50376.
1999
31

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

ECOLE DOCTORALE SCIENCES DE LA MATIERE ET DU RAYONNEMENT

U.F.R. PHYSIQUE

UNIVERSITÉ DES SC ET TECHN. BIBLIOTHÈQUE UNIVERSITAIRE LILLE

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

DISCIPLINE : SCIENCES DES MATERIAUX

par

Brahim Malki

Etude électrochimique de la Corrosion Sous Contrainte d'alliages de Cuivre

soutenue le 5 janvier 1999 devant la commission d'examen :

Jacques Foct	(Professeur directeur de thèse)	, Président
Dominique Gorse	(chargé de recherche CNRS)	, codirecteur de travail
M. Roland Oltra	(Directeur de recherche CNRS)	, Rapporteur
M. Bernard Baroux	(Professeur INPG de Grenoble)	, Rapporteur
M. Alejandro Legris	(chargé de recherche CNRS)	, Examinateur
Vassilis Pontikis	(Ingénieur CEA)	, Examinateur

A mon frère Seddik

Le travail qui fait l'objet de cette thèse a été réalisé au Centre d'étude de chimie métallurgique (CECM-CNRS) de Vitry sur Seine et dans le laboratoire de métallurgie physique de l'université de Lille associé au CNRS.

Je tiens à remercier ici :

Monsieur J. P. Chevalier *directeur du CECM pour m'avoir accueilli et soutenu dans son laboratoire.*

Vassilis Pontikis *pour ses conseils avertis et son constant soutien, je lui exprime ici mon attachement et ma profonde reconnaissance pour la confiance qu'il m'a témoignée.*

Dominique Gorse *qui a dirigé ce travail avec un intérêt constant, qui m'a fait profiter de ses connaissances dans le domaine de la Corrosion et surtout qui m'a permis d'avoir le financement de cette thèse. Je la prie de bien vouloir accepter ici l'expression de* ***ma profonde reconnaissance****.*

Alejandro Legris *qui a suivi et dirigé ce travail avec un grand intérêt et pour les fructueuses discussions que nous avons eues ensemble.*

Le professeur J. Foct *directeur du laboratoire de métallurgie de physique de Lille pour m'avoir permis d'effectuer des expériences dans son laboratoire.*

Monsieur R. Oltra *qui a bien voulu m'accorder de son temps en acceptant d'être rapporteur de cette thèse.*

le professeur B. Baroux *d'avoir accepté d'être rapporteur de cette thèse.*

Jean Louis Pastol *dont j'ai pu apprécier particulièrement l'amicale collaboration et pour son exemplaire sympathie à mon égard.*

Pascale Geysermans *pour son esprit d'équipe et pour sa gracieuse collaboration.*

Madame M. T. Annoepel *pour son aide précieuse dans ma recherche bibliographique.*

Madame A. Quivy, Monsieur C. Caro et Monsieur P. Ochin *pour leur amicale collaboration.*

TABLE DES MATIERES

Introduction.....1

Glossaire.....5

CHAPITRE I : Position du problème.....7

I-1 Généralités.....8
I-1-1 Définitions.....8
I-1-1-a Corrosion Sous Contrainte.....8
I-1-1-b Phénoménologie de la corrosion sous contrainte des matériaux ductiles.....8
I-1-1-c Propriétés mécaniques des matériaux CFC et CSC.....9
I-1-1-d Techniques expérimentales d'études de la CSC.....10

I-2 Aperçu des modèles de CSC.....11

I-3 Approche expérimentale de la CSC par les techniques de bruit électrochimique.....12

I-4 CSC des alliages Cu-Au et Cu-Zn.....13
I-4-1 Cas des alliages Cu-Au.....13
I-4-2 Cas des alliages Cu-Zn.....14

I-5 Principales orientations de recherche fixées au cours de cette thèse.....17

CHAPITRE II : Etude électrochimique de la CSC des alliages Cuivre-Or.....18

II-1 Etude électrochimique des alliages Cu-Au hors contrainte.....19

II-1-1 Introduction.....19
II-1-2 Méthode expérimentale.....20
II-1-3 Etude Potentiodynamique des alliages Cu_xAu dans les sulfates acides.....22
II-1-4 Mesures potentiodynamiques sur $Cu_{25}Au$ en fonction des états initiaux de surface.24
II-1-5 Etude potentiostatique de la dissolution sélective des alliages Cu-Au.....27
II-1-5-a Etude des cinétiques de dissolution sélective.....27
II-1-5-b Conditions d'apparition d'instabilités électrochimiques en dessous de V_C pour les échantillons de type S et D.....30
II-1-5-c Fréquence d'apparition et morphologie des événements métastables.....31
II-1-6 Principales conclusions.....34

II-2 Analyse qualitative du bruit électrochimique en CSC.....35

II-2-1 Introduction.....35
II-2-2 Méthode expérimentale.....35
II-2-3 Analyse qualitative des transitoires de courant au cours des essais de CSC.....38
II-2-4 Principales conclusions.....44

II-3 Application des méthodes dynamiques de traitement de signal pour l'analyse du bruit observé en CSC de l'alliage $Cu_{25}Au$.....46

II-3-1 Introduction.....46

II-3-2 Applications des méthodes d'analyse du chaos....46
II-3-2-a Construction de l'espace des phases....46
II-3-2-b Calcul de la fonction de corrélation de paires *G(r)*....47
II-3-2-c Calcul du plus grand exposant de Lyapunov λ_1....48
II-3-3 Validation de la procédure d'extraction du signal déterministe....48
II-3-4 Evolution de la dimension de corrélation d_2 au cours des essais de CSC....51
II-3-5 Evolution du plus grand exposant λ_1 au cours des essais CSC....52
II-3-6 Principales conclusions....54

CHAPITRE III : Etude électrochimique de la CSC des alliages Cuivre-Zinc....55

III-1 Etude électrochimique du système fragilisant Cu-Zn /$NaNO_2$....56
III-1-1 Introduction....56
III-1-2 Aperçu sur la réactivité du cuivre et du zinc dans le Nitrite de Sodium $NaNO_2$....57
III-1-3 Méthode expérimentale....58
III-1-4 Etude potentiodynamique du laiton dans 1 mol/L $NaNO_2$....59
III-1-5 Etude potentiostatique du laiton en milieu $NaNO_2$....61
III-1-5-a Sensibilité du laiton à la piqûration....62
III-1-5-b Mécanisme de formation de l'oxyde superficiel dans 1 mol/L de $NaNO_2$....63
III-1-5-c Cinétiques de croissance du film d'oxyde anodique....64
III-1-6 Principales conclusions....70

III-2 Influence des paramètres électrochimiques et mécaniques sur la sensibilité à la CSC du laiton....72
III-2-1 Introduction....72
III-2-2 Influence de l'état métallurgique sur les conditions d'initiation de fissuration....73
III-2-3 Influence de la concentration de l'électrolyte sur la charge d'initiation F_i....78
III-2-4 Influence du potentiel anodique appliqué....84
III-2-5 Influence du vieillissement électrochimique....85
III-2-6 Influence de la vitesse de déformation....86
III-2-7 Principaux résultats....87

III-3 Etude la CSC en relaxation de charge....89

III-3-1 Introduction....89
III-3-2 Méthode expérimentale....89
III-3-3 Essai de relaxation en mode potentiodynamique....90
III-3-4 Essai de relaxation en mode potentiostatique....91
III-3-4-1 Relaxation de la charge mécanique....91
III-3-4-2 Influence du chargement mécanique sur la croissance du film d'oxyde....94
III-3-4-3 Effet des concentrations diluées....96
III-3-5 Discussion....97

III-3-6 Principales conclusions....98

CHAPITRE IV : Calcul de la distribution de potentiel en fond de fissure....100

IV-1 Introduction.....101

IV-2 Aperçu sur le modèle Doigt et Flewitt.....102

IV-3 Conditions générales d'application du modèle.....104
IV-3-1 Application du modèle dans le cas des essais de CSC en traction lente.....106
IV-3-1-a Cas de la dissolution du Zinc seul.....106
IV-3-1-b Cas de la formation d'une couche d'oxyde perméable aux cations Zn^{++}.....111

IV-4 Principales conclusions.....113

CHAPITRE V : Etude de la CSC du système Cu-Zn/*$NaNO_2$* en mode galvanostatique.....115

V-1 Introduction.....116

V-2 Caractérisation électrochimique des oscillations dans le système laiton/*$NaNO_2$*.....117
V-2-1 Etude des oscillations en potentiel hors contrainte mécanique.....118
V-2-2 Etude des oscillations en potentiel du laiton en traction lente.....125

V-3 Interprétations des oscillations observées.....131
V-3-1 Oscillations dans le puits (V_A-V_B).....131
V-3-2 Oscillations dans le puits (V_B-V_C).....133

V-4 Principales conclusions.....135

Conclusions et perspectives.....137

ANNEXES.....142

Annexe du chapitre II.....143
II-A Effet du polissage mécanique sur la structure superficielle d'un matériau.....144
II-B Aperçu sur les modèles de dissolution sélective.....145
II-C Techniques de réduction du bruit externe par Décomposition en Valeurs Singulières DVS.....147

Annexe du chapitre III.....150
III-A Procédure de calcul de coefficient de diffusion du Zinc D_{Zn} à travers le film d'oxyde Cu_2O.....151
III-B Propriétés mécaniques du Laiton GoodFellow utilisé.....153
III-C Effet de la résistance de la solution de *$NaNO_2$*.....154
III-D Effet de l'adsorption des ions $(NO_2)^-$ ou $(NO_3)^-$ en surface.....155

Annexe du chapitre V.....158
V-A Modèle classique d'oscillatoires électrochimiques.....159
V-B Conditions d'apparition d'instabilités électrochimiques en mode potentiostatique et en mode galvanostatique en présence d'une contrainte mécanique de traction.....161
V-C Modélisation des oscillatoires en potentiel du système laiton/*$NaNO_2$*.....165

Bibliographie.....168

La ***Corrosion Sous Contrainte*** (CSC) en milieu aqueux des matériaux de structure cubique à faces centrées, ductiles en absence d'un environnement corrosif, constitue une énigme majeure. Leur fragilisation dans un environnement aqueux intervient pour des niveaux de contraintes très bas, parfois au-dessous de la limite élastique. La complexité des processus mis en jeu lors de l'initiation de fissures rend l'élaboration de modèles prédictifs très difficile. En effet, il est aujourd'hui clairement établi qu'aux processus complexes d'endommagement du volume, viennent s'ajouter des facteurs électrochimiques, chimiques et structuraux au voisinage de l'interface matériau métallique oxydable/solution qui influencent de façon parfois déterminante les mécanismes de rupture du matériau.

Les alliages de cuivre ont fait l'objet d'une étude intensive depuis l'apparition du phénomène de CSC. Ce sont donc de bons candidats à l'étude de la CSC en raison d'une abondante littérature caractérisant leur comportement en CSC. La dissolution sélective et l'oxydation électrochimique dans ces alliages sont alors les deux points clés de la CSC de ces alliages.

Ainsi, le rôle de la couche déalliée formée par dissolution sélective dans les alliages binaires CFC (cuivre/or en l'occurrence), est sujet à controverse entre les partisans d'une couche fragile pouvant induire un clivage du substrat et ceux lui attribuant un simple rôle régulateur de la dissolution conduisant à l'abaissement de la ténacité du matériau. Il importe donc pour comprendre l'effet de la couche déalliée en CSC de savoir quels sont les facteurs contrôlant les mécanismes de la dissolution sélective. A cet égard, l'influence de la *microstructure métallurgique* (l'état ordre, composition superficielle, densité de défauts cristallins) est encore mal connue.

Quant aux films d'oxydes qui peuvent se former sur les alliages de cuivre, sur le laiton en particulier, le rôle binaire rupture-passivation qui leur est attribué en CSC s'avère réducteur si l'on sait que leurs propriétés physico-chimiques (composition chimique, *perméabilité* vis-à-vis des cations métalliques) dépendent fortement des conditions expérimentales (pH, *concentration de la solution...*). Et de ce fait, les paramètres physico-chimiques peuvent bien interagir directement sur la plasticité locale à l'interface ou en fond de fissures. De plus, l'absence quasi totale de résultats en ce qui concerne les mécanismes d'oxydation en présence d'une contrainte mécanique est surprenante à plusieurs titres. Un film d'oxyde formé sous contrainte n'a pas nécessairement la même *perméabilité* vis-à-vis de la dissolution des cations métalliques qu'un film formé hors contrainte. Or, il est indispensable d'élucider ces mécanismes d'oxydation en vue de statuer sur les propriétés mécaniques du film d'oxyde formé ou sur son éventuel effet direct ou indirect en CSC.

Par ailleurs, il est vrai que le facteur électrochimique est certainement le plus difficile à intégrer dans une modélisation. Ceci tient, entre autres, à l'incapacité des techniques électrochimiques classiques (mesures de courant et potentiel moyennées sur le temps et sur l'espace) à rendre compte quantitativement du caractère local des réactions en fond de fissures.

Cependant, à coté de ces techniques d'électrochimie classiques, s'est développée dans la décennie 80-90 une nouvelle approche électrochimique basée sur l'étude des transitoires de courant et de potentiel. Au moment où ce travail a démarré associant mesures de bruit électrochimique à des essais de traction lente sur l'alliage $Cu_{25}Au$ polycristallin, l'apport des

techniques de bruit en corrosion localisée venait d'être mis en évidence[1]. Par ailleurs trois ans auparavant, des fluctuations de courant de dissolution étaient observées dans certaines conditions expérimentales sur $Cu_{25}Au$ par Moffat et Bard[2]. Nous avons fait le pari que les techniques pourraient apporter une contribution à l'étude de la CSC des alliages Cu-Au.

C'est sur ces aspects que nous avons orienté les travaux de la première partie de cette thèse portant sur les alliages Cu-Au. Il nous a paru intéressant de commencer l'étude de la dissolution sélective dans les alliages Cu-Au par une double approche expérimentale en mettant l'accent :

i) d'une part, sur l'influence de l'état de préparation de surface (surface polie mécaniquement ou surface recuite après écrouissage) sur les lois de décroissance du courant de dissolution ;

ii) d'autre part, sur le *bruit électrochimique* généré spontanément à l'interface Cu-Au/électrolyte qui peut contenir des informations sur les phénomènes qui lui ont donné naissance. Cette étude se justifie par le fait que des corrélations directes peuvent être faites entre le clivage mécanique et l'apparition d'événements locaux de dissolution.

Les mesures ont été réalisées en utilisant des techniques électrochimiques classiques (courbes de polarisation dynamique, potentiostatique ou encore galvanostatique). Ce faisant, nous avons constaté que les lois qui gouvernent la dissolution sélective dépendent étrangement du mode de préparation de surface. De plus, il existe des conditions de surface (composition chimique superficielle) qui s'avèrent nécessaires à l'apparition d'un bruit électrochimique dans le cas de l'alliage $Cu_{25}Au$. L'analyse de ce bruit moyennant des techniques de traitement de signal montre que ce dernier est fortement affecté par la présence d'une contrainte mécanique.

En seconde partie de cette thèse, nous nous sommes intéressés au problème de la CSC lorsqu'il y a formation de films d'oxyde superficiels et particulièrement au cas du laiton-α, en commençant tout d'abord par :

i) étudier systématiquement les cinétiques d'oxydation de l'alliage dans le Nitrite de Sodium ($NaNO_2$) en fonction des différents paramètres électrochimiques (pH, concentration de la solution). La perméabilité de l'oxyde vis-à-vis des cations Zn^{++} a pu être estimée par le biais du coefficient de diffusion du zinc à travers le film ;

ii) puis réaliser la même étude en présence d'une contrainte mécanique de traction ou de relaxation dans le but de mettre en évidence les éventuelles modifications des modes de croissance des films d'oxyde d'une part, et les conditions mécaniques et électrochimiques d'apparition des premières fissures d'autre part. Un calcul de distribution de potentiel en fond de fissure est effectué en vue de rapprocher les différentes observations.

Par ailleurs, nous avons jugé utile d'étendre cette étude des mécanismes d'oxydation sous contrainte mécanique en présence d'un système électrochimique oscillant en potentiel. Le but étant d'examiner l'influence de ces nouvelles conditions électrochimiques (mode galvanostatique) sur le comportement du laiton-α sous contrainte. Il semble alors que le cyclage en potentiel est un moyen efficace d'inhiber l'initiation et la propagation de fissures.

---

[1] 1st ASTM International Symposium on Electrochemical Noise Measurements For Corrosion Applications (Montreal, 1994).

[2] T.P. Moffat, F.R. F. Fan and A. J. Bard, J. Electrochem. Soc., **138**, 3224 (1991).

Les retombées de ces résultats en ce qui concerne les mécanismes de CSC sont analysées et discutées. Des perspectives de recherche sont alors proposées.

Le plan de ce mémoire comprend cinq grandes parties :

I) Un bref rappel bibliographique du problème de la CSC et des principales orientations de recherches fixées au cours de cette thèse est présenté dans le chapitre I.

II) Le chapitre II est consacré à l'étude de la CSC des alliages Cu-Au divisé en trois sous chapitres. La première partie porte exclusivement sur l'étude du bruit électrochimique hors contrainte en milieu sulfate acide. Dans la deuxième partie, sont reportés les résultats obtenus sous contrainte et enfin la troisième partie montre une analyse par les méthodes du chaos déterministe du bruit électrochimique observé en traction lente.

III) Le chapitre III porte sur un autre système d'alliages de cuivre (Cu-Zn en milieu Nitrite de Sodium). Le paragraphe III-1 traite des conditions électrochimiques d'oxydation du laiton hors contrainte, le paragraphe III-2 des résultats obtenus en traction lente, et enfin le paragraphe III-3 des résultats obtenus en relaxation de charge mécanique. Certains résultats sont reportés en annexe du chapitre par souci de clarté.

IV) Le chapitre IV dérive du précédent et il est consacré entièrement à la modélisation de la distribution de potentiel en fond de fissures dans le système Cu-Zn/Nitrite de Sodium.

V) Le dernier chapitre V est consacré à une étude particulière de la CSC du laiton dans le Nitrite de Sodium en mode galvanostatique.

Enfin des conclusions générales et des perspectives terminent ce mémoire.

Glossaire des symboles utilisés au cours de cette thèse

Electrochimie

Symbole	*Unité*	*Désignation*
V	mV/ECS	potentiel à l'interface en mV/ECS par rapport à une électrode de référence au Calomel saturé (ECS) métal/solution.
E	$V.cm^{-1}$	champ électrique dans le film passif.
F_0	$V.cm^{-1}$	champ électrique caractéristique du mode de croissance d'un film passif.
v	$mV.s^{-1}$	vitesse de balayage potentiodynamique.
V_j^0	mV	potentiel standard d'une réaction électrochimique *j*.
V_P	mV/ECS	potentiel appliqué.
V_C	mV/ECS	potentiel critique de dissolution sélective.
V_{oc}	mV	potentiel en circuit ouvert ou potentiel de corrosion d'un métal ou d'un alliage.
z		valence d'un cation métallique.
Q	mC	charge électrique transférée lors de la dissolution en miliCoulomb.
ΔQ	mC	excès de charge électrique transférée a travers un film d'oxyde.
D_{Zn}	$cm^2.s^{-1}$	coefficient de diffusion du zinc à travers le film d'oxyde de cuivre.
I_0	A	courant de corrosion.
I	A	courant de dissolution anodique.
X_i	$mol.cm^{-2}$	concentration de l'espèce électro-active à l'interface métal/solution.
a_i		coefficient d'activité chimique d'une espèce en solution.
S_L	mol/L	solubilité limite d'un composé chimique dans l'eau.
M_i	mol/L	concentration en volume de l'électrolyte.
c_s	$at.cm^2$	concentration de l'électrolyte à l'interface métal/solution.
θ		taux de recouvrement en surface d'une espèce électro-active.
γ	$J.cm^{-2}$	énergie d'interface film/solution.
Γ	$at.cm^2$	taux maximum de sites favorables à l'adsorption sur une surface.
$\frac{\partial \gamma}{\partial c}$	$J.cm^{-2}.mol^{-1}$	activité superficielle liée à l'énergie d'interface.
ρ	$\Omega^{-1}.cm$	résistivité électrique d'un électrolyte.
T_v	s	temps de vieillissement du film passif en polarisation anodique.
t_{exc}	s	temps du début de l'excès de charge électrique lors de la passivation.
α		pente d'une loi de décroissance du courant en t^{α}.

α_j	mV	facteur de symétrie de la réaction de transfert électronique.
R_j	$mol.s^{-1}$	vitesse d'une réaction chimique ou électrochimique.
K_j	s^{-1}	constante de vitesse d'une réaction chimique ou électrochimique.
A	cm^2	surface de l'électrode exposée en solution.
τ_R	s	temps de relaxation d'un pic de courant.
V_{0S}	mV	potentiel de corrosion des parois d'une fissure.
V_{0F}	mV	potentiel de corrosion en fond de fissure.
I_{0S}	$A.m^{-2}$	courant de corrosion des parois d'une fissure.
I_{0F}	$A.m^{-2}$	courant de corrosion en fond de fissure.
α_S	mV	coefficient de transfert anodique sur les parois d'une fissure.
β_S	mV	coefficient de transfert cathodique sur les parois d'une fissure.
α_F	mV	coefficient de transfert anodique en fond de fissure.
β_F	mV	coefficient de transfert cathodique en fond de fissure.
Λ	$\Omega..cm^{-1}.mol^{-1}$	conductivité moléculaire d'un électrolyte
Λ_∞	$\Omega..cm^{-1}.mol^{-1}$	conductivité moléculaire d'un électrolyte à dilution infinie.
c	$\Omega..m^{-1}$	conductivité spécifique d'un électrolyte.
V_{FC}	$(mV$	potentiel critique en fond d'une fissure au-dessus duquel le gradient de potentiel à l'intérieur de la fissure devient positif.
I_G	A	intensité galvanostatique appliquée.

Propriétés mécaniques

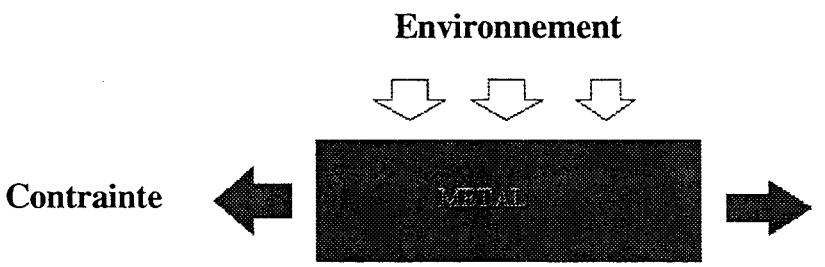
$\dot{\varepsilon}$	s^{-1}	vitesse de déformation mécanique.
F	N	charge mécanique sur une éprouvette de traction à un instant t.
F_i	N	charge seuil d'initiation de fissure correspondant au début de l'augmentation du courant de dissolution.
F_S	N	charge mécanique initiale en (N) avant la polarisation anodique.
F_{max}	N	charge mécanique maximale atteinte lors d'un essai de traction lente.
v_p	$\mu m.s^{-1}$	vitesse de propagation des fissures.
t_{inc}	s	temps d'incubation avant fissuration.
w	μm	ouverture d'une fissure.

I-1 Généralités

I-1-1 Définitions

I-1-1-a Corrosion Sous Contrainte

On entend par la terminologie ***CORROSION SOUS CONTRAINTE*** (CSC) la fissuration prématurée d'un matériau soumis à l'action conjointe d'un environnement chimique et de sollicitations mécaniques constantes ou lentement variables. Lorsque les sollicitations sont cycliques on parle de ***FATIGUE CORROSION*** (FC).



Cet endommagement concerne plusieurs types de matériaux (les métaux et alliages mais aussi les verres, les céramiques, les composites etc.) dans différents types d'environnements (solution aqueuse, gaz, métaux liquides, solides etc.).

I-1-1-b Phénoménologie de la corrosion sous contrainte des matériaux ductiles

La fissuration sous contrainte est caractérisée par deux étapes distinctes :

Etape d'amorçage : On relie souvent cette étape à la formation d'un film plus ou moins protecteur (oxyde, couche déalliée..) en surface du matériau. Ainsi, on peut supposer que les conditions d'amorçage des fissures dépendent fortement des propriétés physico-chimiques du film, elles-mêmes, à leur tour, pouvant être modifiées par les sollicitations mécaniques extérieures. Ces propriétés physico-chimiques sont difficiles à quantifier, peu de travaux ont été consacrés à cette étape, si bien qu'en général, on décrit l'amorçage de fissures comme étant dû à la rupture du film protecteur induite par l'émergence des plans de glissements des dislocations provenant du volume.

Etape de propagation : Les observations en microscopie électronique à balayage (MEB) de la surface de rupture montrent qu'elle peut être ***intergranulaire*** *(IG)* ou ***transgranulaire*** *(TG)*. De plus, de nombreux travaux montrent que dans le cas d'une rupture transgranulaire, la propagation se fait en général par microclivage discontinu; c'est le cas des alliages Cu-Au ou Cu-Zn. Les décohésions transgranulaires apparaissent souvent suivant des plans cristallographiques particuliers (voir tableau I-1 pour quelques alliages de cuivre). Cependant, cette étape a toujours fait l'objet d'une attention particulière de sorte que beaucoup de modèles cherchent à intégrer ces aspects.

Matériau	Orientation cristallographique des facettes de clivage	Orientation des marches	Milieu utilisé
Cu[1]	{**110**}	Non cristallographique	$NaNO_2$
Cu-Au[2]	{**110**}	{**111**}	$FeCl_3$
Cu-Zn-α[3]	{**110**}	{**111**}	NH_3

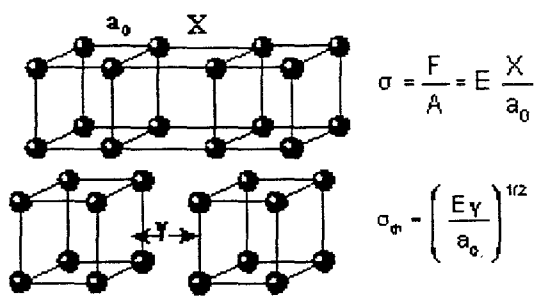
Tableau I-1 : Orientations cristallographiques des faciès de rupture de quelques alliages de cuivre.

I-1-1-c Propriétés mécaniques des matériaux CFC et CSC

Les matériaux cubiques à faces centrées (CFC) présentent en l'absence d'environnement une immunité vis-à-vis de la rupture par clivage[4, 5]. Ce phénomène est attribué d'une part, à la multiplicité des systèmes de glissement et d'autre part, à la grande mobilité des dislocations étant donné les faibles valeurs des barrières Peierls pour ce type de matériau. Ainsi, les métaux purs et bon nombre d'alliages de structure CFC cassent de façon ductile, bien avant que l'on ait atteint la contrainte critique de clivage donnée par la relation :

$$\sigma_{th} = \sqrt{\frac{E.\gamma}{a_0}}$$

où γ est l'énergie de surface, E et a_0 étant respectivement le module de Young et le paramètre de maille.



Conditions théoriques nécessaires de rupture fragile par clivage de plans cristallographiques.

Intéressons nous maintenant aux conditions de propagation d'une fissure de longueur a que l'on suppose préexistante dans le matériau. L'analyse due à Griffith[6] montre que le paramètre pertinent pour déterminer l'avancée de la fissure n'est pas la contrainte appliquée σ_A mais le facteur $K = C^{te}.\sigma_A.(\pi.a)^{1/2}$ appelé ***facteur d'intensité de contrainte***, Cte étant un facteur sans dimension qui dépend de la géométrie du problème. Ainsi, la fissure avancera

dès que K atteint une valeur critique K_{1C} appelée ténacité du matériau et qui est au même titre que les constantes élastiques, par exemple, une constante du matériau.

En CSC, la propagation des fissures survient pour des valeurs de K bien inférieures à la ténacité du matériau, pour lesquelles aucune propagation n'a lieu en absence d'environnement. Ce fait rend plus précise la notion de ***fissuration prématurée*** énoncée précédemment.

Cependant, il faut noter que, pratiquement, le facteur d'intensité de contrainte effectif K_e est en général inférieur à la valeur prévue par l'analyse de Griffith. En effet, la microstructure du matériau peut altérer le taux de concentration de contraintes en fond de fissures de sorte que :

$$K_e = K - K_S$$

le terme K_S est dû à la microstructure incluant les dislocations, inclusions et autres fissures. Le signe de K_S dépend de certaines situations. Une dislocation émise par une fissure produit un K_S positif. En revanche, un dipôle de dislocations créé en avant d'une fissure conduit à un K_S négatif[7-9]. Il est donc raisonnable de penser que la présence d'un environnement modifie sensiblement les valeurs de K_S, qui dépendent fortement de la plasticité en fond de fissures, entraînant ainsi une augmentation significative de K_e qui pourrait atteindre K_{1C} bien avant le facteur d'intensité de contrainte K.

Tout le problème est donc d'expliquer la dégradation des propriétés mécaniques d'un matériau en présence d'un environnement corrosif et par quel mécanisme les conditions favorables au clivage apparaissent.

I-1-1-d Techniques expérimentales d'étude de la CSC

Au début des études de la CSC (années 50), l'essai à *charge mécanique constante* était le plus utilisé. Cette technique consiste à exposer des spécimens à un environnement corrosif et à appliquer une charge mécanique constante. Elle permet de mesurer le degré de sensibilité à la CSC du matériau à l'aide du seul paramètre mesurable : le *temps à la rupture* qui s'avère très insuffisant pour la compréhension des mécanismes impliqués. Cependant, on montrera par la suite qu'en reprenant une variante de cette technique statique, en l'occurrence ***les essais à déformation constante,*** couplée à des mesures électrochimiques on peut obtenir des informations intéressantes.

Par la suite, Parkins et Coll.[10] ont introduit la technique de polarisation électrochimique *à vitesse de déformation constante* qui peut varier entre 10^{-7} et $10^{-4}s^{-1}$. Cette méthode permet entre autres d'estimer la vitesse moyenne de fissuration puisqu'on mesure la longueur totale de la fissure (par observation au MEB ou par section métallographique) et le temps total à la rupture. On peut encore donner une autre estimation de la vitesse de fissuration en utilisant la

loi de Faraday[1] connaissant la valeur du courant de dissolution généré "juste" après fissuration[2]. Notons que d'autres essais mécaniques permettent aussi de déterminer la vitesse moyenne de fissuration.

Les *techniques électrochimiques* classiques (*mesures potentiodynamiques*[3] et *mesures potentiostatiques*[4]) sont généralement utilisées, couplées aux précédents essais mécaniques. Le but est de déterminer les domaines de potentiel qui favorisent la fissuration et les éventuelles corrélations entre le courant de dissolution et les étapes d'initiation et de propagation de fissures. Cependant, dans les systèmes passivables, cette approche semble présenter quelques difficultés compte tenu du fait que le domaine des *potentiels critiques de fissuration* présente une intersection non nulle avec le domaine des potentiels de piqûration, ce qui pose le problème du rôle des phénomènes de piqûration en CSC.

I-2 Aperçu des modèles de CSC

Depuis les premières observations du phénomène de CSC, les modèles d'interprétation du mécanisme de fissuration n'ont pas cessé d'être avancés. La liste est longue et impossible à détailler dans le cadre de cette thèse; on renvoie pour une étude approfondie au livre de Magnin[11] montrant bien les avantages et les limites de ces modèles. Notons seulement que ces différents modèles ont vu le jour en fonction de l'évolution des observations majeures caractéristiques du phénomène de CSC (amorçage de fissures aux plans de glissements, discontinuité de la propagation de fissures, relations d'orientations..).

Néanmoins, on peut classer ces modèles en deux catégories, ceux qui attribuent un rôle primordial à la corrosion : *rupture de films d'oxyde*[12-18], *adsorption chimique*[19-22] ou *effet de l'hydrogène*[23], et ceux plus récents liés à la plasticité : *clivage induit par un film*[24-26], *effet d'un adoucissement localisé*[27], *clivage* des verrous de Lomer Cottrel[5] *assisté par dissolution locale*[28, 29] ou encore rupture purement ductile très localisée entretenue par une relation synergique entre la dissolution et la plasticité[30].

La multiplication des modèles prouve déjà leurs limitations. On peut noter, par exemple, que dans certains cas le film d'oxyde n'est pas nécessaire (cas de la dissolution sélective seule du zinc dans une solution "équilibrée"[6]) ou que l'adsorption chimique explique mal la discontinuité de la propagation ou l'identification de l'élément fragilisant (la liste des milieux fragilisants est longue). Disons seulement qu'à ce jour, aucun modèle ne peut prétendre englober tous les cas de CSC.

Cependant, peu de modèles[27, 29] mettent l'accent sur l'interaction Corrosion Déformation, jusqu'ici très peu étudié. En effet, l'insuffisance dont souffrent la plupart des

---

[1] On peut déduire par exemple, en supposant que la fissure avance uniquement par dissolution, la vitesse de propagation de fissures v_f à partir de la formule : $v_f = \frac{M.I_a}{z.F.\rho}$. avec m masse atomique, I_a courant maximum de dissolution, F constante de Faraday, z valence de l'ion dissous et ρ masse volumique.

[2] Notons qu'une difficulté expérimentale réside dans l'estimation du courant juste après fissuration.

[3] C'est une technique qui consiste à polariser le matériau à une vitesse de balayage en potentiel v constante.

[4] Le potentiel est dans ce cas maintenu à une valeur contante.

[5] Il s'agit d'un empilement de dislocations souvent rencontré dans les CFC.

[6] C'est une solution dans laquelle la dissolution du cuivre est inhibée.

modèles cités plus haut provient, à notre sens, du manque ***d'observations locales*** de plus en plus fines pouvant rendre compte de deux aspects importants de l'interaction Corrosion-Déformation :

i) l'effet de *la corrosion sur les propriétés mécaniques de surface* d'un matériau (effet des lacunes créées par dissolution sur le mouvement des dislocations, rôle de l'adoucissement local, rôle éventuel de l'hydrogène sur la plasticité de surface, et surtout nature de l'interaction entre un fond de fissure en dissolution et les dislocations au voisinage). La diversité des hypothèses émises ne permet pas d'arrêter une idée claire sur le sujet. Notons que beaucoup de modèles restent qualitatifs sur ce point;

ii) et inversement, *l'effet d'une contrainte mécanique sur les mécanismes réactionnels chimiques ou électrochimiques* se déroulant à l'interface matériau/solution. On pense en l'occurrence à ***l'effet d'une contrainte sur les lois de croissance des films d'oxydes.***

Ces pistes de recherche nécessitent des techniques d'observations appropriées : la Microscopie Electronique à Transmission, par exemple, difficile à mettre en oeuvre in-situ ou encore la microscopie en champ proche. En ce qui nous concerne, nous nous intéresserons surtout au cours de cette thèse aux effets de la contrainte mécanique sur les processus électrochimiques : (***cinétiques de dissolution sélective***, ***analyse des événements électrochimiques locaux métastables***, ***vitesse d'oxydation***..).

Pour ce faire, nous utiliserons les méthodes électrochimiques classiques en vue d'une innovante caractérisation des systèmes étudiés et des méthodes un peu plus "exotiques" basées sur les mesures de ***bruit électrochimique*** *ayant précisément l'avantage de* ***mettre mieux en évidence le caractère local (localisation spatiale) des processus réactionnels*** *se déroulant à l'interface.*

I-3 Approche expérimentale de la CSC par les techniques de bruit électrochimique.

Par ***bruit électrochimique*** on entend les fluctuations[7] de courant ou de potentiel d'électrode directement reliées aux processus cinétiques de corrosion. Dans le cas d'un processus électrochimique, purement contrôlé par activation thermique, le bruit provient des fluctuations stochastiques des réactions réversibles. Concernant les réactions associées aux phénomènes de passivation, le bruit électrochimique observé en mode potentiostatique est en général attribué aux processus de dissolution-formation du film superficiel. Enfin, dans les phénomènes de Corrosion caverneuse, les fluctuations de transports de masse peuvent, eux aussi, conduire à l'apparition d'instabilités électrochimiques.

A ce jour, les techniques de mesure de bruit électrochimique ont apporté une contribution non négligeable dans l'étude des phénomènes de corrosion localisée[31-39]. Ainsi, par exemple sur les aciers inox AISI 430, on montre que la forme des transitoires de courant varie en fonction du stade de développement de la piqûre[40]. Aussi, cette technique a permis de prédire les stades de transition de la piqûration métastable à la piqûration stable et, dans certains cas, de différencier les sites d'amorçage de piqûres (carbure de Titane, sulfures de Manganèse) par l'étude des lois de décroissance des transitoires de courant[41].

[7] De fréquence inférieure à 1 Hz.

Il est donc bien établi que ces techniques sont capables de détecter des changements dans le comportement électrochimique des matériaux dans une variété de conditions électrochimiques. Cependant, la base théorique d'interprétation des phénomènes observés n'est pas encore achevée et les tests de standardisation ne sont pas toujours mis au point.

Néanmoins, les succès remportés en corrosion localisée par les techniques de bruit ou en applications industrielles ouvrent la voie à un nouveau champ d'application dans le domaine de la CSC que l'on peut considérer, dans une certaine mesure, comme une forme particulière de corrosion localisée. A notre connaissance, aucun travail consistant dans ce sens n'a été publié.

I-4 CSC des alliages Cu-Au et Cu-Zn

I-4-1 Cas des alliages Cu-Au

L'étude du comportement des alliages de métaux nobles du type Cu_xAu en CSC est intéressante pour plusieurs raisons. Ces alliages sont d'abord sensibles à la ***dissolution sélective***, autrement dit, dissolution du métal le plus oxydable (le cuivre dans ce cas précis) et formation d'une ***couche déalliée*** par enrichissement superficiel en or dans une gamme précise de potentiel. Cette dernière s'étend du potentiel de corrosion de l'alliage (V_{oc}) jusqu'à un potentiel "critique"[8] (V_C) au-delà duquel une dissolution massive du cuivre apparaît, détruisant la couche déalliée. De plus, ces alliages sont sensibles à la CSC dans une grande variété d'environnements à température ambiante[42-45], et le rôle de la couche déalliée est diversement apprécié. Le modèle de Sieradski et Newman[26] lui attribue un rôle par sa "nature fragile" alors que d'autres modèles insistent plus sur l'effet de la dissolution dans l'abaissement du K_{1C} de l'alliage[28, 29]. Ces alliages apparaissent donc comme de bons candidats pour une étude de l'interaction entre dissolution sélective et CSC[46].

Par ailleurs, ces alliages sont également sensibles à la piqûration[47] dans la région dite "pseudo-passive"[9]. La question est aussi de savoir quel est le lien entre le phénomène de piqûration et l'initiation de fissures.

Il est admis qu'en mode potentiostatique la fragilisation de ces alliages est évidente[10] lorsque le potentiel anodique dépasse la valeur[11] V_C. Cependant, des exemples de CSC ont été relevés dans le domaine de passivation. Ainsi, a-t-il été prouvé, récemment, que la variation des paramètres électrochimiques telque le potentiel appliqué (V_p) ou que la durée d'exposition en potentiel libre V_{oc}, modifient sensiblement la sensibilité à la CSC, en même temps que la structure de la couche déalliée. Par exemple, Chen et Coll.[48] observent qu'un séjour de quelques secondes à V_{oc}, après un arrêt de la polarisation anodique, suffit pour éliminer toute possibilité de fragilisation[12]. L'auteur conclut alors que la ***réorganisation rapide*** de la couche "fraîchement déalliée" joue un rôle important dans le processus d'inhibition de fissures. En revanche, il ne précise pas par quel mécanisme s'opère cette

[8] La nature de ce potentiel est sujete à controverse, aucune définition ne rend compte exactement des phénomènes de "transpassivation" dans ces alliages.

[9] Le domaine de potentiel compris entre V_{oc} et V_C sera souvent appelé par la suite "domaine passif", l'enrichissement en des couches superficielles de l'alliage lui conférant certaines propriétés des couches de passivation, et en premier lieu une réactivité "faible" en milieu aqueux corrosif.

[10] Une dissolution massive conduit en générale à une fissuration intergranulaire.

[11] Encore faut-il connaître la valeur de V_C.

[12] L'auteur a réalisé des essais mécaniques du type flexion à trois points.

inhibition. Il faut noter qu'il y a encore un manque d'informations sur ***l'évolution structurale de la couche déalliée*** lorsqu'on arrête la polarisation ou lorsqu'on se rapproche du potentiel critique ou encore lorsqu'on ***cycle en potentiel***. Les modèles de dissolution sélective existants ne rendent pas compte explicitement de cette évolution structurale. Ils ne tiennent pas non plus compte de ***l'état métallurgique initial du substrat*** à savoir :

i) état initial de volume : concentration initiale en défauts cristallins : lacunes, dislocations et ordre structural de l'alliage sujet à la dissolution sélective;

ii) état initial de surface : rugosité et composition chimique de la surface.

Les quelques études qui portent sur ce sujet sont controversées. Citons les travaux de Parks et Coll.[49] qui se sont intéressés à l'effet de l'ordre structural dans l'alliage $Cu_{25}Au$ sur son comportement électrochimique. Les auteurs constatent une augmentation importante (~ +250 mV) du potentiel critique V_C lorsque l'alliage est désordonné, alors qu'il n'y a aucune différence de courant limite (courant asymptotique obtenu aux temps longs de polarisation) entre des échantillons respectivement ordonnés et désordonnés. Ce résultat intéressant nous parait apporter un élément nouveau, qui tient compte de l'aspect métallurgique de l'alliage, pour la compréhension de la nature du potentiel critique V_C bien qu'il soit contredit par d'autres travaux[50]. La densité et la distribution des défauts en surface (parois d'antiphases, ségrégation chimique) sont autant de paramètres métallurgiques qui peuvent changer l'activité chimique ou électrochimique[13] à l'interface.

Néanmoins, on soupçonne aussi que l'aspect microstructural de l'alliage (concentration de défauts en volume) dû à ***la méthode de préparation de surface*** (polissage mécanique), pas nécessairement explicitement pris en compte dans les études électrochimiques des alliages Cu-Au, joue un rôle important. On rappelle que le polissage mécanique induit un écrouissage superficiel qui peut être différent en fonction de l'ordre structural de l'alliage. De plus, les cinétiques de transport du cuivre, du volume vers l'interface, sont nécessairement dépendantes de la microstructure volumique de l'alliage.

Il nous semble donc qu'une meilleure compréhension des mécanismes de dissolution sélective des alliages Cu-Au en tenant compte de ***l'état métallurgique initial*** *ne pourrait qu'apporter un éclaircissement quant à son rôle en CSC.*

I-4-2 Cas des alliages Cu-Zn

On peut résumer les travaux sur la CSC des alliages Cu-Zn en deux catégories suivant :

i) l'effet de l'environnement : Les premiers travaux[50], qui avaient, tout d'abord, pour objectif l'identification des couples Cu-Zn/environnements sensibles à la CSC, ont révélé une liste de plus en plus longue, les solutions à base de $(NO_2)^-$, $(NO_3)^-$, $(ClO_3)^-$, $(SO_4)^{--}$ et $(MO_4)^-$ provoquant toutes la fissuration TG du laiton. Cependant, il semble aussi que dans certains cas le mode de fissuration (TG ou IG) dépend étrangement de la nature de la solution[51]. Par ailleurs, le concept de "***concentration minimale de fissuration***" a été déjà

[13] L'activité chimique de ces défauts peut être reliée à une différence de potentiel électrochimique induite par une perturbation de la configuration électronique autour de ces défauts.

avancé[51], malheureusement, l'auteur n'a pas suffisamment développé les aspects électrochimiques particuliers inhérents aux solutions diluées. Ce point nous parait intéressant à approfondir lorsqu'on sait que les mécanismes d'oxydation en milieu dilué sont peu ou mal élucidés;

ii) la composition de l'alliage : Ce paramètre a longtemps intrigué, les corrélations recherchées entre dissolution sélective du zinc, moyennant des changements dans l'arrangement des structures de dislocations[14], et CSC sont rendues difficiles du fait que même le cuivre pur est sensible à la CSC[52-55]. Cela étant, il est bien établi[56] que plus la concentration en zinc est élevée plus la sensibilité[15] à la CSC de l'alliage est grande. On notera également un dernier point lié à la microstructure du laiton, à savoir que ***l'écrouissage mécanique***[56] et la faible taille des grains[57] favorisent essentiellement le mode TG.

En somme, les travaux précités montrent la complexité du phénomène de CSC dans les laitons, bien plus qu'ils ne constituent une avancée importante dans la compréhension de ses mécanismes. Le caractère macroscopique et fragmentaire des observations ne permet pas, en général, de conclure. De plus, la recherche de corrélations pures n'implique pas nécessairement une causalité. Néanmoins, des idées dans ces approches demeurent intéressantes et on essayera de les aborder de manière objective et systématique.

La CSC des alliages Cu-Zn, dans le cas particulier des solutions de nitrite de sodium[16] $NaNO_2$, a fait également l'objet de nombreuses études[57-62]. Cependant, un grand nombre de travaux plus récents est consacré essentiellement aux phénomènes de propagation de fissures. Ainsi, au cours d'une étude de l'effet de la concentration M_0 de la solution sur la vitesse de propagation des fissures, Parkins et Coll.[59] ont montré que celle-ci augmente brusquement pour $M_0 >$ à 0,1 mol/L, en se basant sur l'augmentation du courant[17] de dissolution moyen. Dans d'autres travaux, Galvele[61] relie la fragilisation du laiton aux phénomènes de piqûration qui se produisent dans une gamme bien précise de potentiels, quelle que soit la concentration M_0. L'auteur note également que la CSC Transgranulaire (CSC-TG) dans les laitons est influencée par la nature du film en fond de fissure qui n'est pas nécessairement un film d'oxyde. Ainsi, un complexe de $Cu(NO_2)_2$ adsorbé sur les lèvres d'une fissure permettrait d'abaisser le point de fusion superficiel[18], ce qui augmenterait le transport diffusionnel en surface. Cette dernière hypothèse, si elle était vérifiée expérimentalement, tendrait à valider un mécanisme de CSC contrôlé par la diffusion en surface[64].

L'hypothèse de complexation en fond de fissure va à l'encontre d'autres études d'après lesquelles la géométrie des fissures empêche les agents complexants ($(NO_2)^-$..) d'y pénétrer[19] [65]. D'un autre côté, Flanagan[65] avance aussi l'hypothèse que la présence des anions $(NO_2)^-$ permet seulement d'entretenir en mode potentiostatique la réaction

[14] Les structures planaires ou cellulaires dans le laiton sont définies par la composition de l'alliage en Zn.

[15] La sensibilité est souvent mesurée par le temps à rupture.

[16] Ce milieu sera choisi par la suite, en raison de la forte sensibilité (des temps de rupture très courts) à la CSC du laiton dans ce système.

[17] Son calcul de la vitesse de propagation est basé sur la loi de Faraday. Ainsi, plus l'électrolyte est concentré, plus le courant de dissolution moyen est élevé, la résistance de la solution étant alors plus faible, quel que soit le mode de polarisation de l'interface.

[18] T_f=114,5°C pour $Cu(NO_3)3H_2O$ [63].

[19] Hypothèse peu vraisemblable vue la géométrie de l'anion NO_2^- (angle au sommet 132° 48', distance de liaison $N-O$: 1,139 Å).

d'oxydation du cuivre par consommation des H^+ produits par cette réaction[20]. Dans tous les cas, les anions nitrites contrôlent le pH local et donc les cinétiques de dissolution et de formation d'un oxyde stable et par conséquent, la propagation des fissures. Cependant, l'auteur ne cite pas d'expériences permettant de valider ses hypothèses (mises à part les observations vidéo d'une fissure en propagation). A notre avis, d'autres facteurs, tels la géométrie de la fissure et les distributions de potentiels dans la fissure, sont aussi déterminants pour l'entretien des réactions d'oxydation en fond de fissures.

Par ailleurs, le rôle attribué aux anions nitrites ne se limite pas aux hypothèses avancées ci-dessus, ils peuvent jouer un rôle dans ***les mécanismes d'oxydation du laiton***. Ce point nous parait assez intéressant à développer puisque d'autres hypothèses sont aussi avancées concernant la nature "***supposée***" poreuse[65] du film en fond de fissures expliquant par là le niveau élevé du courant de dissolution observé expérimentalement.

En ce qui concerne les trop peu nombreux travaux consacrés à ***l'étape d'initiation de fissures***, la nature physico-chimique du film superficiel n'est pratiquement pas prise en compte. Citons l'approche intéressante due à Parkins et Coll.[57] qui essayent d'identifier les conditions nécessaires à l'initiation de la première fissure dans le laiton α à l'état recuit dans 1 mol/L $NaNO_2$. Il semble que l'initiation nécessite une déformation plastique macroscopique minimale d'environ 1%. Ce résultat est fondé sur des mesures de courant électrochimique couplées à des observations au microscope optique et au MEB au cours d'essais de traction lente. Par convention, les auteurs considèrent que lorsque le courant de dissolution anodique dépasse une valeur seuil de 1 $\mu A.cm^{-2}$ au-dessus de la ligne de base, il y a apparition de la première fissure.

Cependant, cette approche reste limitée en raison du caractère macroscopique des mesures. Une déformation macroscopique de 1% d'un échantillon recuit n'a pas de sens sachant que localement en fond de fissure un taux de déformation mécanique plus important peut être atteint. En outre, ces études ont été menées dans une optique de design, en vue de rechercher les conditions mécaniques optimales d'utilisation du matériau. Enfin, ces études n'ont pas cherché à élucider si cette plasticité macroscopique n'est pas le résultat d'une interaction Corrosion-Déformation (plasticité favorisée par la dissolution) qu'on ne retrouverait pas en absence de l'environnement. Sur ce point, citons les travaux de Venkaytaraman[66] sur un monocristal de Fe-3%Si montrant l'apparition de discontinuités dans la charge mécanique par la seule présence "d'un film d'oxyde", alors que le décapage de la surface par attaque chimique permet de retrouver le comportement mécanique initial. L'auteur attribue ces discontinuités de la charge mécanique à de la microplasticité localisée au voisinage de l'interface métal/oxyde. Mann et Pethica[67, 68] montrent aussi que la seule présence d'un film d'oxyde augmente la limite élastique[21] du substrat. Gerberich et Coll.[69] arrivent à la même conclusion par des expériences de microindentation sur monocristal de Fe-3%Si oxydé par voie thermique ou électrochimique dans 1 mol/L H_2SO_4. Tous ces travaux tendent à prouver la corrélation entre l'oxydation superficielle et les variations des propriétés mécaniques locales.

Par ailleurs, d'autres auteurs ont tenté de mettre en évidence l'influence sur la CSC des éléments d'addition en faible concentration dans le laiton. L'ajout d'Etain[70] (de 0,8% at. à

[20] La réaction d'oxydation est donnée par $2Cu + H_2O \leftrightarrow Cu_2O + 2H^+$ et la réaction de consommation des ions H^+ est donnée par : $H^+ + NO_2^- \leftrightarrow HNO_2$.

[21] Il semblerait que le film d'oxyde agit sur le mouvement et sur la distribution des dislocations du substrat.

2,9%Sn) et surtout d'Arsenic (0,03% -0,1%As) aurait un effet d'inhibition de la CSC[22]. L'Etain modifierait la composition du film d'oxyde, alors que l'Arsenic formerait un intermétallique en surface qui contribuerait à réduire la dissolution sélective du zinc, indépendamment de la présence ou non d'un oxyde superficiel. Plus encore, Yu et Coll.[71] montrent que l'Arsenic est aussi actif lorsqu'il est introduit en solution sous forme d'un complexe d'Arséniate $HAsSO_4^{2-}$. Dans ce cas, l'Arsenic ne peut que modifier les propriétés physico-chimiques du film d'oxyde en surface. Cependant, l'auteur ne propose aucune interprétation en termes de mécanismes. Enfin, Galvele[62] montre qu'une faible contamination de l'électrolyte $NaNO_2$ par du NH_3 ou par des ions d'ammonium NH_4^+ (~10^{-3} mol/L) modifie radicalement, semble-t-il, le mode de fissuration.

I-5 Principales orientations de recherche fixées au cours de cette thèse

Les principales pistes de recherche fixées au cours de cette thèse sont résumées dans le tableau suivant :

Ce qu'il reste à faire	*Ce qu'on projette de faire*
Cas des alliages Cu-Au	***Cas des alliages Cu-Au***
- Les modèles actuels de dissolution sélective sont insuffisants pour expliquer toutes les observations expérimentales.	- Etude de l'effet de la microstructure de volume sur les régimes de dissolution sélective des alliages Cu-Au et leur rôle en CSC.
- Trouver des conditions électrochimiques (cyclage en potentiel ou en courant) permettant de "guérir" les fissures à l'amorçage.	- Application des techniques de mesure de bruit électrochimique en CSC de l'alliage $Cu_{25}Au$.
Cas des alliages Cu-Zn	***Cas des alliages Cu-Zn***
- Les mécanismes d'oxydation du laiton dans le nitrite de Sodium hors et sous contrainte mécanique sont à élucider.	- Etude des mécanismes d'oxydation du laiton dans le Nitrite de Sodium. en fonction de la concentration de l'électrolyte.
- Il est aujourd'hui, admis que les fissures s'amorcent aux joints de grains ou aux points d'émergence des lignes de glissement. En revanche, le rôle de la microstructure initiale (taux d'écrouissage en volume, composition de la surface..) dans la phase d'amorçage, est aussi à élucider.	- Rôle de la contrainte mécanique sur les mécanismes d'oxydation du laiton dans le Nitrite de Sodium.
	- Etude de l'effet de la microstructure de volume sur l'étape d'initiation des premières fissures en CSC.
	- Modélisation des mécanismes réactionnels en fond de fissures dans le système laiton/Nitrite de Sodium.

[22] Y aurait-il d'autres éléments de la colonne **VB** (Sb, Bi..) du tableau périodique bénéfiques vis-à-vis de la CSC ?

II-1 Etude électrochimique des alliages Cu-Au hors contrainte

II-1-1 Introduction

On se propose dans ce chapitre d'étudier le problème de la dissolution sélective et de la piqûration des alliages Cu_xAu par les techniques de bruit électrochimique. Cette idée nous a été suggérée par les récents travaux de Moffat et Bard[72] montrant qu'il est possible, dans certaines conditions, d'observer du bruit électrochimique au cours d'une expérience potentiodynamique menée sur une électrode de $Cu_{25}Au$ à une vitesse de balayage v=1 mVs^{-1}. Les auteurs observent des fluctuations du courant de dissolution au début du palier de pseudo-passivation qu'ils attribuent à une compétition entre la dissolution du cuivre et le blocage des sites de dissolution par les atomes d'or[1]. Cette interprétation quasiment à l'échelle atomique, et inaccessible avec les techniques de mesure utilisées, fait l'impasse sur les processus directement observables aux échelles micrométriques ou à la rigueur submicrométriques seules accessibles. Et de fait, l'apparition de ces fluctuations pourrait bien refléter des modifications à une échelle mésoscopique, mettant en jeu des processus microstructuraux (rupture de la couche déalliée, changement de composition..), qu'il est intéressant d'étudier de plus près en vue d'éclaircir le problème de la dissolution sélective.

On déterminera les conditions initiales de surface nécessaires à l'apparition du bruit électrochimique dans le domaine passif et leur lien avec le processus de piqûration aléatoire. On examinera aussi l'effet de l'état métallurgique initial de surface et de volume sur la réponse en bruit électrochimique et sur les cinétiques de dissolution sélective.

Pour ce faire, des expériences en mode potentiodynamique et potentiostatique sont conduites sur des échantillons polycristallins de composition Cu_xAu, (avec x=2 à 30 at.%Au). Une part importante de ce travail consistera en l'analyse du bruit électrochimique observé en mode potentiostatique pour différents états de surface de ces alliages. On choisit pour cela deux méthodes d'enrichissement superficiel en or :

i) la première méthode : consiste à provoquer une ségrégation superficielle en or par un traitement thermique adéquat;

ii) la deuxième : à enrichir la couche superficielle en or par des impulsions pseudo-périodiques appliquées au potentiel V_P qui l'amènent au voisinage du potentiel critique V_C.

A priori, deux échelles spatiales différentes caractérisent ces deux modes d'enrichissement superficiel. La dissolution sélective induite par impulsions de potentiel peut conduire à un enrichissement en or pouvant atteindre des épaisseurs de l'ordre du micromètre. En revanche, la ségrégation superficielle par traitement thermique observée au moins sur l'alliage $Cu_{25}Au$[73, 74], et suivant les orientations cristallographiques (100) et (110) concerne uniquement les couches atomiques externes, au plus les 5 premiers plans lorsqu'on se rapproche de la température T_C de transition ordre-désordre (T_C=663°C pour $Cu_{25}Au$). Cette ségrégation est réduite à deux plans atomiques lorsque la température baisse de quelques centaines de degrés au-dessous de T_C. Le cas de l'orientation (100) a été minutieusement étudié en utilisant la diffraction de Rayons X[74] et la rétro-diffusion d'ions de basse

[1] Notons qu'il n'était pas absolument évident, avec le dispositif d'acquisition du signal, qu'une électrode de $Cu_{25}Au$ "bruite". Si les seules sources de bruit avaient été seulement la diffusion superficielle et l'électrodissolution Moffat et Bard n'auraient pas du observer de bruit. Rappelons aussi que les processus à cinétique "lente" tels que la passivation et la dépassivation des surfaces d'alliages, qui donnent naissance à un bruit visible sur des alliages Fe-27%.Cr, ne peuvent pas être invoqués ici.

énergie[75]. La concentration en or alors atteinte d'environ 50% semble être indépendante de la température entre 300 et 900°C. Un tel résultat a été confirmé récemment par simulations numériques[76]. Par ailleurs, des simulations numériques récentes des surfaces vicinales de $Cu_{25}Au$ montrent que la composition de surface, à l'équilibre, est obtenue avec des terrasses enrichies en or.

Si ces deux états de surface types obtenus l'un par voie électrochimique (couche déalliée) et l'autre par voie thermique (couche enrichie en or) avaient chacun une signature en bruit caractéristique, alors on pourrait envisager de faire le lien entre bruit et état de surface, ou encore entre bruit et mécanisme de dissolution sélective.

II-1-2 Méthode expérimentale

Matériaux : Une série d'alliages Cu_xAu (x = 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30 at.%Au) a été élaborée par fusion en lévitation à partir d'un barreau ultra pur de cuivre à 99,999% de GOODFELLOW et de feuillettes d'or à 99,98% du COMPTOIR LYON-ALEMAND. Les lingots obtenus ont été découpés en petits échantillons de 6 mm de diamètre, polis mécaniquement en utilisant le papier abrasif SiC (600 à 1200) avec finition à la pâte diamantée 6 µm, 3 µm et 1 µm. Les échantillons sont rincés à l'acétone après chaque étape de polissage.

Tous les échantillons ont subi un traitement thermique à 750°C durant 48 heures sous vide à 10^{-7} Torr. Une moitié de ces échantillons notée **(B)** est ***repolie*** selon la procédure précédente. La seconde moitié notée **(S)** est seulement rincée à l'acétone afin de conserver l'état de ségrégation superficiel induit par le traitement thermique et au moins partiellement maintenu lors du refroidissement lent jusqu'à la température ambiante[2].

Des mesures de diffraction de rayons X nous ont permis d'estimer le paramètre de maille en fonction de la composition de l'alliage[3] (voir tableau II-1). Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux de la littérature[72]. Une tendance à l'ordre était bien visible sur les clichés de diffraction pour les fortes compositions.

composition x	0,02	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30
a_0 (Å)	3,613	3,639	3,657	3,695	3,715	3,743	3,771

Tableau II-1 : Paramètres de maille des alliages Cu_xAu traités thermiquement à 750°C pendant 48 h sous vide.

Solution : L'électrolyte utilisé est un mélange d'acide sulfurique (H_2SO_4) à 0,05 N et de sulfate de Sodium ($NaSO_4$) à 0,5 mol/L à pH 2,4. La solution de volume 240 mL est maintenue stagnante après un dégazage d'une heure à l'azote. Avant chaque essai, l'électrode, de surface

[2] En effet, le refroidissement procède au moins en deux temps, un premier refroidissement rapide de 750 °C à T_C au cours duquel on fige le degré d'ordre qui sera observé à la température ambiante, un deuxième refroidissement lent qui conduit l'échantillon de T_C à l'ambiante, au cours duquel l'état d'ordre obtenu est conservé.

[3] L'alliage ordonné $Cu_{25}Au$ ayant un paramètre de maille de 3.7484 Å et le désordonné un paramètre de 3.7527 Å[72].

exposée égale à 0,096 cm^2, est maintenue au potentiel libre V_{oc} pendant 3 minutes, la valeur de V_{oc} étant ensuite notée.

Montage : Les mesures électrochimiques sont acquises en utilisant un potentiostat EG&G 273 contrôlé par ordinateur. Un montage électrochimique classique à trois électrodes a été élaboré à cet usage (voir schéma ci-dessous). Il comporte la cellule centrale avec le porte échantillon , la solution stagnante, avec électrode de référence saturée au calomel (ECS) ainsi qu'une contre électrode de platine *Pt* chacune dans un compartiment rempli de solution mais isolé de la cellule centrale par un verre fritté. La solution est préalablement dégazée dans un réservoir prévu à cet effet. L'échantillon est enrobé dans de la résine pour faciliter son polissage et son isolement électrique lors de la polarisation électrochimique.

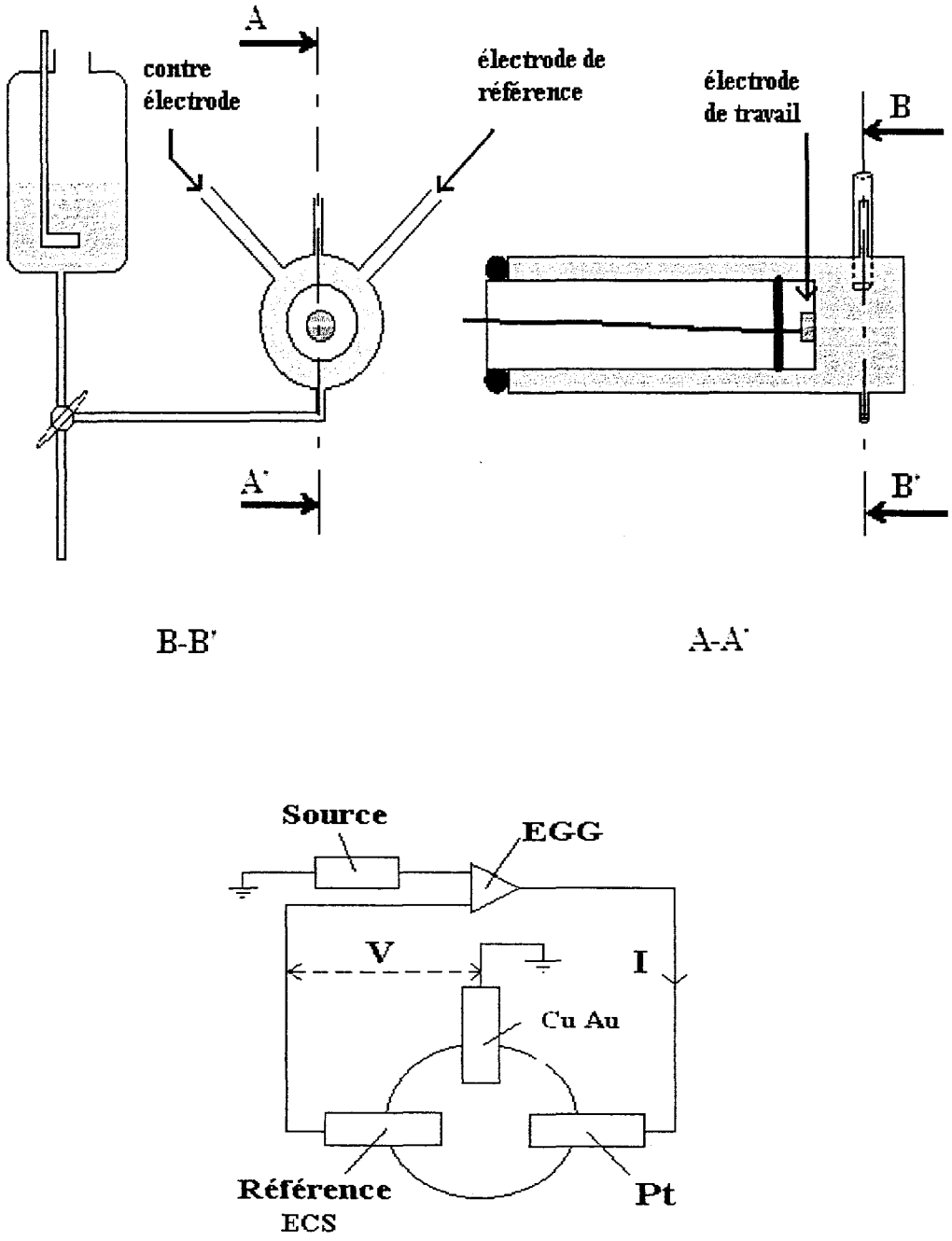


Schéma de la cellule électrochimique utilisée et du montage à trois électrodes équivalent

II-1-3 Etude Potentiodynamique des alliages Cu_xAu dans les sulfates acides

Dans tous les essais potentiodynamiques, le potentiel de départ était fixé à 100 mV en dessous de V_{oc}. Ces essais sont effectués à trois vitesses de balayage potentiodynamiques, soit :

i) v_1= 33 μVs^{-1} avec une fréquence d'acquisition de 1,33 Hz;

ii) v_2 =0,1 mVs^{-1} avec une fréquence d'acquisition de 1,33 Hz;

iii) v_3=1 mVs^{-1} avec une fréquence d'acquisition de 13,3 Hz.

Les figures II-1, II-2 et II-3, représentent les courbes potentiodynamiques de la série d'échantillons polis (**B**) pour différentes compositions d'alliage et pour différentes vitesses de balayage (Référence v_1, v_2, v_3). Il ressort de ces courbes les points suivants :

i) pour une composition d'alliage donnée, les courbes présentent trois régimes de dissolution différents (**I**, **II** et **III**). Le régime I correspond à la région de potentiel comprise entre V_{oc} et V_1 (associé au *premier maximum de courant anodique*). Le niveau de courant augmente alors rapidement avec le potentiel ; en revanche, il diminue avec l'augmentation de la teneur en or de l'alliage. Ce régime est classiquement associé à la dissolution du cuivre et à la formation progressive de la couche déalliée riche en or;

ii) le régime II correspondant au palier entre V_1 et V_C présente une structure particulière formée de "pics" et de "vallées" plus ou moins prononcés extrêmement sensibles à la vitesse v (voir figures II-1, II-2 et II-3). Par ailleurs, on peut noter que pour les compositions à plus faible teneur en or (par exemple Cu_5Au), le pic de courant à V_1 et la structure en "vallées" disparaissent aux faibles vitesses de balayage v_1 et v_2, mais persistent à la vitesse v_3 ;

iii) enfin démarre le régime III à V_C qui se traduit par une dissolution massive du cuivre entraînant l'effondrement de la couche déalliée ainsi que la formation concomitante d'une région poreuse tridimensionnelle déjà observée par plusieurs auteurs[77]. L'épaisseur de cette couche peut atteindre quelques dizaines de microns, ce qui explique le rôle singulier joué en CSC par ce régime. Notons que la valeur du potentiel critique V_C correspondant à la composition $Cu_{25}Au$ varie légèrement en fonction de la vitesse v. Il n'est pas aisé à partir de ces seules données de se prononcer sur la nature du potentiel V_C, encore moins de déterminer de façon précise sa valeur[4]. N'étant pas à la bonne échelle d'observation, on voit forcément V_C fluctuer d'une expérience à l'autre, parce qu'on ne maîtrise pas les paramètres de contrôle de V_C.

