

Impact des ions chlorures : interaction entre le matériau et son environnement

Florence Lequien

► To cite this version:

Florence Lequien. Impact des ions chlorures : interaction entre le matériau et son environnement. Sciences de l'ingénieur [physics]. Université Paris - Saclay, 2021. tel-03972088

HAL Id: tel-03972088 https://theses.hal.science/tel-03972088

Submitted on 3 Feb 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers. L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.





COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES

IMPACT DES IONS CHLORURES : INTERACTION ENTRE LE MATERIAU ET SON ENVIRONNEMENT

par

Florence LEQUIEN

CEA SACLAY DIRECTION DES ÉNERGIES INSTITUT DES SCIENCES APPLIQUÉES ET DE LA SIMULATION POUR LES ÉNERGIES BAS CARBONE DÉPARTEMENT DE PHYSICO-CHIMIE SERVICE DE LA CORROSION ET DU COMPORTEMENT DES MATÉRIAUX DANS LEUR ENVIRONNEMENT



RAPPORT

CEA-R-6580

DIRECTION DES SYSTÈMES

D'INFORMATION CEA / SACLAY 91191 GIF-SUR-YVETTE CEDEX FRANCE



- Rapport CEA-R-6580 -

CEA Saclay Direction des énergies

Institut des sciences appliquées et de la simulation pour les énergies bas carbone Département de Physico-Chimie Service de la Corrosion et du Comportement des Matériaux dans leur Environnement

IMPACT DES IONS CHLORURES : INTERACTION ENTRE LE MATÉRIAU ET SON ENVIRONNEMENT

par

Florence LEQUIEN

- Janvier 2023 -

RAPPORT CEA-R-6580 – Florence LEQUIEN

« Impact des ions chlorures : interaction entre le matériau et son environnement »

Résumé - Naturel et complexe, le phénomène de corrosion est un problème industriel pouvant revêtir des formes variées allant d'une simple perte de matière uniforme à des aspects plus complexes. En corrosion atmosphérique, la présence de polluants joue un rôle clé dans le phénomène de corrosion et particulièrement les polluants à base de chlorures. Si en tout premier lieu, on pense au bord de mer avec la présence de chlorure de sodium NaCl, les ions chlorures sont aussi très utilisés dans l'industrie. Ce qui fait la différence c'est le cation avec lequel l'anion est associé. L'objectif de l'étude est de comprendre les phénomènes de corrosion qui peuvent apparaître lorsqu'un matériau est exposé à un environnement humide en présence de polluants chlorurés tels que HCl ou NaCl. Si les phénomènes de corrosion sont au cœur de la problématique, l'étude de l'électrolyte est un point essentiel. De sa création à sa disparition en passant par sa taille finie, l'électrolyte joue un rôle clé dans les phénomènes de corrosion atmosphérique car sa présence assure le transport des espèces ioniques, et donc du courant. Cette Habilitation à Diriger des Recherches (HDR) montre comment des facteurs inhérents au milieu comme l'aération, l'acidité, ou la salinité du milieu, peuvent influer le déroulement des processus électrochimiques ; et comment les paramètres externes tels que la température ou l'hydrodynamique de la solution peuvent également être une source de variations importantes des phénomènes de corrosion.

Mots-clés : Corrosion - Ion chlorure - Electrolyte - Taille finie - HCl - NaCl

2023 – Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives – France

RAPPORT CEA-R-6580 – Florence LEQUIEN

«Impact of chloride ions: interaction between the material and its environment»

Abstract - Natural and complex, the corrosion phenomenon is an industrial problem that can take various forms, ranging from a simple loss of uniform material to more complex aspects. In atmospheric corrosion, the presence of pollutants plays a key role in the corrosion phenomenon, particularly chloride-based pollutants. If, in the first place, we think of the seaside with the presence of sodium chloride NaCl, chloride ions are also widely used in industry. What makes the difference is the cation with which the anion is associated. The objective of the study is to understand the corrosion phenomena that can appear when a material is exposed to a humid environment in the presence of chlorinated pollutants such as HCl or NaCl. If corrosion phenomena are at the heart of the problem, the study of the electrolyte is an essential point. From its creation to its disappearance, including its finite size, the electrolyte plays a key role in atmospheric corrosion phenomena because its presence ensures the transport of ionic species, and therefore of current. This HDR shows how factors inherent in the medium such as aeration, acidity, or salinity of the medium, can influence the course of electrochemical processes ; and how external parameters such as temperature or hydrodynamics of the solution can also be a source of significant variations in corrosion phenomena.

Key-words: Corrosion - Chloride ion - Electrolyte - Finite size - HCl - NaCl

2023 – Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives – France

Impact des ions chlorures : interaction entre le matériau et son environnement

Florence LEQUIEN

Habilitation à Diriger des Recherches Université Paris-Saclay

Jury

Sylvain FRANGERBernard NORMANDRapporteurChristophe POULARDRapporteurVincent VIVIERRapporteurBruno VUILLEMINStatement

Résumé

Naturel et complexe, le phénomène de corrosion est un problème industriel pouvant revêtir des formes variées allant d'une simple perte de matière uniforme à des aspects plus complexes. En corrosion atmosphérique, la présence de polluants joue un rôle clé dans le phénomène de corrosion et particulièrement les polluants à base de chlorures. Si en tout premier lieu, on pense au bord de mer avec la présence de chlorure de sodium NaCl, les ions chlorures sont aussi très utilisés dans l'industrie. Ce qui fait la différence c'est le cation avec lequel l'anion est associé. L'objectif de l'étude est de comprendre les phénomènes de corrosion qui peuvent apparaître lorsqu'un matériau est exposé à un environnement humide en présence de polluants chlorurés tels que HCl ou NaCl. Si les phénomènes de corrosion sont au coeur de la problématique, l'étude de l'électrolyte est un point essentiel. De sa création à sa disparition en passant par sa taille finie, l'électrolyte joue un rôle clé dans les phénomènes de corrosion atmosphérique car sa présence assure le transport des espèces ioniques, et donc du courant. Cette Habilitation à Diriger des Recherches (HDR) montre comment des facteurs inhérents au milieu comme l'aération, l'acidité, ou la salinité du milieu, peuvent influer le déroulement des processus électrochimiques; et comment les paramètres externes tels que la température ou l'hydrodynamique de la solution peuvent également être une source de variations importantes des phénomènes de corrosion.

Mot clés : Corrosion - Ion chlorure - Electrolyte - Taille finie - HCl - NaCl

Abstract

Natural and complex, the corrosion phenomenon is an industrial problem that can take various forms, ranging from a simple loss of uniform material to more complex aspects. In atmospheric corrosion, the presence of pollutants plays a key role in the corrosion phenomenon, particularly chloride-based pollutants. If, in the first place, we think of the seaside with the presence of sodium chloride NaCl, chloride ions are also widely used in industry. What makes the difference is the cation with which the anion is associated. The objective of the study is to understand the corrosion phenomena that can appear when a material is exposed to a humid environment in the presence of chlorinated pollutants such as HCl or NaCl. If corrosion phenomena are at the heart of the problem, the study of the electrolyte is an essential point. From its creation to its disappearance, including its finite size, the electrolyte plays a key role in atmospheric corrosion phenomena because its presence ensures the transport of ionic species, and therefore of current. This HDR shows how factors inherent in the medium such as aeration, acidity, or salinity of the medium, can influence the course of electrochemical processes; and how external parameters such as temperature or hydrodynamics of the solution can also be a source of significant variations in corrosion phenomena.

Keywords : Corrosion - Chloride ion - Electrolyte - Finite size - HCl - NaCl

Table des matières

Α	Introduction générale	5		
в	Parcours professionnel	11		
С	Recherche	21		
1	Introduction	23		
2	 Corrosion dans un environnement marin Qu'est ce qu'une goutte ? Corrosion sous goutte statique Qu'est ce que l'évaporation ? Pourquoi un dépôt salin ? Influence de l'évaporation sur le phénomène de corrosion sous goutte Peut-on simuler expérimentalement un phénomène de corrosion atmosphérique ? Que faut-il retenir ? 	27 28 30 33 40 46 48		
3	 Corrosion dans un environnement humide pollué par HCl Condensation dans un environnement humide pollué par HCl Impact de la condensation sur un acier inoxydable 316L, étude du phénomène de corrosion Étude du phénomène de corrosion d'un acier bas carbone recouvert d'une couche 75Sn-25Pb exposé à un environnement humide pollué par HCl et CO₂ Vers des matériaux plus résistants Que faut-il retenir ? 	51 52 56 61 68 76		
D	Projet professionnel	77		
E	Conclusion générale	83		
Bi	Bibliographie			
A	Annexe : Les matériaux de l'étude			

Première partie Introduction générale

Introduction générale

Le parcours d'un chercheur est fait de grandes étapes telles que la publication du premier article scientifique, la soutenance de thèse, l'encadrement d'étudiants ou encore l'Habilitation à Diriger des Recherches ou HDR. Il s'agit généralement d'une étape pivot qui permet de faire un point à la fois sur les années passées et d'envisager les perspectives futures.

Comme pour beaucoup, mon parcours est non linéaire. Après un doctorat en simulation des nano-particules bimétalliques qui m'a permis de découvrir l'univers de la recherche, j'ai ensuite intégré le CEA pour un post-doctorat sur la simulation de la corrosion haute température. D'une durée de deux ans, j'y ai découvert la simulation appliquée et couplée à l'expérimental. J'ai ensuite travaillé plus d'un an dans une PME, sur la caractérisation de matériaux par des techniques optiques non-destructives telles que l'ellipsométrie ou la réflectométrie. Cette expérience m'a permis de me rendre compte des limitations logistiques et du coût de la recherche. Elle s'est suivie d'un second post-doctorat sur le développement mathématique de code, permettant d'approfondir mes notions de modélisation.

Cependant, ce mémoire n'aborde pas ces différents aspects de mon parcours mais se focalise sur une sélection de mes travaux de recherche effectués de septembre 2012, date de mon embauche au CEA, à aujourd'hui. Outre la corrosion, différents thèmes sont abordés avec comme fil conducteur un environnement : le milieu humide chloruré.

Le chlore de symbole Cl, est un élément chimique appartenant au groupe des halogènes. Le mot chlore vient du grec khlôros signifiant "vert pâle". On trouve généralement le chlore sous forme d'ion chlorure Cl⁻, d'une valence de -1; et combiné avec d'autres éléments tels que le sodium sous la forme de sel NaCl. L'ion chlorure est présent en grande quantité dans la nature et il est nécessaire à la majorité des formes de vie, dont la vie humaine. Le chlore permet tout comme le sodium, la régularisation de la rétention d'eau dans le corps humain. Il joue également un rôle important pour le système digestif. Le chlore est aussi très présent dans l'industrie. S'il est principalement utilisé dans la fabrication de composés organiques chlorés comme par exemple le monomère de chlorure de vinyle, il est aussi abondamment employé comme agent de blanchiment dans la fabrication des pâtes et papiers, dans le blanchiment des textiles et des tissus, ou encore dans la désinfection de l'eau potable et de l'eau des piscines, dans l'assainissement des déchets industriels et des eaux usées.

Mais sa présence n'est pas sans conséquence. Si pour l'homme, elle peut être nocive, d'un point de vue corrosion, le chlore et les matériaux ne font généralement pas bon ménage. A haute température par exemple, le chlore peut réagir avec les métaux ou avec les phases non-métalliques présentes dans un alliage.

A température ambiante, deux phénomènes de corrosion aqueuse, liés à la présence d'ions chlorures sont bien connus :

- la corrosion dite uniforme ou généralisée, qui entraîne une réduction homogène de l'épaisseur du matériau. C'est par exemple le cas du fer immergé dans une solution de HCl;
- et la corrosion par piqûre, forme localisée de corrosion conduisant à attaquer localement le matériau. Difficilement observable car les piqûres peuvent être petites en apparence et parfois recouvertes d'une calotte. L'un des exemples le plus connu de corrosion par piqûre est l'attaque de l'acier inoxydable austénitique par les chlo-

rures.

Si ces phénomènes de corrosion sont maintenant bien identifiés, subsistent de nombreuses questions quand le chlore fait partie de l'environnement, notamment du fait qu'il peut être associé à différents cations qui confèrent à la molécule formée des propriétés diverses.

Dans ce mémoire, deux composés sont étudiés, le chlorure de sodium NaCl et le chlorure d'hydrogène HCl. Si NaCl est connu comme étant un sel hygroscopique qui va permettre la condensation pour des humidités relatives plus faibles que 100%, la présence de HCl tend elle aussi à favoriser la condensation par abaissement de la température de rosée. Dans les deux cas, la pollution de l'environnement par ces composés entraîne la formation et/ou la persistance d'un électrolyte à la surface des matériaux. Cet électrolyte est susceptible d'amorcer un phénomène de corrosion, qui peut être influencé par de nombreux paramètres que sont la formation des produits de corrosion, la forme de l'électrolyte et son évolution au cours du temps ou encore l'environnement lui-même. Il ne s'agit donc pas de se focaliser uniquement sur les phénomènes de corrosion mais sur les conditions qui peuvent la piloter, autrement dit la synergie qui apparaît entre l'électrolyte et le matériau en tenant compte de l'environnement. Seront ainsi abordées des thématiques diverses comme la dynamique des fluides, les phénomènes de corrosion.

Ce manuscrit est structuré en quatre parties. Dans la première d'entre elle, afin de retracer mon parcours de manière synthétique, une notice présente ma formation, mes expériences professionnelles, mon activité d'enseignement ainsi que la liste de mes publications et communications.

J'expose ensuite une sélection de mes travaux de recherche menés depuis mon embauche au CEA jusqu'à aujourd'hui. J'ai choisi volontairement de ne pas tout présenter afin de focaliser sur une thématique qui est l'étude de l'impact d'un environnement humide pollué par des ions chlorures sur le phénomène de corrosion.

Le chapitre II est consacré à l'étude du phénomène de corrosion dans un environnement marin. Dans cet environnement, il se produit une corrosion dite atmosphérique, basée sur la réaction d'un métal avec le dioxygène de l'air en présence d'un électrolyte. En bord de mer, cet électrolyte est généralement sous forme de gouttelettes de par la présence des embruns marins. Cette partie s'attachera donc à étudier aussi bien l'électrolyte constitué de solution saline que la corrosion qui peut apparaître au contact de cet électrolyte. Si les mécanismes sont voisins de ceux de la corrosion en milieux aqueux, le fait que l'électrolyte s'évapore lors des périodes de séchage (pendant le jour par exemple) impacte le phénomène de corrosion, car l'évaporation crée une hydrodynamique au sein de la goutte qui influence le phénomène de corrosion.

Dans le chapitre III, j'aborde les phénomènes de corrosion qui peuvent apparaître dans un environnement humide pollué par HCl. Au contact d'une teneur en eau de l'air suffisamment importante, ou d'une température suffisamment basse, un phénomène de condensation peut apparaître à la surface du matériau. Or, HCl est un acide fort qui s'ionise totalement en solution aqueuse. Ainsi, en présence d'eau, le chlorure d'hydrogène s'adsorbe dans le liquide. Ce chapitre porte donc à la fois sur l'étude des phénomènes de condensation et des paramètres qui conduisent à sa formation; tout en étudiant les phénomènes de corrosion qui peuvent apparaître au contact de tels électrolytes de taille finie.

Ce mémoire se conclut par un dernier chapitre dédié aux perspectives qu'ouvrent ces différentes études et qui définissent mon projet professionnel. J'expose les objectifs futurs et les moyens utilisés pour y parvenir. Certains, comme le volet simulation, ont déjà été initiés pendant la rédaction de ce mémoire et complètent les volets expérimentaux. D'autres, comme l'usinage ou la création de revêtement par fabrication additive, sont complètement nouveaux, mais s'avèrent nécessaires pour faire évoluer les connaisances et espérer pouvoir minimiser les phénomènes de corrosion.

Deuxième partie Parcours professionnel

Activités professionnelles

Depuis Sept 12	:	CDI Ingénieur-Chercheur au LECNA au CEA Saclay
Mars 12 - Sept 12	:	Post-doctorat au Laboratoire Paul Painlevé, U.M.R CNRS 8524 à l'Université de Lille Numérisation du modèle EKINOX, code de simulation d'oxydation dans les REP
Mai 11 - Mars 12	:	CDI Ingénieur de recherche Société MCSE à Sannois Valorisation de l'ellipsométrie en entreprise
Avril 09 - Avril 11	:	Post-doctorat au LECNA au CEA Saclay Développement du code de simulation EKINOX pour simuler le phénomène d'oxydation dans les REP
Sept 05 - Nov 08	:	Doctorat à l'ICMMO, Université de Paris-Sud Thermodynamique des agrégats bimétalliques : surface, volume et effet de taille finie

Articles dans les revues à comité de lecture

[A11] F. LEQUIEN, Q. AUZOUX, G. MOINE, M. ROUSSEAU, S. PASQUIER-TILLIETTE, A. HOLANDE, S. AMMI, S. HEURTAULT and P. PRIEUR, Characterization of an aluminum conductor steel reinforced (ACSR) after 60 years of operation, Engineering Failure Analysis, 105039 (2020)

[A10] F. LEQUIEN, G. MOINE, Corrosion of a 316L stainless steel in a gaseous environment polluted with HCl : mechanism, Materials and Corrosion, (2020)

[A9] F. LEQUIEN, G. MOINE, J. TOSI, Corrosion initiation of Hastelloy C-2000 in HCl polluted atmosphere, Materials and Corrosion, (2020)

[A8] F. LEQUIEN, G. MOINE, Corrosion of a 75Sn/25Pb coating on a low carbon steel in a gaseous environment polluted with HCl : mechanism, Materials and Corrosion 69 (10), 1422-1430 (2018)

[A7] F. LEQUIEN, V. SOULIE, G. MOINE , A. LEQUIEN, D. FERON, P. PRENE, H. MOEHWALD, T. ZEMB, H. RIEGLER, Corrosion influence on the evaporation of sessile droplet, Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects 546, 59-66 (2018)

[A6] V. SOULIE, F. LEQUIEN, F. FERREIRA-GOMES, G. MOINE, D. FERON, P. PRENE, H. MOEHWALD, T. ZEMB, H. RIEGLER, Salt-Induced Iron Corrosion under Evaporating Sessile Droplets of Aqueous Sodium Chloride Solutions, Materials and Corrosion 68 (9), 927-934 (2017)

[A5] V. SOULIE, S. KARPITSCHKA, F. LEQUIEN, P. PRENE, T. ZEMB, H. MOEH-WALD, H. RIEGLER. The evaporation behavior of sessile droplets from aqueous saline solutions. Phys Chem Chem Phys. (2015); 17 (34) : 22296-303

[A4] C. DESGRANGES, F. LEQUIEN, E. AULANT, M. NASTAR, D. MONCEAU; Depletion and Voids Formation in the Substrate During High Temperature Oxidation of Ni-Cr Alloys, Oxidation of Metals, Volume 79, Issue 1-2, pp 93-105 (2013)

[A3] F. LEQUIEN, J. CREUZE, F. BERTHIER et B. LEGRAND; Superficial segregation, wetting, and dynamical equilibrium in bimetallic clusters : A Monte Carlo study; Physical Review B 78, 075414 (2008).

[A2] F. LEQUIEN, J. CREUZE, F. BERTHIER et B. LEGRAND; Dynamical equilibrium in nanoalloys; Faraday Discussions 138, 105 (2008).

[A1] F. LEQUIEN, J. CREUZE, F. BERTHIER et B. LEGRAND; Superficial Segregation in nanoparticles : from facets to infinite surfaces; Journal of Chemical Physics 125, 094707 (2006).

Notes techniques

Il s'agit de documents internes au CEA, souvent classés en diffusion restreinte et non publiables.

- Nombre par thématique :
 - Corrosion par HCl : 8
 - Corrosion atmosphérique : 6
 - Code EKINOX : 4
 - Corrosion par les acides organiques : 2
 - Emission acoustique : 1

Posters

[P11] Numerical study of evaporating sessile droplets. C. LALANNE, F. LEQUIEN, M.J. FULLANA, Droplets, Durham (2019)

[P10] C. LALANNE, F. LEQUIEN, M.J. FULLANA, Ecole d'été, Complex Motion in Fluids, Danemark (2019)

[P9] Corrosion of a 75Sn/25Pb coating on a low carbon steel in a gaseous environment polluted with HCl : mechanism. F. LEQUIEN et G. MOINE, IUPAC Paris (2019).

[P8] Evaporation. C. LALANNE, F. LEQUIEN, M.J. FULLANA, Journées Corrosion MaNu Orsay (2019)

[P7] Simulation de l'oxydation haute température d'alliage Ni-Cr : modèle EKINOK. F. LEQUIEN, L. MARTINELLI, C. CHAINAIS, F. BOUCHON, Y. SAMOURA, C. DES-GRANGES, Journées Corrosion MaNu Orsay (2019)

[P6] Modélisation et simulation de la propagation d'une piqûre de corrosion dans les aciers inoxydables, M. Bouguezzi, F. ROUILLARD, F. LEQUIEN, C. Bataillon, D. HIL-

HORST, J.F. SCHEID, École de recherche en mathématiques pour l'énergie nucléaire en partenariat avec GDR MaNu

[P5] Analyse du transfert de HCl gazeux dans une goutte par couplage CRDS résistivité. F. LEQUIEN, G. MOINE, F. ROUILLARD, A. PAILLOUX. Journée de l'Electrochimie Paris, (2013)

[P4] EKINOX (Estimation KINetics OXidation) model : Examples of calculations to anticipate the evolution in the substrate during alloys oxidation, C. DESGRANGES, F. LEQUIEN, E. AUBLANT, M. NASTAR Gordon Research Conference on High Temperature Corrosion (GRC), New London, USA (2011)

[P3] Evolution of Metal and Oxide during Oxidation : Development of a Numerical Tool. E. AUBLANT, F. LEQUIEN, C. DESGRANGES, M. NASTAR. EUROMAT2009 Glasgow (2009)

[P2] Ségrégation superficielle dans les agrégats : comparaison avec les surfaces ; F. LE-QUIEN, J. CREUZE, F. BERTHIER et B. LEGRAND ; affiche aux Journées Simulations Numériques, Paris (2006).

[P1] Segregation in Cu-Ag nanoparticles : existence of a dynamical equilibrium; F. LEQUIEN, J. CREUZE, F. BERTHIER et B. LEGRAND; affiche à la Summer School on Metal Clusters and Surfaces, Pise (Italie) (2006).

Oraux

[O25] Numerical study on sessile droplet evaporation, C. LALANNE, JM FULLANA, F LEQUIEN, APS– DFD, Seattle (2019)

[O24] Modélisation et simulation de la propagation de piqûre de corrosion dans les aciers inoxydables, **M. BOUGUEZZI**, F. ROUILLARD, F. LEQUIEN, C. BATAILLON, D. HILHORST, J-F SCHEID, Matériaux, Strasbourg (2018)

[O23] Etude du phénomène de corrosion d'un acier bas carbone étamé 25Pb/75Sn dans un environnement pollué par HCl. **F. LEQUIEN** et G. MOINE, Matériaux Montpellier (2018)

[O22] Salt induced iron corrosion under evaporating sessile droplets of aqueous sodium chloride solutions, V. SOULIE, S. KARPITSCHKA, **F. LEQUIEN**, T. ZEMB, H. MOEHWALD, H. RIEGLER, EUROCOR, Montpellier (2016)

[O21] Dispositif dédié à l'observation de la dynamique d'une goutte saline et à la compréhension de l'initiation des mécanismes de corrosion localisée associée, V. SOULIE, **F. LEQUIEN** MINOS, Saclay (2015)

[O20] Salt-Induced Marangoni Flows in Evaporating Sessile Droplets, V. SOULIE, S. KARPITSCHKA, F. LEQUIEN, T. ZEMB, H. MOEHWALD, H. RIEGLER, 7th Conference of the International Marangoni Association, Vienne, Autriche, Juin 2014.

