



Titre: Test accéléré de corrosion alternatif au brouillard salin selon la
Title: norme ASTM B117

Auteur: Ghita Ouaziz
Author:

Date: 2011

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Ouaziz, G. (2011). Test accéléré de corrosion alternatif au brouillard salin selon la
Citation: norme ASTM B117 [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal].
PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/722/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/722/>
PolyPublie URL:

**Directeurs de
recherche:** Oumarou Savadogo
Advisors:

Programme: Génie métallurgique
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

TEST ACCÉLÉRÉ DE CORROSION ALTERNATIF AU BROUILLARD SALIN
SELON LA NORME ASTM B117

GHITA OUAZIZ

DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE MÉTALLURGIQUE)
DÉCEMBRE 2011

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

TEST ACCÉLÉRÉ DE CORROSION ALTERNATIF AU BROUILLARD SALIN
SELON LA NORME ASTM B117

présenté par : OUAZIZ, Ghita

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. LAKIS Aouni A., Ph.D, président

M. SAVADOGO Oumarou, D. d'état, membre et directeur de recherche

M. HARTNER Reon, M.Sc.A, membre

DEDICACE

À ma chère mère, à mon cher père, sans qui rien ne serait possible.

À ma sœur, à mon frère, à l'ensemble de ma famille, ici et ailleurs.

À mes amis, les meilleurs qui soient.

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je tiens à remercier mon directeur de recherche, le professeur Oumarou Savadogo, de m'avoir accueillie au sein de son laboratoire. Je voudrais lui exprimer toute ma gratitude pour ses enseignements et son soutien. En plus d'être un fin pédagogue, c'est un professeur qui, par son dévouement et sa rigueur, transmet sa passion pour la recherche scientifique à tous ses étudiants.

Par la même occasion, j'aimerais adresser mes sincères remerciements à tous les membres du laboratoire d'électrochimie, que ceux soient les étudiants, les associés de recherche ou les techniciens. Merci pour vos précieux conseils et pour le sentiment d'appartenance à une merveilleuse équipe.

Mes remerciements vont aussi à Bombardier Aéronautique (en particulier au département des matériaux et procédés), entreprise d'accueil de cette maîtrise en milieu pratique, et dispensateur de subventions. Merci à messieurs Dominique Rivest, Hector Alcorta, Daniel Menard et Reon Hartner qui ont portés un grand intérêt à mon projet et sans qui sa réalisation aurait été impossible. Je voudrais exprimer ma gratitude à Andreas Dehm, et à ses collaborateurs pour leur précieuse contribution aux tests du brouillard salin effectués par le laboratoire des matériaux et procédés de l'entreprise, sans oublier l'ensemble des personnes que j'ai rencontrées lors de ces deux années et qui m'ont chaleureusement accueillie au sein de leur équipe.

Je voudrais en profiter aussi pour témoigner ma reconnaissance aux organismes FQRNT et CRSNG pour l'octroi de la bourse BMP Innovation. L'opportunité de réaliser un projet de recherche au sein d'une entreprise réputée dans le domaine de la construction aéronautique, a été la source d'apprentissages qui donneront l'élan nécessaire pour démarrer ma carrière.

Pour finir, j'aimerais souligner que c'est en obtenant la bourse de recherche au premier cycle octroyée par le CRSNG, que j'ai rencontré mon directeur de recherche et que j'ai fait mes premiers pas dans la recherche. Que mon expérience soit un témoignage de la réussite de ces financements à susciter à un intérêt pour la recherche auprès des étudiants, à les encourager à entreprendre des études supérieures et à élargir leurs horizons.

Merci.

RESUMÉ

Un test de corrosion accélérée est généralement défini comme étant une méthode qui évalue la performance de résistance à la corrosion, de métaux et de revêtements, et dont les résultats sont obtenus après une période de temps plus courte qu'avec une exposition naturelle.

Les tests de corrosion accélérée sont essentiels pour le développement et la qualification de nouveaux matériaux, revêtements et traitements de surface. Cependant, pour une multitude de matériaux et revêtements utilisés dans l'industrie aéronautique, ces tests sont peu fiables et échouent dans la reproduction de la performance de résistance à la corrosion obtenue dans les essais d'exposition extérieure à long termes ou même sous les conditions de service. Ce manque de précision a mené à une forte dépendance aux essais d'exposition à longs termes.

Le brouillard salin suivant la procédure ASTM B117 est l'un des tests accélérés de corrosion, les plus fréquemment utilisés, notamment pour évaluer la résistance à la corrosion des alliages d'aluminium. Cette méthode peut durer plusieurs centaines d'heures, en plus d'être l'objet de multiples controverses dans la littérature.

Malgré ses limitations connues telles que la lenteur, le coût et la subjectivité, le test du brouillard salin est considéré comme une référence dans le milieu aéronautique.

Voilà pourquoi, Bombardier Aéronautique, leader dans le domaine de la construction aéronautique et entreprise d'accueil de cette maîtrise en milieu industriel, a proposé de mener un projet de recherche expérimentale en collaboration avec l'École Polytechnique de Montréal. L'objectif de ce projet étant le développement d'un test en mesure d'évaluer la capacité de différents alliages d'aluminium anodisés à résister à la corrosion en outrepassant les limites du test du brouillard salin. Pour Bombardier Aéronautique, l'intention première n'est pas de remplacer le test du brouillard salin mais plutôt d'élaborer une méthode alternative qui permettra de prédire la réussite ou l'échec des tests au brouillard salin.

La méthode dite alternative doit être simple, objective et rapide. Elle doit permettre d'évaluer la qualité du fini de l'aluminium avec anodisation à l'acide chromique et les spécifications relatives au revêtement et aux coupons de test sont fournies par l'entreprise.

Afin de satisfaire les requis de Bombardier Aéronautique, le choix s'est porté sur le « *cathodic breakdown test* » CBT parmi l'ensemble des méthodes électrochimiques. Le CBT semble être la méthode la plus prometteuse et avec le plus de chance de corrélation avec le brouillard salin. Par ailleurs, le CBT est une des méthodes électrochimiques spécialement conçues pour l'évaluation

des revêtements d'anodisation sur l'aluminium et ses alliages.

Le CBT a été utilisé dans l'industrie aéronautique pendant une quinzaine d'années (entre 1978 et 1993), au moins, sur une base informelle, pour évaluer les variations du procédé d'anodisation à l'acide chromique. Les données collectées se sont avérées suffisamment prometteuses pour considérer l'évaluation de la corrélation entre les résultats du CBT et ceux du test du brouillard salin sur une base échec/réussite. Une méthode expérimentale, discutée dans la littérature, a été mise en place pour évaluer la résistance à la corrosion d'un revêtement d'anodisation à l'acide chromique typique. À terme, 63 tests ont été conduits et des paramètres et critères de corrélation ont été établis. L'application de ces critères a permis d'identifier correctement les échecs au brouillard salin : les échantillons qui échouent au CBT, échouent aussi au brouillard salin. L'auteur a conclu que le CBT montrait une assez bonne corrélation avec le brouillard salin.

À cet égard, le CBT n'étant pas standardisé et ne faisant l'objet d'aucune procédure approuvée, détaillée et claire, dans la littérature, le présent mémoire se consacre à développer une méthode expérimentale complète pour la réalisation du CBT, à étudier la corrélation entre les résultats du CBT et ceux du brouillard salin, à discuter la précision des critères et paramètres de corrélation présentée dans la littérature et finalement, à évaluer le CBT en tant qu'outil de contrôle de la qualité dans l'industrie aéronautique. L'étude du CBT sera basée sur les matériaux aéronautiques industriels, et sera centrée sur les revêtements d'anodisation à l'acide chromique sur l'aluminium avec une large gamme de colmatages.

Ultimement, une nouvelle méthode d'évaluation de la performance de résistance à la corrosion, outrepassant les limites du brouillard salin, sera présentée (10 minutes pour le CBT versus 336 heures pour le brouillard salin).

L'examen des résultats obtenus a démontré que le paramètre de corrélation, $CBT_{combined}$, augmente avec le temps de test au brouillard salin à l'échec et que le CBT est très sensible à la qualité du colmatage de l'échantillon testé. Le CBT est alors identifié comme un outil en mesure de prédire les échecs au brouillard salin et peut donc être utilisé à cette fin chez Bombardier Aéronautique. L'intégration du CBT en tant que test alternatif au brouillard salin permettrait une réduction considérable des tests au brouillard salin, offrirait des gains de temps considérables et des données quantitatives objectives. Cependant, une réévaluation des critères et paramètres de

corrélation, est nécessaire avant de considérer le CBT comme outil efficace de contrôle de la qualité, de manière indépendante.

ABSTRACT

An accelerated corrosion test is generally defined as a method that assesses the performance of metals and coatings and the results are obtained after a period of time shorter than with natural exposure.

The accelerated corrosion tests are essential for new materials, coatings and surface treatments development and qualification. However, for a variety of materials and coatings used in the aviation industry, these tests are unreliable and fail to reproduce the performance of corrosion resistance obtained in tests of long-term outdoor exposure or even under in service conditions. This lack of precision led to a heavy reliance on long-term exposure tests.

The salt spray test, such as defined by ASTM B117, is one of the most widely used proof tests for evaluating corrosion protection provided by organic and inorganic coatings on metals, including aluminum alloys, and is frequently quoted in specifications as a quality control tool. This method can take several hundred hours, in addition to being the subject of many controversies in the literature.

Despite its known limitations such as time, costs and subjectivity, the salt spray test is considered a reference in the aerospace industry. Explaining why, Bombardier Aerospace, a leader in the aircraft construction field and host company for this master degree, proposed to conduct an experimental research project in collaboration with the “École Polytechnique de Montréal”. The scope of this project is to develop test able to assess the ability of different anodized aluminum alloys to resist corrosion attack by overstepping salt spray test limits. For Bombardier Aerospace, the intent is not to replace the salt spray test but rather to develop an alternative method that will predict salt spray pass or failure.

The alternative method must be simple, objective and fast. It should be able to assess finished aluminum alloys, with chromic acid anodizing, quality. Coating specifications and test coupons are provided by the company.

To meet Bombardier Aerospace requirements, the "Cathodic Breakdown Test" CBT among all electrochemical methods was chosen. The CBT appears to be the most promising test and the most likely to correlate with salt spray test. Moreover, CBT is a specially designed electrochemical method for evaluating anodized coatings on aluminum and aluminum alloys.

The CBT has been used in the aeronautical industry for about 15 years (from 1978 to 1993), at least, on an informal basis to evaluate process shifts of chromic acid anodized aluminum coatings [1]. The collected CBT data appeared promising enough to evaluate the correlation between this test results and the salt spray data on a pass/fail basis. An experimental method was put in place to evaluate the corrosion resistance performance of a typical chromic acid anodizing process. At the end, 63 tests were conducted and correlation parameters and criteria were established. Their use allowed an accurate prediction of salt spray failure: samples that failed CBT, also failed in salt spray. The author concluded that the CBT results correlate well with those of the salt spray.

The CBT, not being a standardized test and lacking approved methodology in the literature, this work is devoted to develop a complete experimental procedure for cathodic breakdown testing, to study the correlation between CBT and salt spray testing results, to discuss the accuracy of the correlation parameters presented in the literature, and finally, to evaluate the CBT as useful quality control tool in the aerospace industry. This study will be based on aerospace industrial materials, and will focus on chromic acid anodizing coatings with a large range of sealing performances.

Ultimately, a new testing method of corrosion performance, overcoming salt spray limitations, will be presented (10 minutes for CBT versus 336 hours for salt spray).

Data examination showed that the $CBT_{combined}$ parameter increases with the salt spray test time to fail, and that the CBT is very responsive to the sealing quality. Thus, the CBT is identified as a tool with the ability to predict failures in salt spray cabinet and could be use for this aim at Bombardier Aerospace's locations. The CBT integration as an alternate test to salt spray would allow a considerable reduction of salt spray testing, deliver great time savings and provide objective quantitative data. However, re-evaluating correlation criteria and parameters is necessary to qualify the CBT as a standalone quality control tool.

TABLE DES MATIERES

DEDICACE.....	III
REMERCIEMENTS	IV
REMERCIEMENTS	IV
RESUMÉ.....	V
ABSTRACT	VIII
TABLE DES MATIERES	X
LISTE DES TABLEAUX.....	XIII
LISTE DES FIGURES.....	XIV
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	XVI
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 1 REVUE CRITIQUE DE LA LITTÉRATURE	3
1.1 L'ALUMINIUM ET SES ALLIAGES	3
1.2 LES TESTS ÉLECTROCHIMIQUES DE CORROSION ACCÉLÉRÉE	6
1.2.1 Les méthodes de polarisation dans l'étude de la corrosion uniforme	6
1.2.2 Les méthodes de polarisation dans l'étude de la passivité et la corrosion localisée ..	11
1.2.3 Les méthodes électrochimiques pour l'étude de la corrosion galvanique.....	13
1.3 L'ÉVALUATION ÉLECTROCHIMIQUE DES REVETEMENTS ET FILMS PROTECTEURS.....	14
1.4 LE BROUILLARD SALIN SELON LE STANDARD ASTM B117	19
1.4.1 Les mécanismes de corrosion du test du brouillard salin.....	19
1.4.2 Les conditions de test du brouillard salin.....	20
1.4.3 Les limitations du test du brouillard salin	21

1.4.4 Le test du brouillard salin selon ASTM B117 en comparaison avec les méthodes électrochimiques.....	22
CHAPITRE 2 DÉMARCHE DE L'ENSEMBLE DU TRAVAIL DE RECHERCHE ET ORGANISATION GENERALE DU DOCUMENT INDIQUANT LA COHERENCE DES ARTICLES PAR RAPPORT AUX OBJECTIFS DE RECHERCHE.....	25
CHAPITRE 3 ARTICLE: THE CATHODIC BREAKDOWN TEST TO ASSESS CHROMIC ACID ANODIZED ALUMINUM ALLOYS CORROSION PROTECTION PERFORMANCE, IN CORRELATION WITH SALT SPRAY (FOG) TESTING.	27
3.1 ABSTRACT	27
3.2 INTRODUCTION.....	27
3.3 EXPERIMENTAL	29
3.3.1 Materials.....	29
3.3.2 Test Methods.....	31
3.4 RESULTS AND DISCUSSION	34
3.4.1 Salt Spray Test Results.....	34
3.4.2 CBT Results and Curve Analysis.....	34
3.4.3 A Relationship Between CBT and Salt Spray Test Results	35
3.5 Conclusion.....	43
3.6 References	44
CHAPITRE 4 ASPECTS METHODOLOGIQUES ET RESULTATS COMPLEMENTAIRES	46
4.1 COURBES REPRÉSENTATIVES DE CBT.....	46
4.1.1 Cas 1: Al2024-T3 Bare, CAA avec colmatage	46
4.1.2 Cas 2: Al2024-T3 Bare, CAA sans colmatage.....	47
4.1.3 Cas 3: Al7075-T6 Bare, CAA avec colmatage	47
4.1.4 Cas 4: Al7075-T6 Bare, CAA sans colmatage.....	48

