

Proposition de sujet de Thèse – Départements Interface/EIC – PMDM/M4OXE

Titre : *Monitoring et simulation numérique de processus de corrosion en enceinte de brouillard salin*

Contexte

Les phénomènes de corrosion en milieux humides sont généralement lents et complexes en raison de la nature des processus physicochimiques mis en jeu (transport d'espèces chimiques en solution, réactions chimiques et électrochimiques, couplages électriques, ...), de la variabilité de l'environnement à la surface du métal (formation de phases précipitées poreuses, évolution du taux d'humidité, de la composition du milieu, ...) et de la modifications de la géométrie et de l'interface métal-environnement (formation de zones occluses). Dans le cadre d'études fondamentales en Laboratoire, la mesure de la vitesse de corrosion se limite le plus souvent à des études électrochimiques classiques, voire locales, sur des métaux et alliages en conditions d'immersion et sur de courtes durées, permettant ainsi de s'affranchir de la formation de phases solides, et de toute évolution de l'environnement au-delà d'une certaine couche de diffusion.

En centre de Recherche R&D, des essais accélérés caractérisés par des conditions environnementales particulières ont été mis au point. Les essais de vieillissement en brouillard salin ont notamment été développés dans cette optique et sont à présent couramment utilisés pour comparer des stratégies d'anticorrosion (revêtements, inhibiteurs), ou pour prévoir le type de corrosion qui affectera un produit fini ou semi-fini en conditions de service. Si ces essais se rapprochent des conditions réelles d'utilisation de métaux fonctionnalisés (corrosion dite atmosphérique ou sous aérosol), ils peuvent difficilement être utilisés à des fins prédictives (mesure de la vitesse d'endommagement et de son évolution en condition de service). Par ailleurs ces tests de vieillissement en brouillard salin s'avèrent extrêmement coûteux car ils doivent être remis en œuvre à chaque évolution du matériau ou multi-matériau étudié, de sa géométrie,

Un modèle numérique stationnaire de corrosion galvanique sous film mince a déjà été développé au sein du département Interface (1), mais sans prise en compte de la formation de phases précipitées, et de conditions hydrodynamiques représentatives de celles rencontrées en enceinte de brouillard salin. L'intégration de ces conditions particulières dans des modèles de corrosion (générale, localisée, ou galvanique) en conditions de brouillard salin permettrait non seulement de s'affranchir de cette méthode d'essais, mais elle permettrait aussi de prédire, au travers d'expériences numériques, des vitesses de corrosion dans d'autres conditions environnementales, voire cyclique.

Objectifs

L'objectif de la thèse est, sur la base d'une démarche expérimentale pertinente menée sur des systèmes modèles (couples galvaniques coplanaires, métaux purs,...), de mettre en place des modèles de corrosion opérationnels prenant en compte les spécificités environnementales d'une enceinte de brouillard salin, telles que la formation et la coalescence de gouttelettes en surface du métal, les éventuels écoulements et leur impact sur la formation/lessivage des produits de corrosion formés, ... En effet, si une approche expérimentale classique faisant appel à des caractérisations électrochimiques en immersion devra être réalisée afin de déterminer les conditions aux limites à appliquer aux systèmes simulés, une approche plus originale devra être développée en instrumentant des échantillons en enceinte de brouillard salin (mesures *in situ* de courants de couplage, visualisation de la surface, ...). La caractérisation *post mortem* des échantillons en termes de vitesse de corrosion moyenne mais aussi nature/porosité des phases formées viendra enrichir le corpus de données expérimentales nécessaires au développement des modèles de comportement vis-à-vis de la corrosion.

Description

Les deux démarches, expérimentales en laboratoire, et modélisatrice sur le logiciel de simulation par éléments finis Comsol Multiphysics® seront menées simultanément tout au long de la thèse. Les méthodes électrochimiques conventionnelles, telles que la voltampérométrie et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) seront mises en œuvre pour caractériser le comportement des différents systèmes en condition d'immersion et ainsi déterminer les lois de vitesses de réactions électrochimiques qui devront être intégrées dans les modèles numériques. Un premier effort devra être fait pour développer ces méthodes dans des conditions de film mince d'électrolyte d'épaisseur contrôlée, pour lesquelles la contribution cathodique de réduction d'oxygène n'est plus limitée par le transport par diffusion (2).