[O19] Evaporation behavior of sessile droplets from complex fluids : Aqueous Saline Solutions. **V. SOULIE**, S. KARPITSCHKA, F. LEQUIEN, T. ZEMB, H. MOEHWALD, H. RIEGLER., The 4th International Workshop on Crystallization in Porous Media, Amsterdam, Pays-Bas (2014)

[O18] Concentration dependence of coffee-ring formation in sessile droplets of saline solutions, **V. SOULIE**, S. KARPITSCHKA, F. LEQUIEN, T. ZEMB, H. MOEHWALD, H. RIEGLER, Droplet2013, Marseille (2013)

[O17] Depletion and Voids Formation in the Substrate during High Temperature Oxidation of Ni-Cr Alloys : a Numerical Study; C. DESGRANGES, **F. LEQUIEN**, E. AU-BLANT, M. NASTAR, D. MONCEAU; Sième Conférence Internationale sur la Corrosion et la Protection des Matériaux pour les Hautes Températures (2012)

[O16] High temperature oxidation of ternary NiCrFe alloys : comparison between experimental and numerical studies towards a validation of the model, **C. DESGRANGES**, F. LEQUIEN, E. AUBLANT, M. NASTAR, European Corrosion Congress (EUROCORR), Stockholm, Suède (2011)

[O15] EKINOX (Estimation KINetics OXidation) model : Kirkendall effect and cationic vacancies injection in the substrate, **C. DESGRANGES**, F. LEQUIEN, E. AUBLANT, M. NASTAR, 8th International Conference on Diffusion in Materials (DIMAT), Dijon, France (2011)

[O14] Présentation du modèle EKINOX : étude de l'oxydation des alliages base Nickel, C. DESGRANGES, **F. LEQUIEN**, E. AUBLANT, M. NASTAR, Matériaux 2010, Nantes, France (2010)

[O13] Modèle EKINOX (Estimation KINetics OXidation) pour l'oxydation des alliages binaires C. DESGRANGES, F. LEQUIEN, E. AUBLANT, M. NASTAR, 41èmes Journées d'Etude sur la Cinétique Hétérogène (JECH), Le Puy-en-Velay, France (2010)

[O12] EKINOX (Estimation KINetics OXidation) model : examples of calculation to anticipate the chemical evolution in the substrate during alloys oxidation, **C. DES-GRANGES**, F. LEQUIEN, C. CORVALAN MOYA, E. AUBLANT, M. NASTAR, D. MONCEAU International Workshop on Coupling Mechanisms to Improve Lifetime Prediction of LWRs, Moret-sur-Loing, France (2010)

[O11] High temperature oxidation of ternary NiCrFe alloys : comparison between experimental and numerical studies towards a validation of the model, C. DESGRANGES, F. LEQUIEN, E. AUBLANT, M. NASTAR, 7th Contribution of Materials Investigations to Improve the Safety and Performance of LWRs (FONTEVRAUD), Avignon, France (2010)

[O10] Oxidation of ternary NiCrFe alloys : A comparison between experimental and numerical studies, C. DESGRANGES, F. LEQUIEN, **E. AUBLANT**, M. NASTAR, 7th Contribution of Materials Investigations to Improve the Safety and Performance of LWRs (FONTEVRAUD), Avignon, France (2010)

[O9] Superficial segregation, wetting and phase transitions in bimetallic alloys : from the infinite crystal to the nanoparticle; F. LEQUIEN, **J. CREUZE**, F. BERTHIER, I. BRAEMS et B. LEGRAND; conférence au 6th International Workshop on Surface and Interface Segregation (IWSIS6), Barcelone (Espagne) (2008).

[O8] Ségrégation et transition de phase dans les alliages bimétalliques : du massif aux agrégats... En passant par les surfaces; **J. CREUZE**, F. BERTHIER, I. BRAEMS, F. LEQUIEN, L. DELFOUR et B. LEGRAND; conférence aux Journées de la Matière Condensée (11), Strasbourg (2008).

[O7] Des multiples facettes du diagramme de phases des nanoparticules d'alliages métalliques; **F. LEQUIEN**, J. CREUZE, F. BERTHIER et B. LEGRAND; conférence aux Journées de la Matière Condensée (11), Strasbourg (2008).

[O6] Quand ségrégations superficielle et cardiaque se rencontrent dans les nanoalliages icosaédriques, **F. LEQUIEN**, J. CREUZE, F. BERTHIER et B. LEGRAND; conférence à une réunion de Groupe De Recherche « Nanoalliages : synthèse, structure et propriétés », Oléron (2008).

[O5] Dynamical Equilibrium in Nanoalloys; **F. LEQUIEN**, J. CREUZE, F. BER-THIER et B. LEGRAND; conférence aux Faraday Discussions « Nanoalloys : From Theory to Application », Birmingham (Angleterre) (2007).

[O4] Modélisation à l'échelle atomique des alliages bimétalliques : des effets d'interfaces aux effets de taille finie; **F. BERTHIER**, I. BRAEMS, J. CREUZE, F. LEQUIEN, R. TÉTOT et B. LEGRAND; conférence à la réunion préliminaire à la création du GDR « Nanoalliages : synthèse, structure et propriétés », LEM-ONERA, Châtillon (2007).

[O3] Ségrégation, mouillage et équilibre dynamique : les multiples facettes des agrégats bimétalliques; **F. BERTHIER**, F. LEQUIEN, J. CREUZE et B. LEGRAND; conférence aux Journées de la Matière Condensée (10), Toulouse (2006).

[O2] Ségrégation dans les agrégats bimétalliques : de la coquille au coeur; **F. LE-QUIEN**, J. CREUZE, F. BERTHIER, I. BRAEMS, V. MORENO et B. LEGRAND; séminaire invité au Laboratoire d'Etude des Microstructures (ONERA), Châtillon (2005).

[O1] Segregation in bimetallic aggregates : facets... with multiple facets !; F. LEQUIEN, J. CREUZE, F. BERTHIER et B. LEGRAND; conférence au 5th International Workshop on Surface and Interface Segregation (IWSIS5), Pragues (2005).

Encadrement de travaux de recherches

Niveau L3

- COMELLE Camille (2015-2016), Licence Pro Physique et Chimie des Matériaux à l'UPMC-ETSL, « Expertise de conducteur aérien, manifestation de la corrosion atmosphérique » (encadrement 100%)
- LEFEBERE Brice (2011-2012) Université Paris XIII / Saint Denis la Plaine /IUT St Denis « Caractérisation d'échantillons en couche mince par ellipsomètrie » (encadrement 80%) -
- MENEGAZZI Dante (2011-2012) Université Paris XIII / Saint Denis la Plaine /IUT St Denis « Recherche et Développement d'une cellule chauffante rotative pour ellipsométrie / Caractérisation Polymères » (encadrement 50%)

Niveau MASTER

- BOUGUEZZI Meriem (2017) Master 2 Ingénierie Mathématiques et Outils informatiques Parcours MCAD (Modélisation, Calcul, Aide à la Décision) à l'université de Lorraine « Simulation d'une piqûre de corrosion, développement d'un code de calcul » (co-encadrement 33%)
- FOUDAD Mohamed, (2017) Master 1, Mécanique des Fluides Université Pierre et Marie Curie (UPMC) - Paris 6 « Simulataion sous COMSOL de l'évaporation de goutte » (co-encadrement 50%)
- FERREIRA-GOMES Franck (2015), MASTER 2 MSE, « Etude de la corrosion atmosphérique du fer sous une goutte sessile de solutions salines » (encadrement 100%)
- HABIBI-EL FOUNI Meriem (2014), MASTER 2 MSE, « Oxydation des alliages Ni-Cr : Expérimentation et Modélisation», (co-encadrement 50%)

Ingénieur en alternance

- MENUT Martin (2019-2022), Apprenti ingénieur Matériaux Polytech Paris-Saclay,
 « Développement d'un code de calcul sous COMSOL pour simuler les phénomènes de corrosion dans un environnement humide pollué par HCl», (encadrement 100%)
- NEVES Claudio (2016-2017), Apprenti ingénieur Matériaux Polytech Paris-Sud, « Expertise d'un conducteur aérien rompu ». (encadrement 100%)

Encadrement de thèse

- LALANNE Cécile (début décembre 2018), Directeur de thèse M-J. FULLANA,
 « Etude de l'impact des polluants atmosphériques sur le phénomène de corrosion sous goutte. Application aux conteneurs de déchets nucléaires.»
- BOUGUEZZI Meriem (début septembre 2017), Directeurs de thèse : D. HILL-HORST et J-F SCHEID, « Modélisation et simulation de la propagation de piqûre des aciers inoxydables. »
- SOULIE Virginie (soutenance en 2015), Thèse franco-allemande, Directeurs de thèse : T. ZEMB., «Sessile Droplets of Salt Solutions on Inert and Metallic Surfaces : Influence of Salt Concentration Gradients on Evaporation and Corrosion Behaviour. »

Activités d'enseignement

Enseignements

- Depuis 2014 : Cours/TD Défaut, diffusion, corrosion : 2eme année de cycle d'ingénieur Apprenti ingénieur Matériaux Polytech Paris-Sud, 37h
- 2012 : Formation professionnelle en ellipsométrie, 10h
- 2007 2008 : TD Cinétique chimique et vitesse de réaction, DEUG section prépaingénieur, 32h
- 2006 2008 : TP de Physique pour la section ingénieur IFIPS, 12
h $\,$

Responsabilités pédagogiques

- 2016 : Tuteur pédagogique cycle Apprenti ingénieur Matériaux Polytech Paris-Sud
- GT Initiatives pédagogiques

Charge d'intérêt collectif

- 2017 2020 : Membre élu au Comité d'Unité du SCCME
- 2017 2020 : Membre élu au Comité d'Unité du DPC
- 2017 2020 : Membre élu au Comité d'Unité de la DEN/CEA Saclay
- 2021 : Membre au Comité d'Unité de l'ISAS/CEA Saclay

Troisième partie Recherche

CHAPITRE 1

Introduction

Phénomène naturel et complexe, la corrosion est un problème industriel pouvant revêtir des formes variées allant d'une simple perte de matière uniforme à des aspects plus complexes [1]. Du latin « corrodere » signifiant : ronger, attaquer ; la corrosion est définie comme une dégradation ou une transformation irréversible du matériau et de ses propriétés par réaction physico-chimique avec l'environnement. Dans la plupart des cas, il s'agit du retour d'un métal à un état oxydé stable.

Le processus de corrosion se décrit par trois éléments : le matériau, l'environnement et les effets annexes (mécanique, biologique). Il se divise généralement en deux domaines qui sont définis par l'environnement :

- la corrosion à chaud ou sèche qui se développe à température élevée quand un métal est exposé à un gaz oxydant. Ce type de corrosion se produit en l'absence d'électrolyte;
- et la corrosion aqueuse ou humide qui est de nature électrochimique. Elle est caractérisée par l'apparition de courant électrique en dehors de toute source extérieure, c'est à dire par déplacement d'électrons au sein du matériau et n'est possible qu'en présence d'un électrolyte.

Mes activités au CEA m'ont conduit à aborder ces différents aspects de la corrosion :

- via l'utilisation du code EKINOX (Estimation KINetics of OXidation), je travaille sur la thématique de la corrosion haute température. Le code EKINOX a pour objectif de simuler la croissance d'une couche d'oxyde Cr_2O_3 à la surface de matériaux modèles Ni-Cr. Il est basé sur le calcul de l'évolution des profils de concentration des espèces chimiques et des défauts dans l'oxyde et dans le substrat. Le travail sur le code EKINOX est encore en cours avec une amélioration permanente de l'algorithme utilisé et l'implémentation d'un troisième élément : le fer, permettant ainsi de se rapprocher du trio d'éléments constitutifs des alliages utilisés dans le domaine du nucléaire.
- la corrosion aqueuse est abordée dans différents volets :
 - en corrosion atmosphérique avec l'expertise de conducteurs de courant haute tension

- en corrosion atmosphérique marine où l'impact de la présence d'une goutte et de son évaporation sur le phénomène de corrosion est étudié;
- en corrosion atmosphérique industrielle, dans un environnement humide pollué par HCl.

Pour mon HDR, j'ai fait le choix de ne présenter que la recherche sur les deux derniers volets car ces sujets de recherche ont été publiés et peuvent être présentés librement. De plus, ils ont un point commun : l'ion chlorure. L'HDR sera donc ciblée corrosion atmosphérique en milieu chloruré.

En corrosion atmosphérique, l'environnement est qualifié d'élément essentiel : il est la somme de tous les éléments extérieurs au matériau et induit ou non sa corrosion. Il se définit par un trio de paramètres : l'humidité relative, la température et les polluants. L'humidité relative représente la quantité d'eau contenue dans l'atmosphère environnant le matériau. Il s'agit du rapport de la pression partielle de vapeur d'eau sur la pression de saturation à une température donnée. Comprise entre 0 et 100%, l'humidité relative permet de jouer sur la présence ou non d'un électrolyte à la surface du matériau et sur sa forme. Plus généralement, elle est le paramètre qui permet de contrôler la dynamique de l'électrolyte telle que l'évaporation ou la condensation, deux phénomènes au cœur de l'étude. L'humidité relative est étroitement liée à la température. Dans l'ensemble des études présentées, la température maximum est la température ambiante, une température présente dans la vie de tous les jours mais aussi dans de nombreuses applications industrielles. Cette température peut cependant s'avérer être un paramètre pénalisant pour le matériau, notamment en présence de polluants, car elle peut devenir inférieure à la température de rosée de l'environnement, favoriser la condensation et donc la formation d'un électrolyte.

Le terme de polluant désigne des agents, à l'origine d'une altération des qualités du milieu, même s'ils y sont présents à des niveaux inférieurs au seuil de nocivité, on parle aussi d'agents corrosifs. Il existe de nombreux polluants tels que l'ozone O_3 liée à l'interaction entre la lumière solaire, l'oxygène et les polluants, le dioxyde d'azote NO₂ créé par la pollution automobile ou encore le dioxyde de soufre SO₂ issu du charbon, du pétrole ou des émissions des installations industrielles. Mais il n'y a pas que les activités industrielles et agricoles, ou le transport qui polluent l'atmosphère, il existe aussi une importante pollution liée aux ions chlorures. Si en tout premier lieu, on pense au bord de mer avec la présence de chlorure de sodium NaCl, les ions chlorures sont aussi très utilisés dans l'industrie. La différence provient du cation avec lequel l'anion est associé. Deux composés ont été étudiés : HCl et NaCl.

L'acide chlorhydrique HCl également appelé acide muriatique, est un liquide incolore ou légèrement jaune. Il est utilisé dans de nombreuses branches de l'industrie telles que la fabrication de composés organiques comme le dichloroéthane [2], le chlorure de vinyle [3], la fabrication de polychlorure de vinyle [4], la gestion du pH de nombreux procédés de fabrication : production d'eau potable [5], industries agro-alimentaires ou pharmaceutiques [6], pour le décapage [7], l'élimination du tartre ou encore le traitement des cuirs dans l'industrie du tannage [8]. Immergés dans du HCl, les matériaux présentent généralement un phénomène de corrosion généralisée ou uniforme, qui se matérialise par une diminution régulière de l'épaisseur du matériau ou simplement un changement de coloration (ternissement). Pour les matériaux protégés par un film passif, une corrosion localisée peut aussi apparaître, on parle de corrosion par piqûre. Elle apparaît en certains points de la surface métallique, et se développe de façon insidieuse en s'auto propageant. Si généralement la qualité d'acide fort de l'acide chlorhydrique le rend connu, peu d'études s'intéressent à la corrosivité de sa phase gazeuse. Et pourtant, mélangé à un air humide, le chlorure d'hydrogène facilite la formation d'un électrolyte sous forme de goutte acide et concentrée en Cl⁻.

En solution, le chlorure de sodium NaCl forme une solution de pH neutre à tendance alcaline [9] mais corrosive comme en témoignent les infrastructures en bords de mer. On utilise ce côté corrosif pour tester les matériaux : c'est le principe des brouillards salins par exemple, où une solution saline est vaporisée à la surface des matériaux, permettant une évaluation standardisée de la résistance à la corrosion. Il s'agit d'un test de corrosion accélérée où les résultats sont obtenus après une période de temps plus courte qu'avec une exposition naturelle. Si ces tests sont essentiels pour le développement et la qualification de matériaux, ces tests échouent dans la reproduction de la performance de résistance à la corrosion obtenue dans les conditions de service. En effet, le matériau n'est généralement pas exposé dans son intégralité aux produits corrosifs mais plus localement de part la présence d'électrolyte de taille finie de solution saline telle qu'une goutte.

L'objectif de cette étude est donc de comprendre les phénomènes de corrosion qui peuvent apparaître lorsqu'un matériau est exposé à un environnement humide en présence de polluants chlorurés tels que HCl ou NaCl. Si les phénomènes de corrosion sont au coeur de la problématique, l'étude de l'électrolyte est un point essentiel à ne pas négliger. De sa création à sa disparition en passant par sa taille finie, l'électrolyte joue un rôle clé dans les phénomènes de corrosion atmosphérique car sa présence assure le transport des espèces ioniques, et donc du courant. Nous verrons comment des facteurs inhérents au milieu comme l'aération, l'acidité, ou la salinité du milieu, peuvent influer sur le déroulement des processus électrochimiques; et comment les paramètres externes tels que la température ou l'hydrodynamique de la solution peuvent également être une source de variations importantes des phénomènes de corrosion.

CHAPITRE 2

Corrosion dans un environnement marin

Table des matières

1	Qu'est ce qu'une goutte ?	28
	Définition d'une goutte sessile	28
	Goutte sessile sous forme de calotte sphérique	29
2	Corrosion sous goutte statique	30
	Modèle de la goutte d'Evans	30
	Étude de l'impact de l'environnement sur une goutte statique	31
3	Qu'est ce que l'évaporation ? Pourquoi un dépôt salin ?	33
	Évaporation d'une goutte dans un environnement humide	33
	Évaporation d'une goutte sessile dans un environnement humide	34
	Dépôt après évaporation	36
4	Influence de l'évaporation sur le phénomène de corrosion sous goutte .	40
	Évaporation pour une humidité relative de 0% RH	40
	Influence de l'humidité relative	43
5	Peut-on simuler expérimentalement un phénomène de corrosion atmo-	
	sphérique?	46
6	Que faut-il retenir ?	48

En milieu marin, les matériaux sont au contact d'un environnement humide chargé en sel NaCl. Ils peuvent aussi être au contact d'embruns marins, des aérosols enlevés par le vent à la crête des vagues ou formés par le ressac. De petites gouttes salées se déposent alors à la surface de ces matériaux. La solution saline crée un électrolyte de taille finie, qui réagit avec la surface, conduisant à une corrosion par aération différentielle. Un exemple célèbre a été présenté par Evans [10]. Il montre comment la variation de l'épaisseur de l'électrolyte et donc de la diffusion de l'oxygène entre le bord de la goutte et son centre induit la création d'une pile électrochimique avec une cathode et une anode spatialement séparées sous la goutte. Le modèle de la goutte d'Evans est cependant spécifique aux gouttes statiques, c'est-à-dire qui ne s'évaporent pas. En conditions stationnaires, le phénomène de corrosion sous goutte est couramment étudié [11, 12, 13, 14, 15, 16]. Mais les gouttes dites statiques ne sont pas le cas le plus commun dans la nature ou l'industrie. Naturellement, une goutte a tendance à s'évaporer et les dépôts qu'elle peut laisser en fin d'évaporation constituent un aspect important du phénomène, puisqu'ils témoignent

de la présence de mécanismes complexes se déroulant au sein de la goutte évaporante. Cependant, peu d'études se sont intéressées au mécanisme de corrosion sous goutte dynamique et dans des conditions d'évaporation [17, 18]. Cette partie est dédiée à l'étude des phénomènes de corrosion qui apparaissent lorsque le matériau est au contact de gouttes de solution saline et plus particulièrement à l'influence des phénomènes dynamiques tels que l'évaporation, sur le phénomène de corrosion.

1 Qu'est ce qu'une goutte?

Définition d'une goutte sessile

Une goutte d'eau uniquement en contact avec sa vapeur n'est pas telle que nous la dessinons, à savoir en forme de larme (cas d'une goutte tombante). Elle est généralement ronde, la sphère étant la géométrie qui rend minimum le rapport surface sur volume pour un volume donné, et donc tend à minimiser son énergie de surface. Mais c'est aussi une forme qui a des conséquences essentielles sur le comportement des gouttes, qui tentent de rester sphériques quoi qu'il arrive, dans un nuage ou ailleurs.

Au contact d'un substrat, la goutte se dépose, on parle alors de goutte sessile, en opposition au cas de la goutte tombante. Sessile du latin sessilis signifie littéralement « sur quoi il est possible de s'asseoir ». Le système substrat/goutte/air forme un système triphasique : solide (S), liquide (L) et gaz (G). Suivant l'angle de contact, angle que fait la goutte avec le substrat, le liquide prend des formes d'équilibre différentes, qui traduisent la mouillabilité de la surface. Le paramètre d'étalement permet de caractériser le mouillage. Il est défini comme la différence d'énergie entre un substrat sec γ_{SG} et un substrat mouillé par un film épais $\gamma_{SL} + \gamma_{LG}$:

$$S = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \tag{2.1}$$

où γ représente la tension inter-faciale. Si S est positif ou nul, le liquide s'étale complètement sur le substrat. L'angle de contact est nul. On parle de mouillage partiel lorsque S < 0, le liquide forme une goutte sur le solide. La figure 2.1 présente une goutte posée sur un substrat solide en situation de mouillage partiel, i.e. pour un angle de contact compris ente 0 et 90 °.

Le point A représente la ligne triple, ligne de contact entre le solide, le liquide et le gaz. A son niveau, l'équilibre des forces qui gouvernent le mouillage de la goutte dépend des tensions interfaciales et peut s'écrire suivant l'axe horizontal comme la relation de Young-Dupré :

$$\cos(\theta) = \frac{\gamma_{SL} - \gamma_{SG}}{\gamma_{LG}} \tag{2.2}$$

où γ_{SL} représente la tension de surface entre le solide et le liquide, γ_{SG} entre le solide et le gaz et γ_{LG} entre le liquide et le gaz $(J.m^{-2})$, et θ l'angle de contact (°).



FIGURE 2.1 – Schéma d'une goutte posée sur un substrat solide en situation de mouillage partiel. La forme de la goutte est une calotte sphérique.

Goutte sessile sous forme de calotte sphérique

La forme de la goutte à la surface d'un substrat est régie par le nombre de Bond qui traduit l'effet de la gravité par rapport à l'effet des forces capillaires γ .

$$B_0 = \frac{\rho g r_0 h_0}{\gamma_{LG}} \tag{2.3}$$

où ρ représente la densité du liquide (kg.m⁻³), g la constante gravitationnelle (m.s⁻²), r₀ le rayon initial de la goutte (m), h₀ la hauteur initiale de la goutte (m), et γ_{LG} la tension de surface entre le liquide et le gaz (J.m⁻²).