4.2	EXTRACTION DES PARAMÈTRES B_t ET T_{250}	48
4.2.1	Méthode des régressions linéaires pour extraire B_t	48
4.2.2	Extraction du paramètre T_{250}	51
4.3	COMPOSITIONS DES BAINS DE COLMATAGES	52
4.4	RÉSULTATS DES TESTS DE CORRÉLATION SUR LA COMPOSITION B1 AVEC DIFFÉRENTS COLMATAGE	53
CHAPITRE 5	DISCUSSION GENERALE	56
CONCLUSION		58
LISTE DES RÉFÉRENCES		60

LISTE DES TABLEAUX

Table 3-1 : Step 1 - Al2024 Bare & Al7075 Bare, Sealed and Unsealed	30
Table 3-2 : Step 2 - Al2024 Bare with different sealing times	30
Table 3-3: CBT predictions and pass/fail equivalent in salt spray.....	43
Tableau 4-1: Exemple de l'ensemble des données pour une famille de courbes (15 courbes par famille, 3 courbes par échantillon).....	52
Tableau 4-2 : Quantité de coupons utilisés pour les tests avec la recette B1 de CAA au brouillard salin et au CBT	54

LISTE DES FIGURES

Figure 1–1: Modèle de circuit électrique équivalent simulant une interface simple métal/électrolyte	9
Figure 3–1: CBT samples dimensions and coating free area's position	30
Figure 3–2: Sample with maskholes and coating free aeras	31
Figure 3–3: Glass tube clamped to the sample with o-ring seal.....	33
Figure 3–4: Non coated area connected to the working electrode plug	33
Figure 4–1: Courbes représentatives Al2024-T3 Bare CAA avec colmatage	46
Figure 4–2: Courbes représentatives Al2024-T3 Bare CAA sans colmatage	47
Figure 4–3: Courbes représentatives Al7075-T6 Bare CAA avec colmatage	47
Figure 4–4: Courbes représentatives Al7075-T6 Bare CAA sans colmatage	48
Figure 4–5: Étape 1.1 : Droite de la partie stationnaire (avant la rupture).....	49
Figure 4–6: Étape 1.2 : Extraction des paramètres - a_1 Pente, b_1 Constante - de la droite de la partie stationnaire (avant la rupture)	49
Figure 4–7: Étape 2.1 : Droite de la partie de l'augmentation rapide du courant (après la rupture)	50
Figure 4–8: Étape 2.2 : Extraction des paramètres - a_2 Pente, b_2 Constante - de la droite de la partie de l'augmentation rapide du courant (après la rupture)	50
Chart 3-1: Al2024-T3 - CAA – Step 1 Sealing	35
Chart 3-2: Al7075-T6 - CAA – Step 1 Sealing	35
Chart 3-3: Al2024-T3 - Unsealed.....	36
Chart 3-4: Al7075-T6 - Unsealed.....	36
Chart 3-5: Al2024-T3 & Al7075-T6 - CAA Sealed	38
Chart 3-6: Al2024-T3 & Al7075-T6 - Unsealed.....	38

Chart 3-7: Al2024-T3 - 10, 20, 30, 40 & 50min sealing times	39
Chart 3-8: Al2024-T3 – CAA - Step 1 Sealing	40
Chart 3-9: Al7075-T6 – CAA – Step 1 Sealing	40
Chart 3-10: Al2024-T3 - Unsealed.....	41
Chart 3-11: Al7075-T6 - Unsealed.....	41
Chart 3-12: Al2024-T3 Bare with different sealing performances	42
Chart 3-13: All Al2024-T3 & Al7075-T6 sets - sealed, unsealed & different sealing performances	42
 Graphique 4-1: $CBT_{combined}$ versus Temps passé au brouillard salin jusqu'à l'échec pour coupons avec la recette B1 de CAA et trois types de colmatage	54
Graphique 4-2: Critère de T_{250} et B_t appliqué aux coupons avec la recette B1 de CAA pour prédire le succès/échec au brouillard salin.....	56

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

ASTM	ASTM International, formerly known as the American Society for Testing and Materials
β_a, β_c	Anodic and cathodic Tafel slopes
B_T	Break Time
C	Inter-facial capacitance
CAA	Chromic Acid Anodizing
CBT	Cathodic Breakdown Test
$CBT_{combined}$	Cathodic Breakdown Test parameter combining B_T and T_{250}
EC	Electrolytic Corrosion test
EFM	Frequency Modulation Methods
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy
EN	Electrochemical Noise
E_{bd}	Breakdown potential
E_{corr}	Corrosion potential
E_{prot}	Protection potential
FACT	Ford Anodized Corrosion Test
i_{app}	Applied current
i_{corr}	Corrosion density
LPR	Linear Polarization Resistance technique
η_a, η_c	Anodic and cathodic over-potentials
NaCl	Chlorure de sodium
Q_{dl}	Double layer capacitance
R_n	Electrochemical noise resistance

R_p	Polarisation resistance
R_s	Solution resistance
SCC	Stress Corrosion Cracking
SCE	Saturated Calomel Electrode
TDS	Total Dissolved Solids
TPE	Tafel Plot Extrapolation
T_{250}	Time to reach $250\mu\text{A}$

INTRODUCTION

Un test de corrosion accélérée est généralement défini comme étant une méthode qui évalue la performance de métaux et de revêtements et dont les résultats sont obtenus après une période de temps plus courte qu'avec une exposition naturelle.

Les tests de corrosion accélérée sont essentiels pour le développement et la qualification de nouveaux matériaux, revêtements et traitements de surface. Cependant, pour une multitude de matériaux et revêtements utilisés dans l'industrie aéronautique, ces tests sont non fiables et échouent dans la reproduction de la performance de résistance à la corrosion obtenue dans les essais d'exposition extérieure à long termes ou même sous les conditions de service. Ce manque de précision a mené à une forte dépendance aux essais d'exposition à longs termes.

Ainsi, les nouveaux traitements de protection et matériaux doivent être soumis à des essais d'exposition à long terme pour pouvoir établir leurs aptitudes en corrosion et donc leurs applicabilités en aéronautique. L'incapacité fréquente d'entreprendre ce genre d'essais résulte en l'élimination prématurée de matériaux et de revêtements qui se sont ensuite avérés acceptable par l'exposition à long terme.

Le brouillard salin suivant la procédure ASTM B117 est l'un des tests accélérés de corrosion, les plus communément utilisés. Ce test consiste en un environnement corrosif contrôlé qui permet de produire une information relative sur la résistance à la corrosion de spécimens de métaux nus ou revêtus dans une chambre de test donnée. Il est fréquemment utilisé pour évaluer la résistance à la corrosion des alliages d'aluminium. La méthode d'évaluation consiste en l'exposition des échantillons au brouillard salin pendant une période de temps déterminée, période qui peut durer plusieurs centaines d'heures, ensuite à évaluer la perte de masse due à la corrosion ou le nombre de piqûres.

La prédiction de la résistance à la corrosion dans des milieux naturels a rarement corrélé avec les résultats du brouillard salin lorsqu'utilisé comme seule référence. L'extrapolation de la performance en corrosion basée sur l'exposition à l'environnement de test fourni par cette pratique, demeure discutable en termes de fiabilité et de reproductibilité.

Malgré la nécessité d'expériences à long terme et des limitations connues telles que la lenteur, le coût et la subjectivité, le test du brouillard salin est considéré comme une référence dans le milieu aéronautique.

Voilà pourquoi, Bombardier Aéronautique, leader dans le domaine de la construction

aéronautique et entreprise d'accueil de cette maîtrise en milieu industriel, a proposé de mener un projet de recherche expérimentale en collaboration avec l'École Polytechnique de Montréal. L'objectif de ce projet étant le développement d'un test en mesure d'évaluer la capacité de différents alliages d'aluminium anodisés à résister à la corrosion en outrepassant les limites du test du brouillard salin. Pour Bombardier Aéronautique, l'intention première n'est pas de remplacer le test du brouillard salin mais plutôt d'élaborer une méthode alternative qui permettra de prédire la réussite ou l'échec des tests au brouillard salin.

La méthode dite alternative doit être simple, objective et rapide. Une procédure précise indiquant les paramètres d'opérations, les équipements requis, la méthodologie, l'interprétation des résultats, les paramètres et critères de corrélation et le temps de test doit être élaborée. Elle doit permettre d'évaluer la qualité du fini de l'aluminium avec anodisation à l'acide chromique. Par ailleurs, les spécifications relatives au revêtement en question et aux coupons de test sont fournies par l'entreprise.

À terme, cela permettra à Bombardier Aéronautique de faire le diagnostic d'anomalies, de réduire les déchets et d'effectuer des avancements technologiques induisant systématiquement des économies monétaires. En effet, les gains en production, en énergie et en temps pourront être considérables lorsqu'une telle méthode sera intégrée dans le processus de contrôle de la qualité.

Dans le cadre de cette maîtrise, les méthodes électrochimiques sont en position de favori, d'abord parce que ceux sont celles avec les meilleures chances de satisfaire les requis de Bombardier Aéronautique, et aussi par le fait de la disponibilité des équipements nécessaires à leur réalisation dans le laboratoire d'électrochimie de l'École Polytechnique de Montréal. Ainsi, l'ensemble des expériences liées à la méthode alternative sera réalisé au sein de l'école pendant que les tests au brouillard salin seront conduits dans le laboratoire de matériaux et procédés de Bombardier Aéronautique.

De façon plus générale, l'intérêt de ce projet réside dans le fait que la corrosion dans le domaine de l'aéronautique demeure un frein à la recherche et au développement. Dans un domaine où la compétition est tenace, une méthode alternative au brouillard salin, rapide et objective représente un réel avantage considérant le fait que plusieurs des industries aéronautiques se penchent à l'heure actuelle sur la question. Par ailleurs, les résultats obtenus par l'expérimentation et l'application de la solution dans l'industrie permettront de mieux assimiler le phénomène de corrosion sur les alliages d'aluminium avec revêtements.

CHAPITRE 1 REVUE CRITIQUE DE LA LITTÉRATURE

L'aluminium est un métal à forte demande en raison de ses propriétés avantageuses. Tout d'abord, sa production mondiale est de l'ordre de 20Mt/an, sa densité massique est de 2.7g/cm^3 , sa conductivité thermique est concurrentielle et sa mise en forme est facile [2].

L'aluminium et ses alliages sont largement utilisés dans les domaines où le rapport résistance/poids, la mise en forme, l'usinage, l'aptitude aux traitements de surface ainsi que la tenue à la corrosion sont des requis importants, tels que dans l'industrie aéronautique et des transports de façon général (25% des applications de l'aluminium)[2].

En effet, l'aluminium est doté d'une protection naturelle contre la corrosion par sa couche d'oxyde et sa bonne résistance à la corrosion fait aussi partie des caractéristiques attractives et appréciées dans de nombreuses applications. Cependant lorsqu'il est exposé à un environnement agressif, il peut corroder.

Ce projet se limitant aux méthodes électrochimiques de corrosion accélérée, appliquées aux alliages d'aluminium, la revue de la littérature se centrera principalement sur ces deux aspects.

1.1 L'ALUMINIUM ET SES ALLIAGES

Plusieurs facteurs influencent la sélection de tests de corrosion accélérée pour l'aluminium et ses alliages. L'environnement présumé de service, le type de corrosion lié à cet environnement ainsi que la protection de surface requise dans ces conditions sont certainement les plus importants [3].

L'aluminium est un métal hautement réactif qui a une résistance élevée à la corrosion grâce à la présence d'un film protecteur naturel fin, très adhérent, d'oxyde d'aluminium. Lorsqu'une surface fraîche d'aluminium est exposée à l'air ou à l'eau, une couche d'oxyde d'aluminium commence immédiatement à se former et à croître rapidement. Le diagramme de Pourbaix montre que le film d'oxyde d'aluminium est stable à un pH entre 4 et 9 [4]. Dans cet intervalle de pH, l'aluminium et ses alliages subissent de la corrosion localisée plus que de la corrosion uniforme. En dehors de cet intervalle de pH, le film d'oxyde d'aluminium se dissout rapidement et l'aluminium est attaqué uniformément [5, 6].

Bien que l'aluminium à très haute pureté (99.99% ou plus) soit très résistant à la corrosion par piqûres, toute addition d'alliage va réduire sa résistance à ce type de corrosion.

L'aluminium pur, les séries d'alliage 3xxx, 5xxx et la majorité des alliages 6xxx sont suffisamment résistants pour être utilisés dans des atmosphères et eaux industrielles sans aucun revêtement protecteur. Cependant, une protection additionnelle est nécessaire pour rehausser la résistance de certains alliages 6xxx, et de l'ensemble des séries d'alliages 2xxx et 7xxx [3].

La méthode de protection principale est d'augmenter l'épaisseur et la qualité de la couche naturelle d'oxyde au moyen d'eau chaude (l'augmentation en question peut atteindre un facteur de 10). Le film peut être épaissi davantage (au delà de 1000 fois l'épaisseur naturelle) par anodisation dans des électrolytes à bases d'acide sulfurique ou chromique. Les traitements de conversion chimique fournissent aussi la protection escomptée mais à moindre degré. Ceux là sont principalement utilisés comme substrat pour l'application subséquente de films organiques. Une mesure protectrice unique à l'aluminium est l'utilisation de l'Alclad. L'avantage premier de cette technique par rapport aux autres mesures protectives est qu'en plus de fournir une barrière protectrice, elle ajoute une protection électrochimique puisque l'alliage du revêtement est toujours anodique par rapport à l'alliage de base. Cela permet au revêtement de continuer à fournir la protection même dans le cas de brèches, intentionnelles ou accidentelles [3].