[4] Au fait V_C a-t-il une valeur intrinsèque ? Dans la littérature, la notion d'ordre structural dans la couche déalliée est à peu près absente., Il est légitime de penser qu'en faisant varier les microstructures de surface, on altère cet ordre. Il n'est pas déraisonnable alors de supposer que le degré d'ordre à un instant donné contrôle V_C.

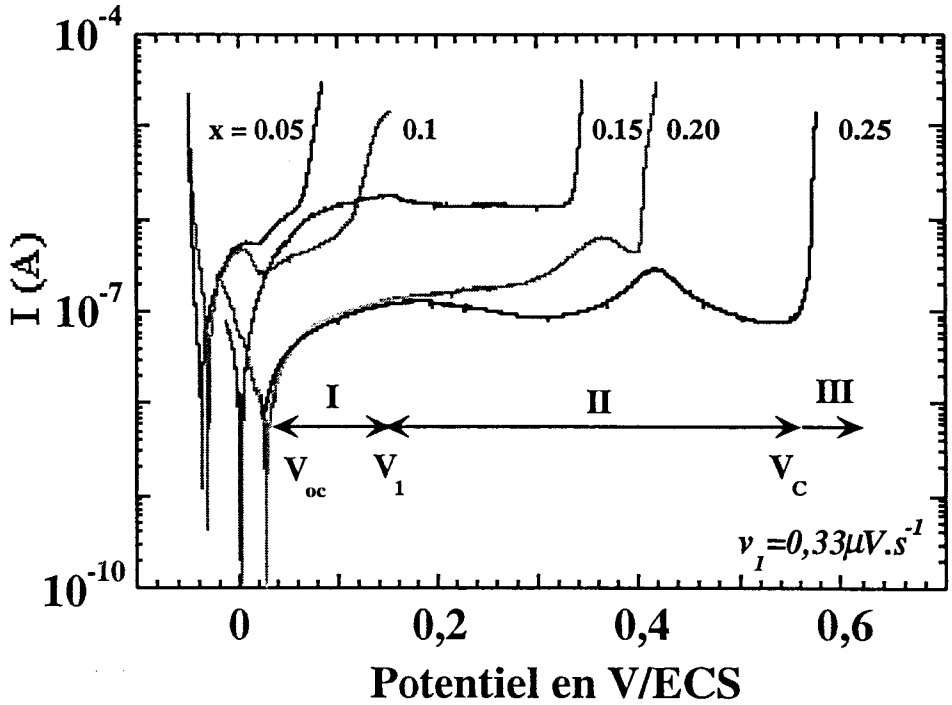


Figure II-1 : Courbes potentiodynamiques obtenues sur les échantillons polis (B) de composition Cu_xAu à une vitesse v_1=33 µVs^{-1} dans 0,05N H_2SO_4 + 0,5 mol/L de $NaSO_4$ à pH 2,4. Le palier de passivation est d'autant plus large et le niveau de courant est d'autant plus faible que la teneur en or de l'alliage initial est élevée.

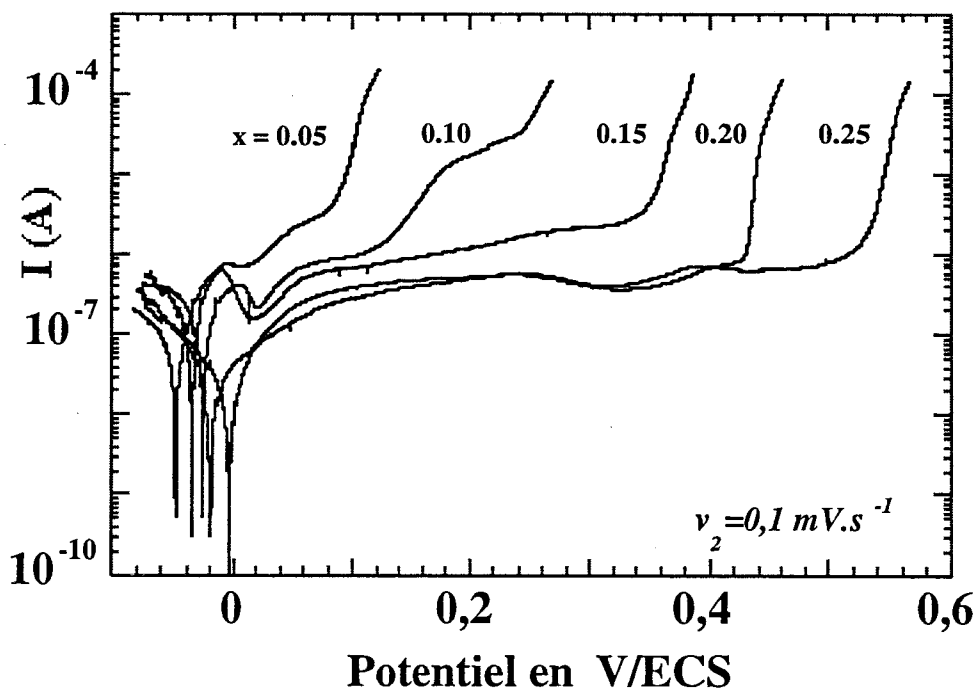


Figure II-2 : Courbes potentiodynamiques obtenues sur les échantillons polis (B) de composition Cu_xAu à une vitesse v_2=0,1 mVs^{-1} dans 0,05N H_2SO_4 + 0,5 mol/L de $NaSO_4$ à pH 2,4. L'augmentation de la vitesse semble déplacer les pics de potentiel à V_1, dans le sens cathodique.

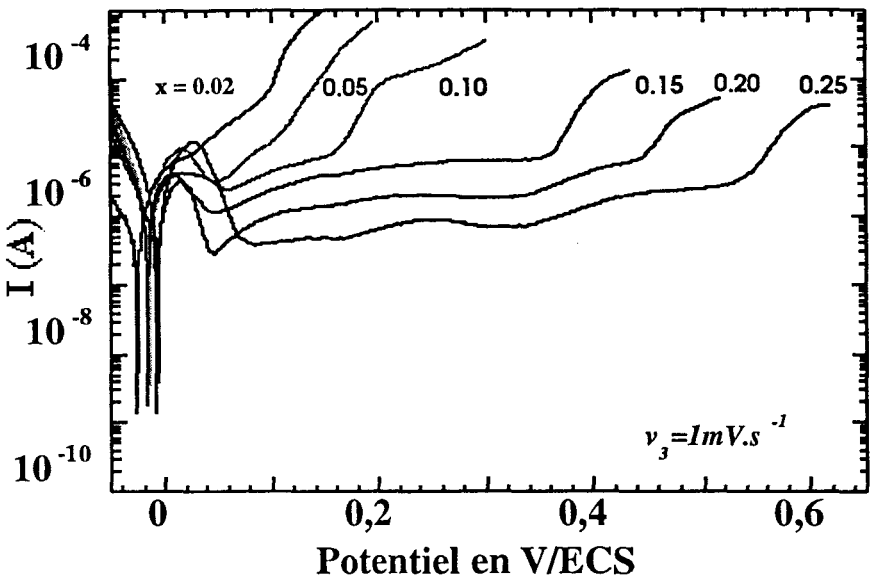


Figure II-3 : Courbes potentiodynamiques obtenues sur les échantillons polis (B) de composition Cu_xAu à une vitesse v_3=1 mVs^{-1} dans 0,05N H_2SO_4 + 0,5 mol/L de $NaSO_4$ à pH 2,4. Tous les pics de potentiels à V_1 sont confondus, quelle que soit la composition de l'alliage.

Dans le tableau 2, est reporté le nombre de monocouches équivalentes de cuivre dissoutes à V_1 et à V_C pour la composition $Cu_{25}Au$, et cela pour les trois vitesses de balayage en potentiel. Ce résultat est obtenu en supposant que la dissolution sélective est uniforme et que le passage d'une charge électrique[5] de 0,46 mC.cm^{-2} permet la dissolution d'une monocouche équivalente de cuivre. Les résultats obtenus par Moffat et Coll.[72] à v=1mVs^{-1} sont également mentionnés.

Il apparaît clairement qu'il n'y a pas de corrélation directe entre les potentiels V_1 et V_C et le nombre de monocouches dissoutes, contrairement à ce que prétendent Moffat et Bard. En revanche, comme nous l'avons souligné plus haut, il y a un effet certain de la vitesse v sur le nombre de monocouches de cuivre dissoutes à V_1, ce déplacement du potentiel V_1 vers la région cathodique, ayant pour effet de diminuer le nombre de plans dissous.

vitesse de balayage	monocouches équivalentes de Cu dissoutes à V_1	monocouches équivalentes de Cu dissoutes[6] à V_C
v_1	28	41
v_2	18	57
v_3	10	20
Moffat et Coll.[72]	1-3	25-30

Tableau II-2 : Nombre de monocouches équivalentes de cuivre dissoutes à V_1 et V_C pour la composition $Cu_{25}Au$ à différentes vitesses de balayage, comparé avec les résultats de Moffat et Coll.[72].

[5] Connaissant le paramètre de maille atomique a_0=3.743 Å et sa composition chimique, on peut estimer la charge de cuivre dissous par unité de surface pour par exemple l'orientation (100).
[6] La valeur du potentiel critique est prise par convention quand la pente du courant devient positive.

Par ailleurs, l'absence de corrélation entre V_C et le nombre de monocouches dissoutes laisse croire que le potentiel critique dépend peu des conditions de polarisation électrochimique. Y a-t-il donc un effet de la microstructure de surface de l'alliage ?

Les tendances de la littérature apparaissent clairement ici, les auteurs qui supposent l'existence d'une corrélation entre V_I et V_C, font l'hypothèse implicite que seule compte la composition de surface, ou encore qu'à chaque fois qu'un événement de dissolution se produit, les lacunes de cuivre introduites dans les couches de surface restent immobiles entre V_I et V_C c'est à dire sur une durée de l'ordre de quelques centaines de secondes. En revanche, si l'on suppose que les couches de surface se ***réorganisent*** par diffusion (accélérée dans un milieu lacunaire pénétré par la solution induisant des processus d'électrodissolution qui augmentent la diffusion apparente), alors aucune corrélation immédiate n'est attendue entre V_I et V_C, (voir le nombre de plans équivalents de cuivre dissous).

II-1-4 Mesures potentiodynamiques sur $Cu_{25}Au$ en fonction des états initiaux de surface B et S.

Afin de mettre en évidence l'influence de l'état initial de surface de l'échantillon vis-à-vis des propriétés électrochimiques, nous avons effectué deux expériences potentiodynamiques à v=0,1mVs^{-1} sur deux échantillons de composition $Cu_{25}Au$ respectivement de type (S) brut de recuit et de type (B) repoli après traitement thermique.

La figure II-4 révèle deux points importants :

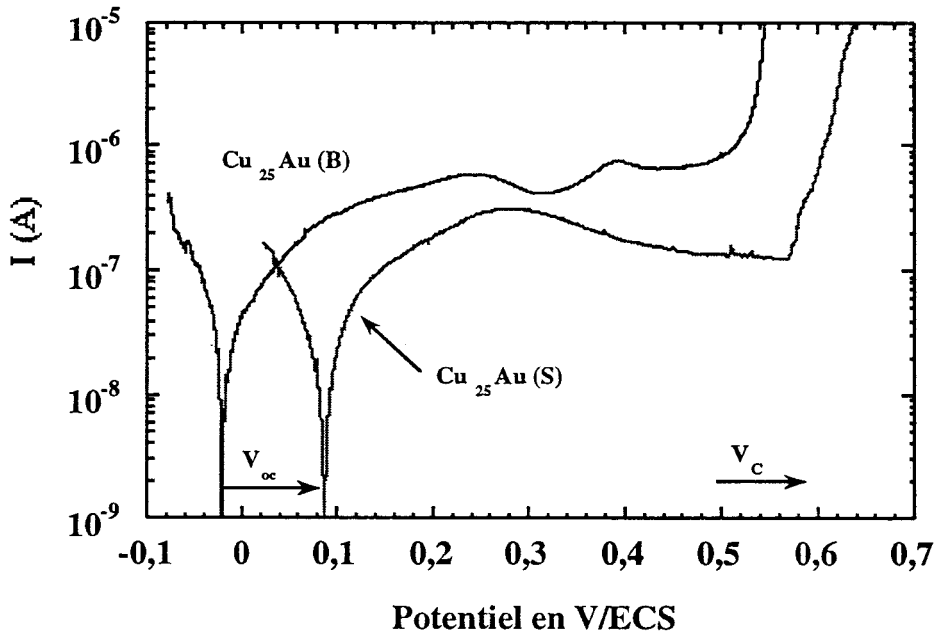


Figure II-4 : Courbes potentiodynamiques obtenues à 0,1 mVs^{-1} dans 0,05N H_2SO_4 + 0,5 moL/L de $NaSO_4$ à pH 2,4 sur l'alliage $Cu_{25}Au$ pour deux états de surface initiaux : a) état poli (B) et b) état recuit (S).

i) Tout d'abord un décalage *entre les potentiels* V_{oc} d'environ 100 mV/ECS; l'échantillon **S** semble avoir un potentiel de corrosion plus noble que l'échantillon **B**. Cet anoblissement relatif est vraisemblablement dû à une composition superficielle plus riche en or de l'échantillon **S** conséquence directe du traitement thermique;

ii) de même un décalage du même ordre de grandeur (~100 mV) *entre les potentiels critiques* V_C.

Ce résultat montre clairement que la microstructure initiale de surface de l'alliage joue un rôle important dans la détermination des conditions électrochimiques d'apparition du potentiel critique. A priori, en plus d'une ségrégation superficielle induite par le traitement thermique, qui conduit à une surface chimiquement hétérogène, on soupçonne que les défauts cristallins, qui sont importants dans l'échantillon **B** écroui[7] au voisinage de la surface, favorisent le déclenchement de la dissolution massive du cuivre.

De plus, la différence de comportement entre les deux états de surface **B** et **S** se manifeste aussi par ***l'apparition d'un bruit électrochimique*** en courant très nettement visible sur l'échantillon **S** (recuit), apparemment signe précurseur du stade **III** de dissolution massive du cuivre à V_c (voir figure II-5 ci-dessous).

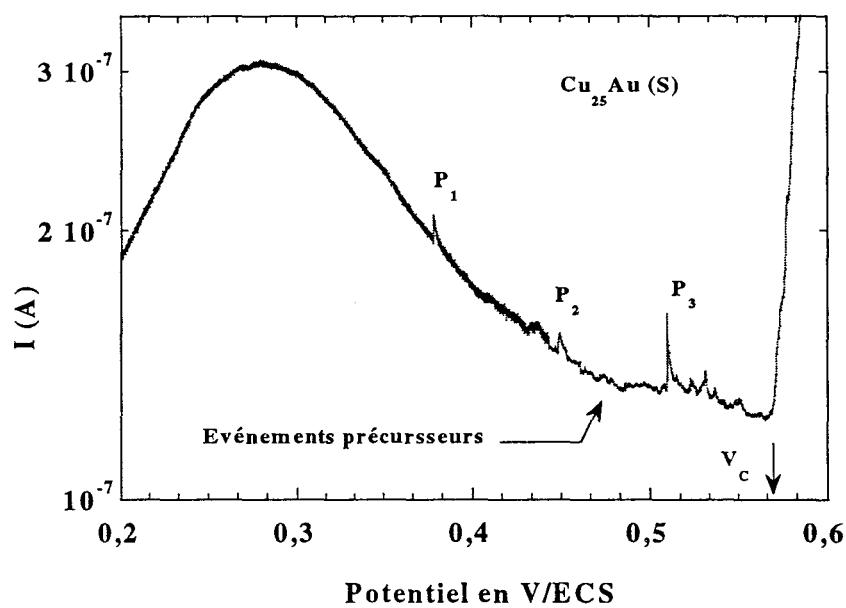


Figure II-5 : Bruit en courant de dissolution signe précurseur de la dissolution massive démarrant au potentiel critique V_C, obtenu sur la courbe potentiodynamique à 0,1 mVs^{-1} de l'échantillon S de composition $Cu_{25}Au$.

Ces événements, observés à cette échelle mésoscopique, s'expliquent à notre avis par l'effet de ségrégation superficielle qui conduit aussi à un appauvrissement en or dans les plans atomiques sous-jacents. La charge électrique Q_3 correspondant au pic P_3 (figure II-6) est d'environ 0,29 µC à 0,6% d'une monocouche équivalente de plans dissous.

[7]En effet, le polissage mécanique conduit en général à un écrouissage superficiel caractérisé par une désorientation importante des grains limitrophes à la surface et ayant une grande densité de dislocations (voir annexe II-A).

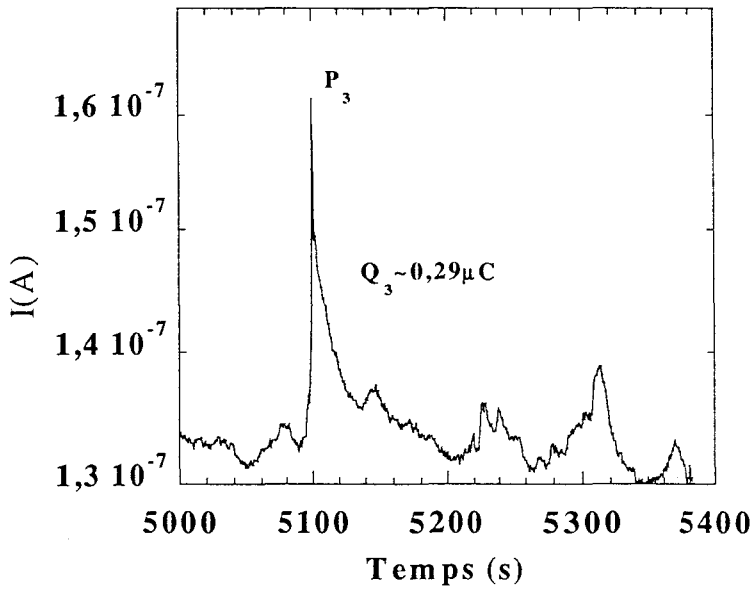


Figure II-6 : Exemple d'un événement de courant métastable précurseur au potentiel critique V_C obtenu sur la courbe potentiodynamique à 0,1 mVs^{-1} de l'échantillon S de composition $Cu_{25}Au$.

Bien que les expériences potentiodynamiques ne rendent pas compte directement des mécanismes de dissolution sélective, néanmoins, ces résultats reflètent clairement la sensibilité de ces processus aux conditions de préparation de surface et le caractère dynamique (effet de la vitesse de balayage en potentiel v) de la couche déalliée. L'état de surface recuit S semble être une condition favorable à l'apparition d'instabilités électrochimiques.

II-1-5 Etude potentiostatique de la dissolution sélective des alliages Cu-Au

II-1-5-a Etude des cinétiques de dissolution sélective

L'objectif de cette série d'expériences potentiostatiques est d'étudier, dans un premier temps, les lois de décroissance du courant de dissolution en fonction de la composition de l'alliage poli de type **B** Cu_xAu avec x=10; 15 et 20 at.%. Dans un deuxième temps, on examinera l'influence de l'état de préparation de surface de l'échantillon $Cu_{25}Au$ sur ces lois de décroissance. Trois types d'états de surface seront étudiés, ceux notés **B** et **S** précédemment décrits, auxquels on ajoute ici un troisième noté **D,** déallié en cuivre et enrichi en or, obtenu en imposant au potentiel de polarisation V_P des impulsions périodiques lentes au voisinage de V_C.

Influence de la composition de l'alliage

Afin de mettre en évidence l'effet passivant de l'or, on choisit de polariser les électrodes polies à une valeur V_P située au milieu du palier de "passivation" observé sur les courbes potentiodynamiques correspondant à chaque composition de l'alliage, ce qui revient à fixer les potentiels suivants :

i) pour la composition $Cu_{10}Au$, V_P=+100 mV/ECS ;

ii) pour la composition $Cu_{15}Au$, V_P=+180 mV/ECS ;

iii) pour la composition $Cu_{20}Au$, V_P=+240 mV/ECS.

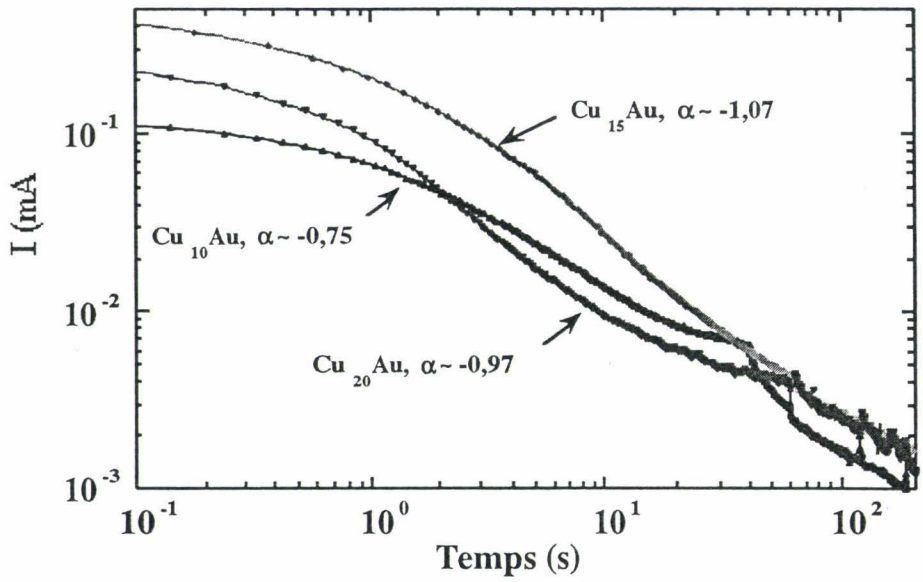


Figure II-7 : Transitoires de courant obtenus sur trois échantillons polis de composition Cu_xAu avec x=10, 15 et 20 at.% et polarisés respectivement à V_p=+100, 180 et 240 mV/ECS dans 0,05N H_2SO_4 + 0,5 mol/L $NaSO_4$ à pH 2,4; α est la pente de la loi de décroissance de type t^{α}. En deçà de 10 at.% en or dans l'alliage, l'effet de l'alliage est nettement moins visible, du moins dans ce milieu électrochimique.

La figure II-7 montre qu'après une période transitoire de l'ordre d'une seconde, la vitesse de dissolution atteint un état "stationnaire" caractérisé par une loi de décroissance de type t^{α}. Les coefficients α correspondant aux différentes compositions utilisées sont reportés dans le tableau 3.

échantillon	$Cu_{10}Au$	$Cu_{15}Au$	$Cu_{20}Au$
pente α	-0,75±0,05	-1,07±0,05	-0,95±0,05

Tableau II-3 : Valeurs calculées de la pente α pour les différentes compositions : x=10, 15 et 20 at.% d'or.

L'examen des valeurs de α montre que les compositions $Cu_{15}Au$ et $Cu_{20}Au$ ont le même comportement électrochimique avec un niveau de courant initial plus élevé sur le $Cu_{15}Au$. Autrement dit, l'effet d'alliage sur les lois de décroissance de courant ne serait perceptible qu'en deçà d'une composition seuil située probablement entre 10 et 15 at.%.

Influence de l'état de préparation de surface

Dans ce cas, on choisit de procéder de la façon suivante :

i) le potentiel est porté directement de V_{oc} à une valeur de test de +240 mV/ECS sur le palier de passivation pour l'échantillon **B** et **S** ;

ii) des échantillons **B** sont directement polarisés au voisinage de V_C à +520 mV/ECS pendant 10 secondes puis ramenés à un niveau de potentiel V_P =+240 mV/ECS c'est à dire plus bas sur le palier de passivation. Les échantillons correspondant à ce traitement sont donc notés **(D)**. Pour tous les essais, la fréquence d'acquisition du courant est de 43 Hz.

Sur la Figure II-8, ci-dessous, sont représentés les transitoires de courant *I(t)* obtenus sur les trois échantillons **B**, **S** et **D** de composition $Cu_{25}Au$.

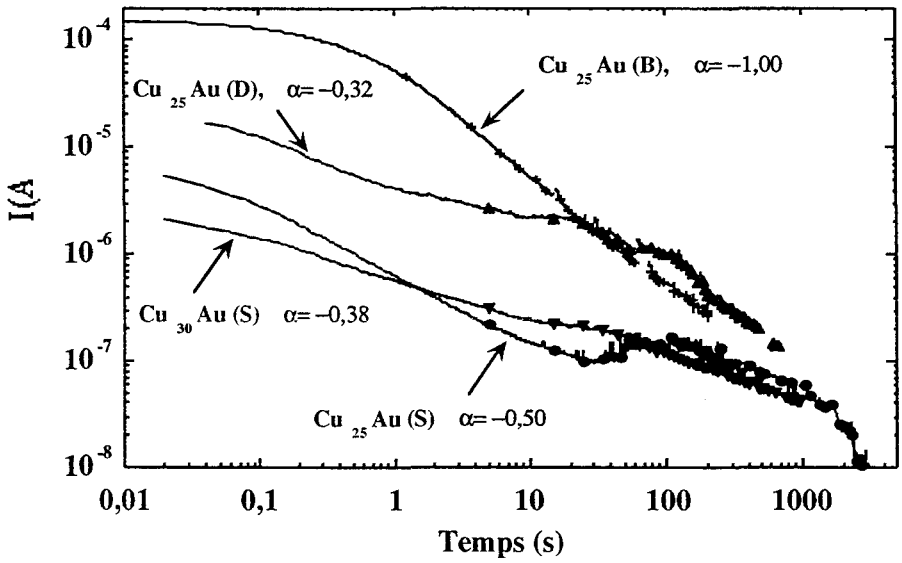


Figure II-8 : Transitoires de courant obtenus sur les trois échantillons B, S et D à V_p=+240 mV/ECS dans 0,05N H_2SO_4+ 0,5 moL/L de $NaSO_4$ à pH 2,4; α étant la pente de la loi de décroissance de type t^{α}.

Il ressort de ces courbes les remarques suivantes :

i) à surface initialement supposée égale[8], le niveau de courant de l'échantillon **B** est plus élevé que celui de l'échantillon **S**. Ceci prouve que le traitement thermique réduit la surface effective en diminuant la ***rugosité*** d'une part, et la ***densité de sites donneurs d'électrons,*** favorables à la dissolution (cuivre en l'occurrence) par ségrégation chimique, d'autre part. Par contre, le faible niveau de courant de l'échantillon **D** est causé par la dissolution massive du cuivre qui se produit pendant le maintien de 10 secondes à +520 mV/ECS qui réduit drastiquement le courant de dissolution ultérieur lorsque le potentiel est ramené à +240 mV/ECS dans le domaine passif;

ii) après une période transitoire de l'ordre d'une seconde la vitesse de dissolution atteint un état "stationnaire" caractérisé par une loi de décroissance de type t^{α}. Les valeurs estimées du coefficient α sont montrées dans le tableau 4. On retrouve sur l'échantillon **B** un comportement déjà obtenu par plusieurs auteurs[72, 78, 79];

échantillon	**B** ($Cu_{25}Au$)	**D** ($Cu_{25}Au$)	**S** ($Cu_{25}Au$)	**S** ($Cu_{30}Au$)
pente α	-1,00±0,05	-0,32±0,05	-0,50±0,05	-0,38±0,05

Tableau II-4 : Valeurs calculées de la pente α pour les différents échantillons B, S et D.

[8] Tous les échantillons ont la même surface apparente égale à 0,069 cm^2.

iii) en revanche, les échantillons **D** et **S** adoptent un comportement électrochimique très différent du précédent (**B**). On observe plutôt un net ralentissement de la vitesse de décroissance du courant caractérisé par un coefficient α beaucoup plus faible ;

vi) de plus, une augmentation du niveau de courant est visible sur les échantillons **S** et **D**, après un temps d'incubation t_{inc}~12 secondes, avec ***apparition d'un bruit électrochimique*** caractérisé par une cascade de pics de courant de dissolution. La charge électrique Q_{inc} passée pendant ce temps pour l'échantillon **S** est d'environ 30 $\mu C.cm^{-2}$. Ce temps et cette charge sont caractéristiques d'un phénomène de germination et croissance attribuées à la "rupture" locale et à la restructuration de la couche déalliée[72].

Contrairement à ce qui est admis par certains modèles de dissolution sélective[78-81], à savoir que les défauts cristallins (lacunes, dislocations..) sont nécessaires pour "diffuser" le cuivre du volume à l'interface, il semble que le traitement thermique, avec refroidissement lent, accélère au contraire les cinétiques de dissolution sachant qu'il réduit la concentration en défauts. Cet effet est encore plus visible lorsque la teneur en or dans l'alliage est plus élevée (échantillon **S** de composition $Cu_{30}Au$). On ne peut donc pas attribuer l'écart entre les coefficients α correspondant aux échantillons **B** et **S** à un effet microstructural de volume.

Par ailleurs, le modèle de diffusion en volume de Pickering et Wagner[78] ainsi que le modèle de diffusion en surface de Forty et Rowland[81] prévoient un coefficient $\alpha \sim -0,5$. Leurs hypothèses nous paraissent valables tant que l'échantillon n'a pas subi un écrouissage superficiel. En revanche, lorsque l'échantillon est écroui, le mécanisme de dissolution sélective change et semble obéir plus au modèle de Laurent et Landolt[78, 79] qui prévoit un coefficient compris entre $-0,8<\alpha<-1$. Ce modèle à 4 paramètres intègre et la diffusion en volume et la diffusion en surface (voir annexe I-B pour plus de détails sur ces modèles).

Quant à l'échantillon **D**, un bref séjour (~10 secondes) au voisinage de V_C suffit, apparemment, pour changer le régime de dissolution. Les modifications des coefficients de diffusion en surface ou en volume et la structure poreuse de la couche déalliée sont autant de paramètres qui peuvent probablement conditionner les changements dans les cinétiques de dissolution.

*Cette première étude des lois de "passivation" des alliages Cu-Au particulièrement de l'alliage de composition $Cu_{25}Au$, montre que les **lois de la dissolution sélective** sont complètement conditionnées par l'état métallurgique initial de surface et de volume (**recuit, écroui et déallié**). Une telle observation n'a été prise en compte, à notre connaissance, dans les différents modèles de dissolution sélective existants.*

II-1-5-b Conditions d'apparition d'instabilités électrochimiques en dessous de V_C pour les échantillons de type S et D

Il semble donc que seuls les échantillons de type **S** et **D**, obtenus au moyen de deux méthodes différentes d'enrichissement en or de la surface, conduisent à l'apparition d'un bruit électrochimique[9]. Notons tout d'abord qu'aucun événement n'est jamais visible sur l'échantillon de type **B**, quelle que soit la valeur du potentiel de polarisation et quelle que soit la teneur en or de l'alliage (15 at.% à 30 at.% en or). En ce qui concerne les spécimens de type **S** et **D**, la figure II-9 met en lumière les points suivants :

[9] Un événement d'intensité inférieure à 0,2 nA est indétectable, dans nos conditions expérimentales.

i) apparition d'une cascade d'événements rapides sur les échantillons de type **S** observables pendant toute la durée de polarisation (~ ***1 heure***). Rappelons que nous étions arrivés à la même conclusion en analysant les résultats des expériences en mode potentiodynamique décrites au paragraphe II-1-4 ;

ii) le traitement **D** étant appliqué sur des échantillons à relativement forte teneur en or ($Cu_{20}Au$ et $Cu_{25}Au$), une zone d'observation de fluctuations de courant est clairement visible surtout pendant les premières minutes d'exposition en solution (les statistiques effectuées au paragraphe suivant montrent les périodes actives en bruit).

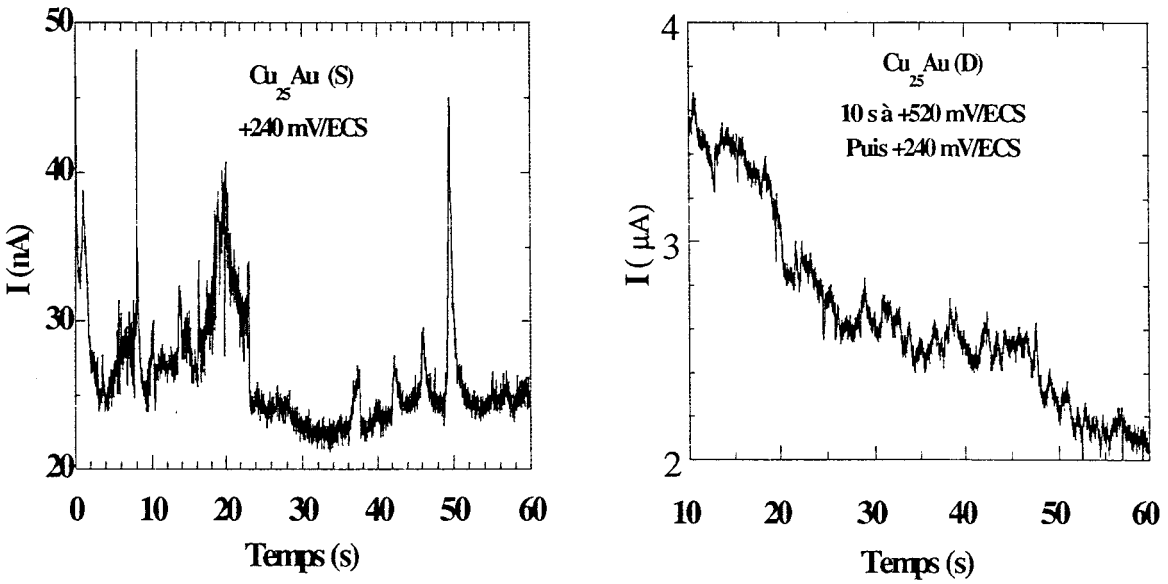


Figure II-9 : Fluctuations de courant observées sur les échantillons S et D dans 0,05N H_2SO_4 + 0,5 moL/L de $NaSO_4$ à pH 2,4. On notera la courte durée des événements observés.

La dissolution sélective opère donc sur une surface écrouie de telle sorte qu'elle n'autorise le développement d'aucune instabilité électrochimique. A contrario, un ***recuit thermique*** *ou encore l'imposition d'une perturbation à l'interface (par* ***pulse de potentiels****) sont, apparemment,* ***des conditions suffisantes*** *afin d'observer un bruit électrochimique. Dans ce dernier cas, on peut supposer que la microporosité qui se développe à l'interface, lorsqu'on se rapproche du potentiel V_c est à l'origine du bruit observé.*

II-1-5-c Fréquence d'apparition et morphologie des événements métastables

L'étude morphologique des pics de courant concerne donc uniquement les événements observés sur l'échantillon **S** et **D**, de composition $Cu_{25}Au$ statistiquement plus importants que sur les alliages à faibles teneurs[10].

Dans tous les cas de figure, les événements observés sont caractérisés par de faibles intensités (I ~100 nA) et de courtes durées de vie (0,2 s<τ_R<1 s), excédant rarement la

[10] Les événements observés sur l'alliage $Cu_{30}Au$, recuit de type **S**, sont trop complexes : on observe des événements imbriqués les uns sur les autres. Les événements simples ne sont pas majoritaires dès qu'on augmente la teneur en or à partir de la composition $Cu_{25}Au$.

seconde, à l'exception de quelques événements de durée de vie assez longue (quelques dizaines de secondes) survenant après une certaine période d'exposition en solution.

Les événements métastables sont de deux types :

i) le premier noté : **type I,** se caractérise par **une *augmentation lente*** du courant suivie d'une ***décroissance rapide*** ;

ii) le deuxième noté : **type II** se manifeste par **une *augmentation rapide*** suivie d'une ***décroissance lente.***

Ces derniers sont le plus fréquemment observés. Leur histogramme d'apparition ainsi que leur morphologie typique sont représentés sur la figure II-10 ci-dessous.

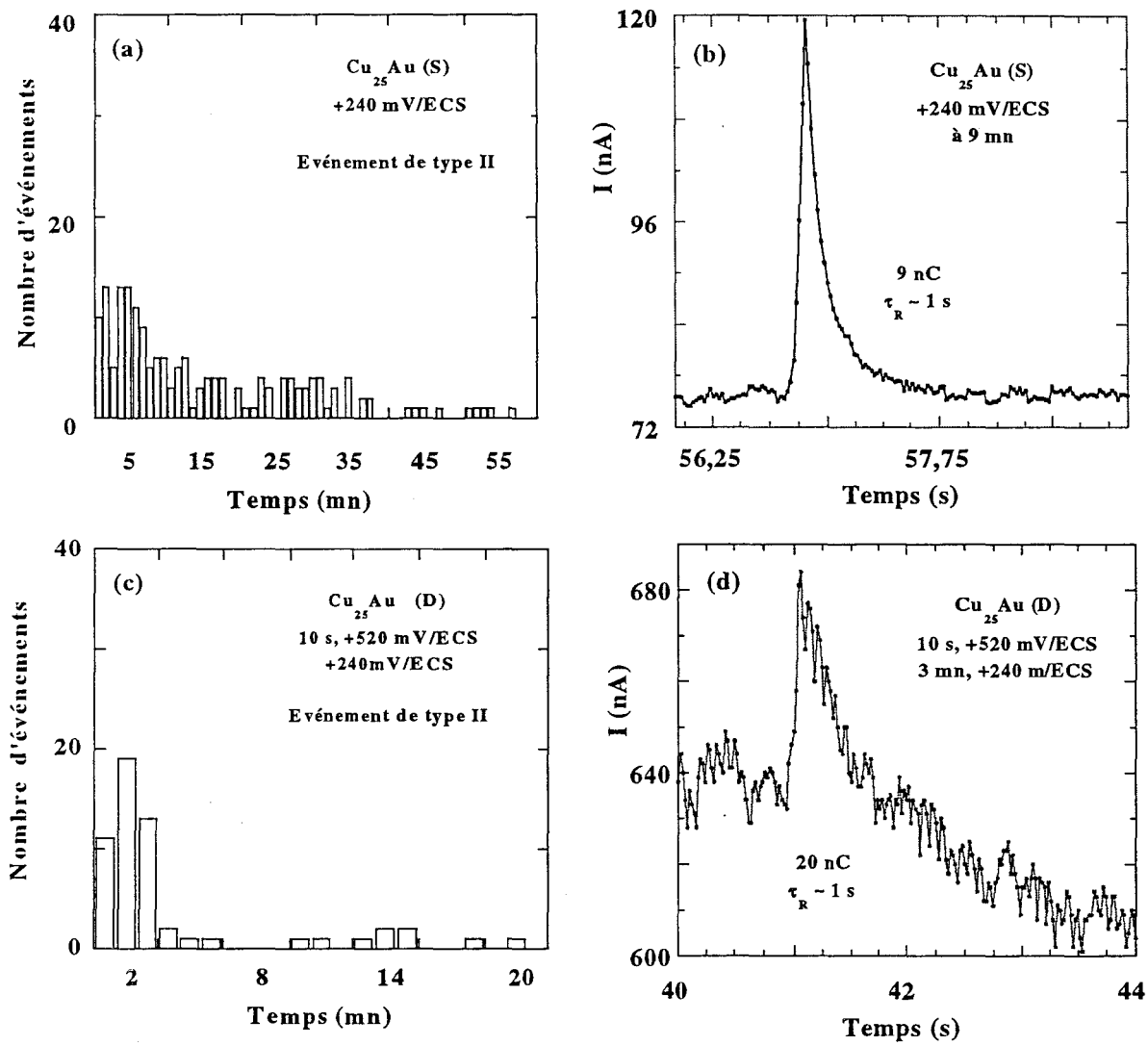


Figure II-10 : Distribution statistique et morphologie des événements de type II observés sur les échantillons S (a et b) sur l'échantillon D (c et d).

Les histogrammes de la figure II-10 montrent une nette décroissance de la fréquence d'apparition des événements de **type II** lorsque la durée de polarisation augmente. Cette

décroissance est plus prononcée dans le cas de l'échantillon **D** (voir figure II-10.c) où l'on voit que 90% des événements apparaissent pendant les 5 premières minutes.

De plus, l'examen détaillé des événements de **type II**, observés sur les deux types d'échantillons **S** et **D**, révèle qu'ils ne sont pas très différents contrairement à ce que l'on pourrait croire de prime abord. On peut comparer le pic isolé de la figure II-10.b à celui de la figure II-10.d. Ces événements ont une durée de vie totale τ_R ~1 seconde; ils décroissent en deux étapes, la première rapide, la seconde plus lente (voir tableau 5).

Première étape	Deuxième étape
τ_R	τ_R
~ 0,1 s	~ 1 s

Tableau II-5 : Valeurs des durées de vies des pics observés sur les échantillons S et D.

Cette observation est également valable pour l'échantillon **D** de composition $Cu_{20}Au$ (voir événement P_1 sur la figure II-11).

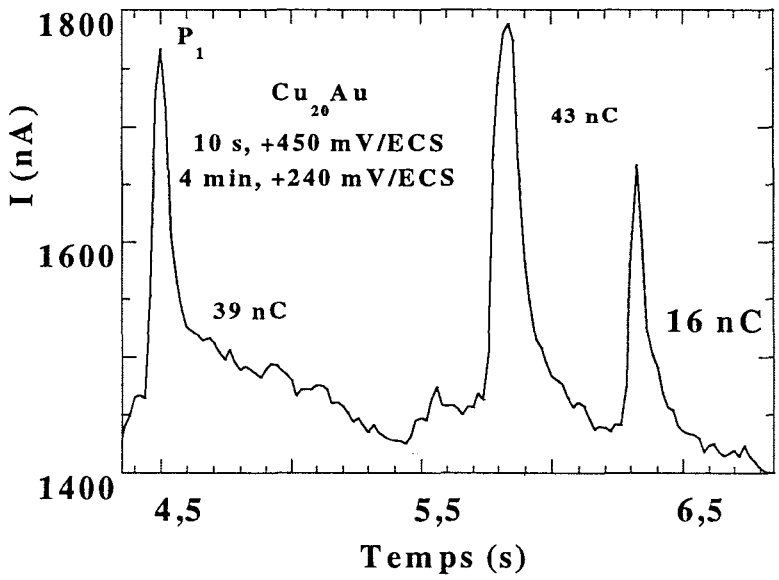


Figure II-11 : Exemples d'événements de type II observés sur l'échantillon D de composition $Cu_{20}Au$. Le premier pic montre clairement la relaxation en deux étapes citées plus haut.

Les lois de relaxation du courant ne semblent suivre ni une loi de type exponentiel décroissante (ce qui a priori exclut toute origine purement capacitive des événements), ni une pure loi de puissance[11] t^{α}. *Le courant décroît en deux étapes avec une cinétique rapide dans la première étape et lente dans la deuxième.*

[11] Pour la quelle α=-1 correspond à la repassivation d'un piqûre métastable observée dans les alliages Ti, Fe-Cr etc..

II-1-6 Principales conclusions

1- Les expériences potentiodynamiques effectuées sur les alliages Cu-Au montrent que ***le processus de dissolution sélective est très sensible aux conditions de préparation de surface***, ainsi, le potentiel critique V_c de dissolution massive du cuivre se trouve déplacé anodiquement d'environ 100 mV sur une surface recuite par comparaison avec une surface écrouie par polissage mécanique. Il semble que la ségrégation chimique en surface et le réarrangement structural se combinent pour déterminer la stabilité de la couche déalliée.

2- On retrouve cette sensibilité aux conditions de préparation de surface sur les lois de décroissance du courant de dissolution en mode potentiostatique. ***Une surface écrouie suit une loi de puissance de type t^{α} avec un exposant α~-1*** alors qu'***une surface recuite voit l'exposant de sa loi de puissance diminuer à -0,5***. Cette dispersion due à l'état initial de surface n'est pas prise en compte dans les modèles de dissolution sélective existants.

3- ***Une condition suffisante d'apparition d'instabilités électrochimiques*** en surface, lors d'une polarisation anodique, ***est l'utilisation d'une surface d'électrode recuite ou déalliée*** pendant quelques secondes au voisinage du potentiel critique V_c.

4- L'analyse morphologique des événements métastables, observés sur les spécimens de types **S** et **D,** montre qu'il s'agit majoritairement de ***pics de courant "droits" de type II***. L'étude de leur loi de décroissance révèle qu'elle ne suit ni une exponentielle ni une loi de puissance, les cinétiques étant beaucoup plus lentes et suggérant un mécanisme de rupture de la couche déalliée suivi d'une réorganisation rapide des atomes d'or a l'extrême surface, qui dépend fortement de la structure métallurgique et des variations locales de la composition chimique.

A la lumière de cette étude hors contrainte nous envisageons d'effectuer des essais de CSC en traction lente sur des éprouvettes de composition $Cu_{25}Au$ recuites en vue d'examiner la réponse en bruit électrochimique, dans les conditions les plus favorables d'observation du bruit, en présence d'une contrainte mécanique.

II-2 Analyse qualitative du bruit électrochimique en CSC

II-2-1 Introduction

L'objectif de cette partie est de montrer que la mesure du bruit électrochimique en mode potentiostatique sur des échantillons de $Cu_{25}Au$ polycristallins sollicités en traction lente peut être une première étape de l'approche "dynamique"[12] de l'Interaction Corrosion-Déformation. C'est ainsi qu'à la lumière des résultats de l'étude électrochimique, obtenus hors contrainte, on a choisi trois modes de polarisation, le but étant d'induire des perturbations électrochimiques à l'interface alliage/solution et de mesurer sa réponse en bruit électrochimique.

i) le premier mode consiste en une polarisation à potentiel constant au milieu du palier de "passivation" d'un échantillon préalablement recuit. Le recuit thermique, comme on l'a vu en II-1, permet de modifier les cinétiques de transport, en réduisant la densité de défauts cristallins (en surface et en volume). Le but de cette expérience est d'évaluer l'influence de ce paramètre sur le processus d'amorçage et de propagation de fissures.

ii) le deuxième mode de polarisation est un cyclage voltamétrique opéré à l'intérieur du palier de "passivation". Cette forme d'excitation de l'interface a au moins deux effets couplés. Elle tend à réorganiser en permanence les couches de surface, en éliminant les sites de cuivre les plus vulnérables à l'électrodissolution. De plus la redéposition du cuivre peut également bloquer les sites de dissolution et affecter le mécanisme de réorganisation en jouant sur le nombre de sites d'or et de cuivre. Cette technique de perturbation conduit aussi très probablement à un changement de composition, qui aura des répercussions sur le processus d'amorçage de fissures. Notons que l'effet de la perturbation devrait rester limité à une échelle spatiale restreinte (***quelques Å***), dans la mesure où l'on ne quitte pas le palier de "passivation".

iii) le troisième mode s'inspire du précédent sauf que le cyclage est étendu au voisinage du potentiel critique. Ceci a pour effet d'augmenter considérablement les temps de relaxation et d'étendre la zone de perturbation chimique et structurale (***quelques µm***).

Cette étude est orientée d'une part sur l'analyse des temps de relaxation du courant de dissolution moyen, et d'autre part sur l'analyse morphologique des événements métastables.

II-2-2 Méthode expérimentale

A partir d'un lingot d'alliage $Cu_{25}Au$ de CLAL[13], on prépare une série d'éprouvettes de traction de diamètre ∅ 3 mm et de longueur utile 12 mm. Toutes les éprouvettes ont subi un traitement thermique d'homogénéisation à 650°C durant 48 heures sous vide à 10^{-7} Torr puis un dernier recuit à 360 °C pendant 3 jours[14], suivi d'un refroidissement lent jusqu'à la température ambiante. Il en résulte une dimension moyenne des grains de l'ordre de 500 µm. Elles sont ensuite polies manuellement avec finition à la pâte diamantée 3 et 1 µm et enfin rincées à l'acétone afin de conserver l'état de recuit dû au traitement thermique.

[12] Dynamique dans le sens où la couche déalliée est supposée en évolution permanente.
[13] CLAL (COMPTOIR-LYON-ALEMAND-LOUYOT).
[14] Des essais de diffraction de Rayons X révèlent une structure partiellement ordonnée de l'alliage.

La traction uni-axiale est assurée par une machine électromécanique UTS 20 K[15]. Pour tous les essais, la vitesse de déplacement de la traverse est fixée à 3,6 $\mu m.min^{-1}$ ce qui correspond à une vitesse de déformation $\dot{\varepsilon} = 5.10^{-6} s^{-1}$. Les échantillons sont fixés par des mors en alumine afin d'assurer une bonne isolation électrique lors de la polarisation. L'ensemble de la chaîne d'acquisition est protégé de toute source de bruit externe en utilisant des câbles de connexion coaxiaux blindés aux points de contacts. La fréquence d'acquisition des signaux électrochimiques est de 43 Hz, ce qui correspond à une période d'acquisition τ_S=23 ms. Par ailleurs, l'utilisation d'une cage de Faraday à base d'aluminium ne semble pas améliorer la qualité du signal. Une partie de la surface de l'éprouvette est enrobée par de la lacomitte[16], le but était d'éviter les effets de bord au niveau de la ligne d'eau. Le schéma du montage expérimental utilisé est montré ci-dessous :

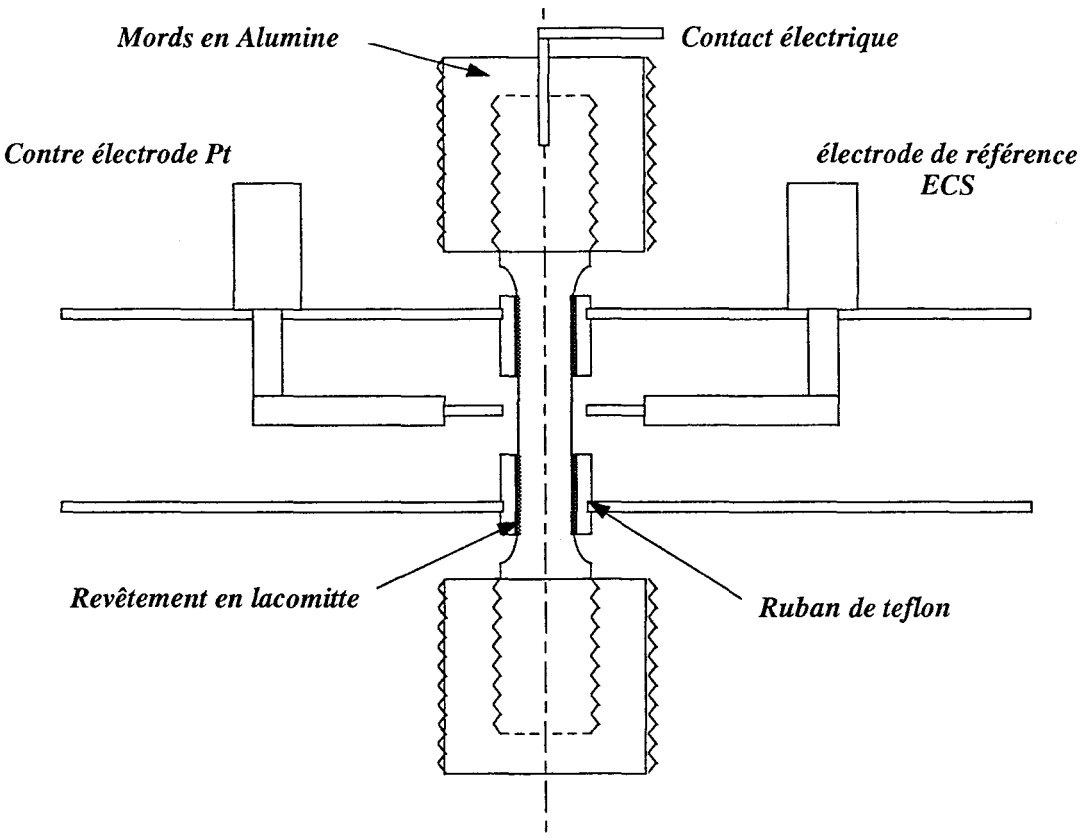


Schéma du montage expérimental des essais de CSC

Nous avons étudié trois échantillons soumis chacun à des conditions expérimentales différentes décrites par le protocole suivant :

Expérience (1) : L'éprouvette est directement polarisée à partir du potentiel libre V_{oc} à une valeur de +360 mV/ECS choisie sur le palier de "passivation" loin du potentiel critique V_C (voir schéma 1). La polarisation et le démarrage de la traction lente sont synchronisés.

[15] Pouvant atteindre des vitesses de traction lente d'environ 10^{-7} s^{-1}.
[16] Produit chimique inerte utilisé pour la protection de surface.

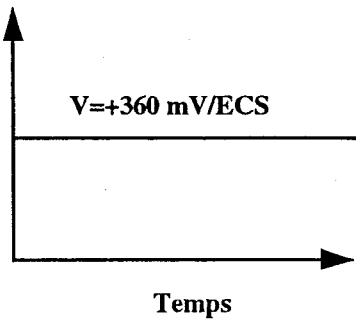


Schéma 1 : Procédure de polarisation dans la première expérience (1)

Expérience (2) : Le potentiel appliqué est cyclé entre deux valeurs de potentiel à l'intérieur du palier de "passivation" selon une procédure décrite par le schéma suivant :

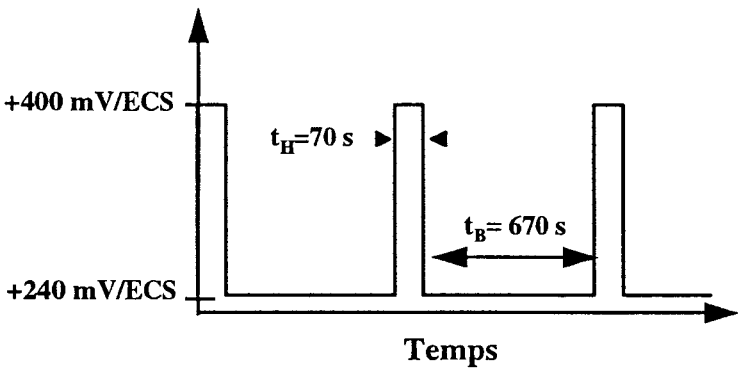


Schéma 2 : Procédure de polarisation dans la deuxième expérience (2).

Expérience (3) : Dans ce dernier cas, le potentiel est cyclé entre +240 mV/ECS et +540 mV/ECS valeur vraisemblablement très proche du potentiel critique (V_C~ +520 mV/ECS pour cet alliage).

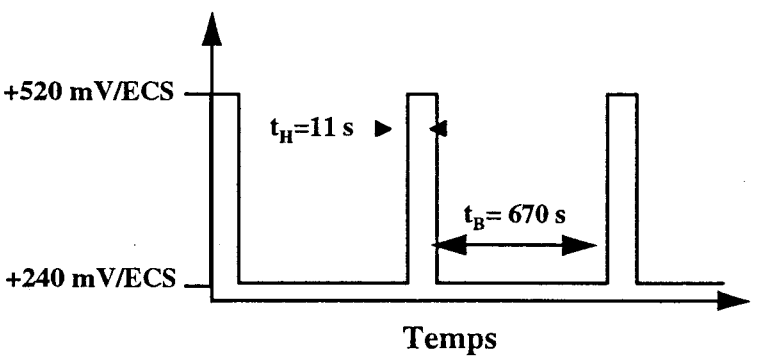


Schéma 3 : Procédure de polarisation dans la troisième expérience (3).

II-2-3 Analyse qualitative des transitoires de courant au cours des essais de CSC

L'analyse qualitative des transitoires de courant enregistrés durant tout l'essai de traction, montre l'existence de plusieurs zones d'activité électrochimique pouvant correspondre aux changements de la réponse mécanique de l'éprouvette.

Expérience (1)

Dans cette expérience, on distingue 5 zones d'activité comme le montre la figure II-12. Cette figure représente la charge mécanique en fonction du temps, couplée à la charge électrique engendrée par les événements métastables qui apparaissent au cours des différentes zones.

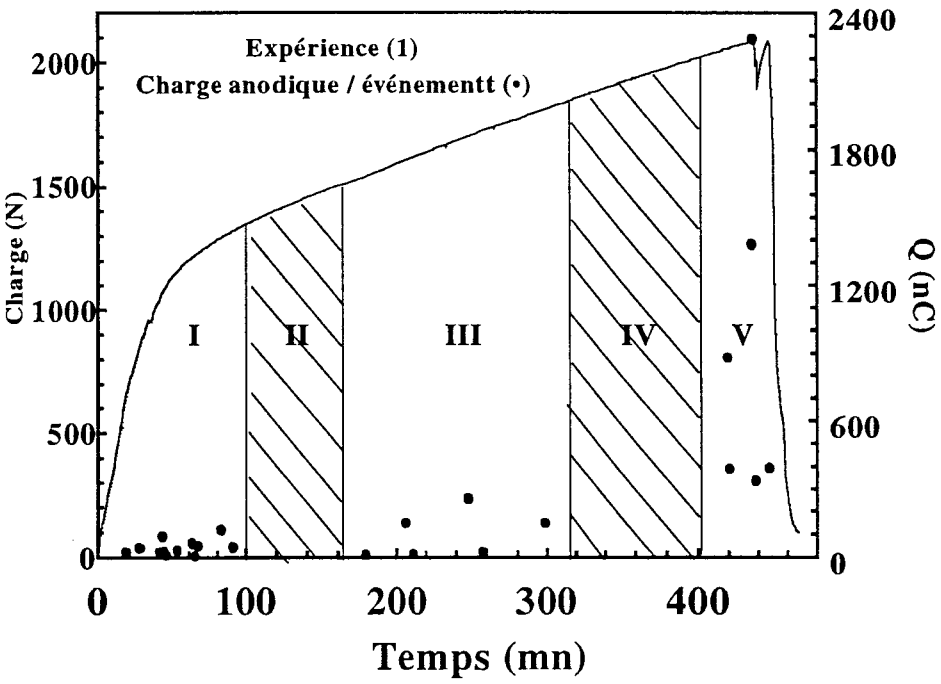


Figure II-12 : Zones d'apparition du bruit au cours d'un essai de traction lente d'une éprouvette de $Cu_{25}Au$ dans 0,05N H_2SO_4 + 0,5Mol/L Na_2SO_4 à pH 2,4 et à Vp=+360 mV/ECS.

Zone I : Cette région, qui s'étend jusqu'à la transition élastique-plastique, est caractérisée par l'apparition de petits pics de dissolution (type **II**) avec des temps de relaxation variables τ_R~4 s (figure II-13). Dans ce cas aussi, aucune approximation des lois de décroissance du courant n'a pu être établie, la durée totale d'apparition de ces événements correspond approximativement à celle observée hors contrainte ~1 heure (*cf.* paragraphe **II-1-5-b**). Cette similitude porte à croire que ces événements ont la même origine, c'est à dire des instabilités induites par l'effet de ségrégation chimique dû au traitement thermique.

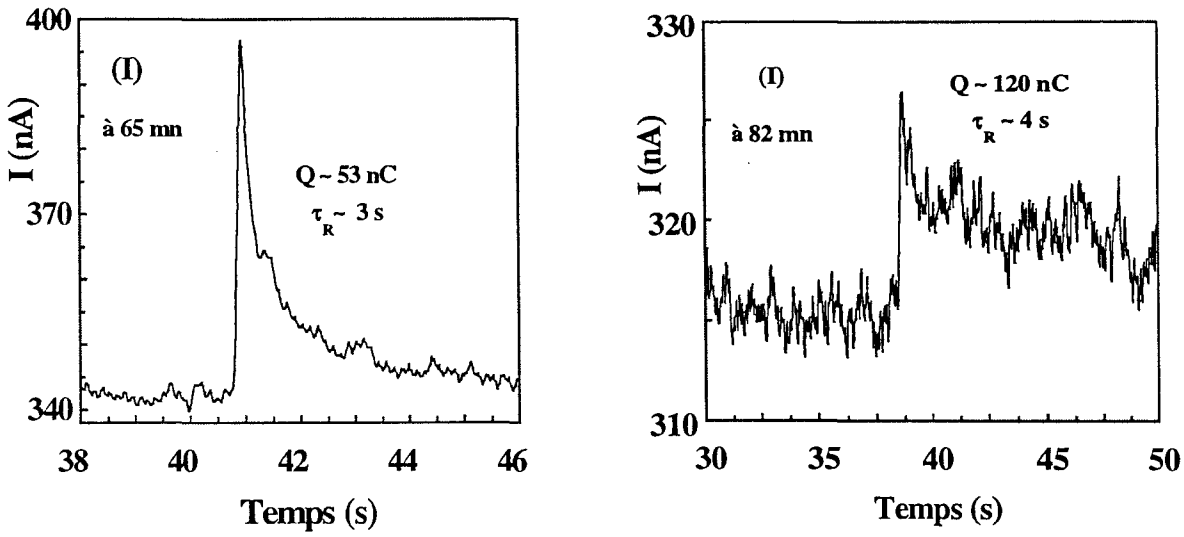


Figure II-13 : Exemples de pics de dissolution observés dans la zone I.

Zone II : Cette zone de "silence", au cours de laquelle aucun pic n'est observé, suit directement la transition élastique plastique.

Zone III : Dans ce cas, on observe une série de pics (toujours de type **II**) de charges électriques variables mais légèrement plus grandes que celles des événements observés dans la zone **I** (figure II-14). Les temps de relaxation restent relativement peu élevés d'environ une dizaine de secondes, toujours sans loi de décroissance simple.

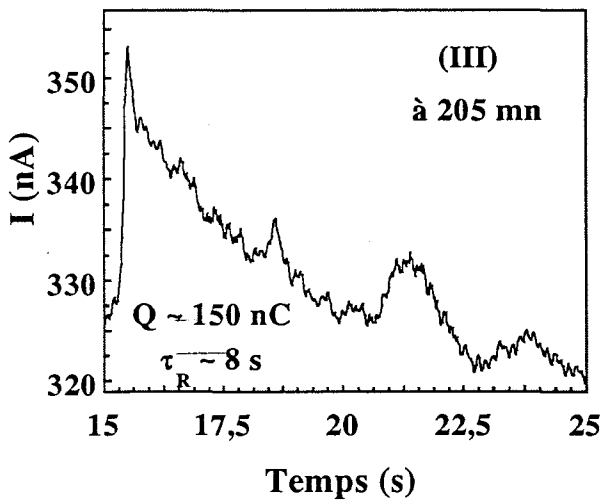


Figure II-14 : Pic de dissolution typique observé dans la zone III.

Zone V : Cette ultime zone de rupture intervient après une deuxième zone de silence (zone **IV**), pendant laquelle aucun événement n'est visible. La chute brutale de la charge mécanique apparaît quelques dizaines de secondes après un grand pic à la 417 ^{ieme} minute d'expérience (figure II-15.a). Ce dernier présente une loi de décroissance simple de type t^{α} avec α~-0,5, ce

qui nous permet d'identifier cet événement comme étant dû à une fissuration avec transport diffusionnel. En effet, ce type de loi de décroissance a été observé sur des échantillons recuits fraîchement exposés en solution (*cf.* paragraphe **II-1-5-a**).

Par ailleurs, une intense activité électrochimique à l'échelle du µA accompagne le processus de propagation de fissures à partir de la 450 ^{ieme} minute (figure II-15.b) qui correspond à une diminution relative de la charge mécanique $F/F_{max} \sim 10\%$. On notera que la rupture est majoritairement intergranulaire (IG) (micrographie **II-1**).

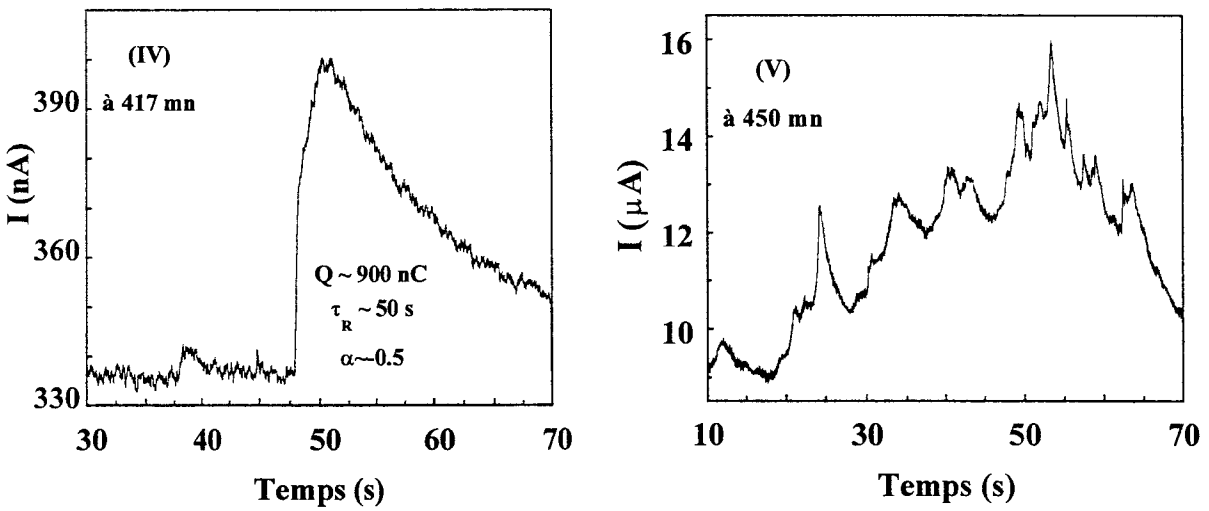
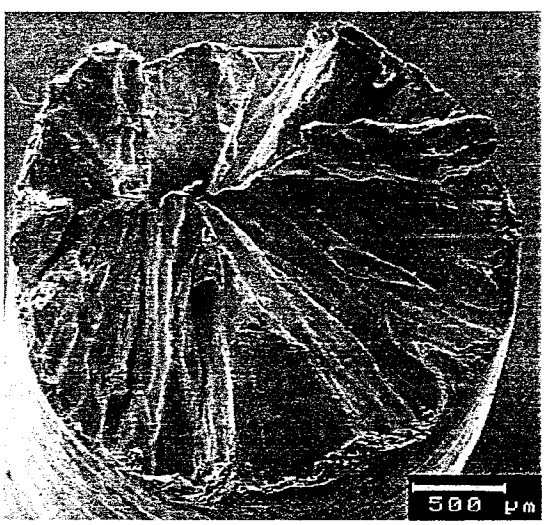
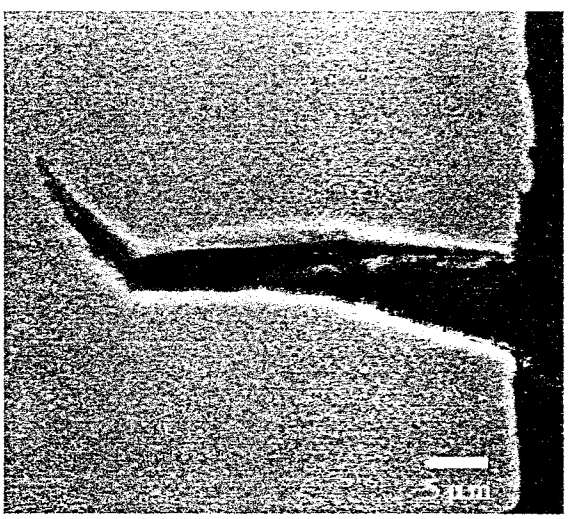


Figure II-15 : (a) Premier grand pic observé vers la fin de la zone IV, au début de phase finale de propagation de fissures; (b) Fluctuations de courant de dissolution observées dans la zone V.



Micrographie II-1 : Faciès de rupture majoritairement intergranulaire (IG) observés sur l'échantillon $Cu_{25}Au$ après l'expérience 1 à V_P= +360 mV/ECS dans 0,05N H_2SO_4 + 0,5Mol/L Na_2SO_4 à pH 2,4.



Micrographie II-2 : microfissure observée en coupe transverse de la même éprouvette après l'expérience 1 à V_P= +360 mV/ECS dans 0,05N H_2SO_4 + 0,5Mol/L Na_2SO_4 à pH 2,4.

