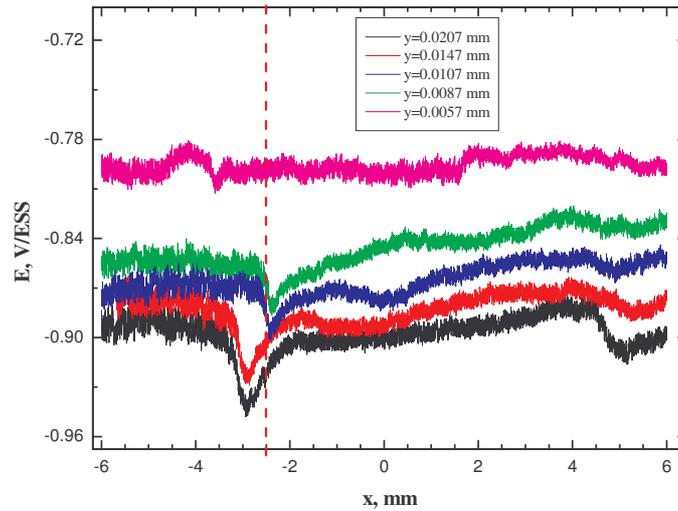


Fig. V-10 Mesures de potentiel réalisées à la surface du couple Fe-Ni dans K_2SO_4 0,01 M à l'aide d'une micro-électrode de référence Ag/AgCl. Le centre du couple se situe à la position d'abscisse 2,5 mm

Pour la détection du fer, des voltammogrammes à 2 cycles sur la sonde en platine, ont été effectués au-dessus du nickel ($x = 0$ mm) et au-dessus du fer ($x = 4$ mm), en utilisant l'ESS comme référence et une grille de platine comme contre électrode (Fig. V-11). Le potentiel de la sonde est fixé à 0 V/ESS.

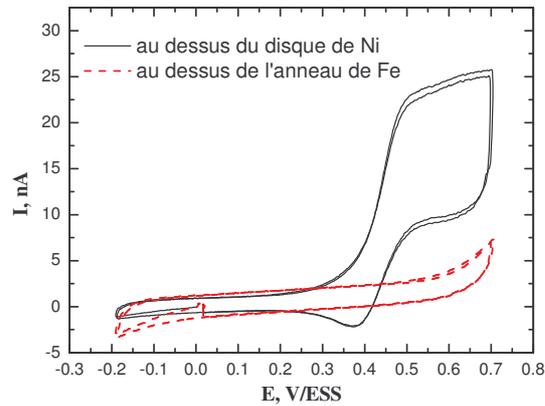


Fig.V-11 Voltammétrie au-dessus de l'électrode Fe-Ni dans K_2SO_4 0.01 M après 6 h d'immersion au potentiel de corrosion

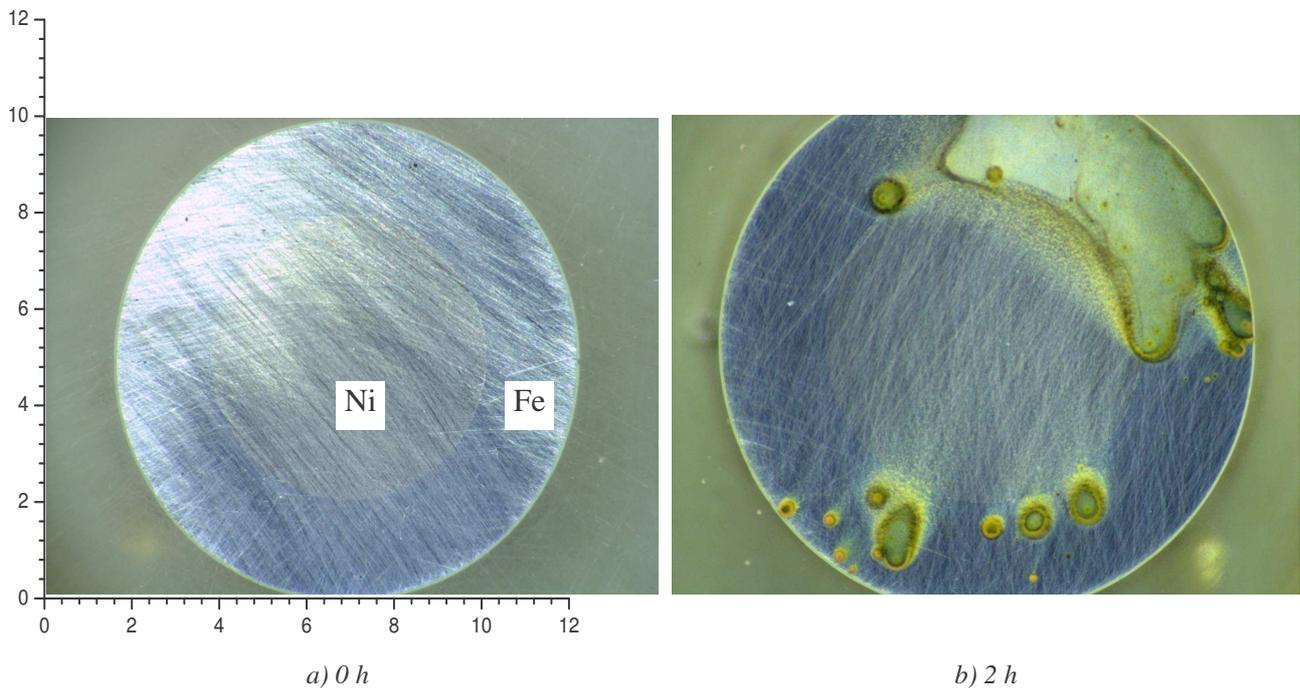
Afin de comprendre le comportement à l'interface Fe/Ni, des observations optiques de la surface durant l'immersion et des analyses MEB et FAM ont été effectuées après 3 jours d'immersion dans le milieu d'étude (K_2SO_4 0.01 M de pH = 5.5).

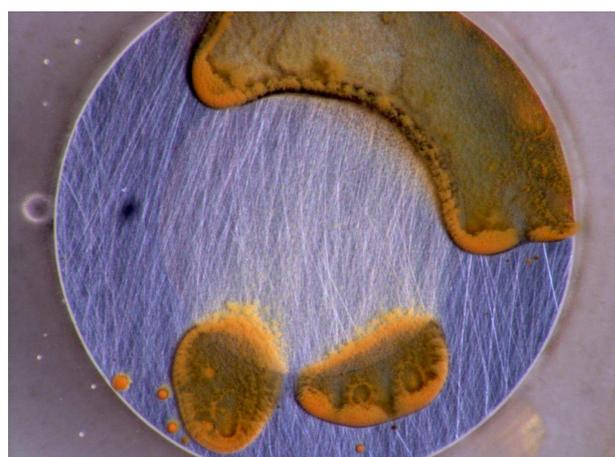
V. 6 Morphologie de l'interface Fe/Ni

V. 6.1 Observations optiques de l'électrode disque Fe-Ni

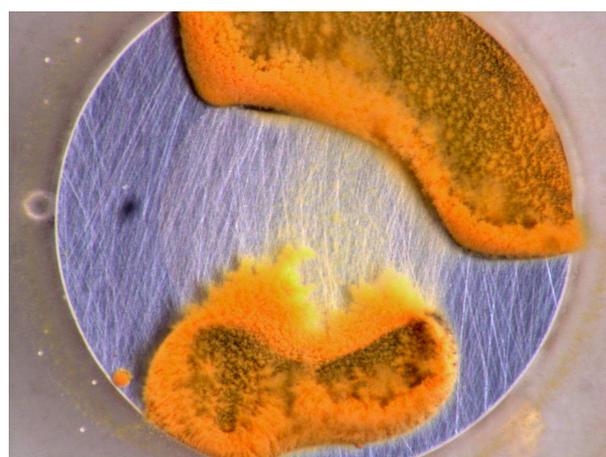
Les premiers résultats présentés ici sont issus des observations optiques durant l'immersion en plein bain de K_2SO_4 0.01 M de pH = 5.5. Les échantillons sont ensuite examinés au MEB et à la AFM après un simple rinçage à l'eau distillée et séchage à l'air comprimé.

La figure V-12 présente des photographies couleur de l'état de surface du couple modèle Fe pur/Ni pur prises à différents temps durant l'immersion qui permettent de voir le type de rouille. La partie grise correspond à la zone Fe pur alors que la partie claire correspond à la zone Ni pur (fer en anneau, nickel au centre). L'interface entre les deux métaux est parfaitement jointive (Fig. V-12.a).

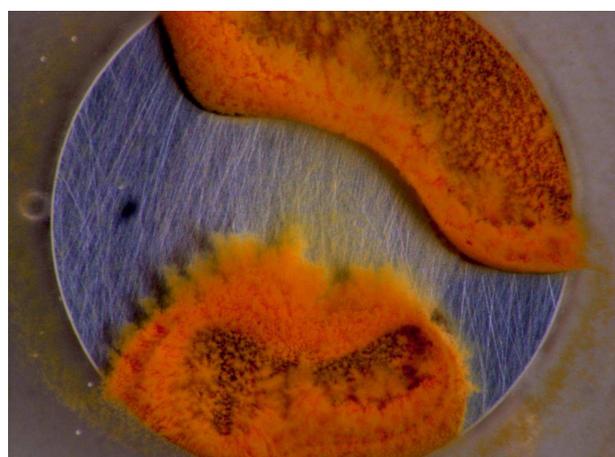




c) 6 h



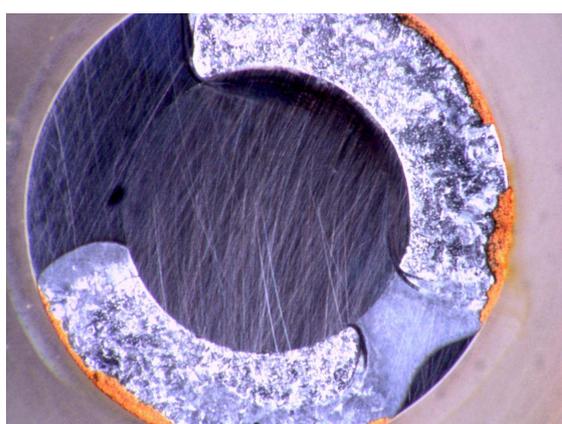
d) 1 jour



e) 2 jours



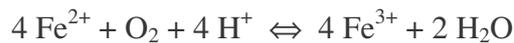
f) 3 jours



g) après rinçage à l'eau distillée et élimination de la rouille.

Fig. V-12 Observations optiques de l'interface du couple Fe pur/Ni durant l'immersion dans K_2SO_4 0.01 M

L'aspect de la surface du couple après 24 h d'immersion en milieu sulfate 10^{-2} M est présenté sur la photographie (d) de la figure V-12 et est comparé à celui de la photographie (a) de l'interface Fe pur/Ni pur au début de l'immersion. Elle présente deux changements majeurs par rapport à la micrographie réalisée avant l'immersion. On remarque que les modifications sont localisées sur le fer. Ainsi des piqûres parsemées se forment suite à l'oxydation du fer (Fig. V-12.b). L'autre point important est la présence d'un dépôt de couleur marron-orangé-rouge qui reste localisé entourant les piqûres sur le fer pur et son recouvrement n'est pas uniforme (Fig. V-12.f). Ces produits rouges évoluent à vitesse faible ; ainsi après 3 jours ils sont limités à la même place. En effet certaines zones apparaissent quasi nues [Frat1]. Cette couche orangée qui a la consistance d'un gel peut être facilement ôtée sous un jet d'eau. Elle est constituée d'hématite (α -Fe₂O₃) et de goëthite (α -FeOOH) [Frat1]. Ce dernier constituant principal de la rouille, résulte de l'oxydation du fer ferreux par le dioxygène dissous.



L'élimination de la rouille orangée laisse apparaître une couche conductrice de rouille noire, composée de magnétite Fe₃O₄⁻.

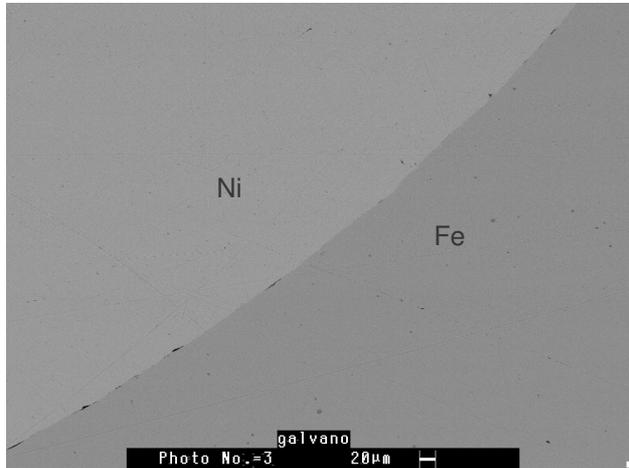
La lente oxydation de Fe(II) par le dioxygène dissous permet à la rouille orange de s'étendre au-delà de l'anneau de fer. Sur le nickel la couleur et l'aspect de cette couche permettent de l'attribuer à la couche de fer suite à la diffusion radiale ; le nickel est non attaqué.

V. 6. 2 Observations au MEB de l'électrode disque Fe-Ni

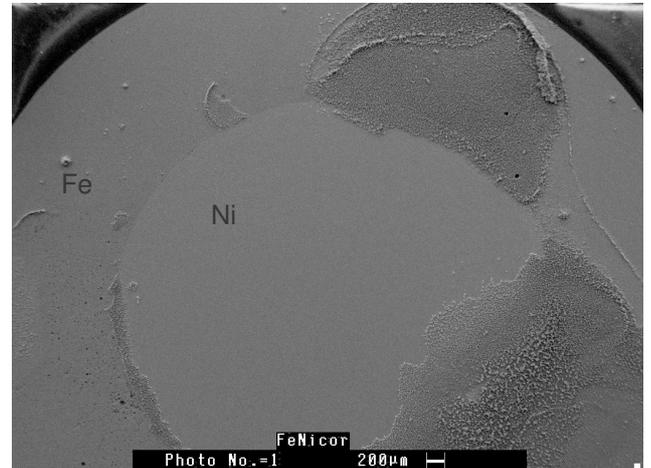
Des micrographies MEB ont été réalisées à l'interface Fe pur/Ni pur après rinçage et séchage à l'air comprimé, après immersion, grâce à Françoise PILLIER. Pour avoir une meilleure vision, les produits de corrosion non adhérents ont été enlevés.

Les photographies MEB présentées sur la figure V-13, ont été obtenues d'abord à plat puis en inclinant l'échantillon de 22° et 80° par rapport au faisceau d'électrons. Ceci permet de faire ressortir la topographie de l'interface du couple Fe pur/Ni pur. Sur ces images, la zone sombre correspond au fer pur, la zone claire au nickel pur. La surface de l'électrode est tout d'abord observée dans son intégralité. La photographie VI-13.b montre une vue globale de l'électrode.