Si $B_0 > 1$, la goutte est aplatie par gravité, à l'inverse si $B_0 < 1$, ce sont les forces capillaires qui dominent. L'étude de corrosion présentée dans ce manuscrit a été réalisée avec des gouttes dont les dimensions font que le nombre de Bond est inférieur à un. La goutte présente donc à chaque fois une forme de calotte sphérique.

Une calotte sphérique se caractérise par différents paramètres (figure 2.1) : l'angle de contact θ , le rayon de la goutte r, sa hauteur h et le rayon de la sphère formant la calotte sphérique R_s et le volume V de la calotte sphérique, liés par les relations suivantes :

$$r = R_s \sin \theta \tag{2.4}$$

$$h = R_s (1 - \cos \theta) \tag{2.5}$$

avec R_s qui s'exprime comme :

$$R_s = \left(\frac{3V}{\pi\beta}\right)^{\frac{1}{3}} \tag{2.6}$$

avec

$$\beta = (1 - \cos \theta)^2 \cdot (2 + \cos \theta) \tag{2.7}$$

$$V = \frac{1}{2} \pi h \left(\frac{h^2}{3} + r^2 \right)$$
 (2.8)

La goutte sous sa forme de calotte sphérique représente un électrolyte de taille finie, suffisant pour amorcer un phénomène de corrosion. La suite de ce chapitre est consacrée à l'étude de ce phénomène.

2 Corrosion sous goutte statique

Une goutte est dite statique, par opposition à dynamique, lorsqu'elle est en équilibre avec l'environnement qui l'entoure. La goutte n'évolue pas physiquement ni par évaporation, ni par condensation. C'est par exemple le cas d'une goutte d'eau sur les parois d'une bouteille fermée : l'eau dans la bouteille fermée s'évapore jusqu'à créer un équilibre liquide/gaz. Dans cet équilibre, une goutte positionnée sur la paroi de la bouteille n'évolue pas et reste en équilibre avec l'atmosphère. D'un point de vue corrosion, une goutte statique crée un électrolyte de taille finie au contact du matériau, sans limite de temps d'exposition.

Modèle de la goutte d'Evans

Comme mentionné dans l'introduction, le cas le plus célèbre de corrosion sous goutte statique est connu sous le nom de la goutte d'Evans [19]. Une goutte de solution saline est gélifiée et déposée sur une surface métallique, illustrée par du fer dans la suite. Au contact de cet électrolyte, une cellule électrochimique se crée avec une zone anodique au centre et une zone cathodique en périphérie de goutte (figure 2.2).



FIGURE 2.2 – Simulation de l'exemple de la goutte d'Evans. Une goutte de solution saline de 3,5 %NaCl est déposée sur un substrat de fer à température ambiante durant 3500 s. La goutte est une demi-sphère de rayon r=0.5 mm. Les données électrochimiques de la simulation sont issues de [20]. Les lignes de courant sont représentées par des flèches bleues et vont de l'anode vers la cathode.

Il s'agit en fait d'un cas de corrosion par aération différentielle (figure 2.3). La surface de la goutte en contact avec l'air est plus oxygénée que l'intérieur de la goutte. Par conséquent, le disque d'eau en contact avec le métal présente un gradient de concentration en oxygène : la concentration de l'oxygène est plus importante sur la périphérie qu'à l'intérieur du disque. Cette zone se comporte alors comme une cathode sur laquelle se réduit l'oxygène en libérant des ions OH^- :

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^- \tag{2.9}$$

Le centre du disque, pauvre en oxygène, se comporte comme une anode où le métal est oxydé.

$$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^-$$
 (2.10)

Les ions Fe^{2+} résultant de l'oxydation migrent vers les régions les plus alcalines, i.e. vers les bords de la goutte et peuvent ensuite réagir avec les OH^- pour former des précipités type $Fe(OH)_2$ ou de la lépidocrocite γ -FeOOH, créant un anneau de rouille entre les zones cathodique et anodique.

$$2Fe^{2+} + 1/2O_2 + 3H_2O \longrightarrow 2\gamma - FeOOH + 4H^+$$

$$(2.11)$$



FIGURE 2.3 – Schéma de l'expérience de la goutte d'Evans [19].

Dans l'expérience de la goutte d'Evans, la goutte est gélifiée, ce qui permet de maintenir la forme de la goutte et d'éviter tout échange avec l'environnement. Cependant, cette situation ne reflète pas la réalité, car l'expérience ne tient pas compte de l'évaporation, ni de la dynamique qui peut apparaître au sein de la goutte liée aux échanges avec l'environnement.

Étude de l'impact de l'environnement sur une goutte statique

Afin d'éviter la gélification, tout en gardant le volume de la goutte constant au cours du temps, une étude a été menée sur une goutte en équilibre dynamique avec son environnement. Il se crée alors un état similaire à celui de l'expérience de la goutte d'Evans mais avec possibilité d'interaction avec l'environnement. Une goutte de 10 μ L est déposée sur un substrat en silicium, inerte d'un point de vue corrosion, ou un substrat en fer ARMCO à la surface duquel peut s'amorcer un phénomène de corrosion. L'ensemble est exposé à un environnement en équilibre avec la solution saline qui constitue la goutte : une solution de 0,5 mol/L NaCl en équilibre avec une humidité relative de 98%.

Si, sur un substrat en silicium, une goutte de solution saline n'a aucun impact sur le matériau, la figure 2.4 présente un exemple d'échantillon en fer après une exposition d'un jour. Comme dans le cas de la goutte d'Evans, l'oxydation s'effectue au cœur de la goutte,

avec une forte couleur orange. En revanche, le substrat présente une surface rugueuse à fort relief autour de la goutte. Le fait que le silicium ne présente pas de phénomène similaire montre que l'amorçage du phénomène de corrosion est la cause de l'apparition de cette aire périphérique.



FIGURE 2.4 – Microscopie de la surface séchée d'un substrat en fer, sur lequel a été déposée une goutte de 10 μ L de solution saline à 0,5 mol/L de NaCl, exposé une journée dans une environnement à 20 °C, d'humidité relative 98 %. Thèse V. Soulié [21].

Pour comprendre l'origine de cette aire périphérique, revenons au processus électrochimique à l'intérieur de la goutte. Au bord de la goutte, les ions hydroxydes sont générés par réduction de l'oxygène. Cela crée un environnement alcalin localisé dans la région périphérique. Pour maintenir l'électro-neutralité, les cations Na⁺ migrent vers le bord de la goutte (figure 2.5), créant une solution concentrée en NaOH et donc basique.

Ce déplacement de cations vers la périphérie de la goutte engendre des changements locaux dans la composition ionique du liquide, ce qui a pour conséquence de créer des gradients de tension de surface au niveau de la ligne triple, qui la déstabilisent [22, 23]. Un flux de liquide peut alors s'écouler en dehors de la goutte, créant un film périphérique. De par la finesse du film, la longueur de diffusion entre l'environnement et l'interface substrat/liquide est plus courte à son niveau qu'au niveau de la goutte, ce qui favorise le processus cathodique qui se délocalise. Le film périphérique devient alors le siège de la formation des ions OH^- ce qui entraîne la migration des ions Na^+ (figure 2.5) et crée un environnement très alcalin.

A l'intérieur de la goutte s'établit la partie anodique du processus, qui, contrairement à la goutte d'Evans et de part la création du film périphérique, s'étend sur toute la surface de la goutte, comme en témoigne la couleur orange des produits de corrosion liée à la lépidocrocite. La formation d'ions Fe²⁺ au sein de la goutte a deux conséquences : d'une part, elle perturbe l'électro-neutralité ce qui conduit à la migration d'ions chlorures vers le centre de la goutte (figure 2.5). D'autre part, comme dans le cas de la goutte d'Evans, la production de protons liée à la réaction 2.11 crée localement une acidification confirmée par papier pH. La goutte présente alors un gradient de pH entre le centre et la périphérie. Cela induit un mouvement de liquide du centre de la goutte vers le bords de la goutte pour compenser cette différence et contribue à la croissance du film.

Par ailleurs, la goutte est exposée dans un environnement dont l'humidité relative est forte. Une condensation se crée sous la forme d'un mince film d'eau à la surface du matériau (figure 2.6), couche appelée film précurseur et dont la structure sera étudiée dans le volet HCl. Cette fine couche de liquide tend à favoriser la croissance du film, qui évolue.

Ce phénomène de film périphérique est bien connu dans le développement de maté-


FIGURE 2.5 – Analyse EDS de la surface sèche d'une éprouvette en fer après une journée d'exposition sous une goutte de solution saline de 0,5 mol/L de NaCl exposée dans un air humide à 98% HR pour une température de 20 °C. L'oxygène est en rouge, le chlore en bleu et le sodium en vert. Thèse V. Soulié [21].

riaux anti-buée ou à mouillabilité extrême car la création de ce film précurseur entraîne une évolution de la surface mouillée qui croît au cours du temps [24]. La croissance du film, en racine carré du temps, aussi observée par Tsuru et al [25] tend à confirmer l'implication du phénomène diffusif dans le mode de croissance du film périphérique, notamment celui des ions sodium [22].

Ce phénomène physique apparaît et croît parce que l'environnement est très humide ce qui favorise la condensation. A l'inverse, lorsque l'humidité relative est plus faible, la goutte n'est plus en équilibre avec l'environnement. La goutte a alors tendance à s'évaporer.



FIGURE 2.6 – Schéma illustrant la croissance de l'aire qui apparaît à la périphérie de la goutte sur un substrat en fer. La flèche bleue indique le mouvement de liquide, les flèches rouges montrent le parcours de l'oxygène au sein de l'électrolyte.

3 Qu'est ce que l'évaporation? Pourquoi un dépôt salin?

Evaporation d'une goutte dans un environnement humide

L'évaporation est un passage de l'état liquide à l'état de vapeur. Cette transformation se développe à l'interface liquide/vapeur dès que la condition d'équilibre thermodynamique n'est plus satisfaite. Des échanges de molécules d'eau se produisent entre la phase liquide et la phase vapeur, avec un processus contrôlé par la diffusion de la vapeur en phase gazeuse, s'exprimant suivant la loi de Fick comme :

$$N_i = -D_i \nabla c_i \tag{2.12}$$

où N_i est le flux molaire (mol.m⁻².s⁻¹), D_i le coefficient de diffusion et c_i la concentration (mol.m⁻³), l'indice i désignant l'espèce chimique. Pour des gouttes aqueuses exposées à un environnement humide, on utilise habituellement l'humidité relative HR qui définit la concentration loin de la goutte comme :

$$c_{\infty} = HR.c_s \tag{2.13}$$

avec $c_s = 1.28 \text{ mol.m}^{-3}$ pour l'eau [26]. La différence de concentration entre la proximité de la goutte et l'air environnant est responsable de l'évaporation.

La figure 2.7 présente un exemple d'évaporation d'une goutte d'eau pure dans un environnement contenant 40 % d'humidité relative. Le tracé de la distribution de la concentration de vapeur d'eau montre qu'un champ de concentration de vapeur d'eau s'établit lorsque la goutte commence à s'évaporer, avec une forte concentration au niveau de la surface de la goutte. Avec le temps, la goutte s'évapore : son rayon diminue de façon homogène conduisant à une diminution de son volume et un élargissement du champ de concentration. La représentation du flux d'évaporation par des flèches rouges montre que le flux est homogène le long de l'interface liquide/gaz. A titre d'exemple, au début de la simulation, la norme du flux d'évaporation vaut $0.00485 \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ après 100 s d'évaporation.



FIGURE 2.7 – Simulation de l'évaporation d'une goutte d'eau dans un environnement humide. L'humidité relative est de 40 % et la température de 20 °C pour un temps de 100 s. Le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau vaut 26.1 mm².s⁻¹ [26]. La goutte est sphérique de rayon r=1.3365 mm pour une boîte de 2.5 cm de côté. Le champ de concentration de la vapeur d'eau est exprimé en mol/m³. Les flèches rouges représentent le flux d'évaporation au niveau de l'interface liquide/gaz. La norme du flux d'évaporation vaut 0.00485 mol.m⁻².s⁻¹. Stage M. Foudad [27].

Évaporation d'une goutte sessile dans un environnement humide

Dans le cas où la gravité est négligeable au regard des forces capillaires, une goutte en contact avec un substrat prend la forme d'une calotte sphérique. Une brisure de symétrie se crée et fait apparaître la ligne triple. L'évaporation, plus importante à la périphérie de la ligne triple qu'au sommet de la goutte, varie graduellement le long de l'interface liquide/gaz (figure 2.8).

L'introduction d'un substrat rend le profil du flux d'évaporation local non uniforme [28, 26, 29, 30]. Cette singularité de la périphérie de la goutte provient du fait que la probabilité d'évasion d'une molécule d'eau est plus importante à proximité de la ligne triple de la goutte qu'en son centre. En d'autres termes, les molécules s'évaporant, ont plus d'espace disponible pour migrer du bord de la goutte qu'en son centre car il y a moins de molécules voisines.



FIGURE 2.8 – Simulation de l'évaporation d'une goutte d'eau déposée sur un substrat inerte dans un environnement humide. L'humidité relative est de 40 % et la température de 20 ° pour un temps d'évaporation de 100 s. Le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau vaut 26.1 mm².s⁻¹ [26]. La goutte a une forme de calotte sphérique de rayon r=2.4395 mm, de hauteur h=1,0105 mm et de rayon R_s =3,45 mm, avec un angle de contact θ =44,9 °. Le champ de concentration de la vapeur d'eau est exprimé en mol.m⁻³. Les flèches rouges représente le flux d'évaporation, particulièrement visibles sur le zoom de la ligne triple. La norme du flux d'évaporation est comprise entre 0.088891 mol.m⁻².s⁻¹ au sommet de la goutte et 0.044896 mol.m⁻².s⁻¹ au niveau de la périphérie de la goutte.

Sur un substrat inerte d'un point de vue corrosion ou parfaitement lisse, les liquides tels que l'eau pure s'évaporent en mode glissant aussi appelé mode à angle de contact constant. Au cours de l'évaporation, le rayon r de la goutte décroît faisant glisser la ligne triple vers le centre de la goutte, et la hauteur h de la goutte diminue. La goutte s'évapore en gardant un angle de contact constant et en conservant la forme d'une calotte sphérique (figure 2.9). A l'aide des paramètres r et h, il est possible de calculer le volume de la goutte (équation 2.8), la figure 2.9 présente son évolution au cours du temps d'évaporation. Pour une humidité relative de 0%, une goutte de 10 μ L s'évapore en plus de 3000 secondes. Ce temps d'évaporation diffère suivant l'environnement : la figure 2.10 présente l'évolution du volume de la goutte sessile en fonction du temps pour différentes humidités relatives. Lorsque l'environnement est peu humide, l'eau s'évapore plus rapidement que dans une atmosphère très humide. Comme on peut le concevoir avec l'exemple du linge qui sèche dehors, plus l'humidité relative de l'environnement est importante, plus le temps d'évaporation est long. Cela se matérialise par un volume qui diminue moins vite (pente moins raide) et un temps de contact liquide/substrat plus long pour les fortes humidités. Plus



généralement, la vitesse d'évaporation diminue quand l'humidité relative augmente.

FIGURE 2.9 – Evolution du volume (en μ L) d'une calotte sphérique d'eau pure de 10 μ L déposée sur un substrat inerte formant un angle de 90° avec le substrat, à température ambiante dans une humidité relative de 0%. Le offset montre l'évolution morphologique de la goutte au cours du temps soit l'évolution de la hauteur h (mm) en fonction du rayon r (mm) pour différents temps d'évaporation. Thèse en cours de C. Lalanne [31].

Il existe un autre mode d'évaporation appelé mode d'évaporation à rayon constant. La surface de contact entre le liquide et le solide reste constante tandis que l'angle de contact décroît. On dit que la goutte est ancrée car sa ligne fixe ne bouge pas au cours de l'évaporation. Ce mode est observé sur des substrats rugueux ou au cours de l'évaporation de solutions salines, comme nous allons le voir dans la suite de l'étude.

Dépôt après évaporation

Au cours de l'évaporation, l'inhomogénéité du flux crée une hydrodynamique au sein de la goutte pour compenser la perte de masse plus importante au point triple qu'au sommet de la goutte. Il se met en place un flux capillaire compensatif dont le sens dépend du mode d'évaporation (figure 2.11).

Bien que non visible à l'œil nu, cette hydrodynamique laisse des traces dont un célèbre exemple est la tache de café, connu scientifiquement sous le nom de l'effet "coffee-ring" [28]. Lorsqu'une goutte de café tombe sur une surface et y sèche, elle laisse derrière elle une tache. Toutes les particules de café, initialement uniformément réparties dans la goutte sessile, se sont rassemblées dans un anneau sur le bord de la goutte. Au cours de l'évaporation, les particules de café sont transportées vers le bord de la goutte, où l'eau s'évapore. Lorsque toute l'eau est évaporée, seules restent les particules de café à la surface de la table. Le café joue alors le rôle de particules non-volatiles dans un liquide, l'eau, qui s'évapore.



FIGURE 2.10 – Influence de l'humidité relative sur l'évolution du volume (en μ L) d'une calotte sphérique d'eau pure de 10 μ L déposée sur un substrat inerte formant un angle de 90° avec le substrat. Thèse en cours de C. Lalanne [31].



FIGURE 2.11 – Schémas du flux capillaire qui se met en place au sein de la goutte évaporante en fonction de son mode d'évaporation. Résultats simulés sous Basilisk. Thèse en cours de C. Lalanne [31].

Les gouttes de solutions salines ne sont pas exemptes de ce phénomène car contenant du sel, particule non-volatile. Déposées à la surface de matériaux, les gouttes de solution salines ne sont pas forcément en équilibre avec l'environnement et peuvent donc s'évaporer. Leur séchage laisse un dépôt constitué de petits cristaux de NaCl, de forme cubique. Ces dépôts sont généralement bien circulaires car le sel ancre la goutte, qui ne s'évapore alors que par variation de sa hauteur et de son angle de contact, le rayon restant constant. A titre d'exemple, la figure 2.12 présente l'évolution dans le temps de la hauteur h(t) et du rayon r(t) d'une goutte sessile de 10 μ L de solution saline de 10^{-3} mol/L NaCl, déposée à la surface d'un substrat en fer sous N₂. La constante de la valeur du rayon de la goutte montre l'ancrage de la ligne triple, alors que la diminution de la hauteur quantifie l'évaporation. A partir de ces paramètres, il est possible de calculer le volume de la calotte sphérique à chaque instant. Quand toute l'eau s'est évaporée, il reste un dépôt salin, ob-



servable figure 2.13(a) , qui se caractérise par un cercle périphérique constitué de cristaux de sel.

FIGURE 2.12 – (a) Evolution de la hauteur (noir) et du rayon (bleu) d'une goutte de 10 μ L de solution saline de 10⁻³ mol/L NaCl, déposée sur un substrat en fer au cours de son évaporation sous N₂ à température ambiante pour une HR de 0 %. (b) Evolution du volume de la goutte calculé à partir de l'équation 2.8. Thèse V. Soulié [21].

Ce dépôt salin n'a pas toujours la forme d'un anneau périphérique : sa morphologie peut varier suivant la concentration en sel dans la goutte initiale (figure 2.13). Comme expliqué dans le paragraphe précédent, le flux évaporatif n'est pas uniforme le long de la frontière liquide/gaz, avec une valeur plus importante dans la périphérie de la ligne triple. La singularité du flux évaporatif induit un flux capillaire compensatif vers la région périphérique de la goutte [28] pour compenser la perte de liquide, plus importante dans cette zone. Pour des gouttes sessiles contenant des composants non-volatiles, le flux capillaire, en combinaison avec l'ancrage de la ligne triple, conduit à un enrichissement en l'espèce non-volatile dans la région périphérique des gouttes.

Cette augmentation de la concentration en sel crée un gradient de tension superficielle dans la goutte qui s'évapore. Or la tension superficielle augmente avec l'accroissement de la concentration en sel : la tension superficielle d'une solution saturée de chlorure de sodium est d'environ 84 mN.m⁻¹ [33] alors que les solutions d'eau pure ou de faibles concentrations de NaCl (i.e. $c_0 \leq 10^{-1}$ mol/L) ont une tension superficielle d'environ 73 mN.m⁻¹. Par conséquent, à mesure que la concentration de NaCl augmente, un gradient de tension de surface apparaît au sein de la goutte évaporante, de la ligne triple vers le sommet de la goutte. Cette différence de tension peut être suffisamment élevée pour induire un flux de Marangoni [34, 35], lié à l'excès local et transitoire de chlorure de sodium dans la région périphérique de la goutte. Le flux de Marangoni est dirigé vers le bord de la goutte, soit dans la même direction que le flux de régénération lié à l'évaporation sans gradient de tension de surface. En parallèle, un flux de dilution noté "flux diffusif" résultant du gradient de concentration en sel se crée. Il permet de réduire le gradient de concentration induit par l'évaporation. Bien que l'effet du flux diffusif ne soit pas négligeable, le flux capillaire et le flux de Marangoni sont prépondérants.

Pour des concentrations initiales de NaCl plus élevées (1,0 mol/L NaCl), le gradient



FIGURE 2.13 – Morphologies du dépôt final obtenu après séchage complet de gouttes sessiles contenant des solutions aqueuses de NaCl à différentes concentrations initiales en sel (a) 10^{-3} mol/L, (b) 1,0 mol/L et (c) NaCl 6,1 mol/L sur un substrat en fer. Les expériences d'évaporation ont été réalisées dans un environnement d'azote de haute pureté à une humidité relative RH de 0 % avec un volume de goutte de 10 µL. Résultats issus de la thèse de V. Soulié [21] et publiés dans [32].



FIGURE 2.14 – Schéma des différents flux qui se créent lors de l'évaporation de goutte sessile saline (a); pour une solution saline (b) faiblement et (c) fortement concentrée en sel. Les flèches blanches à l'extérieur de la goutte représentent le flux d'évaporation.

de tension de surface conduit à un flux de Marangoni plus fort vers le bord de la goutte. Si le flux capillaire compense toujours exactement les pertes par évaporation à la périphérie des gouttes, le flux de Marangoni transporte vers la région périphérique de la goutte, un excès de liquide, plus important que les pertes liées à l'évaporation. En conséquence, la pression capillaire augmente près du bord des gouttes et diminue en son centre. Cela crée une situation hors équilibre que le système compense par la mise en place d'un flux capillaire dit "de volume" qui permet de transporter l'excès de liquide vers le centre de la goutte. Ce flux capillaire se produit préférentiellement dans le volume près de l'interface liquide/substrat pour minimiser les pertes par frottement alors que le flux de Marangoni opposé prend place près de l'interface air/eau. L'ensemble de ces flux crée un flux convectif qui brasse le sel et explique la présence de sel sur toute la surface de la goutte. La présence de cette hydrodynamique à l'intérieur des gouttes évaporantes a été confirmée par des expériences PTV^1 [36].

Pour la concentration la plus élevée, l'hydrodynamique lors de l'évaporation de la goutte était similaire à celle qui s'installe dans une goutte de 1,0 mol/L NaCl. Cependant, comme la concentration en sel est à la limite de la solubilité, des cristaux de sel se forment dès le début de l'évaporation. Tant que ces cristaux sont petits ils restent mobiles. Par contre pour les plus gros, l'hydrodynamique et une concentration en sel plus importante sur le bord de la gouttelette provoque une fixation des cristaux de sel en périphérie, qui croissent au cours de l'évaporation. C'est pourquoi la résolution latérale de la visualisation de goutte est limitée à cause de la présence de cristaux de sel.