La corrosion par piqûres est la forme la plus répandue pour les alliages d'aluminium et celle qui fait l'objet d'attention dans le présent mémoire [7, 8] Son attaque se caractérise par des piqûres très localisées qui peuvent progresser très rapidement. Elle est difficile à détecter, car elle n'est pas accompagnée d'une perte de poids notable considérant que sa progression se fait en profondeur, pouvant aller jusqu'à la perforation, pendant que le reste de la surface demeure intact [8].

La corrosion par piqûres va normalement se produire sur tous les alliages d'aluminium et dans tous les environnements (i.e., les tests en laboratoire, les tests sur le terrain, et les applications en service). Cela se produit au hasard, mais pas nécessairement de façon uniforme. L'attaque s'amorce généralement sur les défauts du métal tels que les hétérogénéités, les dégradations du films protecteurs, les inclusions, etc. La profondeur et la fréquence de piqûres dépendent de l'alliage et de l'environnement [9].

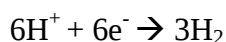
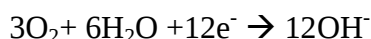
La corrosion par piqûres est provoquée par la rupture du film protecteur d'oxyde Al_2O_3 , le plus souvent, dans les milieux contenant des ions chlorure Cl^- [10]. Toutefois, l'amorçage des piqures n'est pas considéré dans la littérature comme l'étape déterminante. Il est argumenté que c'est sa

propagation qui contrôle le phénomène de corrosion et que les piqûres peuvent être localement accélérées par les fissures ou par le contact avec des métaux non similaires [2].

La réaction d'oxydation qui se produit au niveau de l'aluminium nu (anode), suivant la rupture du film passif, est la dissolution du métal Al:



En réalité, un effet de pile galvanique se crée entre la zone dé-passivée et le reste de la surface de l'aluminium, cathode où les réactions suivantes se produisent :



La réduction de l'oxygène à la surface du métal passif, alimente l'oxydation de l'aluminium à l'intérieur de la piqûre qui s'est formée, ce qui produit des cations métalliques Al^{3+} . Avec l'augmentation de la concentration en cations, une réaction d'hydrolyse se met en place et libère des cations H^+ . La production d'acidité va entraîner la migration de chlorures Cl^- au cœur de la piqûre, chargée positivement, afin d'en rétablir la neutralité électrique. Cela provoque la formation d'un milieu acide et concentré en chlorures, qui favorise la propagation de la piqûre [10].

La corrosion par piqûres peut être évaluée sur pratiquement tous les échantillons, mais les panneaux plats sont généralement utilisés pour les tests. Le standard ASTM G 1 décrit la préparation de la surface pour les tests de corrosion par piqûres alors que le standard ASTM G 46 couvre l'évaluation des échantillons après les tests [11].

Habituellement, les tests utilisés sont : le brouillard salin avec une solution de 5% NaCl selon l'ASTM B117 (*Test Method of Salt Spray (fog) Testing*), l'immersion alternée dans une solution de 3.5% NaCl selon l'ASTM G44 (*Practice for Evaluating Stress Corrosion Cracking Resistance of Metals in 3.5% Sodium Chloride Solution*), ou encore l'exposition à différentes atmosphères extérieures dont les directives sont décrites dans le standard ASTM G50 (*Practice for Conducting Atmospheric Corrosion Tests on Metals*).

L'évaluation de la capacité de protection d'un revêtement d'aluminium repose le plus souvent sur des tests de longues durées dans des cabinets de brouillard salin, comme ceux couverts par les standards ASTM B117 et ASTM G85 (*Standard Practice for Modified Salt Spray (Fog) Testing*),

ou dans les tests d'immersion alternée 3.5% NaCl. Aujourd'hui, un intérêt considérable est porté aux techniques électrochimiques afin d'évaluer rapidement la durabilité de l'aluminium et alliages d'aluminium revêtus et des métaux de façon général [7, 12, 13].

1.2 LES TESTS ÉLECTROCHIMIQUES DE CORROSION ACCÉLÉRÉE

Il existe différentes catégories de tests électrochimiques de corrosion accélérée, dépendamment de la nature de l'attaque corrosive et des métaux à l'étude. Dans ce qui suit, l'accent sera mis sur les tests applicables à l'aluminium et ses alliages et les méthodes de tests seront discutées selon leur utilité dans l'étude de la corrosion uniforme, de la corrosion localisée ou encore de la corrosion galvanique. Les techniques électrochimiques pour déterminer la susceptibilité à la fissuration environnementale ne seront pas couvertes dans cette section.

La structure de cette section est inspirée du chapitre 7 « *Electrochemical Tests* » de la section III : « *Types of Tests* » du livre « *Corrosion Tests and Standards Manual* ».

1.2.1 Les méthodes de polarisation dans l'étude de la corrosion uniforme

L'une des méthodes pour examiner le comportement de corrosion d'un métal est de déterminer la relation entre le potentiel et le courant appliqué $E-i_{app}$ en conduisant une expérience de polarisation. La relation $E-i_{app}$ est expérimentalement observée entre le courant appliqué et le potentiel. L'expression suivante s'applique aux procédés de corrosion contrôlée par le transfert de charge. Elle représente la base pour des techniques électrochimiques de polarisation :

$$i_{app} = i_{corr} [\exp(2.303(E - E_{corr})/\beta_a) - \exp(-2.303(E - E_{corr})/\beta_c)] + C.dE/dt \quad (1)$$

Où C est la capacité inter-faciale associée à la double couche électrochimique et β_a et β_c sont les pentes de Tafel anodique et cathodique, données par les courbes de polarisation dans les régimes anodique et cathodique respectivement. dE/dt représente la vitesse de balayage en potentiel.

À de larges surtensions cathodiques ou anodiques, l'équation (1) peut être réécrite sous la forme de l'expression de Tafel:

$$\begin{aligned} \eta_a &= \beta_a \cdot \log(i_{app}/i_{corr}) \\ \eta_c &= -\beta_c \cdot \log(i_{app}/i_{corr}) \end{aligned} \quad (2)$$

Où η_a et η_c sont les surtensions anodiques et cathodiques, respectivement [4, 11].

Extrapolation de la région de Tafel – Tafel plot extrapolation technique

Dans les cas où l'équation (2) est valide, la surtension η peut être tracée en fonction du $\log(i_{app})$ sur un intervalle suffisamment large pour obtenir une relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel [4, 11].

Le courant de corrosion peut être déterminé par l'extrapolation de i_{app} à partir de la région de Tafel anodique ou cathodique au potentiel de circuit ouvert. Cette méthode endommage le métal particulièrement dans le cas de polarisation anodique dans lequel la surface change sous l'effet de la corrosion et/ou la passivation du métal [14].

L'extrapolation de la région de Tafel, tout comme d'autres techniques de polarisation, peut être compliquée par plusieurs facteurs : la résistance ohmique en liaison avec la résistivité de la solution, la géométrie de la cellule, la position de l'électrode de référence ainsi que l'amplitude du courant appliqué [12, 15]. Une bonne corrélation entre la méthode de Tafel et le brouillard salin appliqués à l'aluminium anodisé a été décrite dans la littérature [15].

Les méthodes de résistance de polarisation R_p – Polarization resistance methods

Stern and Geary ont simplifié l'équation qui décrit les cinétiques de la réaction de corrosion contrôlée par le transfert de charge (Équation (1)) dans le cas de petites surtensions par rapport au potentiel de corrosion E_{corr} . L'équation (1) peut devenir linéaire lorsque $\eta/\beta < 0.1$. Cette relation simplifiée prend la forme suivante, en considérant que le second terme $C(dE/dt)$ est négligeable et que R_p est la résistance de polarisation en $\Omega\text{-cm}^2$.

$$i_{corr} = (\Delta i_{app} / 2.3 \Delta E) (\beta_a \beta_c / (\beta_a + \beta_c)) \quad (3)$$

$$i_{corr} = (1/2.3 R_p) (\beta_a \beta_c / (\beta_a + \beta_c)) = B / R_p \quad (4)$$

La pente de cette courbe (dE/di), lorsque déterminée au potentiel de corrosion, représente la résistance de polarisation, R_p . Celle-ci est inversement proportionnelle au courant de corrosion i_{corr} [4, 16-18]. L'aire de la surface de l'électrode de travail doit être connue et la connaissance de R_p , β_a et β_c permet de déterminer directement le courant de corrosion à chaque instant en utilisant l'équation (4) [19].

Les standards ASTM G59 (*Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements*) et G96 (*Standard Guide for Online Monitoring of Corrosion in Plant*)

Equipment (Electrical and Electrochemical Methods)) décrivent les procédures à suivre dans les mesures de la résistance de polarisation. Il existe d'autres techniques qui exploitent la non-linéarité à de larges surtensions et qui invalident l'équation (4) [11].

Plusieurs complications liées aux méthodes de résistance de polarisation sont discutées dans la littérature. Trois des erreurs les plus communes qui y sont décrites se résument en : l'oxydation ou la réduction d'autres espèces électro-actives en plus du métal à l'étude, la variation du potentiel à circuit ouvert ou du potentiel de corrosion lors des mesures, et finalement l'utilisation d'une large surtension invalidant l'hypothèse d'une relation linéaire entre i_{app} et E requise par les équations (3) et (4). D'autres sources d'erreur concernent les cas dans lesquels les réactions anodiques et cathodiques ne sont pas limitées par le transfert de charge, comme requis par l'équation 3. Par ailleurs, la correction des données de polarisation à cause de la contribution de la résistance de solution R_s et l'addition de courant capacitif $C(dE/dt)$, qui se produit avec l'augmentation de la vitesse de balayage, représentent des problèmes fréquemment rencontrés. Puisque le potentiel est augmenté par une composante de potentiel ohmique, la valeur apparente de résistance de polarisation est surestimée par une valeur équivalente à R_s , la résistance de solution. Le courant de corrosion est, par conséquence, sous-estimé [18, 20].

Ainsi, bien que les techniques d'extrapolation de Tafel et LPR soient relativement simples et rapides, leur application est entravée par des erreurs systématiques causées par des assumptions arbitraires ainsi que diverses simplifications en plus de causer la dégradation de la surface par la mesure [21].

Les méthodes d'impédance électrochimique – *Electrochemical impedance methods*

La méthode d'impédance AC se base sur le principe que les surfaces d'électrode se comportent généralement comme un réseau d'éléments résistifs et capacitifs, à partir desquels une impédance électrique peut être mesurée et analysée. L'application de cette méthode peut donner des informations utiles à propos de l'état de la surface du spécimen, permettant de déduire sa résistance à la corrosion [1].

Une perturbation de petite amplitude du potentiel sinusoïdal est appliquée au niveau de l'électrode de travail à un certain nombre de fréquences, ω . À chacune de ces fréquences, l'onde du courant résultant va être en décalage de phase avec le signal du potentiel appliqué, et son amplitude sera inversement proportionnelle à l'impédance de l'interface. L'impédance

electrochimique $Z(\omega)$, est le facteur de proportionnalité dépendant de la fréquence qui agit comme une fonction de transfert en établissant une relation entre le signal du potentiel d'excitation et la réponse de courant du système :

$$Z(\omega) = V(\omega) / i(\omega) \quad (5)$$

Où V est le potentiel en fonction du temps à travers le circuit tel que $V = V_0 \sin(\omega t)$, i le courant en fonction du temps à travers le circuit tel que $i = i_0 \sin(\omega t + \varphi)$, $Z(\omega)$ l'impédance en $\Omega \cdot \text{cm}^2$ et t le temps en secondes. $Z(\omega)$ est un vecteur complexe avec des composants réel et imaginaire dont les valeurs dépendent de la fréquence.

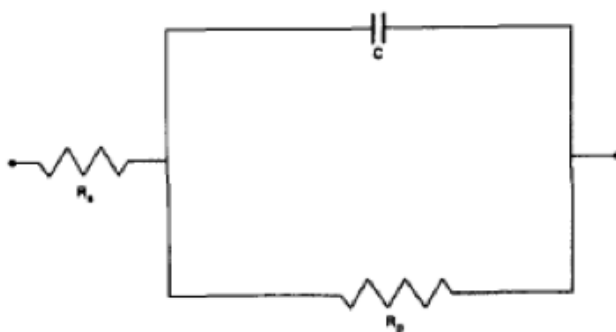


Figure 1–1: Modèle de circuit électrique équivalent simulant une interface simple métal/électrolyte

L'impédance électrochimique est une caractéristique fondamentale du système électrochimique qu'elle décrit. La connaissance de sa dépendance à la fréquence pour un système de corrosion permet de l'assimiler à un circuit électrique approprié.

La Figure 1–1 illustre, pour un cas simple, le modèle d'un circuit électrique équivalent à un métal activement corrosif. L'expression suivante décrit l'impédance pour ce système :

$$Z(\omega) = R_s + R_p / (1 + \omega^2 R_p^2 C^2) - j\omega C R_p^2 / (1 + \omega^2 R_p^2 C^2) \quad (6)$$

Où ω est la fréquence du signal appliqué en rad/s, R_s la résistance de la solution et C , la capacité inter-faciale en F/cm^2 .

Le diagramme de Bode [11, 22] pour le circuit en question montre qu'à de basses fréquences :

$$Z_{\omega \rightarrow 0}(\omega) = R_s + R_p \quad (7)$$

Alors que pour des fréquences élevées:

$$Z_{\omega \rightarrow \infty}(\omega) = R_s \quad (8)$$

Ainsi R_p peut être déterminée en milieu de haute résistivité, car elle peut mathématiquement être séparée de R_s en effectuant la différence entre $Z(\omega)$ obtenues à basses et hautes fréquences ω :
 $(R_p = Z_{\omega \rightarrow 0}(\omega) - Z_{\omega \rightarrow \infty}(\omega))$.