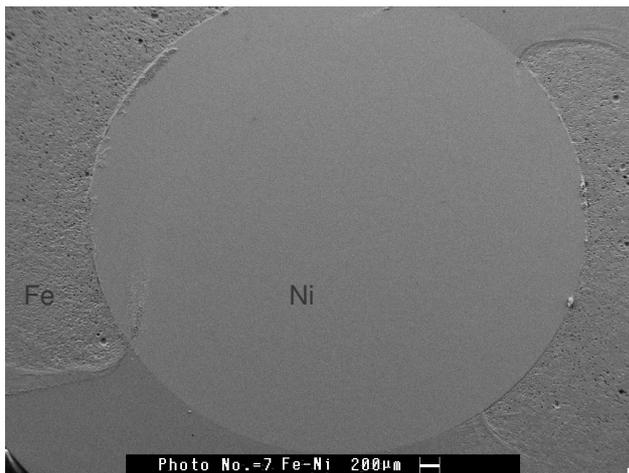
Sur la photographie (d), les piqûres observées en microscopie optique (Fig. V-10) sont nettement visibles et sont caractéristiques de la corrosion du fer en milieu sulfate [Duth1]. La marche observée au voisinage immédiat de l'interface Fe/Ni (Fig. V-13.h) est liée à la dissolution du fer et probablement une dissolution caverneuse du nickel (Fig. V-13.g).



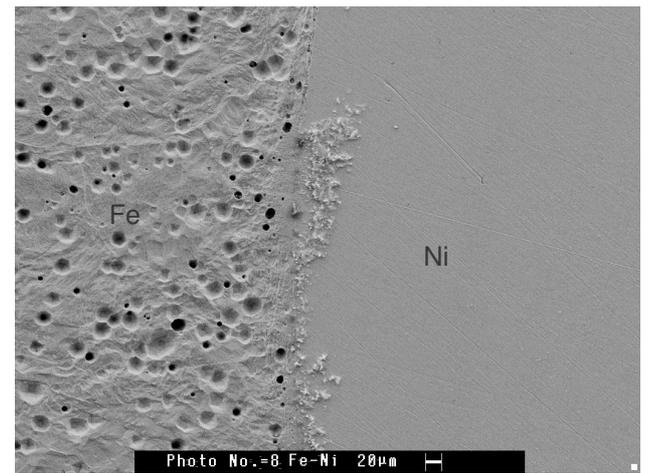
a) Vue du-dessus à 0 h



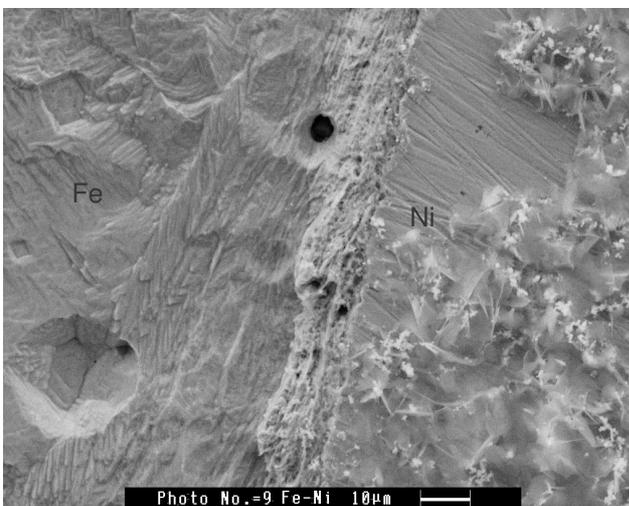
b) Vue globale (50x) après 1 jours d'immersion



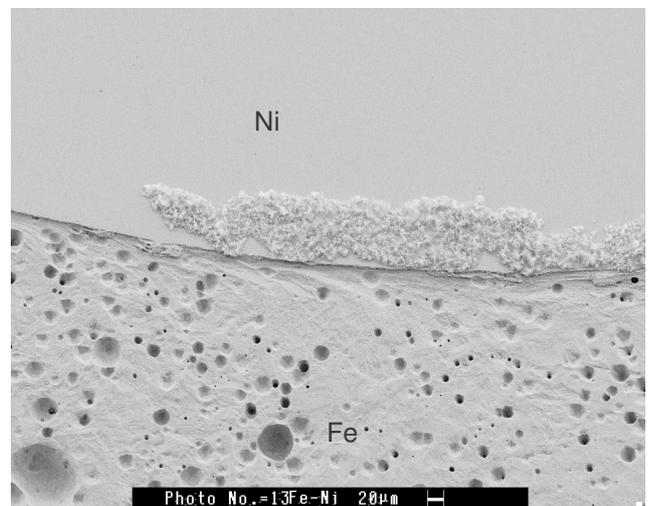
c) vue globale (60x) après 3 jours d'immersion



d) Vue du-dessus après 3 jours d'immersion



e) agrandissement de b)



f) vue de face inclinée de 22°

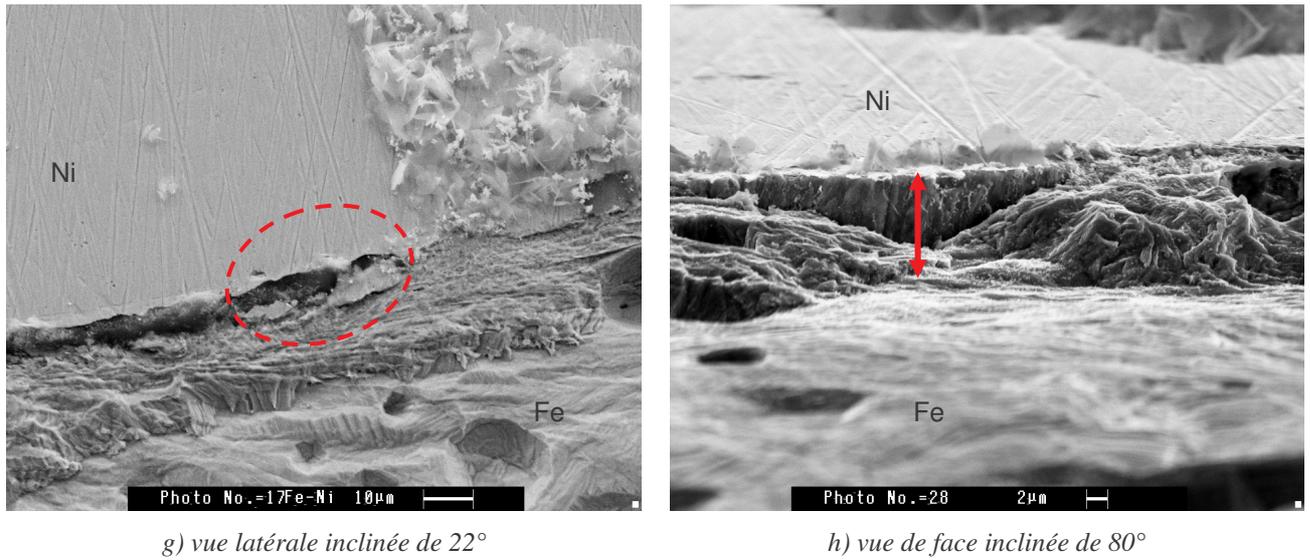


Fig. V-13 Photographies MEB de l'interface Fe pur/Ni pur après 3 jours d'immersion dans K_2SO_4 0.01 M

L'analyse EDS à l'interface Fe/Ni a révélé la présence de l'oxygène et du soufre en plus du fer et du nickel (Fig. V-14).

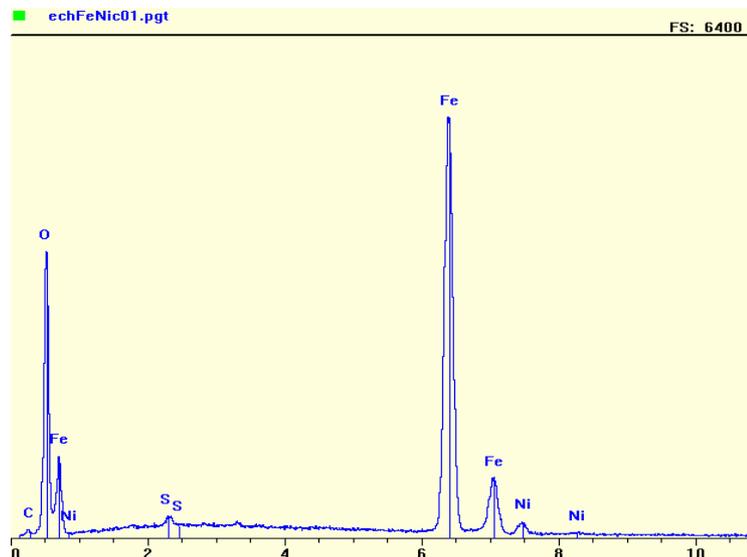


Fig. V-14 Analyse EDS à l'interface Fe/Ni

V. 6.3 Cartographie AFM de l'électrode disque Fe-Ni

Après analyses au MEB, l'étude de l'interface Fe/Ni a été affinée par microscopie à force atomique (AFM) en « mode contact » à l'air libre. Le balayage de l'interface par cette technique, est effectué par une pointe pyramidale en nitrure de silicium portée par un cantilever (constante de raideur = 0.38 N/m). La Fig. V-15, montre une marche qui descend du nickel en creusant le fer, ceci est mieux indiqué sur la figure V-15.b (présentation en 3D) et sur le profil de rugosité associé en figure V-15.c.

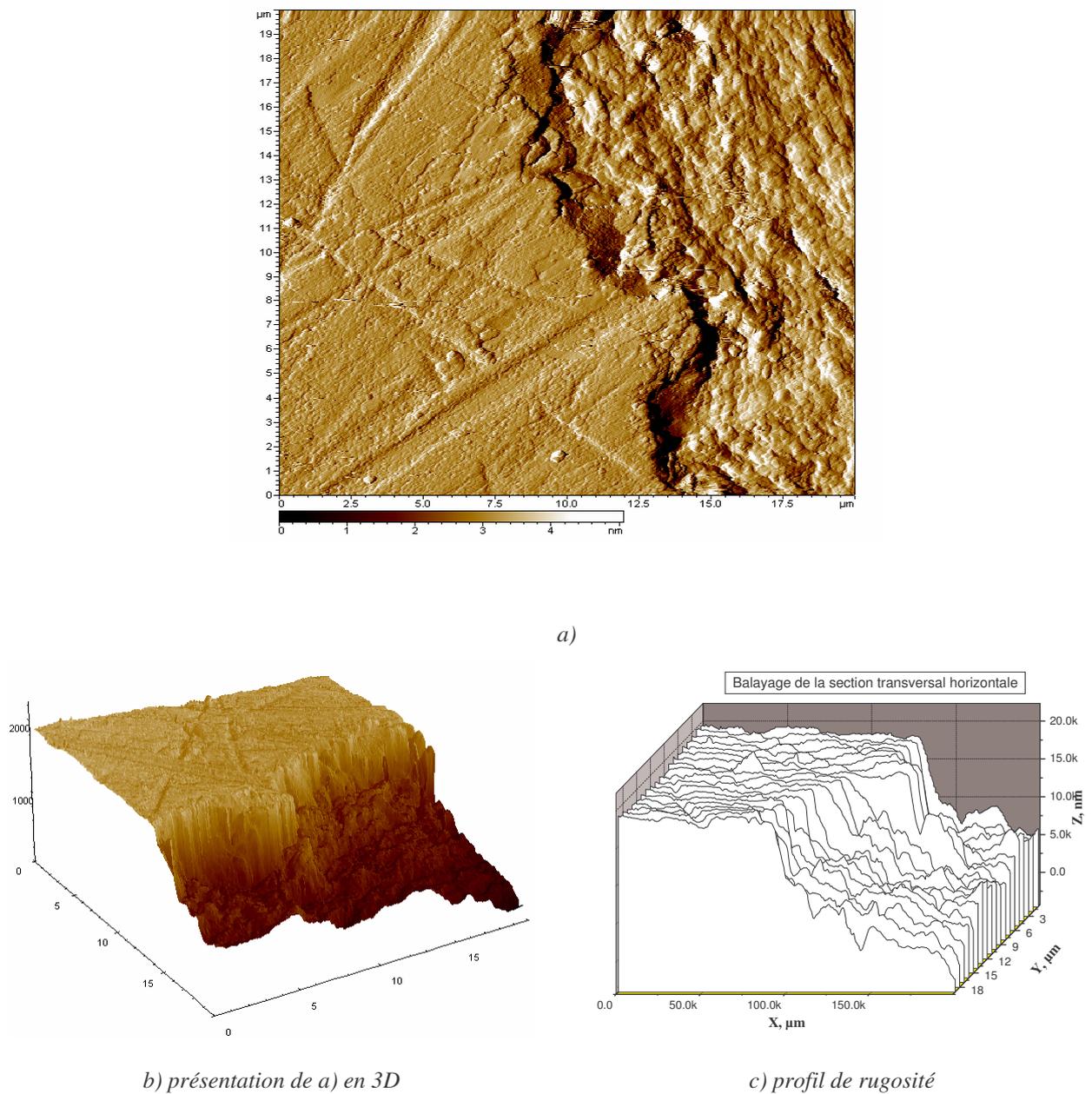


Fig. V-15 Cartographie AFM de l'interface Fe/Ni après 3 jours d'immersion dans K_2SO_4 0.01 M

La hauteur de la marche qui descend du nickel vers le fer correspond à environ 12 μm .

Les images obtenues en observation optique, MEB et AFM amènent de nouvelles questions concernant le mécanisme d'attaque du couple. Des calculs numériques ont donc été réalisés pour essayer d'y répondre.

V. 6. 4 Observations optiques de l'électrode disque-anneau Fe-résine-Ni

La figure V-16.b présente l'état de surface du couple Fe-résine-Ni après 3 jours d'immersion dans K_2SO_4 0.01 M, où on observe la présence de rouille, notamment à proximité de l'interface Fe/résine qui déborde sur le nickel.