4 Influence de l'évaporation sur le phénomène de corrosion sous goutte

Évaporation pour une humidité relative de 0% RH

L'influence de la corrosion sur l'évaporation des gouttes sessiles de solution saline a été étudiée à une humidité relative de 0%. La figure 2.15 présente l'évolution du volume au cours de l'évaporation d'une goutte sessile déposée sur un substrat en fer, pour deux atmosphères différentes : de l'azote, inerte d'un point de vue corrosion et de l'air, constitué d'oxygène, agent oxydant. Trois concentrations sont étudiées : 10^{-3} mol/L de NaCl, 1,0 mol/L de NaCl et 6,1 mol/L de NaCl.

Quel que soit l'environnement, l'évolution du volume est linéaire dans le temps. Suivant la concentration en sel dans la goutte, les courbes présentent un temps total d'évaporation différent avec une évaporation plus rapide pour les concentrations en sel les plus faibles. Pour la concentration la plus élevée en sel (c= 6,1 mol/L), l'environnement gazeux n'impacte pas le temps d'évaporation (figure 2.15(c)) ; en revanche pour 10^{-3} mol/L de NaCl, 1,0 mol/L de NaCl, l'exposition à un environnement contenant de l'oxygène ralentit l'évaporation (figures 2.15(a) et (b)). L'analyse du dépôt de sel après l'évaporation complète de la goutte révèle que pour 10^{-3} mol/L et pour 6,1 mol/L de NaCl, le dépôt final a une forme d'anneau périphérique ; alors que pour la concentration intermédiaire de 1 mol/L de NaCL, le dépôt salin est plus uniforme (figure 2.16).

Quand la goutte s'évapore dans une atmosphère non corrosive, l'hydrodynamique qui apparaît au sein de la goutte n'est liée qu'au processus d'évaporation. Déposées sur un substrat en fer, les gouttes évaporantes laissent des dépôts salins similaires, ce qui indique que l'hydrodynamique à l'intérieur des gouttes évaporantes reste la même. En revanche,

^{1.} PTV : Particule Tracking Velocity est une technique pour mesurer la vitesse des particules dans un fluide.



FIGURE 2.15 – Évaporation d'une goutte sessile de solution saline déposée sur un substrat en fer dans un environnement composé d'azote extra-pur ou d'air FID avec une humidité relative de 0% à T= 23°C, (a) pour une concentration en NaCl de 10^{-3} mol/L, (b) de 1,0 mol/L et (c) de 6,1 mol/L. Le volume initial de la goutte est proche de 10 µL. La ligne discontinue indique la limite latérale de détection. Résultats issus de l'article [32].



FIGURE 2.16 – Morphologies du dépôt final obtenu après complète évaporation d'une goutte sessile de solution saline de différentes concentrations initiales (a) 10^{-3} mol/L, (b) 1,0 mol/L et (c) 6,1 mol/L NaCl sur un substrat en fer. Les évaporations ont été réalisées à 0 % HR avec un volume de goutte initial de 10 µl, sous air. Résultats issus de la thèse de V. Soulié [21] et publiés dans [32].



FIGURE 2.17 – Cartographie de la surface des éprouvettes en fer après complète évaporation d'une goutte sessile de solution saline de différentes concentrations initiales (a) 10^{-3} mol/L, (b) 1.0 mol/L et (c) 6.1 mol/L NaCl. Les évaporations ont été réalisées à 0% HR avec un volume de goutte initial de 10 µl sous air. L'analyse profilométrique a été réalisée après nettoyage des éprouvettes. Résultats issus de l'article [32].

le dépôt salin présente une couleur jaunâtre dans une atmosphère oxydante, qui indique l'amorçage d'un phénomène de corrosion au cours de l'évaporation de la goutte.

L'analyse par profilométrie des éprouvettes après nettoyage montre que le phénomène de corrosion apparaît sous forme de dissolution de surface, avec une surface corrodée plus importante à 1,0 mol/L qu'à 10⁻³ mol/L, ce qui explique la couleur orange du dépôt plus marquée. Aucune piqûre n'a été observée. Cela peut s'expliquer par un temps d'évaporation court à une humidité relative de 0 % (moins de 1200 s pour les concentrations de l'étude). Le phénomène de corrosion, qui n'a alors que le temps de s'amorcer, se matérialise par une rugosité prononcée. Néanmoins, les valeurs positives obtenues en profilométrie montrent que tout le sel et les produits de corrosion n'ont pas été éliminés ce qui peut masquer la corrosion par piqûre.

Quelle que soit la teneur initiale en sel, le phénomène de corrosion apparaît dans la périphérie de la goutte, là où la concentration en sel est la plus importante. Cet empla-

cement est différent de celui obtenu dans l'expérience d'Evans [10] où la partie anodique est au centre de la goutte. L'hydrodynamique créée au cours de l'évaporation conduit à la mise en place de flux qui concentrent les bords de la goutte. La surface de la goutte en contact avec l'air est alors moins oxygénée que l'intérieur. En effet, plus la concentration en sel de la solution est élevée, plus la limite de solubilité de l'oxygène est basse : sachant que cette dernière dans une solution saturée de chlorure de sodium est d'environ $0,3 \ 10^{-3} \ \text{mol/L}$ contre $1,4 \ 10^{-3} \ \text{mol/L}$ pour une concentration inférieure à $10^{-1} \ \text{mol/L}$ [37]. En conséquence, ce n'est plus la périphérie qui se comporte comme une cathode sur laquelle l'oxygène est réduit en libérant OH⁻ mais le centre de la goutte, endroit où la concentration en chlorures est la plus faible et la saturation en oxygène la plus élevée.

Lorsque la concentration est proche de la limite de solubilité, le sel précipite sous forme de cristaux cubiques dès le début de l'évaporation. La présence de ces cristaux est visible sur l'analyse du profilomètre. L'analyse de l'état de surface montre qu'il n'y a pas de phénomène de corrosion amorcé. L'absence de corrosion explique que les taux d'évaporation soient similaires sur les deux substrats. Ainsi à 6,1 mol/L NaCl, même si la goutte est concentrée en sel, il n'y a pas d'interaction entre le substrat et l'électrolyte pendant le temps d'évaporation. La goutte très concentrée en NaCl s'avère moins corrosive que la goutte à 1,0 mol/L NaCl. La concentration d'oxygène dissous, plus faible dans la solution saline très concentrée et un temps d'évaporation très court (et donc une exposition plus courte à la solution) semblent être à l'origine de cette absence de corrosion.

Influence de l'humidité relative

Afin d'étudier plus précisément le phénomène qui s'amorce sous goutte, une humidité relative plus importante a été imposée afin de ralentir l'évaporation et donc d'augmenter le temps de contact entre l'électrolyte et le matériau. La figure 2.18 présente le dépôt obtenu après évaporation d'une goutte de 10 μ L sur un substrat de fer pour une humidité relative de 60 %, pour les trois concentrations de l'étude. Dans les trois cas, la présence d'une coloration orange montre que la corrosion s'est amorcée.



FIGURE 2.18 – Morphologie du dépôt final obtenu après complète évaporation d'une goutte sessile de solution saline de différentes concentrations initiales (a) 10^{-3} mol/L, (b) 1,0 mol/L et (c) 6,01 mol/L. Les expériences d'évaporation ont été réalisées sous air pour une humidité relative de 60%. Stage F. Ferreira-Gomes [38].

Pour la plus faible concentration, un léger disque salin se forme à proximité de la ligne triple (figure 2.18(a)), confirmant la migration du sel vers le bord de la goutte pendant l'évaporation. L'amorçage de la corrosion se matérialise par des points de rouille. L'analyse de la surface au MEB (figure 2.19(a)) montre qu'au centre de la goutte, la surface de l'éprouvette est comme avant essai. En périphérie de goutte (figure 2.19(b)), la surface est rugueuse comme précédemment. Ponctuellement de petites piqûres sont visibles. Pour une concentration initiale de 1,0 mol/L NaCl, de gros cristaux de sel, de forme cubique, sont visibles et localisés en périphérie de goutte et accompagnés par une fine couche de sel au centre de la goutte (figure 2.18(b)). Après rinçage, des piqûres sont observables au centre de la goutte comme en périphérie (figure 2.19 (c) et (d)). Ces piqûres sont nombreuses et de forme allongée. La longueur de ces piqûres est d'environ 20 µm. Des produits de corrosion sont présents sur toute la surface de la goutte, pour 6,1 mol/L, et accompagnés de deux gros cristaux de sel (figure 2.18(c)). L'analyse MEB montre que toute la surface se corrode de façon généralisée (figure 2.19(e)). Les produits de corrosion présentent une forme de rose des sables caractéristique de la lépidocrocite (figure 2.19(f)).

L'étude MEB de l'ensemble des éprouvettes confirme que la corrosion s'amorce en périphérie de la goutte pour de faibles concentrations en NaCl alors que des piqûres de corrosion sont présentes sur toute la surface pour 1 mol/L, et que toute la surface est corrodée pour la plus forte concentration. Contrairement au cas à 0% RH, deux phénomènes de corrosion sont donc présents, montrant qu'un temps plus long d'évaporation permet d'initier un phénomène de corrosion par piqûre.

Essayons maintenant de comprendre ces différents comportements, en regardant ce qui se passe au sein de la goutte évaporante. Comme expliqué précédemment au cours de l'évaporation, le flux évaporatif est inhomogène ce qui crée un flux compensatif, du sommet vers la périphérie de la goutte. Au cours de l'évaporation, la concentration en sel augmente en périphérie de goutte, jusqu'à atteindre une valeur critique en sel, nécessaire pour initier la corrosion par piqûre. Supérieure à 3.10⁻⁴ mol/L pour du fer dans des conditions expérimentales similaires (pH= 5-6 et température ambiante) [39], l'initiation de petites piqûres sur les bords de la goutte faiblement concentrée montre que cette valeur est atteinte au cours de l'évaporation à 60 %RH mais pas à 0 %.

Pour des concentrations en sel plus importantes, l'hydrodynamique est différente et induit un déplacement de sel, ce qui tend à homogénéiser la concentration en sel dans la goutte. La concentration en ions chlorures est alors toujours supérieure à la valeur critique, ce qui permet l'amorçage de piqûres, aussi bien au centre qu'en périphérie de goutte. On peut alors penser qu'il est surprenant de ne pas constater de piqûre pour une concentration de 6,1 mol/L. Cependant cette valeur est très proche de la limite de solubilité du sel dans l'eau. Ainsi, comme pour le cas à 0% d'humidité relative, dès les premiers instants d'évaporation, de petits cristaux de sel se forment qui ne vont faire que croître au cours de l'évaporation; conduisant à une goutte évaporante de moins en moins salée. Le phénomène de corrosion qui s'amorce n'est alors plus lié à la présence d'ions chlorures mais uniquement à l'eau, ce qui explique que la surface entière de la goutte soit recouverte de lépidocrocite, un oxyde caractéristique du fer. Ces résultats doivent être confirmés par des essais en eau pure pour étudier plus précisément l'amorçage des phénomènes de corrosion.

L'amorçage d'un phénomène de corrosion par piqure dépend donc à la fois de la concentration en sel dans la goutte, mais aussi du temps de contact entre électrolyte et matériau.



FIGURE 2.19 – Analyse de la surface de l'échantillon en fer après évaporation d'une goutte de 10 μ L à une humidité relative de 60 %. (a) et (b) pour une solution de 10^{-3} mol/L NaCl, l'éprouvette n'a pas été rincée afin de localiser le sel; (c) et (d) pour une solution de 1,0 mol/L NaCl après rinçage et (e) et (f) pour une solution de 6,1 mol/L NaCl après rinçage. (a), (c) et (e) centre de la goutte et (b), (d) et (f) périphérie de la goutte. Stage F. Ferreira-Gomes [38].

D'un point de vue industriel, ce dernier point est un paramètre important car si modifier l'humidité relative ne permet pas d'éliminer complètement la corrosion, cela peut permettre de minimiser la corrosion par piqûre pouvant entraîner la perforation des installations.

5 Peut-on simuler expérimentalement un phénomène de corrosion atmosphérique ?

L'évaporation est un phénomène qui arrive généralement le matin, lorsque l'humidité relative diminue et la température augmente. En bord de mer, cette évaporation ne signifie pas l'arrêt du phénomène de corrosion car d'autres gouttes peuvent venir se déposer au même endroit transportées par les embruns marins. Le matériau peut donc être exposé à une multitude de petites gouttes qui viennent se déposer les unes à la suite des autres sur sa surface. Afin de simuler ce phénomène, des cycles de 2, 4 et 6 évaporations à 10^{-3} mol/L NaCl ont été réalisés en replaçant au même endroit une goutte de même volume et de même concentration initiale. La figure 2.20 présente le dépôt salin obtenu après ces cycles. Pour deux évaporations de gouttes (figure 2.20(a)), le dépôt salin se caractérise par la formation d'un disque blanc sur le contour de la goutte. A mesure que le nombre d'évaporations augmente, les dépôts salins deviennent de plus en plus blancs et la surface se recouvre d'un dépôt dont la surface s'agrandit des bords jusqu'au centre de la goutte à chaque évaporation jusqu'à recouvrir la totalité de la surface.



FIGURE 2.20 – Morphologie du dépôt final obtenu après évaporations successives réalisées sur un substrat en fer Armco pour une concentration de 10^{-3} mol/L, à une humidité relative de 40% avec un volume de goutte de 10 µL. (a) 2 évaporations (b) 4 évaporations et (c) 6 évaporations. Stage F. Ferreira-Gomes [38].

La présence ponctuelle de produits de corrosion jaunâtres montre l'amorçage local d'un phénomène de corrosion. La figure 2.21 présente l'analyse MEB de la surface après ces évaporations en distinguant le centre de la périphérie de la goutte. Quelque soit le nombre d'évaporation, à la périphérie de la goutte, il y a toujours présence de piqûres (figures 2.21(b), (d) et (f)). En revanche, la surface du centre de la goutte ne présente pas de phénomène de corrosion sur les premiers cycles (figures 2.21(a), (c)). Des piqûres commencent à se former à partir de six évaporations (figure 2.21(e)).

Au cours de ces cycles, le dépôt salin, initialement en périphérie de la goutte, s'étend vers le centre de la goutte. Il en est de même pour le phénomène de corrosion, qui se localise initialement en périphérie de la goutte puis de plus en plus vers le centre de la goutte. La concentration en sel initiale étant faible, seuls les bords de la goutte atteignent une concentration en ions chlorures suffisante pour amorcer des piqûres. Puis, le dépôt successif de gouttes entraîne une augmentation globale en sel. Du fait de l'hydrodynamique créée par l'évaporation, le sel est entraîné vers la ligne triple et on peut penser que la valeur critique nécessaire à l'initiation de piqûre n'est pas atteinte au centre de la goutte, même après quatre évaporations successives. En revanche au bout de six évaporations, la concentration en sel est alors assez importante, pour qu'au centre de la goutte s' amorce un phénomène de corrosion.



FIGURE 2.21 – Clichés MEB de la surafce du substrat en fer après plusieurs évaporations successives d'une goutte de 10^{-3} mol/L NaCl réalisées à une humidité relative de 40% avec un volume de goutte de 10 µL. (a) et (b) après deux évaporations, (c) et (d) après quatre évaporations et (e) et (f) après six évaporations; (a), (c) et (e) au centre et (b), (d) et (f) en périphérie de la goutte. Stage F. Ferreira-Gomes [38].

La superposition de gouttes successives expose le matériau à un dépôt de plus en plus

concentré en sel et par conséquent à un phénomène de corrosion qui peut s'étendre et toucher l'ensemble de la surface sous goutte. Ces premiers résultats confirment bien la dépendance entre la concentration en sel au sein de l'électrolyte et l'interaction avec le matériau. Mais ils interrogent : doit-on s'attendre à un phénomène de plus en plus marqué à mesure que la concentration en sel augmente ? S'il est impossible, au moment de la rédaction de ce manuscrit, de répondre à cette question, il a été montré que pour du fer immergé dans une solution saline aérée, la vitesse de corrosion augmente d'abord avec la concentration en sel jusqu'à 3 % NaCl puis diminue, la valeur tombant en dessous de celle de l'eau distillée lorsque la saturation est atteinte (26 % NaCl) [40]. La solubilité de l'oxygène dans l'eau diminuant continuellement avec la concentration en chlorure de sodium, explique ces vitesses de corrosion plus faibles aux concentrations de chlorure de sodium plus élevées. On peut donc s'attendre, dans le cas d'un électrolyte sous forme de calotte sphérique, à un phénomène de corrosion qui s'intensifie sur un certain nombre d'évaporations, ainsi que la concentration locale en sel seront alors les éléments déterminants.

Ces résultats, obtenus à partir d'évaporations successives ne sont qu'un premier pas vers l'étude du phénomène de corrosion atmosphérique et plus particulièrement de l'impact des cycles jour/nuit. Les gouttes de solution saline sont alors exposées à des phases de séchage mais aussi à des phases de condensation, phases qu'il n'est pas encore possible de reproduire dans l'installation mais qui est en cours d'étude, notamment sur la localisation du lieu de création du condensat.

6 Que faut-il retenir?

En phase aqueuse et à température ambiante, le phénomène de corrosion est un processus électrochimique avec une anode, siège de l'oxydation du matériau métallique et une cathode où a lieu la réduction de l'oxygène.

Sous goutte statique, cette cellule électrochimique est clairement identifiée avec l'anode au centre et la cathode en périphérie de la goutte; la localisation étant liée à l'oxygène et au chemin qu'il doit parcourir pour entrer en contact avec le substrat. C'est le cas de la goutte d'Evans. A l'équilibre, avec l'environnement qui l'entoure, la présence de la goutte entraîne un phénomène de corrosion similaire à celui de la goutte d'Evans. Mais la forte humidité relative d'équilibre, nécéssaire au maintient de sa forme, et le mouvement des espèces au sein de l'électrolyte pour maintenir la neutralité de la goutte, font que la surface de la goutte se déstabilise créant un film périphérique, qui s'étale au cours du temps. L'oxygène apparaît là encore le paramètre clé car le film périphérique est moins épais et le chemin de diffusion de l'oxygène entre l'interface liquide/gaz et la surface du substrat est plus petit comparé au centre de la goutte. Cela induit une localisation de l'anode sous la surface de la goutte et une aire de cathode en dehors de la goutte sous le film périphérique. Cet effet est maintenant bien connu sous l'appellation "secondary spreading effect" et a été récemment étudié sur des substrats en zinc [23]. Les résultats révèlent que l'effet d'étalement secondaire de goutte de solution de NaCl est plus prononcé que celui de goutte acidifiée par HCl. La différence est associée à l'acidification qui inhibe l'augmentation du pH à la périphérie, diminuant l'aire du film périphérique et donc le phénomène de corrosion; et montre bien l'implication de l'oxygène et de la partie cathodique dans le processus de corrosion.

Lorsque l'environnement présente une humidité relative plus faible, la goutte s'évapore. Il se crée alors une hydrodynamique particulière au sein de la goutte. Si anode et cathode sont toujours présentes, leur emplacement est corrélé à ce mouvement de l'électrolyte entraînant des variations locales de concentrations en sel. Cette dynamique de l'électrolyte au cours du temps confirme la dépendance entre phénomène de corrosion et concentration en sel, clé de voûte du mécanisme. L'étude de l'influence de l'humidité relative, qui joue sur le temps de contact entre l'électrolyte et le matériau, a permis de borner cet élément pivot en montrant qu'une forte concentration en sel n'est pas toujours aussi pénalisante qu'on le pense, notamment lorsque l'électrolyte est dynamique.

Mais cette étude n'est qu'un premier pas et doit être complétée. Au niveau expérimental, l'influence de l'humidité relative n'est présentée que pour deux valeurs, d'autres expériences doivent être menées afin de compléter les premières données. L'influence de l'humidité relative est clairement établie sur le temps d'évaporation, mais l'interaction matériau/électrolyte reste encore à l'étude. L'idée serait d'établir pour un large panel de tailles de goutte, de concentrations en sel et d'humidité relative, un diagramme du phénomène de corrosion sous goutte dynamique permettant de connaître le temps nécessaire à son amorçage, sa forme, sa localisation mais aussi la localisation du sel après complète évaporation. Cela permettrait de délimiter les domaines à partir desquels il est possible de parler d'électrolyte de taille finie ou au contraire de liquide étendu. Mais ce ne sera cependant possible qu'en couplant expérimentation et simulation, les expériences servant de canevas mécanistique et de base de données aux simulations. Cette méthodologie a commencé à être mise en place par d'autres mais le fait de ne pas tenir compte de tous les phénomènes physiques au sein et en dehors de la goutte entraînent des limitations [14, 41].

Plus généralement ou d'un point de vue industriel, le développement d'un outil fiable permettant de prédire le risque d'apparition d'un phénomène de corrosion sous goutte est un enjeu actuel majeur. Tenant compte à la fois des caractéristiques physiques de la goutte mais aussi de l'environnement et donc de sa pollution, cela permettrait de limiter les conséquences de la corrosion telles que les coûts ou la dégradation de matériaux mais aussi d'améliorer le développement de certaines technologies nouvelles. Le dévelopement de codes de calcul simulant l'évaporation de goutte ou les phénomènes de corrosion sous goutte, présentés ponctuellement dans cette partie en sont une brique en cours de développement. Il s'agit d'un exercice mêlant différentes sciences impliquant différentes compétences à mener en avançant étape par étape.

Chapitre 3

Corrosion dans un environnement humide pollué par HCl

Table des matières

1	Condensation dans un environnement humide pollué par HCl	52
2	Impact de la condensation sur un acier inoxydable 316L, étude du phénomène de corrosion	56
	Etude en solution	57
	Etude dans un environnement humide pollué par HCl \hdots	57
3	Étude du phénomène de corrosion d'un acier bas carbone recouvert d'une couche 75Sn-25Pb exposé à un environnement humide pollué par	
	$HCl et CO_2$	61
4	Vers des matériaux plus résistants	68
5	Que faut-il retenir?	76

L'étude en milieu NaCl montre que la présence des ions chlorures dans un électrolyte a pour conséquence l'amorçage d'un phénomène de corrosion. Cette dégradation du matériau est gourvernée par la présence de l'electrolyte et de sa dynamqiue, mais aussi par l'envirronnement. L'étude est basée sur le fait qu'une goutte vient se déposer à la surface du matériau. Dans cette deuxième partie, l'environnement est différent puisqu'il s'agit d'un air humide pollué par HCl. Ce gaz est un acide fort qui s'ionise totalement en solution aqueuse. En présence d'eau, le HCl(g) a donc tendance à être piégé par le liquide. Si la teneur en eau de l'air est suffisamment importante, un phénomène de condensation peut apparaître, créant un électrolyte de taille finie dans lequel HCl est piégé.

L'objectif de ce chapitre est donc double et à pour but d'améliorer les connaissances sur l'occurrence et l'évolution de la corrosion en conditions atmosphériques en présence de HCl gazeux. Il est nécessaire d'étudier à la fois l'environnement, l'électrolyte et le matériau. Dans ce sens, une première partie est consacrée à l'étude des conditions nécessaires à la création d'un électrolyte : en l'absence de HCl(g), les conditions (en terme de température T, pression P et humidité relative HR) d'apparition de ces gouttelettes peuvent être prédites thermodynamiquement. Par contre les valeurs des paramètres conduisant à la condensation sont modifiées par la présence de HCl(g). Dans ces conditions, quels sont les paramètres (HR, T, [HCl]) entraînant la formation d'une condensation et par voie de conséquence d'un électrolyte? Peut-on éviter d'atteindre les valeurs critiques de ces paramètres pour empêcher l'apparition d'un phénomène de condensation?