Le courant de corrosion peut ensuite être calculée selon l'équation (3) :

$$i_{corr} = (\Delta i_{app} / 2.3 \Delta E) (\beta_a \beta_c / (\beta_a + \beta_c)) \quad (3)$$

Notons que les paramètres β_a , β_c et l'aire de l'électrode A , qui ne sont pas obtenus par l'expérience de l'impédance, doivent être connus. Le standard ASTM G 109-89, décrit les équipements et les procédures pour les mesures d'impédance électrochimique [11, 22].

Les méthodes de modulation de fréquence EFM – Frequency modulation methods

Les méthodes EFM utilisent une ou plusieurs perturbations de potentiel pour extraire le courant de corrosion. Dans la version la plus commune, une perturbation par deux ondes sinusoïdales est appliquée à travers l'interface corrosive du métal. Le résultat d'une telle perturbation est plusieurs courants AC à différentes fréquences (nulle, harmonique, intermodulaire, etc). L'amplitude de ces courants permet de déduire le courant de corrosion de l'interface électrochimique ainsi que les paramètres de Tafel. Ceci représente un avantage important par rapport aux méthodes EIS et LPR qui fournissent l'impédance $Z(\omega)$, et à $\omega=0$, la résistance de polarisation, mais pas les paramètres de Tafel [23].

Ainsi, la méthode EFM peut être utilisée comme une méthode rapide et non destructive pour mesurer le courant de corrosion sans connaissance antérieure des constantes de Tafel et avec seulement un petit signal de polarisation. Les courants de corrosion trouvés par les moyens de cette technique sont en accord avec d'autres méthodes traditionnelles telles que l'extrapolation de Tafel et EIS [21]. Une grande force de la méthode EFM est le facteur de causalité interne qui permet de vérifier la validité des mesures effectuées. Des résultats expérimentaux démontrent

qu'il existe une corrélation claire entre le facteur de causalité et la qualité des données expérimentales. Par ailleurs, la méthode EFM est capable de détecter les différences de corrosivité d'un environnement telles que les variations de concentration d'oxygène et des conditions hydrodynamiques. En résumé, les avantages de la méthode EFM réside dans le fait qu'elle soit directe et non destructive, et qu'elle fournisse une mesure rapide du courant de corrosion, en plus d'une validation interne des données. Voilà ce qui en fait un bon candidat pour les applications de contrôle de la corrosion en service [24].

1.2.2 Les méthodes de polarisation dans l'étude de la passivité et la corrosion localisée

La corrosion par piqûres et la corrosion par crevasse sont associées à la rupture de la passivité. Les tests électrochimiques pour évaluer la susceptibilité d'un matériau à la piqûration ou à la corrosion par crevasse incluent les méthodes de mesures potentiodynamiques, potentiostatiques, galvanostatiques, de bruit électrochimiques, parmi d'autres [7, 13].

Les méthodes de polarisation cyclique potentiodynamique pour déterminer E_{bd} et E_{prot} – *Cyclic potentiodynamic polarization methods*

Le standard ASTM G61 (*Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron, Nickel, or Cobalt Based Alloys*) décrit la procédure pour la réalisation de mesures de polarisation cyclique potentiodynamique dans le but d'évaluer la résistance à la corrosion localisée d'un matériau donné. Cette méthode est conçue pour les alliages à base de fer ou de nickel dans des environnements à forte teneur en chlorure.

Dans ce test, un balayage de polarisation cyclique anodique est réalisé à une vitesse de balayage en potentiel fixe. Une attention particulière est consacrée à deux caractéristiques du comportement de la polarisation cyclique, le premier étant le potentiel correspondant à l'augmentation significative du courant (*the breakdown potential E_{bd}*). En général, plus noble est ce potentiel, plus l'alliage résiste à l'initiation d'une attaque localisée. Le second paramètre est le potentiel auquel la boucle d'hystérésis est complétée, pendant le balayage de polarisation inverse, après la propagation de la corrosion localisée. Ce potentiel est souvent nommé potentiel de

passivation ou de protection E_{prot} . La différence de potentiel entre E_{corr} et E_{prot} ($E_{\text{prot}} - E_{\text{corr}}$) est souvent considérée comme une indication de la résistance à ce type de corrosion. [11]

Même si la méthode de polarisation potentiodynamique cyclique est raisonnable pour le dépistage des variations dans la composition d'un alliage, elle semble avoir un grand nombre de faiblesses [11]. Par ailleurs, dans son état actuel, la polarisation cyclique n'est pas applicable sur l'aluminium [1].

Les méthodes potentiostatique et galvanostatique pour évaluer la corrosion localisée – *Potentiostatic and galvanostatic methods*

Les lacunes de la méthode potentiodynamique cyclique sont devenues la base de plusieurs autres techniques électrochimiques. Dans la technique galvanostatique (Galvanostratification), le potentiel est mesuré en fonction du temps pour plusieurs courants constants, qui augmentent par incrément et qui sont ensuite inversés et diminués graduellement. Dans le cas des matériaux passifs, une augmentation de potentiel au cours des tests galvanostatiques indique la croissance d'un film passif, alors qu'une diminution indique la rupture et la croissance de sites de corrosion localisée. Les mesures de potentiel sont effectuées jusqu'à ce que la variation du potentiel en fonction du temps tende vers zéro. Ces données de potentiel-densité de courant sont extrapolées à une densité de courant nulle afin d'obtenir E_{bd} et E_{prot} [25]. La technique est décrite par le standard ASTM G 100 en tant que méthode de test pour les alliages d'aluminium.

Par ailleurs, les méthodes potentiostatiques peuvent outrepasser les problèmes liés à la vitesse de balayage [11].

La méthode de passivation du « scratch » pour la corrosion localisée - *Scratch repassivation method*

Une autre technique potentiostatique à mentionner dans le domaine de la corrosion localisée est la méthode de « scratch ». La surface du métal est rayée à un potentiel constant et le courant est mesuré en fonction du temps. Les dépendances du potentiel au temps d'induction et au temps de passivation, sont déterminées par la variation du temps sur un intervalle de différents potentiels. À partir de cette information, le potentiel de piqûration E_c peut être déduit [11, 26].

Les méthodes de bruit électrochimiques EN – *Electrochemical Noise Methods*

Les méthodes de bruit électrochimique sont de plus en plus utilisées comme outil non destructif d'évaluation de la résistance à la corrosion localisée ainsi qu'à la corrosion par contrainte SCC, particulièrement en service. La méthode EN est attrayante car elle peut être conduite à circuit ouvert sans perturber le système de corrosion. Cependant, il n'existe pas de consensus sur la procédure la plus appropriée ou la méthode d'analyse à suivre, ni même de corrélation des résultats avec les coupons exposés [27].

Le développement de métal nu au niveau des sites de piqûres nouvellement formées et sa passivation peuvent induire un bruit de potentiel (*open circuit EN*), un bruit de courant (EN potentiostatique) ou les deux. Le signal du bruit est causé par le couple galvanique qui se crée entre les très petits sites anodiques, qui corrodent à des densités de courant allant jusqu'à 10 A/cm² dans la corrosion par piqûration, et la relativement grande surface cathodique restante à des densités de courant beaucoup plus petites – autour de 10 µA/cm² [11]. Plusieurs méthodes d'analyses des données récoltées existent, incluant la méthode électrochimique, statistique, spectral, et d'autocorrélation [28].

L'analyse du bruit électrochimique est aussi utile dans l'évaluation de la corrosion uniforme, car le paramètre R_n représentant la résistance de bruit électrochimique peut être interprété de la même façon que la résistance de polarisation [11].

1.2.3 Les méthodes électrochimiques pour l'étude de la corrosion galvanique

Les méthodes basées sur la théorie des potentiels mixtes – *Methods based on the Mixed-potentials theory*

Lorsque deux ou plusieurs métaux sont en contact électrique les uns avec les autres, il existe au moins deux réactions cathodiques et deux réactions cathodiques. Le potentiel mixte (Potentiel du couple galvanique E_{couple}) du couple galvanique et le courant galvanique résultant peuvent être établis à partir de la somme de l'ensemble des courants anodiques et cathodiques obtenus pour chaque matériau à chaque potentiel lorsque la condition suivante est respectée :

$$\sum i_a A_a = \sum i_c A_c \text{ at } E_{\text{couple}} \quad (9)$$

Tels que i_a et i_c représentent les densités de courants anodiques et cathodiques en µA/cm² et A_a et A_c les aires anodiques et cathodiques respectivement en cm².

Le potentiel du couple galvanique est défini par le potentiel où la somme des courants anodiques est égale à la somme des courants cathodiques pour toutes les réactions sur tous les métaux du couple. Il peut être obtenu soit par la mesure directe avec une électrode de référence soit à partir de données de polarisation.

Une fois E_{couple} obtenu, le courant de corrosion peut être estimé pour le métal d'intérêt dans le couple si une relation comme celle donnée par l'équation 1 est connue. Dans le cas simple de deux métaux, la superposition des données de polarisation peut mener à E_{couple} et au courant de corrosion galvanique. Cependant, puisque ce sont les courants appliqués au lieu des vrais courants anodiques et cathodiques qui sont mesurés, la technique de superposition des $E\text{-log}(i)$ va induire des erreurs [11, 29].

Mesure directe de l'intensité de courant de corrosion galvanique - *Direct measurement of galvanic corrosion rates* :

Une procédure directe implique l'immersion de deux métaux similaires dans un électrolyte, connectés électriquement via un ampèremètre à résistance nulle. Dans cette méthode, le courant galvanique est enregistré comme une fonction du temps. Le courant de corrosion ainsi déterminé représente la corrosion additionnelle créée avec le couple, ce qui n'est pas égal au réel courant de corrosion. Celui-ci est donné par la somme des courants de corrosion galvanique et le courant de corrosion sous un régime de corrosion libre, à moins que ce dernier soit négligeable [11].

Les méthodes de sonde de potentiel - *Potential probe methods* :

Les méthodes de sonde de potentiel peuvent être utilisées pour localiser les courants ioniques associés avec les cellules de corrosion galvanique entre deux métaux ou hétérogénéités sur les surfaces d'un alliage. Dans l'application la plus commune et directe, la densité de courant ionique en trois dimensions peut être dessinée en balayant un réseau d'électrodes de référence, ou par la vibration d'une électrode unique. Un courant local élevé implique des interactions galvaniques élevées [11].

1.3 L'ÉVALUATION ÉLECTROCHIMIQUE DES REVÊTEMENTS ET FILMS PROTECTEURS

Il existe plusieurs méthodes électrochimiques spécialement conçues afin d'étudier la performance et la qualité des revêtements protecteurs, incluant les films passifs sur les substrats

métalliques, et d'évaluer l'efficacité de nombreux traitements de surface. Les méthodes les plus communes sont discutées dans ce qui suit.

Le Test de la corrosion l'aluminium anodisé – *Ford Anodized Aluminum Corrosion Test FACT*

L'anodisation est le traitement de surface classique et spécifique de l'aluminium. Il consiste à former par électrolyse une couche superficielle d'alumine très dure et transparente, qui peut être colorée de façon attrayante et permanente. Le processus se compose de quatre étapes principales: la préparation de surface, la formation de la couche d'alumine anhydre, le coloration si désirée, et finalement le colmatage de la couche anodique.

Ce procédé permet entre autre, d'améliorer la tenue à l'usure et au frottement et procure grâce à un colmatage une bonne tenue à la corrosion. De plus, la couche formée est un isolant électrique. Le « *Ford Anodized Aluminum Corrosion Test* » (FACT) consiste en la polarisation cathodique de la surface de l'aluminium anodisé, en utilisant une cellule en forme de petit cylindre en verre clampé à la surface, et une solution spéciale de 5% NaCl contenant du chlorure de cuivre (CuCl_2) acidifié avec de l'acide acétique. Un large voltage est appliqué à travers la cellule via une électrode auxiliaire en platine. Les conditions alcalines ainsi créées favorisent la dissolution de la surface au niveau de petits défauts de l'aluminium anodisé [30].

À mesure que la résistance du revêtement diminue, davantage de courant commence à passer alors que le voltage diminue. Le voltage de la cellule (de l'électrode auxiliaire à l'échantillon testé) est tracé pendant 3 minutes.

Bien que le test FACT utilise une réaction cathodique, certaines de ses fonctions le rendent discutable, notamment un potentiel initial élevé (i.e., à peu près 34 volts) en excès par rapport à tout ce qui peut exister dans un milieu naturel et pouvant détruire n'importe quel revêtement. Le fait est que le test FACT est performé sur de petite zone d'1/8po de diamètre, alors à moins que plusieurs taches sur un même échantillon ne soient testées, il est impossible d'être sûr que le spécimen a une performance uniforme. Les irrégularités locales qui se produisent sur les revêtements ont peu de chance d'être détectées avec le FACT test [31].

L'ancien standard ASTM B538 (70 Method of Fact (Ford Anodized Aluminum Corrosion Test), qui décrit cette méthode, a été retiré en 1986. Cela en raison de l'échec connu par certains alliages (au FACT) qui ont tout de même bien performé en service.

Le test de la rupture cathodique - *Cathodic breakdown test CBT*

Un test similaire connu sous le nom de « *Cathodic Breakdown Test* » est conçu pour l'aluminium anodisé en raison des conditions alcalines créées aux larges courants appliqués qui favorisent la formation de spots de corrosion au niveau des défauts du film anodisé.

Selon les comptes rendus de la 25ème conférence de la « National association of Corrosion Engineers » en 1969 [31], une étude a eu pour objectif de développer un test pouvant évaluer la qualité du fini de surface de l'aluminium anodisé soit la capacité du revêtement à résister à la corrosion, sans les inconvénients du test FACT ou tout autre test de corrosion accélérée existant. Les études préparatoires précédentes ont démontré que plusieurs sites sur le film anodique qui se décompose sont de nature cathodiques. Il a été conclu que l'application de potentiel cathodique sur la surface de l'aluminium anodisé pouvait offrir un moyen de rencontrer l'objectif désiré. Ce rapport couvre les efforts pour développer un test accéléré fiable basé sur ce raisonnement, spécifiquement, le CBT. Il conclue que le test du CBT fournit une méthode bien contrôlée et rapide pour détecter les revêtements anodiques de basse qualité sur les alliages d'aluminium. Les conditions du test CBT choisies sont un temps de test de 3 minutes dans une solution à 5% de NaCl ajustée à un pH de 3.5 avec de l'acide hydrochlorique à $22^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$. L'échantillon est soumis à -1.6volts versus une électrode de calomel saturé SCE durant le test. Il y est dit que d'autres conditions ou solutions peuvent être utilisées, mais ces conditions fournissent une indication sensible et claire sur une bonne ou mauvaise qualité de revêtement. Les résultats peuvent être évalués visuellement en comptant le nombre de spots ou l'attaque s'est produite. Selon cette étude, le test du CBT compte plusieurs avantages comparé aux tests de corrosion en laboratoire : Il est facile à contrôler et permet d'évaluer une (relativement) grande surface. Elle stipule aussi que les conditions et les résultats du test sont plus proche de la plus part des expositions naturelles que n'importe lequel des autres tests en laboratoire [31].