L'absence de lois de décroissance simples ainsi que l'observation de temps de relaxation lents ≤ 10 secondes pour les événements observés dans la zone **I** suggèrent que leur nature est liée directement à ***l'effet du recuit initial*** à l'instar de ceux observés hors contrainte.

En ce qui concerne les pics de la Zone I, un éventuel effet mécanique par émergence de paquets de dislocations ne nous paraît pas envisageable en raison de la similitude de forme de ces événements avec ceux observés hors contrainte. De plus, une estimation rapide[17] *montre que, avec notre résolution expérimentale en courant(0,1 nA), on ne peut détecter que les paquets d'au moins 200 dislocations. Par contre, la dispersion des temps de relaxation des événements, observés dans la zone III, peut bien être due à l'apparition de microfissures plutôt qu'à l'émergence de dislocations en surface : la charge électrique de l'événement de la figure II-14 nécessiterait l'émergence d'une centaine de milliers de dislocations en même temps ce qui paraît très peu probable. Par contre, l'observation microscopique en coupe transversale de l'échantillon après rupture, révèle l'existence de quelques microfissures de faible dimension (voir* ***Micrographie II-2****) ce qui conforte la première hypothèse.*

Expérience 2

Le premier effet du cyclage voltamétrique à noter est la disparition des pics observés dans l'expérience (1) au début du chargement mécanique. On distingue alors dans ce cas 4 zones différentes montrées sur la figure II-16.

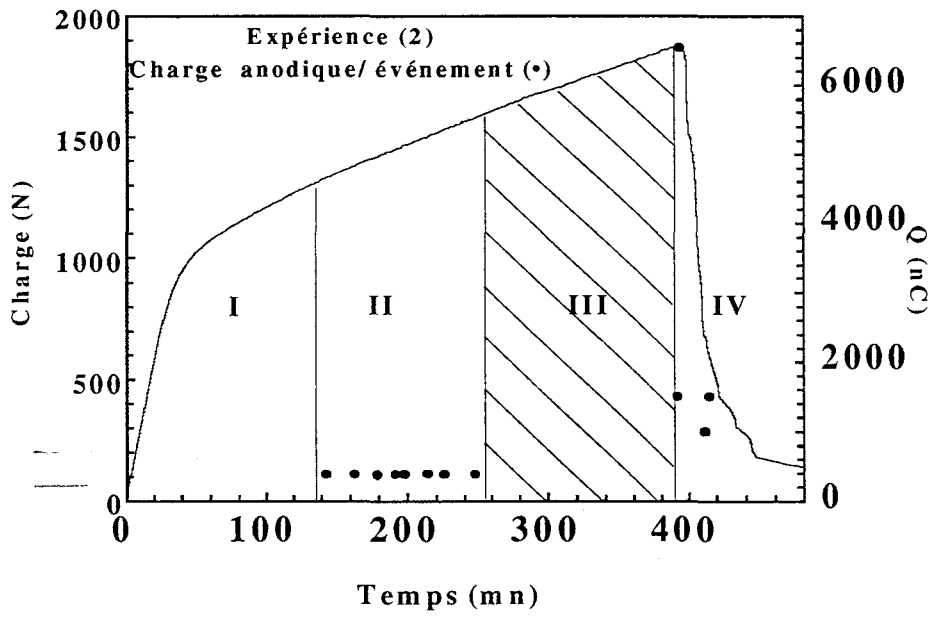


Figure II-16 : Zones d'apparition du bruit au cours d'un essai de traction lente d'une éprouvette de $Cu_{25}Au$ dans 0,05N H_2SO_4 + 0,5Mol/L Na_2SO_4 à pH 2,4 lorsque le potentiel est cyclé entre +200 et +400 mV/ECS. La zone hachurée est dans ce cas aussi une zone de silence.

[17] On supposant qu'une marche due à une dislocation de longueur 500 µm (taille de grains) émerge en surface, elle produira une charge électrique de 10^{-9}mC. En prenant la durée de vie du pic de courant associé de l'ordre de la seconde, la charge détectable est de l'ordre de 0.2 nC d'où le résultat.

Zone I : Dans cette zone, aucun événement individuel n'est observé durant les 140 premières minutes. Cependant, il y a apparition de quelques fluctuations de basses fréquences (figure II-17) qui diminuent en amplitude au fur et à mesure du cyclage en potentiel.

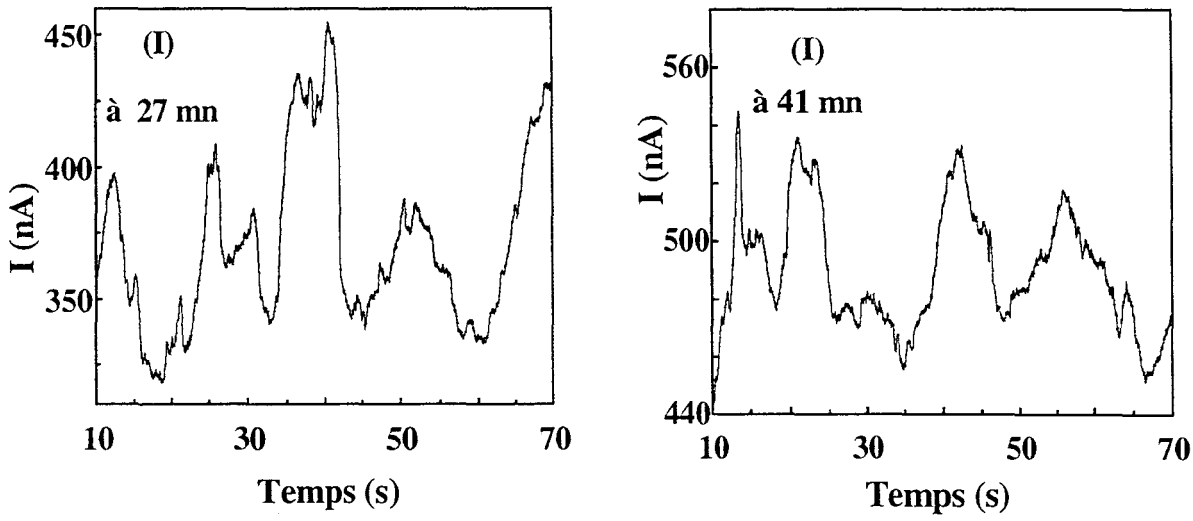


Figure II-17 : Fluctuations de basses fréquences observées dans la zone I de l'expérience (2).

Zone II : Dans cette deuxième zone, on observe des petits événements similaires à ceux obtenus hors contrainte sur un échantillon déallié (D). Ces événements ont un temps de relaxation τ_R~ 2 s (voir figure II-18) mais pas de loi de décroissance simple. Notons que, si l'on considère la limite de résolution[18] en charge de la machine de traction, l'on n'observe aucune de charge mécanique, que l'on pourrait corréler à ces événements électrochimiques.

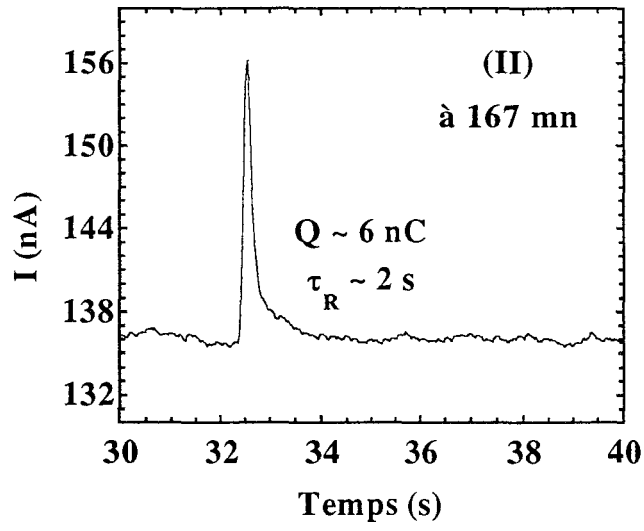
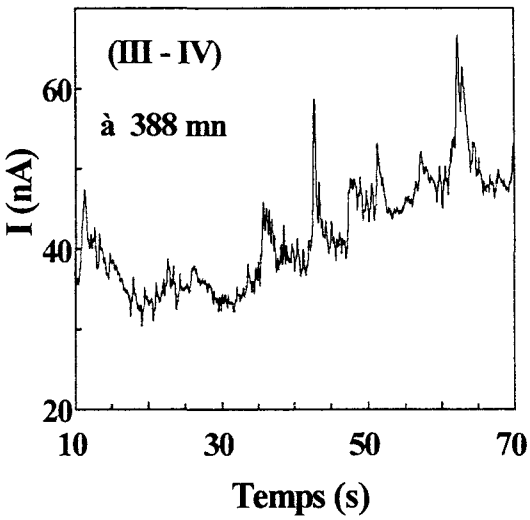


Figure II-18 : Pic typique observée dans la zone II de la deuxième expérience.

Zone IV : C'est la zone finale de rupture sur laquelle on observe de larges pics à l'échelle du µA (figure II-19) correspondant à l'amorçage et à la propagation de fissures. Le mode de

[18] La limite de résolution en charge est de 0,5 N.

rupture est là aussi majoritairement intergranulaire IG (voir micrographie **II-3**). On peut aussi noter l'apparition de quelques microfissures observées en coupe transversale (voir micrographie **II-4**). Cependant, ces microfissures présentent une morphologie assez particulière. Elles ont une ouverture très large (COD tres large) signe d'un émoussement probablement provoqué par le cyclage en potentiel.



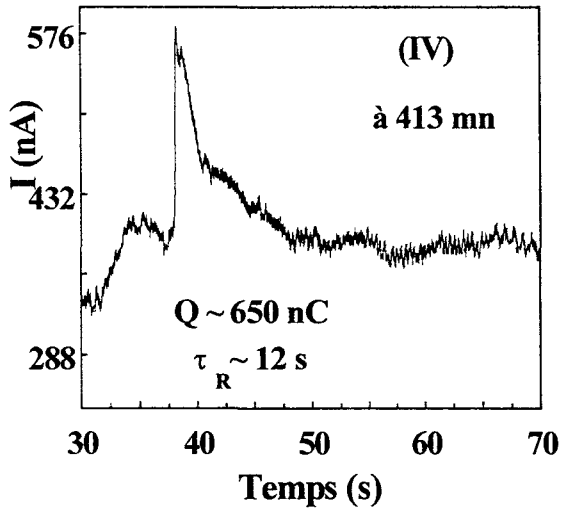
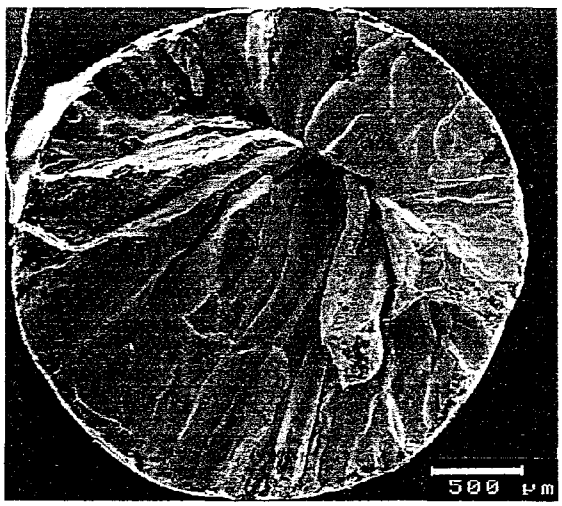
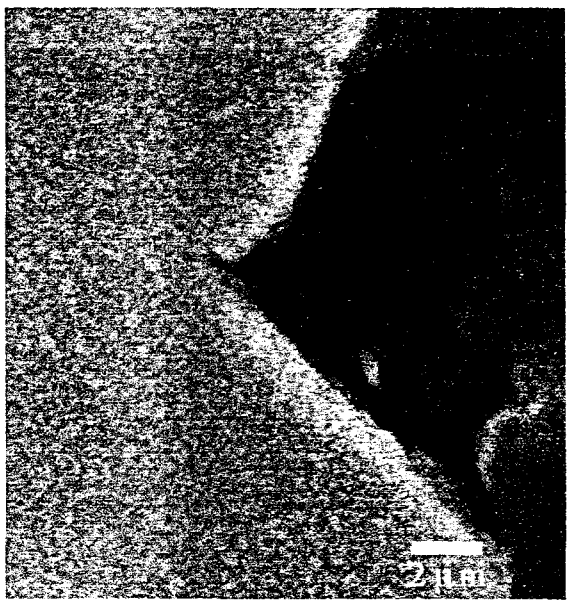


Figure II-19 : Pics de dissolution observés lors de l'initiation et de la propagation de fissures dans l'expérience 2.



Micrographie II-3 : Faciès de rupture majoritairement intergranulaire (IG) observés sur l'échantillon $Cu_{25}Au$ après l'expérience 2 cyclée en potentiel entre +200 et +400 mV/ECS dans 0,05N H_2SO_4 + 0,5Mol/L Na_2SO_4 à pH 2,4.

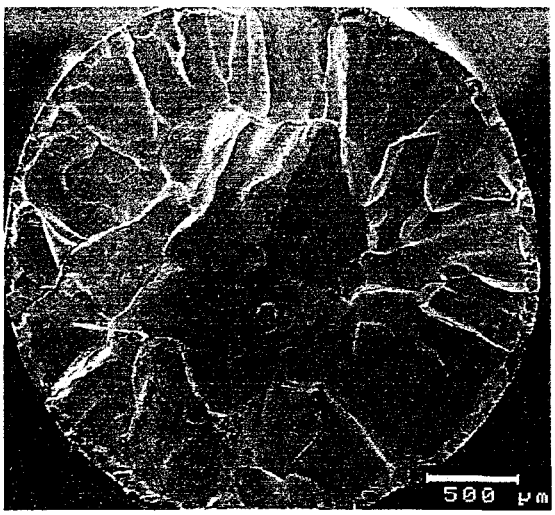


Micrographie II-4 : microfissure observée en coupe transversale de la même éprouvette après l'expérience 2 cyclée en potentiel entre +200 et +400 mV/ECS dans 0,05N H_2SO_4 + 0,5Mol/L Na_2SO_4 à pH 2,4.

Le cyclage en potentiel sur le palier de "passivation" modifie considérablement la réponse en bruit électrochimique de l'éprouvette $Cu_{25}Au$. Il réduit la possibilité d'apparition d'événements métastables. On soupçonne à cet égard un rôle également non négligeable du phénomène de redéposition du cuivre qui peut altérer le processus de réorganisation de la couche déalliée. Ainsi, ***l'émoussement des microfissures*** *peut bien être lié à l'amplification et l'accélération du processus de réorganisation superficiel, à la fois chimique et structural, induit par le cyclage.*

Expérience 3

L'extension du cyclage dans la zone de dissolution massive du cuivre provoque la rupture brutale dès que l'on atteint la limite élastique, c'est à dire au bout de 160 minutes. Le vieillissement électrochimique au voisinage de V_C prouve encore fois son rôle d'accélérateur des conditions de fragilisation en accord avec les observations de Chen[48]. La rupture est fragile de type intergranulaire (voir **micrographie II-5**)



Micrographie II-5 : Faciès de rupture majoritairement intergranulaire (IG) observés sur l'échantillon $Cu_{25}Au$ après l'expérience (3) dans 0,05N H_2SO_4 + 0,5Mol/L Na_2SO_4 à pH 2,4.

II-2-4 Principales conclusions

1- Quel que soit le mode de polarisation de l'éprouvette dans le palier de "passivation", on attribue la nature des événements observés avant la propagation des fissures (zone I de l'expérience 1) ***au processus de réorganisation de la couche déalliée*** en raison de la forte similitude (morphologie et temps de relaxation) avec ceux observés hors contrainte. En revanche, ceux observés dans le domaine plastique peuvent être associés à une rupture localisée. On ne peut pas exclure que celle-ci soit assistée par une microplasticité.

2- L'observation du processus d'émission de dislocations dans le système *$Cu_{25}Au$/sulfate acide,* sensible à la dissolution sélective, ne nous semble pas possible à détecter avec les techniques de mesure de bruit électrochimique utilisées. En effet comme nous l'avons indiqué, on ne peut détecter que des paquets d'au moins 200 dislocations émergeant en surface pour la taille de grain de nos échantillons.

3- Le cyclage en potentiel affecte le processus de réorganisation ***chimique et structurale*** de la couche déalliée. En effet, il apporte de l'énergie aux atomes des couches superficielles en modifiant probablement leur mode de transport leurs enthalpies de dissolution. Cependant, l'observation de quelques ***microfissures émoussées*** suggère que le mécanisme de fragilisation dépend du rapport t_H/t_B caractérisant le mode de cyclage[19]. En effet, lorsque $t_H/t_B \rightarrow \infty$ V_P= +400 mV/ECS et lorsque $t_H/t_B \rightarrow 0$ V_P= +200 mV/ECS, et dans les deux cas on se trouve en situation de polarisation suivant l'expérience (1) qui conduit à une rupture fragile intergranulaire. Y aurait-il donc un rapport t_H/t_B critique pour lequel la fissuration est complètement inhibé ?

4- Enfin, ces résultats nous font penser que la ***nature supposée fragile*** de la couche déalliée n'est pas un concept aussi nécessaire que certains modèles de CSC le laisseraient entendre. En effet, on peut très bien imaginer que les processus de réorganisation dynamique de la couche déalliée (*cf.* les différents types de lois de décroissance du courant mis en évidence en fonction de l'état de surface initial de l'alliage paragraphe II-1-5-a) puissent induire des effets que l'on attribue en général à la fragilité de la couche.

Les fluctuations de courant observées lors de l'expérience (2) laissent croire que le bruit de fond structuré n'est pas dû seulement à des fluctuations liées à la régulation potentiostatique. Pour cette raison, on se propose dans la troisième partie de chapitre d'effectuer des analyses plus approfondies utilisant les récents outils de traitement de signal appliqués aux mesures de bruit électrochimiques.

[19] Voir schéma 2 et 3 pour la définition de t_H et de t_B.

II-3 Application des méthodes dynamiques de traitement de signal pour l'analyse du bruit observé en CSC de l'alliage $Cu_{25}Au$

II-3-1 Introduction

Le développement des techniques du chaos déterministe de basse dimension, montre que beaucoup d'informations sur les systèmes dynamiques peuvent être extraites à partir d'une seule observable physique. En particulier, le théorème de Takens[82-84] montre qu'un espace multivariable reproduisant les propriétés dynamiques essentielles de l'espace des phases originel peut être construit à partir d'une série temporelle donnée. Plusieurs algorithmes ont été proposés afin de classer les dynamiques dans cet espace. Deux paramètres importants sont alors déduits de cette construction, le premier appelé ***dimension de corrélation***[85, 86] d_2 qui est une approximation de la dimension fractale de l'objet géométrique formé par les trajectoires dans cet espace. Le deuxième appelé ***spectre de Lyapunov***[87] λ_1 mesure les taux moyens de divergence des trajectoires dans les différentes directions de l'espace. Il renseigne sur la sensibilité du système dynamique aux conditions initiales.

Aussi, des techniques appropriées de traitement de signal ont été développées en vue de séparer le signal physique déterministe du signal instrumental stochastique inhérent à toute mesure expérimentale. En particulier, la méthode de décomposition en valeurs singulières (DVS)[88-90] consiste en somme à retrouver, en première étape, les directions de l'espace des phases suivant lesquelles les trajectoires explorent le plus cet espace et à projeter ces dernières dans l'espace réduit formé par ces directions singulières. Cette opération réduit considérablement l'effet du bruit instrumental.

Ces outils mathématiques nouveaux ont permis d'effectuer une caractérisation du comportement dynamique de plusieurs systèmes physiques, physiologiques ou chimiques[91, 92] et plus récemment en corrosion par piqûre sur des alliages d'Aluminium[93] et sur des aciers inox[94].

Notre objectif est de montrer que l'application de ces méthodes de traitement de signal permet de déduire des informations semi-quantitatives à partir du bruit en courant observé pendant les essais de CSC sur l'alliage $Cu_{25}Au$. Ainsi, pourra-t-on confirmer que la dynamique de la dissolution sélective en présence d'une contrainte obéit à des équations déterministes. De plus, le calcul du plus grand exposant de Lyapunov pourra révéler l'existence d'un changement dans la dynamique électrochimique lorsqu'on s'approche de la transition élastique-plastique ou dans le stade précédant la propagation de fissures. Enfin quelques indications concernant les conséquences de ce type d'analyses sur les processus de CSC seront évoquées.

II-3-2 Applications des méthodes d'analyse du chaos

II-3-2-a Construction de l'espace des phases

Le pseudo-espace des phases est construit en utilisant la méthode dite des retards. Cette méthode consiste à déterminer à partir de la série temporelle du courant de dissolution $I(t)$, une suite de vecteurs $X(k)$ représentant des points dans cet espace tels que :

$$X(k) = \left\{ (I(t_k), I(t_k + \tau), .., I(t_k + \tau \times (D_e - 1)) \right\} \qquad (1)$$

τ=n.τs étant le temps de retard qui prend une valeur multiple du temps d'acquisition τ_S=23 ms, D_e étant la dimension de plongement de l'espace des phases reconstruit.

Il n'y a pas d'indication claire sur le choix de τ, car il dépend pour une large part de la valeur de τ_S. En effet l'application de deux algorithmes d'optimisation de τ semble bien prouver cela. Ainsi, la première méthode qui consiste à maximiser le volume total occupé par l'attracteur[95] dans l'espace des phases, conduisant ainsi à minimiser la probabilité d'intersection des trajectoires, montre que la valeur optimale de τ n'est jamais atteinte. Il en est de même pour la deuxième méthode qui suppose que la valeur optimale de τ est atteinte lorsque l'intégrale de déformation locale d'un nuage de points de l'espace des phases est minimal lorsqu'on augmente d'un incrément la dimension de plongement de l'espace[95]

Le choix de τ est défini alors en faisant un compromis entre une valeur pas trop petite pour éviter une forte corrélation temporelle et une valeur pas trop grande pour ne pas totalement décorréler les points de la série temporelle. Par la suite, on a donc systématiquement utilisé $\tau = \tau_S$ pour le calcul de la dimension de corrélation d_2 et $\tau = 10.\tau_S$ pour le calcul du plus grand exposant de Lyapunov. Ce choix se justifie a posteriori dans la mesure où l'on a calculé une valeur moyenne de λ_1 ~2 bit.s^{-1}. Ainsi, la principale règle à respecter qui est $\tau < \lambda^{-1}$ l'est pour toute valeur de τ comprise entre τ_S et $10.\tau_S$. Ce résultat a été vérifié pour certains cas.

II-3-2-b Calcul de la fonction de corrélation de paires *G(r)*

La dimension de corrélation d_2 donne en fait la borne inférieure de la dimension fractale de l'attracteur D_a construit dans l'espace des phases. La méthode utilisée pour l'évaluation de d_2 est celle proposée par Grassberger et Procaccia[85]. L'idée était de calculer la fonction de corrélation *G(r)* donnée par la formule :

$$G(r) = \lim_{N \to \infty} \frac{1}{N^2} \sum_{i,j=1}^{N} \Theta\left(|Xi - Xj| - r\right) \qquad (2)$$

où Θ est la fonction d'Heaviside définie par : Θ=1 pour x≤1 et Θ=0 ailleurs X_i et X_j sont des vecteurs définis par la formule (1), r une distance dans l'espace des phases et N est le nombre total de vecteurs considérés.

Cette fonction est calculée successivement pour des valeurs croissantes de la dimension de plongement D_e. Si pour des faibles valeurs de la distance r, *G(r)* peut être approximée par une loi de puissance du type $G(r) \underset{r \to 0}{\approx} r^{\alpha}$ avec un exposant α indépendant de D_e, alors le signal est déterministe avec une dimension de corrélation d_2 égale à α. Notons qu'il faut au moins $10^{d_2/2}$ points pour le calcul de la fonction de corrélation *G(r)*[96].

II-3-2-c Calcul du plus grand exposant de Lyapunov λ_1

Le plus grand exposant de Lyapunov est calculé en utilisant l'algorithme de Wolf et.Coll[87]. L'idée est de suivre une trajectoire donnée, dite de référence, à partir d'un point initial I_0 sur l'attracteur et de déterminer à un temps ultérieur t_k la distance $L(t_k)$ qui sépare I_0 de son plus proche voisin. Au temps t_{k+1}, cette distance devient $L'(t_{k+1})$, un nouveau proche voisin de remplacement est recherché et sa distance $L(t_{k+1})$ est calculée. En utilisant cette procédure on peut estimer le rapport d'écartement de deux points proches voisins sur toute la trajectoire de référence. λ_1 (en bit.s^{-1}) est donné alors par :

$$\lambda_1(I_0, M), = \frac{1}{t_m - t_0} \sum_{k=1}^{M} \log_2 \frac{L'(t_k)}{L(t_{k-1})} \qquad (3)$$

où M désigne le nombre total de points de remplacement.

Les valeurs de d_2 et λ_1 sont calculées à partir de fenêtres successives de 3000 points correspondant à 70 secondes d'essai mécanique. En ce sens, d_2 et λ_1 peuvent être considérés comme des valeurs moyennes globales[97]. Les calculs sont effectués en utilisant différents codes de calcul[98,99].

II-3-3 Validation de la procédure d'extraction du signal déterministe

Avant de procéder aux calculs de d_2 et de λ_1, on a appliqué la technique de séparation du signal par DVS[88] (voir annexe-I-C pour plus de détails sur la méthode) sur toutes les fenêtres prises tout au long de l'essai de traction.

L'espace des phases est pris de dimension 15 suffisamment grande pour y plonger une dynamique de basse dimension. La figure II-20 représente le résultat du calcul du spectre des valeurs propres pour toutes les fenêtres. Les valeurs propres sont classées par ordre décroissant et tracées pour chaque fenêtre d'observation. Cette figure montre qu'au moins 6 valeurs propres sont positives et supérieures au niveau du bruit instrumental représenté sur la figure par la ligne horizontale.

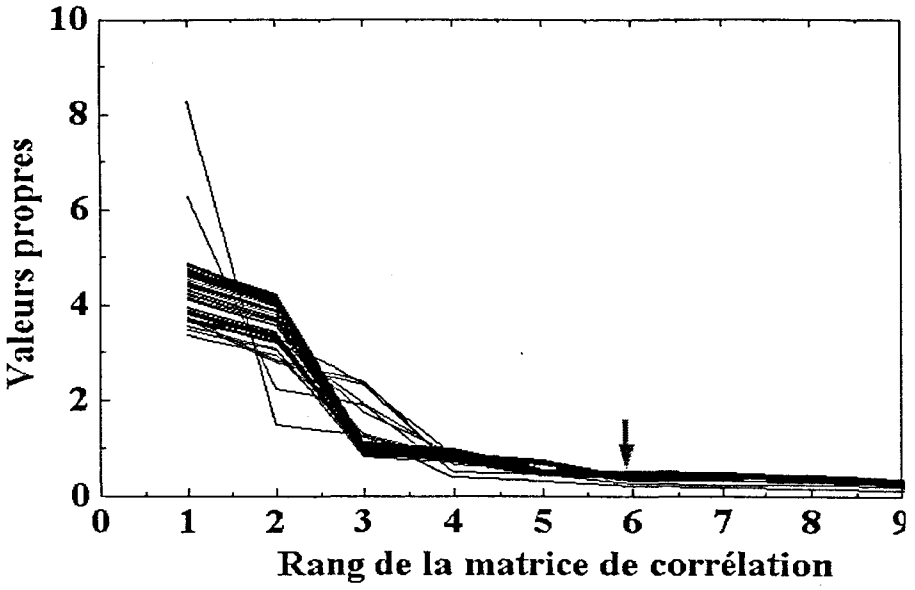


Figure II-20 : Amplitude du spectre des valeurs propres de la matrice de corrélation après décomposition en valeurs singulières correspondant à chaque fenêtre de l'expérience (1) de CSC. La flèche verticale marque le niveau du bruit instrumental et la limite du rang au-delà duquel le signal est noyé dans ce bruit.

Ce résultat montre, tout d'abord, que la DVS est une méthode très pratique pour évaluer la qualité d'un signal. De plus, il existe 6 directions de l'espace pour lesquelles la dynamique est perceptible. La projection des trajectoires dans le sous-espace formé par ces directions singulières permet d'extraire un signal physique grâce à cette méthode.

Ce point est illustré par la figure II-21 montrant un signal typique dans une fenêtre enregistrée expérimentalement suivant la procédure (1). La figure II-21.a représente le signal brut d'acquisition et la figure II-21.b le signal après réduction du bruit par la méthode DVS et projection sur les directions correspondant aux valeurs propres positives.

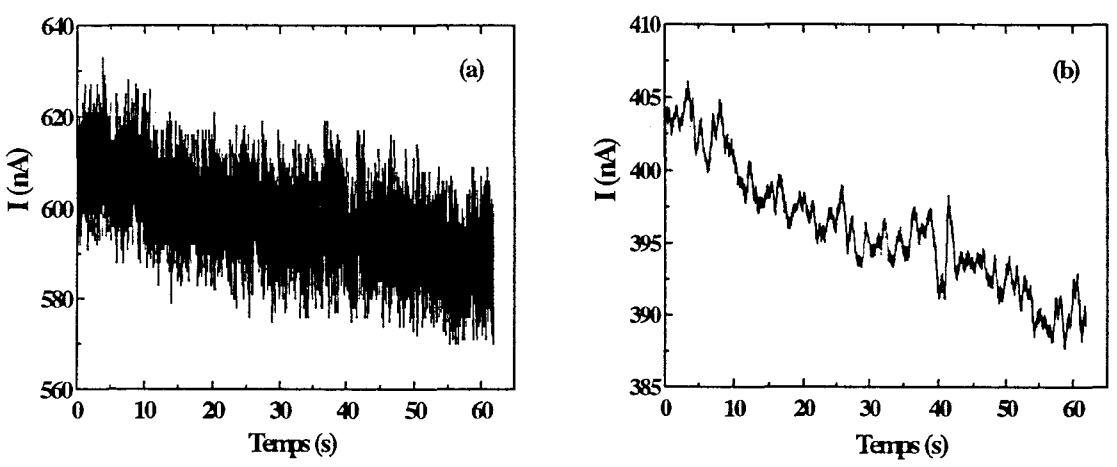


Figure II-21 : bruit de courant de dissolution obtenu dans l'expérience (1) après 30 minutes d'exposition en solution, avant (a) et après (b) réduction de bruit par DVS.

L'analyse de ces résultats montre que le signal brut contient des contributions stochastiques (augmentation presque linéaire de la pente lorsque D_e augmente) qu'on peut éliminer par filtrage numérique utilisant la méthode DVS. Ainsi, voit-on sur la figure II-22.b que la pente de la fonction de corrélation converge vers une valeur d'environ 2,5 lorsque D_e augmente. Ceci caractérise un signal de type chaos déterministe.

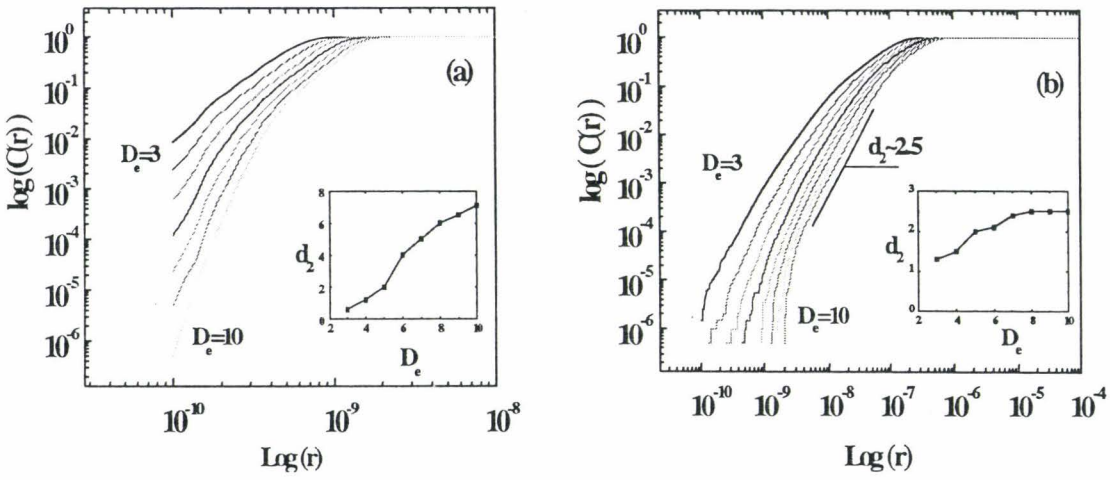


Figure II-22 : Tracé des fonctions de corrélation de paires correspondantes aux deux fenêtres précédentes avant (a) et après (b) réduction du bruit instrumental par DVS ; Les courbes d'évolution de la dimension de corrélation d_2 en fonction de D_e montrent une nette convergence après réduction du bruit instrumental.

De plus la valeur de D_e=7, au-dessus de laquelle d_2 devient indépendante de la dimension de plongement, est aussi proche de la dimension de plongement minimale prévue (c'est à dire un entier supérieur à $2.d_2$ ~6). Ces résultats prouvent qu'au sein du bruit enregistré persiste un signal physique non aléatoire indiquant que la dynamique de dissolution peut être approchée par une analyse utilisant les méthodes non linéaires du traitement de signal. La méthode est alors appliquée aux trois procédures de tests de CSC.

II-3-4 Evolution de la dimension de corrélation d_2 au cours des essais de CSC

L'évolution de la dimension de corrélation d_2 est représentée sur la figure II-23 pour les trois procédures de test.

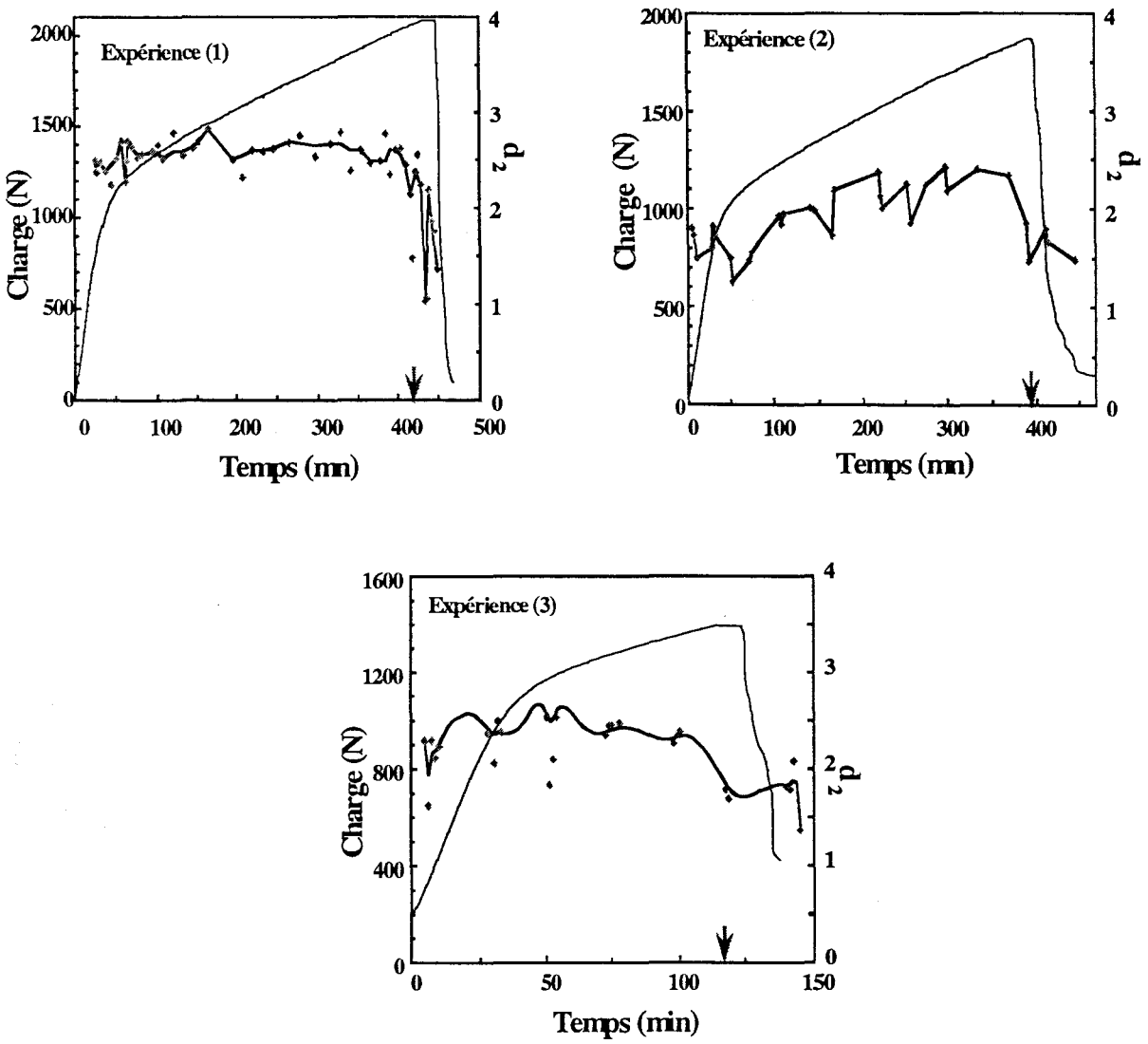


Figure II-23 : Evolution de la dimension de corrélation d_2 au cours de temps pour les expériences 1, 2 et 3. La flèche indique le début de la phase finale de fissuration conduisant à la rupture de l'éprouvette.

Si l'on excepte une variation brusque de d_2 dans la zone finale de propagation, il semble que la valeur de d_2 reste approximativement constante tout au long de l'essai de CSC pour les trois conditions expérimentales (1, 2 et 3). Cette valeur oscille autour de 2,5 pour l'expérience (1) et autour de 2 pour les expériences 2 et 3. Ces valeurs indiquent l'existence d'une borne minimale pour la dimension de l'espace des phases, assez loin de la borne supérieure($d_{\sup} = 2.\log(N_{dat}) \approx 7$) au-delà de laquelle toute valeur calculée n'a pas de signification physique. Cette évolution confirme le caractère chaotique de la dynamique de dissolution sélective en présence d'une contrainte.

Enfin, les faibles variations de d_2 montrent que cette dimension reste plutôt insensible au niveau de chargement mécanique. Ce résultat est vraisemblable dans la mesure où la nature de ce paramètre est de type statique, indiquant seulement que le système électrochimique est toujours contrôlé par le même nombre de variables.

II-3-5 Evolution du plus grand exposant λ_1 au cours des essais CSC

Le comportement de la dimension de corrélation contraste beaucoup avec celui de l'exposant maximum de Lyapunov, tel qu'il est montré sur la figure II-24 suivante :

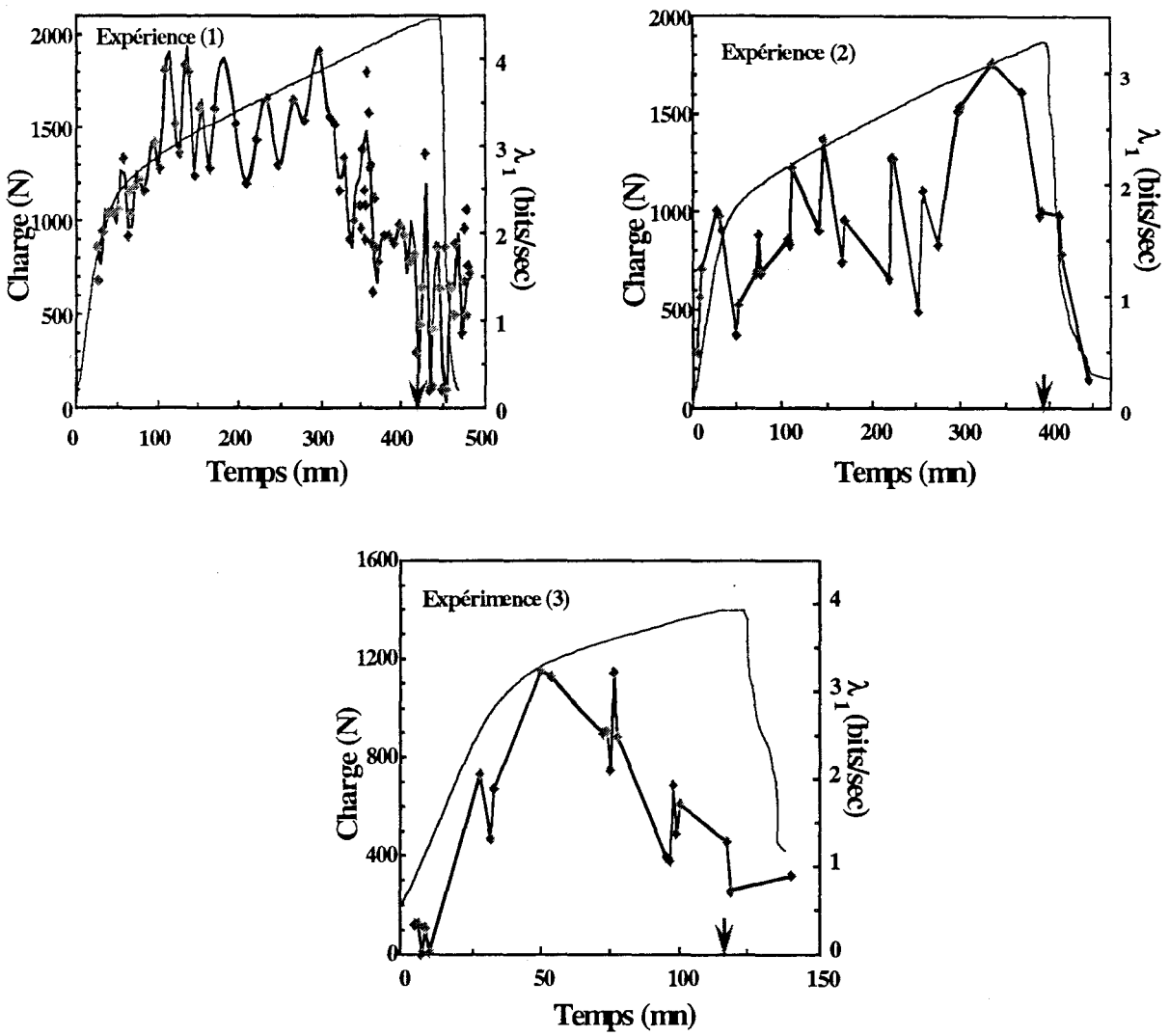


Figure II-24 : Evolution du plus grand exposant de Lyapunov λ_1 au cours du temps pour les expériences 1, 2 et 3 calculé sur des fenêtres de 3000 points. La flèche correspond à l'apparition du premier grand pic de courant analysé au paragraphe précédent II-2-3. Elle indique le début de la phase finale de fissuration conduisant à la rupture de l'éprouvette.

En effet, suivant l'échantillonnage des fenêtres d'observation effectué, on constate une évolution permanente de λ_1 au cours de toute la durée de l'essai de traction. Ainsi, remarque-t-on trois domaines de variation majeure de λ_1 que l'on peut résumer comme suit :

i) λ_1 croît dans le domaine élastique macroscopique ;

ii) λ_1 continue à augmenter légèrement dans le domaine plastique macroscopique ;

iii) Enfin une ***tendance significative de λ_1 à la baisse*** est observée pour les trois expériences avant la chute brutale de la charge mécanique. Notons que sa valeur moyenne après rupture est très proche de celle du début de l'essai mécanique.

Pour les trois expériences, la valeur moyenne de λ_1 au début du chargement mécanique varie entre 0,5 et 1 bit.s^{-1}, atteignant ensuite une valeur comprise entre 2 et 3 bit.s^{-1} dans le domaine plastique pour retrouver enfin des valeurs comprises entre 0,5 et 1 bit.s^{-1}.

Les flèches sur les figures 4 et 5 coïncident avec l'apparition du premier grand pic associé au début de propagation de fissure. Elles indiquent aussi le début de la chute de la dimension de corrélation d_2 qui est vraisemblablement liée à la décroissance de λ_1. Cette corrélation entre d_2 et λ_1 peut parfaitement être expliquée puisque ces deux paramètres sont en principe partiellement corrélés. En effet, en se référant à une autre définition de la dimension fractale suggérée par Kaplan et Yorke[100], la dimension dite de Lyapunov D_L est donnée par:

$$D_L = K + \frac{\sum_{i=1}^{K} \lambda_i}{\lambda_{K+1}} \qquad (2)$$

K étant l'indice du plus petit exposant de Lyapunov positif.

Sachant que D_L et d_2 indiquent tous les deux une approximation de la dimension fractale, l'expression (2) montre qu'une décroissance rapide du plus grand exposant entraînerait celle de D_L et donc celle de d_2.

A ce stade de l'analyse, il n'est pas encore possible de relier λ_1 à aucun paramètre physique contrôlant le mécanisme de dissolution. Cependant des hypothèses peuvent être formulées pour expliquer son évolution générale au cours des essais de CSC. On suppose que l'augmentation de λ_1 est associée à une augmentation de l'état de contrainte homogène en surface. Ceci semble être vrai dans le domaine élastique macroscopique et demeure qualitativement vrai dans les premiers stades du domaine plastique macroscopique. Notons que les cinétiques de dissolution associées aux deux régimes ne sont pas a priori les mêmes. De plus une décharge mécanique ou une localisation de contrainte conduirait au même comportement c'est-à-dire à une décroissance de λ_1. De ce fait, toute décroissance de λ_1 signifierait une localisation de contrainte de plus en plus importante. Enfin, si cette décroissance est reliée directement aux processus de nucléation de fissures, λ_1 pourrait être considéré comme un paramètre pratique pour déceler les premiers stades de nucléation de fissures.

II-3-6 Principales conclusions

La pertinence de la méthode utilisée peut être perçue sur plusieurs aspects :

1- Le courant de dissolution dans le régime "passif" en mode potentiostatique semble obéir a une dynamique de type chaos déterministe. L'extraction d'une dimension de corrélation de l'ordre de 2 semble montrer que le système est contrôlé par un même faible nombre de variables tout au long de l'essai de traction (d_2 est indépendant de la contrainte pour la vitesse de traction utilisée) ;

2- En revanche, la dynamique de dissolution sélective caractérisée par le plus grand exposant de Lyapunov (λ_1) semble évoluer au cours de l'essai de traction. Plus précisément λ_1 croît lorsque la contrainte homogène de surface augmente et diminue bien avant la chute finale de la charge mécanique. Cette diminution intervient bien avant l'apparition de pics de courant correspondant à la fissuration du l'alliage $Cu_{25}Au$, ce qui lui confère un caractère prédictif vis-à-vis de la rupture prématurée de l'alliage.

En conclusion, il faut d'abord noter qu'il est théoriquement impossible de relier directement les paramètres (d_2 et λ_1) obtenus par cette méthode d'analyse aux paramètres physiques quantitatifs (coefficient de diffusion, énergie de surface, taux locaux de dissolution..), qui peuvent contrôler le processus de fissuration. De plus, eu égard au faible nombre d'expériences menées, cette approche reste à ce stade exploratoire.

III-1 Etude électrochimique du système fragilisant Cu-Zn /$NaNO_2$.

III-1-1 Introduction

Même s'il est aujourd'hui bien établi que la CSC exige un environnement corrosif, et en dépit d'une abondante littérature[51, 57,58, 65, 101] (voir chapitre I), il n'existe à ce jour aucune interprétation convaincante du rôle des espèces anioniques en solution. Il en est ainsi, par exemple, des ions nitrites NO_2^- par rapport aux ions hydroxyls OH^-, alors que les systèmes *laiton/*$NaNO_2$ (1) et *laiton/NaOH* (2) sont respectivement supposés le premier fragilisant et le second "peu" fragilisant. Une étude électrochimique du système laiton[1] /$NaNO_2$ hors contrainte s'impose donc avant d'entamer les essais de CSC. Mais avant cela, examinons brièvement ce qui est admis en général dans la littérature sur l'électrochimie du cuivre et de ses alliages.

Le comportement électrochimique du cuivre pur et de ses alliages en solution aqueuse et particulièrement dans les milieux basiques a été largement étudié[102-104]. La nature et les conditions de formation du film d'oxyde sur le cuivre ont été examinées par différentes techniques. Shirkhanzadeh[105] a étudié les premiers stades d'oxydation du cuivre en solutions alcalines en utilisant la technique de l'électrode rotative (RDE). L'auteur conclut que l'étape initiale consiste en la formation simultanée de cations Cu^+ ionisés qui restent adsorbés en surface et ceux partiellement dissous en solution. Les cations Cu^+ adsorbés sont directement responsables de la germination et de la croissance de la monocouche d'oxyde qui bloque progressivement le processus de dissolution. Autrement dit, l'auteur suppose un *mécanisme d'oxydation directe de* Cu_2O. Les travaux de Hamilton[106], en spectroscopie Raman in-situ, montrent qu'un oxyde Cu_2O d'épaisseur ~ 40 Å se forme d'abord en mode potentiostatique, à V_P=-300 mV/ECS dans une solution de *NaOH* à 0,1 mol/L et à pH 13, dès que l'on quitte la zone d'immunité[2] et que la présence de $Cu(OH)_2$ est observée, par oxydation de Cu_2O, lorsque le potentiel atteint le voisinage du domaine de décomposition de l'eau.

Sur ce point il est bon de mentionner que les systèmes électrochimiques à base de cuivre sont extrêmement sensibles aux variations des conditions expérimentales. Ainsi Ord et Coll.[107] montrent que, lors de l'oxydation du cuivre dans du Carbonate de Sodium à pH 12, des transformations $Cu(OH)_2/CuO$ sont fréquemment détectées en suivant les variations des propriétés optiques de l'électrode de cuivre par ellipsométrie. Il est admis[108], par ailleurs, que les oxydes des métaux de transition peuvent apparaître sous deux formes différentes : soit des oxydes anhydres compacts, soit des oxydes hydratés, ces derniers étant souvent observés sur les métaux nobles. Burke[109] a montré récemment, en étudiant par voltamétrie cyclique le comportement anodique du cuivre pur en solutions alcalines, que les films épais d'oxyde de cuivre sont de nature duplex avec une couche interne de Cu_2O et une autre externe à base de CuO hydraté et/ou de $Cu(OH)_2$.

Il ressort de ces travaux que la *formation de l'oxyde* Cu_2O en solutions alcalines semble être la plus probable[3]. Néanmoins, rien ne permet de conclure qu'il se forme par un mécanisme unique d'oxydation. La forte sensibilité du cuivre aux conditions électrochimiques (pH, potentiel, concentrations de l'électrolyte..) laisserait supposer l'existence de plusieurs mécanismes d'oxydation du cuivre qui affecteraient sans doute les propriétés physico-

[1] Monophasé est de structure α CFC désordonnée saturée en zinc et de paramètre de maille a_0=3,693 Å.

[2] La dissolution du cuivre monovalent s'effectue à un potentiel : $V_0^{Cu+} = +277 + 60.\log[Cu^+]\ mV/ECS$.

[3] C'est ce que semble admettre certains modèles de CSC.

chimiques de l'oxyde (*composition, structure, perméabilité dans le cas de la dissolution sélective, adhérence..*). Quoi qu'il en soit, la caractérisation électrochimique du système *laiton/$NaNO_2$* est une étape préliminaire utile afin interpréter les résultats qui seront obtenus en CSC.

La procédure adoptée ici est basée sur l'utilisation des techniques électrochimiques classiques, afin d'identifier les processus chimiques et électrochimiques prépondérants à l'interface laiton/$NaNO_2$ et de mettre en lumière les processus de croissance et de vieillissement des différents films d'oxyde que l'on peut obtenir sur le laiton en milieu Nitrite de Sodium. Ainsi, des expériences en mode potentiodynamique à différentes vitesses de balayage et potentiostatique à différents potentiels et à différents pH sont effectuées et discutées. On insistera sur l'***effet du pH et de la concentration en $NaNO_2$*** sur les différents régimes de croissance des films d'oxyde et sur leur perméabilité vis-à-vis des cations Zn^{++}. Ce dernier point est souvent insuffisamment développé dans les études de CSC du laiton. Cette étude permettra d'établir un protocole expérimental pour une campagne d'essais en CSC.

III-1-2 Aperçu sur la réactivité du cuivre et du zinc dans le Nitrite de Sodium $NaNO_2$

Le Nitrite de Sodium est un sel de l'acide faible HNO_2 . Dissous en solution aqueuse, et en raison de la réaction d'hydrolyse du sodium, il induit une alcalinisation progressive de la solution suivant la réaction :

$$3NaNO_2 + H_2O \leftrightarrow NaNO_3 + 2NO^{\uparrow} + 2NaOH \qquad (1)$$

Ceci explique les valeurs légèrement basiques du pH des solutions préparées. De plus, on observe un léger dégagement gazeux correspondant sans doute au monoxyde *NO*.

Par ailleurs, toute diminution du pH de la solution préparée favoriserait l'apparition de l'acide faibleHNO_2. Ce dernier est à la fois très instable et chimiquement très actif. Il subit en général une décomposition d'autant plus importante que la concentration de la solution est élevée, produisant cette fois l'anion stable NO_3^- avec un dégagement gazeux suivant la réaction d'oxydoréduction globale[110] :

$$3HNO_2 \leftrightarrow NO_3^- + H^+ + 2NO^{\uparrow} + H_2O \qquad (2)$$

Ainsi, lors d'un essai électrochimique, tout dégagement gazeux de *NO* apparaît comme un témoin d'une acidification de la solution. Ce point important sera utilisé par la suite pour rendre compte de l'évolution du dégagement gazeux au cours de la polarisation anodique du laiton dans le nitrite de sodium.

Par ailleurs, de nombreuses réactions de complexation se produisent aussi en milieu $NaNO_2$. Ainsi, si les cations Cu^+ sont supposés moins sensibles[111] à la complexation, car possédant une configuration électronique stable ($3d^{10}4.s^0$), en revanche, les cations Cu^{++} se complexent en présence de ligands NO_3^- et NO_2^- [111] suivant les réactions :

$$Cu^{++} + 2NO_2^- \leftrightarrow [Cu(NO_2)] \qquad LogK = 1{,}43 \qquad (3)$$

$$Cu^{++} + NO_2^- \leftrightarrow [Cu(NO_2)]^+ \qquad LogK = 1{,}19 \qquad (4)$$

$$Cu^{++} + NO_3^- \leftrightarrow [CuNO_3]^+ \qquad LogK = -0{,}01 \qquad (5)$$

Quant aux cations Zn^{++} dissous, ils se complexent avec des anions NO_3^- en formant des composés stables suivant les réactions :

$$Zn^{++} + NO_3^- \leftrightarrow [ZnNO_3]^+ \qquad LogK = -0.19 \qquad (6)$$

$$Zn^{++} + 2.NO_3^- \leftrightarrow [Zn(NO_3)_2] \qquad LogK = -0.05 \qquad (7)$$

ou encore s'hydrolysent selon les deux réactions suivantes :

$$Zn(H_2O)_6{}^{++} \leftrightarrow Zn(H_2O)_5]OH^+ + H^+ \qquad (8)$$

$$Zn(H_2O)_5OH^+ \leftrightarrow Zn(H_2O)_4(OH)_2 + H^+ \qquad (9)$$

Ces quelques exemples de réactivité chimique et électrochimique du cuivre et du zinc montrent la complexité des phénomènes qui peuvent coexister lors de la dissolution du laiton en milieu $NaNO_2$. On peut alors se demander quel est le rôle respectif de tels composés dans le processus d'initiation et de propagation de fissures en CSC ?

III-1-3 Méthode expérimentale

Matériaux *:* A partir d'un barreau de laiton GoodFellow de composition en poids 63%Cu et 37%Zn (avec un total d'impuretés <6000 ppm), on prépare une série d'échantillons cylindriques de diamètre 2,5 mm et d'épaisseur 5 mm (la surface exposée en solution est alors égale à 0,196 cm^2). Ces échantillons ont subi un traitement thermique d'homogénéisation et de recristallisation à 300°C durant 15 heures sous vide à 10^{-7} Torr. Ils ont ensuite subi un polissage mécanique miroir puis une finition à la pâte diamantée 1 µm et enfin un rinçage à l'éthanol. La dimension moyenne des grains est alors d'environ 5 µm.

Solutions *:* L'électrolyte est une solution de 55 mL de $NaNO_2$ de concentration variable entre 5.10^{-4} mol/L (pH 7,1) et 8,4 mol/L (pH 8,8), dégazée à l'azote pendant une heure avant chaque essai.

Montage **:** Un montage électrochimique à trois électrodes identique à celui employé pour les alliages Cu-Au (*cf.* Chapitre II-1) est utilisé dans ce cas. Toutes les données électrochimiques sont acquises grâce à un potentiostat EG&G 273 piloté par un ordinateur.

III-1-4 Etude potentiodynamique du laiton dans 1 mol/L $NaNO_2$

Une série d'expériences potentiodynamiques, à différentes vitesses[4] $v = \frac{\partial V}{\partial t}$, est effectuée sur ces échantillons dans une solution à 1 mol/L de $NaNO_2$ à pH 8,8. La gamme des vitesses choisies est prise assez large : entre 10 μVs^{-1} et 100 mVs^{-1}. Ces expériences, difficiles à interpréter quantitativement, permettent d'obtenir un panorama de l'ensemble des réactions électrochimiques qui se produisent à l'échelle d'observation.

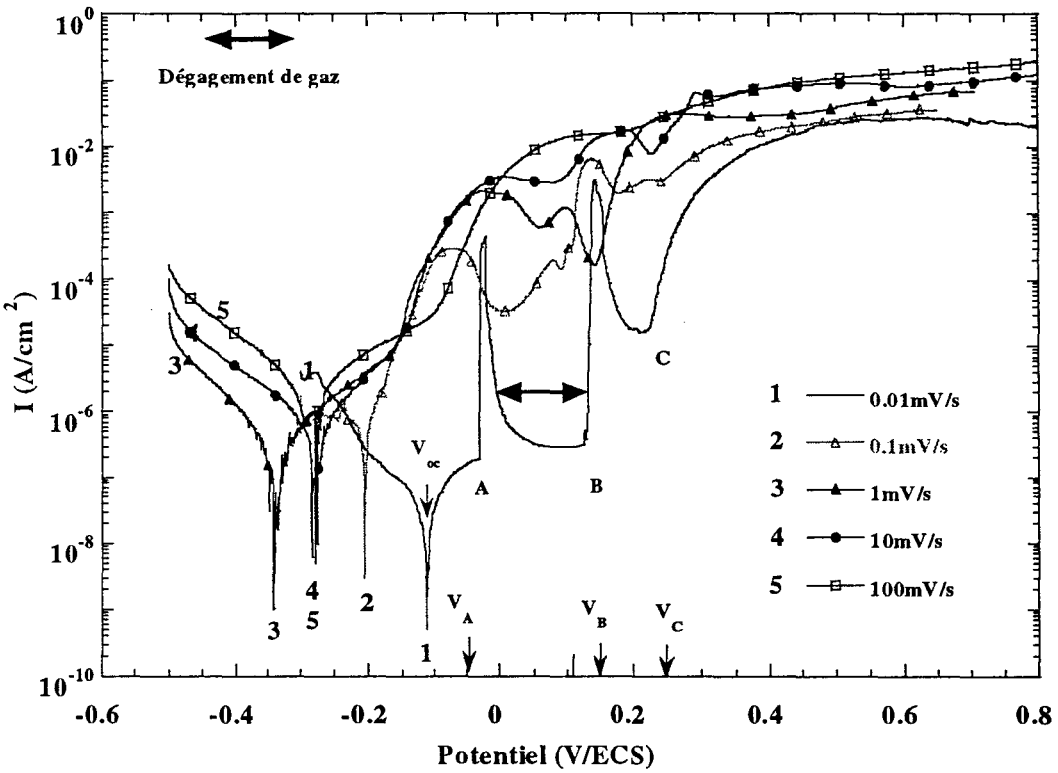


Figure III-1 : Courbes potentiodynamiques obtenues sur le laiton à différentes vitesses v dans 1 mol/L de $NaNO_2$ à pH 8,8. Notons qu'il y a un dégagement gazeux dans une gamme précise de potentiel.

Les courbes potentiodynamiques rassemblées sur la figure III-1 montrent que les réactions électrochimiques en régime de polarisation dynamique sont très sensibles à la vitesse v. Les grandes vitesses écrantent le palier de passivation alors que les faibles vitesses mettent bien en évidence trois étapes apparaissant respectivement aux potentiels V_A, V_B et V_C.

Dès le début de l'expérience à -500 mV/ECS, la dissolution sélective du zinc n'est pas exclue en vertu du fait que le potentiel standard du zinc est très bas[5], puisqu'on se trouve alors, en accord avec la thermodynamique classique (voir diagramme de Pourbaix[112] sur la figure III-2) dans la zone d'immunité du cuivre. Cette observation est confirmée par le déplacement progressif du potentiel en circuit ouvert V_{oc} quand v diminue. En effet, une dissolution importante de zinc enrichit la surface en cuivre ce qui tend à augmenter V_{oc}.

[4] Faire varier la vitesse de balayage en potentiel revient à explorer différentes régions de l'espace des phases tout en restant loin d'un état stationnaire même pour la plus faible vitesse 10 μVs^{-1}.

[5] Le potentiel standard du zinc étant $V_0^{Zn} = -1000 mV / ECS$.

e premier pic **A**, à V_A=-50 mV/ECS, correspond vraisemblablement à l'oxydation du cuivre suivie de la formation d'un film protecteur de "Cu_2O" en surface. Cette étape est accompagnée d'un changement de couleur (brun noir) de la surface, visible à l'oeil nu, non observé en deçà de V_A.

Le deuxième pic **B** à V_B=+150 mV/ECS correspond à une deuxième oxydation du cuivre et de l'oxyde Cu_2O sous forme de CuO ou d'hydroxyde $Cu(OH)_2$ en accord avec l'apparition d'un dépôt[6] vert en surface. Notons ici qu'entre V_A et V_B on observe un dégagement gazeux qui sera discuté par la suite.

Enfin, le troisième pic **C** à V_C=+230 mV/ECS correspond à la dissolution transpassive par destruction des films d'oxyde et corrosion généralisée du laiton.

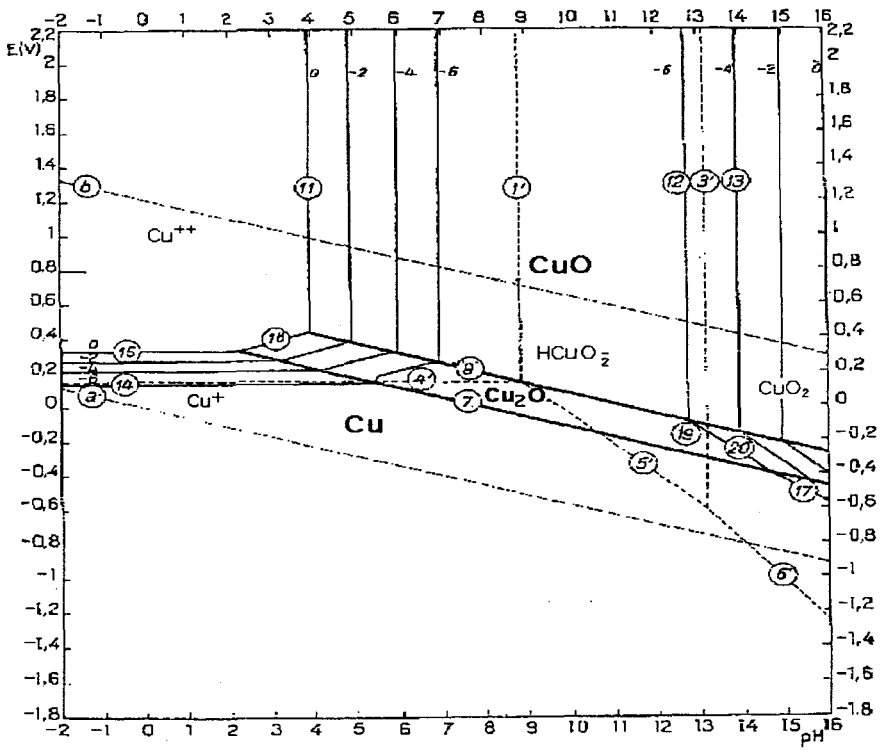


Figure III-2 : Diagramme d'équilibre potentiel[7]/EHS-pH du système cuivre-eau, à 25°C (figure établie en considérant comme corps solides : Cu, Cu_2O et CuO).

Afin de vérifier que le dégagement gazeux, observé entre V_A et V_B, est corrélé à la dissolution de l'un des deux éléments d'alliage, nous avons effectué trois expériences potentiodynamiques sur *Zn*, *Cu* et *Pt* purs (figure III-3) montrant qu'un gaz se dégage bien sur l'électrode de cuivre[8], moins sur celle du zinc et pas du tout sur le Platine. La dissolution du zinc ou du cuivre, lors de la polarisation anodique, entraîne une acidification locale au

[6] Ce dépôt correspond à l'hydroxyde de cuivre, une déshydratation dans l'eau bouillante de ce dépôt a permis de le transformer en poudre noire d'oxyde de cuivre CuO.

[7] V(mV/ECS)=(V/EHS)-243

[8] Il faut retenir qu'il s'agit d'une expérience potentiodynamique, car un dégagement gazeux de *NO* n'est pas forcement visible lorsqu'on effectue une expérience potentiostatique.

voisinage de l'interface du fait de l'hydrolyse des cations[9]métalliques. Cette acidification conduit à la décomposition rapide de l'acide azoteux HNO_2 (stabilisé par la présence des ions H^+) en acide azotique HNO_3 suivant la réaction (2), accompagnée d'un dégagement de NO. L'absence de dissolution du Platine n'entraîne aucune variation de pH. La mesure du pH global de la solution après chaque essai montre une augmentation sensible de l'acidité (le pH passe de 8,8 à 7,4 après 33 min) dans le cas du cuivre.

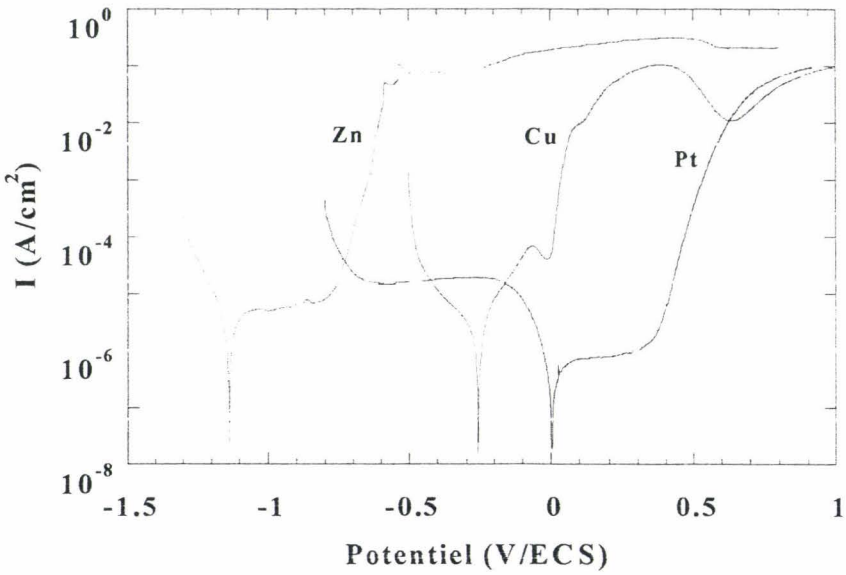


Figure III-3 : Courbes potentiodynamiques sur *Zn*, *Cu* et *Pt* purs à v= 1mVs^{-1} dans 1 mol/L de $NaNO_2$ à pH 8,8.

Indiquons, cependant, que dans le cas du cuivre pur, si l'on effectue une polarisation à +40 mV/ECS il ne se produit aucun dégagement gazeux, mais il y a bien une oxydation du cuivre visible à l'oeil nu. Ce résultat, apparemment contradictoire, montre que les mécanismes d'oxydation ne sont pas forcément les mêmes lorsqu'on modifie le mode opératoire (de la polarisation potentiodynamique à la polarisation potentiostatique).