Par ailleurs, au cours du temps, ces gouttelettes d'eau s'acidifient car HCl(g) est piégé dans l'eau et s'ionise totalement. Le matériau est donc au contact direct d'un électrolyte acide et concentré en chlorures. Comment se comportent les matériaux au contact de cet électrolyte, présentent-ils tous un phénomène de corrosion similaire ou au contraire peut-il y a voir des phénomènes différents? Ont-ils tous la même résistance aux phénomènes de corrosion qui s'amorcent à leur surface?

1 Condensation dans un environnement humide pollué par HCl

La condensation est un phénomène physique caractérisant le passage d'un corps de l'état gazeux à l'état liquide. La condensation intervient lorsque l'humidité relative de l'air (l'hygrométrie) est de 100%. L'air ne peut alors contenir plus de vapeur d'eau qu'il n'en possède déjà. Lorsque l'air se refroidit, dans un premier temps, sa teneur en humidité reste constante, tandis que son hygrométrie augmente. Si le refroidissement est suffisant, l'air peut atteindre l'état de saturation et sa vapeur d'eau commence à se condenser. On dit qu'il atteint son point de rosée. La température correspondante est la température de rosée, notée T_{DP} (DP pour Dew Point ou point de rosée en français).

Dans un environnement sans HCl, la température de rosée est connue et ne dépend que de la pression, de la température et de la masse d'eau dans l'atmosphère. La température de rosée T_{DP} (en °C) est donnée par l'une des deux relations empiriques suivantes :

$$\begin{aligned} - \text{ pour } \ln(\frac{P}{611,213}) &\geq 0 \\ T_{DP} &= 13,715 \ln\{\frac{P}{611,213}\} + 0,84262 \ln\{\frac{P}{611,213}\}^2 + \\ &0,019048 \ln\{\frac{P}{611,213}\}^3 + 7,815810^{-4} \ln\{\frac{P}{611,213}\}^4 \end{aligned} \tag{3.1}$$

$$- \text{ pour } \ln(\frac{P}{611,213}) &\leq 0 \\ T_{DP} &= 13,7024 \ln\{\frac{P}{611,213}\} + 0,736631 \ln\{\frac{P}{611,213}\}^2 + \end{aligned}$$

$$0,0332136 \ln\{\frac{P}{611,213}\}^3 + 7,7859110^{-4} \ln\{\frac{P}{611,213}\}^4$$
(3.2)

où P est la pression de vapeur, exprimée en Pa. Ainsi, pour une température inférieure à la température de rosée, il apparaît un phénomène de condensation qui se matérialise par un film mince de condensat ou de fines gouttelettes d'eau.

En présence de polluants, tel que HCl, la condensation a lieu à des températures plus élevées que dans le cas d'une atmosphère non polluée. La molécule de HCl est une molécule diatomique. Le chlore étant nettement plus électronégatif que l'hydrogène, la liaison est polarisée. En conséquence, la molécule porte un moment dipolaire important, avec une charge partielle négative portée par l'atome de chlore et une charge partielle positive portée par l'atome d'hydrogène. Ce qui la rend très soluble dans l'eau. Afin d'évaluer la température de rosée en présence de HCl, Kiang [42] a fait le lien entre les pressions partielles d'eau et de chlorure d'hydrogène et la température de rosée :

$$\frac{1000}{T_{DP}} = 3,7368 - 0,1591 \ln P_{H2O} - 0,0326 \ln P_{HCl} + 0,00269 \ln P_{HCl} \ln P_{H2O}$$
(3.3)

où T_{DP} est la température de rosée en Kelvin, et P_{H2O} et P_{HCl} sont les pressions partielles en mmHg. Expérimentalement, les pressions partielles ont été mesurées par Fritz et Fuget au-dessus de solutions d'acides dilués [43] et par Zeisberg [44].

La figure 3.1 présente l'évolution de la température de rosée pour l'eau pure (en rouge), et pour différentes pressions de HCl(g) choisies en accord avec la gamme des différentes études. Pour de faibles teneurs en HCl(g), les isothermes sont en dessous de la température de rosée de l'eau pure. Le polluant HCl semble avoir peu d'impact au regard de l'eau. En revanche pour de fortes pressions de HCl (quelques dizaines de ppm), la température de rosée du mélange peut devenir supérieure à la température de rosée de l'eau pure. A titre d'exemple, si la pression partielle d'eau est de 1000 Pa, la température de rosée de l'eau pure est 6,96 ° C. Une pression partielle de HCl de 10 ppm suffit à avoir une T_{DP} supérieure à celle de l'eau pure de 8,6°C. Le fait d'avoir une température de rosée d'un mélange H₂O/HCl supérieure à celle de l'eau pure est en accord avec le fait qu'un polluant augmente la T_{DP} . En revanche que cette température soit inférieure à la température de



FIGURE 3.1 – Évolution de la température de rosée T_{DP} calculée à partir de l'équation 3.3 en fonction de la pression partielle d'eau pour différentes fractions de HCl mesurées par Fritz et Fuguet [43].

rosée de l'eau à faible P_{HCl} interroge et montre qu'aucune condition d'utilisation de la formule de Kiang n'est donnée notamment en terme de concentrations en HCl(g). Notons que dans la littérature, si certains auteurs ont tenté d'approfondir le calcul de la température de rosée en précisant le calcul des pressions partielles [45, 46] ou en développant une approche numérique [47], aucune précision n'a été apportée quant aux limites d'application de cette équation.

En l'absence de HCl(g), les conditions de température T, de pression P et d'humidité relative HR d'apparition d'un phénomène de condensation peuvent donc être prédites thermodynamiquement. En revanche pour de faibles valeurs de HCl, une incertitude reste quant à son évaluation. Afin de définir les conditions expérimentales nécessaires à l'amorçage d'un phénomène de condensation, celui-ci a été étudié pour un couple (T, P_{HCl}). La figure 3.2 présente l'évolution de la concentration en chlorure d'hydrogène et de la fraction d'eau en sortie de réacteur pour six humidités relatives différentes. La concentration de HCl(g) initiale est de 2,3 ppm. Après une phase d'équilibrage présente sur l'ensemble des courbes, les teneurs en eau et en chlorure d'hydrogène se stabilisent. Jusqu'à 31 % HR dans le réacteur, l'humidité relative n'a pas d'influence sur HCl(g) dont la concentration est constante. A partir de 46 % HR dans le réacteur, une quantité de HCl(g) est absorbée, cette quantité augmente avec la teneur en eau. A partir de 76 % HR dans le réacteur, la quantité de HCl(g) détectée est plus faible de l'ordre de 0,5 ppm. Cette évolution est résumée sur la figure 3.2, où sont représentées l'évolution de la concentration en chlorure d'hydrogène et en eau, mesurées par Cavity Ring-Down spectrometry (CRDS)¹ lorsque l'équilibre est atteint.



FIGURE 3.2 – Évolution de la concentration en HCl en ppb (vert) et du poids d'eau, exprimée en fraction molaire (%) (violet) mesurées par CRDS, pour différentes HR mesurées.

A mesure que l'humidité relative augmente, la teneur en HCl(g) en sortie de réacteur diminue. Comme la concentration de HCl est 10000 fois plus faible que celle de l'eau, l'apparition de la condensation est plus rapidement visible sur l'évolution des teneurs en HCl que sur celles de la vapeur d'eau. La condensation se matérialise par la création d'un film mince d'eau appelé aussi film précurseur, dans lequel le chlorure d'hydrogène vient s'adsorber. Le film précurseur présente une structure particulière qui dépend de l'évolution structurale des molécules d'eau adsorbées. A titre d'exemple, la figure 3.3 présente la structure du film précurseur formé sur une surface de SiO_2 en fonction de l'humidité relative [48]. Pour un faible pourcentage d'eau compris entre 0 et 30 %HR, les molécules

^{1.} La spectroscopie à cavité optique (en anglais, Cavity Ring-Down Spectroscopy, CRDS) est un type de spectroscopie laser où le gaz analysé passe dans une cavité hautement réfléchissante au laser. Le principe repose sur la mesure de la vitesse de déclin de l'intensité de la lumière dans une cavité optique. De façon simple, la CRDS consiste à mesurer le temps de vie d'une impulsion laser qui effectue de très nombreux allers et retours entre les miroirs de la cavité optique.

d'eau s'orientent sous forme de quelques monocouches, structure appelée 'Ice-Like'. La structure est compacte ce qui explique que les molécules de HCl(g) ne puissent quasiment pas s'adsorber. Avec l'augmentation de la teneur en eau, la structure se relâche et crée une zone transitionnelle (30-60 %HR). A mesure que la masse d'eau augmente, la couche mince d'eau évolue de la structure 'Ice-Like' vers la structure liquide. La structure est moins compacte et peut adsorber des molécules de HCl(g). Ce phénomène s'enclenche à partir de 30 %HR quelle que soit la concentration initiale de HCl. Pour des pourcentages supérieurs à 60 %HR, l'eau est liquide, la totalité du chlorure d'hydrogène au contact du liquide est rapidement adsorbée, ce qui conduit à un pourcentage de HCl(g) faible en sortie de réacteur.



FIGURE 3.3 – Schéma illustrant l'évolution structurelle des molécules d'eau à mesure que l'épaisseur de la couche adsorbée augmente avec l'humidité relative (— liaisons hydrogène, - liaisons covalentes). Schéma issu de [48].

Un phénomène de condensation se met donc en place. La figure 3.4 présente l'évolution de la température de rosée calculée à l'aide de la formule de Kiang pour une pression de HCl de 0,2 Pa (2 ppm) ainsi que la température de rosée de l'eau pure en fonction des différentes humidités relatives de l'essai. Quelle que soit l'humidité relative, la température de rosée du mélange gazeux et de l'eau pure sont inférieures à la température au sein du réacteur de 18 °C. Malgré une teneur en eau conséquente, il ne devrait donc pas y avoir de condensation. Ce résultat met en évidence les limitations de la formule de Kiang qui ne tient pas compte des phénomènes physiques, comme la dynamique des flux ou l'adsorption. En effet, lorsqu'une condensation apparaît, sous forme de film précurseur ou de gouttelette, le HCl s'adsorbe instantanément créant une pollution des parois. Au cours du temps, la concentration en HCl(l) du condensat augmente pour atteindre l'équilibre, compris entre 1 et 2 mol/L d'après Fritz et Fuguet [43]. En parallèle, la présence de ce condensat tend à favoriser la condensation car il permet de minimiser localement la pression partielle d'eau. Ce phénomène est accentué par l'apport d'eau important : P_{H20} est 10000 fois supérieure à P_{HCl} , ce qui tend à faire croître la phase liquide et à diminuer progressivement la concentration en HCl(l). Si ces phénomènes locaux ne sont ni visibles, ni quantifiables via la pression de H_2O de l'essai, la diminution de HCl(g) à mesure que la teneur en eau augmente tend à confirmer ces hypothèses et montre le lien entre quantité d'eau, taille de condensat et quantité de HCl adsorbée. Ainsi si la formule de Kiang peut



FIGURE 3.4 – Evolution de la température de rosée en fonction des différentes humidités relatives imposées au cours de l'essai. (•) Température de rosée pour un mélange gazeux HCl/H_2O calculée à partir de l'équation 3.3 et (ligne rouge) pour de l'eau pure calculée à partir de l'équation 3.1.

être considérée comme indicateur de paramétrage statique, elle doit impérativement être complétée par des essais expérimentaux notamment pour les faibles valeurs de HCl.

Si ces essais ont permis d'illustrer la limitation de la formule de Kiang, ils montrent aussi que pour l'étude du phénomène de corrosion, il apparaît deux domaines importants :

- le domaine entre 33 et 61 %HR, où un film mince d'eau se forme. Non observable à l'ouverture du réacteur, il est cependant suffisant pour piéger une partie du chlorure d'hydrogène. La pellicule d'eau s'acidifie au cours du temps et se concentre en chlorures.
- à partir d'environ 61 % d'humidité relative, la masse d'eau est suffisante pour accentuer le phénomène de condensation par la formation de gouttes de liquides acides concentrées en chlorures (pH~1). Initialement de petits diamètres, elles grossissent avec le temps ou s'agglomèrent et tombent dans le bas du réacteur.

D'un point de vue corrosion, ce seuil à 60 %RH n'est pas surprenant, puisqu'en corrosion atmosphérique il est montré qu'il y a une accélération de la corrosion atmosphérique du fer à partir de 60 %RH [49]. L'impact de ces gouttes de condensat va être étudié dans la suite du manuscrit.

2 Impact de la condensation sur un acier inoxydable 316L, étude du phénomène de corrosion

Comme montré dans le chapitre précédent, si les conditions sont telles qu'un phénomène de condensation ne peut être exclu, il se crée alors un film mince et/ou de fines gouttes dans lesquels HCl s'adsorbe formant un condensat acide et concentré en ions chlorures, électrolyte suffisant pour amorcer un phénomène de corrosion. Ce chapitre est dédié à l'étude du phénomène de corrosion qui peut s'amorcer à la surface d'un acier inoxydable 316L exposé à un environnement humide pollué par HCl, en condition de condensation.

Etude en solution

La résistance à la corrosion localisée des aciers inoxydables est généralement associée aux éléments d'alliage Cr, Mo et N, tandis que Ni agit principalement pour stabiliser la phase austénitique. En milieu HCl concentré étendu (à partir de quelques %), c'est-à-dire en solution d'acide chlorhydrique, l'acier inoxydable 316L subit une corrosion généralisée. Des essais d'immersion pour différentes concentrations de HCl le confirment. Les variations de masse des éprouvettes sont linéaires et négatives au cours du temps (figure 3.5), ce qui traduit un phénomène de dissolution :

$$M \longrightarrow M^{n+} + ne^{-} \tag{3.4}$$

particulièrement visible à partir de 2 mol/L. Cette oxydation est assocée à la réduction du proton :

$$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2 \tag{3.5}$$

Les vitesses de corrosion sont d'autant plus importantes que le milieu HCl est concentré. La dissolution suit le sens de laminage, visible par les bandes plus ou moins corrodées (figure 3.6). Aucune dissolution préférentielle d'un élément n'est observée et confirmée par l'analyse du bain d'immersion. Cette dissolution des éléments pricipaux de l'alliage, est en accord avec les diagrammes de Pourbaix du fer, du nickel, du chrome et du molybdène, qui forment des ions sans passivation pour les basses valeurs de pH [50].



FIGURE 3.5 – Suivi gravimétrique de l'acier inoxydable 316L immergé dans une solution de HCl à (losange) 0,5 mol/L, (carré) 1 mol/L et (triangle) 2 mol/L.

Etude dans un environnement humide pollué par HCl

Si aucune corrosion localisée n'a été observée, en milieu chloruré, l'acier inoxydable 316L est sujet à un phénomène de corrosion par piqûre. Krawczyk et al [51] montrent qu'à température ambiante et pour une concentration de HCl comprise entre 0,4 et 3 mol/L, la corrosion se matérialise par une perte de matière uniforme accompagnée de piqûres.



FIGURE 3.6 – Micrographie de surface illustrant la morphologie de la corrosion d'un acier inoxydable 316L immergé 565 h dans une solution de 2 mol/L HCl, corrosion généralisée sous forme de bandes parallèles fortement corrodées.

En revanche, seule la corrosion par piqûre est présente pour des concentrations en HCl inférieures. Ce phénomène n'apparaît que dans des conditions particulières qu'un essai en liquide étendu ne reproduit pas forcément car la perte de matière est importante et masque le phénomène. Mais la question se pose lorsque le matériau est exposé à un environnement humide pollué par HCl dans des conditions (T, HR, P_{HCl}) telles que la condensation ne peut être exclue. Les condensats formés sont-ils alors suffisamment acides pour éviter la piqûration ou la taille finie de ces gouttelettes de condensat joue-t-elle un rôle sur le phénomène de corrosion?

Afin de répondre à ces questions, des éprouvettes en acier inoxydable 316L ont été exposées à un flux d'air humide pollué par HCl, en se plaçant dans des conditions de condensation (18,5°, RH, P_{HCl}). La condensation se présente sous forme de gouttelettes acides de pH inférieur à 2. La création de condensat a pour conséquence de ne plus détecter d'ion Cl⁻ en sortie de réacteur, ce qui confirme l'adsorption de HCl(g). L'analyse des condensats, lorsque la quantité de condensats le permet, montre la présence de chlorure, de fer, de chrome, de nickel et de molybdène, les pourcentages de chaque élément étant en accord avec la composition de l'acier, expliquant la coloration brune des condensats. La présence de ces éléments montre que ces gouttelettes créent un électrolyte suffisant pour amorcer un phénomène de corrosion.

Sur des temps courts d'exposition, la corrosion s'amorce à l'endroit où la condensation s'est formée. La surface sous le condensat est dissoute et quelques piqûres de corrosion peu profondes sont visibles (figure 3.7). Ces piqûres présentent un diamètre inférieur à 200 μ m. Sur les plus grosses piqûres, les traces d'un ancien capuchon sont localement visibles (figure 3.8). L'analyse MEB-EDS montre qu'il s'agit d'un oxyde riche en fer et en chrome, avec présence de chlore. Ces produits de corrosion chlorés sont également visibles ponctuellement à la surface des éprouvettes. Au cours du temps, ces démarcations de corrosion sous goutte disparaissent et laissent place à une corrosion généralisée, qui s'étend sur toute la surface de l'échantillon. La corrosion se matérialise par une série de bandes parallèles plus ou moins corrodées. Ces bandes suivent le sens de laminage du matériau (figure 3.9).

Les éprouvettes, exposées sur les temps les plus longs ou situées directement sous le flux d'HCl(g), présentent généralement les dégradations les plus importantes, notamment



FIGURE 3.7 – Micrographie de surface illustrant la morphologie de la corrosion après une exposition d'un mois à un flux d'air humide pollué par HCl, corrosion généralisée sous un condensat accompagnée de nombreuses piqûres en périphérie



FIGURE 3.8 – Micrographie de surface illustrant la morphologie de la corrosion après une exposition de quatre mois à un flux d'air humide pollué par HCl, une piqûre d'environ 150 μ m de diamètre accompagnée de bandes parallèles fortement corrodées



 $\label{eq:FIGURE 3.9-Micrographie de surface illustrant la morphologie de la corrosion après une exposition de huit mois à un flux d'air humide pollué par HCl, corrosion généralisée sous forme de bandes parallèles fortement corrodées$

sur les bords avec une perte de matière importante, et une perte d'épaisseur qui peut être multipliée par deux entre le haut et le bas de l'échantillon. L'évolution des condensats dans le temps est liée à cette différence. La condensation est un phénomène stochastique. La goutte de condensat se crée aléatoirement à la surface du matériau (sans défaut ou point froid avéré) et la corrosion s'amorce. Au cours du temps, le liquide se concentre en produits de corrosion. A titre d'exemple, Askey et al. montrent qu'à la surface d'un acier doux exposé à un environnement humide pollué par HCl, le phénomène de corrosion suit la réaction suivante [52] :

$$Fe + 2HCl + 1/2O_2 \longrightarrow FeCl_2 + H_2O$$
 (3.6)

créant du chlorure de fer soluble. Au fil du temps, le HCl est consommé et de l'eau apparaît. A cela s'ajoute des conditions favorables visibles par la présence de petites piqûres autour de la démarcation des gouttelettes (figure 3.7), caractéristiques d'une formation secondaire de gouttelettes [53]. Ainsi la taille des condensats a tendance à augmenter. Par action de la masse du condensat et de la gravité, les condensats glissent le long de l'éprouvette et stagnent sur le bas des échantillons jusqu'à devenir trop lourds et tomber.

D'autre part, au cours de l'essai, le flux de HCl est continu dans le temps, les condensats se concentrent. Plus la concentration en HCl est élevée plus la tension superficielle des solutions aqueuses de HCl diminue [54]. Cela signifie que la gouttelette de condensat, initialement sous forme de calotte sphérique, s'étale à mesure que la concentration de HCl augmente. Avec le temps, les gouttelettes peuvent disparaître, dans le film précurseur, qui s'épaissit et se concentre. A mesure que les éprouvettes sont exposées à l'environnement pollué, toute la surface peut être en contact avec un électrolyte concentré en acide et en chlorures et donc se corroder.

Pour les échantillons exposés indirectement au flux de HCl ou de façon discontinue, quelle que soit la durée de l'exposition, des piqûres sont visibles, d'une profondeur pouvant dépasser 100 μ m, même sur des temps longs d'exposition. La présence de piqûres s'explique par le fait que, si localement un appauvrissement en HCl apparaît ou si l'équation 3.6 est rapide, une seconde réaction peut s'amorcer [52] :

$$2FeCl_2 + 3H_2O + 1/2O_2 \longrightarrow 2FeO(OH) + 4HCl \tag{3.7}$$

produisant des oxydes de fer type lépidocrocite. Ainsi, le HCl adsorbé dans le condensat réagit avec l'acier inoxydable formant des chlorures solubles qui peuvent eux même évoluer et reformer localement du HCl. Le processus de corrosion peut alors s'auto-entretenir ce qui implique des vitesses de corrosion du même ordre de grandeur pour les éprouvettes exposées directement ou indirectement sous le flux. La différence apparaît au niveau des phénomènes de corrosion : une dissolution généralisée accompagnée d'une perte d'épaisseur inhomogène mais avec des piqûres en dehors du flux.

Pour l'industriel ce dernier cas est le plus pénalisant car il peut conduire à la perforation du matériau. Afin d'éviter ce problème plusieurs solutions ont été mises en place industriellement. La solution la plus établie est de jouer sur la température de fonctionnement des installations pour éviter les points froids [55]. Elle n'est cependant pas toujours évidente à mettre en place, notamment sur les grandes structures, ou les structures exposées aux conditions atmosphériques quotidiennes [56, 57]. La seconde solution consiste à minimiser la quantité d'HCl dans l'environnement. En général, le HCl est éliminé en ajoutant des agents de neutralisation, comme par exemple de la chaux $(Ca(OH)_2)$. Cela permet de séparer les polluants acides [55, 58] comme le montre l'équation suivante :

$$2HCl + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaCl_2 + 2H_2O \tag{3.8}$$

Dans ce cas, seuls quelques ppm de HCl restent, ce qui permet d'avoir une température de rosée plus faible. Bien que cela ne garantisse pas l'absence de condensat, cela permet de minimiser leur taille et leur concentration. Ce dernier point est particulièrement important si la création du condensat est liée aux conditions environnementales journalières à savoir une phase de forte humidité et de basse température, suivie d'une phase à faible teneur en eau avec une température plus élevée (cycle jour/nuit par exemple). Les conditions sont alors telles qu'une goutte peut apparaître, créant un condensat et amorçant un phénomène de corrosion, qui sera suivi d'une évaporation de l'électrolyte. Le matériau est en présence d'une goutte qui croît au cours du temps et qui se dilue, ou d'une goutte qui s'évapore et qui se concentre en HCl. La concentration en HCl de l'électrolyte apparaît alors être un paramètre important, comme le confirment Rizzuto et al [59]. L'ajout de 0,1 mol/L de HCl dans l'eau augmente le taux d'évaporation tandis que 1 mol/l de HCl réduit le taux de près d'un facteur 3. La présence de HCl entraîne donc une évaporation qui peut être plus ou moins longue suivant sa concentration, pouvant influencer le phénomène de corrosion car il définit le temps de contact entre l'electrolyte et le matériau et donc l'intensité du phénomène. Ce point a été abordé plus en détails dans le chapitre dédié à l'étude de l'évaporation de goutte de NaCl.