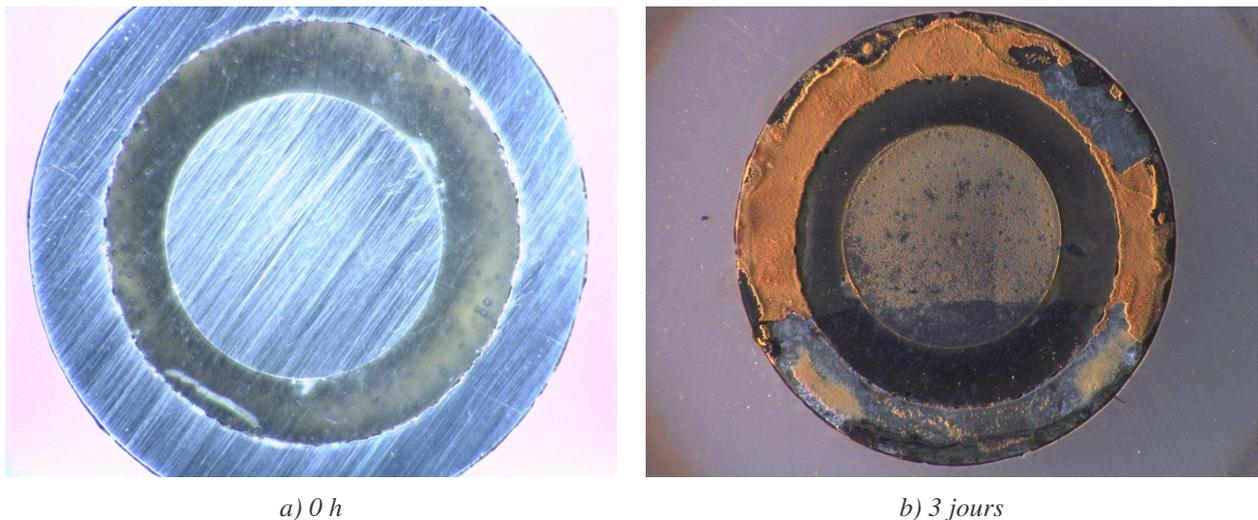
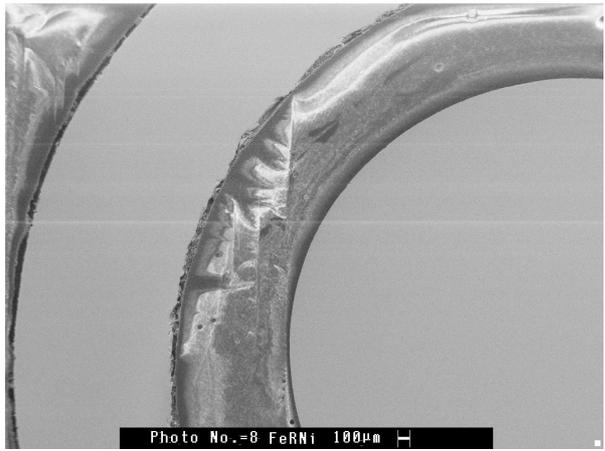


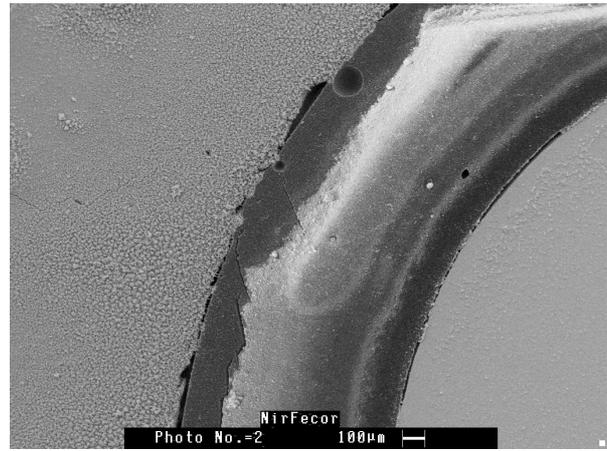
Fig. V-16 Observations optiques de l'interface du couple Fe pur-résine-Ni pur durant l'immersion dans K_2SO_4 0.01 M

V. 6. 5 Observations MEB de l'électrode disque-anneau Fe-résine-Ni

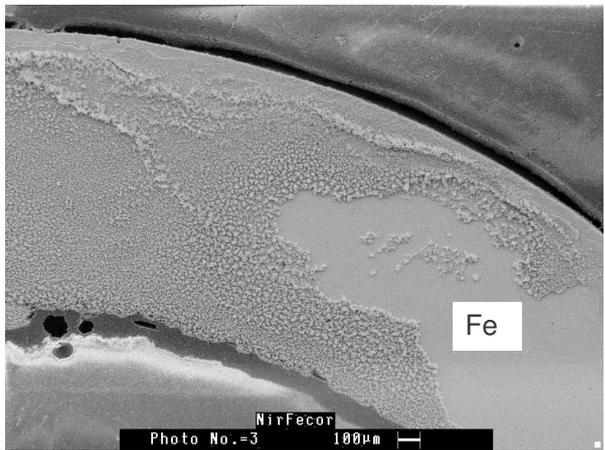
Les observations au MEB de la surface de l'électrode disque-anneau après 20 h d'immersion dans K_2SO_4 0.01 M (Fig. V-17), ne présentent pas de piqûration importante sur le fer. L'analyse EDS sur le fer (Fig. V-18) a indiqué la présence de fer et d'oxygène en grande quantité et sur le nickel, la présence de fer et d'oxygène en faible quantité.



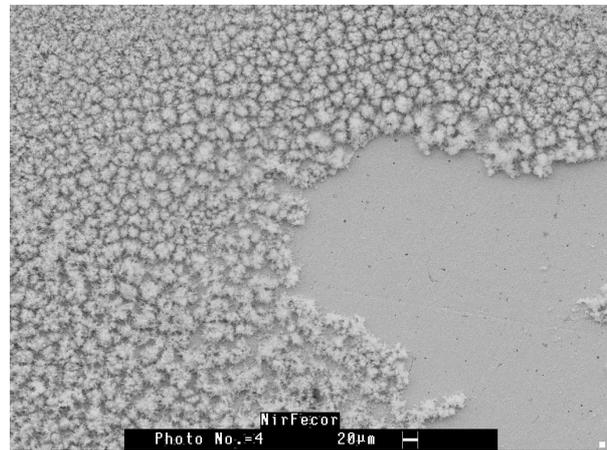
a) 0 h



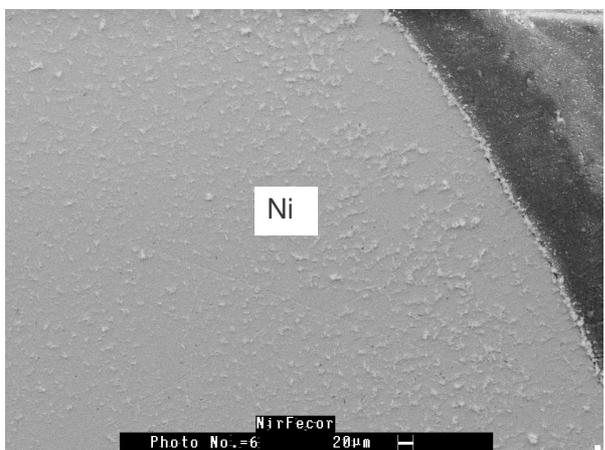
b) 20 h



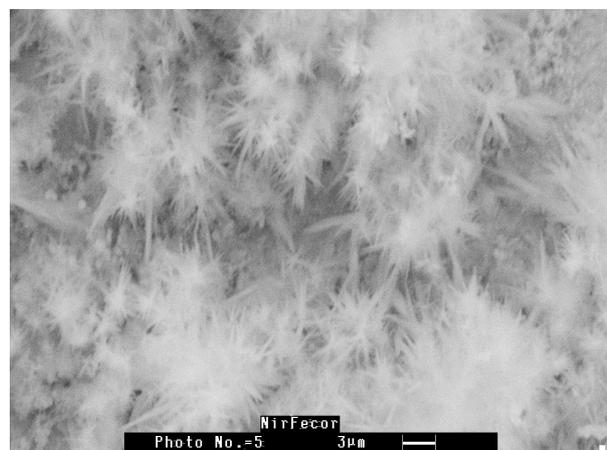
c) Fe



d) rouille sur le fer



e) Ni



f) produits en aiguilles sur le nickel.

Fig. V-17 Photographies MEB de l'interface Fe pur-résine-Ni pur après 20 h d'immersion dans K_2SO_4 0.01 M

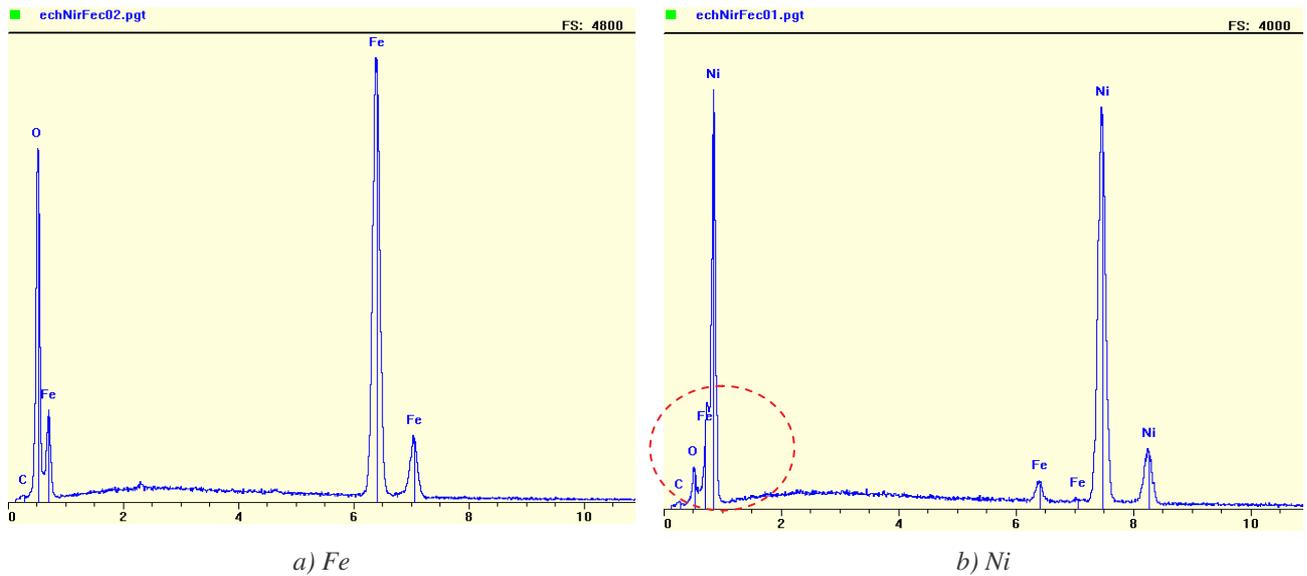


Fig. V-18 Analyse EDS sur a) Fe pur b) Ni pur

V. 7 Description théorique du courant et du potentiel à l'interface Fe/Ni

Pour conforter les observations expérimentales, une simulation numérique a été réalisée avec la collaboration de Vincent Vivier (LISE) pour obtenir une description de la distribution du potentiel et du courant près de l'interface. La simulation est effectuée par la méthode des éléments finis du logiciel COMSOL Multiphysics (FEMLAB) dans la symétrie 2D, dans un premier temps pour un système Fe-Ni coplanaire (à l'immersion) ensuite en introduisant la marche observée expérimentalement après 76 h d'immersion.

V. 7. 1 Système Fe-Ni coplanaire

Pour mieux comprendre les répartitions de courant et de potentiel générées à l'interface Fe-Ni, l'équation de Laplace a été résolue pour le couple Fe pur/Ni pur (Chap. I.5.2).

V. 7. 1. 1 Propriété de l'électrolyte

Pour les travaux présentés dans ce chapitre, l'électrolyte utilisé est une solution aqueuse de sulfate de potassium (K_2SO_4 10^{-2} M). Comme il a été expliqué précédemment, il est nécessaire de connaître la conductivité de l'électrolyte pour accéder au courant local. La conductivité, κ , peut être déduite à partir des tables. En traçant une courbe d'étalonnage de la conductivité de l'électrolyte en fonction de la concentration en sel $\kappa = f(C_{K_2SO_4})$, on obtient pour une concentration 0.01 M une valeur de la conductivité $\kappa = 1.9 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^{-1} = 0.2 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$. Toutefois, une voie possible pour avoir une estimation de la conductivité serait l'utilisation de la relation proposée par Newman [Newm1] :

$$R_e = \frac{\rho}{4r} \quad (\text{V-9})$$

r est le rayon de l'électrode, R_e la résistance d'électrolyte mesurée à haute fréquence et κ ($= \frac{1}{\rho}$) la conductivité de l'électrolyte.

Toutefois, cette relation n'est exacte que si l'on mesure la totalité du courant provenant de la surface de la zone analysée. La technique ne permet d'avoir accès qu'à la composante normale du courant.

V. 7. 1. 2 Géométrie de la cellule

La figure V-19 montre la modélisation de la cellule électrochimique de géométrie cartésienne qui a été utilisée pour la résolution de l'équation de Laplace, en considérant un système coplanaire avec un axe de symétrie z . Au temps initial, l'électrode est linéaire, de longueur r ; elle se comporte cathodiquement sur un segment de longueur r_1 , tandis que le segment r_2 se comporte anodiquement. La cellule a une longueur infinie selon la direction y . l'électrode est recouverte d'une couche d'électrolyte d'épaisseur h dans la direction z . Les conditions aux limites sont déterminées à partir des mesures expérimentales précédentes effectuées individuellement sur chaque métal (Fig. V-2) en utilisant une cinétique de Tafel. Diverses données sont nécessaires pour effectuer ces calculs, le potentiel du couple, E_{couple} , les

pentés de Tafel, b_a et b_c , le potentiel de corrosion E_{corr} et la densité de courant de corrosion i_{corr} de chaque métal seul. Ces paramètres expérimentaux sont extraits des courbes de polarisation de chaque métal (Fig. V-2, Tabl. V-1) de manière strictement identique pour chacun.

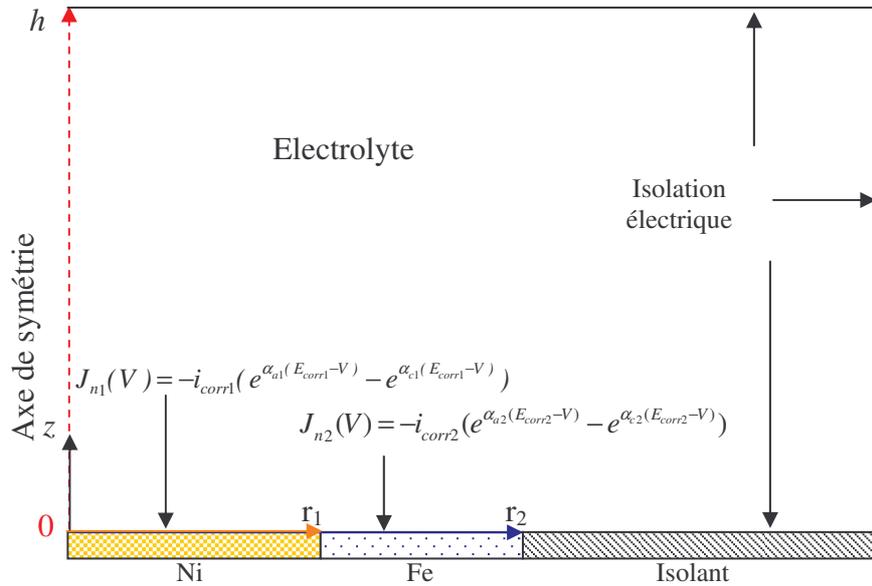


Fig. V-19 Schéma du modèle utilisé pour intégrer l'équation de Laplace sur l'échantillon Fe pur/Ni pur avec les conditions aux limites du calcul

V. 7. 1. 3 Maillage de la cellule

Le maillage de la cellule est un paramètre important du calcul car il en conditionne la précision finale. De plus, cette simulation par déplacement de contour implique un remaillage du système à chaque étape du temps pour prévoir les profils de dissolution anodique [Paya1]. Le choix du pas de maillage et du degré d'affinage du maillage de la zone interfaciale anode/cathode nécessite donc une attention particulière. La jonction entre les deux matériaux de l'électrode est en effet la zone la plus active du système [McCa1-2] en terme de corrosion galvanique, avec un gradient de potentiel et une densité de courant les plus élevés de la cellule.