III-1-5 Etude potentiostatique du laiton en milieu $NaNO_2$.

Dans un premier temps, on étudie, par cette série d'expériences potentiostatiques, la ***sensibilité du laiton à la piqûration*** supposée prélude à la CSC. Dans un deuxième temps, on étudie les modes de croissance et de vieillissement des films anodiques en insistant sur ***l'effet du pH*** et de ***la concentration de l'électrolyte.***

D'après la courbe potentiodynamique à faible vitesse de la figure III-1, on choisit de polariser l'électrode :

i) en deçà de V_A à V_P=-50 mV/ECS;

ii) entre V_A et V_B à V_P=+40 mV/ECS;

[9]L'hydrolyse d'un cation métallique M^{n+} conduit à une acidification par déprotonation de la molécule d'eau suivant la réaction chimique : $M^{n+} + nH_2O \rightarrow M(OH)_n + nH^+$.

III-1-5-a *Sensibilité du laiton à la piqûration*

La figure III-4 représente les transitoires de courant *I(t)* pour une durée de polarisation en solution d'environ 17 heures.

Les régimes de décroissance du courant dépendent sensiblement du potentiel appliqué. Cet effet peut être interprété qualitativement à partir du diagramme de Pourbaix. En effet une augmentation de potentiel de -50 à +200 mV/ECS fait passer le système du domaine de stabilité de Cu_2O à celui de CuO. Ce changement de nature de l'oxyde surtout à +200 mV/ECS explique la variation du courant de base d'autant plus forte que le potentiel est plus élevé.

Autrement dit, les oxydes présents en surface sont nécessairement différents, lorsqu'ils sont formés à différentes valeurs de potentiel (tout au moins tant que l'état stationnaire aux temps longs n'est pas atteint)

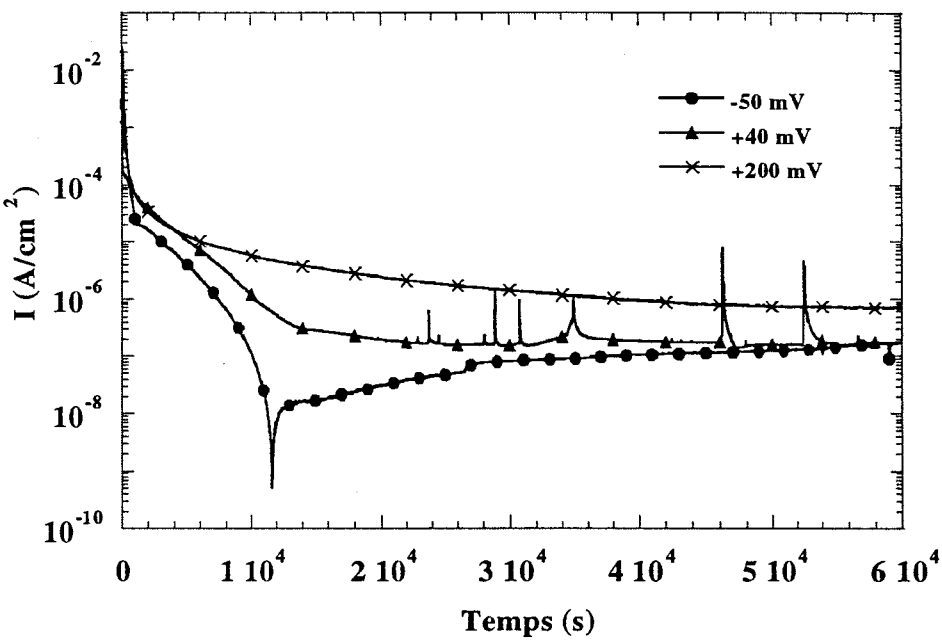


Figure III-4 : Transitoires de courant de dissolution du laiton dans 1 mol/L de $NaNO_2$ à pH 8,8 et à différents potentiels appliqués.

On observe également qu'à V_P= +40 mV/ECS des pics de courant apparaissent après une certaine durée de polarisation en solution (Figure III-5 ci-dessous). A première vue, la morphologie de ces événements ressemble beaucoup à celle assez fréquemment rencontrée dans les phénomènes de piqûration[113]. En fait, aucune piqûre n'a été observée ni au microscope optique ni au MEB. Ces événements sont plutôt dus à la désorption de bulles de *NO* dégagées lors de la décomposition de l'acide azoteux HNO_2. Un départ provoqué de ces bulles permet d'obtenir le même type d'événements avec des durées de vie[10] d'environ 500 secondes, bien supérieures à celles observées en piqûration, habituellement "très courts" avec une durée de vie de l'ordre de quelques secondes (0,5 s $\leq \tau_R \leq$ 10 s).

Il est donc difficile d'envisager un quelconque rôle de la piqûration dans le système laiton/Nitrite de Sodium.

[10] Le temps nécessaire pour que le niveau de courant retrouve la ligne de base.

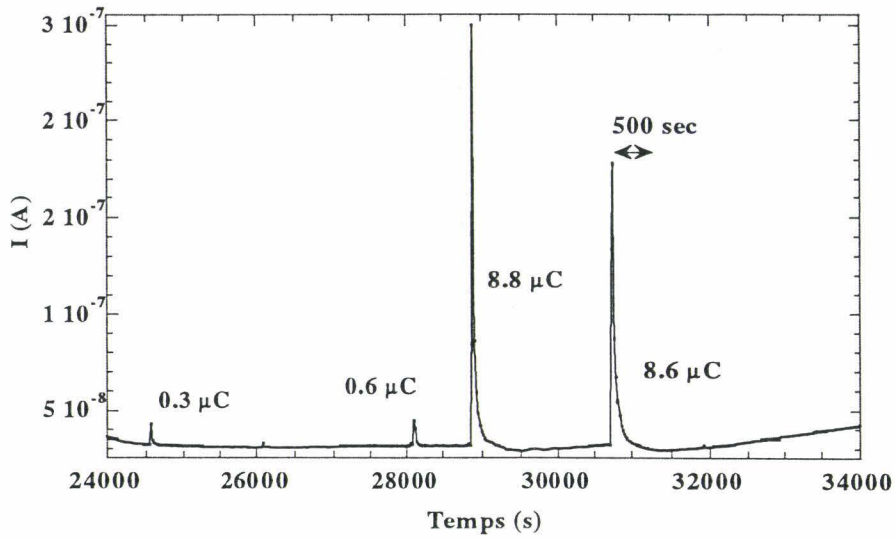


Figure III-5 : Pics de courant de dissolution obtenus en mode potentiostatique à +40 mV/ECS dans 1 mol/L en $NaNO_2$ et à pH 8,8.

III-1-5-b *Mécanisme de formation de l'oxyde superficiel dans 1 mol/L de $NaNO_2$*

Il est possible à partir de ces quelques expériences d'envisager un mécanisme probable d'oxydation du laiton dans 1 mol/L $NaNO_2$ à V_P=+40 mV/ECS.

Considérons les deux mécanismes possibles de formation de l'oxyde :

i) le premier suppose la dissolution sélective du zinc accompagnée de l'oxydation directe de la couche déalliée enrichie en cuivre. Cette oxydation se produit par un processus de diffusion/migration à l'état solide[114] ;

ii) le second privilégie la dissolution simultanée des deux éléments d'alliage, suivie d'une précipitation de l'oxyde de cuivre en surface[115].

Partant du système *laiton/$NaNO_2$*, et grâce à nos observations expérimentales, on est en mesure d'opter pour le premier mécanisme. En effet, l'absence totale d'un dégagement gazeux[11] **lors de la polarisation anodique à +40 mV/ECS du cuivre pur** dans 1 mol/L de $NaNO_2$ vient à l'appui de cette affirmation. La présence d'un dégagement gazeux dans le laiton témoigne en réalité d'une modification locale du pH lors de la dissolution sélective du zinc (réaction d'hydrolyse des cations dissous oblige) à travers le film de Cu_2O. C'est donc la dissolution du zinc qui provoque le dégagement gazeux.

Il y a donc germination de l'oxyde Cu_2O en surface probablement après une dissolution partielle très limitée du cuivre en cations Cu^+ suivant le scénario classique suivant :

a) oxydation du cuivre et déprotonation de la molécule d'eau :

[11] Bien que ce ne soit pas le cas en potentiodynamique.

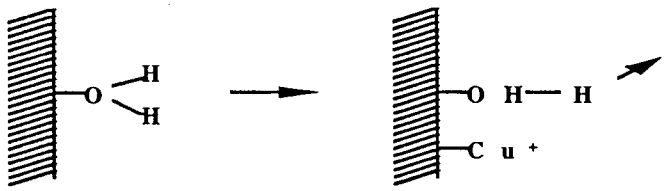


Schéma 1 : Représentation schématique de l'adsorption de la molécule H_2O et de sa déprotonation sur la surface de l'électrode

$$Cu + H_2O \leftrightarrow CuOH_{ad} + H^+ + e^- \qquad (10)$$

b) formation de l'oxyde Cu_2O par pontage entre sites de $CuOH_{ad}$ adsorbés :

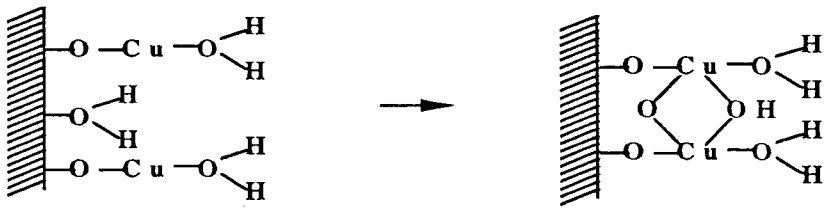


Schéma 2 : Représentation schématique de la germination de la première couche d'oxyde.

$$CuOH_{ad} \leftrightarrow Cu_2O + H_2O \qquad (11)$$

La réaction d'oxydation globale est alors :

$$2Cu + H_2O \leftrightarrow Cu_2O + 2H^+ + 2\bar{e} \qquad (12)$$

En revanche, la croissance peut s'effectuer soit par migration des cations Cu^+ de l'interface laiton/Cu_2O à l'interface Cu_2O/solution soit par migration de l'oxygène de l'interface Cu_2O/solution à l'interface interne laiton/Cu_2O. Il nous est impossible avec ces seules données de spécifier le mode croissance. Cependant, des expériences d'oxydation du cuivre par voie thermique[116], couplées à l'utilisation de radio-traceurs, ont permis de montrer que l'oxygène ne diffuse pas dans l'oxyde. Ceci tend à prouver que c'est le premier mode de croissance qui est correct. Il semble légitime de supposer qu'il est aussi, par extrapolation, probable dans le cas de l'oxydation par voie électrochimique.

Il n'en demeure pas moins que l'étude des cinétiques de croissance s'impose en vue d'une meilleure caractérisation des propriétés physico-chimiques de l'oxyde.

III-1-5-c *Cinétiques de croissance du film d'oxyde anodique*

L'étude des cinétiques de croissance des films d'oxyde consiste à polariser anodiquement l'interface électrode/solution et à identifier une loi de puissance du type t^{α} à laquelle obéissent les transitoires de courant. La valeur de l'exposant α permet de déduire la nature du régime de croissance :

i) sous champ électrique fort[12] si α=–1 **(loi de Mott)** ;

ii) sous champ faible si α=–0,5 **(loi d'Ohm)**.

Effet du pH de l'électrolyte

Le diagramme de Pourbaix (figure III-2) montre qu'à faible valeur de pH (inférieur à 5) aucun oxyde n'est thermodynamiquement stable. Le cuivre alors dissous a tendance à se complexer en solution aqueuse. En revanche, lorsque le pH est supérieur à 6 les oxydes sont "stables" d'après la thermodynamique classique. On se propose ici d'étudier comment évolue l'oxydation du laiton en fonction du pH.

L'étude des lois de croissance en fonction du pH sera effectuée sur une gamme[13] de pH qui varie entre 5 et 11 à V_p=+40 mV/ECS, choisi entre les deux pics **A** et **B**, dans 1 mol/L de $NaNO_2$. Cette valeur de potentiel est imposée en nous basant sur les résultats des expériences potentiodynamiques.

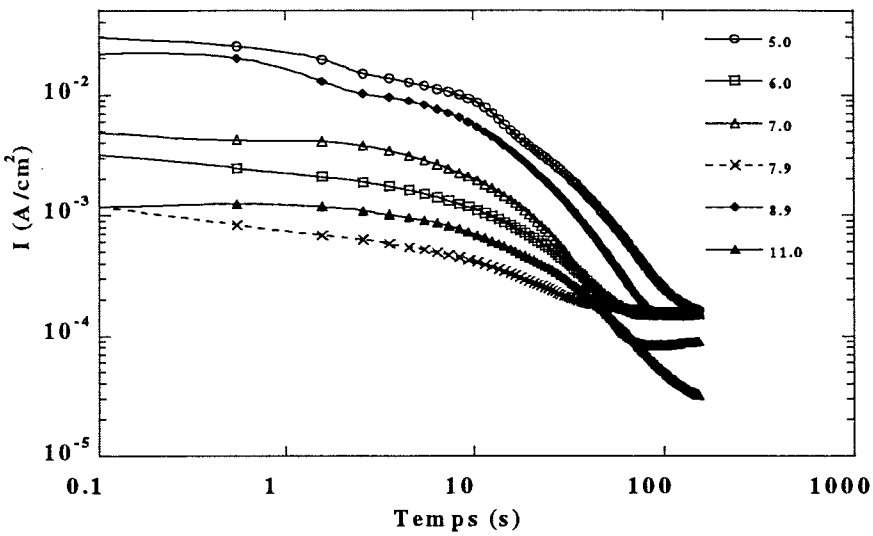


Figure III-6 : Transitoires de courant au cours de la polarisation du laiton à +40 mV/ECS dans 1 mol/L de $NaNO_2$ et à différents pH. (on a arrêté les essais après 150 s de polarisation : qui se trouve être la durée d'incubation précédant l'apparition des premières fissures lors des premiers essais de relaxation mécanique voir chapitre III-3).

Après un premier régime transitoire d'environ une seconde d'immersion en solution sous polarisation et correspondant à la réorganisation de la double couche[117, 118], les transitoires de courant obéissent à une loi de puissance t^{α} d'exposant α variable avec le pH de la solution (tableau III-1).

Ce deuxième régime transitoire fait intervenir ***au moins*** deux processus électrochimiques interdépendants :

[12] Soit F_0 la valeur limite du champ électrique en deçà de laquelle la loi de Mott[116] est linéarisée de sorte que celle-ci se réduit à la loi d'Ohm : F_0=kT/β.z.e.a, avec β le coefficient de transfert, z le numéro atomique, e la charge d'un électron et a une distance de saut de cations. Avec kT=0,025 eV, β=0,5, z=3, a=4 Å, on obtient un ordre de grandeur d'un champ fort $F_0 \sim 4.10^5 V.cm^{-1}$.

[13] Le pH de la solution est ajusté par ajout de $NaOH$ 1N ou de H_2SO_4 1N.

i) formation du film d'oxyde anodique qui conduit à une diminution progressive de la densité de courant. Des analyses de composition chimique de surface par spectroscopie Auger[14] montrent que pour un pH 9 le film d'oxyde est composé majoritairement de Cu_2O avec quelques traces résiduelles d'oxyde de zinc ZnO ;

ii) dissolution sélective du zinc concomitant de la passivation du cuivre. Il n'est cependant pas possible à partir des seules données disponibles de préciser le mécanisme de dissolution sélective dans chaque cas de passivation traité.

pH	5	6	7.	8	9	11
α	-1,66±0,05	-1,11±0,05	-1,93±0,05	-0,54±0,05	-1,65±0,05	-1,33±0,05

Tableau III-1 : Valeurs calculées de l'exposant α en fonction du pH de l'électrolyte.

Il ressort de ces lois que, dans la plupart des cas, la décroissance du courant est plus rapide que prévue par la loi du champ fort. On entre ici dans le domaine des déviations à la loi de Mott. Lorsqu'on fait varier le pH de 5 à 11, toujours conformément au diagramme de Pourbaix, la nature de l'oxyde varie de Cu_2O à CuO. Si l'on tient compte de la formation de complexes à base d'anions nitrites, on doit alors pouvoir expliquer en partie les déviations à la loi de Mott. Rappelons que le modèle de Mott et Cabrera ne tient pas compte de l'incorporation d'impuretés dans le film, quelle qu'en soit la nature (ions complexants, impuretés en solution..).

Afin de mettre en évidence les déviations à la loi de Mott, on utilise une représentation des transitoires de courant sous la forme $I(t) = f(1/Q(t))$. On l'obtient à partir d'une expression simplifiée de la loi de Mott[116, 119] :

$$I(t) = A\exp\left(\frac{B.V}{L(t)}\right) \qquad (13)$$

où $L(t)$ désigne l'épaisseur du film formé à l'instant t et V le potentiel à l'interface, A et B étant des constantes.

En supposant que toute la charge $Q(t)$ qui a traversé l'interface laiton/solution, de t=0 à une valeur t, a contribué à l'épaississement du film soit :

$$Q(t) = \frac{z.F\rho}{M}L(t) \qquad (14)$$

où z, ρ et M désignent respectivement la charge d'un cation, la densité du film et son poids moléculaire, il vient alors :

$$Log[I(t)] = Log[A] + \frac{B.V.z.F.\rho}{2,3.M.Q(t)} \qquad (15)$$

[14] La résolution étant de 0,1%.at.

Ainsi que le montre la figure III-7, à partir d'une certaine durée de polarisation notée t_{exc} apparaît une déviation par rapport à l'équation (3) montrant un ***excès de charge*** ΔQ électrique que l'on attribue à la dissolution sélective du zinc à travers le film d'oxyde déjà formé pour les valeurs de pH 5, 8 et 11. Ce phénomène a été déjà observé par Burstein et Coll.[119] lors de la passivation d'un acier inoxydable. Dans ce cas c'est le fer qui diffuse à travers un film passif. Tout comme ces auteurs, on supposera par la suite que l'étape limitante pour le transport du zinc est la ***diffusion*** à travers le film d'oxyde c'est à dire que l'électromigration affecte peu le transport du zinc.

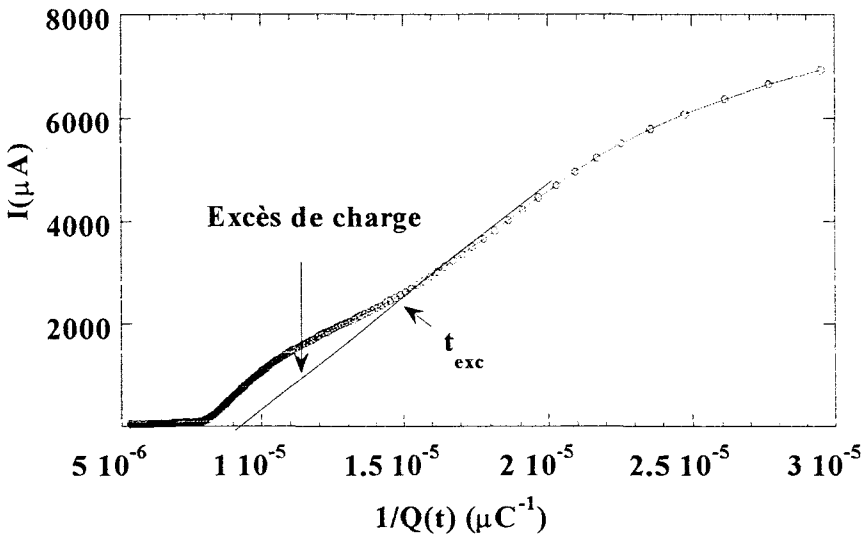


Figure III-7 : Représentation de *I(t)* en fonction de l'inverse de la charge électrique totale *Q(t)* mesurée lors de la polarisation du laiton à +40 mV/ECS dans 1 mol/L de $NaNO_2$ à pH 8.

Il est par ailleurs possible d'évaluer le coefficient de diffusion du zinc à partir de cet excès de charge. En effet, en supposant que le zinc "diffuse" à travers le film à partir d'un "réservoir" de concentration X_0 à l'interface laiton/oxyde, on obtient, en résolvant les lois de Fick (voir annexe III-A) et en utilisant la loi de Faraday, la relation :

$$\frac{\partial \Delta Q(t)}{\partial (t - t_{exc})^{1/2}} = 2.z.F.\pi^{-1/2}.D_{Zn}^{1/2}.X_0 \qquad (16)$$

où ΔQ est l'excès de charge électrique, z est la charge de l'ion zinc, F la constante de Faraday, D_{Zn} le coefficient de diffusion du zinc à travers le film (X_0 à l'interface laiton/oxyde est pris égal à celui du coeur du matériau, soit environ 37/63)

On en déduit alors les valeurs des coefficients de diffusion du zinc dans les films formés à plusieurs pH :

pH	coefficient de diffusion D_{Zn} cm^2s^{-1}
5	4.10^{-14}
8	5.10^{-18}
11	3.10^{-14}

Tableau III-2 : Valeurs du coefficient de diffusion du zinc à travers les films d'oxyde à différents pH.

Les fortes valeurs du coefficient de diffusion du zinc à travers le film d'oxyde témoignent d'une grande perméabilité tant aux pH acides (pH<6) qu'aux pH basiques (pH>11). A faible pH, la forte perméabilité du film est compatible avec la formation d'une couche passive fine et désordonnée. A pH élevé, cette même perméabilité pourrait s'expliquer par la formation concomitante de l'oxyde CuO, dont la structure diffère de celui de Cu_2O et qui est connu pour être un bon conducteur ionique. En revanche, à pH 8 le film d'oxyde Cu_2O (identifié par analyse Auger) est moins perméable. Ces résultats doivent toutefois être considérés avec précaution eu égard à la simplicité du modèle.

Effet de la concentration de l'électrolyte

On fait, ici, varier la concentration entre 5.10^{-4} et 8,4 mol/L et on fixe le pH à 8,8.

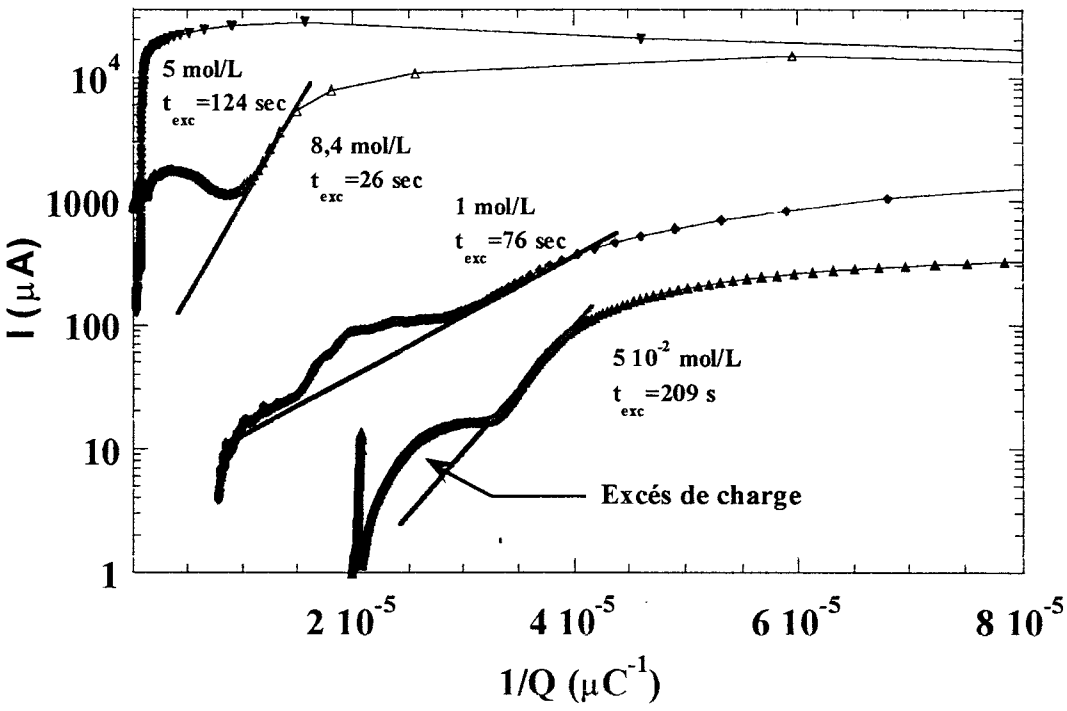


Figure III-8 : Transitoires de courant lors de la formation du film d'oxyde à V_P=+40 mV/ECS dans $NaNO_2$ à différentes concentrations en fonction de l'inverse de la charge électrique totale $Q(t)$.

La figure III-8 montre que la concentration de l'électrolyte modifie sensiblement la cinétique de croissance du film d'oxyde. Les valeurs de l'exposant α, des coefficients de diffusion du zinc ainsi que les temps t_{exc} correspondants à l'apparition de l'excès de charge sont rassemblés dans le tableau suivant :

M_0 mol/L	pH	α	t_{exc} (s)	D_{Zn} (cm^2s^{-1})	aspect du film
5.10^{-2}	8,4	-1,95±0,05	209	4.10^{-17}	film brun noir
1	8,8	-1,37±0,05	65	2.10^{-16}	film brun noir
5	8,8	-0,42±0,05	124	7.10^{-14}	dépôt vert
8,4	8,8	-2.10±0,05	26	2.10^{-12}	dépôt vert

Tableau III-3 : Valeurs calculées de la pente α du régime de passivation, du temps précédant l'apparition de l'excès de charge (t_{exc}) ainsi que du coefficient de diffusion ionique du zinc à travers les films d'oxyde formés en surface à différentes concentrations.

Il ressort de ce tableau les résultats suivants :

i) Le régime de croissance du film d'oxyde dans le système *laiton/ $NaNO_2$* varie notablement avec la concentration de l'électrolyte. A priori, il n'est pas aisé sans observations complémentaires (analyses de compositions chimiques) d'attribuer cet effet à un phénomène directement lié aux mécanismes de transport. Cependant, il est raisonnable d'admettre qu'une forte concentration de l'électrolyte stabilise les complexes de cuivre ou de zinc qui peuvent à leur tour modifier la composition chimique et la structure cristalline du film ;

ii) Pour une ***concentration intermédiaire*** de 1 mol/L, la cinétique de croissance se rapproche le plus d'un processus de migration sous champs fort ;

iii) Le coefficient de diffusion du zinc à travers le film augmente avec la concentration de l'électrolyte. Autrement dit, le film devient de plus en plus ***perméable*** aux cations Zn^{++}. Cependant, les grandes valeurs du coefficient D_{Zn} dans les ***solutions concentrées*** (5 mol/L et 8,4 mol/L) sont vraisemblablement compatibles avec un mécanisme de formation du film d'oxyde par dissolution-reprécipitation, et non par oxydation directe

Le cas particulier des ***solutions "diluées"*** mérite d'être mentionné. La figure III-9 témoigne d'un effet de passivation par oxydation directe de la solution à 5.10^{-3} mol/L. Néanmoins, d'après l'allure des transitoires de courant, la dissolution anodique demeure importante même pour des durées de polarisation longues (il y a persistance d'une ligne de base de courant élevée).

Par ailleurs, des observations au microscope révèlent un film inhomogène (surface d'aspect métallique parsemée de zones oxydées noires).

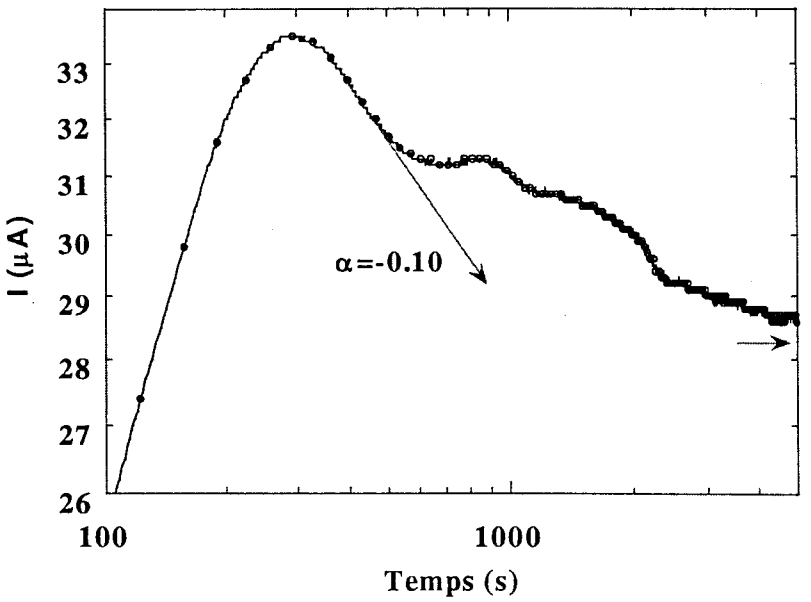


Figure III-9 : Transitoires de courant obtenus sur du laiton à V_P +100 mV/ECS dans $NaNO_2$ à 5.10^{-3} mol/L et à pH 7,1, α est l'exposant de la branche décroissante du courant au début de la polarisation.

A ces concentrations, et en se basant sur ces seules données électrochimiques, la dissolution est certainement généralisée (cuivre et zinc se dissolvent). Autrement dit, la dissolution aurait tendance à l'emporter sur l'oxydation. Cependant nous sommes conscients du fait que ce film, fortement perméable et couvrant la surface, pourrait avoir le même comportement qu'une passivation par îlots.

III-1-6 Principales conclusions

En conclusion de cette étude électrochimique hors contrainte du système laiton/$NaNO_2$ on peut dégager les points suivants :

1. L'étude potentiodynamique à très faible vitesse de balayage met en évidence deux processus électrochimiques distincts : formation de l'oxyde Cu_2O et de l'oxyde CuO.

Cette donnée expérimentale n'est pas nécessairement prise en compte dans les études de CSC relatives au système Cu-Zn/$NaNO_2$.

2. Le dégagement gazeux observé accompagne la dissolution anodique du laiton. Il est obtenu par décomposition de l'acide azoteux HNO_2 en acide azotique HNO_3. D'autre part, le laiton est, a priori, peu sensible à la piqûration dans le $NaNO_2$. Les pics de courant qu'on observe sont dus à la désorption de bulles de NO des zones de surface non ou faiblement passivées.

A cet égard, un éventuel rôle du phénomène de piqûration en CSC nous parait peu probable contrairement aux suggestions de Galvele et Coll.[62, 120].

3. L'étude des lois de croissance des films d'oxyde formés sur le laiton en fonction du pH à 1 mol/L de $NaNO_2$ montre que les régimes de croissance des films d'oxyde présentent des déviations par rapport à la loi de croissance en champ fort. Ces déviations sont attribuées à un

effet du pH sur la détermination de la nature chimique des oxydes ainsi qu'aux effets de complexation et d'incorporations d'impuretés (ions nitrites) dans le film.

Il en résulte une perméabilité des films d'oxyde vis-à-vis des cations Zn^{++} (estimée par un calcul de coefficient de diffusion D_{Zn}) extrêmement sensible au pH de la solution. Autrement dit, le pH contrôle les cinétiques de dissolution sélective du zinc. Ce résultat a des conséquences importantes quand on sait que certains modèles de CSC attribuent un rôle primordial à la dissolution sélective du zinc et aux interactions entre les cinétiques de corrosion et barrières de Lomer-Cottrell considérées comme sites favorables d'amorçage de fissures dans les laitons[28, 29].

4. L'étude des lois de croissance des films d'oxyde en fonction de la concentration de l'électrolyte à pH constant montre que :

i) là aussi, les régimes de croissance des films d'oxyde sont fonction de la concentration de l'électrolyte. La perméabilité des films d'oxyde vis-à-vis des cations Zn^{++} est d'autant plus grande que la concentration de la solution est élevée ;

ii) le mécanisme de formation de l'oxyde superficiel est compatible avec une oxydation directe pour les concentrations ***diluées*** et ***intermédiaires***. En revanche, il semble qu'il se déroule par dissolution-reprécipitation pour les solutions ***concentrées*** ;

iii) enfin, à 1 mol/L, le mode de croissance du film d'oxyde se rapproche le plus du modèle de Mott.

Ces résultats nous amènent à nous interroger sur le rôle de la concentration en $NaNO_2$ en CSC du laiton et particulièrement en concentrations diluées. A la lumière de ces résultats, on décide d'effectuer dans un premier temps des essais de CSC sur le laiton à différentes concentrations en $NaNO_2$. Dans un deuxième temps, il serait judicieux de fixer la concentration à 1 mol/L qui semble donner lieu à un régime de croissance des films suivant la loi de Mott et de faire varier d'autres paramètres expérimentaux.

III-2 Influence des paramètres électrochimiques et mécaniques sur la sensibilité a la CSC du laiton

III-2-1 Introduction

Au cours de cette deuxième partie du chapitre, et à la lumière des résultats obtenus hors contrainte, nous nous proposons d'étudier systématiquement *l'influence sur l'étape d'amorçage et de propagation de fissures* de chacun des paramètres qui contrôlent les propriétés des films d'oxyde, soit :

i) la ***concentration*** *de l'électrolyte* ;

ii) le ***potentiel*** *anodique appliqué* ;

iii) le ***vieillissement*** *du film sous polarisation* hors et sous contrainte (en traction lente).

En faisant varier la concentration dans une large gamme, de 5.10^{-4} mol/L à 8,4 mol/L, on modifie substantiellement les mécanismes de formation du film d'oxyde tel qu'il a été montré dans l'étude hors contrainte, et par conséquent ses propriétés physico-chimiques[67, 68]. Si la réponse électrochimique du système varie avec le niveau du chargement mécanique, on pourrait définir une contrainte seuil, également fonction de la concentration de la solution. Il sera aussi question d'examiner le rôle du potentiel et du vieillissement du film d'oxyde. L'idée d'un effet de vieillissement du film d'oxyde, sous polarisation et hors contrainte, provient du fait que la structure du film peut changer (un film vieilli a tendance à s'ordonner) au cours du temps. La question se pose alors de savoir quel effet en CSC pourrait-on avoir si le film est vieilli sous contrainte ? Ce qui se produit naturellement en CSC en traction lente.

Cette démarche ne peut aboutir que dans la mesure où ***l'état métallurgique de l'éprouvette*** est soigneusement pré-défini. On entend par état métallurgique :

i) un état de volume dans lequel la densité des *sites d'empilements de dislocations* près de la surface[120] (barrières de Lomer Cottrel) et la distribution de *bandes de glissement en surface sont semblables pour l'ensemble des échantillons;*

ii) un état de surface dans lequel la rugosité et la composition de surface sont définies.

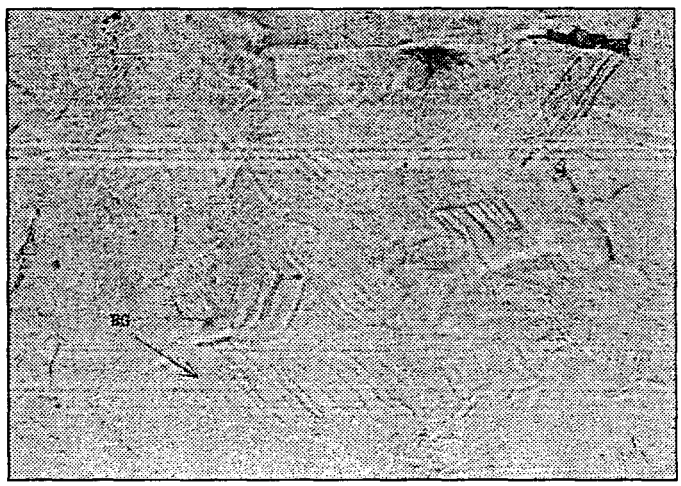
On se focalise ici sur deux états de volume (recuit et écroui). L'utilisation d'une éprouvette recuite conduit en général à un état de surface initial non homogène, du fait de la dispersion des sites d'amorçages préférentiels (traces d'usinage, rayures de polissage...), qui peut à son tour induire une dispersion des résultats expérimentaux, électrochimiques et mécaniques. En revanche, un écrouissage mécanique préalable de l'éprouvette élargit le domaine élastique macroscopique, ce qui permet d'explorer des gammes de contrainte plus élevées, et uniformise les conditions initiales de volume. Enfin, les échantillons écrouis sont repolis manuellement à la pâte diamantée 1 µm, en raison d'une possible ségrégation d'impuretés en surface induite par simple déformation plastique[121].

C'est la raison pour laquelle nous commençons cette deuxième partie du chapitre par un paragraphe consacré à l'influence de l'état métallurgique.

III-2-2 Influence de l'état métallurgique sur les conditions d'amorçage de fissuration

Une série d'éprouvettes, recuites à 300°C durant 15 heures sous vide à 10^{-7} Torr, de diamètre 2,5 mm et de longueur utile 12 mm, a subi un ***écrouissage mécanique*** correspondant à une élongation totale de 10%. Ceci permet d'augmenter la limite élastique de 180 MPa à 280 MPa (voir annexe III-B pour l'ensemble des propriétés mécaniques du laiton utilisé). Une autre série est utilisée ***brut de recuit*** pour la suite des essais.

La Micrographie **III-1** révèle l'état superficiel d'une éprouvette après écrouissage : apparition de bandes de glissement dans un agglomérat de grains de dimension moyenne d'environ 5 µm.



Micrographie III-1 : Microstructure d'une éprouvette polie miroir après un écrouissage mécanique de 10% de déformation totale (grossissement G=350). Le contraste optique est obtenu sans attaque chimique. Il y a apparition de bandes de glissement parallèles.

Détermination expérimentale des conditions d'amorçage de fissures

Des essais de CSC en traction lente sont conduits sur les deux types d'éprouvettes (***recuite*** et ***écrouie***) en solution aqueuse de $NaNO_2$ dans une gamme de concentration comprise entre 0,05 mol/L et 1 mol/L à pH 8,8, pour lesquelles la loi de croissance en champ fort est vérifiée (*cf.* paragraphe III-1-4-c). La surface exposée à la solution est de 0,31 cm^2. On polarise l'éprouvette à V_P=+40 mV/ECS, c'est-à-dire $V_A<V_P<V_B$ (*cf.* paragraphe III-1-4), en faisant l'hypothèse implicite que la transposition des données acquises en mode potentiodynamique au mode potentiostatique est physiquement acceptable. Le montage expérimental est identique à celui utilisé pour les alliages Cu-Au. La vitesse de déformation est $\dot{\varepsilon} = 5.10^{-6}\,s^{-1}$.

Au cours d'un premier essai sur éprouvette recuite, on annule la vitesse de déformation ($\dot{\varepsilon} = 0$) dès que l'on constate la moindre augmentation de courant. Par convention, on définit une ***charge seuil d'amorçage de fissures*** $\mathbf{F_i}$ dès que la pente des transitoires de courant *I(t)* devient positive. Le but est de repérer l'apparition des premières fissures.

La figure III-10.a montre qu'après un arrêt de 20 min à une charge[15] F=600 N, on n'observe plus aucune variation de courant. L'observation au microscope optique des éprouvettes à plusieurs temps de polarisation n'a révélé aucune fissure. En revanche lorsqu'on reprend le chargement mécanique, une première augmentation de courant (voir figure III-10.b) apparaît à la limite du domaine élastique, correspondant à la fissuration de l'éprouvette[16].

L'annulation, une seconde fois, de la vitesse de déformation $\dot{\varepsilon}$ réduit la croissance du courant. Une seconde reprise du chargement à F=650 N est alors accompagnée d'une seconde augmentation importante du courant prélude à l'endommagement macroscopique de l'éprouvette. L'essai est ensuite conduit jusqu'à rupture totale.

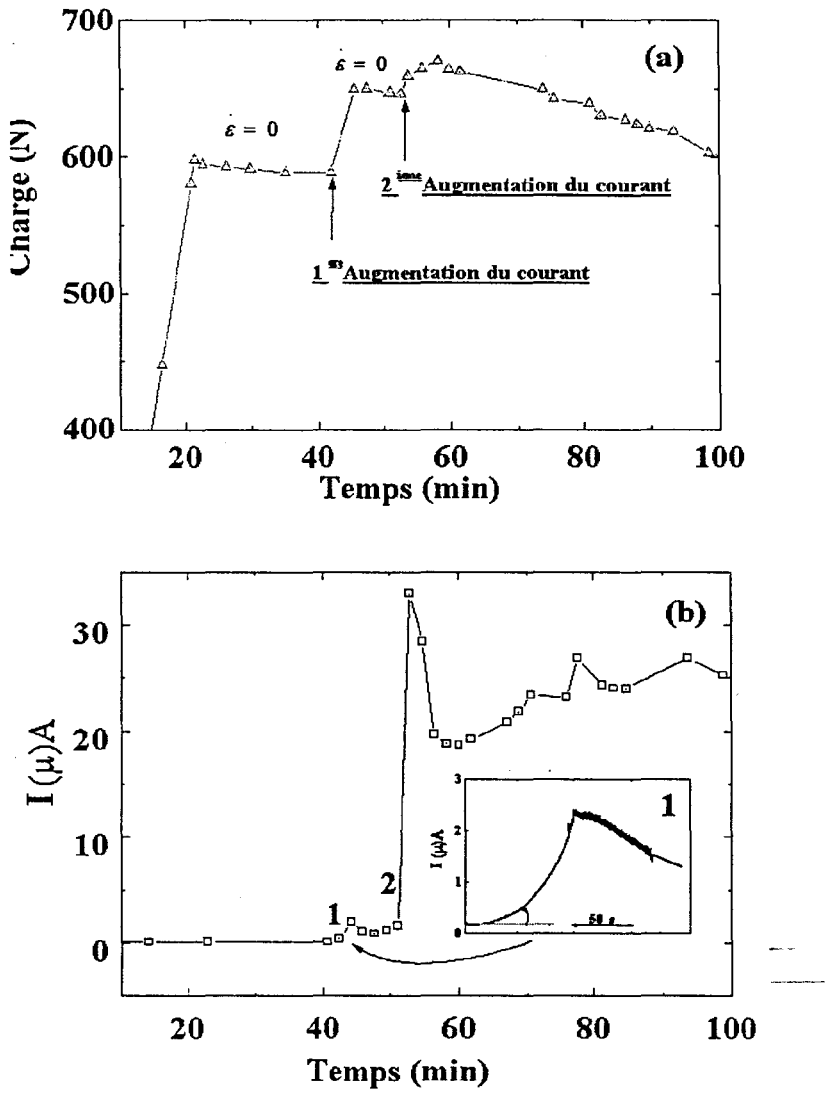


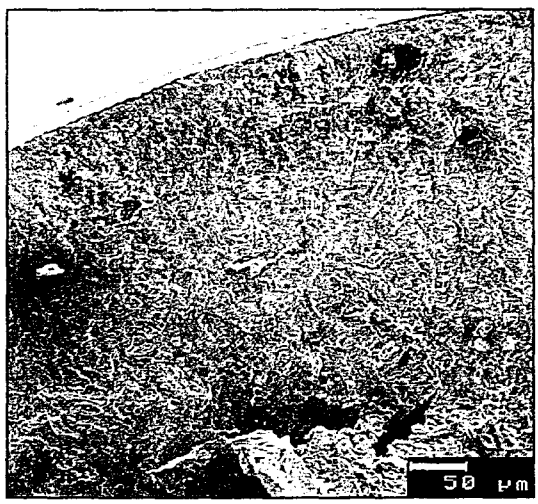
Figure III-10 : Essai mécanique en traction lente (a) à 5.10^{-6} s^{-1} couplé à des mesures de courant de dissolution (b) à V_p= +40 mV/ECS dans 0,05 mol/L de $NaNO_2$ à pH 8,8 sur un échantillon de laiton recuit.

[15] On choisit par convention d'utiliser dans toutes les figures la charge mécanique au lieu de la contrainte, la surface effective n'étant pas connue.

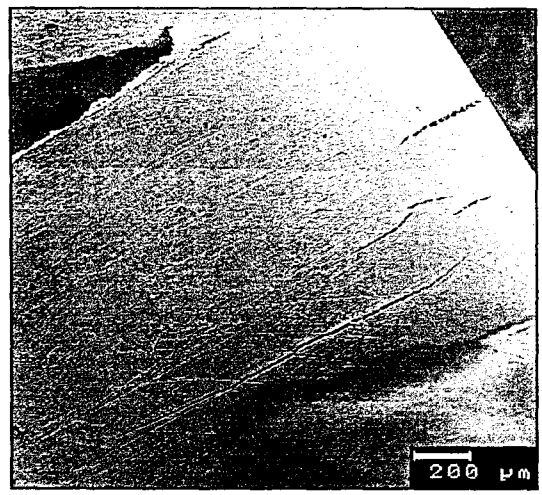
[16] L'arrêt de plusieurs essais à I=1,2μA, 20μA, 25μA et à 130μA suivi d'observations au microscope optique montre qu'il y a fissuration dans tous les cas de figure.

Ces observations permettent de corréler sans ambiguïté l'augmentation du courant à l'apparition des premières fissures. En particulier, on est en mesure de déterminer la valeur de la charge seuil de fissuration F_i à la vue du comportement du courant de dissolution.

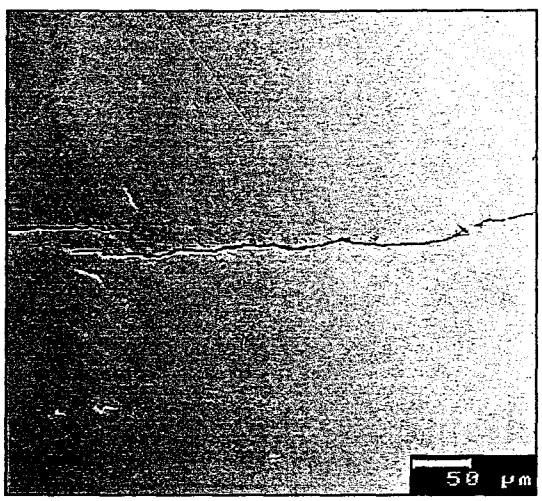
Les observations microscopiques confirment la rupture fragile de l'éprouvette (voir micrographies **III-2** et **III-3**) avec apparition de fissures latérales longues et statistiquement peu nombreuses. En effet, une fissure principale domine le processus de propagation (voir micrographie **III-4**) favorisé par la présence d'hétérogénéités de surface telles que les rayures de polissage ou les traces résiduelles d'usinage (voir micrographie **III-5**).



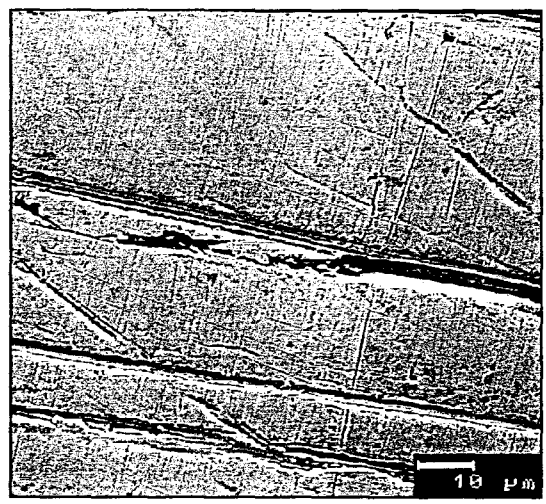
Micrographie III-2 : Faciès de rupture fragile du type TG observé sur une éprouvette recuite polarisée à V_P=+40 mV/ECS dans 0,05 mol/L de $NaNO_2$ à pH 8,8.



Micrographie III-3 : Face latérale de la même éprouvette recuite polarisée à V_P=+40 mV/ECS dans 0,05 mol/L de $NaNO_2$ à pH 8,8. Il y a apparition de longues fissures perpendiculairement à la direction de traction.



Micrographie III-4 : Fissures apparaissant sur un échantillon recuit lors d'un essai de traction lente polarisé à V_P=+40 mV/ECS dans 0,05 mol/L de $NaNO_2$ à pH 8,8, caractérisées par une longueur importante et une faible densité en surface.



Micrographie III-5 : Sites préférentiels d'initiation de fissures : rayures résiduelles de polissage ou d'usinage mécanique lors d'un essai de traction lente effectué sur une éprouvette recuite polarisée à V_P=+40 mV/ECS dans 0,05 mol/L de $NaNO_2$ à pH 8,8.

Le comportement en CSC de l'échantillon recuit contraste avec celui de l'échantillon écroui. En effet, la comparaison des réponses électrochimiques dans 1 mol/L de $NaNO_2$ des deux échantillons (figures III-11.a et III-11.b) montre que :

i) l'initiation de fissures dans l'échantillon recuit est en accord avec les observations de Parkins[57] à savoir qu'un domaine étroit de plasticité apparaît juste avant la rupture fragile. La charge seuil d'initiation F_i (figure III-11.a) coïncide avec la transition élastique-plastique. Les observations microscopiques montrent qu'une fissure importante apparaît avec la croissance rapide du courant, mais que la densité surfacique de fissures reste faible (ainsi qu'il a été observé dans 0,05 mol/L de $NaNO_2$) ;

ii) sur l'échantillon écroui (figure III-11.b), les faciès de rupture correspondants sont aussi du type TG comme le montre la micrographie **III-6.** On observe par contre une densité surfacique de fissures relativement importante et uniformément réparties en surface (voir micrographie **III-7**). En revanche, la charge seuil F_i se situe en plein domaine élastique en deçà de la limite élastique macroscopique et approximativement au même niveau que pour l'échantillon recuit.

On note que ce paramètre F_i reflète un état de chargement mécanique moyen de l'échantillon et qu'il est par nature différent de la contrainte critique d'initiation de caractère plus local définie par Parkins et Coll.[57-59].

Par ailleurs, une coupe transverse dans la zone de fragilisation (**Micrographies III-8**) de l'échantillon écroui montre une dissolution sélective avec une extension latérale de quelques microns le long des parois des fissures et même dans les fissures secondaires. Ce dernier résultat suggère que le potentiel local le long des parois des fissures reste supérieur au potentiel de corrosion du zinc même s'il peut s'éloigner sensiblement du potentiel de consigne comme nous le verrons au chapitre IV.

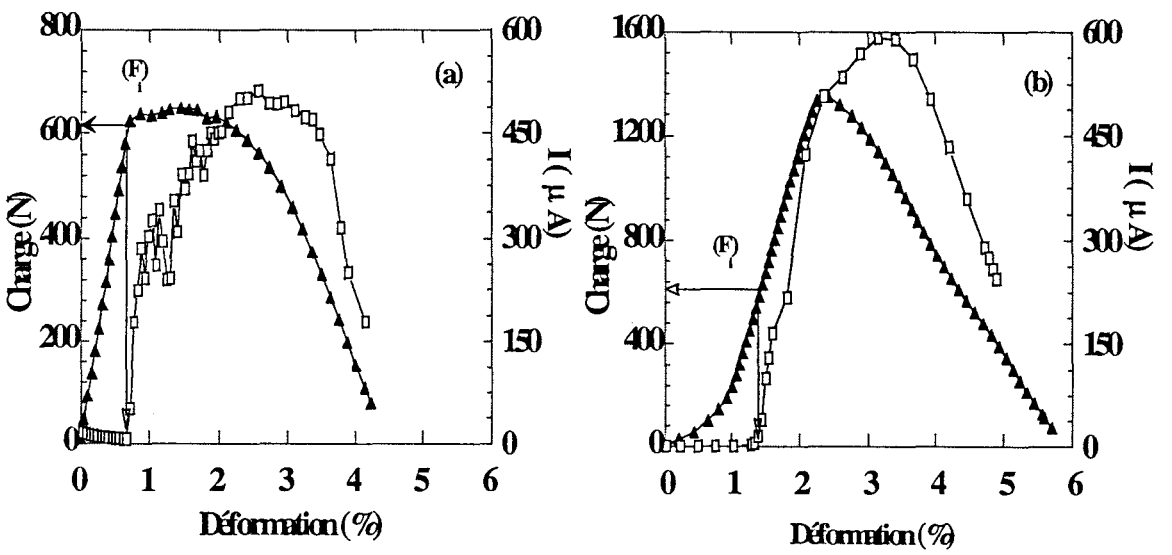


Figure III-11 : Evolution de la charge mécanique (axe gauche : charge en triangles noirs) et du courant de dissolution (axe droit : en carrés blans) lors d'essais de CSC réalisés respectivement sur un échantillon recuit (a) et écroui (b) polarisée à V_P=+40 mV/ECS dans 1 mol/L de $NaNO_2$ à pH 8,8. Dans chaque cas la charge seuil d'initiation de fissures (F_i) est repérée par une flèche.

de l'augmentation globale du courant de dissolution. De plus, une intense activité électrochimique semble aussi accompagner le processus de propagation de fissures. Mais il est difficile de distinguer les événements dus au dégagement de *NO* de ceux correspondant au clivage.

III-2-3 Influence de la concentration de l'électrolyte sur la charge d'amorçage F_i

Nous avons effectué sur une partie des éprouvettes écrouies, des essais de CSC en traction lente, en faisant varier la concentration en $NaNO_2$ entre 5.10^{-4} mol/L et 8,4 mol/L. On porte un intérêt particulier aux concentrations diluées. La vitesse de déformation est maintenue constante à $\dot{\varepsilon} = 5.10^{-6}\ s^{-1}$ sauf mention particulière.

On fait vieillir les échantillons pendant 5200 secondes sous polarisation ***hors contrainte*** dans la solution d'essai[17]. Le tableau III-4 suivant résume les principales conditions expérimentales :

M_i de $NaNO_2$ mol/L	pH	V_p (mV/ECS)	$\dot{\varepsilon}$ (s^{-1})	aspect de l'éprouvette
$M_1=5.10^{-4}$	7,1	+100	5.10^{-6}	aspect métallique + zones oxydées noires
$M_2=5.10^{-3}$	7,1	+100	5.10^{-6}	aspect métallique + zones oxydées noires
$M_3=5.10^{-2}$	8,4	+40	5.10^{-6}	film brun noir
$M_4=1$	8,8	+40	5.10^{-6}	film brun noir
$M_5=5$	8,8	+40	5.10^{-6}	dépôt vert
$M_6=8,4$	8,8	+40	5.10^{-6}	dépôt vert

Tableau III-4 : Résumé des conditions expérimentales des essais de CSC en fonction de la concentration. On note que pour les faibles concentrations le potentiel est choisi un peu plus élevé pour assurer une bonne régulation du potentiostat, ce qui revient à diminuer le pH à 7,7 pour retrouver le même point de fonctionnement que pour les autres éprouvettes (voir diagramme de Pourbaix).

Les figures III-12 à III-14 appellent les commentaires suivants :

i) diminution très nette de la charge seuil F_i lorsque la concentration augmente (figure III-14) ;

ii) réduction de l'étendue du domaine plastique qui tend vers zéro lorsque la concentration atteint une valeur ***intermédiaire*** M_4=1 mol/L ;

iii) courant de base en début de chargement "voisin de zéro" pour les deux concentrations M_3=0,05 mol/L et M_4=1 mol/L, alors qu'il est élevé (quelques dizaines de µA) en ***solutions diluées,*** c'est-à-dire pour les deux concentrations $M_1=5.10^{-4}$ mol/L et $M_2=5.10^{-3}$ mol/L ;

iv) en revanche, une nette extension du domaine plastique associée à un courant de dissolution élevé (quelques centaines de µA) en ***solutions concentrées***, c'est-à-dire pour les deux concentrations M_5=5 mol/L et M_6=8,4 mol/L.

[17] Le but est d'atteindre un niveau de courant le plus faible possible afin de mettre en évidence d'éventuelles fluctuations de courant.

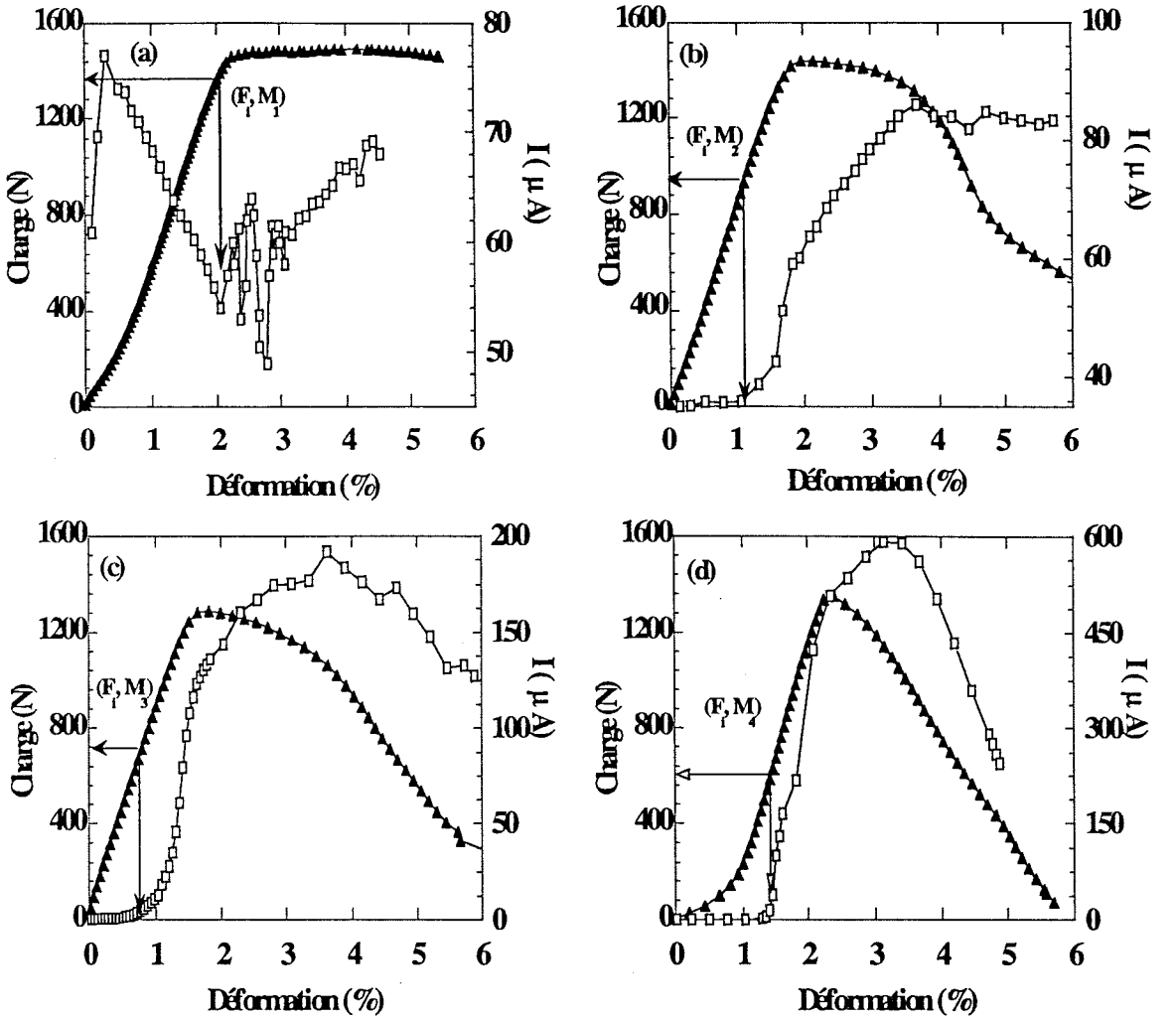


Figure III-12 : Evolution de la charge mécanique (axe gauche, courbe en triangles noires) et du courant de dissolution (axe droit, courbe en carrés blancs) lors d'essais de CSC réalisés sur éprouvettes écrouies pour des concentrations variables : (a) M_1 à V_P=+100 mV/ECS ; (b) M_2 à V_P=+100 mV/ECS ; (c) M_3 à V_P=+40 mV/ECS ; (d) M_4 à V_P=+40 mV/ECS).

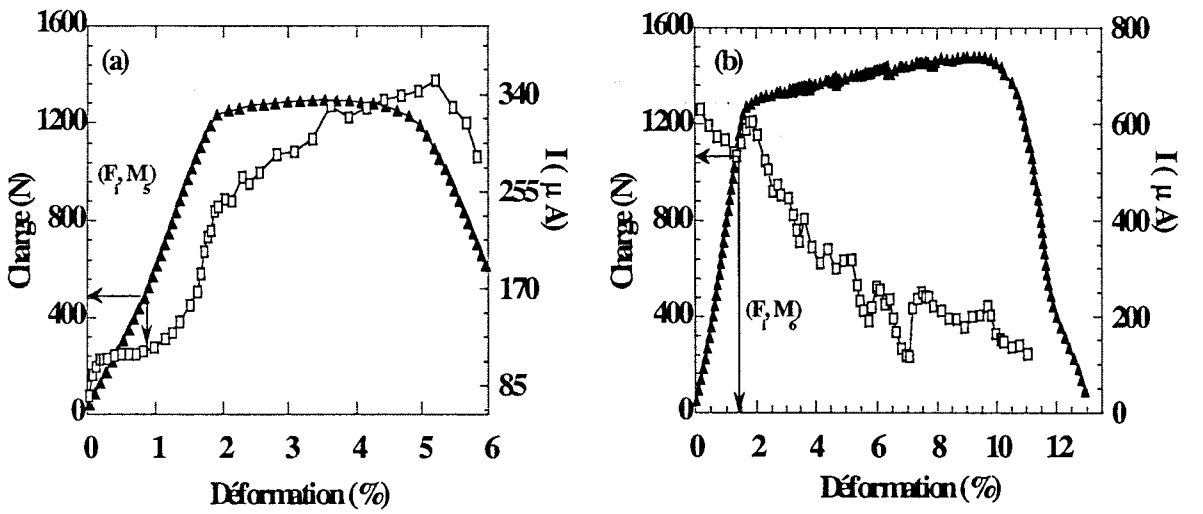


Figure III-13 : Evolution de la charge mécanique (axe gauche, courbe en triangles noires) et du courant de dissolution (axe droit courbe en carrés blancs) lors d'essais de CSC réalisés sur échantillons écrouis pour des concentrations variables : (a) M_5 à V_P=+40 mV/ECS ; (b) M_6 à V_P=+40 mV/ECS.

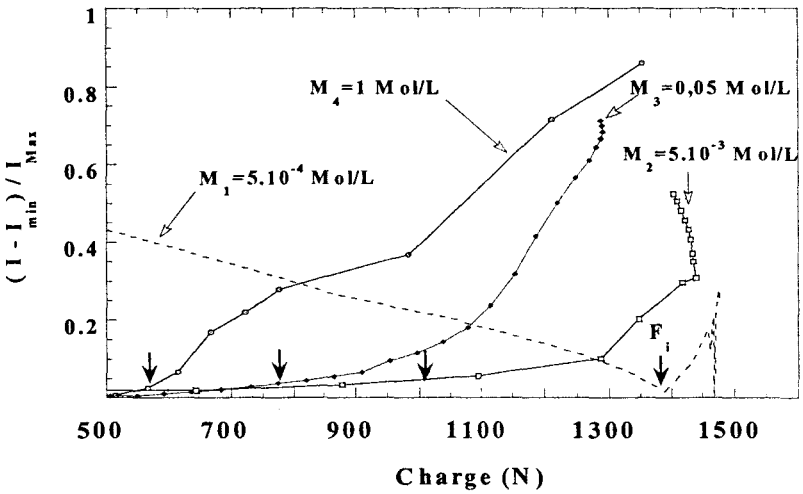


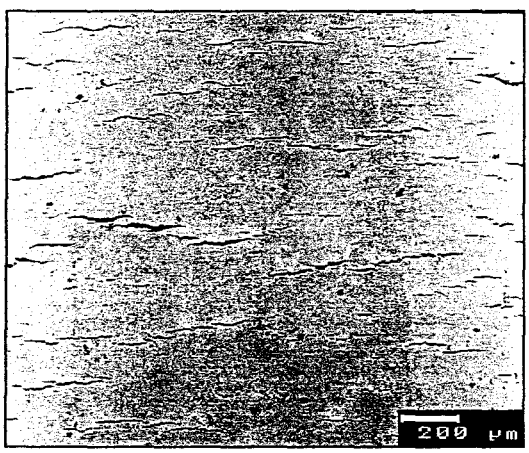
Figure III-14 : Evolution de la charge mécanique seuil F_i (indiquée par une flèche pleine) en fonction de la concentration de l'électrolyte en *$NaNO_2$*. Chaque point sur les courbes de courant relatif représente la moyenne temporelle du courant de dissolution dans un intervalle fenêtre de 3000 points pris en 100 s. Notons que pour la composition M_1=5.10^{-4} Mol/L la passivation partielle de l'éprouvette conduit un niveau de courant de départ élevé qui diminue au cours du chargement mécanique. I_{max} et I_{min} sont respectivement les valeurs maximales et minimales enregistrées au cours de chacune des expériences.

L'étude post mortem au MEB met en évidence les points suivants :

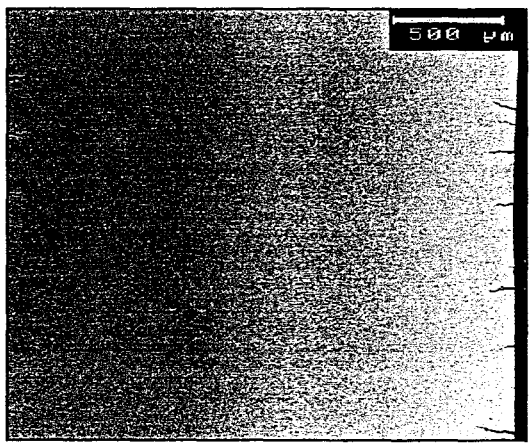
i) la rupture fragile TG est constatée pour toutes les concentrations en *$NaNO_2$* (micrographies **III-9, III-11, III-13,** et **III-15**);

ii) densité de fissure importante en ***solutions diluées*** de taille moyenne relativement faible entre 100 µm et 200 µm (voir micrographies **III-9 III-10** et **III-12**) alors que la densité décroît et que la taille moyenne des fissures augmente (200 µm à 500 µm) aux ***concentrations intermédiaires*** et ***concentrées*** (micrographies **III-7, III-14,** et **III-16**);

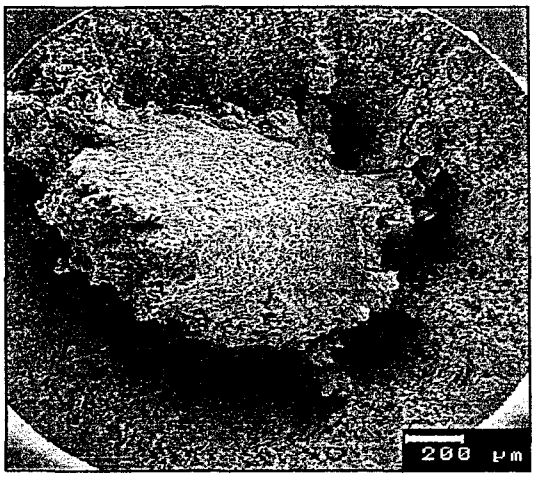
iii) la micrographie **III-11** pour M_2=5.10^{-3} mol/L montre un faciès de rupture suggérant un mode mixte de rupture fragile-ductile compatible avec l'extension du domaine plastique observée sur la courbe de traction de la figure III-12.b.



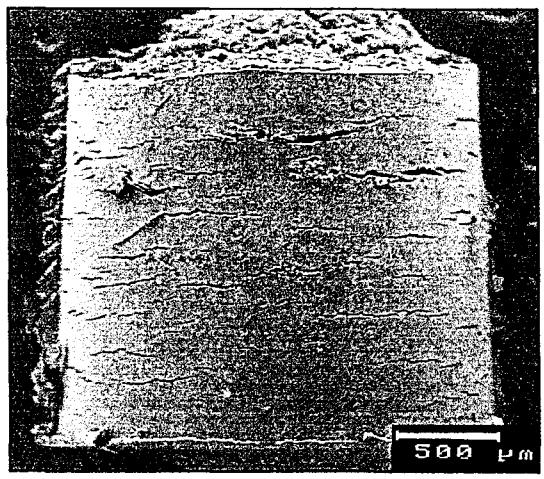
Micrographie III-9 : Vue de la face latérale d'un échantillon écroui après l'essai de traction lente dans une solution diluée M_1=5.10^{-4} mol/L de *$NaNO_2$* à pH 7,1. Notons la densité importante de fissures.