L'association, température-humidité relative et présence de HCl peut donc s'avérer potentiellement néfaste pour la durée de vie de l'acier inoxydable 316L. Mais cet acier n'est pas le seul qui peut être utilisé dans ce type d'environnement. Nous allons voir dans la suite que le domaine de l'électronique utilise d'autres alliages dont le phénomène de corrosion peut être particulièrement surprenant.

3 Étude du phénomène de corrosion d'un acier bas carbone recouvert d'une couche 75Sn-25Pb exposé à un environnement humide pollué par HCl et CO_2

L'élimination du plomb (Pb) des appareils électroniques est désormais établie comme une exigence pour les fabricants de composants électroniques au XXIe siècle [60, 61]. Cependant, de nombreux composants électroniques à base de Pb-Sn restent opérationnels. Jusqu'à récemment, l'alliage d'interconnexion le plus répandu dans l'industrie électronique était l'alliage eutectique étain-plomb [62]. Historiquement, le Pb a été mélangé avec de l'étain (Sn) dans des matériaux de soudure électronique pour améliorer le processus de fabrication et réduire la croissance de moustaches d'étain [63], présentant des risques de fiabilité.

De nos jours, le matériel électronique est utilisé dans des conditions de service non envisagées il y a quelques années. En effet la miniaturisation des objets liées à l'utilisation quotidienne, fait que l'électronique est sujette à une large gamme d'humidités et de températures pouvant induire des phénomènes de condensation et donc de corrosion. En parallèle, la dégradation des matériaux organiques utilisés en électronique peut conduire à leur évaporation, avec pour conséquence, un dégagement d'éléments corrosifs [64, 65]. Or, de faibles teneurs de substances corrosives comme l'eau chlorée peuvent être létales pour les composants électroniques [65]. C'est pourquoi un aspect important de la corrosion en électronique est lié à la présence de contaminants ioniques type chlorures [66], mais aussi les composants gazeux tels que le CO_2 ou le HCl.

Cette partie présente le mécanisme de corrosion qui se met en place lorsque un acier étamé est exposé à un milieu humide pollué à la fois par du HCl mais aussi par du CO_2 . Ce mécanisme a été établi en se basant sur l'ensemble des résultats expérimentaux de cinq années d'études et sur des données thermodynamiques soit calculées via la base de données HSC soit issues de la littérature, la thermodynamique des équilibres fournissant la base de la modélisation mécaniste puisqu'elle régit les états vers lesquels tendent le système et ses différentes parties.

L'acier étamé étudié est un acier bas carbone avec un revêtement d'alliage plombétain. L'acier est sous forme de tôle d'épaisseur 0,8 mm type FeP01 ou FeP04. La couche d'étamage a un pourcentage de Sn compris entre 71 à 77 wt % et un pourcentage de Pb plus faible compris entre 20 à 25 wt %. La structure est composée de gros îlots bien délimités de plomb entourés par l'étain qui apparait plus foncé au MEB de par le contraste chimique. Ce contraste entre les éléments est particulièrement visible sur coupe. L'épaisseur de la couche est variable et comprise entre 2 et 5 μ m (figure 3.10).



FIGURE 3.10 – Micrographies de surface de l'acier étamé, (a) vue de dessus et (b) vue en coupe.

Plusieurs campagnes d'essais ont été menées sur l'acier étamé : en liquide étendu, en phase vapeur/condensat, en phase humide non polluée et des essais dynamiques en environnement humide pollué par HCl. L'ensemble des résultats a permis d'établir un mécanisme global de corrosion, présenté schématiquement sur la figure 3.11, où l'acier bas carbone est en bleu, le plomb en jaune et l'étain en gris (figure 3.11(a)).

Sans humidité relative et à température ambiante, le chlorure d'hydrogène ne se condense pas. Sans élctrolyte, il n'y a pas de phénomène de corrosion qui s'amorce (figure 3.11 (b)).

Dans un environnement humide pollué par HCl, le chlorure d'hydrogène tend à favoriser la condensation. Cette condensation se matérialise par un film mince d'électrolyte acide, chargé en chlorures (figure 3.11 (c)), suffisant pour amorcer un phénomène de corrosion. Le plomb se passive [50], formant une couche de PbO ou PbO₂ suivant les réactions :



FIGURE 3.11 – Schéma du mécanisme de corrosion d'un acier étamé 75Sn/25Pb exposé à un environnement humide pollué par HCl.

$$Pb(s) + 1/2O_2 = PbO(s) \quad \log K = 33,971$$
 (3.9)

$$Pb(s) + O_2 = PbO_2(s) \quad \log K = 39,255$$
 (3.10)

Le dioxyde de plomb PbO₂ est thermodynamiquement instable en solution acide [50], et le PbO est soluble dans le milieu acide [67], ce qui conduit à la formation d'ions de valence +II, Pb^{2+} :

$$PbO(s) + 2H^+(l) = Pb^{2+}(l) + H_2O(l) \quad \log K = 13,026$$
 (3.11)

créant un électrolyte à la surface de l'alliage, acide, concentré en chlorures et en ions Pb²⁺.

Pour l'étain, deux oxydes sont présents SnO et SnO_2 :

$$Sn(s) + 1/2O_2 = SnO(s) \quad \log K = 45,320$$
 (3.12)

$$Sn(s) + O_2 = SnO_2(s) \quad \log K = 92,764$$
 (3.13)

Majoritairement, la surface est recouverte de SnO ce qui est en accord avec les données de la littérature qui montrent que SnO_2 n'est présent que sous la forme d'une très fine couche superficielle non détectable en analyse EDS [68].

Lorsque l'environnement des échantillons est constitué d'air ambiant, un volume significatif de CO_2 est présent, élément qualifié de contaminant en électronique [66]. Le CO_2 se dissout dans l'eau suivant les réactions [69, 70] :

$$CO_2(g) + H_2O = H_2CO_3(l) \quad \log K = -1.46$$
 (3.14)

$$H_2CO_3(l) = H^+ + HCO_3^-(l) \quad \log K = -6.36 \tag{3.15}$$

$$HCO_3^-(l) = H^+ + CO_3^{2-}(l) \quad \log K = -10,33$$
 (3.16)

ajout ant des ions CO_3^{2-} à l'électrolyte.

Au contact de ces ions, le plomb réagit et forme la cérusite $PbCO_3$ (figure 3.11(d)) :

$$Pb^{2+}(l) + CO_3^{2-}(l) = PbCO_3(s) \quad \log K = 12,943$$
 (3.17)

Aucun carbonate d'étain n'a été observé (figure 3.11(g)), bien que la thermodynamique indique que sa formation soit possible [71] :

$$Sn^{2+}(l) + CO_3^{2-}(l) = SnCO_3(s) \quad \log K = 10,950$$
 (3.18)

La formation de complexe entre l'étain et l'ion carbonate, n'est quantifiée thermodynamiquement que par une seule donnée et le calcul n'a pas été possible avec la base de données HSC. Si la valeur de log K montre que la formation de carbonates est possible, la comparaison des données thermodynamiques de la formation d'oxyde ou du carbonate confirme



FIGURE 3.12 – Micrographie de l'acier étamé exposé 240 h au-dessus d'une solution de 1 mol/L de HCl.

que la formation des oxydes est thermodynamiquement favorable.

Dans les zones où les éprouvettes sont particulièrement corrodées avec présence de boursouflures (figure 3.12), la cérusite est majoritairement présente mais localement accompagnée de SnO_2 alors qu'au niveau de la matière arrachée, l'étain est pur accompagnée de petits cristaux de PbCO_3 .

Cette observation semble en accord avec l'interaction mise en évidence au niveau de soudure Pb-Sn [65] qui montre qu'il est possible de former du SnO_2 à partir de SnO via la présence de plomb :

$$PbO_2(s) + SnO(s) = PbO(s) + SnO_2(s) \quad \log K = 42,160$$
 (3.19)

Cette réaction montre que la présence d'étain favorise l'oxydation du plomb et par conséquence la formation de la cérusite.

Au cours du temps et lorsque HCl est présent, la cérusite réagit avec le chlorure d'hydrogène dissous dans l'électrolyte pour former du chlorure de plomb (figure 3.11(e)) suivant l'équation :

$$PbCO_{3}(s) + 2HCl(l) = PbCl_{2} + H_{2}O(l) + CO2(g) \quad \log K = 23,369$$
(3.20)

Cette réaction n'est cependant pas directe et passe par la formation de paralaurionite, d'hydrocérusite ou par des intermédiaires réactionnels de composition variable au cours du temps. A titre d'exemple en géologie, il est montré que la formation d'hydrocérusite passe d'abord par la formation de mendite $Pb_3O_2Cl_2$ avec formation de HCl [72] :

$$Pb_{3}O_{2}Cl_{2} + 2CO_{2} + 2H_{2}O(l) = Pb_{3}(CO_{3})_{2}(OH)_{2} + HCl(l)$$
(3.21)

Mais aucune donnée thermodynamique n'existe sur ces différents composés en raison de la variabilité de leur composition.

Suivant l'équation 3.20 une partie du dioxyde de carbone est donc reformée et peut, d'une part, continuer à entretenir la réaction de l'équation 3.17 et d'autre part réagir selon la réaction de l'équation 3.21. La formation des produits de corrosion du plomb entraîne donc la consommation du CO₂ contenu dans l'atmosphère du réacteur au cours du temps.

Lorsque l'essai est réalisé sous flux dynamique avec un air pur pollué par HCL et exempt de CO_2 , les ions Pb^{2+} ne sont pas au contact de CO_3^{2-} dissous et réagissent directement avec HCl pour former la cotunnite $PbCl_2$ (figure 3.11(f)) suivant l'équation :

$$Pb^{2+}(l) + 2Cl^{-}(l) = PbCl_{2}(s) \quad \log K = 4,81 \ [71] \tag{3.22}$$

Parallèlement, des produits à base d'étain sous forme de lattes accompagnent la cotunnite (figure 3.13). Leur composition est variable : abhurite $Sn_{21}Cl_{16}(OH)_{14}O_6$

$$21Sn^{2+}(l) + 16Cl^{-}(l) + 20H_2O(l) = Sn_{21}Cl_{16}(OH)_{14}O_6 \quad \log K = 34,02 \ [73] \quad (3.23)$$

ou hydroromarchite $Sn_6(OH)_4O_4$ puisque le chlorure d'étain peut servir de précurseur à la formation de ce composé [74, 75, 76] :

$$6SnCl_2(s) + 8H_2O = Sn_6(OH)_4O_4 + 12HCl$$
(3.24)



FIGURE 3.13 – Micrographie de l'acier étamé après 168h d'exposition à un flux d'air humide à 33 %HR pollué par HCL à 3 ppm.

Cependant aucune donnée thermodynamique ne permet d'appuyer cette hypothèse. Chen et al. [77] montrent que la présence de l'un ou l'autre des composés dépend du pH; mais celui-ci varie de 2 à 12 dans son étude. White montre que $SnCl_2$ est soluble dans HCl(1) [78], ce qui explique qu'il soit peu détecté par rapport aux autres éléments de l'étain.

Plus généralement, Matzko et al. montrent qu'il est difficile de prédire les produits de corrosion de l'étain [76] car il en existe de nombreuses formes du type $xSnCl_2.ySnO.zH_2O$, chacune avec des valeurs de x, y et z différentes suivant cette équation :

$$(x+y)Sn + (x/2+y/2)O_2 + 2xHCl + (z-x)H_2O = xSnCl_2.ySnO.zH_2O$$
(3.25)

Les phases formées dépendent du milieu environnant et de l'acidité de la solution (figure 3.11(h)). De plus, $SnCl_2$ étant soluble dans HCl [78], un temps de latence est donc nécessaire à l'observation de composés à base d'étain, puisqu'il faut attendre la saturation de l'électrolyte pour que le composé précipite. Mais la présence d'oxyde de fer, à la fois dans les zones impactées par la mise en forme des éprouvettes (découpage+perçage) ou plus

localement au niveau de l'alliage Sn-Pb confirme bien la corrosion simultanée du plomb et de l'étain conduisant à la mise à nu de l'acier sous-jacent.

Le domaine d'immunité du fer se trouve hors du domaine de stabilité de l'eau : en présence d'eau, le métal est donc thermodynamiquement instable et se corrode. La corrosion du fer commence par sa dissolution sous forme d'ions de valence +II, qui réagissent ensuite avec le milieu aqueux et forment l'hydroxyde ferreux $Fe(OH)_2$:

$$Fe^{2+}(l) + 2OH^{-}(l) = Fe(OH)_2(s) \quad \log K = 14,23$$
 (3.26)

Mais l'hydroxyde ferreux n'est pas stable et se transforme ensuite en rouille verte, produit qui comporte à la fois du fer divalent et du fer trivalent. De formule type $Fe_3^{II}Fe^{III}(OH)_8Cl$, la nature des rouilles vertes susceptibles de se former sur l'acier dépend de la composition du milieu aqueux environnant [79]. En milieux pauvres en oxygène, la couche de produits de corrosion contient essentiellement des composés de Fe(II) ou des composés à valence mixte Fe(II,III), de formule $Fe_{3-x}^{II}Fe_{1+x}^{III}(OH)_8Cl_{1+x}.2H_2O$. Puis par oxydation, la " rouille verte " se transforme en composés plus stables, dans lesquels le fer est trivalent, tels la lépidocrocite (γ -FeOOH), la goethite (α -FeOOH), l'akaganéite (β -FeOOH) ou la magnétite (Fe₃O₄) et dont la nature dépend de la teneur en chlore (figures 3.11(i) et (j)). Sur les temps les plus longs, les produits de corrosion du fer sont massivement présents et la seule trace de la présence d'une couche d'étamage est un liseré d'étain qui sépare la magnétite au contact de l'atmosphère de la goethite au contact de l'acier bas carbone.

Sans pollution de l'atmosphère par HCl, les premiers stades de corrosion restent similaires (figure 3.11(k)). S'il y a suffisamment d'humidité pour créer un électrolyte, le plomb et l'étain se passivent, avec localement des îlots de cérusite (figure 3.14), ce qui confirme l'attribution du rôle de contaminant du CO₂ [66].



FIGURE 3.14 – Micrographie d'un ilot de cérusite à la surface de l'acier étamé après exposition à un environnement non pollué mais fortement humide HR=75 %.

Ces différents résultats montrent la dépendance entre le phénomène de corrosion et les conditions environnementales dans lesquelles est placé le matériau. Si l'humidité relative est très élevée, le phénomène de corrosion est important avec un grand volume de produits de corrosion. A l'inverse, lorsque l'humidité relative de l'air est plus faible, le phénomène de corrosion reste superficiel. Mais, la comparaison reste factuelle, car le positionnement des échantillons n'est pas le même au cours des essais : la position verticale favorise l'écoulement des condensats et l'élimination des produits de corrosion faiblement adhérents,

contrairement au positionnement horizontal propice à la stagnation. Contrôler l'humidité relative de l'environnement s'avère donc être un point clé. D'autre part, la présence de CO_2 ou des émissions gazeuses liées à la dégradation des matières organiques, telles que le chlorure d'hydrogène, font qu'il n'est pas toujours possible de préserver les composants électroniques d'un phénomène de corrosion. Le moyen le plus efficace d'éviter l'effet nocif de ces environnements, est de maintenir une ventilation adéquate à proximité des appareils et à l'intérieur. Ainsi comme pour l'acier inoxydable 316L, cela permet de limiter les teneurs en eau de l'environnement et minimiser le phénomène de condensation.

Enfin si l'étude a permis d'établir les grandes étapes du mécanisme, il semble difficile d'aller plus loin via une étude expérimentale car elle devrait balayer l'ensemble des conditions possibles. En revanche, cette étude pourrait être envisageable via une simulation numérique du phénomène de corrosion où les conditions environnementales, la quantité de HCl, le temps ou encore la composition de l'acier étamé ne sont alors considérés que comme des paramètres d'entrée. Nous verrons dans la partie projet professionnel que cet item en fait partie intégrante.

4 Vers des matériaux plus résistants

L'environnement créé par HCl entraîne des phénomènes de corrosion des aciers revêtus ou non. Il existe un choix limité de matériaux adaptés à l'acide chlorhydrique, la plupart des alliages couramment utilisés subissent une corrosion générale et/ou localisée. Pourtant, HCl est un acide minéral important dans les industries du pétrole, de la chimie ou de l'alimentation. A cela s'ajoute le fait, qu'au cours des vingt dernières années, la demande de matériaux innovants possédant une stabilité métallurgique, de bonnes propriétés mécaniques ou encore une bonne résistance à la corrosion dans des environnements agressifs n'a cessé d'augmenter.

Afin de répondre à la demande, un grand nombre d'alliages à base de nickel a été développé et plus particulièrement les alliages ternaires Ni-Cr-Mo. Ce sont des alliages largement utilisés dans les solutions acides concentrées en raison de leur excellente résistance à la corrosion dans les environnements oxydant et réducteur. Comme pour l'acier inoxydable 316L, la présence en proportion suffisante de Cr renforce la croissance de la couche passive alors que Mo retarde la propagation de la corrosion par piqûre si le film passif est rompu.

Les Hastelloys (marque déposée du groupe métallurgique Haynes) sont des alliages à base de nickel, dérivés du système ternaire Ni-Cr-Mo [80, 81, 82]. Ce sont des alliages à hautes performances, dénommés "superalliages" par les métallurgistes au sens où ces matériaux surpassent certains aciers dans leurs domaines spécifiques d'application où des phénomènes tels qu'une grande érosion, une corrosion haute température ou plus spécifiquement des attaques chimiques peuvent apparaître. Avec l'ajout de cuivre au système nickel-chrome-molybdène, l'Hastelloy C-2000 est dit "très résistant". Il est constitué de 23% de chrome accompagnés d'une teneur élevée en molybdène (~16%) avec une petite addition de cuivre (environ 1,4%). A température ambiante, dans les solutions concentrées d'acide chlorhydrique, l'Hastelloy C-2000 présente une vitesse de corrosion inférieure à 0,1 mm/an [83]. Mais sa résistance à la corrosion montre une forte dépendance à la concentration de la solution : si jusqu'à 8% de HCl, cette cinétique faible est observée pour des températures allant jusqu'à plus de 100 °C, au dessus de 8 % de HCl en solution, la tem-
pérature d'utilisation de l'alliage Hastelloy C-2000 est limitée à environ 60 °C afin de ne pas dépasser 0,5 mm/an, généralement considéré comme la vitesse de corrosion maximale acceptable [80, 83]. Plus globalement, l'Hastelloy C-2000 présente une vitesse de corrosion faible jusqu'à 10 % de HCl par rapport à d'autres alliages Ni-Cr-Mo comme le C-22 ou le C-276 [80]. De plus, avec un PREN² supérieur à 40, l'Hastelloy C-2000 montre une bonne résistance à la corrosion par piqûre à température ambiante avec une température critique de piqûration³ supérieur à 85 °C [84].

Le choix de ce matériau pour l'étude n'a donc pas été fait au hasard, mais justifié par le fait que ce matériau présente une résistance à la corrosion en solution d'acide chlorhydrique particulièrement intéressante, notamment en présence d'éléments oxydants qui augmentent les possibilités de passivation, et donc la résistance du matériau [83, 85]. En revanche, et comme pour beaucoup de matériaux, ces données bibliographiques se limitent à des tests réalisés dans des liquides étendus, autrement dit en solution, mais ne reflètent pas la réalité industrielle d'un environnement humide pollué par HCl.

Afin d'étudier l'impact de cet environnement sur le phénomène de corrosion, des éprouvettes en Hastelloy C-2000 ont été exposées en phase liquide et au-dessus d'une solution d'acide chlorhydrique, soit un environnement humide pollué par HCl, dont la teneur en gaz est imposée par la concentration de la solution et la température de l'essai (figure 3.15). Deux concentrations d'acide chlorhydrique ont été choisies : 10 et 20 %m HCl.

Solution	10 % m HCl	20 %m HCl
Pression partielle HCl	0,47	30,80
Pression partielle H_2O	2022,50	$1398,\!55$
Pression partielle O_2	21332,52	21332,52

FIGURE 3.15 – Tableau présentant les conditions expérimentales. Les pressions partielles du chlorure d'hydrogène, de l'eau et de l'oxygène au-dessus des solutions de HCl sont issues de [43] et données pour une température de 20 °C et une concentration proche de celle de la solution testée.

Les figures 3.16 et 3.17 présentent l'évolution des pertes de masse au cours du temps pour chaque concentration. En phase liquide et quelle que soit la concentration de la solution, les éprouvettes en hastelloy C-2000 ne présentent pas de perte de masse. Les fluctuations proviennent de la limite de détection de la balance. Après l'essai, les éprouvettes sont brillantes et leur apparence est similaire à celle avant essai.

Au-dessus d'une solution de 20 % de HCl, des condensats sont observés sur les échantillons, ce qui n'est pas le cas pour 10% HCl. Sous forme de gouttelettes, les condensats ont un faible volume et deviennent de plus en plus verdâtres avec le temps, jusqu'à tomber dans la solution. La présence de condensat est visible après essai avec une démarcation nette et l'amorçage d'un phénomène de corrosion (figure 3.18). Au cours du temps, la

^{2.} La résistance à la corrosion par piqûre dépend des éléments d'alliage comme le chrome, le molybdène et l'azote. Une formule mathématique appelée Pitting Resistance Equivalent Number (PREN) a été mise au point : PREN = %Cr + 3,3%Mo + 16%N. Plus l'indice PREN est élevé, plus le matériau est résistant à la corrosion par piqûre.

^{3.} La sensibilité à la corrosion par piqure est déterminée en définissant la Critical Pitting Temperature, CPT en abrégé. Plus cette température critique est élevée, meilleure est la résistance à la corrosion.



FIGURE 3.16 – Evolution de la variation de masse de l'Hastelloy C-2000 non-soudé et soudé exposé à (rond) solution (triangle) au-dessus d'une solution de 10 % HCl



FIGURE 3.17 – Evolution de la variation de masse de l'Hastelloy C-2000 non-soudé et soudé exposé à (rond) solution (triangle) au-dessus d'une solution de 20 % HCl.

corrosion (par la présence de sels hygroscopiques) favorise la condensation qui s'intensifie, touchant presque toute la surface. L'évolution des pertes de masse confirme la mise en place d'un phénomène de corrosion avec une évolution linéaire dans le temps pour 20% HCl (figure 3.17) et nulle pour 10% HCl (figure 3.16). En extrapolant l'évolution gravimétrique, la vitesse de dissolution du matériau serait de 41,2 μ m/an.

L'analyse MEB montre une dissolution superficielle des joints de grains sur toute la surface. Cette dissolution commence par l'initiation de petites piqûres visibles au niveau



FIGURE 3.18 – Macrographies des échantillons en Hastelloy C-2000 après essai en phase vapeur au-dessus de HCl à 20 % à (a) 0 h, (b) 498 h et (c) 935 h.

des joints de grains (figure 3.19). La surface des grains apparaît rugueuse, et la corrosion devient uniforme, dans les zones où la condensation est persistante. Le phénomène de corrosion s'amorce donc par une attaque des joints de grains, avec l'apparition de piqûres. Deux phénomènes concomitants peuvent expliquer cela. D'une part, les gouttes de tailles finies et l'adsorption de HCl créent des conditions au sein du condensat qui permettent la déstabilisation de la couche passive du matériau et le développement de la corrosion. Le fait de ne pas avoir de variation de masse dans une solution à 20 % de HCl montre que ces conditions ne sont pas présentes en liquide étendu. Le réacteur étant ouvert régulièrement pour effectuer le suivi de masse, l'atmosphère gazeuse est toujours chargée en oxygène. En raison de la taille finie des condensats, l'oxygène diffuse plus rapidement dans les gouttes que dans la solution. Or, la présence d'ions oxydants tels que l'oxygène peut modifier la réaction cathodique et amener l'Hastelloy dans son domaine transpassif où il peut subir une corrosion inter-granulaire. La corrosion est donc continue en phase vapeur mais n'apparaît qu'au début de l'essai en phase liquide, lorsque la concentration en oxygène dans la solution est suffisante pour enclencher le phénomène.