Cette approche sera complétée par des mesures de courant de couplage de couples galvaniques (électrodes coplanaires) placés dans une enceinte de brouillard salin. Ces mesures de courant permettront d'évaluer l'évolution de la vitesse de corrosion du métal de moins noble en fonction de paramètres géométriques, tels que le rapport de surface anode-cathode, la distance séparant les deux électrodes, ou l'orientation de l'échantillon dans l'enceinte, mais aussi en fonction de paramètres chimiques (composition de la solution). Une attention particulière sera portée sur la formation de produits de corrosion susceptibles de se former, sur leur nature (analyses et observations *post mortem*) ainsi que sur leur influence sur le courant de couplage. Toute cette démarche expérimentale sera mise en œuvre sur des matériaux modèles (métaux purs), ainsi que sur différents alliages (fontes, alliages d'aluminium et de fer) dont le comportement est étudié expérimentalement en brouillard salin au sein de l'équipe PMDM (3).

Les résultats expérimentaux devront conduire au choix de modèles de comportement transcrits sur le logiciel de simulation par éléments finis Comsol Multiphysics® et s'appuieront dans un premier temps sur les différents modèles numériques développés au sein du département Interface (1,4). Ces modèles devront progressivement intégrer les spécificités environnementales propres aux brouillards salins, telles que la formation de gouttelettes, leur coalescence et l'écoulement d'un film mince d'électrolyte à la surface du métal (5,6).

Environnement / Intérêt

Ce sujet de thèse se fera dans le cadre d'une collaboration trans-départements de l'ICB (Interface/PMDM). Il bénéficiera également de l'apport de collaborations nationales / internationales sur les parties expérimentale (AGH University of Science and Technology, Pologne). L'approche numérique s'appuiera quant à elle sur les contacts noués ces dernières années par l'équipe Interface avec le CEA Saclay (participation et animation d'ateliers aux écoles *Modelling of Corrosion*, invitation aux Journées *Corrosion et Analyse Numérique*).

Pour l'étudiant recruté, l'intérêt de cette thèse est d'une part de développer des compétences en corrosion, et plus particulièrement comprendre toute les limitations d'un processus de corrosion galvanique sous un film mince d'électrolyte (proche de conditions dites « atmosphériques »), et d'autre part d'acquérir un savoir-faire sur un outil de simulation multiphysique par éléments finis extrêmement utilisé dans le domaine de la science des matériaux. Comme pour tous les étudiants formés ces dernières années par les deux équipes d'accueil, il pourra par la suite rapidement valoriser ces compétences dans le cadre de son insertion professionnelle.

Pour les équipes d'accueil il s'agit avant tout de mettre en place un outil de calcul original et novateur permettant de prévoir numériquement la vitesse de corrosion, son évolution ainsi que sa localisation en régime de brouillard salin. Si le sujet proposé présente

un caractère fondamental, il devrait par la suite être un atout dans le développement des deux équipes Interfaces et PMDM et de leurs contacts présents et futurs avec le monde industriel.

Responsables : Bruno Vuillemin (Interface) et Vincent VIGNAL (PMDM)

Moyens : enceintes à brouillard salin, dispositifs de mesures électrochimiques, station de travail avec licence Comsol Multiphysics

Lieu : Départements Interface et PMDM de l'ICB

Bibliographie :

1. F. Thebault, B. Vuillemin, et al. *Corrosion Science* 53 (2011) 201-207
2. A.P. Yadav et al. *Corrosion Science* 46 (2004) 169-181
3. V. Vignal, H. Krawiec, A. Krystianiak, J. Lelito, E. Tyrata, *The European Corrosion Congress (EUROCORR 2019), Seville (Spain), 9-13 septembre 2019*
4. M Mohamed Saïd, B. Vuillemin et al. *Journal of Electrochemical Society* 164 (2017) 3372-E3385
5. F.F. Chen et al., *Progress in Organic Coatings*, 11 (2017) 327-325
6. T. Gießgen et al., *Materials and corrosion*, 70 (2019) 2247-2255