Le CBT a aussi été utilisé pendant plusieurs années (15 ans en 1993) par Boeing sur une base informelle pour évaluer les revêtements d'anodisation à l'acide chromique. L'utilisation du CBT selon les procédures CAG de Boeing, sont quelques peu différentes. En effet, aucune électrode de référence séparée n'est utilisée et le voltage appliqué pour les tests de l'anodisation à l'acide chromique est de -950mV. L'échantillon est connecté de sorte à jouer le rôle de la cathode (donneur d'électron) et l'électrolyte est une solution de 5% de NaCl tel qu'indiqué par le standard

l'ASTM B 117. La contre électrode est un fil d'aluminium de pureté minimale de 99.7% de 0.030in de diamètre. Le temps de test est soit 10 minutes soit le temps nécessaire pour atteindre 3000 μ A, pour une surface circulaire d'un diamètre de 0.62po, dépendamment de celui qui se produit en premier. Durant le CBT, la densité de courant en fonction du temps est enregistrée. Les paramètres d'analyse de la résistance à la corrosion sont : Le temps à l'augmentation rapide de courant (le temps de « breakdown ») et le temps pour atteindre 250 μ A [1].

Le test de corrosion électrolytique - *The Electrolytic Corrosion Test : EC Test*

Ce test a été conçu pour les électrodépositions du Nickel et Chrome sur des métaux moins nobles, comme le Zinc ou l'acier. Des solutions spéciales sont utilisées, et le métal est polarisé à +0.3V vs SCE. Le métal subit des cycles de 1 minute, anodiquement polarisé, et de 2 minutes, non polarisé. Une solution d'indication (*indicator solution*) est ensuite utilisée afin de détecter la présence de piqûres qui pénètrent dans le substrat. Chaque cycle d'exposition tente de simuler une année d'exposition sous des conditions atmosphériques corrosives. Cette méthode, préalablement décrite dans le standard ASTM B627 a été retirée en 1998 [1, 11].

Le test d'adhésion de la peinture sur une surface rayée - *The Paint Adhesion on a Scribed Surface Test*

Ce test consiste en la polarisation cathodique d'une portion d'un métal peint pendant 15 minutes dans une solution de 5% NaCl. L'aire exposée contient une ligne tracée qui expose le métal sous-jacent nu. À la fin de cette période, la quantité de revêtement décollé est déterminée par une procédure utilisant du ruban adhésif [11].

Le test d'impédance à fréquence unique pour aluminium anodisé - *The single frequency impedance test for anodized aluminum*

Cette méthode sert à étudier les performances de colmatage de l'aluminium anodisé. Elle utilise une source de signal 1-V rms 1-kHz à partir d'un pont d'impédance afin de déterminer l'impédance de l'aluminium anodisé colmaté.

La surface de test est encore une fois délimitée par une cellule mobile et une électrode auxiliaire en platine ou en acier inoxydable est utilisée. L'échantillon est en immersion dans une solution de 3.5% NaCl selon le standard ASTM B 457 [11].

Méthodes de spectroscopie d'impédance électrochimique - Electrochemical Impedance spectroscopy : EIS

La technique d'impédance électrochimique offre une méthode avancée pour évaluer la performance de revêtements à base métallique (films passifs et/ou revêtements de conversion), les propriétés de frontière d'un revêtement organiques ainsi que les courants de corrosion sous les peintures [32-36]. La méthode n'accélère pas la réaction de corrosion et est non destructive. En réalité, la technique est sensible au changement de la nature résistive-capacitive du revêtement en question autant que celui de l'interface électrochimique. Elle permet aussi d'enregistrer la résistance de polarisation de l'interface qui corrode en dessous du revêtement. À cet égard, la technique d'impédance électrochimique offre de nombreux avantages, si comparée aux techniques électrochimiques DC, dans le fait que les résistances reliées au courant de corrosion peuvent, ici, être séparées de la résistance d-c élevée d'un revêtement diélectrique. Aussi, puisque une large bande passante de fréquence est utilisée au niveau du signal appliqué (de mHz à kHz), la méthode d'impédance électrochimique est dite spectroscopique surpassant, de ce fait, les capacités des méthodes d'impédance à fréquence unique [16, 33, 34]. Cependant, il est nécessaire d'enregistrer le spectre d'impédance entier pour pouvoir juger de la qualité d'une surface anodisée [1, 11, 19, 37].

Les méthodes de bruit électrochimiques pour l'évaluation de revêtements organiques - Electrochemical Noise methods for Organic coating Evaluation : EN test

De nombreuses méthodes de type bruit électrochimiques sont explorées dans l'analyse de la dégradation des métaux à revêtements organiques. La méthode la plus commune consiste en l'utilisation d'une cellule avec deux électrodes de travail identiques, connectées à travers un ampèremètre à résistance nulle. Le couple galvanique est couplé, à travers un voltmètre à haute impédance, à une électrode de référence idéalement sans bruit. Deux échantillons ont souvent des comportements radicalement différents, si une électrode a un défaut au niveau de son revêtement et l'autre non, alors un comportement asymétrique de l'électrode résulte. L'impédance de bruit spectral obtenue est équivalente à la moyenne géométrique du module des impédances de chacune des électrodes. Le bruit des instruments doit être considéré avec attention lorsque cette approche est utilisée pour analyser des revêtements de haute résistance [11, 19].

1.4 LE BROUILLARD SALIN SELON LE STANDARD ASTM B117

Les tests de corrosion en cabinets sont utilisés, depuis le début des années 1900, dans l'évaluation de la performance de la qualité des revêtements en tant qu'outil de contrôle de la qualité [38].

Un test de corrosion en cabinet consiste en une chambre de test (un cabinet) utilisée pour produire un environnement permettant l'apparition de la corrosion sur un échantillon de test. Les tests en cabinet les plus communs sont ceux du brouillard salin, de l'humidité, des températures basses et élevées, de l'exposition aux ultraviolets ou encore des gaz corrosifs. Ces environnements corrosifs peuvent être utilisés individuellement ou en combinaison les uns avec les autres et sont conduits au moyen d'appareils de laboratoire pouvant être contrôlés par ordinateur.

Le test en cabinet le plus communément utilisé est le test du brouillard salin « *Salt Spray (Fog)* ». L'utilisation du standard ASTM B117 (*Standard practice for operating Salt Spray (fog) apparatus*), adopté en 1954, est largement étendue dans l'industrie automobile, l'industrie aéronautique, et l'industrie des peintures et revêtements, entre autres [38]. Comme évidence de sa popularité grandissante, B117 est l'un des 10 meilleurs vendeurs standard publiés par ASTM [9].

Le standard ASTM B117 est aussi le test le plus populaire pour l'évaluation de la tenue à la corrosion de l'aluminium et ses alliages traités par anodisation et par conversion. Les surfaces d'aluminium, qui sont anodisées et ensuite colmatées pour la protection contre la corrosion, doivent résister à l'environnement corrosif du brouillard salin durant un minimum de 336h sans corrosion par piqûres. En comparaison, les surfaces traitées par conversion doivent résister au moins 168h [38, 39].

Bien qu'on soit généralement d'accord dans l'industrie aéronautique sur le fait que le test du brouillard salin trop largement soit répandu, les critères individuels de réussite/échec développés pour chaque procédés permettent souvent d'en identifier les anomalies [38].

1.4.1 Les mécanismes de corrosion du test du brouillard salin

Le test du brouillard salin tire profit du phénomène de corrosion par cellule de concentration en oxygène [9, 38]. Lorsqu'une goutte d'eau s'attarde sur une surface métallique, un gradient de concentration d'oxygène dissous dans l'électrolyte, entre le bord de la goutte et son centre, se crée, telle que La différence de contact avec l'oxygène est plus grande au centre de la goutte.

Cette différence crée un potentiel d'oxydation et le centre de l'interface goutte/métal devient anodique (chargés positivement) à mesure que le métal se dissout dans l'eau, laissant derrière lui des électrons qui s'écoulent vers le bord de la goutte. Comme les ions métalliques sont formés au centre de la goutte, une «fosse» se développe. Au bord de la goutte, les électrons réagissent avec des ions d'hydrogène obtenus à partir de la dissociation de l'eau, conduisant à la formation de molécules d'hydrogène à l'état gazeux. La consommation des ions d'hydrogène résulte en l'augmentation de l'alcalinité au bord de la goutte, précipitant davantage les ions métalliques à l'intérieur de la goutte [38].

1.4.2 Les conditions de test du brouillard salin

Le test du brouillard salin consiste en un environnement corrosif contrôlé auquel sont soumis des coupons de métal et de métal avec revêtements dans un cabinet conçu en accord avec le paragraphe 4, « *Apparus* » du B117.

Les mécanismes de corrosion employés sont accélérés par l'atomisation d'un électrolyte concentré en chlorure, une température maintenue à 35°C et une inclinaison des coupons de test [40]. La solution saline doit être préparée par la dissolution de 5 ± 1 parties par masse de chlorure de sodium dans 95 parties d'eau répondant aux exigences de l'ASTM D 1193, « *Specification for Reagent Water* ». Le sel ne devant pas contenir plus de 0.3% massique d'impuretés. À l'instant où les échantillons sont placés dans le cabinet, la solution saline doit être pulvérisée à un taux de 1-2mL/h [39]. Des variations de ce test utilisant des solutions à 20% de concentration ou des températures élevées existent dans certaines industries [38].

Les échantillons sont généralement placés à 15-30 degrés par rapport à la verticale. Cette orientation permet à la condensation de couler sur l'échantillon et donc de minimiser l'accumulation. Dans ce contexte, l'encombrement du cabinet est déconseillé et l'écoulement de la condensation d'un échantillon à l'autre doit être évité. Finalement, à part pour le suivi quotidien, le cabinet doit demeurer clos pour la durée du test, qui peut atteindre 5000 heures [9].

Notons que pour les tests de brouillard salin conduits à Bombardier Aéronautique, c'est la procédure BATS5570 Rev-NC « *Corrosion Resistance by Salt Spray (fog) Testing* », qui a été suivie [41], en accord avec le standard ASTM, sauf en ce qui concerne l'angle d'inclinaison des

échantillons, ajusté à 6 degrés par rapport à la verticale (inclinaison commune dans l'industrie aéronautique).

1.4.3 Les limitations du test du brouillard salin

La prédiction de la performance dans des milieux naturels a rarement corrélé avec les résultats du brouillard salin lorsqu'utilisé comme seule référence tel qu'indiqué dans le paragraphe 3.2, du B117. La corrélation et l'extrapolation de la performance en corrosion basées sur l'exposition à l'environnement de test fourni par cette pratique ne sont pas toujours prédictibles. La reproductibilité des résultats est grandement dépendante du type d'échantillon testé, du critère d'évaluation choisi ainsi que des variables d'opération [39].

Le test du brouillard salin est aussi souvent utilisé à des fins de comparaisons entre différents matériaux ou finis de surface. Notons tout de même, qu'une modification apportée en 1985, dans la section « *Significance and Use* » du B117, indique qu'il n'y a habituellement pas de relation directe entre la résistance au brouillard salin et la résistance à la corrosion dans d'autres milieux. Cela est justifié par les grandes variations dans la chimie des réactions, incluant la formation des films et leurs valeurs protectrices, relativement aux conditions précises rencontrées.

En outre, du fait que les alliages ont une composition irrégulière, de larges variations dans la qualité et l'épaisseur des éléments plaqués produits dans le même rack et en même temps, sont possibles. Cela entraîne le besoin de déterminer mathématiquement le nombre de coupons requis pour constituer un échantillon de test adéquat [39].

En effet, il est commun de trouver de fortes critiques à l'égard de ce test. L'absence de reproductibilité d'un cabinet à un autre, l'échec dans la prédiction des performances en service, l'incapacité à produire une mesure quantitative et de simuler les conditions auxquelles sont soumises les applications actuelles, ainsi que la dépendance des résultats vis à vis de l'opérateur sont des limitations largement discutées dans la littérature [42, 43]. Malgré cela, le test du brouillard salin comme défini par l'ASTM B 117 est l'un des tests les plus fréquemment cité dans les spécifications comme outil de contrôle de la qualité pour évaluer la protection contre la corrosion des revêtements organiques et inorganiques sur les métaux. Il est considéré comme une référence dans le milieu aéronautique [44].

1.4.4 Le test du brouillard salin selon ASTM B117 en comparaison avec les méthodes électrochimiques

Plusieurs travaux de recherche ont eu pour objectif d'établir une corrélation entre les résultats du test du brouillard salin et ceux obtenus par les méthodes électrochimiques. Récemment, celles-ci ont connues de grandes avancées dans les mesures des cinétiques de corrosion et l'étude de leurs mécanismes. Particulièrement, la spectroscopie à impédance électrochimique EIS a été utilisée pour évaluer la protection contre la corrosion pour les revêtements organiques et inorganiques [43].

Dans un effort de recherche de corrélation entre les résultats du test du brouillard salin et la méthode EIS, il a été discuté qu'en testant des revêtements avec l'exposition au brouillard salin et avec les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique EIS, il est possible d'obtenir des résultats différents. Cette différence est principalement due aux environnements des deux tests en question : l'immersion dans une solution agressive pour la méthode EIS et l'exposition dans une atmosphère agressive pour le test de brouillard salin. Il est impoissant de souligner qu'avec le brouillard salin, seule la dégradation visible est détectée (sous forme de cloque ou ampoule), alors qu'avec la méthode EIS, ce sont les variations des propriétés de frontière non détectable par observation visuelle qui sont quantifiées. Les phénomènes de dégradation que l'on peut observer par EIS sont la dégradation du revêtement à la surface et la dégradation de l'interface métal/revêtement. Une étude a conclu que la capacité de la double couche Q_{dl} (qui représente l'interface métal/revêtement) pouvait être corrélée aux résultats du test du brouillard salin en raison de la constance de son coefficient de variation dans le temps [43].