FIGURE 3.19 – Micrographie de la surface de l'Hastelloy C-2000 non-soudé exposé au dessus d'une solution de 20% HCl

De plus, l'amorçage du phénomène de corrosion au niveau des joints de grains peut s'expliquer par le fait que la couche d'oxyde à la surface de ces derniers est moins protectrice [86]. C'est pourquoi, de nos jours, la densité des joints de grains est contrôlée pour améliorer la résistance à la corrosion [87].

Pour compléter cette étude, des éprouvettes soudées ont été testées dans les mêmes conditions d'essai. En effet, la résistance à la corrosion des Hastelloys C soudés n'a suscité qu'une attention limitée dans la littérature. La plupart des études se concentrent principalement sur les changements de structure ou de phase, pouvant se produire pendant le soudage [88, 89, 90]. Pourtant, dans la zone fondue, la soudure peut conduire à la formation d'une structure dendritique à gros grains, avec micro-ségrégation de certains éléments, ce qui explique que les matériaux soudés présentent généralement une moins bonne résistance à la corrosion. Mais, même soudé, l'alliage Hastelloy C-2000 présente une vitesse de corrosion uniforme dans une solution de 5 % HCl, plus faible que les autres alliages Ni-Cr-Mo soudés [91].

Pour cette étude, les soudures sont de type bout à bout, réalisées sur deux plaques avec un chanfrein en V et une ouverture des demi-chanfreins de 32,5 ° et avec un méplat de 1,5 mm. Des soudures manuelles par pointes sont d'abord effectuées en utilisant le procédé de soudage à l'arc au tungstène gaz (GTAW) avec du métal d'apport C-2000 sous la forme d'un fil de 0,8 mm de diamètre. Le soudage est ensuite réalisé en quatre passes (procédé GTAW mécanisé) en utilisant le même matériau de remplissage de 0,8 mm de diamètre. La température maximale entre les passes est inférieure à 93 °C. Cette valeur est choisie pour minimiser la précipitation des phases secondaires, en particulier dans les zones affectées thermiquement (ZAT). Entre chaque passe et en fin de soudure, un brossage à chaud est effectué afin de nettoyer l'ensemble. La figure 3.20 présente une microstructure de chaque zone de la soudure : le métal de base (MB) (a), l'interface entre la zone de soudure et le métal de base (b) et la zone fondue (ZF) (c). Dans la zone soudée, les passes de soudage sont visibles. La microstructure est constituée de fines dendrites. Il n'y a pas de grossissement important des grains à l'interface zone soudée/métal de base. Aucune zone affectée thermiquement (ZAT) n'est observée.

L'évolution des pertes de masse pour les échantillons soudés est présentée en symboles pleins noirs sur les figures 3.16 et 3.17. Comme pour les éprouvettes non-soudées, dans et au-dessus d'une solution de 10 % HCl, aucun phénomène de corrosion ne s'amorce. Pour 20 % HCl, en phase liquide, aucune perte de masse n'est mesurée. Après essai, les éprouvettes sont moins brillantes mais le cordon de soudure est encore visible. La micrographie MEB près de l'interface entre la zone fondue et le métal de base montre un relief dans la zone de soudure (figure 3.21). Les marques de polissage sont particulièrement visibles à cette échelle. Aucune couche de produits de corrosion n'est observée sur les échantillons.

Au-dessus de la solution de 20 % HCl, la mise en place de condensat est visible après essai par la présence de zones corrodées. Une démarcation claire apparaît au niveau du cordon de soudure, issue de la stagnation d'un condensat, et probablement liée au relief de la soudure. La perte de masse mesurée à chaque ouverture traduit une dissolution du matériau. En faisant l'hypothèse d'une homogénéité, la cinétique de dissolution des échantillons soudés est de 51,5 μ m/an. Le phénomène de corrosion au niveau du métal de base (c'est-à-dire loin de la soudure) est similaire à celui trouvé sur les échantillons non soudés, avec un amorçage au niveau des joints de grains (figure 3.22(a)). Près du cordon



FIGURE 3.20 – micrographies d'un échantillon en Hastelloy C-2000 soudé : (a) métal de base, (b) zoom sur l'interface zone de soudure/métal de base et (c) zone fondue.

de soudure, la dissolution des joints de grains est plus apparente et peut entourer certains grains, comme illustré à l'interface zone de soudure/métal de base de la figure 3.22(b). La



FIGURE 3.21 – Micrographie de l'interface métal de base/zone soudée d'un échantillon en Hastelloy C-2000 soudé exposé dans une solution de 20 % HCl.

corrosion marquée dans cette zone suggère qu'une ZAT est présente même si elle n'a pas été mise en évidence par les techniques expérimentales utilisées. Le phénomène de corrosion apparaît superficiel à l'extérieur du cordon de soudure, et plus visible au niveau de la zone fondue avec une surface nivelée. La corrosion de la zone soudée se traduit par un cordon de soudure dont le relief est marqué (figure 3.22(c)). Les zones les moins corrodées sont riches en molybdène et moins concentrées en nickel que l'alliage de base.

Avec la soudure, le matériau est soumis à de fortes variations de température. Le cordon de soudure est constitué d'une matrice accompagnée de dendrites, appauvries en Ni mais enrichies en Mo; comme on peut le voir avec un processus GTAW [92]. La dissolution commence par la matrice alors que les dendrites sont encore visibles (figure 3.22(a)), ce qui montre que la couche d'oxyde formée à la surface de la matrice est différente de celle formée à la surface des dendrites. L'enrichissement local en molybdène semble conduire à la formation d'oxyde de molybdène qui stabilise le matériau et empêche la dissolution du métal. Ceci est en accord avec l'étude de Rao et al. qui montrent que le chrome et le molybdène aident à la formation d'un film d'oxyde de surface stable [93]. Mais cette hypothèse doit être confirmée par des analyses locales de la couches d'oxyde formée.

Même si le cordon de soudure présente un phénomène de corrosion plus marqué que sur le reste du matériau, les vitesses de corrosion des matériaux soudés ou non-soudés sont faibles, et inférieures à celles données dans la littérature en phase liquide [84]. Cependant, comme son nom l'indique, cet indicateur représente la cinétique du phénomène de corrosion uniforme, reflétant uniquement la perte globale de masse de l'échantillon, et non ce qui se produit localement. Comme attendu, les soudures, puisqu'elles modifient la métallurgie des matériaux, nécessitent des considérations de corrosion spéciales [94, 95, 96] et les cordons de soudure peuvent être une caractéristique limitante par rapport au métal de base en termes de résistance aux environnements fortement corrosifs.



FIGURE 3.22 - Micrographies d'un échantillon en Hastelloy C-2000 soudé exposé au-dessus d'une solution de 20 % HCl : (a) zoom sur le métal de base, (b) interface zone de soudure/métal de base et (c) zoom sur le cordon de soudure.

5 Que faut-il retenir?

Les différentes études montrent qu'un air humide pollué par HCl est un environnement particulier où la présence de HCl tend à faciliter la condensation. Dans des conditions d'humidité relative et de température telles que la condensation puisse s'amorcer, cet environnement s'avère plus pénalisant pour les matériaux que le milieu liquide étendu. La taille finie de l'électrolyte additionné d'un film précurseur toujours présent jouent un rôle clé dans le phénomène de corrosion en phase vapeur, car il permettent une diffusion de l'oxygène rapide entre l'environnement et le matériau.

Pour beaucoup d'essais menés, les échantillons ont été placés verticalement. Cela permet l'élimination d'une partie des condensats, qui tombent sous l'effet de leur croissance et de la gravimétrie. Cependant, cette option n'est pas toujours possible industriellement et pose le problème de la stagnation des condensats et de l'élimination des produits de corrosion. En effet, une goutte de condensat stagnante peut se concentrer en produits de corrosion jusqu'à saturation. La formation d'oxyde ou de chlorure ne peut alors pas être exclue et peut entraîner d'autres problèmes comme le bouchage de conduit [97]. C'est pourquoi de nos jours, une grande attention est portée au niveau des taux d'humidité ou de HCl dans les environnements industriels et plus généralement à la corrosion du point de rosée liée à HCl [97, 98, 99].

Enfin, dans la plupart des mécanismes exposés, la formation de produits de corrosion couplé à un arrêt d'apport en chlorure d'hydrogène entraîne la formation de HCl. Ainsi, même sans apport de HCl, le phénomène de corrosion peut s'auto-entretenir. C'est particulièrement le cas pour des matériaux formant des chlorures [52]. Une attention particulière doit donc être portée au devenir des matériaux exposés dans cet environnement, car ils peuvent ne pas présenter de phénomène de corrosion important au moment de l'arrêt de l'installation mais sont susceptibles de continuer à se corroder dans le temps. Quatrième partie Projet professionnel

Durant ces huit dernières années, les nombreuses études menées ont eu pour objectif d'appréhender différents phénomènes physiques : de l'impact de l'environnement à l'interaction matériau/environnement, avec pour but de comprendre les mécanismes de corrosion qui prennent place. Les différents résultats présentés montrent que l'objectif est atteint même s'il reste encore beaucoup de questions.

Objectifs à courts termes

Le premier objectif des années à venir est de continuer de progresser sur les différentes études présentées dans le volet recherche. Avec les parties "Que faut-il retenir?", plusieurs perspectives ont été proposées sur lesquelles il faut approfondir le travail expérimental, pour augmenter la compréhension des phénomènes.

Dans la partie NaCl, si l'influence de l'humidité relative a été mise en évidence, une étude paramétrique est nécessaire pour asseoir ces premiers résultats. Abordant parallèlement l'hydrodynamique de l'électrolyte, les dépôts salins et la corrosion consécutive, ces résultats permettraient de compléter le classique cas de la goutte d'Evans en faisant le lien entre électrolyte et corrosion non pris en compte dans cet exemple. Cette étude serait une première brique à l'objectif global qui est de pouvoir reproduire expérimentalement les cycles d'évaporation/condensation. Cela permettrait d'étudier comment l'interaction matériau/électrolyte évolue en fonction des phases de séchage ou de mouillage. Actuellement le verrou expérimental réside dans la localisation de la condensation après une phase de séchage qui ne s'initie pas toujours au niveau du dépôt de sel résiduel. Dans l'hypothèse où ce problème est résolu sans influencer les phénomènes, il sera alors envisageable de rechercher des conditions telles que le phénomène de corrosion puisse être minimisé voir stoppé.

En parallèle, le volet HCl et notamment l'évaporation de condensat est une piste à considérer. En effet, l'étude de la condensation et de la corrosion consécutive a montré le rôle de l'oxygène. Mais, au cours de l'évaporation, la goutte se concentre en HCl, l'oxygène est alors moins présent, conduisant à une évolution du phénomène cathodique vers la formation de dihydrogène et de produits de corrosion différents, qui formeront le dépôt post évaporation. Or, comme montré dans l'étude du phénomène de corrosion de l'acier inoxydable 316L, le fait de ne plus avoir de HCl disponible ne signifie pas un arrêt du phénomène de corrosion. Aucune donnée n'existe sur la cinétique du phénomène de corrosion post exposition. Il serait donc particulièrement intéressant d'étudier, comme pour le cas NaCl, le phénomène d'évaporation et la corrosion consécutive. Mais si ce volet paraît simple, la présence de chlorure d'hydrogène, très corrosif, nécessite l'utilisation de matériel et l'étude d'un protocole expérimental adaptés.

Objectifs généraux

Comme expliqué dans l'introduction, le phénomène de corrosion est défini comme l'interaction entre un matériau et son environnement. Si les objectifs à court terme permettent de continuer d'approfondir sa compréhension, son étude es réalisée en choisissant les paramètres clés du processus : matériaux, humidité relative, température et polluants. Mais il apparaît des limitations et donc des questions en suspens car il est difficile de jouer sur l'ensemble des paramètres. Ainsi, si les essais permettent d'établir les grandes étapes des mécanismes, seule une approche par simulation numérique des phénomènes de corrosion où les conditions environnementales, la quantité de polluants, le temps ou encore la composition du matériau d'étude sont considérés comme des paramètres d'entrée, permettrait d'aller plus loin.

L'objectif est donc de développer une analyse numérique de la corrosion dans un environnement humide et pollué par des ions chlorures, afin de prédire précisément son impact sur la durée de vie des matériaux. En effet, la prévision du comportement à long terme représente un challenge scientifique car toute augmentation de la durabilité des matériaux entraîne un gain financier et minimise les risques liés à une détérioration (pollution environnementale, pertes humaines...). La suite du projet se focalisera donc sur les méthodes numériques utiles pour la simulation et le développement de codes, en s'appuyant sur les aspects liés à la modélisation mécanistique des phénomènes de corrosion et la dynamique des électrolytes étudiés via le volet expérimental.

La première partie de ce projet consiste dans le développement d'un modèle numérique, basé sur la dynamique d'évaporation/condensation, adapté à une large gamme d'humidités relatives et de températures pour simuler différentes formes de condensat (film mince/goutte). La condensation/évaporation est un processus de transfert de masse entre la phase gazeuse et le liquide. Le transfert est modélisé par une variation du volume en fonction du temps. Le modèle doit aussi tenir compte à la fois de l'hydrodynamique de l'environnement et au sein du condensat, mais aussi plus localement à l'interface liquide/gaz car cette hydrodynamique détermine l'évolution du renouvellement d'air au-dessus du condensat et par conséquent la dynamique d'évaporation/condensation. La différence de polluant sera prise en compte par la définition de l'environnement mais aussi par les caractéristiques de l'élément : le NaCl peut être considéré comme une espèce non-volatile alors que le HCl se ionise totalement en solution.

Le second objectif est de créer un module corrosion. Deux phénomènes de corrosion s'amorcent dans ce type d'environnement : la corrosion généralisée et la corrosion par piqûre. La corrosion généralisée est d'un point de vue simulation un processus relativement simple lorsqu'elle se produit en solution car la surface joue à la fois le rôle d'anode et de cathode. La difficulté réside dans le fait qu'au cours du temps, une interface mobile se crée entre le matériau et l'électrolyte. Il faut donc un outil capable d'adapter son maillage au cours du temps. Si l'interface mobile est aussi au cœur de la corrosion par piqûre, le mécanisme est plus complexe car l'anode se localise en fond de piqûre et la cathode tout autour du trou créé. L'exiguïté de la piqûre entraîne de plus un renouvellement du milieu plus difficile avec pour conséquence des précipitations, et des mouvements ioniques pour garantir l'électro-neutralité locale. La précipitation de produits de corrosion se retrouve aussi lorsque le matériau est sujet à la corrosion généralisée mais que l'électrolyte n'est pas assez important pour pouvoir les éliminer. C'est par exemple le cas sous goutte. Ce dernier point montre le lien entre électrolyte et phénomène de corrosion qu'il reste à développer.

Le troisième volet s'attachera donc au couplage des deux modules. La présence de produits de corrosion à la surface des matériaux a souvent pour effet de ralentir le processus de corrosion. Si cette couche est éliminée en certains points par le mouvement du milieu environnant par exemple, il peut y avoir accélération de la corrosion. L'hydrodynamique de l'électrolyte influence le phénomène de corrosion, et l'importance des mouvements du milieu corrosif crée un couplage fort entre écoulement et corrosion, souvent peu pris en compte comme en témoigne l'exemple de la goutte d'Evans. Ce dernier volet est un défi scientifique qui permettra d'élargir le périmètre d'action de la simulation. En effet, les codes développés ne tiennent généralement pas compte de l'ensemble hydrodynamique/corrosion. Or, pour bon nombre d'applications, ce couplage est la source du problème général identifié par le terme "corrosion".

In fine, l'influence de la nature du matériau devra être prise en compte à la fois pour la formation et l'évaporation du condensat mais aussi pour le phénomène de corrosion. La limitation apparaîtra alors au niveau des données d'entrées nécessaires pour simuler le processus de corrosion. Si des matériaux modèles comme le fer, l'acier bas carbone ou le zinc sont de nos jours bien documentés dans la littérature, une revue bibliographique sur les alliages plomb/étain par exemple a permis de montrer que les données existantes sont limitées. Ce dernier point montre bien le lien obligatoire entre expérience et simulation, qu'il faut impérativement maintenir. Un volet expérimental dédié à l'étude électrochimique des phénomènes de corrosion devra être mis en place pour obtenir les paramètres d'entrée nécessaires à la simulation et non disponibles dans la littérature.

Mais la question du matériau est l'une des problématiques qui reste à approfondir, notamment dans le domaine du chlorure d'hydrogène. En effet, il faut trouver un matériau résistant qui, s'il se corrode, le fait par dissolution homogène avec une cinétique lente. L'étude de matériaux élaborés par fabrication additive est une piste envisagée car elle présente de nombreux avantages tels qu'une production rapide de composants mécaniques aux formes complexes, un prototypage rapide et des coûts d'outillage réduits. Cependant, changer le processus de fabrication signifie changer les propriétés du matériau. Il est donc particulièrement important de qualifier ces matériaux notamment pour une application industrielle. Il s'agit d'un challenge scientifique car les pièces réalisées par fabrication additive ne sont pas encore complètement caractérisées : si l'étude de l'influence des paramètres de traitement des pièces en acier inoxydable 316L est à l'heure actuelle au cœur de nombreuses études, la reproductibilité des propriétés n'est pour l'instant pas complètement garantie. D'autre part, l'utilisation de cette technique de fabrication pour la production de pièces en alliage base nickel reste un challenge à l'heure actuelle. Or il s'agit de la gamme de matériaux massifs qui présentent la meilleure résistance à la corrosion dans l'acide chlorhydrique. Notons aussi que, sur la question des matériaux, la fonctionnalisation de surface est une piste qu'il ne faut pas négliger car elle permet d'optimiser les propriétés de surface des matériaux. L'objectif de cette technique est de rendre le matériau le plus compatible possible avec son futur environnement et son application. Plusieurs pistes peuvent être envisagées comme le contrôle de la chimie de surface par greffage ou texturation; ou encore l'élaboration de revêtements et de films minces. L'idée étant de cibler les propriétés recherchées comme l'hydrophobie ou l'anticorrosion dans le contexte de l'étude.

Enfin, prévenir la dégradation et le vieillissement des structures industrielles constitue un défi technico-économique et sécuritaire important. Le Contrôle Non Destructif (CND) par Émission Acoustique (EA) permet généralement de le relever, car il assure efficacement la surveillance de l'intégrité de structures, tout en réduisant le coût de la maintenance. L'EA est largement répandue dans le contrôle des équipements métalliques sous pression, des citernes et des réservoirs de stockage de gaz ou d'hydrocarbure. L'EA résulte d'une libération d'énergie sous forme d'ondes élastiques transitoires au sein d'un matériau. Plusieurs phénomènes peuvent être à l'origine d'émission, tels que la relaxation de contraintes dans les soudures, la propagation de fissures, les frottements ou encore la corrosion. C'est l'analyse de ces ondes qui permet le diagnostic de l'intégrité de l'équipement, avec la localisation des sources actives. La détection est généralement réalisée par des capteurs de type piézo-électrique placés au contact de la structure. Cependant, l'utilisation de l'émission acoustique pour l'étude et le pronostic des phénomènes de corrosion reste à l'heure actuelle peu mise en place. Si de nombreuses études en laboratoire ont permis de montrer la faisabilité, notamment en étudiant la possibilité de différencier le signal lié à un phénomène de corrosion généralisée de celui lié à un phénomène localisé, à l'échelle industrielle, il existe peu de retour d'expériences sur l'étude de ces phénomènes par EA. Nonobstant cela, au vue de la récente publication d'articles sur l'étude de la piqûration par émission acoustique, il semblerait judicieux d'approfondir l'étude des paramètres clés nécessaires à l'établissement d'un protocole opérationnel pour l'étude par EA à l'échelle industrielle. Cela rendrait l'analyse plus performante et permettrait de s'affranchir de paramètres extérieurs tels que le bruit de fond qui pourraient être un frein à l'analyse.

A cela s'ajoute les objectifs liés à l'employeur. En tant qu'ingénieur-chercheur CEA, nous devons répondre à une stratégie d'entreprise et des objectifs définis par notre direction. Si, comme mentionné dans l'introduction, actuellement je travaille sur plusieurs projets, je suis amenée à repondre aux demandes internes ou externes au CEA. Les objectifs évoluent alors suivant les demandes et les choix stratégiques du CEA. Cinquième partie Conclusion générale

Conclusion générale

Ce manuscrit présente une partie des études menées au cours des huit années passées et les perspectives qu'elles ouvrent. Pour finir ce manuscrit, ma première conclusion posera la question de "que faut-il retenir?".

Si comme déjà montré par d'autres études, les chlorures sont des ions propices à l'amorçage d'un phénomène de corrosion, la prise en compte de l'environnement et surtout de sa dynamique montre que la corrosion n'est pas qu'une simple interaction entre le matériau et l'électrolyte mais un problème multi-physiques qui n'a pas encore révélé tous ses aspects.

En tenant compte de l'hydrodynamique de l'électrolyte et de l'environnement, ces études montrent que les phénomènes de corrosion peuvent être influencés (positionnement de la cathode), modifiés (réaction cathodique) ou favorisés (chemin de diffusion de l'oxygène). Le fait d'avoir choisi deux composés dont les propriétés sont différentes a permis d'étudier la dynamique de l'électrolyte mais avec une thématique générale qui reste similaire et s'articule autour de la corrosion sous électrolyte de taille finie. Cette thématique est de plus en plus étudiée comme en témoigne le nombre d'articles au cours de ces dix dernières années et est liée à la volonté de miniaturisation des objets qui nous entourent ainsi que des outils industriels.

L'influence de l'évaporation a été étudiée via des gouttes de solution saline. Le principal résultat montre que contrairement au célèbre cas de la goutte d'Evans, l'évaporation induit un déplacement de la cathode et donc une morphologie de corrosion qui peut être différente. Cette corrosion s'avère influencée par la concentration en sel. Cette influence est un point clé car, comme le montre le dépôt de gouttes successives, la concentration en sel en bord de mer ou au cours de test de laboratoire, ne peut faire qu'augmenter au cours du temps, ce qui aura pour conséquence d'une part de favoriser la condensation car NaCl est un sel hygroscopique et d'autre part de favoriser la corrosion car le temps de contact électrolyte/matériau sera rallongé.

Le phénomène de condensation a plus particulièrement été étudié dans la deuxième partie. La présence de HCl tend à favoriser ce phénomène, qui se matérialise par la présence d'un film mince et de gouttes acides et concentrées en chlorures, à la surface des matériaux. L'étude de la corrosion dans cet environnement montre que les mécanismes sont complexes et conduisent à la formation de produits de corrosion qui peuvent auto-entretenir le phénomène de corrosion et favoriser la condensation car comme NaCl, ils sont hygroscopiques.

L'ensemble de ces résultats confirment l'importance et l'impact de l'environnement, qui n'est cependant pas toujours pris en compte dans les expertises corrosion. Il est, dans ce sens, essentiel que les études dites corrosion ne restent pas ciblées sur le matériau mais soient définies comme l'interaction entre un environnement et un matériau à étudier conjointement.