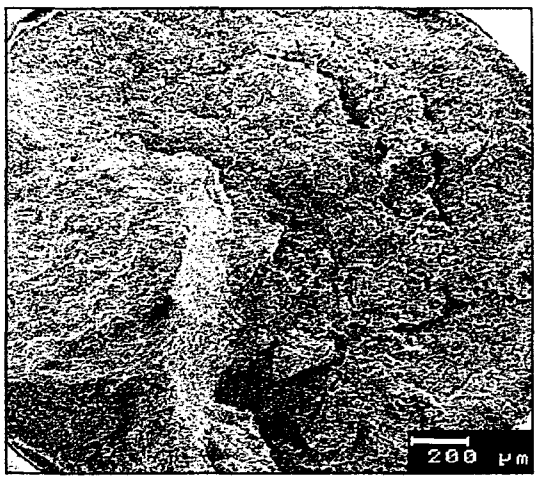
Micrographie III-10 : Coupe longitudinale du même échantillon écroui après l'essai de traction lente dans une solution diluée M_1=5.10^{-4} mol/L de *$NaNO_2$* à pH 7,1. Notons la densité importante de fissures.



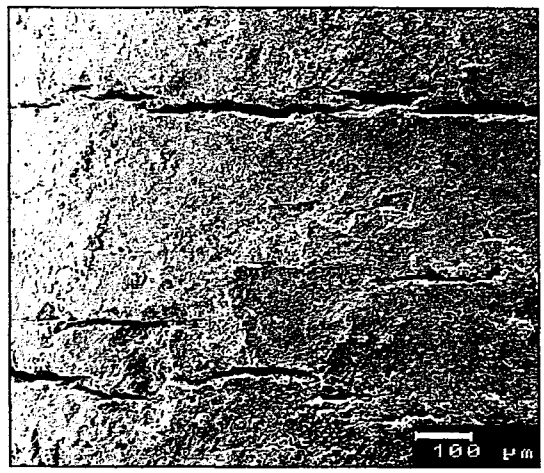
Micrographie III-11 : Faciès de rupture TG de l'échantillon écroui pour M_2=5.10^{-3} mol/L de $NaNO_2$ à pH 7,1 et V_P=+100 mV/ECS.



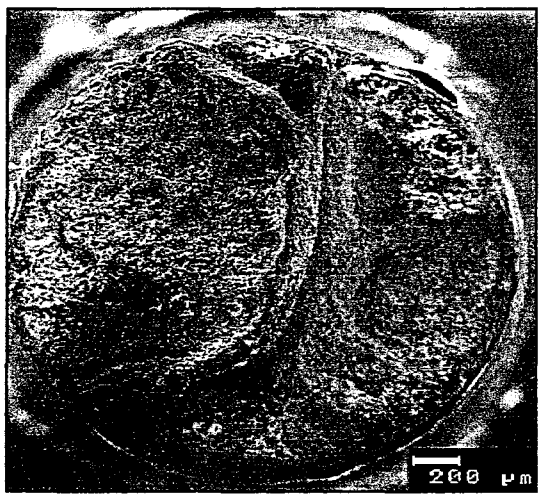
Micrographie III-12 : Vue de la face latérale du même échantillon. Notons la densité importante de fissures.



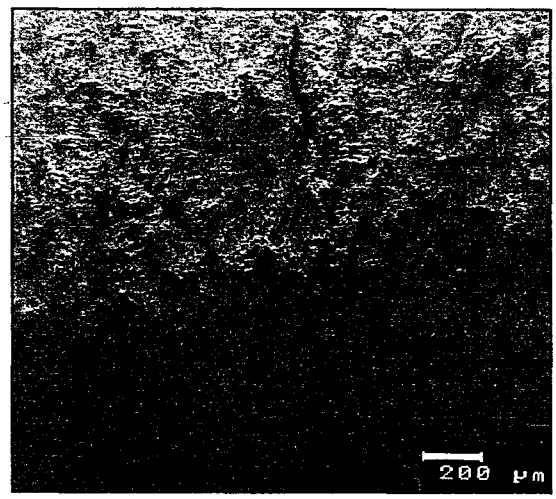
Micrographie III-13 : Faciès de rupture TG de l'échantillon écroui pour M_5=5 mol/L de $NaNO_2$ à pH 8,8 et V_P=+40 mV/ECS.



Micrographie III-14 : Vue de la face latérale du même échantillon. Notons en revanche la faible densité de fissures.

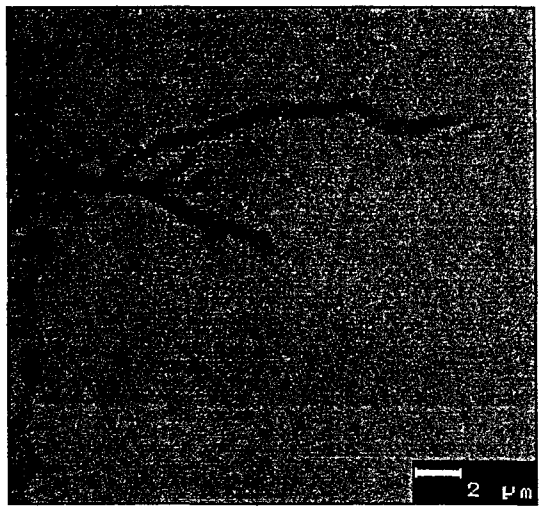


Micrographie III-15 : Faciès de rupture TG de l'échantillon écroui pour M_6=8,4 mol/L de $NaNO_2$ à pH 8,8 et V_P=+40 mV/ECS.



Micrographie III-16 : Vue de la face latérale du même échantillon. Notons la faible densité de fissures visibles et la présence d'un dépôt de $Cu(OH)_2$ en surface.

Enfin, une dissolution sélective est également observée sur un échantillon écroui en solution diluée comme le montre l'image BSE d'une coupe longitudinale dans la zone de fragilisation (**Micrographies III-17**).



Micrographie III-17 : Image (BSE) d'une éprouvette écrouie et testée à V_P=+100 mV/ECS dans 5.10^{-4} mol/L de $NaNO_2$ à pH 7,1. Là aussi, les zones sombres sur les bords des fissures témoignent d'une dézincification locale nettement visible même à cette faible concentration.

Pour interpréter toutes ces observations, rappelons que nous avons classé les six concentrations notées M_i, i=1,6 en trois sous classes : (de M_1 à M_2 : ***solutions diluées***), (M_3 et M_4 dites ***intermédiaires***), (M_5 et M_6 : ***solutions concentrées***) en nous basant sur les résultats expérimentaux des études électrochimiques hors contraintes. Les principales caractéristiques de chaque classe sont :

i) film passif fortement perméable aux cations Zn^{2+} et Cu^{2+} en solution diluée (M_1 et M_2);

ii) film d'oxyde adhérent et protecteur formé par oxydation directe du cuivre seulement perméable aux cations Zn^{2+} aux concentrations intermédiaires (M_3 et M_4);

iii) film poreux et peu adhérent formé par dissolution-reprécipitation en solution concentrée (M_5 et M_6).

Nous nous proposons d'analyser l'effet de la concentration sur les étapes d'initiation et de propagation des fissures. L'étape d'initiation des fissures est caractérisée par l'augmentation initiale du courant à laquelle nous avons associé la charge critique F_i. Tandis que l'effet de la concentration sur l'étape de propagation est caractérisé par l'apparition et l'extension d'un domaine de plasticité macroscopique.

Effet sur l'étape d'initiation

Pour les ***concentrations diluées***, on attribue la forte densité de fissures observées à un effet mécanique. A microstructure donnée, si l'on compare les résultats obtenus en fonction de la concentration de la solution, il apparaît qu'une charge mécanique d'initiation F_i élevée aura tendance à faciliter l'activation d'un nombre important de sites d'initiation préexistants.

Par contre, le décalage de F_i vers les valeurs élevées paraît lié directement à la nature du film passif fortement perméable aux cations. La ***perméabilité du film*** contrôlerait vraisemblablement la nucléation des fissures. Une probable relaxation des sites d'amorçage provoquée par dissolution généralisée serait à l'origine du supplément de charge nécessaire à la fissuration.

Pour les ***solutions intermédiaires***, l'oxydation directe de l'électrode, qui conduit à une perméabilité sélective limitée aux cations Zn^{++}, confère au film d'oxyde (principalement Cu_2O) un rôle de régulation de la dissolution sélective. Cette dernière contrôlant le régime d'injection de lacunes ou le processus de dissolution des plans cristallographiques préférentiels, les conditions de fragilisation devraient être remplies à plus bas niveau de charge mécanique.

En revanche, pour les ***solutions concentrées*** (M_5 et M_6), l'oxydation du laiton par un mécanisme de dissolution-reprécipitation se traduit par une forte perméabilité non seulement vis-à-vis des cations Zn^{++} mais aussi vis-à-vis des cations de Cu^{++}. Il devrait en résulter de fortes perturbations du régime d'injection de lacunes. De ce fait, on ne s'étonnera pas qu'il soit difficile, dans ce cas, d'évaluer la charge seuil de fissuration F_i, si ce n'est avec une grande incertitude. Et de fait, l'incertitude sur la détermination de F_i est très importante (400 N< F_i <1200 N).

Au vu de l'ensemble de ces résultats, on conclura que les conditions électrochimiques de fragilisation du laiton en solution aqueuse de $NaNO_2$ sont déterminées par l'existence d'un film d'oxyde superficiel ayant une perméabilité vis-à-vis des cations métalliques notamment Zn^{++} fortement dépendante de la concentration de la solution.

Effet sur l'étape de propagation

Dans la mesure où il est acquis que la composition de la solution aqueuse dans un milieu confiné C_f (fissures..) diffère de celle en volume, considérons tout d'abord le cas des solutions diluées, pour lesquelles l'éprouvette "passivée" présente de nombreuses petites fissures.

Supposons que C_f, en fond de fissures soit supérieure à la concentration volumique et atteigne la gamme M_3-M_4. Dans ce cas, les lèvres de la fissure sont oxydées avec dissolution sélective du zinc à travers l'oxyde et production de lacunes à l'interface laiton/oxyde, qui contribueront localement à la relaxation des contraintes. Ceci pourrait éventuellement expliquer l'extension du domaine plastique en solutions diluées. Par ailleurs, l'hypothèse inverse selon laquelle la concentration en fond de fissures C_f diminuerait par rapport à celle en volume conduirait à une limitation de la dissolution en fond de fissures et par conséquent à une extension de la plasticité observée. Nous ne disposons pas, à ce stade, d'informations suffisantes pour nous permettre de trancher. Néanmoins, la première hypothèse, selon laquelle $C_f \leq M_3$ et M_4, parait raisonnable.

Considérons maintenant le cas des concentrations intermédiaires, là encore, on fait l'hypothèse que la concentration augmente dans la fissure et atteint la valeur M_5 ou M_6 c'est-à-dire la gamme des solutions concentrées. La dissolution est alors très importante, ce qui peut contribuer à l'abaissement du K_{1C} [28, 29], auquel cas, la rupture fragile devient très favorable, d'où la réduction du domaine plastique. Inversement, si la concentration en fond de fissures est plus faible que celle en volume, les possibilités de passivation ne sont pas exclues et un contrôle de ***la dissolution sélective par le film pourrait réguler les conditions de fragilisation***.

Enfin, pour les fortes concentrations, la précipitation de $Cu(OH)_2$ en surface ou en fond de fissures nous paraît être le facteur dominant, les difficultés de transport ionique en solution qui en résultent ralentissent la dissolution et par voie de conséquence la fragilisation. Le même raisonnement pourrait s'appliquer dans le cas de la concentration la plus élevée en $NaNO_2$ (micrographie **III-16**).

Il ressort de cette analyse que pour mieux comprendre l'effet de la concentration sur les conditions de propagation de fissures, une ***modélisation des processus électrochimiques*** *concernant tout particulièrement l'effet de la concentration sur la* ***distribution de potentiel en fond de fissures****, s'impose. Ce travail fera l'objet du chapitre IV.*

III-2-4 Influence du potentiel anodique appliqué

On se propose dans cette expérience de polariser anodiquement l'éprouvette de traction en deçà du potentiel V_A pour lequel la surface est peu ou pas oxydée. Le but est ici encore de mettre en évidence les conditions d'initiation des premières fissures. Pour ce faire, on choisit de polariser l'éprouvette à V_P=-150 mV/ECS dans une solution de 1 Mol/L en $NaNO_2$.

La figure III-15 montre que l'initiation des premières fissures (début de l'augmentation importante du courant) correspond approximativement à la transition macroscopique élastique-plastique. Dans ce cas, la rupture est aussi fragile TG (**micrographie III-18**). Par ailleurs, cette expérience montre aussi que le régime de propagation de fissures est fortement dépendant du potentiel appliqué. En effet, un domaine plastique aussi étendu (15% de déformation totale) n'a jamais été observé dans cette solution, à des potentiels plus anodiques.

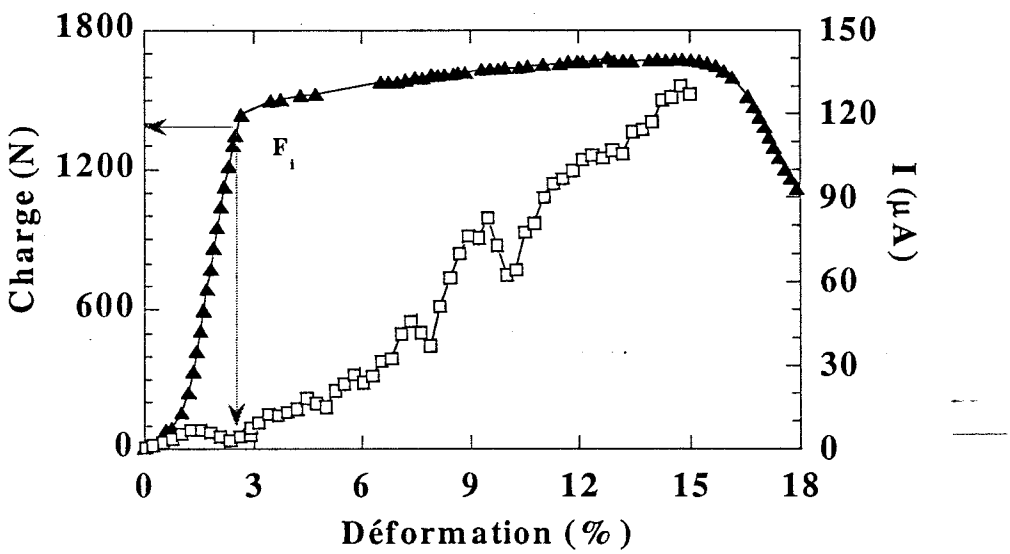


Figure III-15 : Evolution de la charge mécanique (axe gauche, courbe en triangles noires) et du courant de dissolution (axe droit, courbe en triangles blancs) lors d'un essai de CSC réalisé sur échantillon écroui dans M_5=1 mol/L à V_P=-150 mV/ECS et à pH 8,8. On remarquera l'étendue du domaine plastique jamais observée pour un potentiel V_P=+40 mV/ECS, quelle que soit la concentration de l'électrolyte.

Bien que l'on n'ait pas examiné systématiquement l'effet du potentiel sur la charge critique d'initiation, il apparaît clairement, d'après cet essai, que la charge F_i augmente lorsque le potentiel de polarisation baisse. L'absence d'oxydation ou du moins l'oxydation partielle de l'éprouvette (la surface n'a pas beaucoup changé de couleur) tend à prouver que le film

d'oxyde joue effectivement un rôle de ***régulation de la dissolution sélective.*** Autrement dit, une dissolution sélective excessive, rencontrée avec des solutions diluées, des solutions concentrées, ou encore lorsque le potentiel de polarisation est éloigné des conditions optimales de formation d'un film protecteur, retarde la fragilisation.

Quant aux processus de propagation de fissures, cet essai justifie la tentative de modélisation proposée plus haut.

III-2-5 Influence du vieillissement électrochimique

Le maintien de l'éprouvette sous contrôle potentiostatique hors contrainte renforce la passivation et diminue la perméabilité ionique à travers le film c'est-à-dire le courant de dissolution anodique[117]. Notre objectif est ici d'examiner la tenue mécanique des éprouvettes vieillies sous polarisation hors contrainte, comme indiqué précédemment (Δt=5200 s à V_P=+40 mV/ECS) par rapport à celle d'une éprouvette immédiatement testée en traction lente dès l'immersion en solution aqueuse (Δt=0 s).

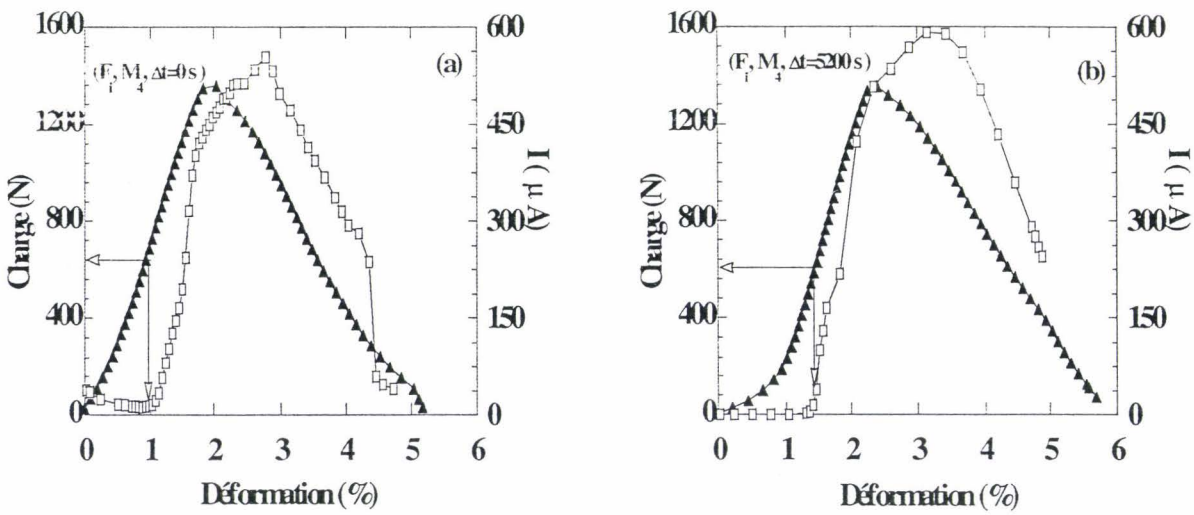


Figure III-16 : Evolution de la charge mécanique (axe gauche, courbe en triangles noires) et du courant de dissolution (axe droit, courbe en triangles blancs) lors d'essais de CSC réalisés respectivement sur échantillons écrouis : (a) non vieilli (Δt =0 s) dans 1 mol/L de $NaNO_2$ à V_P=+40 mV/ECS; (b) vieilli (Δt =5200 s) dans 1 mol/L de $NaNO_2$ à V_P=+40 mV/ECS.

Les courbes montrées sur la figure III-16 sont tout à fait comparables, avec une charge seuil de fissuration F_i approximativement inchangée.

Ceci revient à dire que si un vieillissement de 5200 s en maintien potentiostatique modifie les propriétés physico-chimiques du film d'oxyde, ce qui n'est pas exclu, en revanche, il n'a pas d'effet net sur la tenue mécanique de l'éprouvette. N'en concluons pas qu'un vieillissement prolongé (~jour, semaine...) n'aurait pas d'effet. Rappelons que les expériences ont été menées à concentration intermédiaire (1 mol/L) pour laquelle le processus de formation du film ne varie pas trop avec le vieillissement. Autrement dit, seul un faible épaississement du film d'oxyde anodique, sous champ électrique fort constant, est attendu sans variation de sa perméabilité ionique.

Un rapide calcul de la charge électrique passée avant fissuration (~40mC), montre qu'elle est approximativement la même dans les deux cas, ou encore que le nombre de plans de zinc dissout est le même. On aurait pu s'attendre à un effet de vieillissement beaucoup plus net en solutions diluées, et éventuellement en solution concentrée.

III-2-6 Influence de la vitesse de déformation

La vitesse de déformation mécanique étant maintenue constante jusqu'ici, l'objectif de cette expérience est de tester son effet éventuel sur la charge seuil de fissuration. Pour cela, on choisit d'abaisser encore d'avantage la vitesse de déformation. Ce faisant, on augmente aussi le temps de polarisation de l'éprouvette.

La figure III-17 ci-dessous montre le résultat d'essais de CSC réalisés dans 0,05 mol/L de $NaNO_2$ pour deux vitesses de déformation différentes : *a)* $\dot{\varepsilon}_1 = 5.10^{-6}.s^{-1}$; **b)** $\dot{\varepsilon}_2 = 10^{-6}.s^{-1}$.

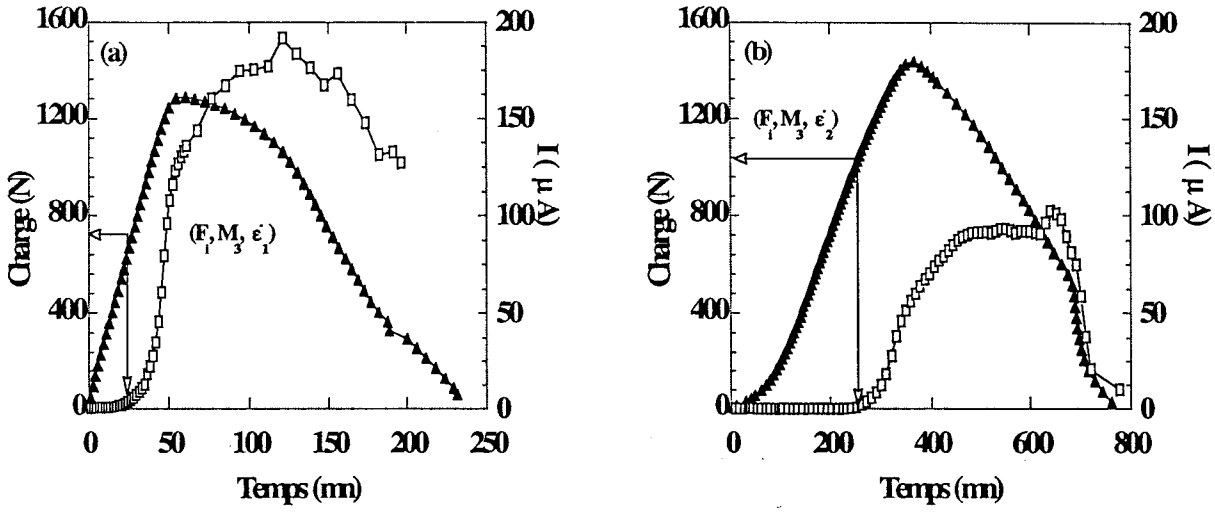
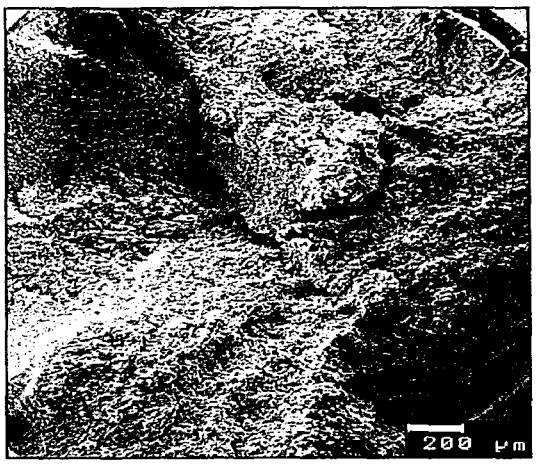
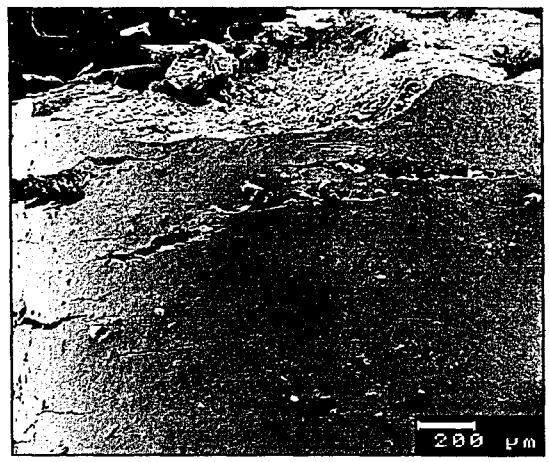


Figure III-17 : Evolution de la charge mécanique (à droite) et du courant de dissolution (à gauche) lors d'essais de CSC réalisés dans 0,05 mol/L de $NaNO_2$ à V_P=+40 mV/ECS respectivement sur échantillons écrouis pour deux vitesses $\dot{\varepsilon}$: (a) $\dot{\varepsilon}$ =5.10^{-6}s^{-1} ; (b) $\dot{\varepsilon}$ =10^{-6} s^{-1}.

Dans ce dernier cas, la charge seuil F_i augmente sensiblement lorsque la vitesse $\dot{\varepsilon}$ diminue, alors que le vieillissement augmente. Il y a donc un report des conditions de fragilisation.



Micrographie III-18 : Faciès de rupture TG de l'échantillon écroui testé à $\dot{\varepsilon}_2 = 10^{-6}.s^{-1}$ dans 0,05 mol/L de $NaNO_2$ à V_P=+40 mV/ECS et à pH 8,8.



Micrographie III-19 : Vue de la face latérale du même échantillon. Notons là en revanche la faible densité de sites d'initiation de fissures.

Les faciès de rupture sont là aussi fragiles du type TG (micrographie **III-18**) avec une densité de fissures plus faible que pour les solutions diluées (micrographie **III-19**).

Remarquons tout de suite que cette augmentation de charge ne peut être que d'origine électrochimique. En effet, il est bien connu, de façon générale, qu'un abaissement de la vitesse de traction mécanique conduit, contrairement à ce qu'on observe, à une diminution du niveau de contraintes moyen dans les matériaux, cet effet étant par ailleurs beaucoup plus important pour les matériaux de structure CC que pour les CFC. Ainsi, parmi les explications possibles de l'augmentation de F_i faisant intervenir les processus électrochimiques, on peut citer :

i) un effet de relaxation superficielle induit par la dissolution. En effet, la charge électrique passée avant fissuration à $\dot{\varepsilon}_1$ est d'environ 50 mC alors qu'elle vaut au moins 130 mC à $\dot{\varepsilon}_2$, ce qui traduit certainement une dissolution sélective plus importante dans le matériau tractionné à une plus faible vitesse. Cette dissolution pourrait relaxer les contraintes internes près de la surface du laiton et ainsi différer les conditions de fragilisation vers des niveaux de charge mécanique plus élevée;

ii) Un changement des propriétés physico-chimiques du film, au cours de la traction lente (cristallisation, modification des propriétés diélectriques etc..), n'est pas exclu là aussi. Mais un tel effet nécessite pour le mettre en évidence d'autres types de mesures (***éllispsométrie in-situ***) que l'on a pas eu l'occasion d'utiliser au cours de cette thèse.

III-2-7 Principales conclusions

L'étude de la CSC du laiton en traction lente nous a permis de dégager les résultats suivants :

1- La microstructure initiale du laiton définie par le pré-écrouissage à 10% gouverne le nombre de sites favorables à l'initiation de fissures. On définit à cet égard une charge critique d'initiation $\mathbf{F_i}$ bien inférieure à la limite élastique macroscopique et traduisant les conditions d'initiation et/ou propagation de fissures.

2- La charge critique $\mathbf{F_i}$ dépendant fortement de la concentration de l'électrolyte, est d'autant plus grande que l'électrolyte est moins concentré.

3- L'abaissement du potentiel appliqué conduit à un report des conditions de fragilisation : augmentation de la charge critique $\mathbf{F_i}$ et apparition d'une déformation plastique importante (18% d'élongation à la rupture).

4- Les temps de polarisation faible (~1 heure) hors contrainte ne semblent pas affecter les conditions de fragilisation. En revanche, l'abaissement de la vitesse de déformation, augmentant ainsi considérablement le vieillissement sous polarisation, conduit à une augmentation de la charge critique $\mathbf{F_i}$. Cet effet nous paraît probablement dû à une relaxation locale des sites d'amorçages de fissures favorisée par une dissolution sélective importante.

5- Au vu de l'ensemble de ces résultats, on conclura que les conditions électrochimiques de fragilisation du laiton en solution aqueuse de $NaNO_2$ sont déterminées par l'existence d'un film d'oxyde superficiel ayant une perméabilité vis-à-vis des cations métalliques notamment Zn^{++} fortement dépendante de la concentration de la solution

On pourrait être tenté d'attribuer au transport ionique dans la solution un rôle majeur pour expliquer cette variation de comportement, puisqu'on modifie la résistance de la solution lorsqu'on fait varier la concentration de l'électrolyte. De plus les phénomènes d'adsorption ne sont pas a priori négligeables car ils pourraient agir directement ou indirectement sur la physico-chimie de l'interface alliage/solution. Nous avons analysé ces effets et leur rôle ne nous a pas paru déterminant. C'est pourquoi, nous avons consigné ces résultats dans les annexe III-C et D).

III-3 Etude la CSC en relaxation de charge

III-3-1 Introduction

Nous avons établi dans l'étude hors contrainte les mécanismes de formation du film d'oxyde. Il est maintenant intéressant d'étudier sa formation sous contrainte dans le cas particulier d'une ***expérience de relaxation de charge mécanique***. Les essais de CSC en traction lente ne sont pas nécessairement les mieux adaptés. En effet, à la présence de la contrainte viennent s'ajouter les effets dus à la vitesse de déformation (mis en évidence au paragraphe III-2-6). Nous avons donc opté pour des essais de relaxation de charge mécanique dans lesquels la déformation macroscopique (plastique et élastique) est maintenue constante. Les vitesses de déformation obtenues dans ce type d'expérience sont tellement faibles (compte tenu notamment des conditions relativement basses de la températures) que l'on peut supposer que tout se passe comme si l'on se trouvait à une vitesse de déformation plastique pratiquement nulle.

En outre, dans un essai de relaxation, la déformation totale est une somme d'une composante plastique plus une autre élastique. Au cours de l'essai, la composante plastique tend toujours à augmenter, mais tant que la déformation totale est maintenue constante la composante élastique diminue nécessairement. Cette diminution n'est possible que lorsque la charge mécanique baisse. L'amorçage et la propagation de fissures conduit donc à ***une relaxation de charge***. Ces essais présentent alors l'avantage d'étudier le rôle de la corrosion sur le processus d'amorçage des fissures en conditions de relaxation.

L'objectif de cette partie est d'étudier l'effet de la contrainte mécanique sur les processus de croissance du film d'oxyde à la lumière des résultats obtenus hors contrainte. Au cas où l'on observerait des différences de mécanisme de croissance, on pourrait s'attendre à des modifications des propriétés mécaniques du matériau. Il sera question d'une part, de vérifier l'existence de la charge seuil F_i et d'autre part de mettre en évidence le processus électrochimique susceptible d'intervenir dans l'étape d'amorçage de fissures. On pourra ainsi s'intéresser par exemple à l'existence ou non d'un temps d'incubation précédant la fissuration.

III-3-2 Méthode expérimentale

L'essai de relaxation consiste à charger mécaniquement l'éprouvette d'essai hors solution jusqu'à un niveau de contrainte donné puis à annuler la vitesse de déformation. Dès que la charge mécanique est stabilisée à une valeur notée $\mathbf{F_S}$[18], on introduit l'électrolyte puis on polarise anodiquement l'éprouvette[19] sur une surface exposée en solution égale à 0,31 cm^2.

A l'exception d'un essai conduit en mode potentiodynamique à un niveau de charge élevé (1705 N), tous les autres essais sont effectués en mode potentiostatique. Le tableau III-5 suivant résume les conditions expérimentales:

M_i en $NaNO_2$ mol/L	pH	V_p (mV/ECS)	charge initiale F_S(N)
M_4=1	8,8	+40	510, 715, 1010 et 1200
M_1=5.10^{-4}	7,1	+100	1205 et 1705

Tableau III- 5 : Résumé des conditions expérimentales lors des expériences de relaxation

[18] Bien que ces essais soient effectués à déformation constante, on choisit de les caractériser par la charge mécanique initiale avant polarisation anodique que par la déformation mécanique totale supposée constante.

[19] Toutes les éprouvettes sont pré-écrouies à 10% de déformation totale et on utilise le même montage expérimental que pour les essais en traction lente.

III-3-3 Essai de relaxation en mode potentiodynamique

La polarisation potentiodynamique est effectuée à une vitesse v= 1mVs^{-1}, la charge mécanique étant prise très élevée pour s'assurer des conditions mécaniques de fragilisation.

La figure III-18 ci-dessous montre le résultat de l'expérience de polarisation potentiodynamique couplée à un essai de relaxation à déformation constante($\dot{\varepsilon}=0$).

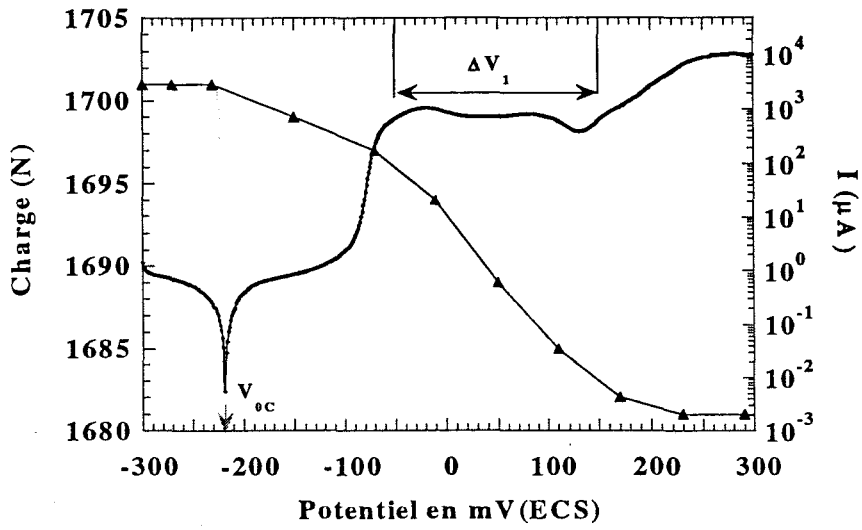


Figure III-18 : Couplage essai de relaxation à déformation constante ($\dot{\varepsilon}=0$, F_S=1705N) et polarisation potentiodynamique sur un échantillon écroui à v=1mVs^{-1} dans 1 mol/L $NaNO_2$ à pH 8,8.

De cette figure ressortent les points suivants :

i) avant l'introduction de la solution, la charge mécanique se stabilise à une valeur F_S=1701 N. En début de polarisation, une légère relaxation de 3 N se produit, probablement due à la dissolution sélective du zinc qui débute juste après dépassement du potentiel en circuit ouvert V_{oc}. Mais aucune fissure n'est encore apparue comme l'ont montré des observations au microscope optique effectuées en interrompant l'essai à 30 secondes de temps de polarisation. Notons aussi qu'aucun changement de couleur n'est visible en surface qui garde son aspect métallique brillant jusqu'à V_P=-60 mV/ECS ;

ii) ensuite apparaît une deuxième zone de relaxation dans une gamme de potentiel correspondant au puits V_A-V_B (*cf.* paragraphe III-1-3) au cours de laquelle on observe un changement de couleur en surface (formation du film d'oxyde Cu_2O contaminé vraisemblablement par les impuretés anioniques) et une chute significative de charge d'environ 15 N. Cette relaxation de charge correspond à l'initiation et à la propagation de fissures, confirmées par des observations au microscope optique ;

iii) enfin la charge se stabilise à 1681 N indiquant l'arrêt de la propagation de fissures. Les produits de corrosion $Cu(OH)_2$ formés à potentiel élevé recouvrent alors entièrement la surface empêchant la pénétration de l'électrolyte en fond de fissure et inhibant l'apparition de nouvelles fissures.

Bien que les expériences potentiodynamiques soient difficiles à interpréter (*cf.* paragraphe III-1-3), ce résultat montre au moins qualitativement que ***l'étape d'initiation de fissure coïncide*** **avec** ***la période de formation du film d'oxyde Cu_2O.*** Néanmoins, il est difficile d'établir des corrélations exactes vu que la vitesse v est élevée pour que l'on soit sûr d'avoir

dépassé le pic V_A=-50 mV/ECS. Néanmoins, ce résultat suppose fortement que ***la rupture du film superficiel n'est pas une condition nécessaire puisque dans ce cas l'oxyde est en pleine croissance sur une surface soumise à une déformation constante.***

Les questions suivantes se posent alors immédiatement : qu'en est-il du mode de croissance du film d'oxyde sur une surface précontrainte et jusqu'à quel point la rupture mécanique du film est-elle envisageable dans ces conditions ? Nous avons donc effectué des essais de relaxation en mode potentiostatique puisqu'il est plus alors aisé d'identifier les processus électrochimiques qui ont lieu à l'interface *laiton/$NaNO_2$*.

III-3-4 Essai de relaxation en mode potentiostatique

III-3-4-1 Relaxation de la charge mécanique

En mode potentiostatique, on augmente le niveau de la déformation graduellement à partir de celle correspondant à une charge de 510 N (valeur inférieure à la charge seuil F_i *cf.* paragraphe III-2-2 et III-2-3).

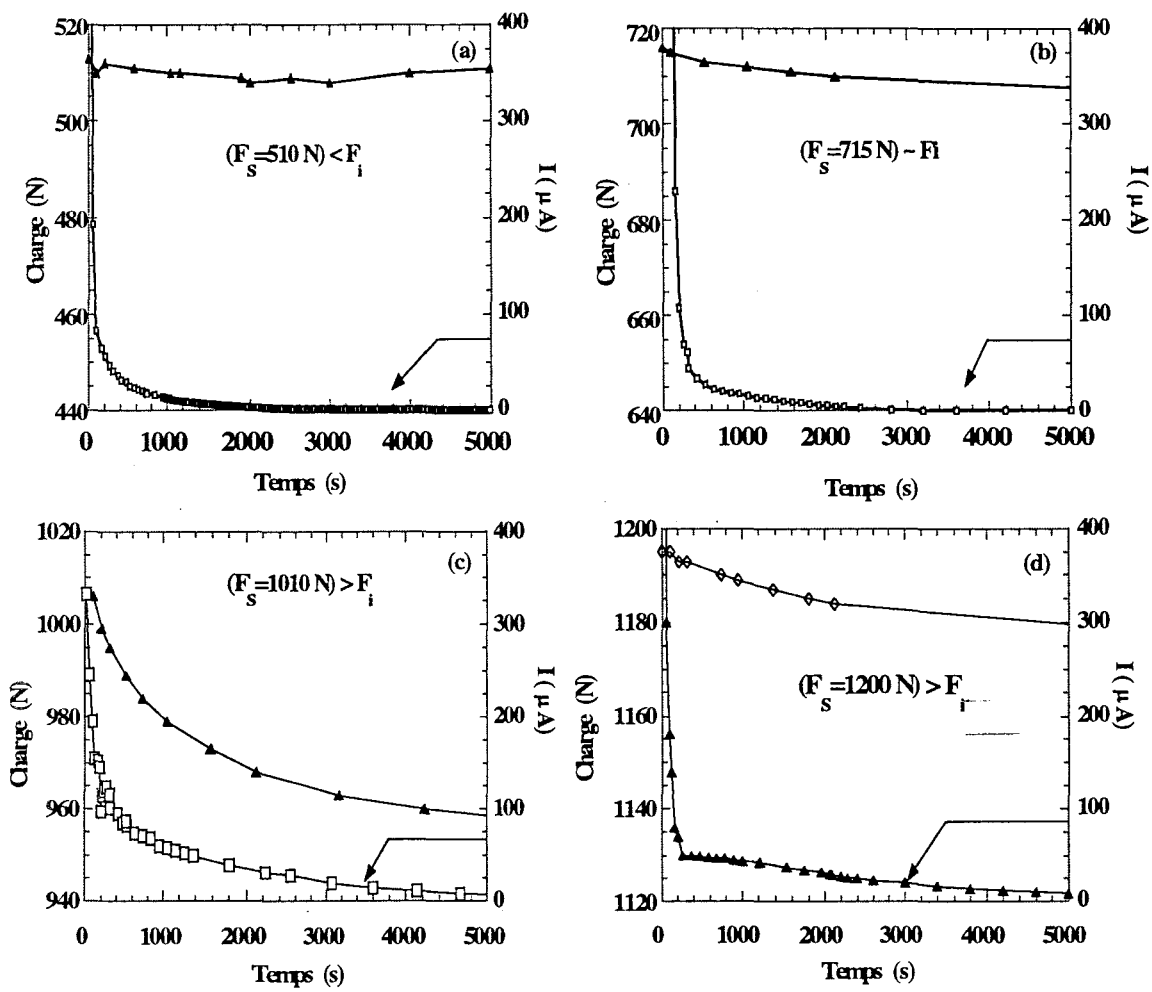


Figure III-19 : Essais de relaxation de charge mécanique à déformation constante($\dot{\varepsilon}=0$) sur des échantillons écrouis et polarisés à V_P=+40 mV/ECS dans 1 Mol/L de $NaNO_2$ et à pH 8,8. Notons que la relaxation importante de la charge (figures c et d) coïncide avec le changement du régime de dissolution anodique.

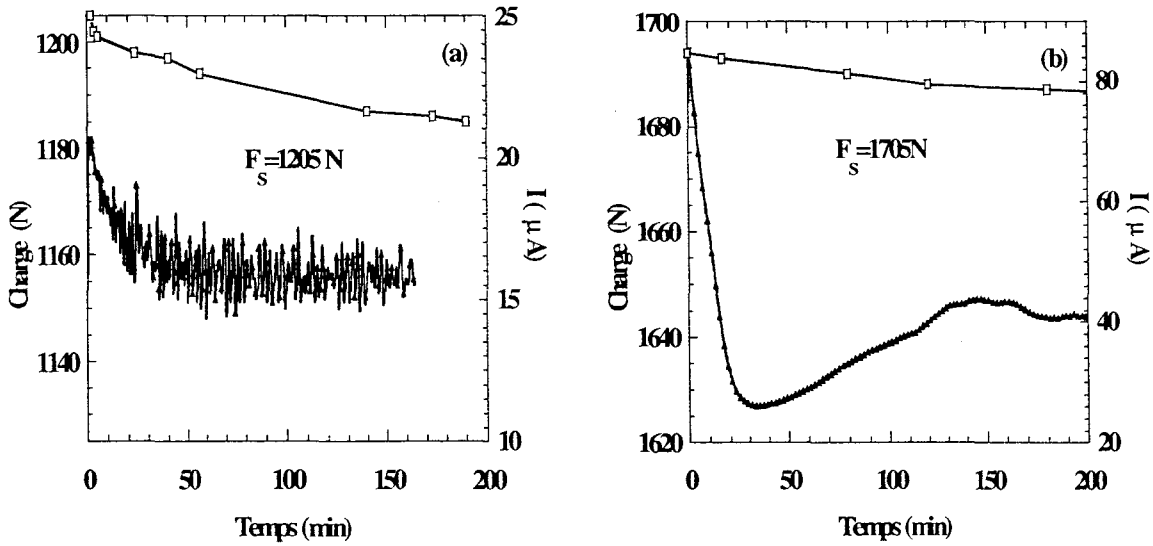


Figure III-20 : Essais de relaxation de charge mécanique à déformation constante($\dot{\varepsilon}=0$) sur des échantillons écrouis et polarisés à V_P=+100 mV/ECS dans 5.10^{-4} Mol/L $NaNO_2$ et à pH 7,1. Notons la faible relaxation de la charge mécanique qui signifie absence de fissuration.

De ces essais on ressort les résultats suivants :

i) la fissuration n'apparaît que pour des niveaux de charge strictement supérieurs à la charge seuil F_i. Dans les cas **(a)** et **(b)** de la figure III-19 où la charge est inférieure à F_i puis se rapproche de F_i (par valeur inférieure), aucune fissuration n'est apparue, mais un bruit de "piqûration" en courant très intense apparaît aux temps longs lorsque la charge est parfaitement stabilisée. En revanche, la relaxation importante observée dans les cas **(c)** et **(d)** de la figure III-19 témoigne d'un début d'amorçage et de propagation de fissures, confirmé par des observations au MEB (micrographies **III-20, III-21**);

ii) ce type d'essai permet d'estimer la vitesse moyenne de propagation des fissures. En effet, connaissant le temps nécessaire pour la relaxation de la charge due à la fissuration et la longueur de la plus grande fissure observée, on peut en déduire la vitesse v_P de propagation. La plus grande fissure observée dans le cas (c) atteint environ 200 µm, le temps total de relaxation étant 5000 s, la vitesse vaut alors : $v_P \sim 0{,}04\ \mu m.s^{-1}$ Notons qu'il s'agit bien évidemment d'une borne inférieure;

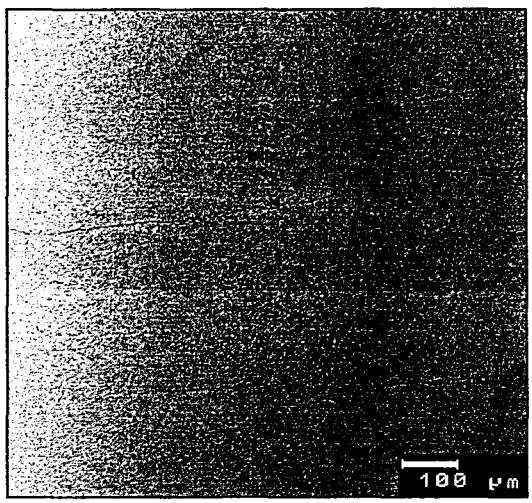
Cette vitesse est très proche de celle que l'on retrouve en traction lente dans ce même système[65]. On peut donc se demander si la vitesse de propagation serait toujours la même quel que soit l'essai, relaxation ou traction lente, et si ce n'était pas le cas en quoi le mécanisme de fragilisation serait-il différent;

iii) dans tous les cas de fragilisation, un ***temps d'incubation*** d'environ 100 secondes précède l'amorçage et la propagation des fissures. Un tel résultat suggère encore une fois que la rupture du film d'oxyde superficiel n'est pas forcement précurseur de l'amorçage de fissures puisque la déformation totale de l'éprouvette est constante;

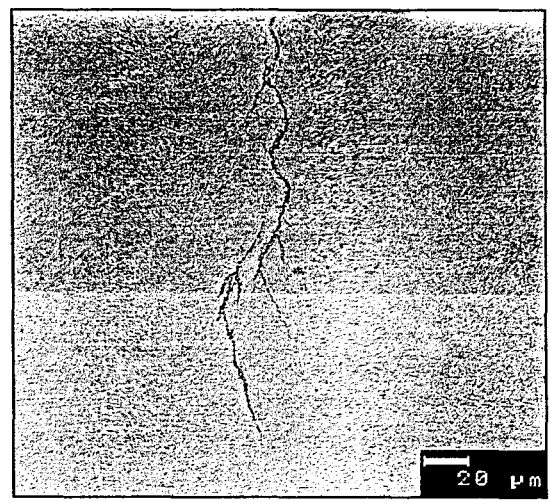
iv) le film d'oxyde anodique formé est essentiellement du Cu_2O. L'analyse de la composition chimique du film par spectroscopie Auger confirme ce résultat (Figure III-21);

v) enfin l'absence de fragilisation dans 5.10^{-4} mol/L en $NaNO_2$, aucune fissure n'a été observée sur la surface latérale de l'éprouvette et cela même à très fort grossissement. La relaxation

relativement faible (pour une durée de l'essai de 200 minutes) observée sur la figure III-20 **(a)** et **(b)** correspondrait alors à une dissolution importante puisqu'on a montré (*cf.* paragraphe III-1-4-c) que la perméabilité du film passif est grande.



Micrographie III-20 : Face latérale d'une éprouvette écrouie testée en relaxation de charge (F_S=1010 N) à V_P= +40 mV/ECS dans 1 mol/L en $NaNO_2$ à pH 8,8. Notons l'apparition de fissure longue de type TG.



Micrographie III-21 : Coupe transversale de la même éprouvette écrouie testée en relaxation de charge montrant la profondeur de pénétration de la plus longue fissure.

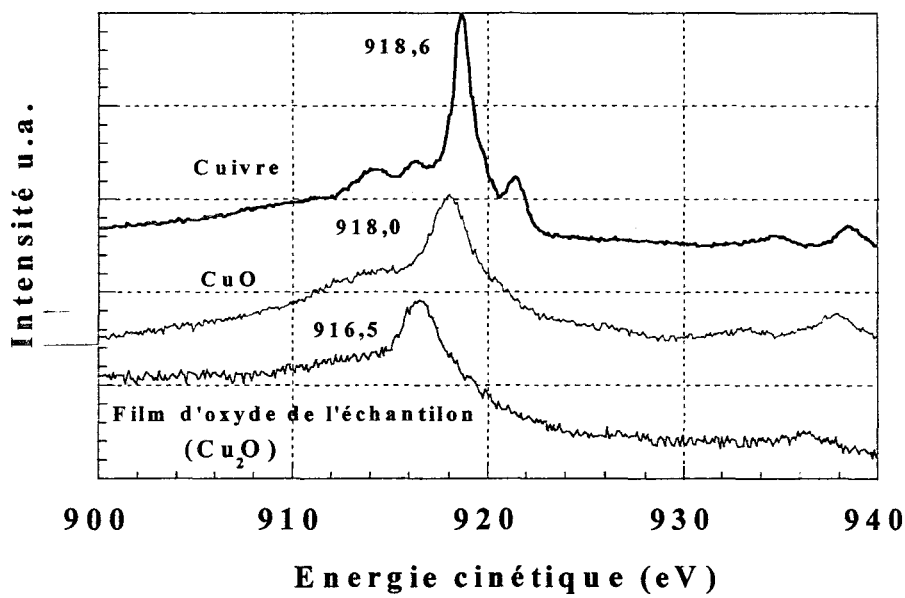


Figure III-21 : Résultats des analyses en spectroscopie Auger du film d'oxyde formé pendant les essais de relaxation de charge, le pic du spectre correspond à l'oxyde Cu_2O.

III-3-4-2 Influence du chargement mécanique sur la croissance du film d'oxyde

La figure III-22 montre sur une échelle log-log les transitoires de courant obtenus pendant la période d'incubation pour différentes valeurs de la charge mécanique F_S.

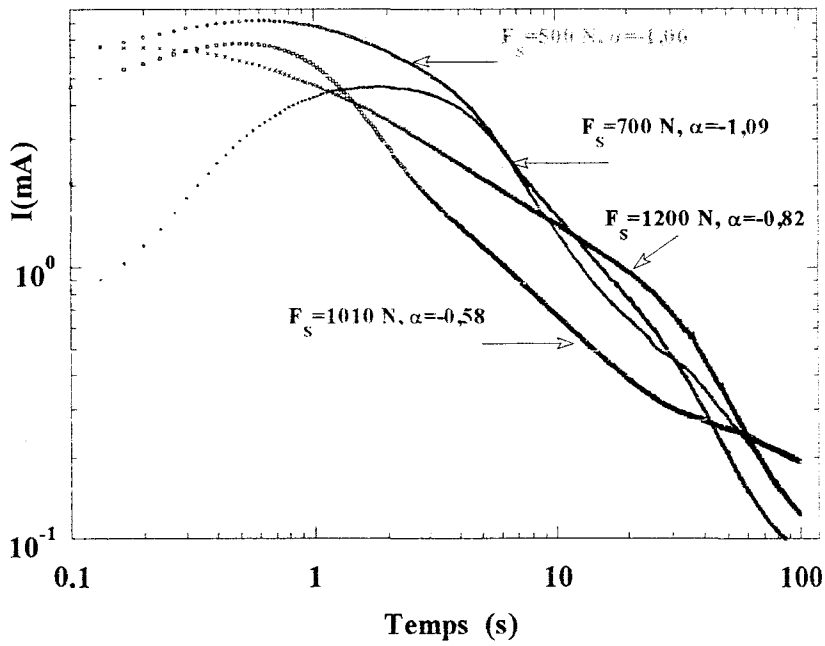


Figure III-22 : Transitoires de courant anodique pendant la période d'incubation pour différentes valeurs de la charge mécanique F_S appliquée sur des échantillons écrouis et polarisés à V_p=+40 mV/ECS dans 1 mol/L en $NaNO_2$ et à pH 8,8.

Après une seconde d'exposition en solution, la décroissance du courant suit une loi de puissance $t^{-\alpha}$ caractérisée sur la figure III-22 par une décroissance linéaire de pente α.
Le calcul de l'exposant α (tableau III-6) montre qu'il est d'autant plus faible que le niveau de charge est plus élevé.

essais	F_S=0 N	F_S=510 N	F_S=715 N	F_S=1010 N	F_S=1200 N	F_S=1600 N
α	1,37 ± 0,05	1,00 ± 0,05	1.00 ± 0,05	0,82 ± 0,05	0,57 ± 0,05	0,32 ± 0,05

Tableau III-6 : Valeurs calculées de l'exposant α en fonction de la charge F_S.

L'évolution de α montre donc que le mode de croissance du film d'oxyde passe *d'un régime de croissance sous champs fort* (loi de Mott) hors contrainte à partir de F_S=510 N à un *régime de croissance sous champs faible* (loi d'Ohm) à F_S=1200 N, précisément lorsqu'on se trouve en conditions de fragilisation.

Cacul des excès de charge observés sous contrainte

Par ailleurs, aucun excès de charge électrique n'est observé (figure III-23) pour $F_S<F_i$. En revanche, lorsque $F_S>F_i$, on l'observe seulement pour F_S=1010 N (figure III-24).

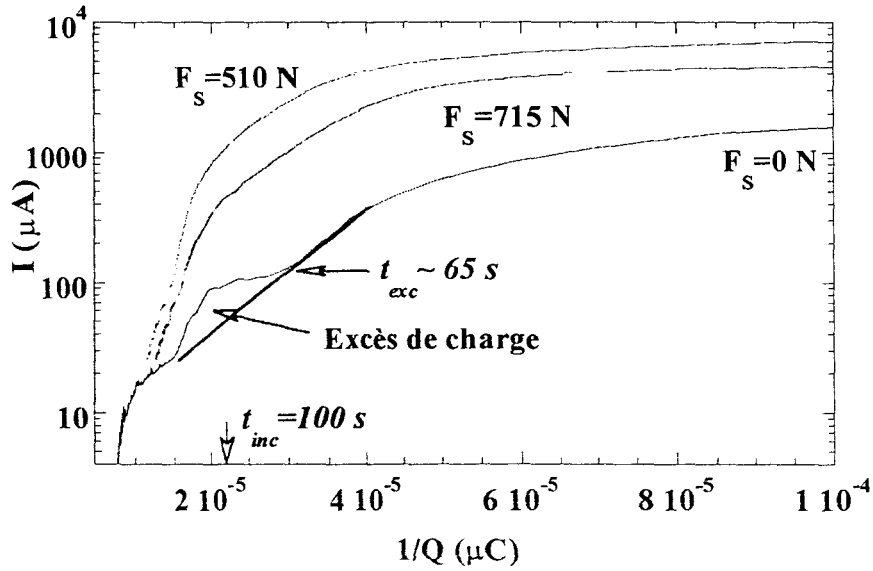


Figure III-23 : Représentation *I(t)=f(1/Q(t))* en condition de relaxation de charge pour $F_S<F_i$, sur échantillons écrouis à V_P=+40 mV/ECS dans 1 mol/L de $NaNO_2$ et à pH 8,8. Notons l'absence d'excès de charge électrique.

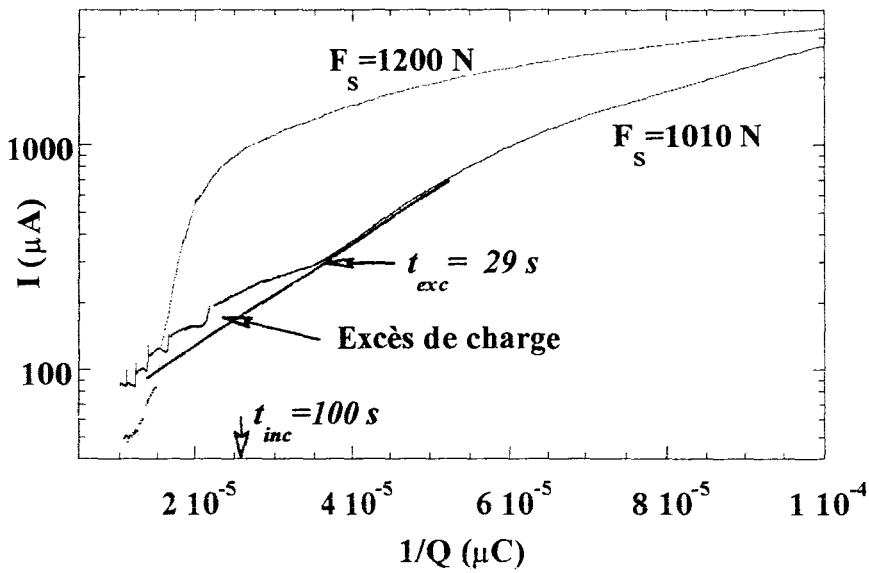


Figure III-24 : Représentation *I(t)=f(1/Q(t))* en condition de relaxation pour $F_S>F_i$, sur échantillons écrouis à V_P=+40 mV/ECS dans 1 mol/L de $NaNO_2$ et à pH 8,8. Notons l'apparition d'excès de charge électrique seulement pour F_S=1010 N.

Le calcul de l'excès de charge électrique en présence d'une contrainte (F_S=1010 N) permet d'estimer un coefficient de diffusion du zinc à travers le film d'oxyde : $D_{Zn} \sim 4.10^{-16}$ $cm^2.s^{-1}$, qui est le double de celui estimé hors contrainte dans 1 mol/L en $NaNO_2$ mais reste néanmoins du même ordre de grandeur. Autrement dit, ***la présence d'une contrainte mécanique modifie à coup sûr le régime de croissance du film d'oxyde. Par contre, on ne peut pas être aussi affirmatif en ce qui concerne une augmentation de sa perméabilité.***

En revanche, l'excès de charge électrique estimé entre t_{exc} et t_{inc} vaut Q_{exc}= 5,30 ±0,01 mC[20] alors que pendant la même durée $\Delta t = t_{inc} - t_{exc}$, celui obtenu hors contrainte vaut Q_{exc} = 2,50 ±0,01 mC. On peut évoquer plusieurs possibilités pour expliquer ce résultat. En premier lieu nous pensons que cette variation de charge est bien significative. Elle peut être due soit :

i) à l'augmentation de la perméabilité évoquée ci-dessus : D_{Zn} étant deux fois plus grand sous contrainte qu'hors contrainte.;

ii) à un apport supplémentaire d'atomes de zinc en sous couche favorisé par une plasticité localisée.

III-3-4-3 Effet des concentrations diluées

Le cas particulier des solutions diluées mérite d'être là aussi traité à part. A 5.10^{-4} mol/L de $NaNO_2$, l'oxydation anodique du laiton s'arrête au bout d'un certain temps de polarisation, c'est-à-dire que le film cesse d'être conducteur ionique pour devenir conducteur électronique. On obtient ainsi une surface partiellement passivée (micrographie **III-22**) très perméable aux cations métalliques quel que soit leur type. Le courant de dissolution anodique décroît très lentement en $t^{-\alpha}$ avec $\alpha \ll 1$ tout comme en traction lente (voir figure III-25). Néanmoins pour les valeurs de charge mécanique appliquées (1205 et 1705 N) on n'observe pas de fissuration contrairement aux essais de traction lente.

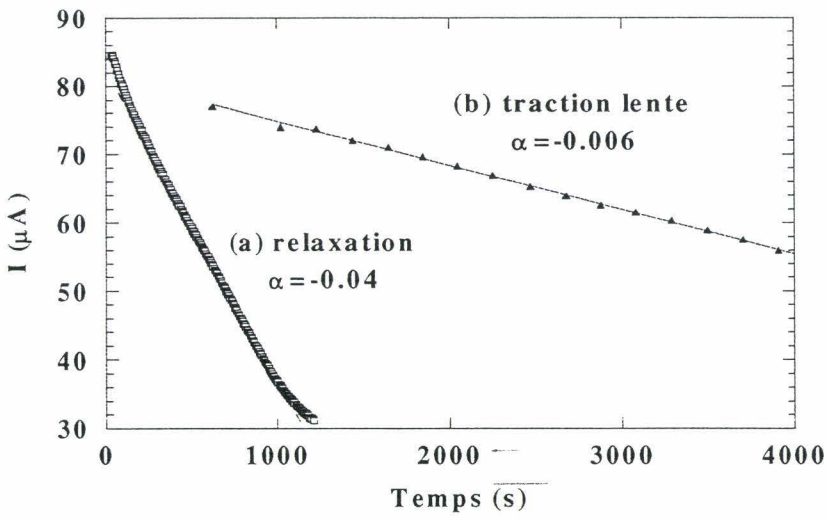
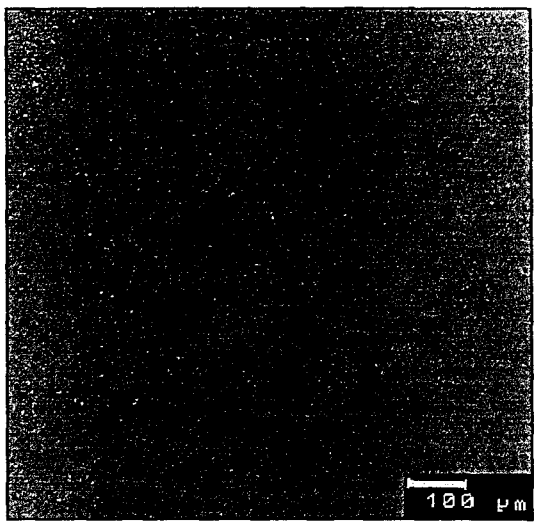


Figure III-25 : Evolution du courant anodique dans les conditions : (a) de relaxation à F_S= 1705 N et (b) en traction lente à $\dot{\varepsilon} = 5.10^{-6}.s^{-1}$ sur échantillons écrouis à V_P=+100 mV/ECS dans 5.10^{-4} mol/L en $NaNO_2$ et à pH 7,1. Notons la décroissance linéaire du courant qui dans le premier cas ne conduit pas à la fragilisation mais que dans le deuxième il y a fragilisation.

[20] L'incertitude sur le calcul de la charge électrique est estimée à partir de l'incertitude de la valeur de la pente α et de l'incertitude de la résolution numérique de l'intégration.



Micrographie III-22 : Face latérale de l'éprouvette écrouie testée en relaxation de charge (F_S=1200 N) à V_P= +100 mV/ECS dans 5.10^{-4} mol/L en $NaNO_2$ à pH 7,1. Notons l'oxydation partielle de la surface (taches sombres) et absence de fissures.

III-3-5 Discussion

Examinons ici le rôle synergique entre la contrainte et la dissolution sur les étapes respectives d'initiation et de propagation des fissures telles qu'elles ont été définies au paragraphe III-2 :

Etape d'initiation des fissures

Nous avons vérifié expérimentalement par observation au microscope optique du fût de l'éprouvette (essai interrompu au bout de 30 s) que pendant le temps d'incubation précédant la chute de la charge mécanique il n'y a pas de fissures. Ceci indique que le temps d'incubation t_{inc} correspond bien à un temps d'incubation pour la fragilisation. Dans ce cas, les régimes de croissance du film d'oxyde en deçà et au-delà du seuil F_i doivent être reliés aux procédure d'initiation des fissures. Plus précisément, il convient de rapprocher t_{inc} et t_{exc} (t_{inc} ~100 s et t_{exc} ~29 s) le temps associé à l'apparition d'un excès de charge électrique associé à la dissolution sélective du zinc. Ceci suggère que le processus de dissolution sélective à travers le film d'oxyde contrôle les mécanismes d'initiation et vraisemblablement de ré-initiation des fissures lors de la propagation discontinue. Cette hypothèse va notamment à l'encontre de celle souvent rencontrée dans la littérature selon laquelle la rupture du film assistée par la plasticité est l'étape qui précède toute propagation de fissures. Rappelons en outre que le fait que nous travaillons en relaxation de charge avec des contraintes initiales inférieures à la limite d'élasticité est en défaveur de cette dernière.

En quelques mots, le temps d'incubation peut être associé au temps d'apparition d'un excès de charge électrique correspondant à la dissolution sélective du zinc dans les mécanismes de fragilisation du laiton dans le nitrite de sodium.

Etape de propagation de fissures

L'arrêt de la propagation des fissures provient soit :

i) d'un chargement mécanique insuffisant pour assurer la propagation au-delà d'une certaine taille. Ceci est peut être dû au fait que l'on travaille à déplacement constant ce qui signifie que comme l'avancée de la fissure s'accompagne d'une diminution de l'énergie élastique emmagasinée et que l'extérieur n'apporte pas de travail supplémentaire, une situation d'équilibre mécanique avec une fissure stable est envisageable ;

ii) du fait qu'après une certaine longueur, l'interaction entre la contrainte et les conditions électrochimiques est devenue telle qu'elle ne favorise plus la propagation. On peut penser par exemple à une relaxation des sites d'amorçage et ou ré-amorçage des fissures (barrières de Lomer-Cottrell par exemple [28,29]) assistée par la dissolution, ou encore au rôle joué par les dislocations qui émergent à l'interface interne substrat de laiton/film d'oxyde. Ce point nous paraît intéressant à approfondir et sera présenté dans les perspectives de ce travail.

Envisageons maintenant le rôle éventuel des lacunes créées par la dissolution sélective sur la propagation des fissures. En admettant que la quantité d'atomes de zinc dissous conduise à la création d'autant de lacunes celles-ci seraient nécessairement localisées dans la couche déalliée. Une estimation rapide (la charge par plan de zinc dissout est de l'ordre de 0,44 $mC.cm^{-2}$) montre que l'excès de charge engendre la dissolution de 38 monocouches de zinc, ce qui représente une épaisseur de l'ordre de 14 nm. Etant donné que l'on travaille à température ambiante, ces lacunes ne diffuseront pas très loin pendant le temps d'incubation associé au redémarrage des fissures. Donc, le rôle direct joué par les lacunes et éventuellement par les bilacunes nous paraît peu probable en CSC du laiton du fait de la trop grande localisation spatiale.

II-3-6 Principales conclusions

Cette étude en relaxation de charge nous a permis de dégager les points suivants :

1. Les expériences de relaxation mécanique valident la définition de charge critique de fissuration F_i introduite au chapitre précédent. En effet, du moins en ce qui concerne les solutions intermédiaires, nous avons constaté que lorsque la charge initiale dépasse F_i nous obtenons une chute de contrainte liée à la propagation de fissures alors que l'on n'observe rien de tel lorsque la charge initiale est inférieure à F_i.

Dans le cas où se serait la dissolution sélective qui gouverne l'étape d'amorçage des fissures, on n'a plus besoin d'évoquer nécessairement la rupture du film d'oxyde induite par la plasticité. Rappelons à ce sujet que dans le cas où nous avons observé de la fragilisation, la contrainte initiale était inférieure à la limite d'élasticité.

2. La CSC du laiton dans 1 mol/L en $NaNO_2$ est observée en relaxation de charge mécanique après un temps d'incubation t_{inc} ~100 s et pour une charge mécanique initiale F_S supérieure à la charge seuil F_i observée en traction lente. En revanche, aucune fissuration n'a été observée à 5.10^{-4} mol/L en $NaNO_2$.