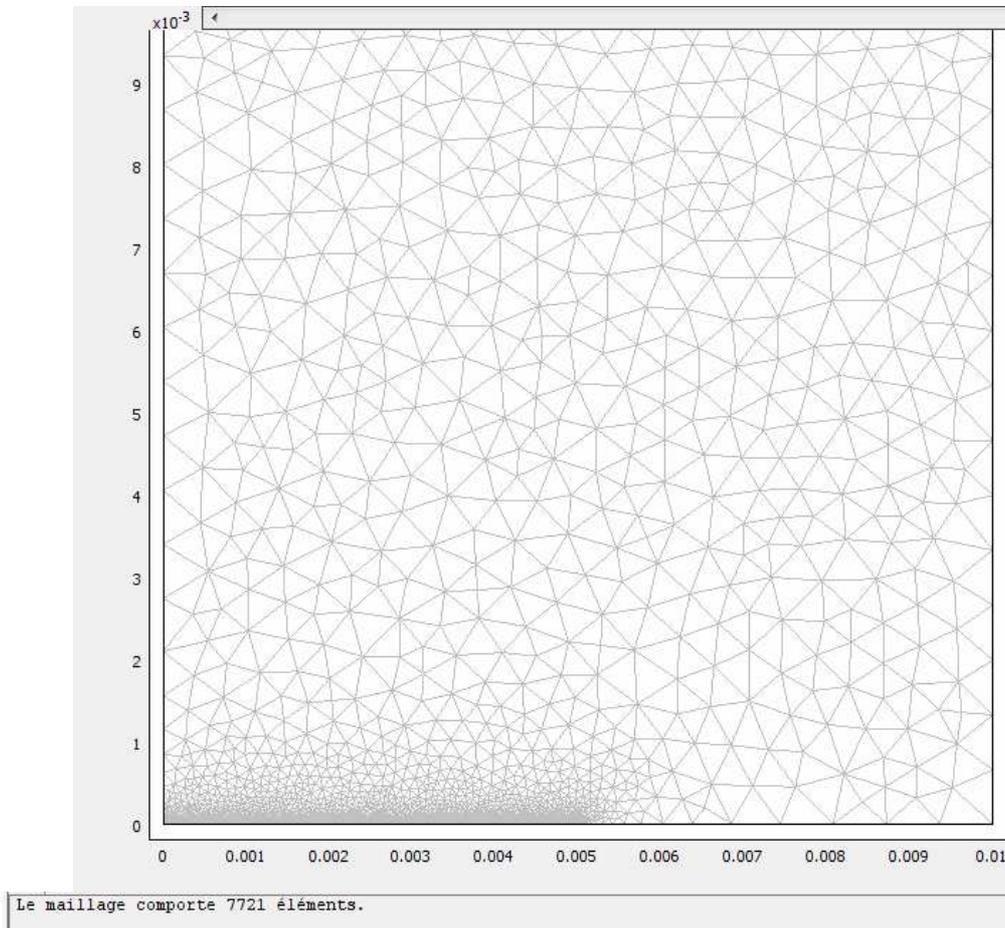


Fig. V-20 Schéma du maillage de la cellule

V. 7. 2 Distribution de potentiel et de courant à l'interface Fe/Ni

Les résultats du calcul peuvent être présentés sous différentes formes. La figure V-21 montre une cartographie qui représente le champ de potentiel s'établissant à la surface du couple dans un électrolyte de conductivité $\kappa = 0.2 \text{ S.m}^{-1}$. Le potentiel associé à la couleur verte (0 sur l'échelle de couleur) est le potentiel de corrosion E_{corr} du couple - 1.095 V/ESS.

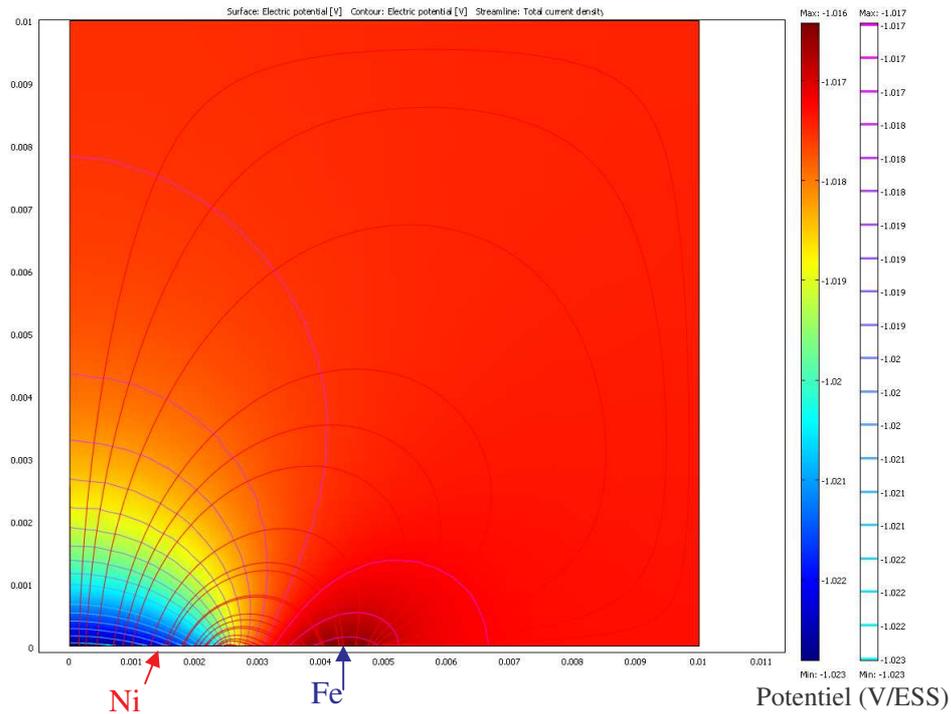


Fig. V-21 Cartographie du champ de potentiel (V/ESS) calculé pour le couple Fe pur/Ni pur coplanaire.
La conductivité de l'électrolyte a été fixée à 0.2 S.m^{-1}

Les courbes présentées sur la figure V-22 illustrent la distribution de potentiel dans la cellule en fonction de la conductivité de la solution (Fig. V-22.a) et, du potentiel de couplage (Fig. V-22.b). Elles montrent que le potentiel est constant et cathodique sur la partie nickel. Il augmente fortement après le passage de l'interface Fe/Ni et atteint un maximum sur le fer, à proximité de l'interface Fe/résine, avant de diminuer légèrement. Le changement brusque du profil au voisinage de l'interface de jonction est très apparent pour les faibles valeurs de conductivité, ce qui est en accord avec les résultats de Akid *et coll.* [Akid1], expliqués par une attaque à l'interface de jonction. On note que le potentiel est plus homogène à conductivité élevée, ce qui peut être interprété par l'augmentation de la chute ohmique à faible conductivité. Un autre aspect est que le profil de potentiel à la surface du fer (anode) ne varie pas dans le même sens qu'à la surface du nickel (cathode). Il est encore non uniforme lorsque le potentiel de couplage est plus cathodique (Fig. V-22.b).

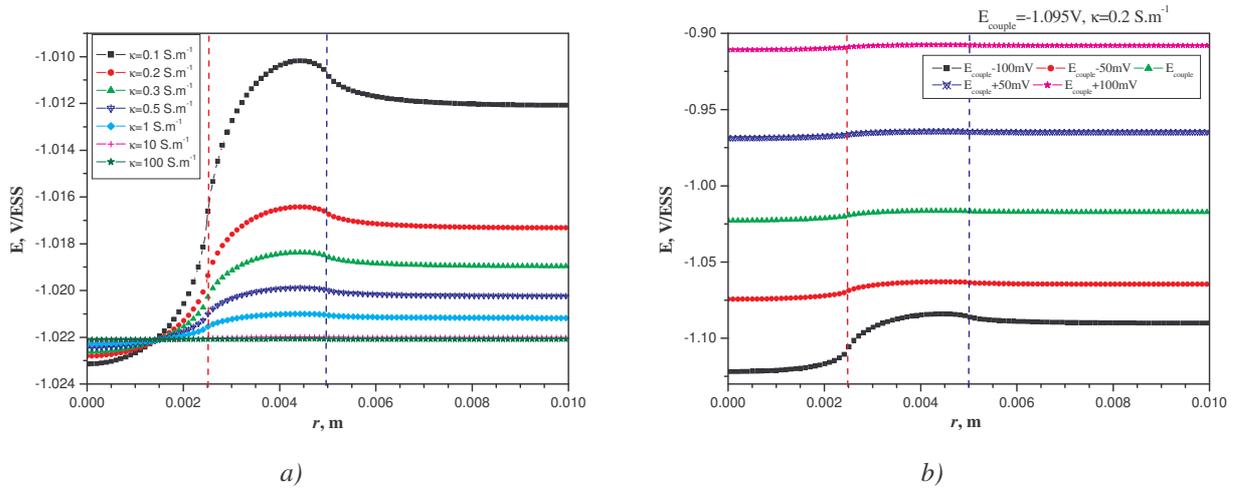


Fig. V-22 Distribution de potentiel (V/ESS) dans l'électrolyte à la surface du couple Fe pur/Ni pur ;
 a) en fonction de la conductivité de l'électrolyte et b) en fonction du potentiel de couple

Le calcul de la distribution de potentiel à la surface métal-solution présenté en Fig. V-22.a, montre que le potentiel du couple à l'interface, pour la conductivité $0,2 \text{ S.m}^{-1}$ est de $-1,019 \text{ V/ESS}$. Cette valeur est très proche de celle correspondant au point d'intersection des courbes de polarisation cathodique du nickel pur et anodique du fer pur (Fig. V-2). A partir de cette valeur moyenne, le potentiel varie à la surface dans la direction des potentiels de corrosion des deux métaux. C'est à dire, potentiel plus positif sur le nickel et dans la direction opposée sur le fer, en accord avec Varela [Vare1].

Ces résultats présentent un bon accord avec les résultats expérimentaux ce qui valide les hypothèses choisies pour la modélisation.

Outre la répartition du champ de potentiel, l'intégration de l'équation de Laplace permet d'accéder à la répartition de courant radial et normal à la surface du couple. Les résultats présentés en Fig. V-23 en fonction de la conductivité et en Fig. V-24 en fonction du potentiel de couple, montrent une discontinuité à l'interface Fe/Ni. Le courant radial (Fig. V-23.a) est très élevé à l'interface de jonction des deux métaux et tend vers zéro loin de l'interface et sur l'isolant. En accord avec les calculs de Verbrugge [Verb1] qui trouve que le flux augmente à l'interface et en s'éloignant de cette région la résistance au courant augmente et le courant diminue.

La composante normale du courant est plus uniforme pour des valeurs élevées de conductivité (Fig. V-23.b), en accord avec le profil de la distribution de potentiel.

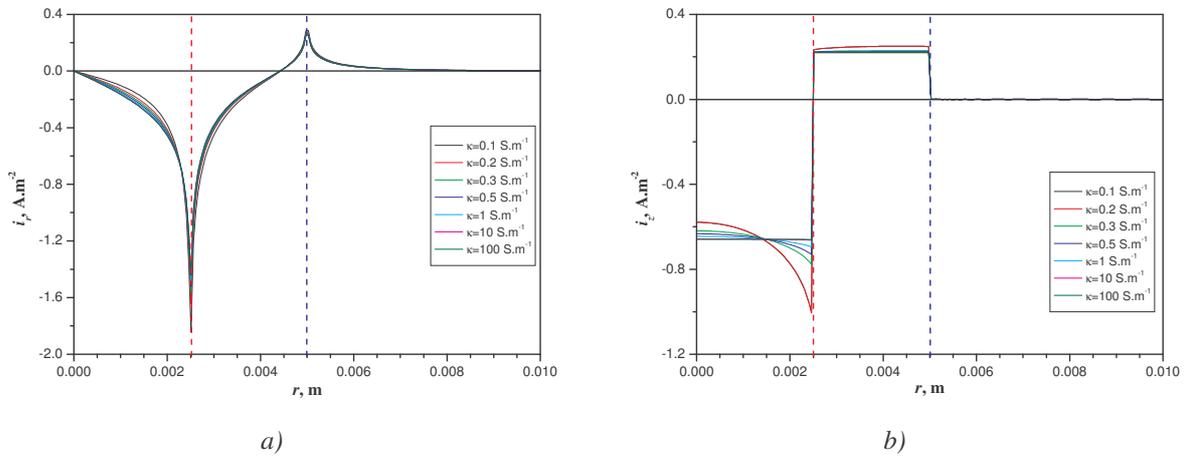


Fig. V-23 Calcul de la distribution de courant a) radiale et b) normale dans l'électrolyte à la surface du couple en fonction de la conductivité et du potentiel de couple

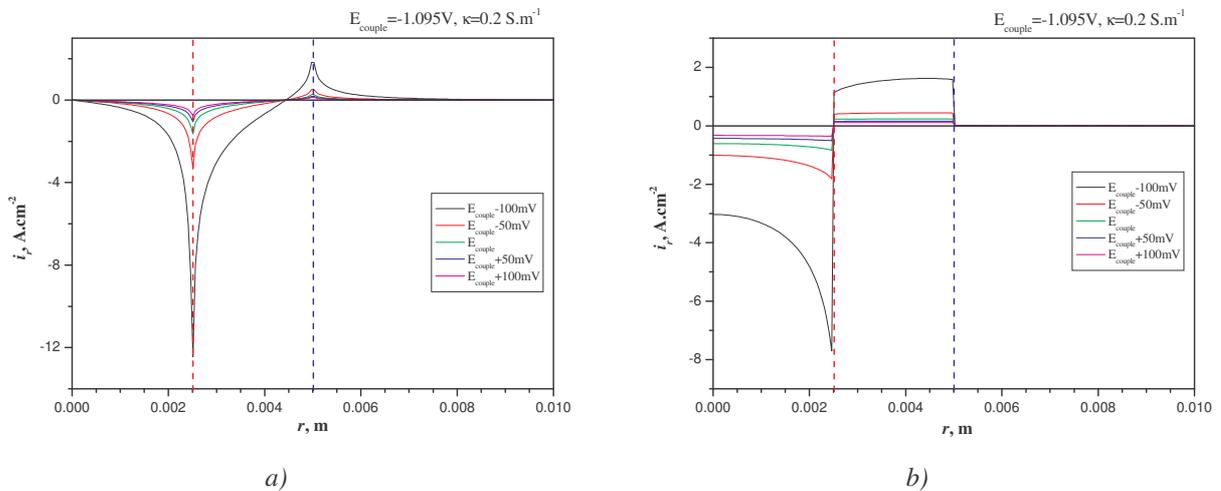


Fig. V-24 Calcul de la distribution de courant a) radiale et b) normale dans l'électrolyte à la surface du couple en fonction du potentiel de couple

Les réactions partielles qui représentent les caractéristiques anodique et cathodique le long du couple galvanique sont : la réduction du dioxygène dissous produisant les ions OH⁻ à la surface du nickel pur et la dissolution du fer donnant la formation de la rouille à la surface du fer

pur. A ce moment la quantité de dioxygène est faible au voisinage de la région cathodique puis qu'il est consommé dans cette région.