La description du projet professionnel dans la dernière partie montre que ces études forment une base solide qui devra être consolidée à la fois par d'autres expériences car l'étude de la condensation de goutte de solution saline, ou l'évaporation de goutte de HCl entraînent une hydrodynamique différente et peut-être un phénomène de corrosion modifié. Mais elle devra surtout être assise par la modélisation numérique qui permettra, je l'espère, de minimiser les limitations liées à l'expérience et de faire des éléments qui définissent l'environnement ou le matériau, des paramètres d'entrée d'un code de calcul. Pour conclure, ce travail est le fruit de nombreuses collaborations avec des chercheurs, des thésards, des stagiaires, des techniciens, des alternants, une hiérarchie ... un grand nombre de personnes que je ne citerai pas mais que je tiens à remercier. Toutefois, ces résultats et ces huit dernières années sont surtout le fruit d'un travail quotidien avec une personne en or sans qui rien n'aurait été possible. Gervaise Moine, tout simplement MERCI!

Bibliographie

- [1] F Belmehdi. La corrosion : un ennemi industriel redoutable. https ://veillechimie.imist.ma/index.php/produits-technologies/technologiesprocedes/303-la-corrosion-un-ennemi-industriel-redoutable, 2017.
- [2] Michel Strebelle and Dominique Balthasart. Process for the manufacture of 1, 2dichloroethane, 2011. US Patent 8,058,490.
- [3] Nicholas Andrew Carthey, Andrew George Hiles, and Joost Johannes Smit. Process for the preparation of vinyl chloride, 2019. US Patent App. 16/275,758.
- Y. Saeki and T. Emura. Technical progresses for pvc production. Progress in Polymer Science, 27(10) :2055–2131, 2002.
- [5] André J Lecloux. Chemical, biological and physical constrains in catalytic reduction processes for purification of drinking water. *Catalysis today*, 53(1):23–34, 1999.
- [6] Pranab Bagchi, Piotr H Karpinski, and Gregory L McIntire. Microprecipitation of nanoparticulate pharmaceutical agents, 1996. US Patent 5,560,932.
- [7] Lian-Fu Li, Peter Caenen, and Jean-Pierre Celis. Effect of hydrochloric acid on pickling of hot-rolled 304 stainless steel in iron chloride-based electrolytes. *Corrosion science*, 50(3) :804–810, 2008.
- [8] Bindia Sahu, Aravindhan Rathinam, Mohammed Abu Javid, and Sanjeev Gupta. Preparation of fatliquor having antifungal activity using the oil of citrullus colocynthis for application in leather processing. *Industrial Crops and Products*, 108:553–557, 2017.
- [9] G.M. Marion, F.J. Millero, M.F. Camões, P. Spitzer, R. Feistel, and C.-T.A. Chen. ph of seawater. *Marine Chemistry*, 126(1):89–96, 2011.
- [10] U. R. Evans. The Ferroxyl Indicator in Corrosion Research, With Special Reference to the Controversy Regarding the Cause of Pitting. *The Metal Industry*, **11**:481–508, 1926.
- [11] C. Chen and F. Mansfeld. Potential Distribution in the Evans Drop Experiment. Corrosion Science, 39 :409–413, 1997.

- [12] B. Maier and G. S. Frankel. Pitting Corrosion of Bare Stainless Steel 304 under Chloride Solution Droplets. *Journal of the Electrochemical Society*, **157**:C302–C312, 2010.
- [13] Y. Tsutsumi, A. Nishikata, and T. Tsuru. Pitting corrosion mechanism of Type 304 stainless steel under a droplet of chloride solutions. *Corrosion Science*, 49:1394–1407, 2007.
- [14] I. S. Cole, T. H. Muster, S. A. Furman, N. Wright, and A. Bradbury. Products Formed during the Interaction of Seawater Droplets with Zinc Surfaces : I. Results from 1and 2.5 Day Exposures. *Journal of the Electrochemical Society*, 155 :C244–C255, 2008.
- [15] J. F. Li, B. Maier, and G. S. Frankel. Corrosion of an Al-Mg-Si alloy under MgCl₂ solution droplets. *Corrosion Science*, 53 :2142–2151, 2011.
- [16] Y. Wang, W. Wang, Y. Liu, L. Zhong, and J. Wang. Study of localized corrosion of 304 stainless steel under chloride solution droplets using the wire beam electrode. *Corrosion Science*, **53** :2963–2968, 2011.
- [17] S.C. Morton and G.S. Frankel. Atmospheric pitting corrosion of aa7075-t6 under evaporating droplets with and without inhibitors. *Materials and Corrosion*, 65(4):351– 361, 2014.
- [18] G. El-Mahdy, M. Abdel-Reheem, O. M. El-Roudi, A. M. Atta, Z. Issa, and H. A. Al-Lohedan. Assessment of Salt and Acid Droplets Evaporations on the Corrosion Mechanism of Aluminum. *International Journal of Electrochemical Science*, 10:6392– 6404, 2015.
- [19] U. R. Evans. An Introduction to Metallic Corrosion. Edward Arnold, 1963.
- [20] El-Sayed M Sherif. Corrosion and corrosion inhibition of pure iron in neutral chloride solutions by 1, 1'-thiocarbonyldiimidazole. Int. J. Electrochem. Sci, 6(3077-3092), 2011.
- [21] V. Soulié. Sessile droplets of salt solutions on inert and metallic surfaces. doctoralthesis, Universität Potsdam, 2015.
- [22] Jia Wang, Lihua Liang, and Jing Jiang. The role of electrochemical polarization in micro-droplets formation. *Electrochemistry communications*, 10(11):1788–1791, 2008.
- [23] Miaoran Liu, Qi Yin, Yuwei Liu, Chen Pan, Chuan Wang, and Zhenyao Wang. Secondary spreading of acidified aerosols on the surface of zn. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(3) :2635–2644, 2020.
- [24] Shohei Shiomoto, Kazuo Yamaguchi, and Motoyasu Kobayashi. Time evolution of precursor thin film of water on polyelectrolyte brush. *Langmuir*, 34(35) :10276–10286, 2018.
- [25] T. Tsuru, K.-I. Tamiya, and A. Nishikata. Formation and growth of micro-droplets during the initial stage of atmospheric corrosion. *Electrochimica Acta*, **149** :2709– 2715, 2004.
- [26] H. Hu and R. G. Larson. Evaporation of a sessile droplet on a substrate. Journal of Physical Chemistry B, 106 :1334–1344, 2002.

- [27] Mohamed Foudad. Développement d'un modèle numérique permettant de simuler l'évaporation d'une goutte sessile d'eau. Technical report, Sorborne Universités, 2017.
- [28] R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, and T. A. Witten. Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops. *Nature*, **389** :827– 829, 1997.
- [29] H. Hu and R. G. Larson. Analysis of the Effects of Marangoni Stresses on the Microflow in an Evaporating Sessile Droplet. *Langmuir*, 21 :3972–3980, 2005.
- [30] H. Gelderblom, O. Bloemen, and J. H. Snoeijer. Stokes flow near the contact line of an evaporating drop. *Journal of the Fluid Mechanics*, **709** :69–84, 2012.
- [31] C. Lalanne. Etude de límpact des polluants atmosphériques sur le phénomène de corrosion sous goutte. Application aux conteneurs de déchets nucléaires. doctoralthesis, Sorbonne Universités, 2020.
- [32] F. Lequien, V. Soulié, G. Moine, A. Lequien, D. Feron, P. Prene, H. Moehwald, H. Riegler, and T. Zemb. Corrosion influence on the evaporation of sessile droplet. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 546:59–66, 2018.
- [33] Y. Marcus. Surface Tension of Aqueous Electrolytes and Ions. Journal of Chemical & Engineering Data, 55 :3641–3644, 2010.
- [34] S. Karpitschka and H. Riegler. Quantitative Experimental Study on the Transition between Fast and Delayed Coalescence of Sessile Droplets with Different but Completely Miscible Liquids. *Langmuir*, 26 :11823–11829, 2010.
- [35] S. Karpitschka and H. Riegler. Noncoalescence of droplets with different miscible liquids : Hydrodynamic analysis of the twin drop contour as self-stabilizing travelling wave. *Physical Review Letter*, **106** :066103, 2012.
- [36] V. Soulié, S. Karpitschka, F. Lequien, P. Prené, T. Zemb, H. Moehwald, and H. Riegler. The evaporation behavior of sessile droplets from aqueous saline solutions. *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, 17(34) :22296–22303, September 2015.
- [37] E. Janata, M. Kelm, and B. G. Ershov. Solubility of oxygen and nitrous oxide in aqueous solutions of NaCl: a pulse radiolysis study. *Radiation Physics and Chemistry*, 63:157–160, 2002.
- [38] Franck Ferreira Gomes. Etude de la corrosion atmosphérique du fer sous une goutte sessile de solutions salines. Technical report, Université Paris-Sud, 2015.
- [39] H.-H. Strehblow. Nucleation and Repassivation of Corrosion Pits for Pitting on Iron and Nickel. Werkstoffe und Korrosion, 27 :792–799, 1976.
- [40] R Winston Revie. Corrosion and corrosion control : an introduction to corrosion science and engineering. John Wiley & Sons, 2008.
- [41] Bangalore Gangadharacharya Koushik, Nils Van den Steen, Mesfin Haile Mamme, Yves Van Ingelgem, and Herman Terryn. Review on modelling of corrosion under droplet electrolyte for predicting atmospheric corrosion rate. *Journal of Materials Science Technology*, 2020.

- [42] Y. Kiang. Predicting dewpoints of acid gases. Chemical Engineering, 88(3) :127, 1981.
- [43] J. J. Fritz and C. R. Fuget. Vapor pressure of aqueous hydrogen chloride solutions, 0 to 50 °C. Industrial and Engineering Chemistry, 1(1), 1956.
- [44] F.C. Zeisberg. Partial vapour pressures of aqueous hcl solutions. Chem. Metal. Eng, 32(8) :326–327, 1925.
- [45] N. Elm, J. Zipprian, and K. Schaber. Vapor liquid equilibria of binary and ternary aqueous systems with hcl, hbr and cacl2 at highly diluted vapour phases. *Fluid Phase Equilibria*, 189 :163–178, 2001.
- [46] J.T.F. Kao. Vapor liquid equilibrium of water hydrogen chloride system. Journal of chemival and Engineering Data, 15(3), 1970.
- [47] B. ZareNezhad and A. Aminian. Accurate prediction of the dew points of acidic combustion gases by using an artificial neural network model. *Energy Conversion* and Management, 52 :911–916, 2011.
- [48] D. B. Asay and S. H. Kim. Evolution of the adsorbed water layer structure on silicon oxide at room temperature. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(35) :16760– 16763, 2005.
- [49] LW Masters, PW Brown, and WH Ailor. Factors affecting the corrosion of metals in the atmosphere. Atmospheric Corrosion, pages 31-citation_lastpage, 1982.
- [50] M. Pourbaix. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. National Association of Corrosion Engineers, Houston, TX, USA., 1974.
- [51] Benjamin Krawczyk, Paul Cook, Jeff Hobbs, and Dirk L. Engelberg. Corrosion Behavior of Cold Rolled Type 316L Stainless Steel in HCl-Containing Environments. *Corrosion*, 73(11):1346–1358, 07 2017.
- [52] A Askey, SB Lyon, GE Thompson, JB Johnson, GC Wood, M Cooke, and P Sage. The corrosion of iron and zinc by atmospheric hydrogen chloride. *Corrosion Science*, 34(2):233–247, 1993.
- [53] SC Morton and GS Frankel. Atmospheric pitting corrosion of aa7075-t6 under evaporating droplets with and without inhibitors. *Materials and Corrosion*, 65(4):351–361, 2014.
- [54] Peter K Weissenborn and Robert J Pugh. Surface tension of aqueous solutions of electrolytes : relationship with ion hydration, oxygen solubility, and bubble coalescence. *Journal of colloid and interface science*, 184(2) :550–563, 1996.
- [55] M.J. Quina, J.C. Bordado, and R.M. Quinta-Ferreira. Air pollution control in municipal solid waste incinerators. IntechOpen, 2011.
- [56] A.M. Eldering, Paul A. Solomon, Lynn G. Salmon, Theresa Fall, and Glen R. Cass. Hydrochloric acid : A regional perspective on concentrations and formation in the atmosphere of southern california. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 25(10) :2091–2102, 1991.

- [57] E. Sanhueza. Hydrochloric acid from chlorocarbons : A significant global source of background rain acidity. *Tellus B*, 53(2) :122–132, 2001.
- [58] Yanji Li, Huihui Wang, Lu Jiang, Wei Zhang, Rundong Li, and Yong Chi. Hcl and pcdd/fs emission characteristics from incineration of source-classified combustible solid waste in fluidized bed. *RSC Advances*, 5(83) :67866–67873, 2015.
- [59] Anthony M. Rizzuto, Erik S. Cheng, Royce K. Lam, and Richard J. Saykally. Surprising effects of hydrochloric acid on the water evaporation coefficient observed by raman thermometry. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(8):4420–4425, 2017.
- [60] KN Subramanian. Lead-free electronic solders : A special issue of the journal of materials science : Materials in electronics. Springer, 2007.
- [61] Seong-Rin Lim and Julie M Schoenung. Human health and ecological toxicity potentials due to heavy metal content in waste electronic devices with flat panel displays. *Journal of Hazardous Materials*, 177(1-3) :251–259, 2010.
- [62] H. Ipser, H. Flandorfer, Ch. Luef, C. Schmetterer, and U. Saeed. Thermodynamics and phase diagrams of lead-free solder materials, pages 3–17. Springer US, Boston, MA, 2007.
- [63] John W Osenbach, JM DeLucca, BD Potteiger, A Amin, and FA Baiocchi. Snwhiskers : truths and myths, pages 283–305. Springer, 2006.
- [64] Risto Hienonen and Reima Lahtinen. Corrosion and climatic effects in electronics. VTT Technical Research Centre of Finland, 2007.
- [65] Puligandla Viswanadham. Corrosion and related phenomena in portable electronic assemblies. ASM, Nokia Research Center, Sridhar Canumalla, 2006.
- [66] Morten Stendahl Jellesen, Daniel Minzari, Umadevi Rathinavelu, Per Moller, and Rajan Ambat. Investigation of electronic corrosion at device level. ECS Transactions, 25(30) :1–14, 2010.
- [67] D. Vantelon, A. Lanzirotti, A. C Scheinost, and R. Kretzschmar. Spatial distribution and speciation of lead around corroding bullets in a shooting range soil studied by micro-x-ray fluorescence and absorption spectroscopy. *Environmental science and* technology, 39(13) :4808–4815, 2005.
- [68] E. E. de Kluizenaar. Surface oxidation of molten soft solder : An auger study. Journal of Vacuum Science and Technology A, 1(3) :1480–1485, 1983.
- [69] Yuji Shindo, Yuichi Fujioka, Kazuhisa Takeuchi, and Hiroshi Komiyama. Kinetics on the dissolution of co2 into water from the surface of co2 hydrate at high pressure. *International journal of chemical kinetics*, 27(6) :569–575, 1995.
- [70] Stephen K Lower. Carbonate equilibria in natural waters. Simon Fraser University, 544, 1999.
- [71] B Lothenbach, M Ochs, H Wanner, and Mikazu Yui. Thermodynamic data for the speciation and solubility of pd, pb, sn, sb, nb and bi in aqueous solution. Report, Japan Nuclear Cycle Development Inst., 1999.

- [72] F. Bridges, R. W. Turner, and M. Rumsey. A geochemical study of the lead oxychloride mineral assemblage of the mendip hills, somerset, uk using a stability field model. *Journal of the Russell Society*, 15 :18–28, 2012.
- [73] Heinz Gamsjäger, Tamás Gajda, James Sangster, Surendra K Saxena, Wolfgang Voigt, and Jane Perrone. Chemical thermodynamics vol. 12-chemical thermodynamics of tin. 2012.
- [74] Bin Qi, Liangzhuan Wu, Yang Zhang, Qinghui Zeng, and Jinfang Zhi. Lowtemperature and one-step synthesis of rutile tio2 aqueous sol by heterogeneous nucleation method. *Journal of Colloid and Interface Science*, 345(2):181–186, 2010.
- [75] W. He, K. Wen, and Y. Niu. Nanocrystals from Oriented-Attachment for Energy Applications. Springer International Publishing, 2018.
- [76] John J Matzko, Howard T Evans, Mary E Mrose, and PJ Aruscavage. Abhurite, a new tin hydroxychloride mineral, and a comparative study with a synthetic basic tin chloride. *The Canadian Mineralogist*, 23(2):233–240, 1985.
- [77] Xiaoyun Chen and Matthew Grandbois. In situ raman spectroscopic observation of sequential hydrolysis of stannous chloride to abhurite, hydroromarchite, and romarchite. *Journal of Raman Spectroscopy*, 44(3) :501–506, 2013.
- [78] B. White. Corrosion in acid chloride. Anti-Corrosion Methods and Materials, Vol. 36(Issue : 11) :7, 1989.
- [79] Ilanith Azoulay. Corrosion des aciers à long terme : propriétés physico-chimiques des hydroxysels ferreux. Thesis, 2013.
- [80] P Crook. Corrosion characteristics of the wrought ni-cr-mo alloys. Materials and Corrosion, 56(9) :606-610, 2005.
- [81] B. Rebak Raul Sarmiento Klapper Helmuth, S. Zadorozne Natalia. Localized corrosion characteristics of nickel alloys : A review. Acta Metallurgica Sinica(English letters), 30(4) :296–305, 2017.
- [82] DC Agarwal and WR Herda. The "c" family of ni-cr-mo alloys' partnership with the chemical process industry : The last 70 years. *Materials and Corrosion*, 48(8) :542– 548, 1997.
- [83] Mishra Ajit. Performance of corrosion-resistant alloys in concentrated acids. Acta Metallurgica Sinica(English letters), 30(4):306–318, 2017.
- [84] Stephen A McCoy, LE Shoemaker, and JR Crum. Corrosion performance and fabricability of the new generation of highly corrosion-resistant nickel-chromiummolybdenum alloys. Special Metals Corporation. h http://www.specialmetals. com/documents/Corrosion, 20, 2001.
- [85] P. Houlle. Resistance a la corrosion aqueuse des alliages de nickel. Techniques de l'ingenieur Metaux et alliages non ferreux, base documentaire : TIB357DUO(ref. article : cor312), 2015.
- [86] Einar Bardal. Corrosion and protection. Springer Science & Business Media, 2007.

- [87] P Shi, R Hu, T Zhang, L Yuan, and J Li. Grain boundary character distribution and its effect on corrosion of ni–23cr–16mo superalloy. *Materials Science and Technology*, 33(1):84–91, 2017.
- [88] MJ Cieslak, TJ Headley, and AD Romig. The welding metallurgy of hastelloy alloys c-4, c-22, and c-276. *Metallurgical Transactions A*, 17(11) :2035–2047, 1986.
- [89] M Hashim, KE Sarath Raghavendra Babu, Muthukannan Duraiselvam, and Harshad Natu. Improvement of wear resistance of hastelloy c-276 through laser surface melting. *Materials & Design*, 46 :546–551, 2013.
- [90] M Ahmad, JI Akhter, M Akhtar, M Iqbal, E Ahmed, and MA Choudhry. Microstructure and hardness studies of the electron beam welded zone of hastelloy c-276. *Journal of Alloys and Compounds*, 390(1-2) :88–93, 2005.
- [91] MD Rowe, P Crook, GL Hoback, et al. Weldability of a corrosion-resistant ni-cr-mo-cu alloy. WELDING JOURNAL-NEW YORK-, 82(11) :313–S, 2003.
- [92] M Manikandan, N Arivazhagan, M Nageswara Rao, and G Madhusudhan Reddy. Microstructure and mechanical properties of alloy c-276 weldments fabricated by continuous and pulsed current gas tungsten arc welding techniques. *Journal of Manufacturing processes*, 16(4) :563–572, 2014.
- [93] Srinivasa B Rao and Ramesh Chowdhary. Evaluation on the corrosion of the three ni-cr alloys with different composition. *International journal of dentistry*, 2011, 2011.
- [94] Michael A Streicher. Effect of composition and structure on crevice, intergranular, and stress corrosion of some wrought ni-cr-mo alloys. *Corrosion*, 32(3):79–93, 1976.
- [95] Joseph R Davis. Corrosion of weldments. ASM international, 2006.
- [96] Hanne Martinussen, Harald Sleire, Øystein Baltzersen, Ole Alexander Eek, et al. Monitoring of preferential weld corrosion by using ultrasound. In *CORROSION 2018*. NACE International, 2018.
- [97] Jiang Yuze. Corrosion mechanism and prevention for flue gas cleaning equipment [j]. Corrosion & Protection, 12(26):530–533, 2005.
- [98] J Bordzilowski and K Darowicki. Anti-corrosion protection of chimneys and flue gas ducts. Anti-corrosion methods and materials, 1998.
- [99] André J Lecloux. Chemical, biological and physical constrains in catalytic reduction processes for purification of drinking water. *Catalysis today*, 53(1):23–34, 1999.

ANNEXE A

Annexe : Les matériaux de l'étude

De nombreux matériaux ont été utilisés et étudiés dans les différentes parties présentées dans ce manuscrit. Cet annexe présente la composition de chacun.

Corrosion dans un environnement marin

Pour le silicium : il s'agit de substrats sous forme de plaquettes de silicium poli simple face (Si(100), p), avec une oxydation naturelle dont l'épaisseur est d'environ 15 nm. Le matériau a été fourni par Silchem, Freiberg, Allemagne.

Les expériences de corrosion sont réalisées sur du fer pur ARMCO Telar 57. Le fer présente un pourcentage massique de 99,85% et les pourcentages des autres éléments est présenté dans la Table A.1.

Matériaux	Р	Cr	Mo	Cu	Ν	Mn	Al	Si	С	Sn
Fer ARMCO	0,003	0,023	0,002	0,009	0,0044	0,050	0,003	0,003	0,001	0,002

TABLE A.1 – Composition du fer pur ARMCO Telar 57, exprimée en pourcentage massique.

Corrosion dans un environnement humide pollué par HCl

L'acier inoxydable utilisé est un acier commercial 316L (Table A.2).

Matériaux	Fe	Cr	Ni	Mo	С
316 L	base	17,4	11,1	2,05	0,02

TABLE A.2 – Composition de l'acier inoxy dable 316L de l'étude, exprimée en pour centage massique. L'acier étamé est un acier bas carbone avec un revêtement d'alliage plomb-étain. L'acier est sous forme de tôle d'épaisseur 0,8 mm type FeP01 ou FeP04. L'étamage est du type Pb-Sn avec un pourcentage de Sn plus important que celui du plomb. La couche d'étamage a un pourcentage massique de Sn compris entre 71 à 77 % et un pourcentage massique de Pb plus faible compris entre 20 à 25 %.

Matériaux	Со	Cr	Mo	Cu	Fe	Mn	Al	Si	С
C-22	$2,5 {\rm M}$	20-22,5	12,5-14,5	0	2-6	$0,5 {\rm M}$	0	0,08 M	$0,015 {\rm ~M}$
C-276	$2,5 \mathrm{M}$	14,5-16,5	15-17	0	4-7	1 M	0	0,08 M	0,01 M
C-2000 de l'étude	< 0,05	$22,\!69$	$15,\!59$	1,50	0,96	0,22	0,25	< 0,02	0,003

Le Table A.3 présente les compositions types des Hastelloys mentionnés.

TABLE A.3 – Composition des alliages ternaires à base de Ni-Cr-Mo, exprimée en pourcentage massique. La base de ces alliages est du nickel. Le M indique le pourcentage maximum possible.