On pense que l'amorçage de fissures dans le laiton est directement liée aux phénomènes d'apparition d'excès de charge électrique. Elle est observée après l'apparition de l'excès de charge. Cependant, pour des contraintes très élevées (F_S=1200 N) le changement du mode de croissance du film ne nous a pas permis de déterminer un excès de charge bien qu'il y ait fissuration même pour des charges très élevées. Rappelons néanmoins que pour les

concentrations diluées nous avions eu beaucoup de difficultés à définir sans ambiguïté la charge critique F_i.

3. L'existence d'un temps d'incubation est compatible avec le concept de propagation discontinue des fissures contrairement à ce que suggère Galvele[101].

4. Le mécanisme de croissance de l'oxyde sur le laiton dans 1 mol/L $NaNO_2$ est radicalement affecté par la présence d'une contrainte mécanique de traction en surface. Ainsi, le régime passe d'un mode de croissance suivant la loi de Mott à faible charge mécanique (~510 N) à une loi d'Ohm pour des contraintes élevées.

5. Bien que le mode de croissance change en présence d'une contrainte, il semblerait que la perméabilité du film n'est pas trop affectée. Le coefficient de diffusion du zinc D_{Zn} à travers le film est du même ordre de grandeur hors et sous contrainte, il est de l'ordre de $4.10^{-16} cm^2.s^{-1}$.

6. Les lacunes injectées dans le laiton par dissolution sélective ne nous semblent pas jouer un rôle direct dans le processus d'initiation et de propagation de fissures.

BU LILLE I

IV Calcul de la distribution de potentiel en fond de fissure

IV-1 Introduction

La plupart des mécanismes de CSC proposés dans la littérature attribuent un rôle plus ou moins important aux conditions électrochimiques dans le contrôle de l'étape d'initiation et/ou de propagation de fissures. Ce fait est largement admis expérimentalement, puisqu'on observe souvent des variations de la susceptibilité à la CSC en fonction des paramètres électrochimiques (potentiel appliqué, pH etc..). Il ressort schématiquement des nombreux modèles que la condition nécessaire à la fragilisation est la dissolution anodique ou la décharge cathodique d'hydrogène en fond de fissure. Cependant, il est nécessaire de spécifier quantitativement les conditions d'apparition (distribution de potentiel dans les fissures) de ces phénomènes et de corréler leurs variations aux étapes d'initiation et de propagation de fissures.

Il y a eu quelques tentatives de modélisation des phénomènes électrochimiques en fond de fissures[125-127], l'objectif était de relier le potentiel électrochimique en fond de fissure à la vitesse de propagation de fissures. L'hypothèse principale des premiers modèles était que le potentiel en fond de fissure est égal à celui appliqué en surface externe. Cette dernière est cependant contredite par des faits expérimentaux montrant qu'il est nécessaire d'avoir un gradient de potentiel entre le fond et l'embouchure de la fissure pour assurer le transport ionique en solution.

Doigt et Flewitt[128, 129] ont essayé de parer à cette insuffisance en supposant que la polarisation externe induit un gradient de potentiel entre le fond fissure et la surface externe. Les auteurs calculent les distributions de potentiel sur une géométrie de fissure assimilée à un pore semi-infini ayant un fond actif, responsable de la propagation, et des parois obéissant à une cinétique gouvernée par la loi de Butler-Volmer[1]. En supposant que la propagation est contrôlée par les processus de dissolution, les auteurs concluent que les changements dans la vitesse de propagation sont peu influencés par l'amplitude de la polarisation externe en surface.

Une variante de ce modèle, due à Melville[130], introduit un paramètre supplémentaire à savoir que l'ouverture de la fissure varie avec la profondeur. L'auteur déduit une longueur caractéristique qui peut être reliée aux variations du gradient de potentiel et qui permet d'établir les conditions pour qu'un flux de cations puisse sortir de la fissure. Rappelons que dans ces modèles les phénomènes de transport diffusionnel et les modifications chimiques en solution sont négligés : on ne tient pas compte de la précipitation des produits de corrosion dans la fissure.

Enfin, on ne peut ne pas citer les travaux assez élaborés de Bertocci[131-134] précisément sur les alliages Cu-Zn et Cu-Au. L'auteur suppose cette fois une géométrie de fissure semi elliptique ; de plus, il tient compte du phénomène de diffusion ionique en solution et des éventuelles précipitations de complexes d'ions métalliques au cours de la dissolution. Le but poursuivi dans ce calcul est d'estimer le potentiel minimal en fond de fissure quelles que soient les conditions de polarisation. L'auteur conclut qu'une probable décharge d'hydrogène n'est pas totalement exclue dans le cas du laiton, mais parait impossible dans le cas des alliages Cu-Au.

On se propose dans ce chapitre de reprendre quelques concepts introduits dans ces modélisations, le modèle de Doigt et Flewitt en l'occurrence, et d'effectuer à la lumière des

[1] Cette loi stipule que l'énergie d'activation d'une réaction d'électrode dépend linéairement du potentiel appliqué.

résultats obtenus en traction lente, à différentes concentrations et en relaxation de charge à différentes déformations sur le système Cu-Zn/$NaNO_2$, un calcul de distribution de potentiel et de champ électrique local en vue de les corréler aux :

i) modifications des conditions mécaniques d'initiation de fissures (charge critique $\mathbf{F_i}$) ;

ii) variations des régimes de propagation de fissures (réduction du domaine plastique lorsque la concentration de l'électrolyte augmente).

IV-2 Aperçu sur le modèle Doigt et Flewitt

La géométrie de la fissure est assimilée à un pore semi infini (voir schéma 1) suivant un axe z , d'ouverture w constante et de longueur L_F.

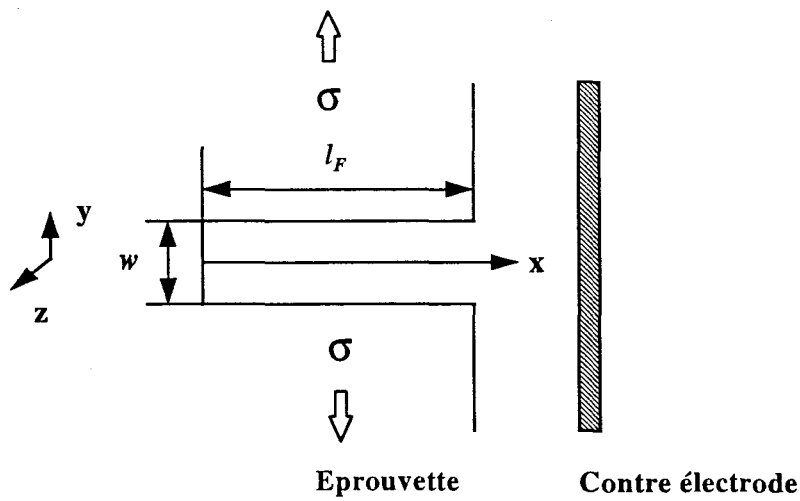


Schéma 1 : Représentation de la géométrie d'une fissure de longueur L_F en CSC dans le modèle de Doigt et Flewitt.

L'éprouvette de traction est soumise à une contrainte mécanique σ et à une polarisation anodique constante dans un électrolyte de conductivité c. Pour un rapport w/L_F faible par rapport à 1, le flux de courant peut être considéré unidirectionnel.

Dans ce modèle, les principales réactions électrochimiques admises sont :

i) une dissolution anodique en fond de fissure ;

ii) une dissolution au niveau des lèvres de la fissure ;

iii) une réduction cathodique sur les parois, réaction qui contrebalance au moins partiellement les deux précédentes.

Le flux de courant est uniquement dû à un gradient de potentiel entre le fond et l'embouchure de la fissure. Par ailleurs, le courant anodique I_a comporte une contribution provenant du fond de fissure à laquelle s'ajoutent des contributions I_x , qui dépendent de l'abscisse x, provenant des parois de la fissure (voir schéma 2).

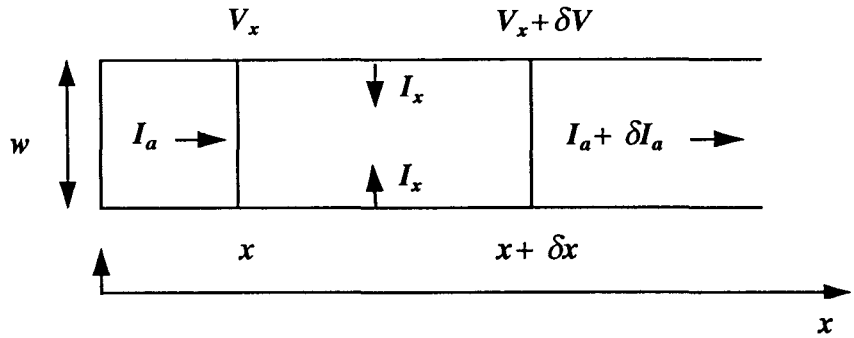


Schéma 2 : Représentation schématique de la distribution de potentiel V_x et du courant I_x dans une portion élémentaire de la fissure. Les deux parois de la fissure contribuent à une augmentation de la densité de courant de $2 \times I_x$.

En appliquant la loi d'Ohm, la densité de courant anodique I_x s'écrit :

$$I_x = w.c.\frac{dV_x}{dx} \tag{1}$$

l'équation de continuité s'écrit :

$$\frac{dI_a}{dx} = 2.I_x = \frac{d}{dx}\left\{w.c.\frac{dV_x}{dx}\right\} \tag{2}$$

ou encore lorsque la conductivité c est constante :

$$\frac{d^2V_x}{dx^2} = \frac{2.I_x}{c.w} \tag{3}$$

La résolution de cette équation différentielle permet de déduire la distribution du potentiel dans la fissure en fonction de x. Mais avant cela, pour déduire une expression de I_x, l'auteur suppose que les cinétiques des réactions électrochimiques, en surface et en fond de fissure, obéissent à la loi de Butler-Volmer[134] suivante :

$$I_x = I_{0S}.\left\{\exp\left(\alpha_S.z.e\frac{(V_x - V_{0S})}{k.T}\right) - \exp\left(-\beta_S.z.e\frac{(V_x - V_{0S})}{k.T}\right)\right\} \tag{4}$$

z est le degré d'oxydation du métal, e est la charge d'un électron;
V_{0S} et I_{0S} sont respectivement le potentiel et la densité de courant en circuit ouvert de la paroi interne de la fissure;

α_S et β_S sont appelés respectivement le coefficient de transfert électronique dans le sens de l'oxydation et le coefficient de transfert électronique dans le sens de la réduction des parois de la fissure.

Ce problème est un cas typique d'une équation différentielle ordinaire du second ordre non linéaire nous l'avons résolu numériquement en tenant compte des conditions aux limites suivantes :

i) en $x=0$:

a) le gradient de potentiel est défini par le courant anodique total $w.I_F$ en fond de fissures de sorte que pour $w \neq 0$:

$$\left.\frac{dV_x}{dx}\right|_{x=0} = \frac{w.I_F}{w.c} = \frac{I_F}{c} \qquad (5)$$

de même, la densité de courant I_F est donnée par :

$$I_F = I_{0F}.\left\{\exp\left(\alpha_F.z.e\frac{(V_F - V_{0F})}{k.T}\right) - \exp\left(-\beta_F.z.e\frac{(V_F - V_{0F})}{k.T}\right)\right\} \qquad (6)$$

V_F est le potentiel en fond de fissure,
V_{0F} et I_{0F} sont respectivement le potentiel et la densité de courant en circuit ouvert en fond de la fissure;
α_F est le coefficient de transfert électronique dans le sens de l'oxydation et β_F est le coefficient de transfert électronique dans le sens de la réduction en fond de fissure;

b) dans l'hypothèse où le potentiel en fond de fissure est différent du potentiel appliqué V_P, on choisit arbitrairement au cours du calcul des valeurs de potentiel dans une gamme comprise entre -1500 et +1500 mV/ECS, c'est-à-dire de part et d'autre des potentiels de circuit ouvert V_{0S} *et* V_{0F}.

ii) en $x=L_F$: le potentiel vaut, en mode potentiostatique, $V_x=V_P$.

IV-3 Conditions générales d'application du modèle

On retiendra dans ce calcul les points suivants :

i) La ***géométrie d'une fissure à ouverture constante est conservée*** ; les dimensions de la fissure (ouverture et longueur) sont adaptées à celles obtenues statistiquement en observation microscopique. Soit une longueur moyenne de fissure L_F comprise entre 5 et 500 µm et un rapport w/L_F d'environ 1/100 ;

ii) La propagation de fissure ne s'effectue pas, a priori, nécessairement par mécanisme de dissolution anodique en fond de fissures. Un clivage purement mécanique peut bien se produire si "les conditions électrochimiques et mécaniques" en fond de fissure sont favorables. Nous

sommes alors amenés à faire différentes hypothèses sur le comportement électrochimique en fond de fissure, concernant les paramètres α_F, β_F et I_{0F}.

On envisage 4 possibilités (montrées sur le schéma 3) suivant que le courant de corrosion I_{0F} est supérieur ou bien inférieur au courant de corrosion I_{0S}[2] :

a) cas où $I_{0F} < I_{0S}$ et $\alpha_F = 1$, cela signifie que le fond de fissure se comporte comme une interface idéalement polarisable dans sa branche cathodique et dès qu'on dépasse le potentiel V_{0F}, le courant anodique tend vers l'infini. Cette hypothèse n'ayant pas un sens physique puisque, la somme[3] $\alpha_F + \beta_F$ ***qui est supérieure à 1, est introduite à titre d'indication comme une borne limite de la distribution de potentiel*** donnée par l'équation différentielle (3) ;

b) cas où $I_{0F} < I_{0S}$ et $\alpha_F = 0$, le fond de fissure se comporte comme une interface idéalement polarisable dans ses deux branches anodique et cathodique. Autrement dit, le courant anodique est très faible. Cette hypothèse conférerait aux parois de la fissure un rôle important dans l'initiation de fissures ;

c) cas où $I_{0F} > I_{0S}$ et $\alpha_F = 1$, dans ce cas le fond de fissure se comporte comme une interface non polarisable dans ses deux branches cathodique et anodique. Ce qui revient à attribuer au fond de fissure une activité électrochimique très importante par rapport aux parois de la fissure ;

d) cas où $I_{0F} > I_{0S}$ et $\alpha_F = 0$, dans ce dernier cas le fond de fissure est une interface nonpolarisable dans sa branche cathodique.

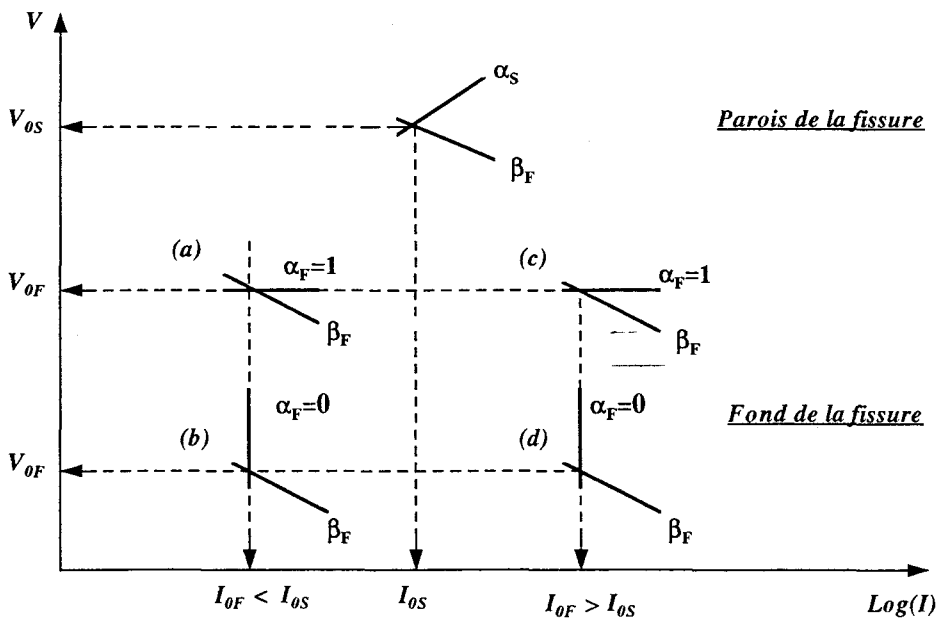


Schéma 3 : Représentation schématique des diagrammes de Tafel (branche anodique et branche cathodique) respectivement des parois de la fissure et du fond de la fissure suivant les quatre possibilités envisagées : (a), (b), (c), et (d).

[2] Quelles sont les deux possibilités ?

[3] Théoriquement $\alpha_F + \beta_F$ doit être inférieur à 1.

iii) Dans la série d'expériences réalisées en traction lente, ***la concentration de l'électrolyte $NANO_2$ varie entre 5.10^{-4} et 8,5 mol/L***, sa conductivité spécifique subit alors une variation qu'on tentera d'inclure dans ce calcul;

iv) On néglige les modifications chimiques pouvant avoir lieu dans la fissure;

Dans ce calcul on retient deux scénarios différents sur le comportement électrochimique des parois de la fissure :

Scénario I : Dissolution sélective du Zinc seul

On suppose dans ce cas que seule une dissolution sélective du Zinc s'effectue à l'instant où la solution pénètre dans une fissure de longueur donnée. Cette hypothèse est émise suite aux travaux de Bertocci et Coll.[135], sur la fragilisation des alliages Cu-Zn dans une solution dite 'équilibrée', dans laquelle le cuivre est supposé électrochimiquement inactif et seul le Zinc se dissout préférentiellement. Il semble alors qu'une fissuration transgranulaire a lieu sans formation de film d'oxyde. De plus, l'expérience en traction lente effectuée à un potentiel V_P=-150 mV/ECS, inférieur au potentiel en circuit ouvert V_{oc} du Cuivre, se prête bien à cette hypothèse.

Scénario II : Formation d'une couche d'oxyde perméable aux cations Zn^{++}

Rappelons que l'étude électrochimique effectuée hors contrainte (chapitre III-1) nous a permis de dégager les mécanismes d'oxydation en fonction de la concentration de l'électrolyte. A la lumière de ces résultats, on peut supposer que les parois de la fissure qui en principe ne sont pas soumises à une contrainte s'oxydent dès la mise en contact avec la solution aqueuse et que la dissolution sélective du Zinc s'effectue à travers les couches d'oxyde.

IV-3-1 Application du modèle dans le cas des essais de CSC en traction lente

IV-3-1-a Cas de la dissolution du Zinc seul

Choix des paramètres du modèle

Le ***potentiel en circuit ouvert*** V_{0S} des parois de la fissure est pris égal à celui obtenu sur une surface de Zinc pur hors contrainte (voir figure III-3), d'autant plus que les parois de la fissure ne sont en général pas soumises à des contraintes mécaniques.

Etant donné que le potentiel en fond de fissure est supposé[4] différent de celui sur les parois, des pas successifs δV de 50, 100 et 200 mV sont pris entre V_{0S} et V_{0F}.

La ***densité de courant d'équilibre*** I_{0S} observée expérimentalement sur le Zinc pur est assez faible d'environ 2 $A.m^{-2}$. Quant à la densité de courant I_{0F} ,n'ayant pas été mesurée, (il n'existe pas non plus en littérature de résultats probants sur ce point), sa valeur sera prise en fonction

[4] Cette hypothèse est d'ailleurs introduite par Doigt et Flewitt. D'après celle-ci le potentiel en fond de fissure n'est différent du potentiel de polarisation anodique externe que s'il existe un écart entre les potentiels d'équilibre V_{0S} et V_{0F}.

de l'hypothèse émise relative au comportement électrochimique en fond de fissure c'est-à-dire suivant les situations décrites sur le schéma 3.

La ***conductivité spécifique*** c de l'électrolyte est déduite de la conductivité[136] moléculaire Λ par la relation[134] :

$$c = \Lambda . M_0$$

M_0 étant la concentration de l'électrolyte.
Dans le cas du Nitrite de Sodium[5] Λ=115 ($\Omega^{-1}.cm^{-1}.mol^{-1}$) à 25°C[136].

Les valeurs des ***coefficients de transfert électronique*** des réactions aux parois de la fissure, en l'absence d'oxydation, valent tous les deux $\alpha_S=\beta_S=0,5$. La chute de potentiel étant entièrement supportée par la double couche électronique[117].

Le tableau suivant résume les principaux paramètres du modèle :

Paramètres des parois de la fissure		Paramètres du fond de la fissure	
c ($\Omega^{-1}.m^{-1}$)	11500 à 1 mol/L	c ($\Omega^{-1}.m^{-1}$)	11500 à 1 mol/L
V_{0S} (mV)	-1137	V_{0F} (mV)	-1137- δV
I_{0S} ($A.m^{-2}$)	2	I_{0F} ($A.m^{-2}$)	selon l'hypothèse
α_S	0,5	α_F	selon l'hypothèse
β_S	0,5	β_F	0,5
I_F (μm)[6]	5	w (μm)	0,05

Tableau IV-1 : Principaux paramètres du modèle dans le cas de la dissolution du Zinc seul.

La figure IV-1 montre un exemple de calcul de la distribution du potentiel d'électrode dans une fissure de longueur L_F=5 µm et d'ouverture w=0,05 µm et pour une concentration de $NaNO_2$ égale à 5.10^{-4} mol/L et un écart δV=200 mV. Cette longueur a été choisie correspondante à la taille de grain de nos échantillons. Le but ici étant de savoir quelles conditions électrochimiques sont les plus favorables pour permettre de vaincre cette barrière à la propagation. Le calcul est effectué dans l'hypothèse d'un coefficient de transfert α_F=1 et d'une densité de courant d'équilibre en fond de fissure $I_{0F}=100.I_{0S}$.

Il ressort de ce calcul que lorsqu'on balaye sur une gamme de potentiel V_F de -1500 à -800 mV/ECS, il apparaît trois zones de gradient de potentiel :

i) une première zone dans laquelle $\frac{dV}{dx} < 0$ et qui apparaît lorsque le potentiel V_F est largement inférieur au potentiel V_{0S} du Zinc. Ce qui signifie que les réactions électrochimiques sont déplacées dans le sens de la réduction des cations Zn^{++}. Il en résulte que le potentiel en fond de

[5] Sachant, aussi, que la conductivité moléculaire varie très peu en fonction de la concentration, on prend $\Lambda \sim \Lambda_\infty$=115 ($\Omega^{-1}.cm^{-1}mol^{-1}$), Λ_∞ étant la conductivité moléculaire à dilution infinie.
[6] I_F est constant dans ce cas puisque les parois des fissures longues (supérieures à 200 µm) sont généralement oxydées.

fissure a peu de chances d'atteindre cette gamme de potentiel puisque l'arrêt de la dissolution[7] inhiberait toute initiation de fissures ;

ii) une deuxième zone dans laquelle $\frac{dV}{dx}=0$, dans cette zone "**tampon**" le potentiel en fond de fissure est égal à celui en surface externe. Ainsi, l'absence de gradient rendrait tout transport ionique par électromigration faible ou pratiquement nul. Il s'ensuit que lorsque le potentiel appliqué se trouve dans cette gamme de potentiel il y a nécessairement modification de l'activité électrochimique en fond de fissures et par voie de conséquence des conditions d'initiation et de propagation de fissures. On Notera que la largeur de cette zone est fortement dépendante des paramètres du modèle et plus particulièrement de la longueur de la fissure ;

iii) une troisième zone dans laquelle $\frac{dV}{dx}>0$, cette dernière nous paraît la plus compatible avec l'hypothèse d'un rôle actif de la dissolution dans le processus de fragilisation. En effet, un gradient de potentiel positif permet d'évacuer les produits de dissolution, lors d'un clivage mécanique par exemple, et donc d'entretenir la dissolution pendant l'étape d'initiation et de propagation. Dans cette optique, on s'intéressera particulièrement à l'effet des paramètres de calcul (conductivité de l'électrolyte en l'occurrence) sur la position de cette zone dans l'échelle de potentiel et sur les valeurs possibles des champs électriques locaux pouvant exister dans la fissure. On définit à cet égard un ***potentiel critique*** V_{FC} en fond de fissure délimitant la zone de gradient de potentiel positif.

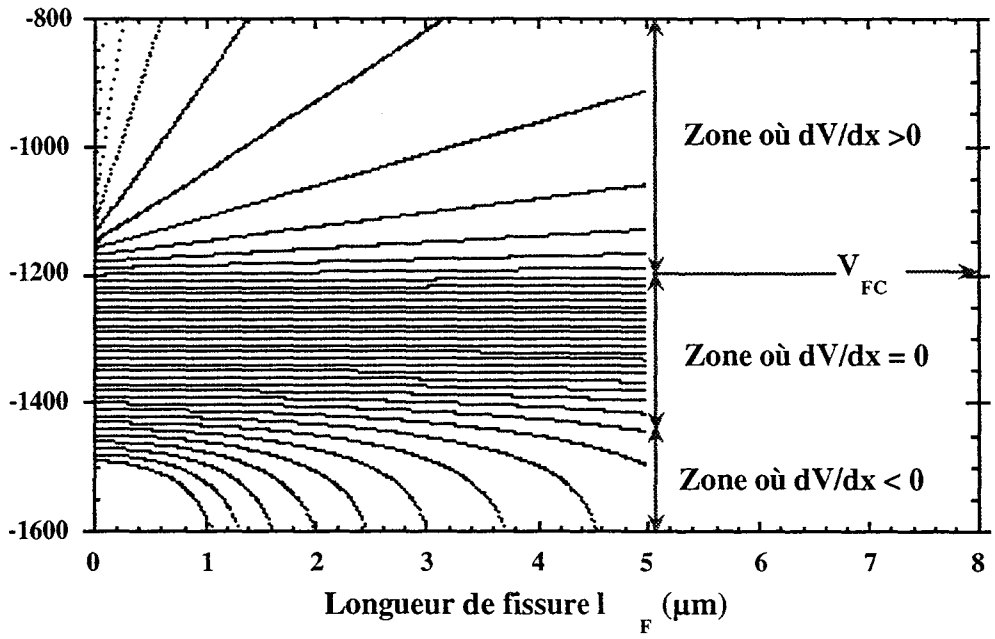


Figure IV-1 : Exemple de distribution de potentiel d'électrode calculé à l'intérieur d'une fissure de longueur L_F=5 µm pour une gamme de potentiel en fond de fissure prise entre -1600 et -800 mV/ECS. Le calcul est effectué dans l'hypothèse (c) : $\alpha_F=1$ et $I_{0F}=100.I_{0S}$ et un écart δV=200 mV dans le cas de la dissolution du Zinc seul dans $NaNO_2$ à 5.10^{-4} mol/L. On définit par cette représentation un potentiel critique V_{FC} en fond de fissure au-delà du quel le gradient de potentiel devient positif. Le potentiel appliqué V_P=+40 mV/ECS dans les essais de CSC est situé sur l'axe des potentiels dans la zone des gradients positifs.

[7] Des essais de CSC en potentiel libre à cette même vitesse de déformation n'ont conduit à aucune fragilisation.

Les principaux résultats des tests de calcul effectués en fonction des hypothèses (a), (b), (c) et (d) sont :

i) Pour une longueur de fissure L_F donnée, le *potentiel critique* V_{CF} augmente lorsque la conductivité c du $NaNO_2$ croît comme le montre la figure IV-2 et ceci quels que soient les écarts δV pris entre V_{0S} et V_{0F} et quelle que soit l'hypothèse émise sur le coefficient de transfert α_F. Autrement dit, l'abaissement de la concentration de l'électrolyte déplace l'apparition de gradients positifs vers les régions de bas potentiel.

ii) Le potentiel critique V_{CF} est d'autant plus faible que le rapport I_{0F}/I_{0S} est grand (voir figures IV-2 et IV-3). On pourra donc soupçonner un effet éventuel de la composition chimique de l'alliage en fond de fissure sur l'apparition de la zone de gradient positif.

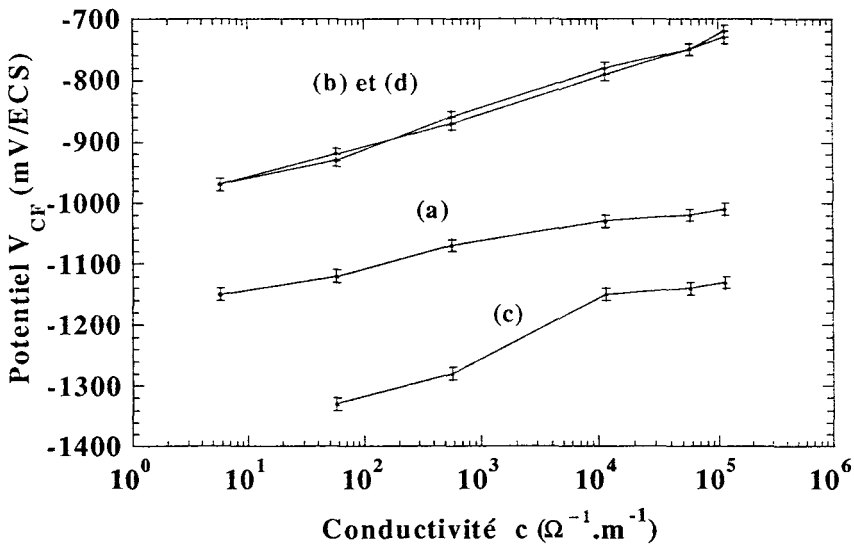


Figure IV-2 : Evolution du potentiel critique V_{FC} en fond d'une fissure de longueur L_F= 5µm en fonction de la conductivité de $NaNO_2$ et un écart δV=200 mV pour les différentes hypothèses : (a) $\alpha_F=1$ et $I_{0F}=I_{0S}/100$; (b) $\alpha_F=0$ et $I_{0F}= I_{0S}/100$; (c) $\alpha_F=1$ et $I_{0F}=100.I_{0S}$ et (d) $\alpha_F=0$ et $I_{0F}=100.I_{0S}$.

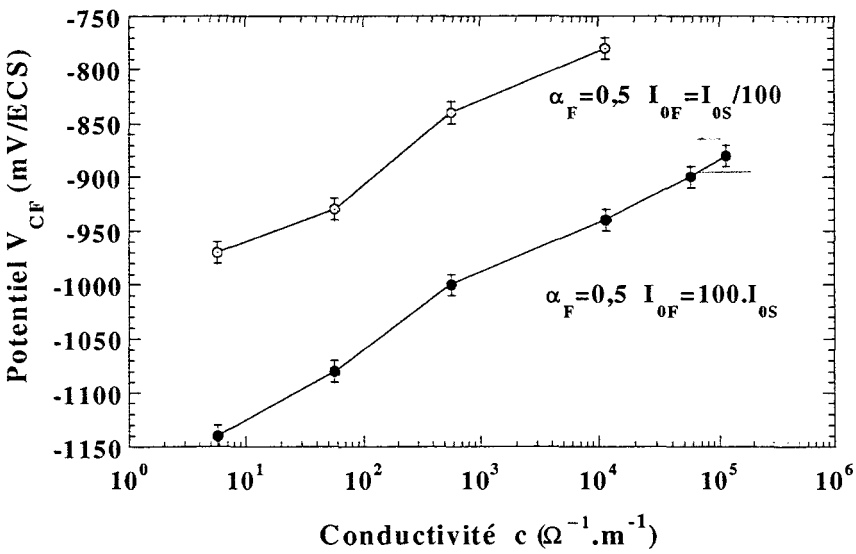


Figure IV-3 : Evolution du potentiel critique V_{FC} en fond d'une fissure de longueur L_F= 5µm en fonction de la conductivité de $NaNO_2$ calculé pour $\alpha_F=0,5$. Notons que l'augmentation du rapport I_{0F}/I_{0S} diminue le potentiel V_{FC}.

iii) Pour un rapport I_{0F}/I_{0S} donné, le potentiel critique V_{CF} baisse lorsque le coefficient de transfert électronique α_F augmente (voir figure IV-4). Il en résulte qu'une forte activité anodique (α_F grand) faciliterait l'apparition de gradients positifs. A contrario, une diminution de cette activité (α_F petit lors d'une passivation par exemple) réduirait les possibilités de transport par électromigration.

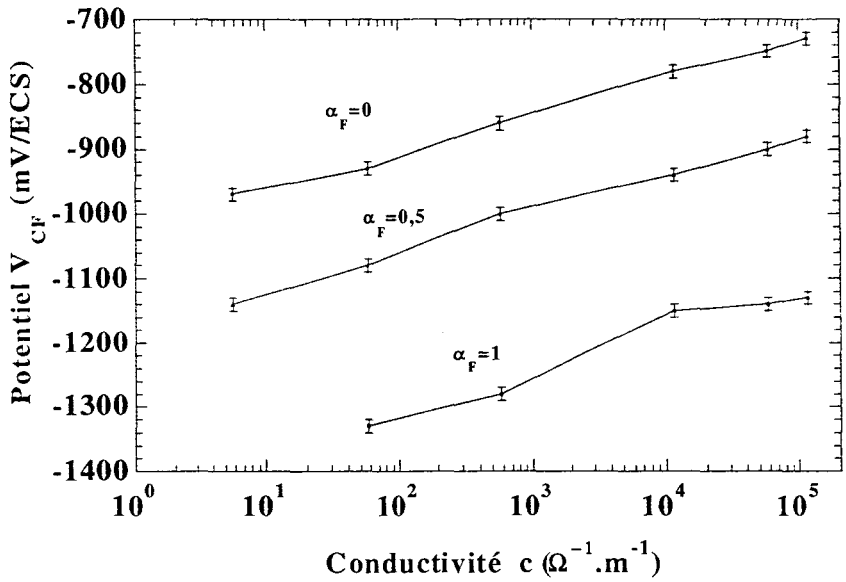


Figure IV-4 : Evolution du potentiel critique V_{FC} en fond d'une fissure de longueur L_F= 5µm en fonction de la conductivité de $NaNO_2$ calculé à différents coefficients de transfert α_F pour un rapport I_{0F}/I_{0S}=100.

iv) Pour une conductivité de l'électrolyte donnée, le potentiel critique V_{CF} baisse lorsque la longueur de la fissure L_F augmente. Ce qui signifie que l'avancée d'une fissure élargit la zone de gradients positifs vers les bas potentiels. Ce résultat était prévisible puisque l'augmentation de la longueur d'une fissure fait augmenter la chute de potentiel entre le fond de la fissure et son embouchure. Par ailleurs, cette remarque rappelle les travaux de Waber[137] qui montrent qu'il existe un facteur d'échelle qui fixe la nature du couplage entre les zones anodiques et cathodiques de l'électrode.

On peut en guise de premières conclusions souligner l'importance de la conductivité de l'électrolyte dans la régulation des conditions de transport en fond de fissure et par conséquent de l'activité électrochimique responsable sans doute de l'initiation de fissures. Ainsi, un abaissement de la conductivité bien qu'il signifie une chute de résistivité de l'électrolyte, néanmoins, il est utile à l'apparition de gradients positifs nécessaires aux transports ioniques du fond de la fissure.

Par ailleurs, on est en mesure d'affirmer que l'hypothèse d'une activité unique du Zinc dans une fissure est difficilement défendable eu égard aux gammes d'évolution du potentiel critique V_{CF} très en deçà des conditions expérimentales de polarisation (V_P=+40 mV/ECS). Il nous semble donc opportun d'examiner le deuxième scénario à savoir qu'une oxydation des parois de la fissure est le phénomène prépondérant.

IV-3-1-b Cas de la formation d'une couche d'oxyde perméable aux cations Zn^{++}

Choix des paramètres du modèle

Le ***potentiel en circuit ouvert*** V_{0S} de la surface oxydée est égal à celui obtenu sur l'alliage hors contrainte (voir figure III-1). De même, des pas δV successifs de 50, 100 et 200 mV sont choisis entre V_{0S} et V_{0F}. La ***densité de courant d'équilibre*** I_{0S} est beaucoup plus faible que dans le cas précédent en raison de l'oxydation des parois de la fissure.

En revanche, les valeurs des ***coefficients de transfert électronique*** pour des réactions se produisant sur les parois de la fissure, en présence d'une solution passivante, présentent une somme $\alpha_S+\beta_S$ largement inférieure à l'unité. On observe, en général, une courbure vers le haut de la branche cathodique c'est-à-dire $\alpha_S < \beta_S$. On choisit $\alpha_S + \beta_S$=0,6 valeurs souvent rencontrées dans la passivation des métaux.

Toutes les valeurs des paramètres sont résumées dans le tableau suivant:

Paramètres des parois de la fissure		Paramètres du fond de la fissure	
c ($\Omega^{-1}.m^{-1}$)	11500 à 1 mol/L	c ($\Omega^{-1}.m^{-1}$)	11500 à 1 mol/L
V_{0S} (mV)	-110	V_{0F} (mV)	-110- δV
I_{0S} ($A.m^{-2}$)	0,1	I_{0F} ($A.m^{-2}$)	suivant l'hypothèse
α_S	0,2	α_F	suivant l'hypothèse
β_S	0,4	β_F	0,4
I_F (μm)	5, 200 et 500	w (μm)	0,05, 2 et 5

Tableau IV-2 : Résumé des principaux paramètres initiaux du modèle dans le cas du scénario II

Les tests de calculs donnent les résultats suivants :

i) Les hypothèses (b) et (d) pour lesquelles α_F est nul semble donner un potentiel V_{CF} très élevé. Ainsi, comme le montre la distribution de potentiel (voir figure IV-5), dans une fissure de longueur I_F= 5µm, la zone de gradients positifs est située dans une gamme de potentiel largement supérieure aux conditions expérimentales de polarisation des éprouvettes de traction. Ce résultat nous permet donc d'exclure ces deux hypothèses.

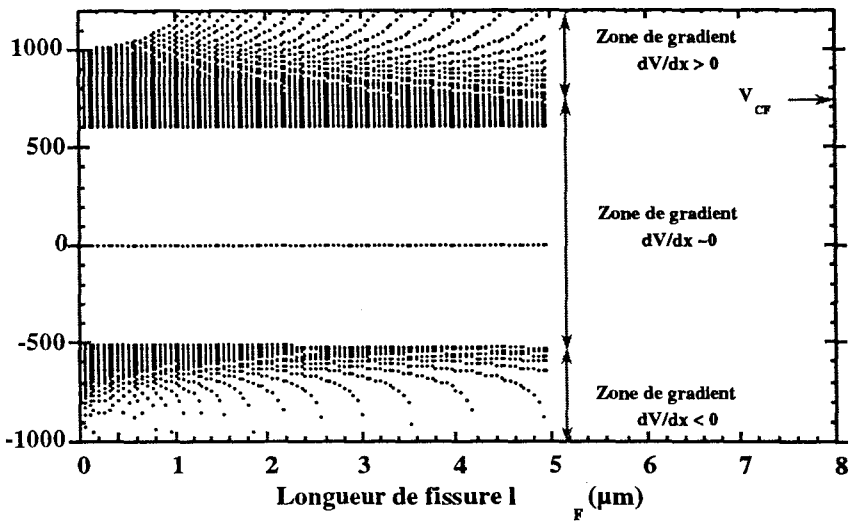


Figure IV-5 : Distribution du potentiel d'électrode à l'intérieur d'une fissure de longueur L_F= 5µm pour une gamme de potentiel en fond de fissure prise entre -1000 et +1200 mV/ECS. Le calcul est effectué dans l'hypothèse (b) : $\alpha_F=0$ et $I_{0F}=I_{0S}/100$ et dans le cas de parois internes de fissures oxydées dans $NaNO_2$ à 5.10^{-4} mol/L et un écart δV=200 mV.

En revanche, les hypothèses (a) et (c) et pour lesquelles α_F=1 conduisent à un potentiel V_{CF} de même ordre de grandeur que le potentiel appliqué V_P (voir figure IV-6). Il est alors fort probable que l'évolution du potentiel V_{CF} autour de la valeur V_P est à l'origine du changement du régime de propagation de fissure observé en fonction de la concentration. En effet, lorsque le potentiel V_{CF} est supérieur à V_P il est impossible d'obtenir un gradient de potentiel positif. Ce qui explique sans doute le changement de régime de propagation de fissures observé aux fortes concentrations de l'électrolyte.

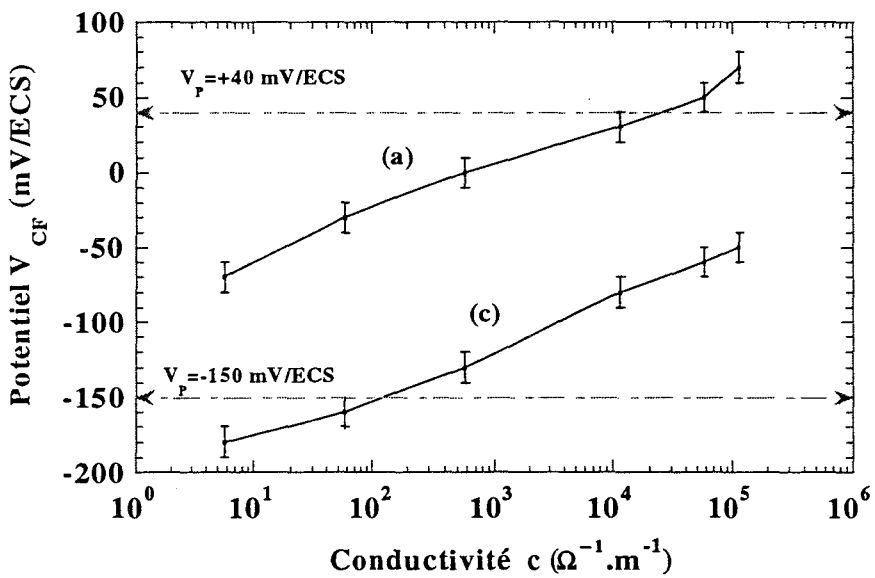


Figure IV-6 : Evolution du potentiel critique V_{FC} en fond d'une fissure de longueur L_F=5 µm en fonction de la conductivité de $NaNO_2$ et un écart δV=200 mV pour les hypothèses : (a) $\alpha_F=1$ $I_{0F}=I_{0S}/100$ et (c) $\alpha_F=1$ $I_{0F}=100.I_{0S}$. Les potentiels V_P indiqués sur la figure sont ceux correspondants aux conditions de polarisation des essais de CSC en traction lente.

Inversement lorsque la conductivité diminue et bien que le potentiel V_{CF} soit favorable à l'apparition de gradients positifs, l'augmentation de la résistivité de l'électrolyte dans la fissure peut parfaitement ralentir le flux de transport d'où l'extension du domaine plastique observé pour les concentrations diluées ;

ii) Même si l'hypothèse d'un coefficient de transfert α_F=1 semble exagérée et sans fondement physique, toute valeur de α_F comprise entre 0,5 et 1 conduit à des potentiels V_{CF} de même ordre de grandeur que V_P (voir figure IV-7). Autrement dit, l'interprétation avancée plus haut demeure valable.

Par ailleurs, les essais de CSC effectués à V_P=-150 mV/ECS viennent confirmer cette interprétation puisqu'on observe une extension importante du domaine plastique, ce qui est compatible avec l'idée que V_{CF} est nettement supérieur à V_P.

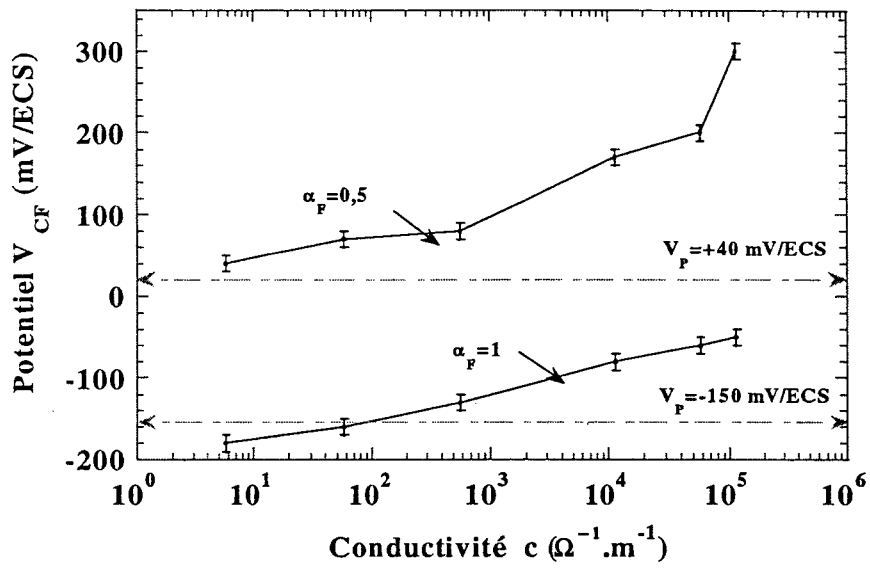


Figure IV-7 : Evolution du potentiel critique V_{FC} en fond d'une fissure de longueur L_F=5µm en fonction de la conductivité de $NaNO_2$ calculé à différents coefficients de transfert α_F pour un rapport I_{0F}/I_{0S}=100.

iii) Enfin, il demeure difficile de relier la régulation du transport dans une fissure par le potentiel critique V_{CF} à la charge critique d'initiation de fissures F_i observée en CSC du laiton.

IV-4 Principales conclusions

Au cours de ce chapitre, le calcul de la distribution de potentiel dans une fissure de laiton en présence d'une solution de $NaNO_2$ nous a permis de :

i) définir un potentiel critique V_{CF} en fond de fissure au-delà duquel un transport ionique par électromigration est envisageable. La position de ce potentiel par rapport au potentiel appliqué V_P nous semble déterminante vis-à-vis des conditions électrochimiques de propagation de fissures dans le laiton. Ainsi, on explique l'extension du domaine plastique, lorsque la concentration de l'électrolyte $NaNO_2$ diminue, par une grande résistivité ralentissant ainsi le transport alors que pour les fortes concentrations l'extension du

domaine plastique pourrait s'expliquer par une absence de gradient de potentiel dans les fissures pour assurer le transport;

ii) exclure l'hypothèse d'une activité électrochimique du Zinc seul et par conséquent, on peut affirmer que les parois des fissures dans le laiton sont vraisemblablement oxydées en permanence au cours de la propagation.

Un calcul complémentaire visant à ajuster les paramètres α_F et β_F par d'autres valeurs est en cours et sera présenté pendant la soutenance.

V-1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est d'étudier la sensibilité à la CSC du laiton dans $NaNO_2$ en présence de conditions électrochimiques oscillantes à l'interface. A priori, l'établissement d'un régime oscillatoire modifierait sensiblement les modes de dissolution et d'oxydation précédemment établis. Cette situation ne serait pas sans conséquences sur les "conditions nécessaires" à la fragilisation. En effet, si la dissolution est justement considérée comme une condition nécessaire, les oscillations de potentiel à l'interface affecteraient directement sa cinétique et se traduiraient, éventuellement, par un effet sur les conditions d'initiation (charge seuil F_i) et de propagation de fissures. Quant au film d'oxyde anodique, son instabilité permanente rendrait son éventuel effet d'induction de fissure a priori peu probable. Quoi qu'il en soit, cette approche dynamique du rôle de l'interface en CSC ne peut qu'apporter un nouvel éclaircissement sur les processus électrochimiques impliqués.

Les oscillations dans les systèmes chimiques ou électrochimiques sont des phénomènes bien connus depuis le 19^{ieme} siècle[138-140]. Le cas le plus classique est probablement l'électrodissolution du fer dans l'acide sulfurique[141]. D'autres systèmes sont largement étudiés, telque le cuivre dans l'acide phosphorique[142-144], le zinc dans la Soude ou encore le Nickel dans l'acide sulfurique[145, 146].

Dans la littérature, l'apparition d'instabilités à l'interface Matériau/solution est initialement attribuée à une compétition entre la dissolution anodique d'espèces électro-actives et le phénomène d'oxydation ou de précipitation d'un film en surface. Ces deux processus sont directement contrôlés par les deux "paramètres" suivants : le ***potentiel*** de l'électrode et le ***pH*** de la solution, supposés responsables de la stabilité thermodynamique des espèces en présence (voir annexe V-A pour plus de détails sur le modèle). Ce modèle simple peut effectivement expliquer qualitativement certains types d'oscillations régulières observées en électrodissolution. Cependant, ce schéma ne permet pas d'interpréter les oscillations mixtes ou chaotiques observées dans de nombreux systèmes, en raison de :

i) cinétiques de passivation trop simplifiées;

ii) phénomènes de diffusion et de relaxation dans la double couche non pris en compte;

iii) distributions de courant et de potentiel en surface supposées homogènes. Or ce dernier point dépend fortement de la rugosité et de la géométrie de l'électrode.

En résumé, on peut classer les principaux modèles oscillatoires[147] en quatre catégories, en se basant sur les phénomènes suivants :

(i) Un changement local de pH provoqué par les réactions d'électrodes et couplé aux phénomènes de diffusion peut déplacer le potentiel de passivation dans la zone de transition active/passive;

(ii) Une séquence de précipitation-oxydation-dissolution d'un sel ou d'une couche passive peut conduire à la transition active/passive;

(iii) La rupture mécanique ou l'altération des propriétés diélectriques du film d'oxyde peut alterner avec le mécanisme de croissance et conduire à des oscillations;

(iv) Des transformations de phase dans la couche diélectrique telles qu'une recristallisation ou une accumulation d'anions agressifs peut engendrer des transitions du type isolant/conducteur.

Quant aux oscillations électrochimiques observées en électrodissolution du cuivre, elles sont nombreuses et variées. On citera, par exemple, celles obtenues en courant dans les électrolytes à base de Cl^- [148-152] où l'on invoque une transition cyclique entre l'oxyde Cu_2O et le sel $CuCl$. En effet, une précipitation de sel $CuCl$ poreux permet d'augmenter localement la densité de courant dans les pores. Il en résulte une augmentation locale du pH par migration des ions H^+ vers la solution, favorisant ainsi la précipitation de l'oxyde Cu_2O jusqu'à la disparition totale de $CuCl$ et ainsi de suite. Un autre exemple intéressant est rapporté par Cooper *et Coll.*[147]. Les auteurs observent des oscillations en mode galvanostatique dans l'électrolyte $NaClO_3$, et remarquent que la fréquence d'oscillations augmente de 3 mHz à 1000 Hz en fonction de la densité de courant imposé (de 0,3 à 150 $A.cm^{-2}$), du flux de convection de l'électrolyte et de la température. Les microanalyses X en surface montrent que l'oxyde Cu_2O est présent dans toutes les étapes du cycle oscillatoire. Les auteurs présentent un modèle fondé sur une compétition entre la croissance du film par conduction ionique en champ électrique fort (*cf.* paragraphe III-1-5-c) et sa rupture par claquage diélectrique. Autrement dit, durant la phase de croissance du film, le potentiel d'électrode croît progressivement et au-delà d'une valeur critique, la rupture du film par claquage suppose l'apparition de chemins conducteurs électroniques de faible résistivité, d'où une baisse du potentiel et donc de la vitesse de croissance du film. Un tel mécanisme est, en effet, susceptible d'apparaître essentiellement pour les fortes densités de courant.

Par ailleurs, pour les faibles densités de courant, la plupart des oscillations observées[149, 151] dans les systèmes à base de cuivre mettent en jeu des transitions entre films d'oxyde et sels ou hydroxydes du cation métallique. Enfin, il faut mentionner que les oscillations dans les systèmes alliages métalliques/solutions aqueuses sont peu étudiées. Les récents travaux[153] portant sur les alliages *Cu-Al* et *Cu-Ag-Al* dans une solution de *NaOH* mettent l'accent sur le rôle de la dissolution sélective vis-à-vis des processus de passivation et de dissolution (incorporation du métal le moins oxydable dans le film d'oxyde et contrôle de l'alcalinité de l'interface électrode/solution).

Dans ce chapitre, on commencera par l'étude hors contrainte mécanique des phénomènes oscillatoires en mode galvanostatique du laiton en milieu $NaNO_2$. On déterminera le diagramme de phase ***Intensité-pH***. On évaluera alors l'effet de la contrainte sur le point de fonctionnement initialement choisi dans ce diagramme. Rappelons que le but est ici encore, comme au chapitre III, de mettre en évidence le rôle des cinétiques d'oxydation (dissolution, passivation, anodisation) vis-à-vis de la fragilisation, dans des conditions électrochimiques conduisant à l'établissement d'un régime oscillatoire à l'interface électrode de laiton/ $NaNO_2$.

V-2 Caractérisation électrochimique des oscillations en potentiel du système laiton/$NaNO_2$

L'obtention d'oscillations électrochimiques en potentiel à courant imposé doit être aisée dans ce système, si l'on se réfère à la courbe potentiodynamique ci-dessous. En effet, l'analyse de stabilité linéaire d'un système électrochimique (voir annexe V-B) montre qu'il est plus facile d'obtenir des oscillations en mode galvanostatique qu'en mode potentiostatique. Il suffit pour cela d'avoir une impédance négative[1] à l'interface électrode/solution pour mettre en place des oscillations en potentiel.

[1] Rappelons qu'une impédance négative se traduit sur la courbe $I=f(V)$ par une pente négative.

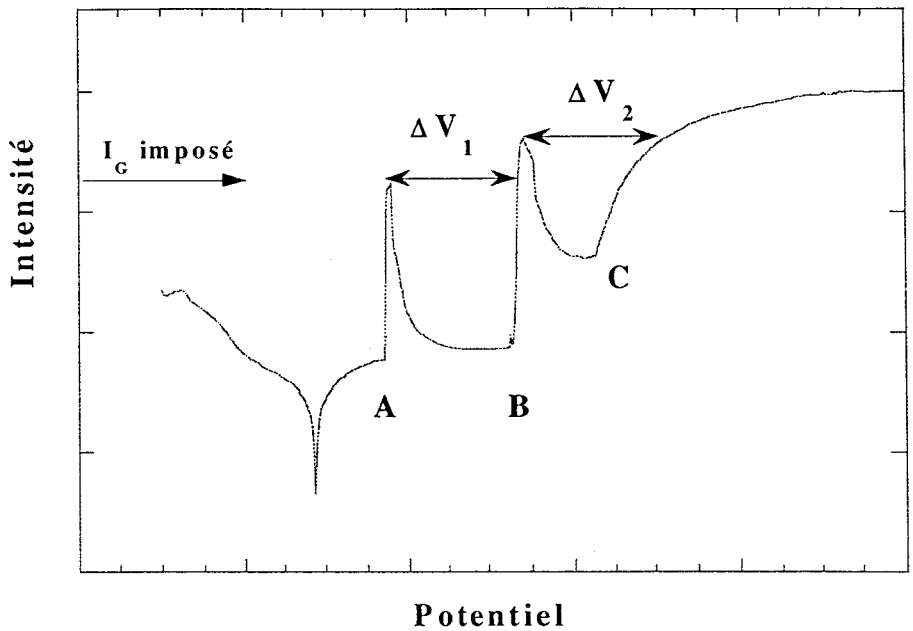


Figure V-1 : Courbe intensité de courant-potentiel obtenue, à très faible vitesse de balayage (v=10 μVs^{-1}), sur le laiton dans 1 mol/L *$NaNO_2$ à* pH 8,8. On remarquera que l'imposition d'un courant I_G peut conduire à un régime oscillatoire dans les domaines ΔV_1 et ΔV_2 en raison des trois positions stables possibles A, B et C.

Autrement dit, l'apparition d'oscillations en potentiel est conditionnée par l'existence d'un domaine d'intensité où le système peut atteindre au moins deux états stationnaires (voir figure V-1).

A priori, les principaux "facteurs" contrôlant le régime oscillatoire sont :

i) l'intensité de courant galvanostatique appliquée I_G ;

ii) le pH de la solution ;

iii) la concentration de la solution qui contrôle les mécanismes d'oxydation (voir chapitre III-1).

Pour établir le diagramme de phase, on choisit de faire varier l'intensité entre 1 µA et 1500 µA et le pH entre 5 et 12, la concentration étant maintenue constante[2], égale à 1 mol/L. Les échantillons de laiton utilisés sont préparés identiquement à ceux utilisés pour les expériences potentiostatiques du chapitre III-1 (*cf.* paragraphe III-1-3 pour le mode de préparation).

V-2-1 Etude des oscillations en potentiel hors contrainte mécanique

Pour toute valeur de pH ≤ 5, aucun oxyde n'est stable quelle que soit l'intensité imposée. On observe une dissolution du laiton sans passivation, et aucune fluctuation de potentiel (figure V-2).

[2] Ce choix est motivé par le fait que la contrainte mécanique est susceptible de faire varier l'intensité de courant en modifiant le régime de dissolution et la stabilité 'mécanique' des couches superficielles. De plus, la concentration 1 mol/L est celle qui conduit à un mécanisme d'oxydation suivant la loi de Mott.

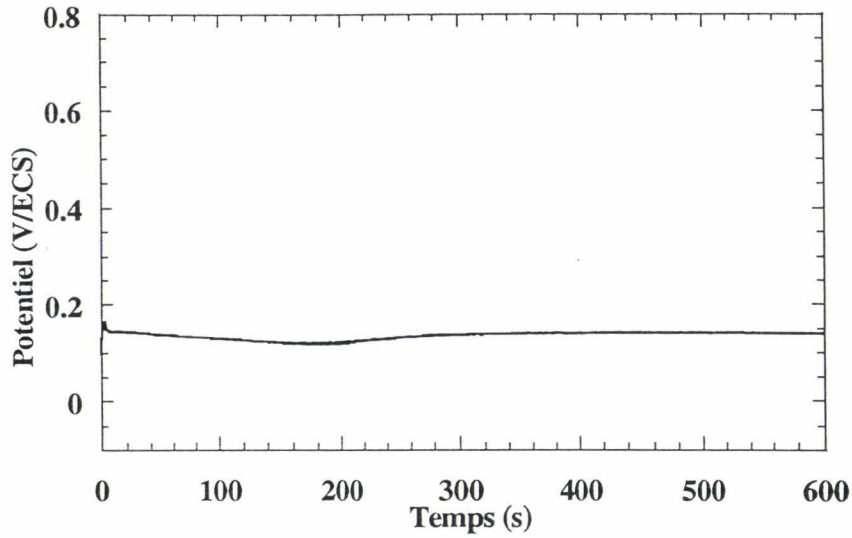


Figure V-2 : Transitoires de potentiel obtenus sur un échantillon de laiton dans 1 mol/L de $NaNO_2$ à pH 5 et à un courant imposé I_G=625 µA (ou encore 3,18 mA.cm^{-2} sachant que la surface exposée est égale à 0,196 cm^2).

Pour toute valeur de pH ≥12, le zinc et le cuivre ne sont pas dissous en solution, mais restent en surface de l'échantillon respectivement sous forme $Zn(OH)_2$ (dépôt blanc) et $Cu(OH)_2$ (dépôt vert). Dans ce cas, le potentiel d'électrode varie de façon complexe, ainsi que le montre la figure V-3.

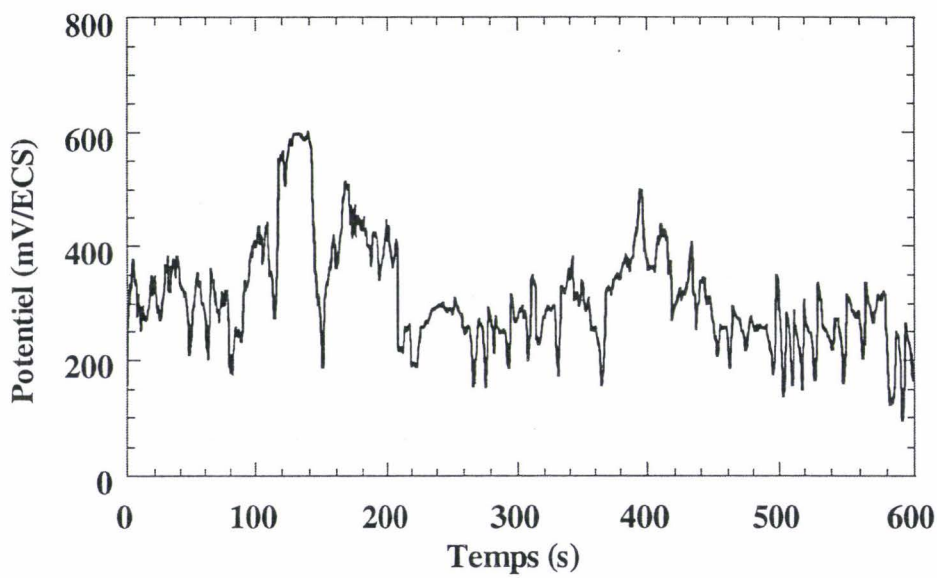


Figure V-3 : Transitoires de potentiel obtenus sur un échantillon de laiton dans 1 mol/L de $NaNO_2$ à pH 12 et à un courant imposé I_G=625µA.

Lorsque le pH est compris entre 5 et 12, et après un ***temps d'incubation*** qui varie en fonction de l'intensité imposée, le potentiel d'électrode commence à osciller. La fréquence, l'amplitude et la morphologie des oscillations dépendent de la valeur du courant imposé. Tout

se passe comme si le potentiel était piégé dans les puits[3] (V_A-V_B) ou (V_B-V_C) observés en mode potentiodynamique à très faible vitesse de balayage en potentiel, alors que les expériences commentées au cours de ce chapitre sont réalisées à courant imposé.

Les différents modes d'oscillations observés sont résumés sur le diagramme de phase ci-dessous.

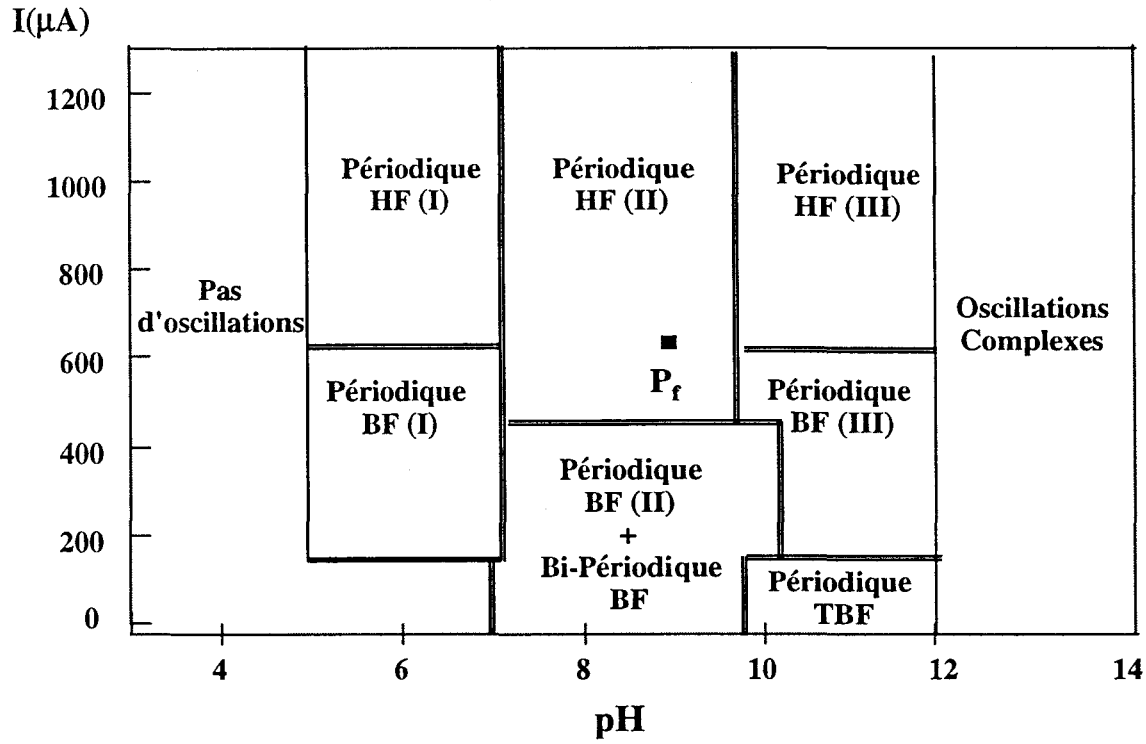


Figure V-4 : Diagramme de phase représentant les modes d'oscillations (BF : *Basse Fréquence*, HF : *Haute Fréquence* et TBF : *Très Basse Fréquence*) en fonction du pH et de l'intensité de courant imposée du laiton dans 1 mol/L de $NaNO_2$. Ces régimes stationnaires s'installent après une période transitoire qui dépend des conditions expérimentales (pH et Intensité). Les traits doubles indiquent des frontières flottantes. P_f étant le point de fonctionnement choisi pour les essais sous contrainte.

Les oscillations ***périodiques de basses fréquences*** sont observées pour des valeurs d'intensité inférieures à 600 µA. L'échantillon devient alors brun noir, une couche d'oxyde Cu_2O se forme en surface à cette gamme de potentiel si l'on se réfère aux résultats du chapitre III-1 obtenus en mode potentiostatique. L'amplitude de ces oscillations est comprise entre 20 et 60 mV/ECS (voir figure V-5) et dépend fortement du pH de la solution (***Périodique BF I, II et III***).

[3] Ce résultat n'était a priori pas prévisible eu égard aux différences de mode opératoire ($\frac{dI}{dt}=0$, en galvanostatique et $\frac{dV}{dt}=Cte$ en potentiodynamique) suggérant une exploration de l'espace des phases complètement différente.

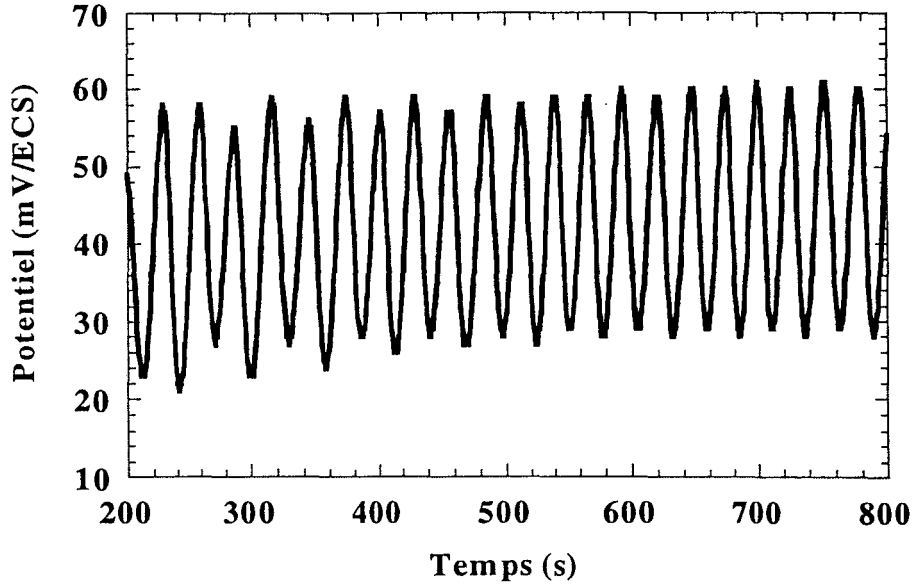


Figure V-5 : Oscillations galvanostatiques, de fréquence moyenne 35 mHz, obtenues sur un échantillon de laiton dans 1 mol/L de *$NaNO_2$* à pH 8,8 et à un courant imposé I_G=25 µA.

Cependant, on constate deux exceptions pour des valeurs de pH comprises entre 7 et 12 où l'on voit apparaître un régime ***bi-périodique BF*** (figure V-6.a) pour un pH compris entre 7<pH<10 et un régime ***périodique de très basses fréquences (TBF)*** (figure V-7.a) pour un pH entre 10<pH<12.