D'autres recherches sur l'existence d'une relation entre les résultats du brouillard salin sur la base réussite/échec et ceux de la méthode EIS, ont été conduites. Afin d'établir la corrélation, lors de chaque inspection, un grade de réussite (pour moins de 5 piqures) ou un grade d'échec (pour plus de 5 piqures) est assigné à chaque panneau testé au brouillard salin. Les données EIS, quant à elles, sont analysées en utilisant un circuit équivalent contenant la composante R_c : la résistance du revêtement. R_c est ici utilisée comme paramètre de mérite pour juger de la performance du revêtement. L'étude des données a conclu que les deux tests pouvaient être des outils sensibles d'évaluation de la protection contre la corrosion, mais que la méthode EIS est plus discriminante. L'analyse a montré la probabilité d'atteindre une plus grande résistance au brouillard salin

lorsque R_c augmente et une relation linéaire entre le logarithme de R_c et la probabilité qu'un revêtement rencontre les critères réussite/échec au brouillard salin. En conclusion, le seuil minimum de R_c pour lequel un revêtement peut atteindre la réussite au brouillard salin a été déterminé pour chacun des revêtements à l'étude [42, 45].

Les tests de corrosion EIS ont l'avantage de fournir des mesures quantitatives, cependant, ils sont critiqués en raison de l'équipement onéreux et sophistiqué nécessaire et du besoin d'une formation extensive pour interpréter correctement les résultats [43]. Raisons pour lesquelles ces tests ne sont pas très populaires dans les applications en industrie [43].

D'un autre côté, le «*Cathodic Breakdown Test* » CBT fait partie de méthodes électrochimiques spécialement conçues pour l'évaluation des revêtements d'anodisation sur l'aluminium. Dans le CBT, l'aluminium anodisé joue le rôle de la cathode dans une cellule contenant un électrolyte conforme aux spécifications de la solution saline du standard ASTM B117 (brouillard salin) et une anode, souvent de platine. Un potentiel donné est appliqué à travers la cellule et le circuit qui y est associé, induisant un flux de courant [46].

Boeing, qui a utilisé le CBT durant plusieurs années (15 ans en 1993), a identifié une corrélation des résultats du CBT avec ceux du test du brouillard salin sur la base réussite/échec. Pour identifier les sources d'inconsistance de cette corrélation Boeing a conçu et réalisé une nouvelle expérience sur l'aluminium avec anodisation à l'acide chromique. Un total de 63 échantillons a été utilisé pour la corrélation CBT/Brouillard salin. Une seule chambre de brouillard salin a été utilisée pour tous les panneaux à tester afin d'éviter les variations entre les chambres. Le score associé aux panneaux dans le brouillard salin est le temps d'échec moyen de chaque famille (à raison de quatre panneaux par famille). Celui-ci est ensuite comparé avec les données du CBT, soient le temps pour atteindre une densité de courant donnée, noté T_{250} , et le temps à la rupture, correspondant à une augmentation subite et rapide du courant (Break Time, B_t). Selon l'auteur, les valeurs de T_{250} indiquent la sévérité de la corrosion et sa vitesse de propagation, alors que les valeurs de B_t indiquent l'augmentation de l'attaque corrosive et son initiation, avec des valeurs plus élevées indiquant que l'attaque est moins sévère et que le taux de propagation est plus bas. Lorsque $T_{250} < 55$ sec et $B_t < 15$ sec, l'échec des échantillons au brouillard salin est prédit. L'utilisation des critères T_{250} et B_t , sur 63 tests, a permis d'identifier correctement 10/10 échecs

au brouillard salin et 50/53 réussites. Même si trois réussites au brouillard salin ont été identifiées comme des échecs, aucun échec n'a été identifié comme réussite [47, 48].

Dans la même initiative, une évaluation préliminaire du « *Tafel Plot Extrapolation* » TPE afin d'analyser sa capacité à différencier les coupons avec différentes résistances au test du brouillard salin a été réalisée. Les échantillons ont été préparés en faisant varier le temps d'anodisation, la concentration d'acide chromique dans le réservoir, et le temps de colmatage. Deux cabinets de brouillard salin ont été utilisés simultanément pour évaluer les échantillons testés au TPE, de façon à reproduire l'expérimentation conduite par Yousri et Tempel qui a conclu en une bonne corrélation entre les résultats des deux tests [15]. Par ailleurs, les résultats obtenus indiquent que la dispersion des données TPE est très étroite, Alors que les données du test du brouillard salin sont étalées sur un large intervalle. L'auteur souligne la différence entre ses données et ceux de Yousri et Tempel mais ne fournit n'a pas d'explication à ce sujet [47, 48].

CHAPITRE 2 DÉMARCHE DE L'ENSEMBLE DU TRAVAIL DE RECHERCHE ET ORGANISATION GENERALE DU DOCUMENT INDIQUANT LA COHERENCE DES ARTICLES PAR RAPPORT AUX OBJECTIFS DE RECHERCHE

Afin de satisfaire les requis de simplicité, d'objectivité et de rapidité de Bombardier Aéronautique, en ce qui a attiré à la méthode alternative au brouillard salin, le choix s'est porté sur le « *Cathodic Breakdown Test* » CBT parmi l'ensemble des méthodes électrochimiques étudiées.

En effet, suite à la revue de littérature critique, et par concertation entre les responsables du projet chez Bombardier Aéronautique et ceux de l'École Polytechnique, le CBT semble être la méthode la plus prometteuse et avec le plus de chance de corrélation avec le brouillard salin. En addition, les équipements nécessaires à son exécution sont disponibles au laboratoire d'électrochimie de l'école, les conditions d'opération sont spécifiées dans la littérature, et des expériences pour valider la dite corrélation ont été entreprises auparavant dans l'industrie aéronautique. Par ailleurs, le CBT est une des méthodes électrochimiques spécialement conçues pour l'évaluation des revêtements d'anodisation sur l'aluminium et ses alliages.

Une série d'articles publiés dans la revue *Metal Finishing* [1, 47, 48], a identifié une corrélation des résultats du CBT avec ceux du test du brouillard salin sur la base réussite/échec. En effet, une expérience sur l'aluminium avec anodisation à l'acide chromique dans laquelle un total de 63 échantillons a été utilisé pour la corrélation CBT/Brouillard salin, a été conçue et réalisée. Au terme de cette expérience, l'utilisation des critères établis a permis d'identifier correctement 10/10 échecs au brouillard salin et 50/53 réussites sur un total de 63 tests. Même si trois réussites au brouillard salin ont été identifiées comme des échecs, aucun échec n'a été identifié comme réussite, indiquant que le CBT pouvait être un outil utile dans la réduction des tests du brouillard salin [47, 48].

Cependant, le CBT n'est pas un test standardisé et aucune méthodologie approuvée ou du moins clairement détaillée n'est décrite dans la littérature.

À cet égard, l'article présenté dans le présent mémoire se consacre à démystifier l'utilisation du CBT dans l'évaluation des revêtements d'anodisation à l'acide chromique, en décrivant en méthode expérimentale complète pour la réalisation de ce test. Ainsi, l'ensemble de la procédure de sera présenté de façon à ce que cet article agisse comme document de référence à pour l'exécution du CBT en tant que test de corrosion accélérée.

D'autre part, l'évaluation de la corrélation entre les données du CBT avec les résultats du brouillard salin y fera l'objet d'une expérimentation dont les résultats seront discutés. Cette étude sera basée sur les matériaux aéronautiques industriels, notamment les alliages d'aluminium Al2024-T3 et Al7074-T6, avec des revêtements d'anodisation à l'acide chromique, pour la protection contre la corrosion. Une large gamme de colmatage sera testée et des coupons sans colmatages feront aussi l'objet de test mettant à l'épreuve les capacités du CBT à différencier la résistance à l'attaque corrosive d'un traitement de surface à un autre.

L'accent sera mis sur la précision des paramètres de corrélation B_t et T_{250} et sur la validité des critères établis dans la littérature à prédire correctement l'échec ou la réussite au brouillard salin et finalement, le CBT sera évalué en tant qu'outil de contrôle de la qualité. Son utilité sera jugée pour sa capacité de répondre aux besoins de Bombardier Aéronautique, d'une part, et à ceux de l'industrie aéronautique : une méthode de test rapide, efficace, peu couteuse permettant de qualifier les nouveaux matériaux et traitements de surface.

En définitive, une nouvelle méthode d'évaluation de la performance de résistance à la corrosion, outrepassant les limites du brouillard salin et plus rapide, sera présentée (10 minutes pour le CBT versus 336 heures pour le brouillard salin).

En addition aux mesures présentées dans l'article, des tests additionnels ont été effectués sur une recette d'anodisation à l'acide chromique propre à l'adhérence de peinture, appliquée à Al2024-T3, permettant de repousser davantage les limites du CBT. Les résultats sont présentés pour trois différents types de colmatage dont les compositions sont spécifiées.

D'autres aspects méthodologiques liés à la lecture et l'analyse des courbes CBT sont détaillés.

CHAPITRE 3 ARTICLE: THE CATHODIC BREAKDOWN TEST TO ASSESS CHROMIC ACID ANODIZED ALUMINUM ALLOYS CORROSION PROTECTION PERFORMANCE, IN CORRELATION WITH SALT SPRAY (FOG) TESTING.

3.1 ABSTRACT

The corrosion protection performance of chromic acid anodized coating, applied on aerospace aluminum sheets, is determined by the Cathodic Breakdown Test (CBT). The results were compared to those obtained with the classical salt spray test using the standard ASTM B117. A clear procedure to follow was developed to describe this non-standardized test, leading to the conclusion that the CBT results correlate well with those of the salt spray test. Most families of samples, which fail in salt spray test, also fail in CBT and vice versa. The sealing quality of the sheets was also well evaluated by the CBT. The CBT (10 minutes) was impressively less time consuming than the salt spray test (336 hours). Furthermore the use of the CBT, following the indicated procedure, will allow a considerable reduction of the salt spray testing in sensitive aerospace materials corrosion evaluation, provide significant time savings and objective quantitative data.

KEYWORDS: salt spray test, cathodic breakdown, CBT, correlation, chromic acid anodizing coating, sealing.

3.2 INTRODUCTION

The salt spray test based on the international standard ASTM B117, is one of the most widely used proof test for evaluating corrosion protection provided by organic and inorganic coatings on metals. This test is frequently quoted in specifications as a quality control tool [42, 44].

Many benefits are offered by salt spray test, including standardized protocols for conducting the exposure, evaluating the results, and procedural simplicity. However, it has been strongly criticized, in the literature, for its lack of reproducibility from one test chamber to another, failure to predict service performance, results dependence to the operator, and its inability to provide easily a quantitative measure of corrosion damage [43].

Long-term salt spray tests are considered as the reference, regardless of their limitations and their time consuming nature. In the end, they are the ultimate criterion in the aerospace industry.

On the other hand, the Cathodic Breakdown Test (CBT) is an electrochemical test, which involves - in its original form - a cathodic polarization to -1.6V versus a Saturated Calomel Electrode (SCE) for a period of 3 min in acidified sodium chloride (NaCl). The test was designed for anodized aluminum alloys because the alkali created at the large applied currents promotes the formation of corrosion spots on the defects in the anodized film [11, 31].

The CBT has been used in the aeronautical industry for about 15 years (from 1978 to 1993) on an informal basis to evaluate process shifts of chromic acid anodized aluminum coatings [1]. The collected CBT data appeared promising enough to evaluate the correlation between this test results and the salt spray data on a pass/fail basis. An experimental method was put in place to evaluate the corrosion resistance performance of a typical chromic acid anodizing process. Sixteen variables were identified and arranged in a 2^{16-11} fractional factorial experiment, including sealing bath time. For each design point, 4 samples were tested in salt spray, and one equivalent sample was evaluated with CBT. At the end, 63 tests were conducted [47]. Two parameters of the CBT were used to establish the correlation: (1) the time to rapid current increase or “break time” B_t , and: (2) the time to reach 250 μ A for 0.62in diameter surface T_{250} . It was shown that the sample that failed with CBT, also fails with salt spray tests. The author concluded that the CBT results correlate well with those of the salt spray. Furthermore, the CBT gives quantitative data within 10min [48]. Whereas results from salt spray cannot be obtained before at least hundreds test hours have elapsed.

In this previous experiment, the samples tested had two different sealing times, 23 and 28 minutes. Unfortunately, the sealing time for each set of samples was not indicated and the difference in the sealing quality was negligible.

This work is devoted to the systematic study of the correlation between the CBT and the salt spray results developed on industrial aerospace materials, and based on chromic acid anodized coatings applied to aluminum, allowing the development of a clear procedure to follow for CBT method. A large range of sealing performances, and two sealing procedures are evaluated. In particular, the correlation parameters accuracy, B_t and T_{250} , and their use as a combination to determine the pass/fail in salt spray, is presented.

The ultimate objective is the development of a new testing method of corrosion performance for aerospace materials, less time consuming than the salt spray method (10 min for CBT versus 336 hours for salt spray).

3.3 EXPERIMENTAL

3.3.1 Materials

Test panels were obtained from an approved aluminum supplier. The Al2024-T3 per SAE AMS QQ-a-250/4 and Al7075-T6 per SAE AMS QQ-A-250/12 panels were 3in by 10in by 0.040in thickness following Bombardier Aerospace specifications for corrosion testing. All test panels were supplied for chromic acid anodizing coating, either without sealing or with different sealing performances. The coatings were applied by Bombardier Aerospace's surface treatment facility. Samples with obvious mechanical surface damages such as scratches or scuffs were not included in salt spray or CBT programs.

In order to obtain statistically reliable results, it was decided to divide the experiment in two major steps. The first step included tests on both Al2024-T3 Bare and Al7075-T6 Bare materials, with and without sealing, as described in Table 3-1. The sealing used in this step is "Diluted Chromate Sealing" and takes between 23 and 27 minutes. Each family of samples having the same characteristics is organized in five lots of 5 samples each. Thereby, for every lot tested in the salt spray chamber, the equivalent lot (i.e. same material, sealing, production line, rack, and coating basin) of 5 samples is tested in CBT. For reproducibility studies, 5 lots of 5 samples each were tested in CBT and salt pray respectively, for the same family of samples.