Nos résultats sont compatibles avec ceux de Varela [Vare1] sur le couple galvanique acier au carbone-acier inoxydable et ceux de Payan [Payal] sur le couple carbone-aluminium. Cette simulation peut être un outil comparatif de différents couples galvaniques, notamment le choix des interphases.

V. 7. 3 Calcul avec introduction de la marche

Le profil expérimental de dissolution présenté sur la Fig. V-15 montre une profondeur de pénétration de 12 μm après 3 jours d'immersion. Le schéma du modèle utilisé pour intégrer l'équation de Laplace sur l'échantillon Fe pur/Ni pur, avec introduction de la marche observée expérimentalement et les conditions aux limites du calcul sont présentés sur la figure V-25. La cartographie du potentiel est présentée en Fig. V-26 et V-27 pour les deux hauteurs de la marche $2 \cdot 10^{-4}$ m et $5 \cdot 10^{-4}$ m respectivement, et la distribution du potentiel et du courant en Fig. V-28 en fonction de la hauteur de la marche. Les mêmes observations du système coplanaire sont déduites.

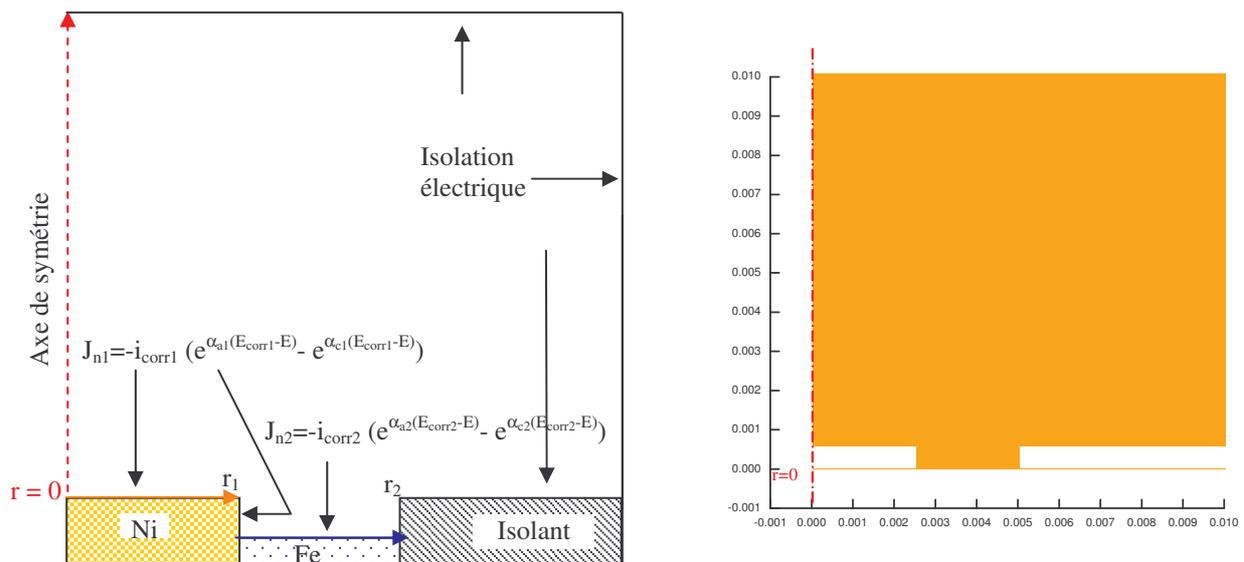


Fig. V-25 Schéma du modèle utilisé pour intégrer l'équation de Laplace sur l'échantillon Fe pur/Ni pur avec introduction de la marche expérimentale et les conditions aux limites du calcul

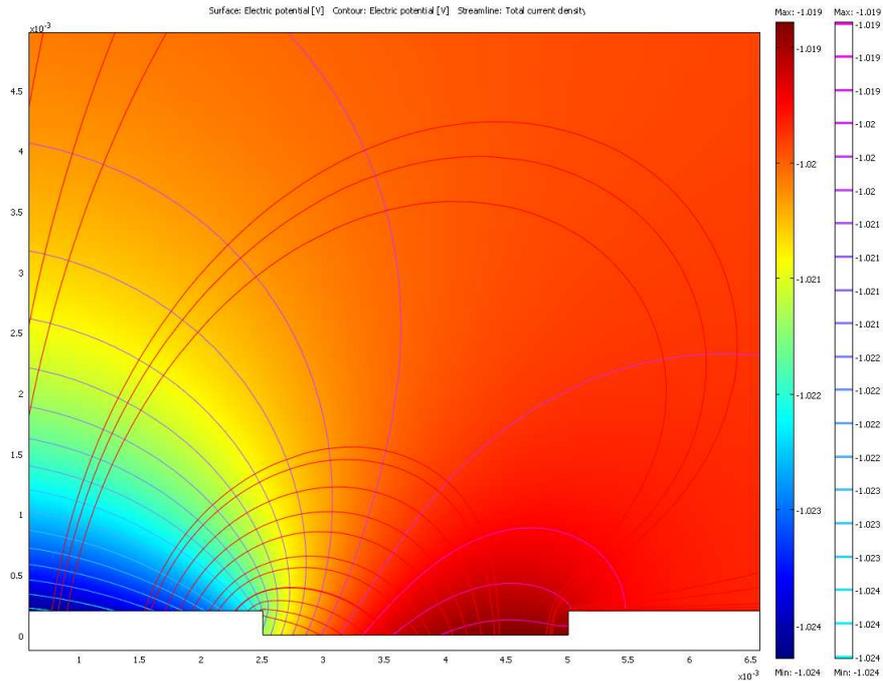


Fig. V-26 Cartographie du champ de potentiel (V/ESS) calculé pour le couple Fe pur/Ni pur avec marche de $2 \cdot 10^{-4}$ m. La conductivité de l'électrolyte a été fixée à 0.2 S.m^{-1} .
Ligne rouge : le potentiel et ligne bleu : le courant

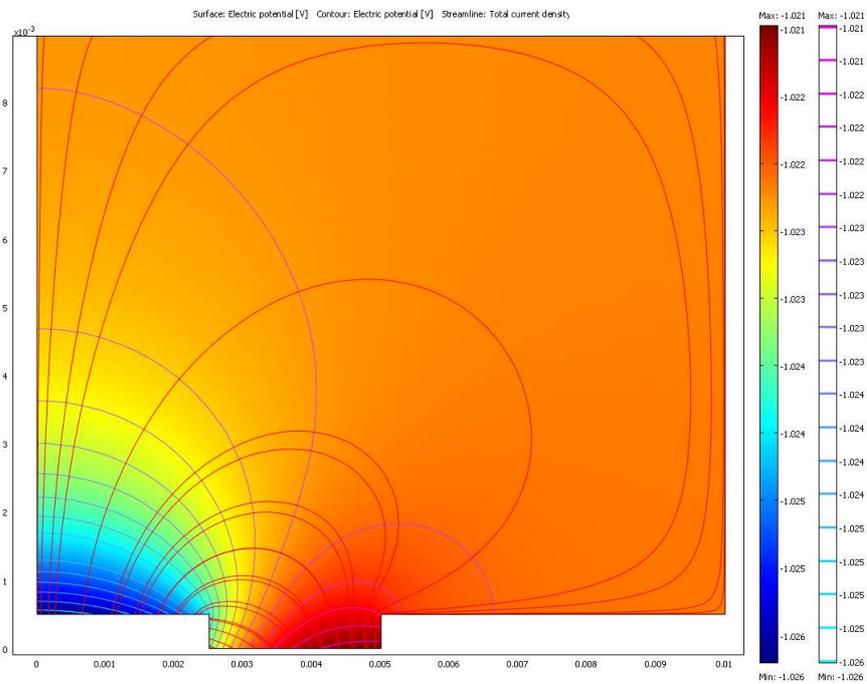


Fig. V-27 Cartographie du champ de potentiel (V/ESS) calculé pour le couple Fe pur/Ni pur avec marche de $5 \cdot 10^{-4}$ m. La conductivité de l'électrolyte a été fixée à 0.2 S.m^{-1}

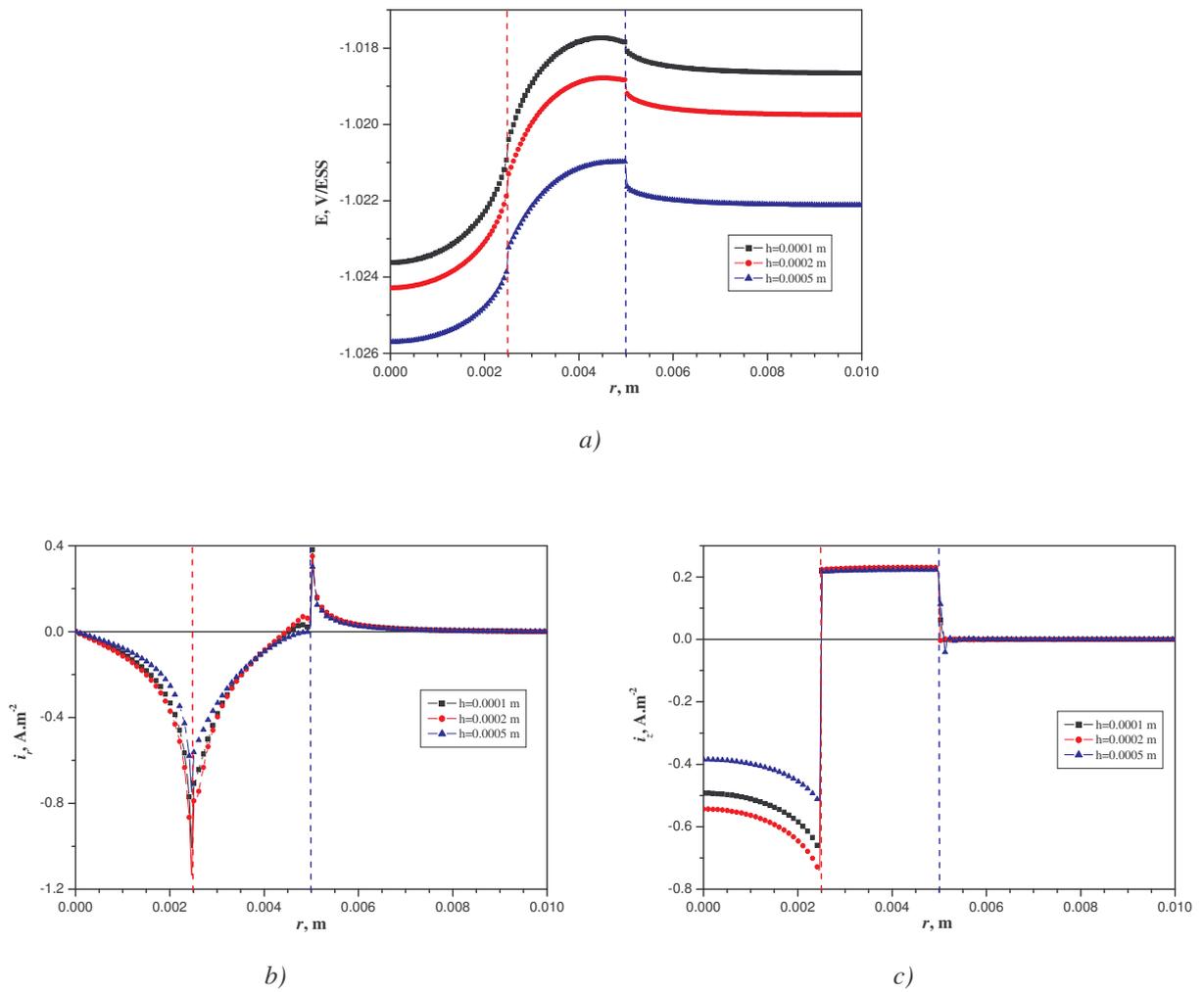


Fig. V-28 Calcul de la distribution de a) potentiel et du b) courant radial et c) normal à la surface du couple en fonction de la hauteur de la marche

La figure V-29 présente la distribution des lignes de potentiel et de courant sur le coté de la marche.