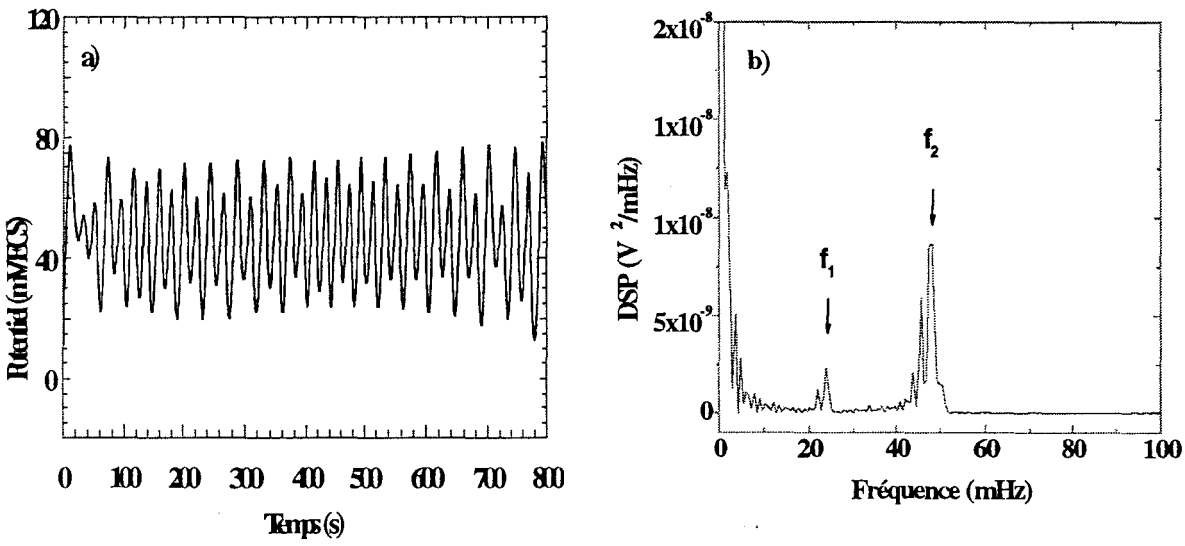


Figure V-6 : (a) Courbe galvanostatique obtenue pour un échantillon de laiton dans 1 mol/L de *$NaNO_2$* à pH 8 et à un courant imposé I_G=300 µA; (b) Densité spectrale de puissance[4] des oscillations correspondantes.

[4] C'est tout simplement la transformée de Fourrier du signal indiquant la puissance des fréquences dominant le signal.

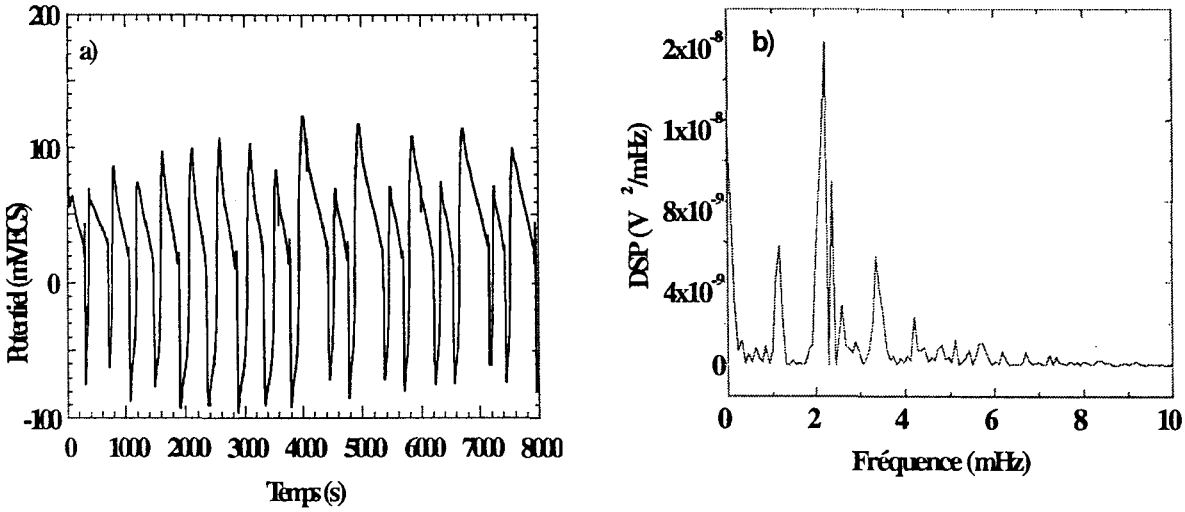


Figure V-7 : a) Courbe galvanostatique obtenue pour un échantillon de laiton dans 1 mol/L de *$NaNO_2$* à pH 10 et à un courant imposé I_G=125 µA ; b) Densité spectrale de puissance des oscillations correspondantes.

En résumé, le potentiel oscille périodiquement à basses fréquences dans le puits (V_A-V_B) avec une fréquence d'oscillations qui croît lorsque l'intensité augmente (figure V-8).

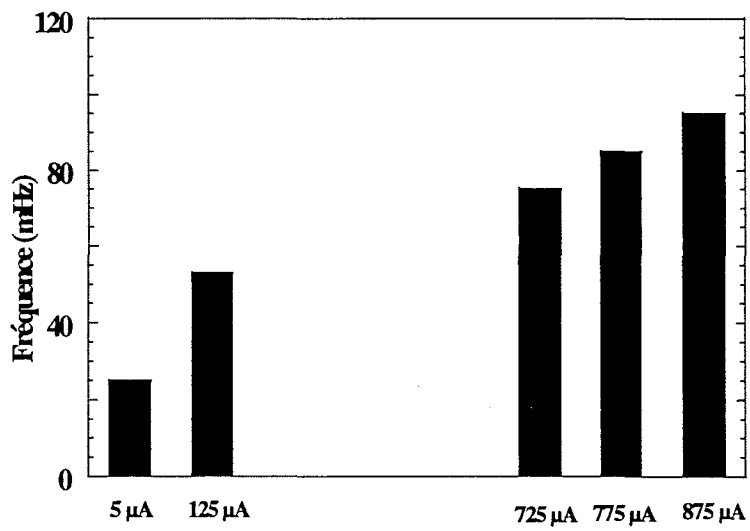


Figure V-8 : Fréquence des oscillations (BF) pour plusieurs intensités de courant imposées. Elles sont obtenues sur le laiton dans 1 mol/L *$NaNO_2$* à pH 8,8.

En revanche, pour des valeurs d'intensités supérieures à 600µA, le potentiel de l'électrode, après une étape transitoire où l'on peut observer des oscillations ***BH***, peut dépasser le pic **B** de la figure V-1 et après un temps d'incubation d'environ 600 s à V=+300 mV/ECS, il y a apparition d'oscillations ***périodiques de hautes fréquences*** (voir figure V-9.a et figure V-9.b) dans le puits (V_B-V_C). Leur amplitude est comprise entre 200 et 600 mV/ECS et présente une dissymétrie assez prononcée. La surface de l'électrode devient légèrement verte (un dépôt d'hydroxyde *$Cu(OH)_2$* se forme en surface).

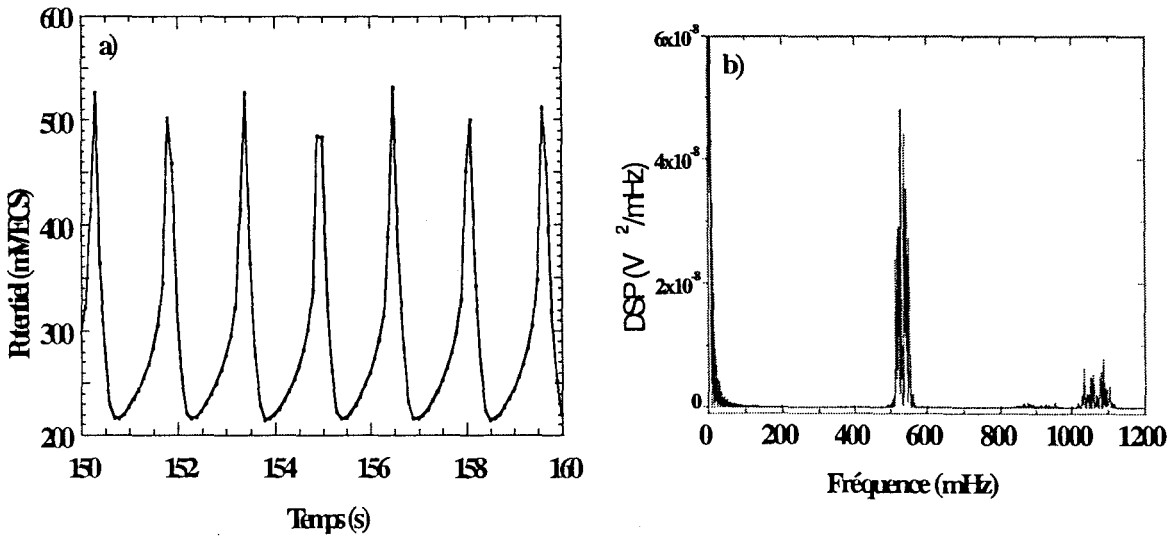


Figure V-9 : a) Oscillations (HF) obtenues après 2 heures de polarisation dans 1 mol/L de $NaNO_2$ à I_G=625 µA et à pH 8,8; b) Densité spectrale de puissance des oscillations correspondantes

Enfin, on constate que dans chaque système oscillatoire (*HF*), il y a augmentation de la fréquence en fonction du temps d'exposition en solution. Les figures V-10 et V-11 montrent respectivement ces variations de fréquence pour différentes valeurs de pH et d'intensités.

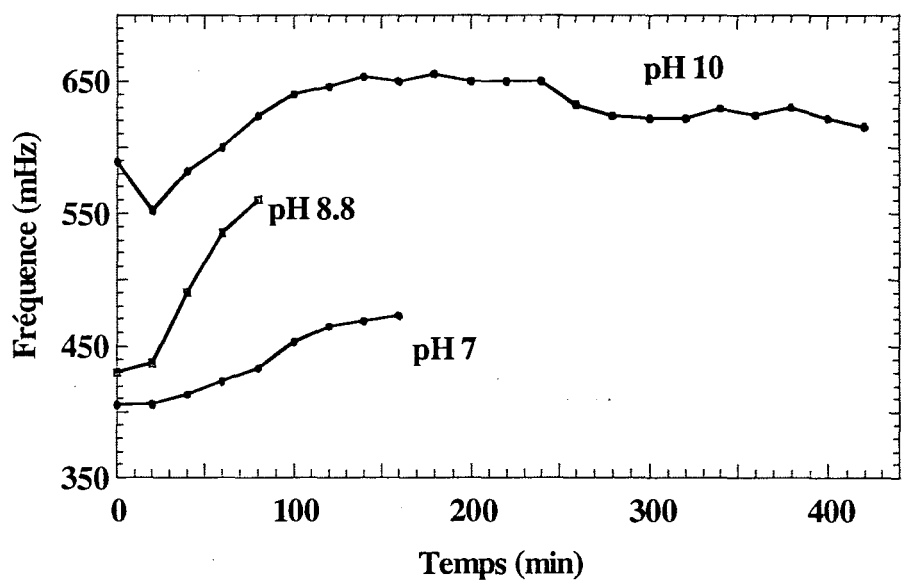


Figure V-10 : Augmentation de la fréquence des oscillations (HF) pour différents pH, I_G=1,25 mA.

Le pH indiqué sur la figure V-10 est un pH volumique. Il ne tient pas compte des variations locales au voisinage de l'interface, d'autant plus importantes que l'on s'éloigne du point de charge nulle[5]. Or des dérives de pH avec le temps sont possibles ayant déjà été observées dans ce système (*cf.* paragraphe III-1-3). Seules des mesures d'ionométrie locale permettraient de

[5] PCN de $Cu(OH)_2$=9 en unité de pH[154].

quantifier ces variations. Néanmoins, on soupçonne que l'augmentation de la fréquence en fonction du temps soit liée à la diffusion progressive à l'interface des ions H^+, en provenance de la solution, modifiant par conséquent les cinétiques du régime oscillatoire.

Quant à leur augmentation en fonction de l'intensité, elle est vraisemblablement due à l'accélération des cinétiques induites par une forte intensité.

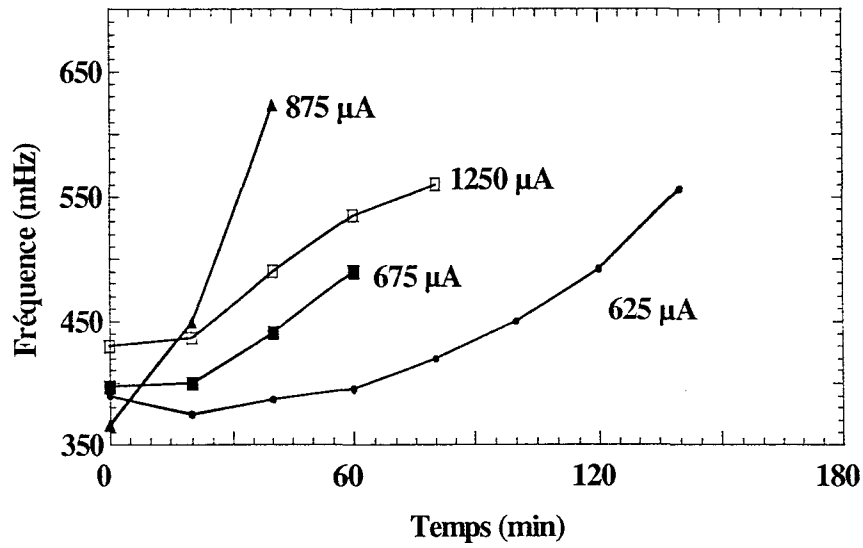


Figure V-11 : Augmentation de la fréquence des oscillations (HF) pour différentes intensités imposées et à pH 8,8.

On note, également, qu'après une période plus ou moins longue de ce régime oscillant, un autre régime d'oscillation est observé (figure V-12). Ces oscillations apparaissent par bouffées à intervalle régulier de fréquence comprise entre 10 et 20 mHz.

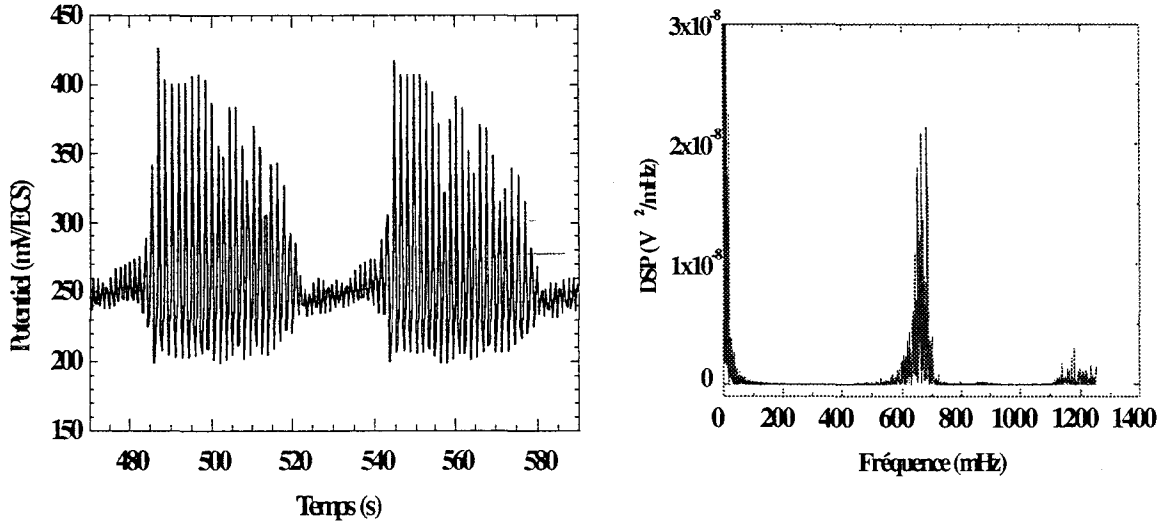


Figure V-12 : Exemple de bouffées d'oscillations obtenues sur le laiton dans 1 mol/L de $NaNO_2$ à pH 8,8 et à I_G=875 µA. Les bouffées apparaissent après une heure et demie d'oscillations (HF). La densité spectrale de puissance montre que les fréquences d'oscillations sont légèrement plus grandes qu'en mode HF simple dues probablement à l'enveloppe des bouffées de faible fréquence (~25 mHz).

échantillons hors contrainte). La concentration de l'électrolyte $NaNO_2$ est toujours fixe égale à 1 mol/L. La vitesse de déformation mécanique est $\dot{\varepsilon} = 10^{-6} s^{-1}$.

La figure V-14 résume les différents stades d'apparition des oscillations en potentiel au cours de l'essai de traction.

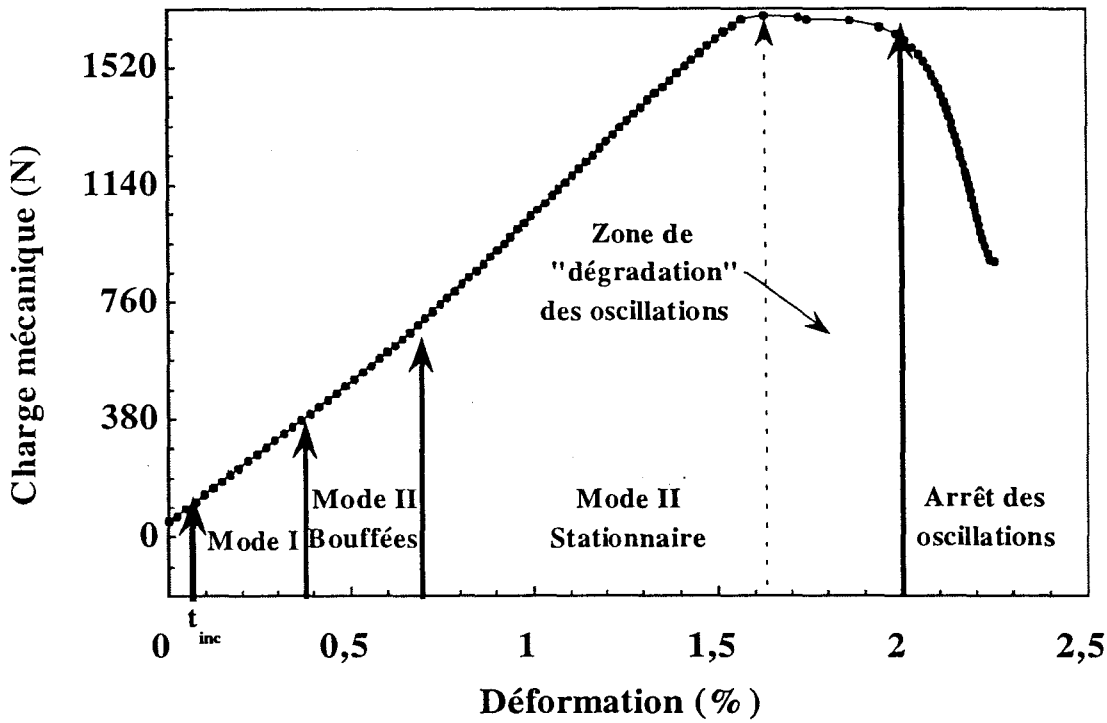


Figure V-14 : Courbe de traction lente obtenue à $\dot{\varepsilon} = 10^{-6} s^{-1}$ sur une éprouvette écrouie de laiton anodisée en mode galvanostatique à I_G= 1 mA dans 1 mol/L $NaNO_2$ à pH 8,8. Les 5 zones délimitées sur la courbe représentent les différents modes d'oscillations en potentiel observées au cours de l'essai. Notons l'apparition d'un domaine plastique jamais observé en mode potentiostatique.

Les oscillations observées en présence d'une contrainte se distinguent par deux modes différents. Après un temps d'incubation t_{inc} ~ 550 secondes, on observe un premier mode d'oscillations, noté **I**, caractérisé par une amplitude d'oscillations importante englobant les deux puits ΔV_1 et ΔV_2. Il apparaît essentiellement au début de l'anodisation.

La figure V-15 montre un exemple d'oscillations observées en mode **I** durant la première demi-heure de l'essai. *Ce type d'oscillations n'a jamais été observé hors contrainte mécanique* quelles que soient les conditions expérimentales. La densité spectrale de fréquence correspondante (figure V-16) montre un élargissement du spectre de fréquences.

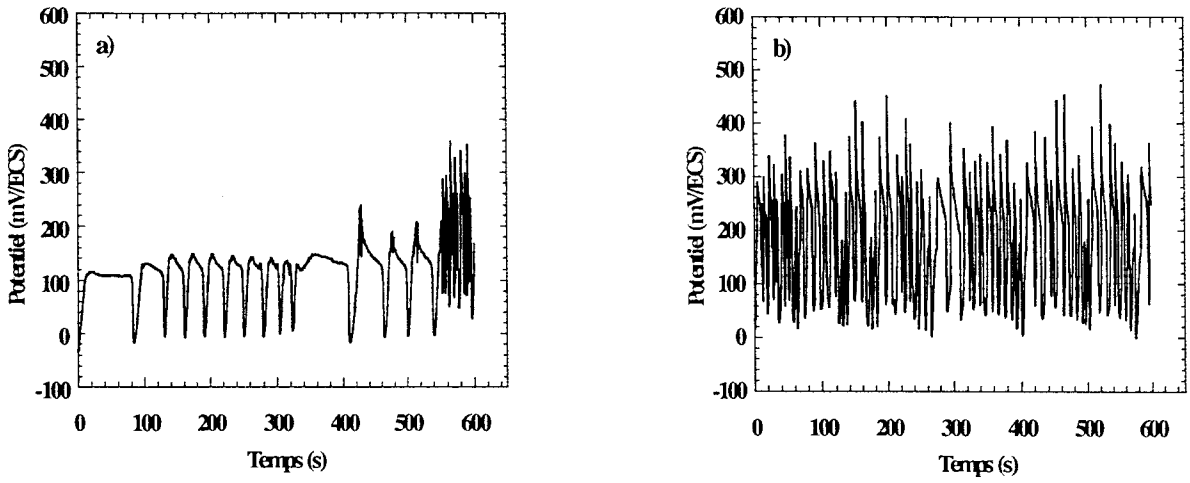


Figure V-15 : Mode (I) d'oscillations de potentiel observées sur des fenêtres successives de 600 secondes et obtenues au début du chargement mécanique dans 1 mol/L $NaNO_2$ à pH 8,8 et à I_G=1 mA. On remarquera l'amplitude importante des oscillations (ΔV~ 500 mV) et leurs irrégularités au fur et à mesure que la déformation progresse.

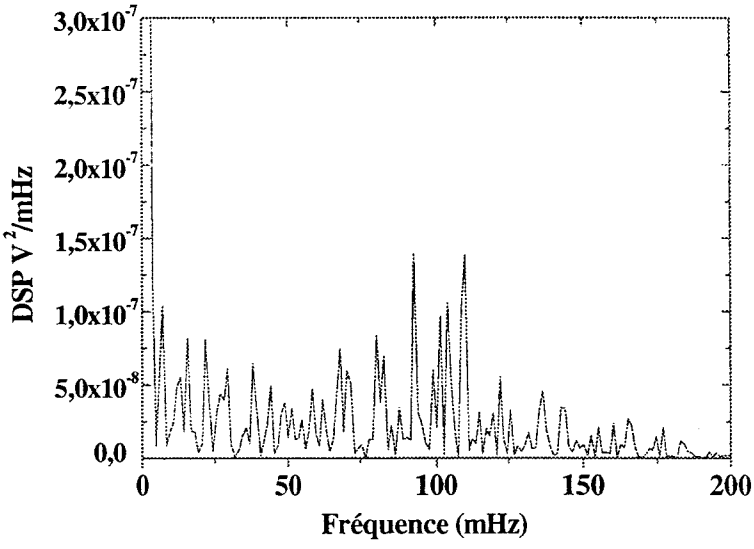


Figure V-16 : Densité spectrale de puissance des oscillations en mode I. Notons la dispersion importante des fréquences.

On attribue l'apparition de ce mode d'oscillations à la présence de la contrainte mécanique qui abaisse les barrières des puits de potentiel ΔV_1 et ΔV_2. Notons que l'on se réfère à la courbe potentiodynamique à faible vitesse de balayage hors contrainte, puisqu'une courbe équivalente sous contrainte est impossible à obtenir en raison de la fragilisation du laiton.

Le mode **II** suivant apparaît juste après l'arrêt du mode **I** et voit les oscillations, d'amplitudes plus faibles, se cantonner dans le deuxième puits (V_B-V_C) (figure V-17) à l'instar de celles observées hors contrainte : c'est-à-dire des oscillations ***périodiques HF***.

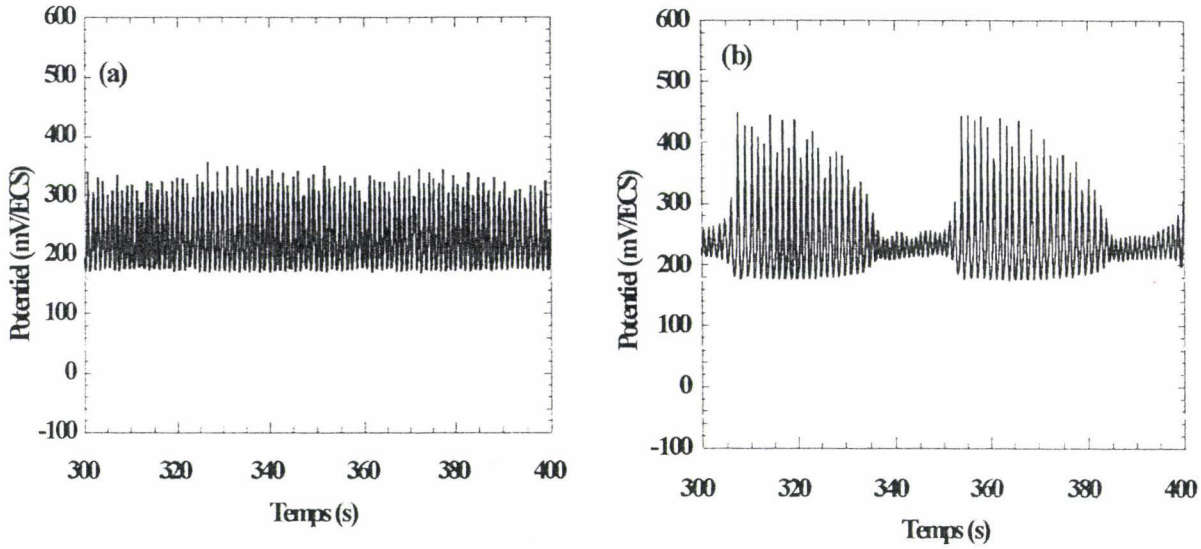


Figure V-17 : Oscillations de potentiel en mode II observées sur une éprouvette écrouie de laiton en traction lente à $\dot{\varepsilon} = 10^{-6} s^{-1}$ et anodisée à I_G= 1 mA dans 1 mol/L de $NaNO_2$ à pH 8,8 :
(a) mode II stationnaire observé à la 120^{ieme} minute;
(b) mode II "intermittent" observé à la 70^{ieme} minute.

La caractéristique majeure de ces oscillations en mode **II,** comparées à celles obtenues hors contrainte, est que ***leur fréquence est nettement plus importante*** (voir figure V-18) et cela quelles que soient les conditions de pH et d'intensité. On note également une légère augmentation la fréquence au cours de l'essai (la fréquence passe de 940 à1100 mHz).

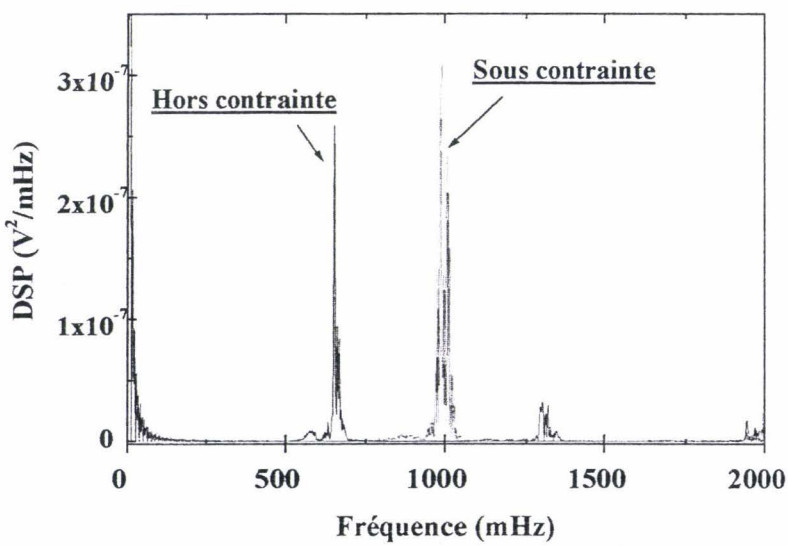


Figure V-18 : densité spectrale de puissance *comparée*[7] du mode II stationnaire hors et sous contrainte ($\dot{\varepsilon} = 10^{-6} s^{-1}$). On remarquera l'augmentation importante de la fréquence d'oscillations, due à la présence de la contrainte, jamais observée hors contrainte quelles que soient les conditions expérimentales.

[7]Les transitoires de potentiel comparés, ici, sont choisis au début de l'établissement du mode stationnaire.

Enfin, à l'approche de la transition élastique-plastique, les oscillations en mode II stationnaire voient leurs amplitudes diminuer avec un élargissement de leur spectre de fréquence. Cette dégradation progressive (voir figure V-19) se poursuit jusqu'à l'arrêt total des oscillations et à la stabilisation du potentiel à une valeur *V*~ +200 mV/ECS. Cet arrêt coïncide avec l'étape ultime de propagation de fissures et avec la chute brutale de la charge mécanique.

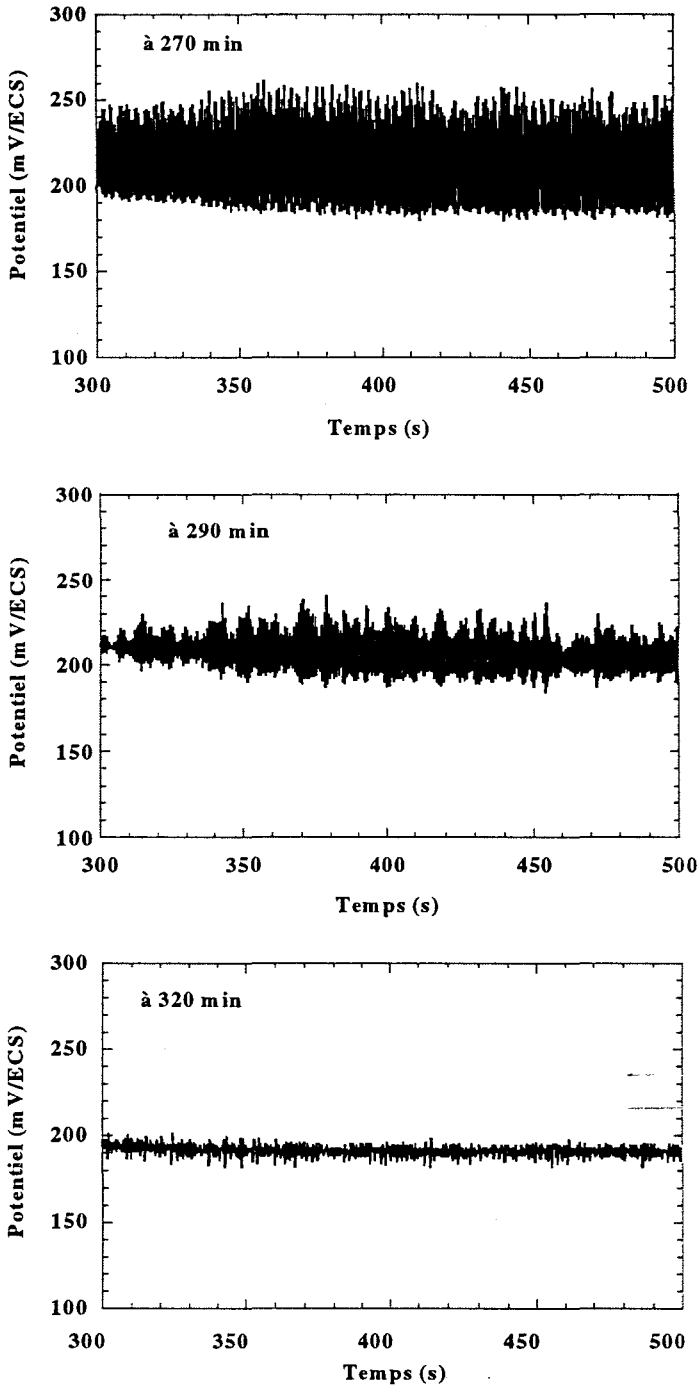
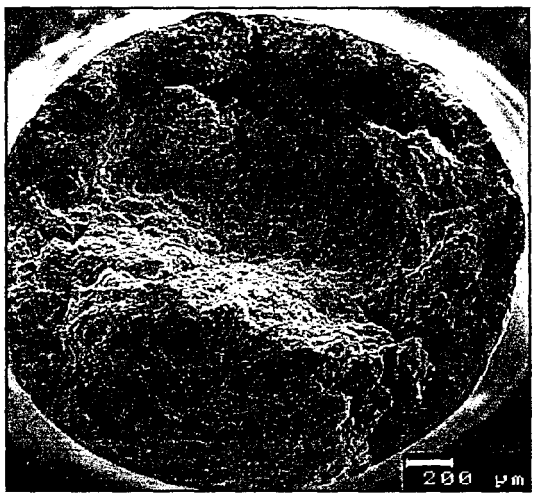
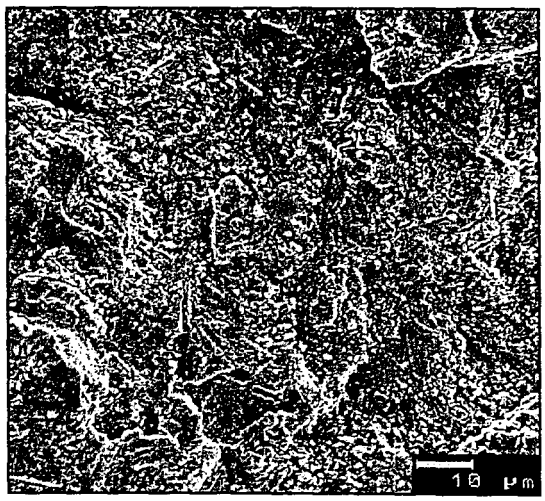


Figure V-19 : Transitoires de potentiel observés au-delà de la limite élastique dans 1 mol/L *$NaNO_2$* à pH 8,8 et un courant imposé I_G=1 mA. Ces 3 figures montrent la dégradation progressive des oscillations en mode II jusqu'à l'arrêt total à la 320^{ieme} minute c'est à dire lors de l'étape ultime de propagation des fissures.

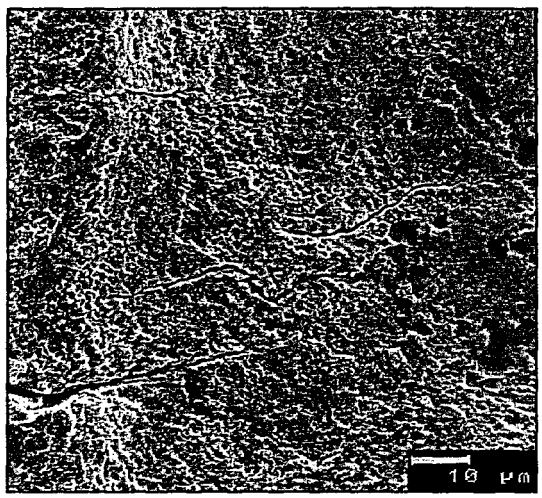
Par ailleurs, la rupture des éprouvettes est fragile de type TG comme le montrent les **micrographies V-1, V-2 et V-3).**



Micrographie V-1 : Faciès de rupture TG de l'éprouvette écrouie, après l'essai de traction lente, anodisée à I_G=1 mA dans 1 mol/L de *$NaNO_2$* à pH 8,8.



Micrographie V-2 : Faciès de rupture TG observé sur la même éprouvette à plus fort grossissement.



Micrographie V-3 : Face latérale de la même éprouvette. On Note l'apparition de microfissures de type TG sur une surface corrodée.

En résumé, On constate que les oscillations en potentiel à courant imposé dans le système laiton/$NANO_2$ en présence d'une contrainte se distinguent par :

i) *la "facilité" d'obtention d'**oscillations électrochimiques bi-stables**;*

ii) *une **augmentation** importante **de la fréquence d'oscillations** du régime périodique HF, autrement dit, le point de fonctionnement* P_F *se déplace parallèlement à l'axe des intensités dans le sens de l'augmentation de la fréquence;*

iii) *une **apparition d'un domaine de plasticité mécanique** non observé en régime potentiostatique.*

V-3 Interprétations des oscillations observées

En mode de régulation galvanostatique, le maintien ***d'un courant de consigne*** I_G à l'interface de l'électrode consiste à minimiser la différence $\Delta I = I_G - I_{reac}$, avec I_{reac} le courant global des réactions anodiques I_A^+ et cathodiques I_C^- :

$$I_{reac} = I_A^+ + I_C^-$$

Lorsque $\Delta I>0$, le potentiel V à l'interface augmente pour contrebalancer la diminution du courant global I_{reac}.

Une diminution de I_{reac} est compatible avec deux situations possibles :

i) une diminution du courant anodique I_A^+ :

a) par épaississement des films d'oxyde à composition constante, pouvant diminuer ainsi le flux cationique.

b) par précipitation d'un sel (CuL, L=NO_2^-) ou de l'hydroxyde $Cu(OH)_2$ en surface bloquant les sites de dissolution;

ii) une augmentation du courant cathodique I_C^-, autrement dit, apparition de réactions de réduction d'oxyde ou de tout autre composé chimique à l'interface ou sur la contre électrode. Notons que la réduction des oxydes n'est possible que lorsque le potentiel thermodynamique de réduction est atteint. Ce dernier, dépendant essentiellement du pH, peut bien déplacer cet équilibre (voir le diagramme de Pourbaix paragraphe III-1-3).

A contrario, pour $\Delta I<0$, le potentiel V diminue puisque le courant global I_{reac} dépasse la valeur de consigne, cette situation est rencontrée dans les cas suivants :

i) oxydation par exemple du cuivre métallique ou de l'oxyde Cu_2O en CuO produisant un courant anodique;

ii) dissolution d'un film (oxyde, sel ou hydroxyde) libérant les sites de dissolution.

V-3-1 Oscillations dans le puits (V_A-V_B)

Compte tenu des processus électrochimiques attribués aux pics **A** et **B** et de la symétrie des oscillations observées, qui suppose des cinétiques réactionnelles "équivalentes" lors d'un cycle oscillatoire, on attribue l'origine des oscillations dans ce puits à une compétition entre l'oxydation de ***Cu_2O prédominant en surface*** en CuO et sa réduction lorsque les conditions de potentiel et de pH sont favorables.

Un scénario possible expliquant ces oscillations est le suivant :

1-Au début de l'anodisation, dans la période d'incubation, il y a oxydation du zinc en Zn^{++} et du cuivre[8] en Cu_2O, le courant anodique chute d'où l'augmentation du potentiel à l'interface pour maintenir un courant de consigne constant. Les réactions principales sont :

$$Zn \rightarrow Zn^{++} + 2e^- \qquad (1)$$

$$2Cu + H_2O \rightarrow Cu_2O + 2H^+ + 2e^- \qquad (2)$$

2-Lorsque le potentiel V atteint l'équilibre Cu_2O/CuO une deuxième oxydation s'opère suivant les réactions :

à partir de l'oxyde[9] Cu_2O :

$$Cu_2O + H_2O \rightarrow 2CuO + 2H^+ + 2e^- \qquad (3)$$

ou à partir du cuivre[10] métallique :

$$Cu + H_2O \rightarrow CuO + 2H^+ + 2e^- \qquad (4)$$

Une réaction de complexation[11] des cations Cu^{++} en équilibre avec l'oxyde CuO peut accompagner cette oxydation :

$$Cu^{++} + NO_2^- \leftrightarrow [Cu(NO_2)]^+ \qquad (5)$$

L'oxydation conduit à une nouvelle augmentation du courant et donc à une chute de potentiel. La double oxydation explique sans doute les oscillations bi-périodiques.

3- Lorsque la chute de potentiel atteint des valeurs où l'oxyde CuO devient thermodynamiquement instable, il y a réduction de ce dernier en Cu_2O suivant la réaction :

$$2CuO + 2H^+ + 2e^- \rightarrow Cu_2O + H_2O \qquad (6)$$

qui se traduit par une chute du courant et donc une augmentation du potentiel.

---

[8] V_0= +228 - 60pH = -300 mV/ECS à pH 8,8. Les valeurs de potentiel indiquées ici, peuvent paraître en dehors de la gamme V_A-V_B, néanmoins, elles peuvent être déplacés anodiquement par acidification locale.
[9] V_0= +426 - 60pH = -100 mV/ECS à pH 8,8.
[10] V_0= +327 - 60pH = -200 mV/ECS à pH 8,8.
[11] *cf.* paragraphe III-1-2 pour la constante d'équilibre cette réaction.

4- Enfin, lorsque le potentiel atteint encore une fois l'équilibre CuO/Cu_2O la réduction s'arrête et l'oxydation de nouveau reprend et ainsi de suite, le cycle se répète.

Dans ce mécanisme, on exclut la réaction d'oxydoréduction NO_2^-/NO_3^- en raison d'une part, de son potentiel d'équilibre très bas[12] et d'autre part, de la faible constante de temps (~500 s) caractéristiques des fluctuations provoquées par le dégagement de NO (cf. paragraphe III-1-4-a).

Notons que dans ce modèle, les réactions électrochimiques proposées se déroulent essentiellement sur la surface de l'échantillon et donc faisant intervenir des mécanismes réactionnels en phase solide, ayant nécessairement de grandes constantes de temps, ce qui explique probablement les faibles fréquences observées (BF) dans ces oscillations.

V-3-2 Oscillations dans le puits (V_B-V_C)

Ces oscillations apparaissent après le passage du potentiel dans le deuxième puits (V_B-V_C), l'oxyde CuO est alors ***prédominant en surface***, vu le niveau élevé du courant de base dans ce puits (~ 100 plus élevé que celui mesuré dans le puits (V_A-V_B) voir courbe potentiodynamique à v=10 μVs^{-1} paragraphe III-1-3). Le flux de cations Cu^{++} à travers le film, en régime stationnaire, est alors plus élevé. Cette situation conduit à une précipitation de l'hydroxyde $Cu(OH)_2$ (film vert observé en surface) lorsque sa limite de solubilité est atteinte[13].

L'origine des oscillations est due alors à une compétition entre la dissolution de l'oxyde CuO et la précipitation de l'hydroxyde $Cu(OH)_2$ en surface. La figure V-20 résume le mécanisme oscillatoire proposé.

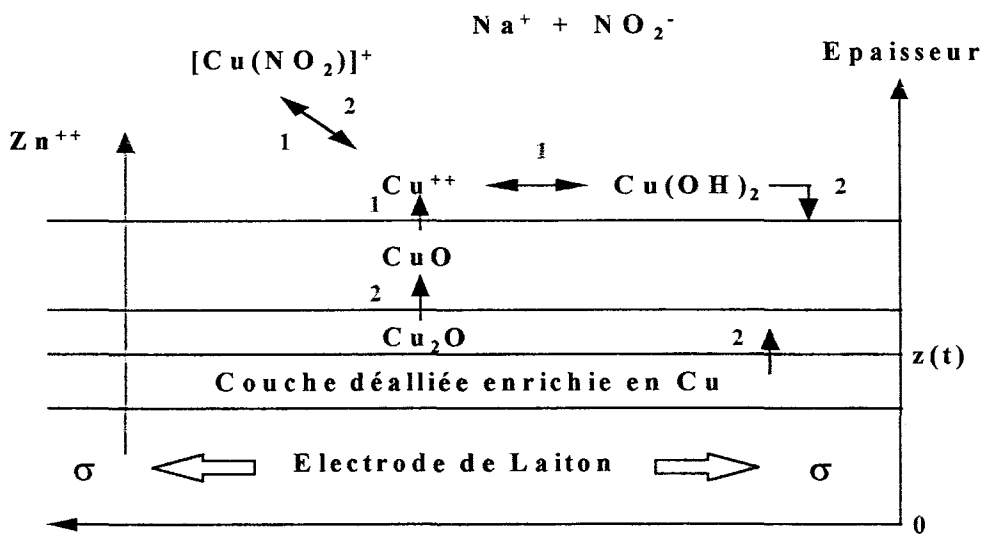


Figure V-20 : Représentation schématique du modèle expliquant les oscillations observées dans le deuxième puits ΔV_2 : 1) dissolution de l'oxyde CuO → précipitation de $Cu(OH)_2$+ oxydation interne → 2) dissolution de $Cu(OH)_2$ par acidification etc. La perméabilité des films d'oxyde aux cations Zn^{++} dépend à chaque instant de l'état du cycle oscillatoire. L'effet de la contrainte mécanique est à rechercher sans doute dans la modification des cinétiques d'oxydation des couches internes situées à une épaisseur z(t).

[12] V_0= -1082 + 60pH mV/ECS= -548 mV/ECS à pH 8,8.
[13] S_L= $10^{-8,3}$Mol/L à pH 8,8.

Le scénario possible de ces oscillations est le suivant :

1- Lorsque l'état stationnaire du potentiel est atteint à +300 mV/ECS, la concentration locale des cations Cu^{++} augmente. Une fois la limite de solubilité de l'hydroxyde $Cu(OH)_2$ atteinte, il précipite en surface, ce qui conduit à une diminution du courant anodique d'où l'augmentation du potentiel.

Le mécanisme de précipitation suit les étapes suivantes :

a) ***Etape d'hydrolyse***[14] des cations Cu^{++} suivant la réaction :

$$Cu^{++} + 2H_2O \rightarrow Cu(OH)_2 + 2H^+ \qquad (7)$$

b) ***Etape de précipitation*** : lorsque la concentration au voisinage de la surface de $Cu(OH)_2$ atteint la limite de solubilité, il y a précipitation de la phase solide de l'hydroxyde.

2- Au cours de l'augmentation du potentiel, l'oxydation dans les couches internes du cuivre en Cu_2O et de ce dernier[15] en CuO a lieu suivant les réactions :

$$2Cu + H_2O \rightarrow Cu_2O + 2H^+ + 2e^- \qquad (8)$$

$$Cu_2O + H_2O \rightarrow 2CuO + 2H^+ + 2e^- \qquad (9)$$

Cette oxydation est inévitable à cause du niveau élevé de potentiel. De plus, elle explique sans doute la dissymétrie des oscillations observées (***branche en montée lente du potentiel***). C'est à ce niveau qu'on soupçonne que la contrainte mécanique joue un rôle important dans la modification des cinétiques d'oxydation. En effet, comme on l'a montré au chapitre III-3 dans l'étude des cinétiques de croissance du film d'oxyde en présence d'une contrainte, la contrainte mécanique, moyennant une modification locale de la composition chimique par mouvement de dislocations, est susceptible d'affecter la constante de vitesse des réactions d'oxydation. Une réduction dans le temps de cette branche en montée du potentiel expliquerait parfaitement l'augmentation de la fréquence observée.

3- Pendant ce temps là, la concentration des protons H^+ à l'interface augmente par diffusion en volume en provenance de l'électrolyte (favorisée par le bas niveau de conduction ionique). Ainsi, l'acidification locale de l'interface rend la dissolution de $Cu(OH)_2$ et CuO possible. Cette dissolution explique la chute rapide du potentiel (***branche en descente rapide du potentiel***).

Les réactions de dissolution sont :

$$Cu(OH)_2 + 2H^+ \rightarrow Cu^{++} + 2H_2O \qquad (10)$$

$$CuO + 2H^+ \rightarrow Cu^{++} + H_2O \qquad Log[Cu^{++}]=7.9-2pH \qquad (11)$$

[14] Parmi les espèces hydrolysées : $Cu(OH)^+$, $Cu(OH)_3^-$ et $Cu(OH)_4^{2-}$ seul $Cu(OH)_2$ prédomine en solution[155]
[15] V_o= +504 - 60pH = -44 mV/ECS à pH 8,8.

Là aussi, les cations Cu^{++} se complexent avec les anions nitrites suivant la réaction (5) ce qui contrebalance l'excès de cations généré par l'oxydation des couches internes.

4 Enfin, les cations Cu^{++} s'accumulent à l'interface et une nouvelle précipitation a lieu et ainsi de suite le cycle se répète.

Il est nécessaire de tenir compte aussi de la décomposition de l'eau puisque l'on atteint lors des oscillations en potentiel des amplitudes qui sont favorables à son oxydation[16]. La réaction correspondante est :

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^- \qquad (12)$$

On considère, dans ce modèle, que la dissolution sélective du zinc en Zn^{++} s'effectue en permanence à travers les films d'oxyde et dépend fortement de leur perméabilité (comme on l'a montré au paragraphe III-1-5-c). Les cations Zn^{++} sont susceptibles de se complexer aussi en présence d'anions nitrites mais la précipitation de l'hydroxyde $Zn(OH)_2$ est peu probable en raison de sa solubilité[17] limite très élevée par rapport à celle de $Cu(OH)_2$. De plus, comme on sait que la contrainte mécanique augmente le flux de cations Zn^{++} en solution (voir paragraphe III-3-4-2), il n'est pas exclu qu'une modification locale du pH à l'interface concoure à l'accélération de l'étape de dissolution de l'hydroxyde $Cu(OH)_2$ et conduise à une augmentation de la fréquence des oscillations observée.

Enfin, il faut dire qu'une modélisation mathématique du système de réactions électrochimiques, proposé dans ce dernier modèle, s'impose pour estimer quantitativement l'effet de la contrainte sur la constante de vitesse des réactions d'oxydation (8) et (9). Ce que nous avons entrepris dans un premier temps, mais il se trouve que le phénomène de précipitation est difficile à intégrer dans les équations différentielles en raison de la discontinuité qu'il introduit dans l'évolution du système. On propose donc en perspective une étude pour la résolution du système différentiel en tenant compte de l'effet de la discontinuité (voir annexe V-C pour plus de détails sur le système différentiel correspondant au modèle proposé).

V-4 Principales conclusions

On peut dégager en conclusion de cette étude les résultats suivants :

1- Le système laiton/$NaNO_2$ peut être le siège, en mode galvanostatique, d'un régime oscillatoire en potentiel périodique voir quasi-périodique dépendant fortement de l'intensité appliquée et du pH de la solution. Pour des faibles valeurs de l'intensité ($I_G < 600$ µA), ces ***oscillations de faible fréquence*** sont dues à une compétition oxydation/réduction de l'oxyde Cu_2O se déroulant essentiellement en surface de l'échantillon. En revanche, pour les fortes valeurs de l'intensité ($I_G > 600$ µA), ces ***oscillations de haute fréquence*** ont pour origine une compétition entre une précipitation de l'hydroxyde $Cu(OH)_2$ et une dissolution de l'oxyde CuO.

[16] V_0=987 -60pH mV/ECS
[17] S_L= 10^{-6}Mol/L à pH 8.8.

2- La présence d'une contrainte mécanique de traction sur l'électrode de laiton semble affecter ces deux régimes en favorisant leur apparition simultanée. Tout se passe comme si la barrière d'activation de passage du puits (V_A-V_B) au puits (V_B-V_C) est abaissée par la présence de contrainte mécanique.

3- Une contrainte mécanique de traction sur l'électrode de laiton modifie l'évolution du régime oscillatoire haute fréquence ***en augmentant d'un facteur ~2 sa fréquence d'oscillation***. On attribue cet effet de la contrainte, à l'instar de celui observé sur les cinétiques de croissance du film d'oxyde Cu_2O, à une possible modification des cinétiques d'oxydation en surface favorisée par une plasticité localisée au voisinage de l'interface.

4- L'apparition d'un domaine plastique macroscopique sur la courbe de traction peut être considérée comme ***un report des conditions d'initiation de fissures*** **(F_i *grand)*** sous l'effet d'une oscillation de potentiel à l'interface. Ce résultat est à rapprocher de celui obtenu sur l'alliage $Cu_{25}Au$ où l'on a observé un émoussement de fissures, précisément, sous l'effet d'un cyclage en potentiel.

5- Les oscillations observées sous forme de bouffées peuvent être considérées, dans une certaine mesure, comme des oscillations quasi-periodiques, en ce sens qu'elles peuvent signifier un chemin vers le chaos non atteint parce que les conditions de sollicitations mécaniques utilisées n'ont pas pu faciliter la transition.

Conclusions générales

Au cours de ce travail, nous nous sommes proposés d'étudier le problème de la Corrosion Sous Contrainte (CSC) des alliages de Cuivre (Cu-Au et Cu-Zn). L'analyse critique des méthodes d'étude de la CSC nous a amené à choisir deux approches différentes de l'Interaction Corrosion-Déformation. La première met l'accent sur la microstructure des alliages, son influence sur les régimes de dissolution sélective et d'oxydation et par voie de conséquence sur le comportement mécanique des alliages étudiés en milieu aqueux. La deuxième porte sur l'analyse des instabilités électrochimiques locales provoquées par un état métallurgique donné ou par la présence d'une contrainte mécanique.

Ainsi, la première partie de ce travail a consisté à examiner les mécanismes de dissolution sélective des alliages Cu-Au en milieu sulfate acide en fonction de l'état de préparation de surface. Nous avons alors constaté que lorsqu'une surface est écrouie par polissage mécanique elle présente une loi de décroissance du courant en mode potentiostatique de type t^{α} avec $\alpha \sim -1$ et ce pour une composition d'alliage comprise entre 15 et 30 at.%. Ce résultat bien admis dans la littérature contraste beaucoup avec celui que nous avons obtenu lorsque l'échantillon est recuit à 750°C après le polissage. Dans ce dernier cas, on retrouve le même type de loi de puissance mais avec un exposant $\alpha \sim -0{,}5$. Cette différence de comportement traduit un changement radical du mécanisme de dissolution sélective. Dans le premier cas c'est la diffusion en volume et en surface des atomes de cuivre qui gouverne le processus de transport selon le modèle de Landolt, alors que, dans le second, c'est principalement la diffusion en surface selon le modèle de Rowland qui apparemment contrôle la dissolution sélective. La contradiction supposée entre ces modèles provient du fait qu'aucun d'entre eux n'a pris en compte le rôle de la microstructure initiale de surface de l'alliage.

De plus, un état recuit ou déallié au voisinage du potentiel critique V_C de dissolution sélective massive semble être suffisant pour faire apparaître un bruit électrochimique en courant pour une composition d'alliage comprise entre 20 et 30 at.%. Le fait que l'on ait observé des événements (pics de courant) n'ayant pas toujours les mêmes lois de décroissance, témoigne de la capacité de la couche déalliée à se restructurer en permanence lors de l'exposition en solution aqueuse en mode potentiostatique, pour les échantillons enrichis en or dans les couches superficielles par traitement thermique ou dissolution sélective.

Quoi qu'il en soit, cette même distinction entre les lois de décroissance a été observée lors des essais de CSC en traction lente où nous avons pu constater que la rupture se caractérise par l'apparition de pics de dissolution précurseurs intenses. Le comportement d'une surface clivée est le même que celui observé sur une surface recuite fraîchement exposée en solution.

Par ailleurs, l'application d'un cyclage en potentiel de faible fréquence (~1,5 mHz) à l'interface $Cu_{25}Au$/sulfate acide en présence d'une contrainte mécanique de traction réduit la réponse en bruit électrochimique de l'échantillon. Cependant, des fluctuations en courant non nécessairement liées à la régulation potentiostatique apparaissent tout au long de l'essai de CSC. De plus, l'observation en microscopie électronique à balayage montre clairement l'augmentation du COD des fissures après cyclage en potentiel, jamais observé en mode potentiostatique. Le cyclage en potentiel se présente donc comme une bonne technique pour inhiber la fissuration du $Cu_{25}Au$.

Afin d'étudier plus précisément les fluctuations de courant observées sur l'alliage $Cu_{25}Au$ en milieu sulfate acide, nous avons utilisé des techniques de traitement de signal basées tout d'abord sur le filtrage non linéaire (décomposition en valeurs singulières DVS) du signal mesuré pour éliminer la composante stochastique. Le signal physique extrait a été traité par les méthodes d'analyse du chaos. Il semble alors que les fluctuations de courant obéissent à une dynamique déterministe caractérisée par :

i) une dimension de corrélation d_2 de l'ordre de 2 reliée au nombre total de variables contrôlant la dissolution sélective, peu affectée par la présence d'une contrainte ;

ii) un exposant de Lyapunov maximum λ_1 décrivant les propriétés dynamiques du système, qui évolue en fonction du stade de sollicitation mécanique. Il décroît au fur et à mesure qu'on s'approche de la zone de rupture.

D'une manière générale, cette analyse dont le but est tout d'abord d'essayer d'exploiter les modifications observées dans les réponses en bruit électrochimique ne peut prétendre à la mise en évidence de corrélations directes entre les signaux mesurés et les paramètres physiques contrôlant le processus de fissuration. De plus, ces derniers résultats doivent être pris avec précaution eu égard au nombre réduit d'échantillons utilisés et à l'instabilité numérique des algorithmes utilisés pour calculer d_2 et particulièrement λ_1. Ils méritent néanmoins d'être classés sous un angle prospectif.

Dans la seconde partie de cette thèse, nous nous sommes intéressés au système oxydable Cu-Zn/ Nitrite de Sodium ($NaNO_2$) impliquant une couche d'oxyde superficielle de nature différente de la couche déalliée et pour laquelle une caractérisation de ses mécanismes de formation s'imposait en vue de comprendre le rôle de la couche d'oxyde en CSC. Nous avons donc entrepris une étude électrochimique visant à caractériser l'influence du pH et de la concentration de la solution de Nitrite de Sodium sur les conditions de formation des films d'oxydes en surface. Ces paramètres sont connus pour influencer la stabilité et les cinétiques de croissance des films d'oxyde.

Dans ce contexte, nous avons tout d'abord montré que l'on peut faire croître des films d'oxyde de propriétés électrochimiques différentes (perméabilité,...) en faisant varier la concentration de l'électrolyte. Les solutions dites diluées (5.10^{-4} à 5.10^{-3} mol/L) et intermédiaires (5.10^{-2} à 1 mol/L) favorisent la formation directe d'oxyde de cuivre en surface, alors que les solutions concentrées (5 à 8,4 mol/L) privilégient la dissolution suivie d'une précipitation d'oxyde de cuivre. De plus, pour une concentration donnée, le pH de la solution influe d'abord sur la "nature" des oxydes en surface mais aussi sur leur perméabilité vis-à-vis de la dissolution sélective du zinc à potentiel imposé identique.

A cet égard, nous avons pu estimer le coefficient de diffusion du zinc D_{Zn} à travers les films d'oxyde en mesurant une charge électrique excédentaire non nécessaire à la formation de l'oxyde. L'ordre de grandeur du coefficient D_{Zn} varie entre 10^{-18} $cm^2.s^{-1}$ à pH 8 à 10^{-14} $cm^2.s^{-1}$ à pH 11. De plus, il apparaît que plus la solution est concentrée plus le coefficient D_{Zn} est élevé. Les films d'oxyde ainsi formés contrôleraient les cinétiques de dissolution sélective.

En ce qui concerne les cinétiques de croissance des films d'oxyde sur le laiton, cette étude électrochimique hors contrainte a permis de cerner la gamme de concentrations (les concentrations dites intermédiaires en l'occurrence) pour laquelle le mode de croissance suit la loi de Mott. Ces concentrations sont alors choisies pour effectuer les essais de CSC en vue

d'examiner les éventuelles déviations à la loi de Mott provoquées par la présence d'une contrainte mécanique.

C'est alors que l'étude électrochimique en relaxation de charge mécanique à 1 mol/L $NaNO_2$ révèle un changement radical dans les cinétiques de croissance du film d'oxyde de cuivre (Cu_2O) identifié par spectroscopie Auger. Le mode d'oxydation passe d'une loi de Mott pour des charges inférieures à 500 N (150 Mpa) à une loi d'Ohm au delà. Seul ce dernier mode semble conduire à la fissuration du laiton.

Par ailleurs, ces essais de relaxation, très peu utilisés en CSC, se révèlent très instructifs quant aux conditions électrochimiques d'initiation des premières fissures. Nous avons pu mettre en évidence un temps d'incubation t_{inc} avant fissuration de l'ordre de 100 secondes. Ce temps s'avère très proche de celui nécessaire à l'apparition de la charge électrique excédentaire citée plus haut. Cette corrélation entre ces deux temps nous permet d'envisager un rôle direct de la dissolution sélective dans la fragilisation régulée par la perméabilité du film d'oxyde. La rupture du film d'oxyde évoquée dans de nombreux modèles de CSC n'est pas forcément une condition nécessaire à la fissuration.

L'effet de la contrainte sur les modes de croissance des films d'oxyde a également été observé en mode galvanostatique où des oscillations périodiques en potentiel à l'interface laiton/$NaNO_2$ voient leur fréquence augmenter d'un facteur 2 en présence d'une contrainte en traction lente. Cet effet est aussi attribué aux modifications des cinétiques d'oxydation en régime oscillatoire induites par la contrainte mécanique. La quantification de cet effet n'a pas pu être réalisée au cours de cette thèse. Néanmoins, nous avons proposé un schéma qualitatif expliquant l'origine des ces oscillations ainsi que l'effet de la contrainte mécanique sur ces oscillations.

Cette première étude a été complétée par une série d'essais en traction lente ayant pour objectif l'examen du rôle des propriétés des films d'oxyde sur les étapes d'initiation et de propagation de fissures, et ce en faisant varier la concentration de l'électrolyte. **Ainsi avons-nous montré que les conditions mécaniques et électrochimiques de fragilisation (seuil d'initiation de fissures F_i et extension du domaine plastique) du laiton en solution aqueuse de $NaNO_2$ sont déterminées par l'existence d'un film d'oxyde superficiel ayant une perméabilité variable vis-à-vis des cations métalliques (Zn^{++}), particulière aux trois gammes de concentrations définies plus haut : diluées, intermédiaires et concentrées.**

Nous avons mis en évidence l'existence d'une charge critique F_i d'initiation de fissures qui dépend de la concentration du milieu corrosif. De plus, nous avons montré que le régime de propagation des fissures est fortement affecté par la concentration de l'électrolyte : l'extension du domaine plastique importante aux concentrations diluées, décroît lorsque l'on atteint la gamme des concentrations intermédiaires et réaugmente notablement en solutions concentrées. Ces observations sont rendues possibles grâce à un pré-écrouissage de l'échantillon. En effet, la microstructure initiale est déterminante dans l'étape d'initiation ; ce point est révélé par l'augmentation de la densité de fissures lorsque la concentration de la solution diminue.

Des calculs de distribution de potentiel en fond de fissures utilisant un modèle simplifié des cinétiques électrochimiques montrent qu'il existe un potentiel seuil V_{CF} pour lequel les gradients de potentiel à l'intérieur d'une fissure sont positifs. Cette dernière condition étant nécessaire aux transports ioniques par électromigration à l'extérieur de la fissure. Il apparaît alors que ce potentiel est fortement dépendant de la conductivité de l'électrolyte et que pour

les conditions de polarisation utilisées (V_P =-150, +40 mV/ECS) le potentiel seuil V_{CF} évolue autour de la valeur de V_P. C'est ainsi que lorsque $V_P < V_{CF}$ il y a un ralentissement de la dissolution ce qui signifie que les effets électrochimiques sont atténués. Le matériau peut alors adopter son comportement hors environnement corrosif ainsi l'émoussement des fissures devient-il favorable, ce qui pourrait expliquer l'extension de la plasticité observée.

Perspectives

En perspective de ce travail nous proposons les orientations suivantes :

1- Une étude électrochimique systématique de l'état de préparation de surface des alliages Cu-Au en fonction de leur composition chimique. Cette étude permettrait :

i) de clarifier le rôle de la diffusion superficielle des atomes d'or vis-à-vis du mécanisme de la dissolution sélective ;

ii) d'aider à la compréhension de la nature du potentiel critique V_C de dissolution massive du cuivre;

iii) de mieux interpréter le bruit électrochimique observé en deçà de V_C.

2- A partir des résultats obtenus par les techniques d'analyse du chaos, nous suggérons l'utilisation d'un électrolyte non stagnant pour lequel les fluctuations de courant sont susceptibles d'apparaître sous formes périodiques sur les systèmes à base de cuivre faciles à modéliser.

3- A partir de l'observation d'une inhibition de la fissuration dans les Cu-Au et dans les Cu-Zn par simple cyclage en potentiel, nous proposons une recherche systématique des conditions de cyclage optimal qui permettraient éventuellement l'inhibition totale de la fragilisation dans ces systèmes.

4- Il faudrait mener une étude approfondie, élargie à l'effet du pH, de la solution et du pré-écrouissage initial de l'éprouvette, des modifications des cinétiques d'oxydation en présence d'une contrainte.

5- Il nous paraîtrait également intéressant de reprendre l'étude du système Cu-Zn/*NaOH* (non présentée dans ce manuscrit) pour lequel aucun effet fragilisant n'est observé afin d'étudier les conditions de formation et les propriétés électrochimiques (perméabilité) des films d'oxyde qui s'y forment. Une telle étude permettrait de comprendre pourquoi le système Cu-Zn/*NaOH* est non fragilisant alors que Cu-Zn/$NaNO_2$ l'est sur la base des propriétés des films et non pas seulement de l'environnent corrosif.

6- Il faudrait aussi s'intéresser au rôle du taux de pré-écrouissage initial de l'éprouvette sur la valeur de F_i.

7- Il faudrait aussi étendre les essais de relaxation de charge mécanique aux systèmes Cu-Au afin de donner une interprétation à la différence des vitesses de propagation de fissure (100 plus élevé pour les alliages Cu-Au) entre les deux systèmes Cu-Zn et Cu-Au. Nous pensons qu'elle peut être liée au temps d'incubation t_{inc} avant fissuration observé en relaxation (voir chapitre III-3).

Annexe du chapitre II

II-A Effet du polissage mécanique sur la structure superficielle d'un matériau.

II-B Aperçu sur les modèles de dissolution sélective.

II-C Techniques de réduction du bruit externe par Décomposition en Valeurs Singulières DVS.

II-A Effet d'un polissage mécanique sur la structure superficielle d'un matériau

Le polissage mécanique d'un matériau affecte sa surface en modifiant son état de cristallisation en même temps que l'aire totale de la surface. Que l'on parte d'un cristal unique ou d'un polycristal, on observe une zone désorientée superficiellement reliée aux cristaux intacts par des relations d'orientations[156] (voir schéma 1).

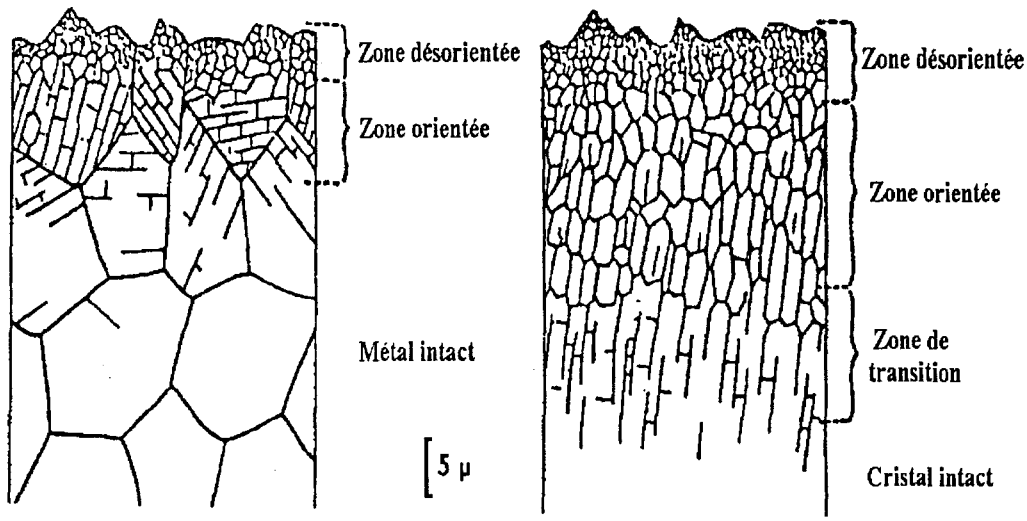


Schéma : Représentation schématique de l'effet d'un écrouissage mécanique superficiel, dû à un polissage ou à une abrasion, sur la texture cristalline d'un métal. A gauche : métal intact et à droite : métal écroui.