Test	Salt Spray		CBT	
Sealing	Sealed	Unsealed	Sealed	Unsealed
Al 2024-T3 Bare	25 samples/ 5 lots	25 samples/ 5 lots	25 samples/ 5 lots	25 samples/ 5 lots
Al 7075-T6 Bare	25 samples/ 5 lots	25 samples/ 5 lots	25 samples/ 5 lots	25 samples/ 5 lots

Table 3-1 : Step 1 - Al2024 Bare & Al7075 Bare, Sealed and Unsealed

During the second step, only Al2024-T3 Bare samples were tested. Five lots of 5 samples, each one with a specific sealing performance (dipping time), were subject to salt spray testing. Another type of sealing was used in this step: “Dichromate sealing” and five similar lots were subject to CBT testing. Using different sealing times would allow studying the sensitivity of CBT to sealing performances. Sample quantity and sealing times are described in Table 3-2.

Test	Salt Spray					CBT				
Sealing time (min)	10	20	30	40	50	10	20	30	40	50
Al 2024-T3 Bare Number of samples	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5

Table 3-2 : Step 2 - Al2024 Bare with different sealing times

For CBT samples, commercial masks were used in order to define a 10cm² sample surface area for electrochemical testing. In addition, two other areas were coating free as indicated in Figure 3-1 and Figure 3-2. Because anodizing coatings are not drivers, these areas will help provide the necessary electrical contact. The position of these zones was determined taking into account the masks dimensions.

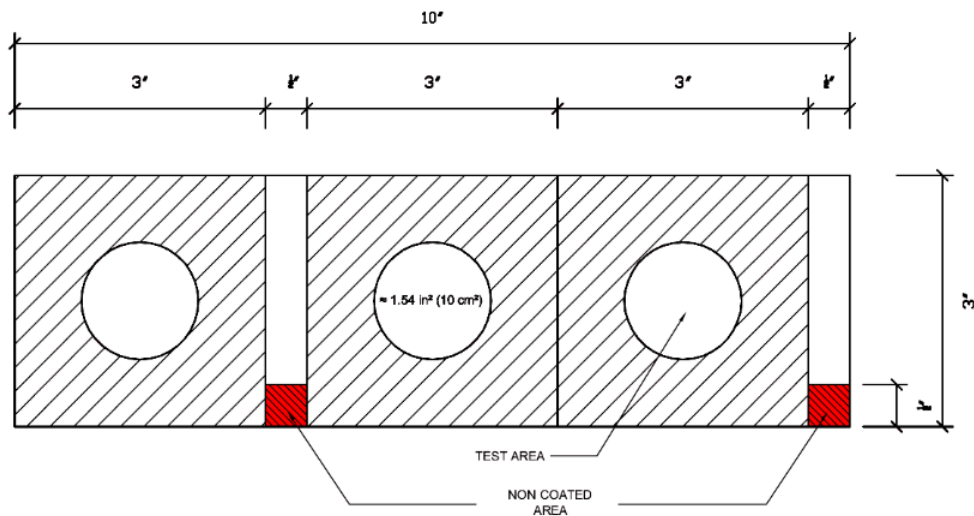


Figure 3-1 : CBT samples dimensions and coating free area's position



Figure 3-2 : Sample with maskholes and coating free areas

3.3.2 Test Methods

3.3.2.1 Neutral Salt Spray

Salt spray testing was conducted according to ASTM B117, which specifies exposure in an enclosed chamber at 95°F (35°C) to a fog generated from 5% sodium chloride (NaCl) solution. One salt spray chamber was used for the testing of all panels to avoid variation between chambers. All salt spray tests were conducted at Bombardier Aerospace's Materials and Processes Laboratory (BAMPEL).

The test panels were placed in salt spray by lots of 5 specimen panels and checked every day by removing them, rinsing them with distilled water, and counting the pits. Panels that did not fail the test were returned to the test chamber. The salt spray results, time of failure, and pits were compared to the CBT data to determine whether CBT correlated with salt spray pass/fail results.

Panels condition was compared against the BAPS 160-010 "Chromic Acid Anodizing" (Bombardier Aerospace Process Specification) performance criterion, which states: "The specimens shall show no more than a total of 15 isolated spots or pits, none larger than 1/32 inch in diameter, in a total of 150 square inches of test area grouped from five or more test pieces; nor more than 5 isolated spots or pits none larger than 1/32 inches in diameter, in a total of 30 square inches except those areas within ¼ inch from the panel edge, 1/16 inch from identification markings and electrode contact marks remaining after processing.". If this criterion is met after 336 hours of testing for CAA coating, the lot of five specimen panels passes the test. However, for the test panels covered by the present study, salt spray testing time was extended to failure.

3.3.2.2 CBT

The baseline test procedure used for conducting Cathodic Breakdown testing (CBT), as described in the reference [47], indicates that it is only necessary to specify the test voltage, the polarity, the media, the counterelectrode, and the testing time. No separate reference electrode is used. For chromic acid anodizing, the voltage applied was -950 mV, and the specimen was cathodic (electron donor). The media was 5ml of a 5% sodium chloride solution meeting the requirements of ASTM B117 standard. The counterelectrode was a 0.030in diameter, 99.7% minimum purity aluminum wire. Test time was 10 minutes or the time to reach 3000 μ A, whichever came first, and the surface diameter was 0.62in (1.57cm).

For this experiment, most of the procedure conditions stipulated in the reference article have been met. However, many changes were added including a detailed procedure developed for clarity and reproducibility purposes.

The experiment was conducted using a Princeton Applied Research (PAR) Model 273 potentiostat, and a commercial electrochemical cell, "The PTC1 Paint Test Cell" from GAMRY instruments. The PortHoles Electrochemical Sample Masks were used with the cell to define a 10cm² (1.55in²) sample surface area. The counter electrode was an Aluminum wire of 0.032in diameter and 99.999 % purity supplied by Puratronic.

The sample was mounted as the electron donor. The electrolyte was 25ml of a 5% NaCl solution. To minimize variables, the same solution used in the salt spray cabinet was used for the CBT testing. Each measurement took 10 minutes and the voltage applied was -950 mV. A time versus current curve was plotted as the main result.

According to the reference procedure, the parameters to correlate CBT data with salt spray results were the break time B_t , and T_{250} , and the salt spray score for a particular design point was the average failure time of the tested panels [47, 48].

The correlation criteria was that all salt spray failures can be identified if $B_t < 15$ sec and $T_{250} < 55$ sec or when the $CBT_{combined}(sec) < 15$ sec. $CBT_{combined}$ being a combination of the two parameters expressed by the following formula:

$$CBT_{combined} = 0.2 * T_{250} + 0.8 * B_t$$

As per the reference article, at the end of the experiment, out of 63 tests performed, 10 of 10 salt spray failures and 50 of 53 salt spray passes were correctly identified. Although three salt sprays were identified as failures, no salt spray failures were identified as passes.

The scope of this work being the validation of CBT correlation with salt spray test, the same criteria was used. However, in this experiment, it was decided to take 3 measurements by sample, resulting to three values of $CBT_{combined}$ by sample. Thus, for every lot of 5 samples, with the same material and coating, 15 values of $CBT_{combined}$ are obtained. The study of these values and their correlation to Salt spray pass or fail results (obtained with lots of 5 other samples from the same category) will allow to discuss the correlation between salt spray and CBT.



Figure 3-3 : Glass tube clamped to the sample with o-ring seal

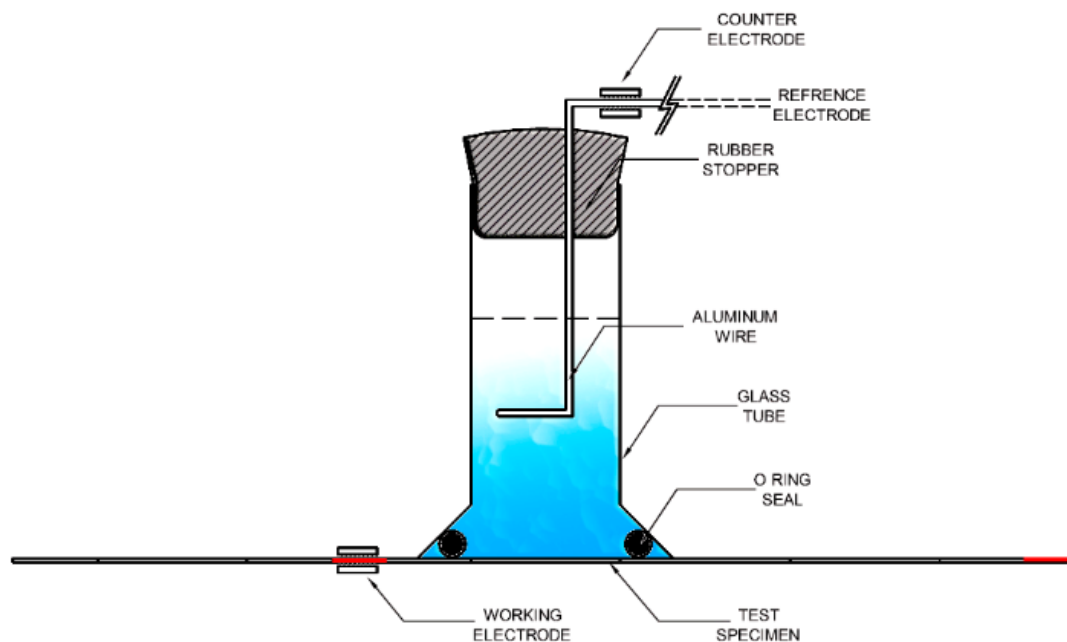


Figure 3-4 : Non coated area connected to the working electrode plug

3.4 RESULTS AND DISCUSSION

3.4.1 Salt Spray Test Results

Several attributes of the salt spray testing made the results especially suitable for a correlation study. First, panels always failed by pitting. Second, a large sample population was available: two materials, sealed or not sealed, or with different sealing performances.

3.4.2 CBT Results and Curve Analysis

Two parameters B_t and T_{250} are extracted from the resulting curve following each measurement. According to the reference article [48], values of T_{250} indicate the severity of, and values of B_t indicate the increase in rate of, the corrosive attack, with higher values meaning the attack is less severe and the rate of increase is smaller.

T_{250} represents the time to reach $250\mu\text{A}$ for a surface of 0.62in diameter. This current density expressed in $\mu\text{A per cm}^2$ is: 128. Thus, it is only necessary to point out the time on the curve necessary to reach this value. The break time, B_t is less straightforward, since it is not related to a constant current density and is specific for each curve. Though, it is the time of rapid current increase. Refer to the reference article for more details about its extraction[47].

As discussed in reference [48], there are four possible B_t and T_{250} values: $B_t > 15$ sec (acceptable), $B_t < 15$ sec (unacceptable), $T_{250} > 55$ sec (acceptable) and $T_{250} < 55$ sec (unacceptable). Accordingly, the four possible cases and their significance may have some effect on the sample resistance to the corrosion attack.