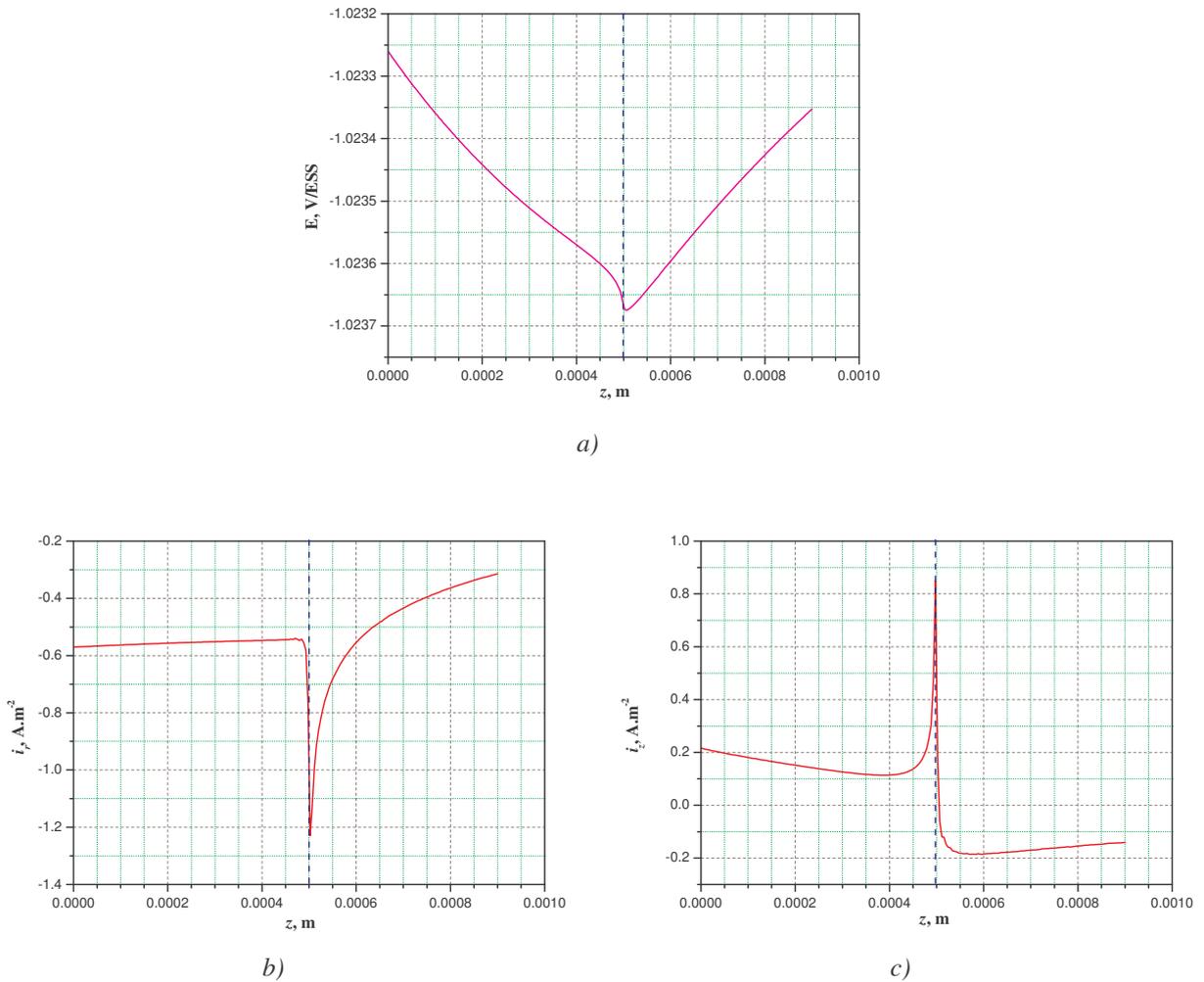


Fig. V-29 Calcul de potentiel et de courant radial et normal sur le coté de la marche de $h = 5 \cdot 10^{-4}$ m à l'interface Fe-Ni ($r = 0.0025$ m)

V. 8 Conclusion

La compréhension des mécanismes de corrosion des alliages binaires présente un intérêt industriel et économique majeur. Pour ce faire, l'approche développée dans ce chapitre a consisté à préparer des alliages modèles, plus particulièrement des couples modèles, et à les étudier à l'aide de la technique de spectroscopie électrochimique locale qui a amené de nombreuses questions. Pour les résoudre, il a fallu faire des observations de l'interface Fe/Ni, optiques, au microscope à balayage ainsi qu'au microscope à force atomique, des mesures expérimentales locales et effectuer une modélisation du système électrochimique en intégrant l'équation de Laplace par la méthode des éléments finis. La complémentarité des approches expérimentale et

théorique a été démontrée dans de nombreuses études, ce qui constitue un atout pour la prévision du comportement des matériaux dans leur environnement. L'approche expérimentale proposée utilise une combinaison originale de microscopes *in situ* (AFM et mesures électrochimiques locales) et *ex situ* (MEB). L'approche théorique par COMSOL complète cette étude. Les informations recueillies ont permis de conclure sur le mécanisme de couplage galvanique qui s'effectue par une dissolution non homogène du fer et probablement caverneuse du nickel. L'interface entre l'anode et la cathode est le siège de l'activité la plus forte.

Cette simulation de la corrosion galvanique peut être utilisée comme un outil comparatif du comportement de différents couples galvaniques dans un électrolyte, notamment le choix des interphases.

SYNTHÈSE ET CONCLUSION

A partir des expériences électrochimiques effectuées avec du fer, nickel et alliage Fe-Ni commercialement purs, dans une solution de sulfate à pH 1.5, les conclusions suivantes peuvent être notées :

- Les mesures de E_{corr} et les diagrammes EIS au potentiel de corrosion pour différentes épaisseurs d'électrolyte (e), aussi bien les courbes de polarisation confirment le caractère inhibitif du nickel, comme élément d'alliage, dans la protection du fer contre la corrosion dans l'alliage invar (Fe-36%Ni).
- Durant la corrosion de Fe-36%Ni, la dissolution préférentielle du fer se produit et favorise la formation d'un film extérieur qui est enrichi en nickel. La passivation d'alliage est facilitée par ce processus avec une couche intérieure, enrichie en nickel, formée par un phénomène de désnickelisation et une couche externe, précipitée de la solution. Cette dernière agit en tant que joint pour la couche intérieure, obstruant les pores et évitant la pénétration de la solution. Cet effet a pu être observé dans les conditions de circuit ouvert, par l'augmentation de la résistance de transfert de charge R_{tc} , et a pu également être observé dans des conditions de polarisation par des densités de courant anodiques inférieures enregistrées aux pics anodiques et dans la zone passive une fois comparé au fer et au nickel.
- Lorsque l'épaisseur de la couche d'électrolyte (e) diminue la vitesse de corrosion diminue également. Dans ces conditions, le confinement des produits de dissolution devient l'effet principal contraignant leur diffusion vers l'extérieur de la couche mince qui doit être corrélativement associée à une augmentation du pH de la solution. Quand la concentration des produits de dissolution dans la couche mince d'électrolyte (c'est-à-dire la concentration d'ions Fe^{2+}), augmente de trois fois lorsque e varie de 500 à 60 μm , ceci est essentiellement dû au confinement des produits de corrosion rendant le transfert ionique plus difficile vers et à partir de la couche mince d'électrolyte.
- L'apparition du comportement CPE en couche mince est liée à la distribution de courant et/ou du champ de potentiel, c'est à dire, à la distribution en deux dimensions (2D).

L'impédance de diffusion d'une espèce électroactive a été étudiée théoriquement et expérimentalement dans une cellule à couche mince cylindrique. Sur une microélectrode (10 μm de diamètre) confinée dans une cellule à couche mince cylindrique à l'aide d'un microscope électrochimique à balayage (SECM), il a été montré qu'en plus de la diffusion sphérique classiquement observée sur microélectrode, la diffusion radiale existait dans le domaine des basses fréquences et contribuait à l'impédance du transport de masse. Cette étude a permis de mesurer expérimentalement l'impédance de diffusion restreinte sur une macroélectrode. La contribution radiale a pu être mise en évidence, en accord avec les travaux effectués sur une microélectrode. La modélisation numérique a confirmé l'apparition de cette contribution radiale, à de très basses fréquences. La contribution de la chute ohmique a également été mise en évidence expérimentalement sur une macroélectrode en couche mince cylindrique et par un modèle de ligne de transmission.

L'étude de la corrosion du FeNi en couche mince avec le nouveau montage indique que le faible volume d'électrolyte provoque un épuisement du dioxygène dissous, et une accumulation de produits de corrosion du fer qui doivent être corrélativement associés à une augmentation du pH de la solution. L'effet du pH a montré que l'augmentation du pH augmente la résistance R_{tc} mais n'a pas d'effet sur l'évolution des diagrammes d'impédance à HF ; quelque soit le pH une droite à 45° s'aplatie avec le confinement.

La compréhension des mécanismes de corrosion des alliages binaires présente un intérêt industriel et économique majeur. Pour ce faire, l'approche développée dans ce chapitre a consisté à préparer des alliages modèles, plus particulièrement des couples modèles, et à les étudier à l'aide de la technique de spectroscopie électrochimique locale qui a amené de nombreuses questions. Pour les résoudre, il a fallu faire des observations de l'interface Fe/Ni, optiques, au microscope à balayage ainsi qu'au microscope à force atomique, des mesures expérimentales locales et effectuer une modélisation du système électrochimique en intégrant l'équation de Laplace par la méthode des éléments finis. La complémentarité des approches expérimentale et théorique a été démontrée dans de nombreuses études, ce qui constitue un atout pour la prévision du comportement des matériaux dans leur environnement. L'approche expérimentale proposée utilise une combinaison originale de microscopes *in situ* (AFM et mesures électrochimiques locales) et *ex situ* (MEB). L'approche théorique par COMSOL complète cette étude. Les informations recueillies ont permis de conclure sur le mécanisme de couplage galvanique qui

s'effectue par une dissolution non homogène du fer et probablement caverneuse du nickel. L'interface entre l'anode et la cathode est le siège de l'activité la plus forte.

Cette simulation de la corrosion galvanique peut être utilisée comme un outil comparatif du comportement de différents couples galvaniques dans un électrolyte, notamment le choix des interphases.

Pour approfondir cette étude, différents axes de recherche peuvent être envisagés :

- 1) La prise en compte par la simulation numérique de l'influence d'une interphase entre deux matériaux couplés galvaniquement.
- 2) L'étude de l'influence de la fraction volumique des deux matériaux du couple.
- 3) L'influence de l'épaisseur de la couche mince d'électrolyte. En couche mince d'électrolyte les équations cinétiques ne sont plus les mêmes qu'en plein bain de solution.
- 4) Calcul de la profondeur de pénétration en fonction du temps d'immersion.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [Aast1] T. Aastrup, C. Leygraf, *J. Electrochem. Soc.*, **144** (1997) 2986.
- [Aast1] T. Aastrup, C. Leygraf, *J. Electrochem. Soc.*, **144** (1997) 2986.
- [Agar1] A. S. Agarwal, U. Landau, X. Shan, J. H. Payer, *208th Electrochemical Society Meeting Symposium on Multiscale Simulation of Electrochemical Systems-Computational Aspects*, Los Angeles, California (2005).
- [Agiu1] B. Agius, M. Froment, L. Beaunier et col. Dunod, « *Surface, Interface et Films minces. Observation et analyse* », Ed. Dunod, Paris (1990).
- [Akid1] R. Akid, D. J. Mills, *Corros. Sci.* **43** (2001) 1203.
- [Alon1] C. Alonso, C. Andrade, M. Izquierdo, X.R. Nóvo, and Pérez, *Corros. Sci.*, **40** (1998) 1379.
- [Aoki1] S. Aoki, K. Kishimoto, *Mathemat. Comp. Modell.*, **15** (1991) 11.
- [Amat1] C. Amatore, S. Szunerits, L. Thouin, J.-S., Warkocz, *J. Electroanal. Chem* **500** (2001) 62.
- [Anas1] N. A. Anastasievic, I. Rousar, *Electrochim. Acta*, **34** (1989) 887.
- [Assi1] K. A. Assiongbon, S. B. Emery, V.R.K.Gorantla, S.V. Babu, D. Roy, *Corros. Sci.*, **48** (2006) 372.
- [Babo1] R. Baboian, P. Prew, *Mater. Perform.*, **32** (1993) 56.
- [Bako1] I. Bakos, S. Szabo, *Corros. Sci.*, **50** (2008) 200].
- [Bard1] A.J. Bard, L.R. Faulkner, « *Electrochimie en couche mince - Electrochimie : principes, méthodes et applications* », Ed. MASSON (1983) 458.
- [Bard2] A. J. Bard, L. R. Faulkner, « *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications* », 2nd edition, John Wiley & Sons, (2001).
- [Bart1] K. Barton, Z. Bartonova, *Werkst. Korros.*, **20** (1969) 216.
- [Basm1] A. R. Basman, L. I. Freiman, S. N. Mandzhgaladze, *Protection of Metals*, **18** (1982) 567.
- [Basm2] A. R. Basman, L. I. Freiman, M. M. Bandalova, *Protection of Metals*, **24** (1988) 938.
- [Basm3] A. R. Basman, S. B. Adeloju, *Brit. Corros. J.*, **27** (1992) 119.
- [Basm4] A. R. Basman, L. I. Freiman, *Brit. Corros. J.*, **27** (1992) 121.
- [Basm5] A. R. Basman, L. I. Freiman, *Brit. Corros. J.*, **27** (1992) 290.

- [Basm6] A. R. Basman, « Corrosion of stainless steels in bulk and under thin layers of electrolytes », Thèse de Docteur en Philosophie (1993).
- [Bati1] G. Batis, E. Rakanta, *Cem. Concr. Compos.*, **27** (2005) 269.
- [Beau1] L. Beaunier, I. Epelboin, J. C. Lestrade, H. Takenouti, *Surf. Techn.*, **4** (1976) 237.
- [Benj1] M. M. Benjamin, H. Sontheimer and P. Leroy, « *Corrosion of iron and steel* », A.W.W.A. Research Foundation/ DVGW-Technologiezentrum Wasser, 2nd Ed. (1996) 29.
- [Béra1] G. Béranger, F. Duffaut, J. Morlet, J-F. Tiers, « *Les alliages de fer et de nickel* », Lavoisier, Paris, (1996).
- [Béra2] G. Béranger, H. Mazille, « *Corrosion des métaux et alliages - Mécanique et Ingénierie des matériaux* », Ed. Lavoisier Hermès Science (2002) 353.
- [Bess1] J. B. Bessone, D.R.Salinas, C.E.Mayer, M.Ebert, W.J.Lorenz, *Electrochim. Acta*, **37** (1992) 2283.
- [Bevi1] D. Bevilaqua, H.A. Acciari, A.V. Benedetti, C.S. Fugivara, G. Tremiliosi Filho, O. Garcia Jr., *Hydrometall.*, **83** (2006) 50.
- [Binn1] G. Binnig, CF. Quate, C. Gerber Atomic force microscope, *Phys. Rev. Lett.*, **56** (1986) 930.
- [Blan1] C. Blanc, B. Lavelle, G. Mankowski, *Corros. Sci.*, **39** (1997) 495.
- [Blan2] C. Blanc, S. Gastaud, G. Mankowski, *J. Electrochem. Soc.*, **150** (2003) B396.
- [Blas1] E. Blasco-Tamarit, A. Igual-Muñoz, J. García Antón, D. García-García, *Corros. Sci.*, **48** (2006) 863.
- [Blas2] E. Blasco-Tamarit, A. Igual-Muñoz, J. García Antón, D. García-García, *Corros. Sci.*, **49** (2007) 1000.
- [Bock1] J.O'M. Bockris, D. Drazic and A.R. Despic, *Electrochim. Acta*, **4** (1961) 325.
- [Boug1] D. Boughrara, L. Hamadou, N. Benbrahim, A. Kadri, *Corros. Engineer. Sci. Techno.*, **42** (2006) 207.
- [Bous1] L. Bousselmi, C. Fiaud, B. Tribollet, E. Triki, *Corros. Sci.*, **39** (1997) 1711.
- [Bous2] L. Bousselmi, C. Fiaud, B. Tribollet, E. Triki, *Electrochim. Acta*, **44** (1999) 4357.
- [Brug1] G. J. Brug, A. L. G. Van Den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, J. H. Sluyters, *J. Electroanal. Chem.*, **176** (1984) 275.