L'élimination des couches superficielles affectées peut se faire en réalisant un polissage électrochimique (pas trop indiqué pour les alliages sensibles à la dissolution sélective) ou par un traitement thermique de recristallisation.

Une question importante peut être posée et qui est celle de savoir si l'écrouissage ou la préparation de surface modifie les stades ultérieurs des réactions électrochimiques. Akeroyed et Stroud[156] ont constaté une diminution de la vitesse d'oxydation thermique du zinc à 400°C lorsque la surface est préparée par polissage anodique. Les auteurs attribuent cet effet soit à une diminution de la surface réelle soit à une densité de défauts cristallins plus importante. Par ailleurs, les travaux de Benard et Coquelle[157] montrent aussi que lorsque le fer subit un travail mécanique à froid des changements dans les cinétiques d'oxydation thermique sont détectés.

Il n'est donc pas exclu que le polissage mécanique de nos échantillons ait un effet sur leur comportement électrochimique ultérieur.

II-B Aperçu sur les modèles de dissolution sélective

Modèle de Pickering et Wagner

Ce modèle[80] est basé sur la diffusion en volume de l'élément le plus oxydable via un mécanisme bilacunaire. Cette hypothèse est justifiée par le fait que le coefficient de diffusion bilacunaire, à température ordinaire, est nettement plus important que le coefficient de diffusion lacunaire. En effet, ce dernier vaut dans le cas du cuivre[158] $D_L = 3.10^{-19} cm^2.s^{-1}$ ce qui correspond à un déplacement quadratique moyen pour une durée t=1000 s : $\delta = 2.D_L.t \sim 6.10^{-16}$ cm^2 c'est-à-dire de l'ordre du carré de la distance entre proches voisins.

En revanche, le coefficient de diffusion bilacunaire dans le cuivre[158] qui vaut $D_{BL} = 1{,}3.10^{-12}$ cm^2s^{-1} est largement plus important. Ce qui, d'après les auteurs rend plus probable un transport en volume suivant un mécanisme bilacunaire.

De plus, ce modèle prévoit une décroissance du courant de dissolution inversement proportionnelle à la racine carré du temps :

$$I(t) = t^{-\alpha} \text{ avec } \alpha = 0{,}5$$

Cependant, ce modèle présente certaines limites :

i) d'abord, il ne rend pas compte de beaucoup d'observations expérimentales qui prévoient un exposant α nettement supérieur à 0,5;

ii) de plus, les auteurs semblent négliger le problème d'anhilation de lacunes et son effet sur les cinétiques de dissolution;

iii) enfin, l'effet de la concentration de l'alliage n'est pas pris en compte.

Modèle de Forty et Rowlands

Ce modèle[81] s'appuie essentiellement sur des observations en microscopie électronique à transmission du processus de dissolution sélective des alliages Cu-Ag et Cu-Au. Les auteurs constatent qu'il y a formation d'une couche superficielle riche en élément noble par dissolution sélective des premiers plans atomiques. Le rôle de cette couche est, selon les auteurs, primordial pour la poursuite de la dissolution. Ils suggèrent qu'une mobilité importante des atomes de cette couche, par *diffusion en surface,* contrôlerait la dissolution de l'élément le plus oxydable. En effet, dans le cas de l'alliage Cu-Au, les atomes d'or ayant un coefficient de diffusion en surface compris entre 10^{-10} et 10^{-12} $cm^2.s^{-1}$ permettent par leur mobilité d'exposer des sites de cuivre favorables à la dissolution.

La loi de décroissance prévue par ce modèle est de type :

$$I(t) = \left(\frac{1}{t}\right)^{\frac{c}{1-2c}}$$

c étant la concentration atomique de l'alliage, pour c=0,25 l'exposant α vaut 0,5.

Ce mécanisme a l'avantage d'expliquer la structure en tunnels observée dans les alliages Cu-Au. De plus, il semble tenir compte de la composition de l'alliage. Cependant, comme le précédant il n'explique pas les exposants α supérieurs à 0,5 observés et confirmés par plusieurs auteurs et précisément pour la concentration c=0,25.

Modèle de Laurent et Landolt

C'est le modèle le plus récent[79], il propose de tenir compte et de la diffusion en volume et de la diffusion en surface. Le principe du modèle est de supposer que la dissolution s'effectue en première étape par diffusion en volume de l'atome le moins noble jusqu'à la surface. Ensuite, pour que la dissolution en solution ait effectivement lieu, l'atome le plus oxydable doit diffuser en surface pour atteindre des sites particuliers c'est-à-dire les plus favorables à la dissolution.

La mise en équation de ce modèle revient à résoudre les lois de Fick en tenant compte de conditions aux limites appropriées. En somme, le modèle prévoit une loi de décroissance de puissance de type :

$$I(t) = t^{-\alpha}$$

avec $-0,8 \leq -\alpha \leq -1$ pour tous les alliages, tous les électrolytes et quel que soit le potentiel appliqué.

II-C Techniques de réduction du bruit externe par Décomposition en Valeurs Singulières DVS

Les méthodes de traitement de signal se sont développées en raison du besoin croissant d'extraire des informations physiques dans un signal complètement masqué par un bruit parasite dû à l'environnement ou aux instruments de mesures eux-mêmes. Cette situation se présente souvent dans les techniques de mesure de bruit électrochimique où les chercheurs se penchent sur des problèmes de plus en plus complexes mettant en oeuvre des effets très faibles, source de signaux entièrement noyée dans un bruit important.

Les techniques de traitement dites linéaires utilisent les transformées de Fourrier pour "décontaminer" le signal brut d'acquisition. Ces techniques sont particulièrement efficaces lorsque :

i) les caractéristiques spectrales (des bandes de fréquences séparées) du bruit externe et du signal recherché sont différentes, on opère alors par filtrage c'est-à-dire : ôter dans l'espace de Fourrier la bande de fréquence "inutile" et reconstruire le signal par la transformée inverse ;

ii) leurs propriétés statistiques sont différentes (par exemple densité de probabilité), dans ce cas il faudrait faire appel à des méthodes plus adaptées (systèmes homomorphiques).

En revanche, lorsque les propriétés spectrales et statistiques du signal physique et du bruit externe ne se distinguent guère (cas des signaux chaotiques), il faut faire appel à une méthode de réduction du bruit externe utilisant la technique de *Décomposition en Valeurs Singulières* (DVS)[88] que nous allons illustrer ci-dessous. Cette méthode permet de rechercher dans un signal brut d'acquisition des corrélations linéaires ou non linéaires pour en dégager une structure cohérente.

Le principe de cette méthode est simple, à partir des vecteurs $\vec{X}(k)$ construits par la méthode des retards dans un espace des phases de dimension D_e prise suffisamment grande tel que :

$$X(k) = \left\{ (I(t_k), I(t_k + \tau), .., I(t_k + \tau \times (D_e - 1)) \right\} \quad (1)$$

On construit la matrice dite de trajectoire définie par :

$$X = N^{-1/2} \begin{bmatrix} {}^T\vec{X}(0) \\ {}^T\vec{X}(1) \\ . \\ . \\ {}^T\vec{X}(N-(D_e-1) \end{bmatrix} \quad (2)$$

et puis, la matrice C dite de covariance définie par :

$$M={}^{T}X.X \tag{3}$$

La matrice M réelle symétrique de dimension D_e représente la moyenne temporelle entre toutes les paires de points le long de toute la trajectoire définie par la matrice X. Lorsque le signal temporel est exempt de bruit externe, le rang de cette matrice n $\leq D_e$ représente la dimension réelle de l'attracteur "plongé" dans l'espace des phases. Autrement dit, il existe une suite de vecteurs propres $\{c_i\}$ $i=1, n$ formant une base orthogonale dans laquelle la dynamique représentée par le signal déterministe explore toutes les dimensions du sous espace défini par cette base.

Par contre, lorsque le signal est contaminé par un bruit externe, certaines directions de cette base peuvent être "masquées" par ce bruit.

Pour élucider cet effet, considérons la matrice orthogonale C formée par les vecteurs $\{c_i\}$:

$$C = [c_1, c_2, .., c_n] \tag{4}$$

et la matrice diagonale Σ des valeurs propres $\{\sigma_i\}$ de la matrice de covariance M :

$$\Sigma = diag[\sigma_1, \sigma_2, .., \sigma_n] \tag{5}$$

On peut écrire une relation entre M, C et Σ par :

$$M.C = C.\Sigma^2 \tag{6}$$

ou encore en utilisant la définition de M :

$${}^{T}(X.C).(X.C) = \Sigma^2 \tag{7}$$

Il ressort de ces relations que le produit de matrice $X.C$ représente la projection de la matrice trajectoire sur la base C et que chaque σ_i^2 représente le carré moyen des trajectoires projetées sur cette base. Autrement dit, le spectre des valeurs propres $\{\sigma_i\}$ contient en lui-même une information sur le degré d'exploration des directions de la base par les trajectoires. Ce qui revient à dire que les directions correspondant à des valeurs propres faibles ou équivalentes[1] sont dominées par le bruit externe.

Pratiquement, la détermination des valeurs propres $\{\sigma_i\}$ revient à décomposer en valeurs singulières la matrice trajectoire X tel que :

$$X = S.\Sigma.{}^{T}C \tag{8}$$

S et C sont dites matrices singulières et les éléments de Σ sont dits valeurs singulières.

[1] Rappelant qu'un bruit blanc explore de façon isotrope toutes les directions de l'espace.

D'où l'idée de réduire l'effet du bruit externe on projetant les trajectoires sur une sous base définie par les valeurs propres strictement supérieures à une valeur critique caractérisant le niveau de contamination du bruit externe qu'il convient de définir.

Pour ce faire, il faut introduire un modèle simplifié de convolution de signal sur lequel est basé l'algorithme de calcul.

Considérons une série temporelle v_j contenant une composante stochastique ξ_j on peut écrire à chaque instant :

$$v_j = \bar{v}_j + \xi_j \tag{9}$$

Pour un bruit blanc non corrélé avec le signal, la fonction d'autocorrélation du signal temporel s'écrit :

$$\langle v_0 . v_j \rangle = \langle \bar{v}_0 . \bar{v}_j \rangle + \langle \xi^2 \rangle . \delta_{0j} \tag{10}$$

Si on considère, en première approximation, que dans le cas d'une série temporelle infinie et stationnaire, la matrice de covariance peut s'écrire sous forme simplifiée dite de Toeplitz c'est à dire :

$$M = g([i - j].\tau) \tag{11}$$

avec $g(\tau)$ la fonction d'autocorrélation de la série temporelle, on peut alors décomposer la matrice M en en deux composantes :

$$M = \bar{M} + \langle \xi^2 \rangle . \|I\|_n \tag{12}$$

$\|I\|_n$ est la matrice identité.

Les valeurs singulières de X sont alors données par :

$$\sigma_i^2 = \bar{\sigma}_i^2 + \langle \xi^2 \rangle \tag{13}$$

On constate en général que la valeur critique $\langle \xi^2 \rangle$ correspond à une ligne de base horizontale visible lorsqu'on ordonne les valeurs du spectre. Ce qui parait vraisemblable puisqu'un bruit blanc explore de façon isotrope toutes directions de l'espace des phases.

Enfin, les trajectoires "décontaminées" se déduisent par simple projection sur l'espace engendré par les vecteurs correspondant à des valeurs propres suffisamment grandes :

$$\bar{X} = \sum_{\sigma_i \rangle \text{ buit}} (X.C).^T C \tag{14}$$

Annexe du Chapitre III

III-A Procédure de calcul de coefficient de diffusion du Zinc D_{Zn} à travers le film d'oxyde Cu_2O

III-B Propriétés mécaniques du Laiton GoodFellow utilisé

III-C Effet de la résistance de la solution de $NaNO_2$

III-D Effet de l'adsorption des ions $(NO_2)^-$ ou $(NO_3)^-$ en surface

III-A Procédure de calcul de coefficient de diffusion du Zinc D_{Zn} à travers le film d'oxyde Cu_2O

Le transport du zinc par diffusion à travers le film d'oxyde est basé sur les deux hypothèses suivantes :

i) la vitesse de dissolution du zinc à l'interface oxyde/électrolyte est plus rapide que sa diffusion à travers le film ;

ii) la diffusion du zinc n'est pas affectée par le champ électrique à l'intérieur du film.

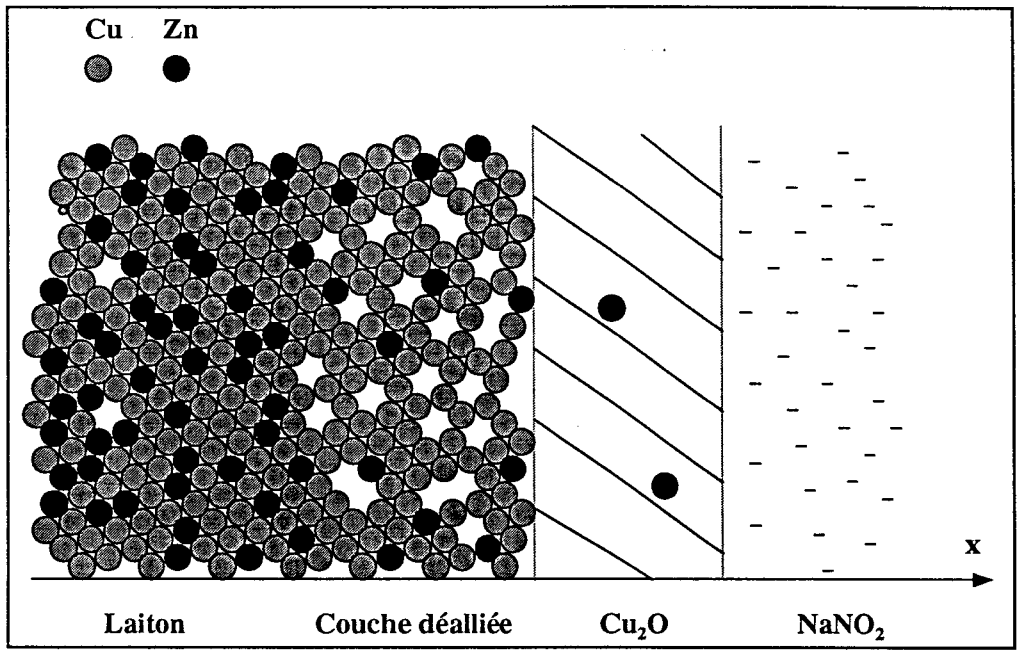


Schéma : Représentation schématique de la diffusion du zinc à travers le film d'oxyde *Cu_2O*.

Soit $X(t, x)$ la concentration en zinc dans l'oxyde aux coordonnées (x, t)

Les conditions aux limites pour la seconde loi de Fick sont données par :

1- $X(x, t) = X_0$ à $(t-t_0)=0$ avec $0 < x < \infty$;

2- $X(x, t) = X_S = 0$ à $x=0$ avec $0 < (t-t_0) < \infty$.

avec :
X_0 la concentration en Zinc dans le film avant la dissolution supposée la même que la composition du substrat et X_S la concentration à l'interface couche déalliée/oxyde après le début de la dissolution supposée nulle.

La solution de la deuxième loi de Fick est donnée[158] par :

$$\frac{X(x,t)}{X_0} = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_0^{x/2.D_{Zn}^{1/2}(t-t_0)^{1/2}} \exp(-\lambda^2)\, d\lambda \qquad (1)$$

λ étant la variable d'intégration.

Ce qui permet de calculer le flux de zinc passé à travers le film pendant la durée $(t\text{-}t_{exc})$:

$$2.\pi^{-1/2}.D_{Zn}^{1/2}(t - t_{exc})^{1/2}.X_0 \qquad (2)$$

En appliquant la loi de Faraday, on déduit la charge électrique totale passée :

$$\Delta Q(t) = 2z.F.\pi^{-1/2}.D_{Zn}^{1/2}(t - t_{exc})^{1/2}.X_0 \qquad (3)$$

Ainsi, le tracé de $\Delta Q(t)$ en fonction de $(t\text{-}t_{exc})^{1/2}$ devrait être linéaire :

$$\frac{\partial \Delta Q(t)}{\partial (t - t_{exc})^{1/2}} = 2.z.F.\pi^{-1/2}.D_{Zn}^{1/2}.X_0 \qquad (4)$$

et la pente de la droite donnerait le coefficient de diffusion D_{Zn}.

III-B Propriétés mécaniques du Laiton GoodFellow utilisé

La figure 1 montre les courbes de traction (σ, ε) typiques des échantillons recuits et écrouis utilisés dans les essais de CSC.

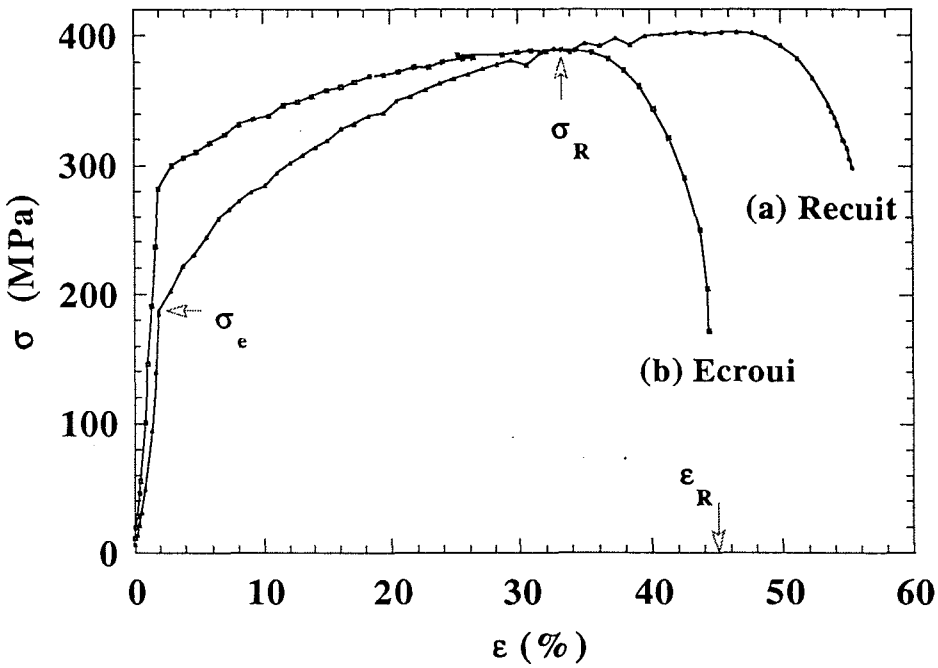


Figure 1 : Courbes de traction (σ, ε) du laiton effectuées à l'air à $2.10^{-5}s^{-1}$ sur : (a) un échantillon recuit jusqu'à rupture ; (b) un échantillon écroui à 10% de déformation totale.

Les principales propriétés mécaniques sont :

Echantillon	Limite élastique σ_e (MPa)	Module de Young [1] E (MPa)	Charge max à la rupture σ_R (MPa)	Déformation totale à la rupture ε_R (%)
recuit	180	16900	405	55
écroui	280	16900	390	45

Tableau 1 : Principales propriétés mécaniques du laiton GoodFellow Cu37%Zn.

[1] Ces valeurs sont calculées à partir des courbes charge déplacement sachant que pour estimer la vrai valeur du module de Young il faut impérativement un capteur de déformation.

III-C Effet de la résistance de la solution de $NaNO_2$

Parmi les effets possibles qui peuvent être impliqués dans l'initiation de fissures dans le laiton en fonction de la concentration de l'électrolyte, on dénombre la résistivité ρ de ce dernier, donnée par la relation suivante :

$$\rho = \left(\frac{N_A}{\alpha \cdot z \cdot c_0 \cdot (u^+ + u^-)} \right)$$

avec N_A nombre d'Avogadro, c_0 est la concentration de l'électrolyte, u^+ et u^- les mobilités respectives des cations et anions (H^+, Na^+, NO_2^- et NO_3^-), z valence des ions et α est une constante.

D'après cette relation l'effet principal d'une augmentation de la concentration c_0 est une diminution inversement proportionnelle de la résistivité de la solution. Cela veut dire que si l'on travaille en conditions potentiostatiques, une augmentation de la concentration de la solution conduirait à une diminution du courant de la mise à nue du métal en vertu de la loi d'Ohm. Dans d'autres stades avancés de l'exposition en solution, le rôle de la résistivité est naturellement masqué par d'autres effets électrochimiques comme la croissance du film par exemple.

Ainsi, si c'est tout simplement la vitesse de dissolution du laiton qui est responsable de la fragilisation, on devrait s'attendre à une chute des propriétés mécaniques lorsque c_0 diminue. De plus, si c'est la vitesse de dissolution qui contrôle la vitesse de propagation des fissures, comme cela est supposé dans certains modèles, on devrait observer une baisse de la vitesse de propagation lorsqu'on augmente la concentration. Il nous a été malheureusement impossible de vérifier ce dernier point.

En tout état de cause, la variation de la charge critique F_i ne peut être attribuée à une variation de la résistivité de la solution, on ne voit pas comment elle pourrait affecter F_i si l'on prend en compte que l'initiation de fissures intervient après un temps d'exposition en solution. Il faut donc chercher une réponse dans les processus liés directement à l'interface laiton/$NaNO_2$.

III-D Effet de l'adsorption des ions $(NO_2)^-$ *ou* $(NO_3)^-$ *en surface*

L'adsorption d'ions à la surface d'électrodes correspond à la perte de leur solvatation et à la formation de liaisons en surface souvent plus fortes que les liaisons de solvatation. Le degré d'adsorption dépend fortement de la concentration de la solution. Expérimentalement l'adsorption anionique est plus observée que l'adsorption cationique (l'attraction du réseau cationique étant beaucoup plus forte). Le taux de recouvrement θ de la surface par l'espèce adsorbée est le paramètre indicateur de l'état d'adsorption.

On peut calculer θ en première approximation à partir d'un modèle purement géométrique supposant l'adsorption d'anions sur chaque site favorable comme cela est représenté sur le schéma suivant :

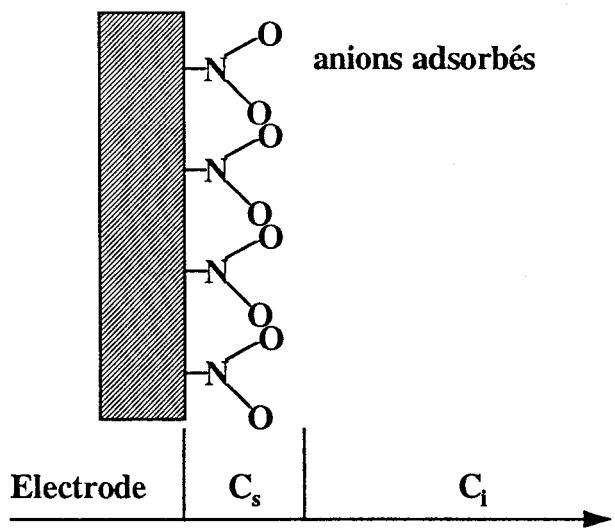


Schéma 1 :Représentation schématique de l'adsorption des anions $(NO_2)^-$ sur la surface de l'électrode dans le modèle géométrique. C_S étant la concentration des anions en surface et C_i la concentration volumique de l'électrolyte.

Une estimation du nombre total de sites favorables à l'adsorption par unité de surface Γ peut être faite, pour un système cristallin donné, en supposant que la surface de l'électrode est plane et que tous les atomes du réseau sont des sites d'adsorption. Dans le cas du laiton α CFC de paramètre de maille a_0=3.693 Å, Γ vaut ~3.10^{14} at.cm^{-2} pour la face (100).

En supposant en première approximation que la concentration en anions est répartie de façon homogène, la concentration C_S en surface se déduit à partir de la formule suivante:

$$C_s(t) = C_i^{2/3}$$

Sur la figure 1 est représenté le calcul de C_S en fonction de C_i corroboré à la variation de F_i :

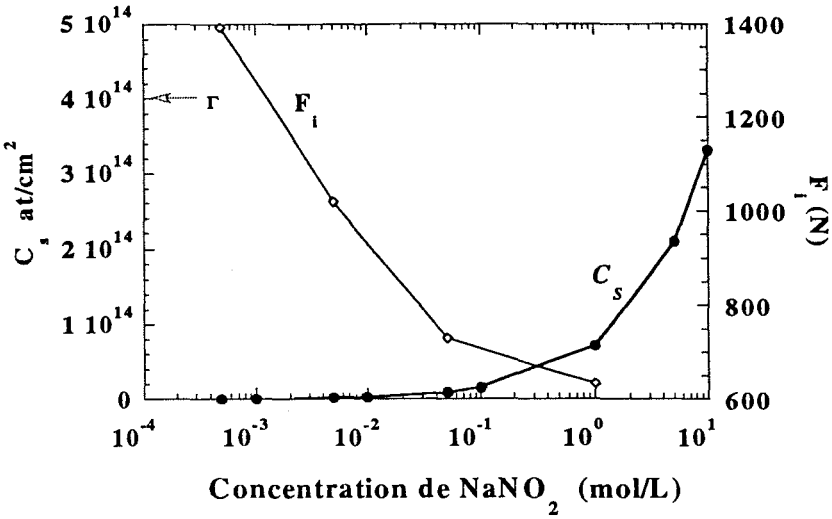


Figure 1 : Evolution de concentration superficielle des anions $(NO_2)^-$ en fonction de la concentration de l'électrolyte $NaNO_2$.

Il ressort de ce résultat que le modèle géométrique est incapable d'expliquer l'évolution de F_i puisque jusqu'à 10^{-1} mol/L aucune variation de C_S n'est observée.

En réalité, le taux de recouvrement θ est estimé en général en tenant compte des propriétés physiques de l'adsorption des anions en présence. Il est donné dans le cas de l'isotherme de Langmuir (absence d'interactions entre les espèces adsorbées) par la relation[159] :

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \alpha_i [c_i] \qquad (1)$$

avec :
- α_i est une constante de proportionnalité
- c_i représente la concentration de l'espace adsorbée i en solution.

Le taux de recouvrement de surface θ est aussi relié à la composition en surface c_s de l'espèce adsorbée par la relation :

$$\theta(t) = \frac{C_s(t)}{\Gamma} \qquad (2)$$

d'où l'on tire :

$$C_s(t) = \frac{\Gamma . \alpha_i . C_i}{(1 + \alpha_i . C_i)} \qquad (3)$$

La figure 2 représente le calcul de l'évolution de la concentration superficielle c_s des anions $(NO_2)^-$ en fonction de la concentration en volume de la solution suivant ce deuxième modèle.

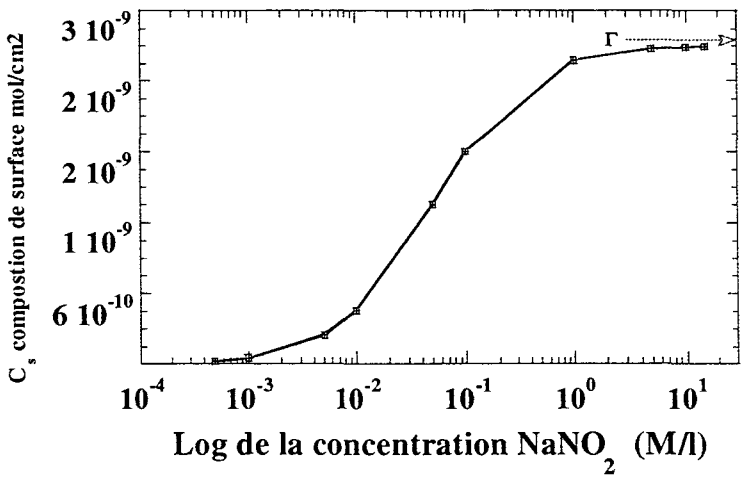


Figure 2 : Evolution de la concentration superficielle C_S en fonction de la concentration de l'électrolyte suivant le modèle d'adsorption de Langmuir.

La saturation de la surface en anions $(NO_2)^-$ est atteinte à la concentration volumique 10 mol/L. Ce résultat montre que la diminution de la charge critique F_i peut très bien être reliée à l'augmentation progressive de C_S en fonction de la concentration volumique. Cet effet peut traduire qu'une plus grande adsorption conduit à une baisse de l'énergie superficielle[1] γ qui peut favoriser à son tour l'initiation de fissures.

L'idée que l'adsorption joue un rôle dans l'étape d'amorçage n'est pas originale en soit, puisque Jonhson et Hintz[20, 21] ont déjà repris ce type d'arguments pour insister sur le rôle de la présence d'éléments chimiques en surface dans l'initiation de fissures.

Mais dans nos observations, il est important de souligner que la réduction du domaine plastique s'inverse pour la gamme des solutions concentrées. On ne voit pas comment l'adsorption en surface pourrait expliquer cette inversion. Ce qui suggère qu'un effet supplémentaire, lié aux changements des propriétés physico-chimiques du film d'oxyde par le biais de sa perméabilité vis-à-vis des cations Zn^{++}, peut tout aussi bien intervenir dans l'établissement des conditions favorables à la fragilisation.

[1] Rappelons que dans la relation de Gibbs : $\Gamma = -\frac{c}{R\,.\,T}\left(\frac{\partial \gamma}{\partial c}\right)$, $\frac{\partial \gamma}{\partial c}$ est l'activité superficielle qui caractérise la capacité de l'adsorbant à baisser l'énergie superficielle.

Annexe du chapitre V

V-A Modèle classique d'oscillatoires électrochimiques

V-B Conditions d'apparition d'instabilités électrochimiques en mode potentiostatique et en mode galvanostatique en présence d'une contrainte mécanique de traction

V-A Modèle classique d'oscillatoires électrochimiques.

On peut illustrer ce modèle[160] sur le diagramme de phase ***potentiel-pH*** suivant :

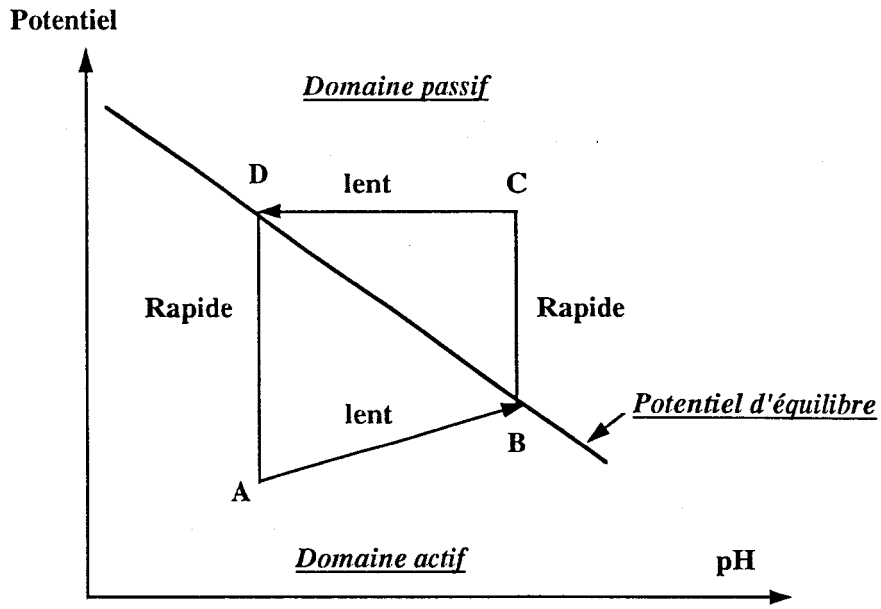


Figure 1 : Représentation schématique d'un cycle limite d'oscillation sur le diagramme de phase Potentiel-pH dans lequel les protons gouvernent le processus oscillatoire.

Pour établir ce diagramme on suppose que les deux réactions dominantes sont la dissolution et la passivation qui s'alternent au cours d'un cycle oscillatoire selon les étapes suivantes :

Première étape : dissolution anodique du métal

$$M \rightarrow M^{n+} + ne^-$$

Deuxième étape : formation d'un film d'oxyde en surface :

$$M + mH_2O \rightarrow MO_m + 2m.e^- + 2m.H^+$$

M étant le métal, MO_m le film d'oxyde souvent insoluble qui couvre l'électrode. La réaction de passivation possède un potentiel d'équilibre dépendant du pH et localisé sur le plan de phase ***potentiel-pH*** par la droite oblique. Aussi, l'existence d'anions S en solution peut conduire à la précipitation d'un sel lorsque sa limite de solubilité est atteinte.

Supposons que le potentiel d'électrode démarre du point **A** sur la figure 1, et pour de faibles valeurs de pH, la dissolution procède alors rapidement, tandis que la vitesse de passivation est négligeable. La conductivité électrique est assurée en général par les ions H^+. Il en résulte un appauvrissement en ions H^+ à l'interface électrode/solution et donc une augmentation du pH et de la concentration en M^{n+}. Une éventuelle précipitation de sel métallique MS ralentirait

progressivement la vitesse de dissolution, conduisant à une chute du courant I et par conséquent à une augmentation du potentiel à l'interface d'après :

$$V_{mesuré} = V_{imposé} - R_s . I$$

R_s étant la résistance de la solution.

L'augmentation alors simultanée du potentiel et du pH permet d'atteindre le point **B**, pour lequel la réaction de passivation est thermodynamiquement favorable : l'électrode se passive, le courant de dissolution diminue, et le potentiel à l'interface augmente en conséquence. La vitesse de passivation est supposée varier avec la capacité de la double couche électrique à l'interface. Elle est en général rapide et le point **C** est alors atteint assez vite lorsque la surface de l'électrode est entièrement recouverte. Si le processus de passivation respecte le bilan global en ions H^+, la variation du pH sera alors négligeable. Le niveau de courant de dissolution résiduel peut être très faible au terme de la passivation, les ions H^+ diffusent facilement à l'interface qui voit par conséquent son pH diminuer progressivement. Quant au potentiel d'électrode, il reste pratiquement constant puisque la résistance de la solution ne varie pas. Le potentiel de "l'état passif" étant atteint au point **D,** le film d'oxyde commence à se dissoudre suivant un processus autocatalytique puisque l'augmentation du courant force le potentiel d'électrode à se déplacer vers la région cathodique, et ainsi de suite le cycle se répète.

V-B Conditions d'apparition d'instabilités électrochimiques en mode potentiostatique et en mode galvanostatique en présence d'une contrainte mécanique de traction

Il est usuel en électrochimie de représenter la cellule électrochimique par un circuit électrique équivalent (voir schéma 1) dans lequel le courant global I_T qui passe à travers l'électrolyte de résistance R_S se divise[1] en une branche capacitive I_C représentant la charge stockée dans la double couche de capacité C et une branche faradique I_F représentant les réactions électrochimiques d'impédance Z_F supposée dans ce modèle simplifié égale uniquement à la résistance de transfert de charge électronique. On peut alors utiliser les méthodes d'analyses de stabilité linéaire en vue d'établir les conditions favorables à l'apparition d'instabilités dans le système.

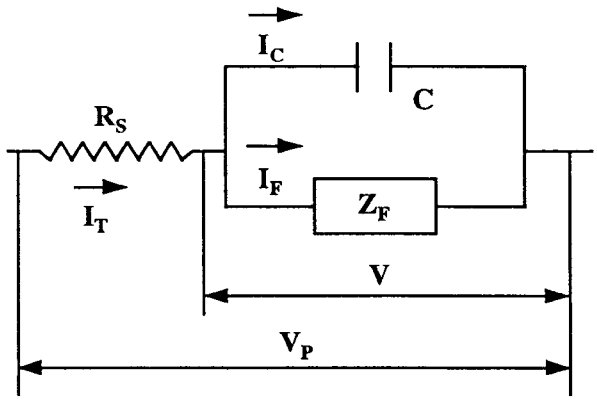


Schéma 1 : Circuit électrique équivalent représentant une cellule électrochimique

L'analyse suivante est tirée d'une approche introduite par Koper[161] qui a recherché les paramètres pertinents susceptibles de déstabiliser un système électrochimique. Nous l'utilisons ici en examinant l'effet d'un paramètre supplémentaire qui est la contrainte mécanique.

La loi de Kirshoff s'applique :

$$I_T = I_C + I_F = C\frac{dV}{dt} + I_F(V) \qquad (1)$$

en utilisant la loi d'Ohm, (1) devient :

$$\frac{(V_P - V)}{R_S} = C.\frac{dV}{dt} + I_F(V) \qquad (2)$$

[1] On notera qu'une stricte séparation entre la branche capacitive et la branche faradique n'est valable que si les deux processus ne sont pas couplés.

Le circuit électrique atteint l'état stationnaire en mode potentiostatique lorsque $\frac{dV}{dt}=0$. Autrement dit, le courant faradique à chaque instant est donné par :

$$I_F(V_S) = \frac{V_P - V_S}{R_S} \qquad (3)$$

L'analyse de la stabilité d'un tel circuit revient à appliquer une perturbation δV à l'état stationnaire V_S :

$$V = V_S + \delta V \qquad (4)$$

Lorsque la perturbation δV est infinitésimale, la réponse du courant faradique peut être considérée linéaire :

$$I_F(V) = I_F(V_S + dV) = I_F(V_S) + \left(\frac{dI_F}{dV}\right)_{V=V_S} .dV \qquad (5)$$

sachant que :

$$Z_F^{-1} = \left(\frac{dI_F}{dV}\right)_{V=V_S} \qquad (6)$$

et en substituant (4) et (5) dans l'équation (2) on obtient :

$$\frac{d\delta V}{dt} = -C^{-1}.\left(\frac{1}{Z_F} + \frac{1}{R_S}\right).\delta V \qquad (7)$$

Il ressort aussitôt de cette relation que l'état stationnaire V_S est stable lorsque l'impédance $\mathbf{Z_F>0}$, la résistance de la solution étant toujours positive. En revanche, le système devient instable lorsque :

$$|Z_F| < R_S \text{ et } Z_F < 0$$

On voit donc clairement par cette analyse le rôle que peut jouer la résistance de la solution R_S dans la détermination des conditions de stabilité d'un système électrochimique en mode potentiostatique. On notera que la même analyse effectuée en mode galvanostatique ($\frac{dI_T}{dt} = 0$) conduit à la seule condition : $\mathbf{Z_F<0}$, ce qui revient à dire ***qu'il est plus facile d'obtenir des oscillations à l'interface en mode galvanostatique qu'en mode potentiostatique.***

Pour mieux élucider le rôle des autres paramètres (concentration, surface,...), il faut expliciter l'expression de l'impédance Z_F à l'aide de la relation suivante :

$$I_F(V) = n.F.A.k_f(V).C_0 \qquad (8)$$

Avec :
n : valence de l'espèce électro-active;
F : constante de Faraday;
A : surface de l'électrode exposée à la solution;
k_f : constante de vitesse de transfert d'électrons qui dépend du potentiel V;
C_0 : concentration de l'espèce électro-active à l'interface.

En remplaçant dans l'équation (6) l'expression de I_F on déduit l'impédance Z_F en fonction des paramètres A, k_f C_0 :

$$Z_F^{-1} = n.F\left(k_F(V).C_0\frac{dA}{dV} + A.C_0.\frac{dk_f(V)}{dV} + A.k_F(V).\frac{dC_0}{dV}\right) \qquad (9)$$

L'impédance Z_F est négative dans les trois cas suivants :

i) $\left(\frac{dA}{dV}\right) < 0$, ce qui correspond à une diminution de la surface exposée lorsque le potentiel V augmente, situation souvent rencontrée lors de l'adsorption d'un inhibiteur ou lors de la formation d'un film d'oxyde ou d'une couche déalliée.

ii) $\left(\frac{dk_f(V)}{dV}\right) < 0$, condition impliquant des vitesses de réactions électrochimiques hétérogènes qui diminuent lorsque V augmente.

iii) $\left(\frac{dC_0}{dV}\right) < 0$, cette dernière condition traduisant en général une répulsion Colombienne entre l'électrode et les espèces électro-actives.

Effets possibles de la contrainte mécanique sur les conditions d'obtention d'instabilités électrochimiques : $Z_F < 0$

Examinons quel serait l'effet d'une contrainte mécanique appliquée à une électrode :

a) sur $\frac{dA}{dV}$: sachant que la traction lente provoque une variation positive de la surface : $dA>0$, la condition *(i)* ne sera vérifiée que lorsque $dV<0$. Autrement dit, le potentiel moyen V de l'électrode diminue. On peut rencontrer cette situation en présence d'une forte plasticité locale qui peut conduire à un changement de composition de la surface de l'électrode en traction. En effet, l'émergence de dislocations ou de lignes de glissement, lors d'une dissolution sélective, peut induire une augmentation de la composition superficielle, et donc une modification de potentiel. Dans le cas des alliages Cu-Au par exemple, l'augmentation de la teneur en cuivre superficiel conduit à une diminution de V (le cuivre étant moins noble que l'or).

b) sur $\frac{dk_F}{dV}$: ce terme nous paraît intuitivement le plus sensible à l'effet d'une contrainte mécanique. Une variation de la composition superficielle sous l'effet d'une contrainte

mécanique peut conduire à une modification des constantes cinétiques k_f dans la mesure où l'on considère que l'environnement chimique local affecte directement k_f.

c) sur $\frac{dC_0}{dV}$: ce terme est peu sensible à l'effet de la contrainte. Il n'en dépend qu'indirectement, au voisinage de l'interface, *via* une modification de la composition superficielle de l'électrode en traction.

En conclusion, pour obtenir une instabilité électrochimique à l'interface électrode/solution :

i) en ***mode potentiostatique*** : il faut augmenter la résistance de la solution ou appliquer une contrainte mécanique qui peut favoriser l'apparition d'une impédance négative ;

ii) en ***mode galvanostatique*** : il est beaucoup plus simple d'y observer des oscillations puisque seule la condition $Z_F < 0$ doit être satisfaite, c'est ce qu'on observe expérimentalement sur les alliages Cu-Zn.

V-C Modélisation des oscillatoires en potentiel du système laiton/$NaNO_2$

Les hypothèses de modélisation que nous proposons ici concerneront uniquement les oscillations dans le deuxième puits (V_B-V_C), celles qui durent le plus longtemps et pour lesquelles on obtient un effet de la contrainte mécanique sur leur évolution.

Hypothèses et approximations

1. La complexation se passe au voisinage de l'interface. Cette réaction est consommatrice de cations Cu^{++} , cette perte de cations est contrebalancée par l'oxydation interne de l'électrode.

2. L'oxydation du Cuivre métallique s'effectue à l'interface électrode/film d'oxyde

3. Le Zinc ne joue aucun rôle dans le processus oscillatoire, mais sa diffusion en dépend fortement. En effet, lors de la formation de l'oxyde Cu_2O, peu perméable, la diffusion du Zinc ralentit. En revanche, elle augmente lors de l'oxydation de Cu_2O (*cf.* paragraphe III-I-5-c).

4. Dans un premier temps, on suppose que la concentration C_0 de l'électrolyte au voisinage de l'interface est constante[2].

5. En présence d'une contrainte mécanique la surface exposée A varie en fonction de la vitesse de déformation $\dot{\varepsilon}$. En négligeant les variations du rayon de l'éprouvette pour les faibles déformations ($dr=0$), on peut déduire une relation entre $\dot{\varepsilon}$ et A.

Soit $A = 2.\pi.r.l$, $dA = 2.\pi.r.dl + 2.\pi.l.dr$, on a alors $\frac{dA}{dt} = 2\pi r l_0 \frac{d\varepsilon}{dt} = A_0.\dot{\varepsilon}$

6. L'intervalle d'oscillations de potentiel est loin des potentiels d'équilibre des réactions présentes, leur constante[3] de vitesse dépend alors à chaque instant du potentiel de l'électrode.

7. Enfin, il est nécessaire de tenir compte de la décomposition de l'eau puisqu'on atteint lors des oscillations des potentiels qui sont favorables à son oxydation[4]. La réaction correspondante est :

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^- \qquad (12)$$

Notons que nous avons conservé les numéros des réactions correspondants au chapitre V

---

[2] Si la concentration de l'électrolyte est faible, la force effective d'une réaction électrochimique n'est pas le potentiel V mais V-Φ, Φ étant le potentiel effectif au plan ou se passe la réaction électrochimique. On corrige alors la concentration par le facteur de Boltzmann $C_0 = C_0^*.\exp\left(-\frac{z.e.(V-\Phi)}{kT}\right)$

[3] $K_j = K_j^0.\exp\left(\alpha_j.n_j.F.\frac{(V(t)-V_j^0)}{RT}\right)$, K_j^0 , α_j^0 coefficient de transfert électronique, n_j est le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction j. $V(t)$ est le potentiel à l'interface.

[4] V_0=987 -60pH mV/ECS

Soit donc X_i les concentrations à l'interface des espèces mises en jeu lors des réactions, on pose :
$X_1=[Cu_2O]$, $X_2=[CuO]$, $X_3=[Cu^{++}]$, $X_4=[Cu(OH)_2]$, $X_5=[[Cu(NO_2)]^+]$, $X_6=[Zn]$.

Branche en montée du potentiel

Précipitation de $Cu(OH)_2$:

La vitesse de réaction[5] s'écrit :

$$R_7 = K_7 . X_3$$

$$K_7(t)$$

Oxydation du Cuivre en Cu_2O

$$R_8 = K_8$$

$$K_8 = K_8^0 . \exp[\alpha_8 2. F \frac{(V - V_8^0)}{RT}]$$

Oxydation de Cu_2O en CuO

$$R_9 = K_9 . X_1$$

$$K_9 = K_9^0 . \exp[\alpha_9 2. F \frac{(V - V_9^0)}{RT}]$$

Oxydation de H_2O

$$R_{12} = K_{12}$$

$$K_{12} = K_{12}^0 . \exp[\alpha_{12} 2. F \frac{(V - V_{12}^0)}{RT}]$$

Branche en descente du potentiel

Dissolution de $Cu(OH)_2$

$$R_{10} = K_{10} . X_4 [H^+]^2$$

$$K_{10}(t)$$

Dissolution de CuO

[5] La vitesse d'une réaction j est donnée par $R_j = \frac{1}{A.S_j} . \frac{dX_i(t)}{dt}$, $dX_i(t)$ est la variation du nombre de mole de l'espèce X_i pendant l'intervalle de temps dt, A la surface de l'électrode, S_j différence des coefficients stoechiométriques de la réaction j.

$R_{11} = K_{11}.X_2[H^+]^2$

$K_{11}(t)$

Complexation des cations Cu^{++} avec les anions nitrites

$R_5 = K_5^{\rightarrow}.X_3.[NO_2^-] - K_5^{\leftarrow}.X_6$

$K_5^{\rightarrow} = K_5^{\leftarrow} = K_5(t)$

Oxydation du Zinc en Zn^{++}

$R_1 = K_1.[Zn]$

$K_1 = K_1(t,V)$

L'évolution temporelle du potentiel et des concentrations des espèces X_i satisfont alors le système différentiel suivant :

$$\frac{dX_1}{dt} = R_8 - R_9$$
$$\frac{dX_2}{dt} = -R_{11} + 2R_9$$
$$\frac{dX_3}{dt} = -R_7 - R_5 + R_{10} + R_{11}$$
$$\frac{dX_4}{dt} = R_7 - R_{10}$$
$$\frac{dX_5}{dt} = R_5$$
$$\frac{dX_6}{dt} = R_1$$
$$\frac{dV}{dt} = I_G' - \delta.R_2 + f(A, R_1, R_8, R_9)$$

1. E. I. Meletis and R. F. Hochman, Corrosion Sci., **26**, 63 (1986).
2. R. Bakish, Trans., AIME, **209**, 494, (1957).
3. J. A. and E. N. Pugh, Metall. Trans., **11A**, 809, (1980).
4. J. R. Rice, R. Thomson, Phil. Mag., **29**, 73, (1974).
5. J. H. Lin, R. Thomson, Cleavage, Dislocations emission, and Shielding for Cracks under general loading, Acta Metall., **34**, 2, 187, (1986).
6. R. Labbens, dans Introduction à la mécanique de rupture, Pluralis, (1980).
7. B. S. Majumar and S. J. Burns, Acta Met. **29**, 579-88 (1981).
8. E. W. Hart, Int. J. Solids Structures **16**, 807-23 (1980).
9. R. M. Thomson and J.E. Sinclair, Acta Met. **30**, 1325-34 (1982).
10. G. M. Ugiansky and J. H. Payer, Editors, Stresse Corrosion Cracking, The slow strain-rate Technique, American Society for Testing and Materials, STP, Philadephia, (1979).
11. Th. Magnin, Advances in Corrosion-Deformation Interactions, Trans Tech Publications Ltd, Switzerland, (1996).
12. F. A. Champion, J. Inst. Met. **83**, 385 (1954).
13. H. L. Logan, J. Res. Natl. Bur. Stds. **48**, 99, (1952).
14. E. Dix, Trans. AIME., **137**, 11, (1940).
15. D. A. Vermilyea, Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron base Alloys, Nace, Houston, 208, (1973).
16. R. W. Staehle, Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron base Alloys, Nace, Houston, 180, (1973).
17. F. P. Ford, Mechanisms of Sensitive Cracking of Materials, The Metals Society, London, pp. 480, (1977).
18. J. C. Scully, Corrosion Sci., **15**, 207, (1975).
19. H. Uhlig, K. Gupta, W. Liang, L. electrchem. Soc. **122**, 343, (1975).
20. B. Hinz, Scripta Metall. **19**, 1445, (985).
21. H. E. Johnson, J. Leja, Corrosion **22**, 178, (1966).
22. S. P. Lynch, Corrosion Sci., **22**, 925, (1982).
23. N. J. Petch, Phil. Mag., 331 (1956).
24. A. Paskin, K. Sieradski, D.K. Som, G. J. Dienes, Acta Metall. **30**, 1781, (1982).
25. A. Paskin, K. Sieradski, D.K. Som, G. J. Dienes, Acta Metall. **31**, 1253, (1983).
26. K. Sieradski, R. C. Newman, Phil. Mag. **A 51**, 95, (1985).
27. T. Magnin, A. Chambreuil and B. Bayle, The Corrosion-Enhanced Plasticity Model for Stress Corrosion Cracking in ductile FCC alloys, Acta Mater., **44**, 1457, (1996).
28. W. F. Flanagan, P. Bastias and B. D. Lichter, A theory of Transgranular Stress Corrosion Cracking, Metall Trans., 39 (4), 695, (1991).
29. W. F. Flanagan, Lijun Zhong and B. D. Lichter, a mechanism for Transgranular Stress Corrosion Cracking Metall Trans. A, 24 (3), 553, (1993).
30. M. J. Kaufman and J. L. Fink, Acta Metall, 36, 2213, (1988).
31. T. Haygard et J. R. Williams, Trans. Farad. Soc., **57**, 2288, (1966).
32. P. Bindra et Coll., Discusions of Faraday Soc., **56**, 189, (1974).
33. M. Fleischmann et Coll., Surfaces Science.**100-101**, 583, (1980).
34. G. J. Bignold et M. Fleischmann, Electrochimica Acta, **19**, 363, (1974).
35. E. Budvski, et Coll., Electrochimica Acta, **28**, 925, (1983).
36. G. Blanc et Coll. Electrochimica Acta, **23**, 337, (1978)
37. K. Hladky et J. L. Dawson, Corrosion Sci., **23**, 231, (1982).
38. D. A. Eden, J. L. Dawson et D. G. John, Paten Applications 861158, May 1986, U.S. Patent 513927.
39. U. Bertocci, in Corrosion/89, paper 24, NACE, Houston, TX, (1989).

40. P. C. Pistorius, Electrochemical Noise measurement for Corrosion Applications, J. R. Kearns, J. R. Scully, P. R. Roberge, D. L. Reichert, and J. L. Dawson, editors, ASTM publications, pp.343, (1996).
41. D. Gorse, C. Boulleret, et Barroux, Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications, J. R. Kearns, J. R. Scully, P. R. Roberge, D. L. Reichert, and J. L. Dawson, editors, ASTM publications, pp. 332 (1996).
42. L. Graf, Symposium on fundamental Aspects Of Stress Corrosion Cracking, R. W. Staehle, A. J. Forty, and D. Van Rooyen Eds. pp.187, Nace, Houston (1969).
43. H. Gerischer and Z. Ricket, Metallkunde, **46**, 681, (1955).
44. T. B. Cassagne, W. F. Flanagan and B. D. Lichter, Metall. Trans. A, **17A**, 703, (1986).
45. B. D. Lichter, T. B. Cassagne, W. F. Flanagan and E. N. Pugh, Microstructural Sci.**13**, 361, (1985).
46. J.R. Galvele, Corrosion Sci., **35**, 419 (1993).
47. J.D. Fritz and H.W. Pickering, J. Electrochem. Soc., **138**, 3209 (1991).
48. J.S. Chen, M. Sameron and T.M. Devine, Corrosion Sci., **34**, 2071 (1993).
49. B. W. Parks, J. D. Fritz and H. W. Pickering, Scripta Metall., **23**, 951, (1989).
50. K. Hashimoto, Corrosion Sci., **5**, 597 (1965).
50. A. Kawashima, A. K. Agrawal and R. W. Staehle, J. Electrochem. Soc., **120**, 1822, (1977).
51. E. N. Pugh and A. R. C. Westwood, Phil. Mag. **13**, 167 (1965).
52. E. N. Pugh W. G. Montague and A. R. C. Westwood, Corrosion Sci., **6**, 345 (1966).
53. S. P. Pednekar, A. K. Agrawal, H. E. Chaung and R. W. Steahle, J. Electrochem. Soc., **126**, 701, (1979).
54. E. I. Meletis and R. F. Hochman, Corrosion Sci., 26, 63 (1986).
55. T. B. Cassagne, J. Kruger and E. N. Pugh, ASTM STP 1049, W. B. Lisagor, T. W. Crooker and B. N. Leis, Eds., Philadelphie, 59, (1990).
56. E. N. Pugh, J. V. Craig and W. G. Montague, Trans. AIME, **61**, 468, (1968).
57. J. Yu, N. J. Holroyd, and R. N. Parkins, in : Environment Sensitive Fracture, S. W. Dean, E. N. Pugh and G. M. Ugiansky Eds., *ASTM STP* , **821**, 288 (1984).
58. J. Yu, R.N. Parkins, Y. Xu, G. Thomson and G. C. Wood, Corrosion Sci., **27**, 141 (1987).
59. J. Yu and R. N. Parkins, Corrosion Sci., **27**, 159 (1987).
60. F. Mackay, J.T. Evans, R. N. Parkins, Corrosion Sci., **33**, 699 (1992).
61. D. Wu, H. S. Ahluwalia, H. Cai, J. T. Evans et R. N. Parkins, Corrosion Sci., **32**, 769 (1991).
62. R. B. Rebak, R.M. Carranza, J. R. Galvele, Corrosion Sci., **28**, 1089 (1988).
63. Handbook of Chemistry and Physics, Ed. by C.D. Hodgman, R.C. Weast and S.M. Selby, Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, Ohio (19971).
64. J. R. Galvele, Corrosion Sci., **27**, 1, (1987).
65. J.C. Elkenbracht, B. D. Lichter, C.J. Van Der Wekken, W.F. Flanagan and J.H.W. de Wit, European Federation of Corrosion Publications N° 21 CDI'96 Ed. by T. Magnin, pp. 45-56 (1996).
66. S.K. Venkataraman, D. L. Kohlstedt and W.W. Gerberich. J. Mater. Res. **8**, 685 (1993).
67. A. B. Mann et J.B. Pethica. Langmuir 12, 4583 (1996).
68. A. B. Mann et J.B. Pethica, Thin films and Stresses and Mechanical Properties VI, édité par W.W. Gerberich. H. Gao, J. E. Sundgren et S.P. Baker, Mater. Res. Soc.Symp. Proc. 436, Pittsburgh, PA, 153, (1997).
69. F. Bahr, J.C Nelson, N.I. Tymiak, and W. W. Gerberich,J. Mater. Res., **12**, 3345 (1997)
70. B. C. Syrett and R. N. Parkins, Corrosion Sci., **10**, 197 (1970).
71. X. Luo, J. Yu, Corrosion Sci., **33**, 767 (1996).
72. T.P. Moffat, F.R. F. Fan and A. J. Bard, J. Electrochem. Soc., **138,** 3224 (1991).
73. T.M. Buck, G.H. Wheatley and L. Marchut, Phys. Rev. Lett., **51**, 43 (1983).
74. H. Reichert, P.J. Eng, H. Dosch, I.K. Robinson, Phys. Rev. Lett., **74**, 2006 (1995).

75. W.E. Wallace and G.J. Ackland, Surface. Science Lett., **275**, L685 (1992).
76. A. Aslanides and V. Pontikis, private communication.
77. H. W. Pickering et P. R. Swann, Corrosion, **19**, 373 (1963).
78. J. Laurent and D. Landolt, Materials Science Forum, **44-45**, 213 (1989).
79. J. Laurent and D. Landolt, Electrochimica Acta, **36**, 49 (1991).
80. H.W. Pickering and C. Wagner, J. Electrochem. Soc., **114**, 698 (1967).
81. A.J. Forty and G. Rowlands, Phil. Mag.A, **51**, 95 (1995).
82. F. Takens, *Dynamical Systems and Turbulence, Warwick 1980*, D. Rand et L.Young Eds., Springer Berlin, 1981, 366.Mañé, R., *ibid*, 230.
83. J. P. Eckmann et D. Ruelle, *Reviews of Modern Physics*, **57**, 617 (1985).
84. J. D. Farmer, E. Ott, et J.A. Yorke, *Physica D*, **7**, 153 (1983).
85. P. Grassberger et I.Procaccia, *Physica D*, **9**, 189 (1983).
86. J.-P. Eckmann, S. O. Kamphorst, D. Ruelle et S. Ciliberto, *Physical Review A*, **34**, 4971 (1986).
87. A. Wolf, J. B. Swift, H. L. Swinney, et J. A. Vastano, *Physica D*, **16**, 285 (1985).
88. D. S. Broomhead et G. P. King, *Physica D*, **20**, 217 (1986).
89. R. Vautard, et M. Ghil, *Physica D*, **35**, 395 (1986).
90. G. Rowlands, et J. C. Sprott, *Physica D*, **58**, 251 (1992).
91. J. C. Roux, R. H. Simoyi, et H. L. Swinney, *Physica D*, **8**, 257 (1983).
92. H. D. I. Abarbanel, *Analysis of Observed Chaotic Data*, SPRINGER, (1996).
93. H. Mayet et B.Baroux, European Corrosion Congress, EUROCORR'96, Nice (1996).
94. A. Legat et V. Dolecek, *J. Electrochem. Soc.*,**142**, 1851 (1995).
95. Th. Buzug et G. Pfister, Physical Review **A**, , 45, 7073 (1992).
96. H. D. I. Abarbanel, *Analysis of Observed Chaotic Data*, pp. 73., SPRINGER, (1996).
97. H. D. I. Abarbanel, *Analysis of Observed Chaotic Data*, pp. 77., SPRINGER, (1996).
98. J.C. Sprott et G. Rowlands, Chaos Data Analyzer, Physics Academic Software, Box 8202, North Carolina State University, Raleigh, NC 27695-8202.
99. R. Vandenhouten, M. Rasche, H. Tegtmeier et G. Goebbels, SANTIS 1.1 Software, Inst.Of Physiology, RWTH Aachen (1996).
100. J. L. Kaplan et J. A.Yorke, *Functional Differential Equations and Approximation of Fixed Points*, H. O. Peitgen et H. O. Walther Eds, Springer Berlin, 204 (1979).
101. G. Alvarez, C. Manfredi, M. Giordano, J. R. Galvele, Corrosion Sci., **24**, 769 (1984).
102. D. W. Shoesmith, S. Sunder, M.G. Bailey, G. J. Wallace et F. W Stanchell, J. Electrochem. Soc. **143**, 153 (1983).
103. S. Flecher, R. G. Barradas, et J. D. Porter, J. Electrochem. Soc. **125**, 1960 (1978).
104. J. M. M. Droog, C. A. Alderliesten, P.T. Anderliesten, et G. A. Bootsma, J. Electrochem. Soc. **111**, 61 (1980).
105. A. Shirkhanzadeh, G. E. Thompson et V. Ashworth, Corrosion Sci., **31**,.293 (1990).
106. J. C. Hamilton, J. C. Farmer, et R. J. Anderson, J. electrochem. Soc. **133**, 739 (1986).
107. J. L. Ord, D. J. DeSmet, et Z. Q. Huang, J. electrochem. Soc. **134**, 826 (1987).
108. L. D. Burke, M. E. G. Lyons, in 'Modern Aspects Of Electrochemistry', Vol. 18, R.E. White, J.O'M Bockris; and B. E. Conway, Editors, pp. 169-284, Plenum Press, New York (1986).
109. L. D. Burke, M. J. G. Ahern, et T. G. Ryan, J. Electrochem. Soc. **137**, 553 (1990).
110. P. Pascal, Nouveau Traité de Chimie Minérale. Tome III, pp. 189, Masson et Cie, Paris, (1957).
111. Smith et Martel, Critical stability constants, **4**, Inorganic complexes, Plenum Press, (1976).

112. M. Pourbaix, Atlas d'équilibres électrochimiques à 25 °C, Gauthier-Villars & Cie Editeur Paris (1963).
113. C. Boulleret, Rôles respects du film et des inclusions non métalliques sur la résistance à la corrosion localisée d'alliages Fe17%Cr de synthèse, Thèse., Docteur es Science, Orsay, (1997).
114. E. N. Pugh, J. V. Craig, et A. J. Sedriks, Proceedings of Conference on Fundamental Aspects Of Stress Corrosion Cracking, Ed. Staehle, Forty et Van Rooyen, pp. 118, Nace (1969).
115. D. A; Vermilyea, Proceedings of Conference on Fundamental Aspects Of Stress Corrosion Cracking, Ed. Staehle, Forty et Van Rooyen, pp. 152, Nace (1969).
116. N. Cabrera and N. F. Mott, Rep. Progr. Phys., **12,** 163 (1948).
117. B. Baroux and D. Gorse in : La Corrosion Localisée, F. Dabosi, G. Béranger and B. Baroux Eds, 91 (1994).
118. N. Sato, Corrosion, **45**, N° 5 (1989).
119 G. T. Burstein et P. I. Marshall Corrosion Sci., **24,** 449 (1984).
120. Physical metallurgy, edited by R. W. Cahn, North Holland Publshing Company (1970).
121. D. Roptin and M. Cailler, Scripta Metall., **14**, 1139, (1980).
122. S. R. Bubar and D. A. Vermilyea, J. electrochem. Soc. **113**, 892 (1966).
123. J. Bénard, A. Michel, J. Philibert et J. Talbot, Métallurgie générale, pp. 76, Masson, Paris, (1984).
124. D. A. Jones, Met. Trans., **16A**, 1133, (1985).
125. F.P. Ford, Metal Science, Vol. **12**, 326, (1978).
126. Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, Editors R. W. Staehle, A.J., Forty, et D. Van Rooyen. Ohio University (1969).
127. J.F. Newman in Mechanisms of Environment Sensitive fracture of Materials, Editors,
128. P. Doigt, et P.E.J. Flewitt Met. Trans.A, **9**, 357, (1978).
129. P. Doigt, et P.E.J. Flewitt Corrosion **37**, 378 (1981).
130. P.H. Melville, Br. Corros., J. **15,** 26, (1980).
131. U. Bertocci, J. Electrochem. Soc., **136**, N° 7, (1989).
132. U. Bertocci, dans 'Embrittlment by localized Crack Environment', R.P. Gangloff, Editor, pp.49, TMS-AIME, (1984).
133. U. Bertocci, E.N. Pugh, dans 'Corrosion Chemistry within pits, Crevices and Cracks' A., Turnbull, Editor, pp. 187, Her Majesty's Sationnery Office, London, (1987).
134. J.O'M. Bockris, Modern Electrochemistry Vol **1**, pp. 359, Plenum/Rosetta Edition, New york, (1970).
135. U. Bertocci, F.I. Thomas et E.N. Pugh, Corrosion. **40**, 539, (1984).
136- P. Pascal, Nouveau Traité de Chimie Minérale. Tome II, pp. 624, Masson et Cie, Paris, (1966).
137. J. T. Waber, J. Electrochem. Soc., **101**, 271, (1954).
138. E. S. Hedges et J. E. Meyers, The Problem of physico-Chemicals Periodicity, Arnold, London, (1926).
139. J. P. Joule, Phil. Mag., **24**, 106, (1844).
140. W. Ostwald, Z. Phys. Chem., **35**, 33, (1900).
141. I. Epelboin, C. Gabrieli, M. Keddam, J. C. Lestrade et H. Takenouti, J. Electrochem. Soc., **119**, 1632, (1972).
142. F. N. Albahadily et M. Schell, J. Chem. Phys., **88**, 4312, (1988).
143. F. N. Albahadily, J. Ringland et M. Schell, J. Chem. Phys., **90**, 813, (1989).
144. M. Schell et F. N. Albahadily, J. Chem. Phys., **90**, 822, (1989).
145. O. Lev, A. Wolffberg, M. Sheintuch, et L. M. Pismen, Chem. Eng. Sci., **43**, 1339, (1988).

146. O. Lev, L. M. Pismen et M. Sheintuch, J. Chem. Phys., **93**, 1661, (1989).
147. J. F. Cooper, R. H. Muller et C. W. Tobias, Periodic Phenomena During Anodic Dissolution of Copper at Hight Current Densities, J. of Electrochem. Soc. **127**, 1734, (1980).
148. M. R. Bassett et J. L. Hudson, The dynamics of Electrodissolution of Copper. Chem. Eng. Commun. **60**, 145, (1987).
149. M. R. Bassett et J. L. Hudson, Shil'inkov Chaos During Copper Electrodissolution, J. Phys. Chem. **92**, 6963, (1988).
150. M. R. Bassett et J. L. Hudson, Quasi-periodicity and Chaos During Electrochimical Reactions, J. Phys. Chem. **93**, 2731, (1989).
151. M. R. Bassett et J. L. Hudson, The Oscillatory Electrodissolution of Copper in Acidic Chloride Solution **I**, J. of Electrochem. Soc. **137**, 922, (1990).
152. M. R. Bassett et J. L. Hudson, The Oscillatory Electrodissolution of Copper in Acidic Chloride Solution **II** , J. of Electrochem. Soc. **137**, 1815, (1990).
153. M. R. F. Hurdato, P. T. A. Sumodjo et A. V. Benediti, J. of Electrochem. Soc., **140**, 1567, (1993).
154. G. A. Parks, Chem. Rev., **65**, 177, (1965).
155. L. SiGG, W. Stum, P. Behra, Chimie des Milieux Aquatiques, pp. 191, Masson, Paris, (1992).
156. W. H. J. Vernon et Coll. J. Inst. Met. **65**, 301, (1939)
157. J. Benard et O. Coquelle, Rev. Met., **44**, 82, (1947).
158. Y. Adda et J. Philibert, La diffusion dans les solides, Press Universitaire de France, Paris, (1966).
159. C. M. A. Brett, A. M. O. Brett, Electrochimistry, Principles, Methods and Applications, pp. 55, Oxford University Press, (1993).
160. M. T. M. Koper, in Advanced in Chemical physics, Volume *XCII*, pp. 196, Edited by I. Prigogine and S. A. Rice, John Wiley & Sons, (1996).
161. M. T. M. Koper, Electrochimica Acta., **37**, 1771, (1992).

UNIVERSITÉ DES SC ET TECHN. BIBLIOTHÈQUE UNIVERSITAIRE LILLE