- [Buca1] 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* », Thèse de l'Université de Bourgogne (1997).
- [Buca1] P. Bucaille, R. Oltra, *Materials Science Forum*, **242** (1997) 207.
- [Buch1] R. G. Buchheit, R. P. Grand, P. F. Hlava, B. Mckenzie, G. L. Zender, *J. Electrochem. Soc.*, **144** (1997) 2621.
- [Camp1] P. Campestrini, E. P. M. van Westing, H. W. van Rooij, J. H. W. de Wit, *Corros. Sci.*, **42** (2000) 1853.
- [Cont1] O. Contamin, E. Levart, D. Schuhmann, *J. Electroanal. Chem.* **84** (1977) 271.
- [Chen1] Y. Y. Chen, H. J. Tzeng, L. I. Wei, L. H. Wang, J. C. Oung, H. C. Shih, *Corros. Sci.*, **47** (2005) 1001.
- [Chen2] Y. L. Cheng, Z. Zhang, F.H. Cao, J.F. Li, J. Q. Zhang, J. M. Wang, C. N. Cao, *Corros. Sci.*, **46** (2004) 1649.
- [Chin1] D. T. Chin, G. M. Sabde, *Corros.*, **56** (2000) 783.
- [Chri1] C. R. Christensen, F. C. Anson, *Anal. Chem.*, **35** (1963) 205.
- [Chun1] K.-W. Chung, K.-B. Kim, *Corros. Sci.*, **42** (2000) 517.
- [Chun2] S. C. Chung, S. L. Sung, C. C. Hsien, H. C. Shih, *J. Appl. Electrochem.*, **30** (2000) 607.
- [Corr1] www.corrosion-club.com.
- [Cox1] A. Cox, S. B. Lyon, *Corros. Sci.*, **36** (1994) 1167.
- [Cox2] A. Cox, S. B. Lyon, *Corros. Sci.* **36** (1994) 1177.
- [Cui1] F. Cui, *Corros. Sci.*, **47** (2005) 2987.
- [Dash1] L. C. Dash, « *The mecanisme of corrosion and corrosion control of aluminium/graphite metal matrix composites* », Thèse Ohio State University (1988).
- [DaSi1] L. M. Da Silva; J. F. C. Boodts; L. A. de Faria, *J. Braz. Chem. Soc.*, **14** (2003).
- [DeLe1] R. De Levie, *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Ed. R. Delahay, V6, Interscience, New York (1967) 329.
- [Diar1] J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, « *Cinétique Electrochimique* », Hermann, Paris (1996) 248.
- [Diar2] J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, *J. Electroanal. Chem.*, **471** (1999) 126.

- [Diar3] J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, *J. Electroanal. Chem.*, **499** (2001) 67.
- [Diar4] J.-P. Diard, C. Montella, *J. Electroanal. Chem.*, **557** (2003) 19.
- [DiMa1] J. Di Martino, C. Rapin, P. Berthod, R. Podor, P. Steinmetz, *Corros. Sci.*, **46** (2004) 1849.
- [Doka1] A.K. Dokania, B. Kocdemir, R. Diebolder, J. Cai, R.J. Behm, R. Hibst and U. Herr, *Mater. Sci. Engin., A* **456** (2007) 64.
- [Dubu1] E. Dubuisson, P. Lavie, F. Dalard, J-P. Caire, S. Szunerits, *Electrochem. Comm.*, **8** (2006) 911.
- [Dubu2] E. Dubuisson, P. Lavie, F. Dalard, J-P. Caire, S. Szunerits, *Corros. Sci.*, **49** (2007) 910.
- [Duth1] J. P. Duthil, G. Mankowski, A. Giusti, *Corros. Sci.*, **38** (1996) 1839.
- [Duti1] D. Dutil, « Etude électrochimique d'un modèle de simulation de la corrosion atmosphérique en présence de dioxyde de soufre », Thèse de Docteur de 3e cycle Paris VI (1979).
- [ElDa1] M-E. El-Dahshan, A. M. Shams El Din, H. H. Haggag, *Dasalin.*, **142** (2002) 161.
- [ElMa1] G. A. El-Mahdy, A. Nishikata, T. Tsuru, *Corros. Sci.* **42** (2000) 1509.
- [ElMa2] G. A. El-Mahdy, *Corros. Sci.*, **47** (2005) 1370.
- [Enge1] A. Engel, HE. Gaub, DJ. Müller, *Curr. Biol.*, **9** (1999) 133.
- [Faer1] J. Faerber, *Microscopie électronique à balayage, Microanalyse X par sonde électronique*, (2004).
- [Feng1] Y. Feng, W.Q. Shan, W.C. Bin and C.M. Sheng, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **2101** (1993) 233.
- [Ferr1] R. Ferrigno, H.H. Girault, *J. Electroanal. Chem.*, **492** (2000) 1.
- [Fiau1] C. Fiaud, R. Chahroui, M. keddam, G. Maurin, H. Takenouti, *8th International Congress on Metallic Corrosion proceeding*, **I** (1981) 18, Mayence 7.
- [Fiau2] C. Fiaud, M. Keddam, A. Kadri, H. Takenouti, *Electrochim. Acta*, **32** (1987) 445.
- [Flei1] M. Fleischmann, S. Pons, D.R. Rolinson, P.P. Schmidt, « *Ultramicroelectrodes, Datatech Systems* », INC. Morganton, NC (1987).
- [Flei2] M. Fleischmann, S. Pons, J. Daschbach, *J. Electroanal. Chem.*, **317** (1991) 1.
- [Flei3] J. Fleig, J. J. Maier, J. Ludvig, *J. Electrochem. Soc.*, **143** (1996) 3636.

- [Fran1] G. S. Frankel, *J. Electrochem. Soc.*, **145** (1998) 2186.
- [Fran2] D. V. Franco; L. M. Da Silva; W. F. Jardim; J. F. C. Boodts, *J. Braz. Chem. Soc.*, **17** (2006) 746.
- [Fran3] G. S. Frankel, M. Stratmann, M. Rohwerder, A. Michalik, B. Maier, J. Dora, M. Wicinski, *Corros. Sci.*, **49** (2007) 2021.
- [Frat1] I. Frateur, « *Incidence de la corrosion des matériaux ferreux sur la demande en chlore libre en réseaux de distribution d'eau potable* », Thèse de docteur de l'université Paris VI, Paris (1997).
- [Frat2] I. Frateur, C. Delouis, M. E. Orazem, B. Tribollet, *Electrochim. Acta*, **44** (1999) 4345.
- [Gabr1] C. Gabrielli and M. Keddam, *Corros.*, **48** (1992) 794.
- [Gabr2] C. Gabrielli, F. Huet, M. Keddam, P. Rousseau, V. Vivier, *J. Phys. Chem.*, **B108** (2004) 11620.
- [Gabr3] C. Gabrielli, M. Keddam, N. Portail, P. Rousseau, H. Takenouti, V. Vivier, *J. Phys. Chem.*, **B110** (2006) 20478.
- [Gabr4] C. Gabrielli, E. Ostermann, H. Perrot, V. Vivier, L. beitone, C. Mace, *Electrochem. Comm.*, **7** (2006) 962.
- [Gabr5] C. Gabrielli, S. Joiret, M. Keddam, N. Portail, P. Rousseau, V. Vivier, *Electrochim. Acta*, (2008), in press.
- [Galc1] J. Galceran, J. Salvador, J. Puy, J. Cecilia, D. Gavagham, *J. Electroanal. Chem.*, **440** (1997) 1.
- [GalO1] L. Gal-Or, Y. Raz, J. Yahalom, *J. Electrochem. Soc.*, **120** (1973) 598.
- [Garc1] D. García-García, J. García Antón, A. Igual-Muñoz, E. Blasco-Tamarit, *Corros. Sci.*, **48** (2006) 2380.
- [Gasp1] R. Gasparac, E. Stupnise-Lisac. *Corros.*, **55** (1999) 1031.
- [Gast1] S. Gastaud, « *Influence de l'état du revêtement hydrocarboné sur le risque de corrosion des canalisations enterrées de transport de gaz* », Thèse de Docteur de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2002).
- [Gill1] G. Gilli, F. Zucchi, *Corros. Sci.*, **8** (1968) 801.
- [Gill2] G. Gilli, P. Borea, F. Zucchi, G. Trabanelli, *Corros. Sci.*, **9** (1969) 673.
- [Good1] www.Goodfellow.com

- [Gugl1] G. Gugler, J. D. Nevecelle, *Eur. Fed. Corros. Publ.*, **12** (1994) 274.
- [Guil1] V. Guillaumin, G. Mankowski, *Corros. Sci.*, **41** (1998) 421.
- [Guil2] C.E. Guillaume, *C. R. Acad. Sci.*, **125** (1897) 235.
- [Hack1] H. P. Hack, *Corros. Rev.*, **15** (1997) 195.
- [Hall1] X. Hallopeau, « *Etude de l'efficacité inhibitrice d'oxoanions de type XO_y^{n-} sur la corrosion du magnésium pur et d'alliages magnésium-aluminium en milieux aqueux de pH neutre ou basique* », Thèse de l'Université Paris-Sud, Orsay, (1996).
- [Hara1] M. Hara, Y. Shinata, S. Hashimoto, *Corros. Sci.*, **39** (1996) 627.
- [Hiha1] L. H. Hihara, R. M. Latanision, *Corros.*, **48** (1992) 546.
- [Hiha2] L. H. Hihara, « *Corrosion of aluminium-matrix composites* », Thèse MIT, Cambridge, CA (1989).
- [Hira1] T. Hirano, L.S. Fan, J.Q. Gao and W.Y. Lee, *J. Microelectromech. Syst.*, **7** (1998) 149.
- [Hitz1] J. Hitzig, K. Jüttner, W. J. Lorenz, W. Paatsh, *J. Electrochem. Soc.*, **133** (1986) 887.
- [Hoer1] S. Hoerlé, F. Mazaudier, Ph. Dillmann, G. Santarini, *Corros. Sci.*, **46** (2004) 1431.
- [Horv1] V. Horvat-Radosevic, K.Kvostek, D.Hodko, V.Pravdic, *Electrochim. Acta*, **39** (1994) 119.
- [Hsu1] Y.J. Hsu, Y.H. Chang, Y.L. Chai and G.J. Chen, *Sens. Actuators A-Phys.*, **101** (2002) 160.
- [Hubb1] A. T. Hubbard, F. C. Hanson, *Anal. Chem.*, **36** (1964) 723.
- [Hubb2] A. T. Hubbard, F. C. Hanson, *Anal. Chem.*, **38** (1966) 58.
- [Hubb3] A. T. Hubbard, F. C. Hanson, « *Electroanalytical Chemistry* », V.4, A. J. Bard Ed., Marcel Dekker, New York (1970) 129.
- [Jorc1] J-B. Jorcin, « *Spectroscopie d'impédance électrochimique locale : caractérisation de la délamination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu* » Thèse de Docteur de l'Institut Polytechnique de Toulouse, (2007).
- [Jorc2] J-B. Jorcin, C. Blanc, N. Pébère, B. Tribollet, V. Vivier, *J. Electrochem. Soc.*, **155** (2008) C46.
- [Jose1] J. Y. Josefowicz, J. J. De Luccia, *Mater. Character.*, **34** (1995) 73.

-
- [Joue1] S. Jouen, B. Hannoyer, A. Barbier, J. Kasperek, M. Jean, *Mater. Chem. Phys.*, **85** (2004) 73.
- [Just1] M. J. Justo, M. G. Ferreira, *Corros. Sci.*, **34** (1993) 533.
- [Kadr1] Kadri, « *Etude électrochimique des processus de corrosion d'un alliage Fe-36Ni sous des couches minces d'électrolyte, à l'air libre ou en situation de confinement* », Thèse de Docteur de l'université Paris VI, Paris (1986).
- [Kadr2] A. Kadri, C. Fiaud, M. Oulladj, « *Electrochemical behavior of Fe-36Ni alloy under thin electrolyte layer* » *Congrès Matériaux* (2002).
- [Kedd1] M. Keddam, O.R. Mattos, H. Takenouti, *J. Electrochem. Soc.*, **128** (1981) 257.
- [Kedd2] M. Keddam, O.R. Mattos, H. Takenouti, *J. Electrochem. Soc.*, **128** (1981) 266.
- [Kedd3] M. Keddam, C. Rakotomavo, H. Takenouti, *J. Appl. Electrochem.*, **14** (1984) 437.
- [Kedd4] M. Keddam, A. Hugot-Le-Goff, H. Takenouti, D. Thierry and M. C. Arevalo, *Corros. Sci.*, **33** (1992) 1243.
- [Kiss1] M. Kissi, M. Bouklah, B. Hammouti, M. Benkaddour, *Applied Surf. Sci.*, 252 (2006) 4190.
- [Land1] D. Landolt, « *Traité des Matériaux : Corrosion et Chimie de Surface des Matériaux* », Presse Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne (1993)]
- [Ledd1] J. Leddy, C. G. Zoski, *J. Electroanal Chem.*, **543** (2003) 13.
- [Ledv1] M. Ledvina, E. D. Rigney, *Biomater.*, **19** (1998) 2201.
- [leli1] www.le livre multimédia de la corrosion (version II) : mode de corrosion.
- [Leng1] A. Leng, M. Stratmann, *Corros. Sci.*, **34** (1993) 1657.
- [Leyg1] C. Leygraf, T. E. Graedel, « *Atmospheric Corrosion* », The Electrochemical Society, Pennington, NJ (2000) 9.
- [Li1] Z. Li, F. Gan, X. Mao, *Corros. Sci.*, **44** (2002) 689.
- [Liao1] C-M. Liao, R. Wei, *Electrochim. Acta* **45** (1999) 881.
- [Lind1] R. Lindström, L-G. Johansson, G. E. Thompson, P. Skeldon, J-E. Svensson, *Corros. Sci.*, **46** (2004) 1141.
- [Loet1] F. Loete, B. Vuillemin, R. Oltra, D. Chaumont, E. Bourillot, *Electrochem. Com.*, **8** (2006) 1016.

- [Mans1] F. Mansfeld, J.V. Kenkel, *Corros. Sci.*, **15** (1975) 183.
- [Mans2] F. Mansfeld, J. V. Kenkel, *Corros. Sci.*, **16** (1976) 111.
- [Mans3] F. Mansfeld, « *Corrosion Processes* », ed. R. N. Parkins, Applied Science Publication London (1982) 1.
- [Mans4] F. Mansfeld, *J. Electrochem. Soc.*, **135** (1988) 1354.
- [Mart1] E. M. A. Martini, S. T. Amaral, I. L. Muller, *Corros. Sci.*, **46** (2004) 2097.
- [Maur1] F. Maurice, L. Meny et R. Tixier, Microanalyse, « *Microscopie électronique à balayage* », Editions de Physique, Orsay, (1978).
- [McCa1] E. McCaferty, *Corros. Sci.*, **16** (1976) 183.
- [McCa2] E. McCaferty, *J. Electrochem. Soc.*, **124** (1977) 1869.
- [Mend1] A. R. Mendoza, F. Corvo, A. Gomez, J. Gomez, *Corros. Sci.*, **46** (2004) 1189.
- [Mick1] K. Micka, K. Kratochvilova, J. Klima, *Electrochim. Acta*, **42** (1997) 1005.
- [Misa1] T. Misawa, K. Asami, K. Hashimoto, S. Shimodaira, *Corros. Sci.*, **14** (1974) 279.
- [Naza1] A. Nazarov, D. Thierry, *Electrochim. Acta*, **49** (2004) 2717.
- [Nett1] P. Netter, « *Corrosion galvanique* », Thèse Docteur-Ingénieur, ENSCP, Paris (1982).
- [Nett2] P. Netter, N. Barbouth, *Métallur.* **12** (1983).
- [Newm1] J. Newman, *J. Electrochem. Soc.*, **113** (1966) 1235.
- [Newm2] J. Newman, « *Application of potential theory, Electrochemical systems* », 1st Edn., Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ, 340 (1973).
- [Nish1] A. Nishikata, Y. Ichihara, T. Tsuru, *Corros. Sci.*, **37** (1995) 897.
- [Nish2] A. Nishikata, Y. Yamashita, H. Katayama, T. Tsuru, A. Usami, K. Tanabe, H. Mabuchi, *Corros. Sci.*, **37** (1995) 2059.
- [Nish3] A. Nishikata, Y. Ishihara, T. Tsuru, *Electrochim. Acta*, **41** (1996) 1057.
- [Nish4] A. Nishikata, Y. Ishihara, Y. Hayashi, T. Tsuru, *J. Electrochem. Soc.*, **144** (1997) 244.
- [Oliv1] J. M. Olive, J. Cwiek, D. Desjardins, *Corros. Sci.*, **41** (1999) 1067.
- [Oraz1] M. E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet : *Corrosion in Marine and Saltwater environments*, PV 2004-14, Electrochemical Society, Pennington, New Jersey (2005).

- [Oraz2] M. E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet, *J. Electrochem. Soc.*, **153** (2006) 129.
- [Pay1] 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 Docteur de l'université Bordeaux I (2001).
- [Pay2] S. Payan, Y. Le Petit Corps, J-M. Olive, H. Saadaoui, *Appl. Sci. Manufact.*, **32** (2001) 585.
- [Pech1] D. Pechieras, « *La corrosion des réseaux de distribution d'eau potable* », Fondation de l'eau, Techn'eau, 13 (1990).
- [Perd1] J. J. Perdomo, I. Song, *Corros. Sci.*, **42** (2000) 1389.
- [Picc1] R. Picciochi, A. C. Ramos, M. H. Mendonça, I. T. E. Fonseca, *J. Appl. Electrochem.*, **00** (2004) 1.
- [Pisi1] R.A. Pisigan and J.E. Singley, « *Influence of buffer capacity, chlorine residual and flow rate on corrosion of mild steel and copper* », *Jour. A.W.W.A.*, 79, **2** (1987) 62.
- [Port1] N. Portail, « *Mesures électrochimiques locales pour l'étude de la corrosion du fer par piqûre* », Thèse de Docteur de l'université Paris VI, Paris (2007).
- [Pour1] M. Pourbaix, « *Atlas Electrochimique* », Ed. gauthier Villars, Paris, 139 (1963).
- [Pruc1] F. Pruckner, O.E. Gjörv, *Engenharia Civil UM*, **2** (2004) 5.
- [Qian1] S. Qian, D. Qu, G. Coates, « *Galvanic coupling between carbon steel and stainless steel reinforcements* », <http://irc.nrc-cnrc.ge.ca/irepubs>, COM2005, Materials, Degradation : Innovation, Inspection, Control and Rehabilitation, Calgary, Alberta (2005) 99.
- [Ravi1] K. S. Ravichandran X-D Li, *Acta Materialia*, 48 (2000) 525.
- [Remi1] E. Remita, « *Etude de la corrosion d'un acier faiblement allié en milieu confiné contenant du CO₂ dissous* », Thèse de Docteur de l'université Paris VI, Paris (2007).
- [Remi2] E. Remita, E. Sutter, B. Tribollet, F. Ropital, X. Longaygue, C. Tavel-Condât, N. Desamais, *Electrochim. Acta*, **52** (2007) 7715.
- [Remi3] E. Remita, D. Boughrara, E. Sutter, B. Tribollet, V. Vivier, *J. Phy. Chem.*, **C 112** (2008) 4626.
- [Rich1] S. Richter, R.I. Thorarinsdottir, F. Jonsdottir, *Corros. Sci.*, **49** (2007) 1907.
- [Schm1] P. Schmutz, G. S. Frankel, *J. Electrochem. Soc.*, **145** (1998) 2285.
- [Shih1] H. Shih, F.M. Mansfeld, *Corros. Sci.*, **29** (1989) 1235.

- [Shre1] L. L. Shreir, « *Corrosion, Metal/Environment Reactions* », **VI**, Second ed., Newnes-Butterworths (1976) chap. 3.
- [Shri1] N. Shridar, D. S. Dunn, « *Models for evaluating corrosion under disbonded coating on steel pipeline* », Rapport final, Contrat GRI n°02/002 (2001) 73.
- [Shub1] D. M. Shub, M.F. Reznik, *Élektrokhimiya*, **21** (1985) 855.
- [Sima1] S. Simard, « Etude des mécanismes de corrosion de l'acier doux 1024 en milieux légèrement alcalins », Thèse de Docteur es Sciences, Faculté des Sciences de l'Université de Sherbrooke (1997).
- [Simõ1] A. M. Simões, A. C. Bastos, M. G. Ferriera, Y. González-García, S. González, R. M. Souto, *Corros. Sci.*, **49** (2007) 726.
- [Song1] F. M. Song, D. W. Kirk, J. W. Graydon, D. E. Cormack, *J. Electrochem. Soc.*, **149** (2002) B479.
- [Song2] F.M Song, D. W. Kirk, J. W. Graydon, D.E. Cormack, *JCSE*, **3**, (2002) paper 24.
- [Song3] F. M. Song, D. W. Kirk, J. W. Graydon, D. E. Cormack, *Corros.*, **60** (2004) 736.
- [Song4] F. M. Song, D. W. Kirk, J. W. Graydon, D. E. Cormack, *Corros.*, **60** (2004) 845.
- [Song5] G. Song, B. Johannisson, S. Hapugoda, D; StJohn, *Corros. Sci.*, **46** (2004) 955.
- [Sout1] R. M. Souto, Y. González-García, A. C. Bastos, A. M. Simões, *Corros. Sci.*, **49** (2007) 4568.
- [Ster1] M. Stern, A.L. Geary, *J. Electrochem. Soc.*, **104** (1957) 56.
- [Stra1] M. Stratmann, H Streckel, Ber. Bunsenges. *Phys. Chem.*, **92** (1988) 1244.
- [Stra2] M. Stratmann, H Streckel, *Corros. Sci.*, **30** (1990) 681.
- [Stra3] M. Stratmann, H. Streckel, *Corros. Sci.*, **30** (1990) 689.
- [Stra4] M. Stratmann, H Streckel, *Corros. Sci.*, **30** (1990) 697.
- [Stra5] M. Stratmann, H Streckel, K.T. Kim, S. Crockett, *Corros. Sci.*, **30** (1990) 715.
- [Stra6] M. Stratmann, Ber. Bunsenges. *Phys. Chem.*, **94** (1990) 626.
- [Stra7] M. Stratmann, K. T. Kim, H Streckel, K.T. Kim, S. Crockett, *J. Metallk.*, **81** (1990) 715.
- [Stro1] K.M. Strohm, J. Hersener and A. Wilhelm, *Microcircuit-Engineering-84 International Conference Proceedings* (1985) 353.
- [Tada1] E. Tada, K. Sugawara, H. Kaneko, *Electrochim. Acta*, **49** (2004) 1019.

- [Tada2] E. Tada, S. Satoh, H. Kaneko, *Electrochim. Acta*, **49** (2004) 2279.
- [Taha1] A. Tahara, T. Kodama, *Corros. Sci.*, **42** (2000) 655.
- [Tsut1] Y. Tsutsumi, A. Nishikata, T. Tsuru, *J. Electrochem. Soc.*, **152** (2005) B358.
- [Vare1] F. E. Varela, Y. Kurata, N. Sanada, *Corros. Sci.*, **39** (1997) 775.
- [Vera1] R. P. Vera Cruz, A. Nishikata, T. Tsuru, *Corros. Sci.*, **38** (1996) 1397.
- [Vera2] R. P. Vera Cruz, A. Nishikata, T. Tsuru, *Corros. Sci.*, **40** (1998) 125.
- [Verb1] M. Verbrugge, *Corros. Sci.*, **48** (2006) 3489.
- [Vits1] F. Vitse, S. Nestic, Y. Gunaltun, D. Larrey de Torreben, P. Duchet-Suchaux, *Corros.* **59** (2003) 1075.
- [Wagn1] C. Wagner, *J. Electrochem. Soc.*, **98** (1951) 116.
- [Wall1] F. D. Wall, M. A. Martinez, N. A. Missert, R. G. Copeland, A. C. Kilgo, *Corros. Sci.*, **47** (2005) 17.
- [Wang1] H. Wang, F. Presuel, R. G. Kelly, *Electrochim. Acta*, **49** (2004) 239.
- [Wayn1] R. P. Wayne, « *Chemistry of Atmosphere* », third ed., Oxford University Press, Oxford, UK (2000) 83.
- [Weng1] F. Wenger, S. Cheriet, B. Talhi, J. Galland, *Corros. Sci.*, **39** (1997) 1239.
- [Weng2] F. Wenger, H. M. Tran, P. Ponthiaux, J. Galland, « *Electrochimie et Photochimie* », C. R. Acad. Sci. Paris, **t.1**, Série II c, (1998) 109.
- [Wiki1] Wikipédia, L'encyclopédie libre.
- [Wins1] R. Winston Revie, « *Uhlig's corrosion handbook* », Electrochemical Society Series **2nd** edition (2000) 85.
- [Whit1] S. P. White, G. J. Weir, N. J. Laycock, *Corros. Sci.*, **42** (2000) 605.
- [Whyt1] E.P. Whyte, J.M. Sykes, *Corros. Sci.* **49** (2007) 3361.
- [Yada1] A. P. Yadav, F. Suzuki, A. Nishikata, T. Tsuru, *Electrochim. Acta*, **49** (2004) 2725.
- [Yada2] A. P. Yadav, A. Nishikata, T. Tsuru, *Corros. Sci.*, **46** (2004) 169.
- [Yada3] A. P. Yadav, H. Katayama, K. Noda, H. Masuda, A. Nishikata, T. Tsuru, *Electrochim. Acta*, **52** (2007) 2411.

- [Yada4] A. P. Yadav, H. Katayama, K. Noda, H. Masuda, A. Nishikata, T. Tsuru, *Electrochim. Acta*, **52** (2007) 3121.
- [Yama1] M. Yamashita, H. Nagano, R. A. Oriani, *Corros. Sci.*, **9** (1998) 1447.
- [You93] D. You, N. Pébère, F. Dabosi, *Corros. Sci.*, **34** (1993) 5.
- [Zhan1] S. H. Zhang, S.B. Lyon, *Corros. Sci.*, **35** (1993) 713.
- [Zhan2] S. H. Zhang, S.B. Lyon, *Corros. Sci.*, **36** (1994) 1289.
- [Zhan3] S. H. Zhang, S.B. Lyon, *Corros. Sci.*, **36** (1994) 1309.
- [Zhan5] S. H. Zhang, H. Zhao, D. Jiang, R. John, *Anal. Chim. Acta*, **514** (2004) 89.
- [Zhan6] X. G. Zhang, E. M. Valeriotte, *Corros. Sci.*, **34** (1993) 1957.
- [Zhan7] X. G. Zhang, « *Corrosion and Electrochemistry of zinc* », Plenum Press, New York (1996) 24.
- [Zhon1] C. Zhong, X. Tang, Y.F. Cheng, *Electrochim. Acta*, **53** (2008) 4740.

Résumé

Dans le présent travail des études électrochimiques ont été effectuées sur un disque d'électrode de Fe-36%Ni dans une solution sulfate à pH 1.5, utilisant les techniques de courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), en comparant les résultats avec ceux du fer et du nickel purs. L'alliage présente une corrosion réduite comparée à celle du fer pure. La corrosion du Fe-36Ni est étudiée sous couche mince d'électrolyte, où il est intéressant d'étudier la distribution de potentiel et la variation de l'impédance électrochimique en fonction de l'épaisseur du film d'électrolyte. La mesure de la résistance d'électrolyte en couche mince, par la méthode des courbes d'approche a permis de contrôler l'épaisseur du film d'électrolyte mais également de corriger les défauts de planéité entre les deux plans formant la couche. Le calcul de l'impédance de diffusion, reposant sur des conditions aux limites, a pris en compte la distribution radiale de potentiel due à la chute ohmique. Le caractère bidimensionnel de l'impédance de diffusion en couche mince est calculé par la méthode des éléments finis (FEM). L'étude du couplage galvanique est effectuée sur un couple modèle Fe-Ni, par des mesures de potentiel locales à la surface de l'échantillon, des techniques d'analyse de surface (optiques, MEB, FAM) et des simulations numériques.

Mots clés: impédance, diffusion, cinétique, corrosion, couche mince d'électrolyte, couple galvanique

The use of electrochemical cell for the study of galvanic corrosion processes

Abstract

In the current work electrochemical studies were carried out with disk electrodes of Fe-36%Ni alloy in sulphate solution at pH 1.5, using polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) techniques, comparing the results with those of pure iron and pure nickel. The alloy shows a reduced corrosion when compared to pure iron. The corrosion of Fe-36Ni alloy was further investigated under a thin electrolyte layer, where it was of interest to study the potential distribution as well as the variation of the electrochemical impedance as a function of the electrolyte film thickness. The measurement of the electrolyte resistance of thin electrolyte layer, by the approaches curves method made it possible to control the thickness of electrolyte film and also to correct the lacks of flatness between the two plans forming the layer. The calculation of the diffusion impedance, based on boundary conditions, took into account the radial distribution of potential due to the ohmic drop. The two-dimensional character of the diffusion impedance in thin layer was calculated by the finite element method (FEM). The study of the galvanic coupling was carried out with a model couple Fe-Ni, by local potential measurements on the surface of the sample, analysis techniques of surface (optics, MEB, AFM) and numerical simulations.

Keywords : ac impedance, diffusion, kinetic, corrosion, thin electrolyte layer, galvanic couple.