3.4.3 A Relationship Between CBT and Salt Spray Test Results

3.4.3.1 “CBT_{combined}” parameter relatively to Salt Spray test time to fail

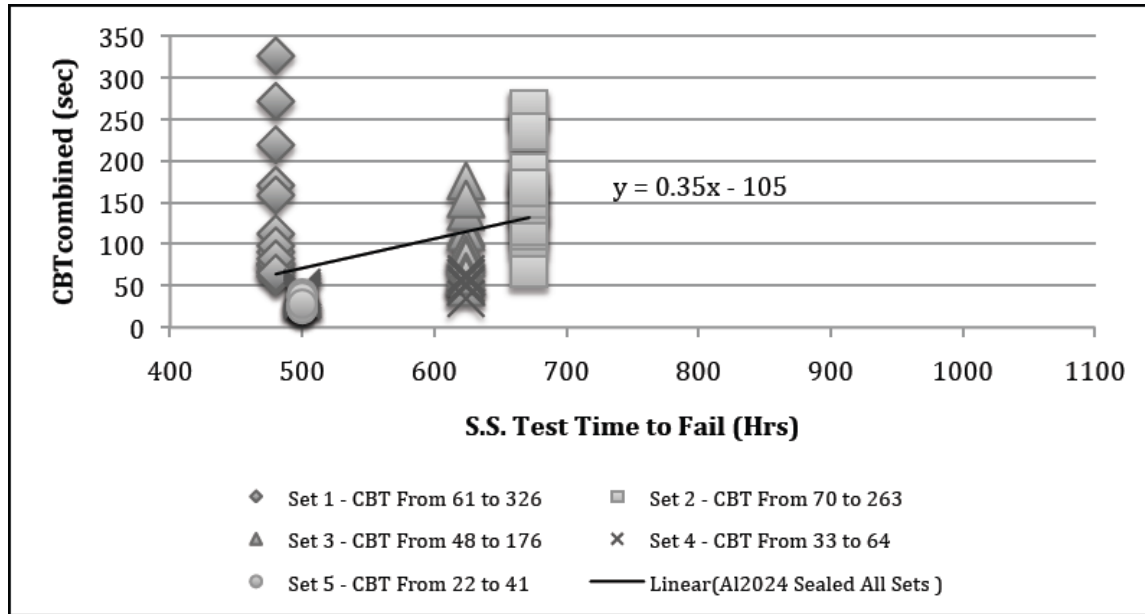


Chart 3-1: Al2024-T3 - CAA – Step 1 Sealing

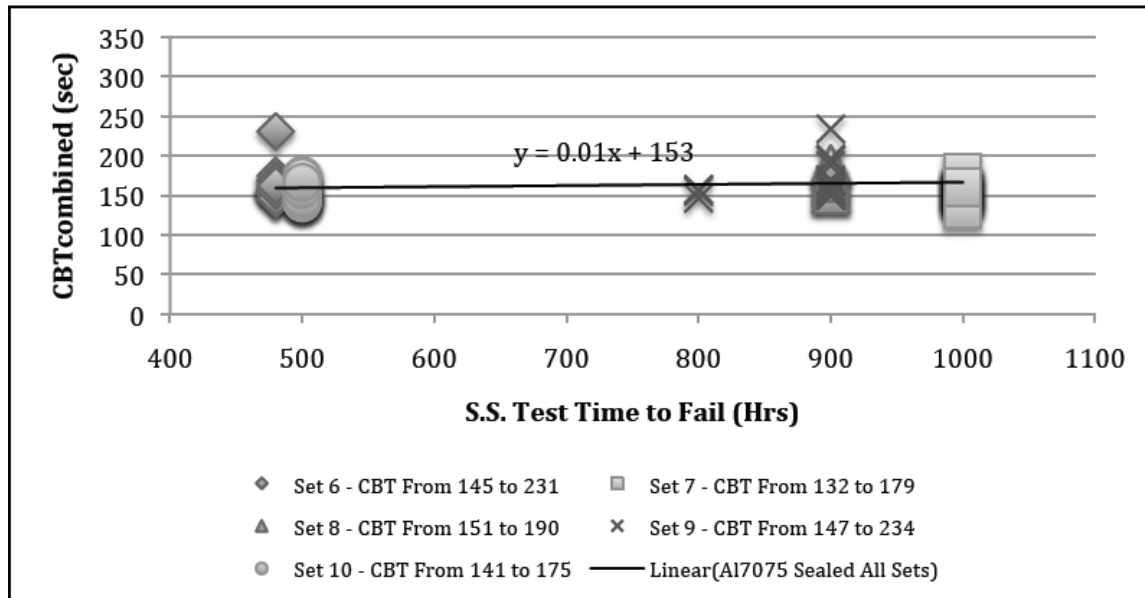


Chart 3-2: Al7075-T6 - CAA – Step 1 Sealing

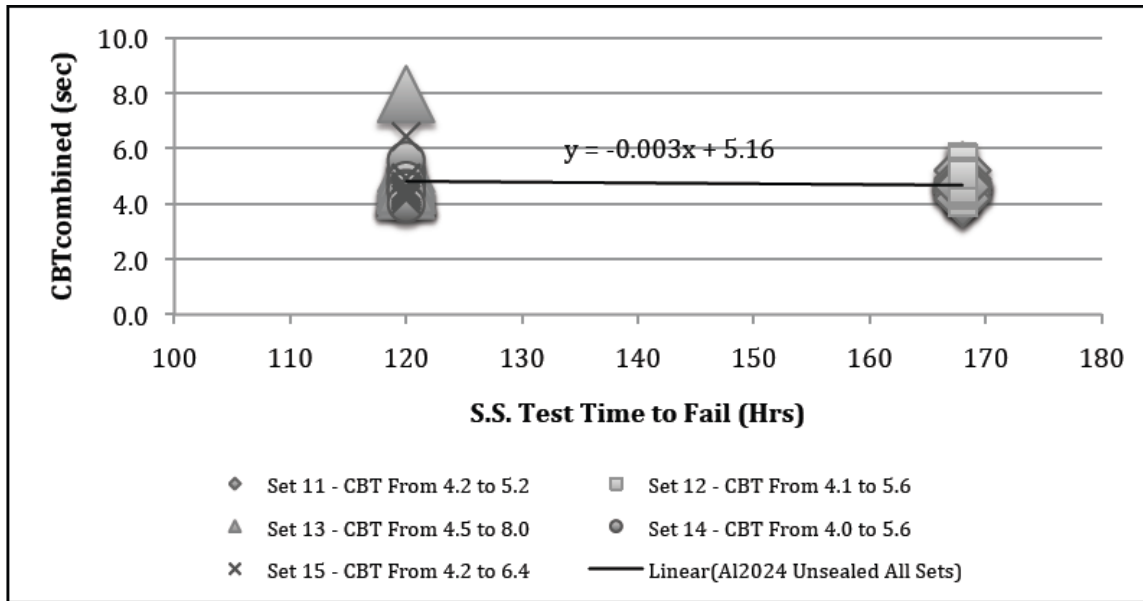


Chart 3-3: Al2024-T3 - Unsealed

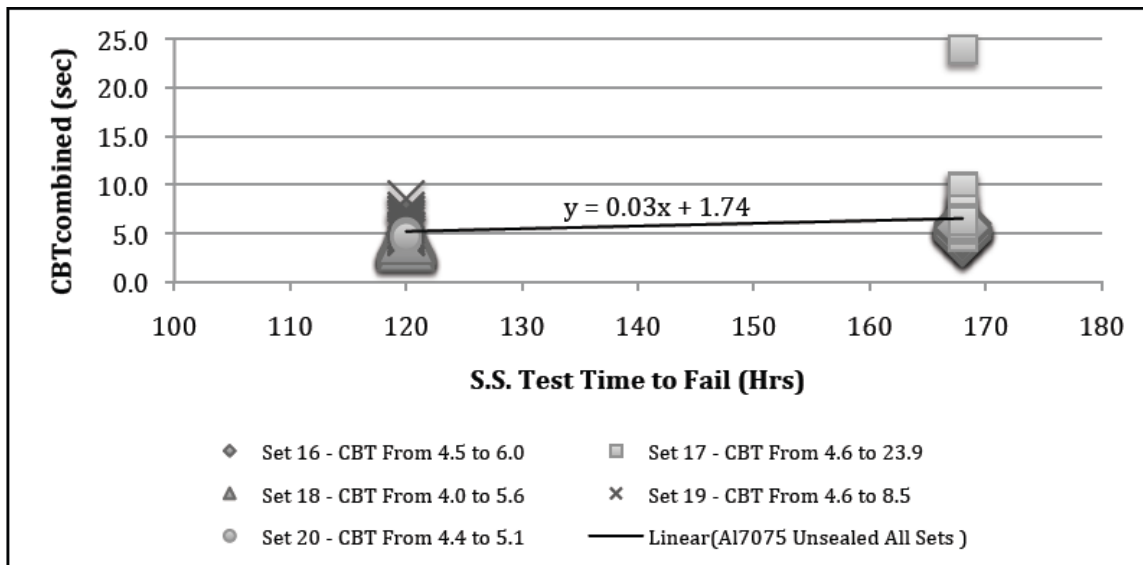


Chart 3-4: Al7075-T6 - Unsealed

Except for Set 1, whose data is more spread and dispersed, a relation between CBT_{combined} parameter and the time passed in salt spray before failure can be noticed for the Al2024-T3 Bare Sealed material in Chart 3-1. In fact, the more the set resists to the corrosion attack in the salt spray cabinet the bigger the CBT_{combined} values are. The trend line slope of 0.35 confirms this conclusion.

Concerning the Al7075-T6 Bare Sealed material, the $CBT_{combined}$ increases slightly, while the salt spray test time differs considerably from a set to another as seen in Chart 3-2. The trend line slope is about 0.01, indicating that the augmentation of salt spray test time with the $CBT_{combined}$ parameter is less important than the one noticed for the Al2024-T3 Bare with sealing.

In the Chart 3-3, the measurements made on the Al2024-T3 Bare unsealed don't show any notable changes in the $CBT_{combined}$ with the relative augmentation of salt spray time. In this case, the trend line slope is nearly inexistent.

Finally, for the Al7075-T6 Bare unsealed, a small trend can be extracted from the data showing that the time to fail passed in the salt spray cabinet increases with the $CBT_{combined}$ values. The trend line slope is about 0.03 and the results are presented in Chart 3-4.

Although it is not observed for all the presented cases, the increase of salt spray test time to fail with the increase of $CBT_{combined}$ parameter values is common, indicating the existence of a correlation between the two parameters.

3.4.3.2 Comparison between Al2024-T3 and Al 7075-T6 performances

The Al7075-T6 Bare with CAA and step 1 sealing, shows better corrosion resistance properties in the salt spray cabinet (test time to fail between 480 and 1000 hours) in comparison with Al2024-T3 Bare with step 1 sealing (test time to fail between 480 and 672 hours) as expected, knowing the difference in the copper content between the two alloys. However, the $CBT_{combined}$ parameter analysis doesn't indicate that the CBT is sensitive to this property. Also, a much wider dispersion of the $CBT_{combined}$ parameter for the Al2024-T3 sealed (from 22 to 326 seconds) comparing to Al7075-T6 sealed (from 132 to 234 seconds) is noted.

These findings apply only to sealed samples, as neither Al2024-T3 nor Al7075-T6 Bare unsealed collected data indicates no major difference whether in terms of salt spray results nor CBT's. The data is presented in Chart 3-5 and Chart 3-6.

Note that salt spray testing is usually performed only on Al2024-T3 – as it represents the “worst case scenario”. Also, no difference between Al2024-T3 and Al7075-T6 would be noticed if the test was stopped after the mandatory 336 hours to pass.

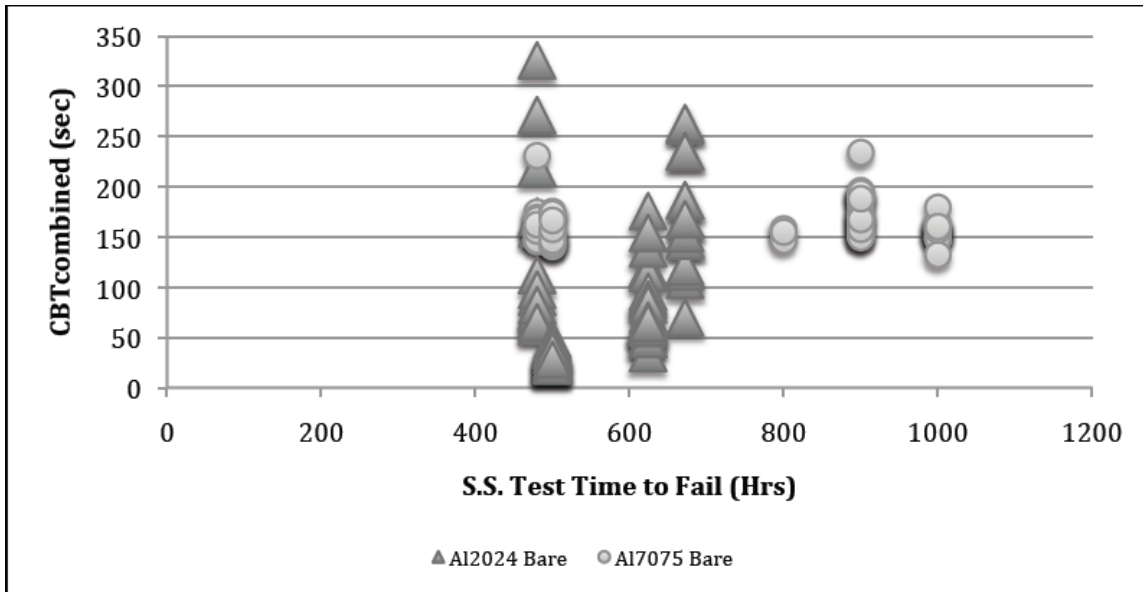


Chart 3-5: Al2024-T3 & Al7075-T6 - CAA Sealed

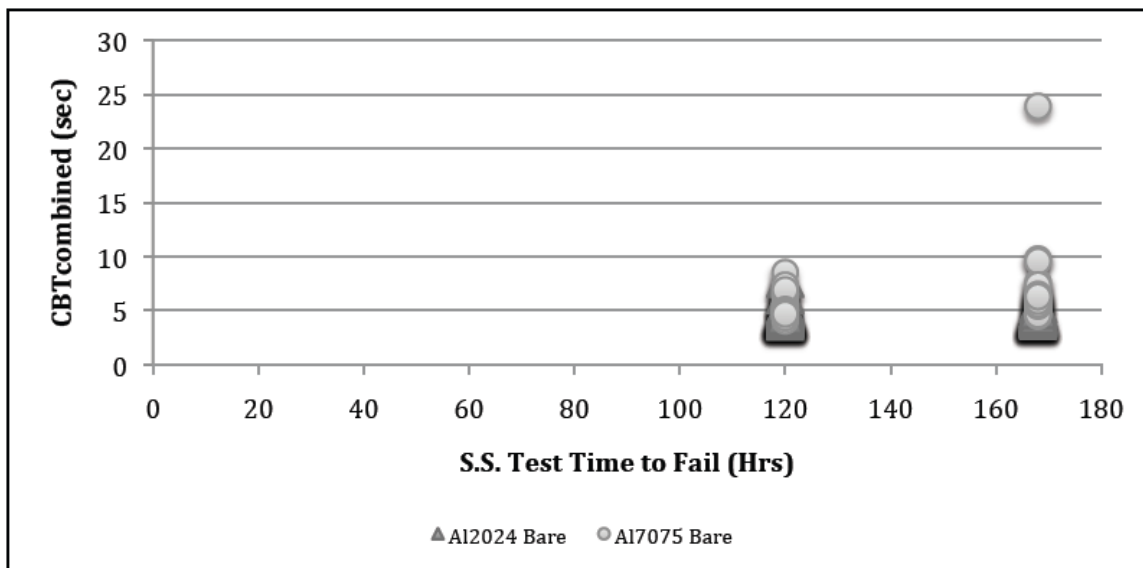


Chart 3-6: Al2024-T3 & Al7075-T6 - Unsealed

3.4.3.3 CBT Combined parameter relatively salt spray test time to fail for sets of different sealing performances

With the aim of adding shades to the preceding results (Sealed or Unsealed), it was decided to test samples with different sealing performances. Thus, five sets of Al2024-T3 Bare specimens were dipped in the same sealing tank for periods of 10 minutes apart, being: 10, 20, 30, 40 and 50 minutes.

Results obtained by salt spray testing shows clearly the sensitivity to the sealing performance variation. Indeed, 10 minutes sealing time samples have passed 140 hours in the cabinet before reaching the fail criteria, directly followed by the 20 minutes sealing time samples with a test time to fail of 168 hours. The 30 minutes of sealing time coupons, for their part, fail at 192 hours, and 40 minutes coupons at 264 hours. In last place, the 50 minutes sealing time set reaches 360 hours of test time in salt spray cabinet before failing. This last set is the only one to go beyond the 336 hours limit to pass the salt spray test. Thereby, the time spent in the salt spray cabinet increases with the sealing quality.

This trend is also noticed regarding the $CBT_{combined}$ parameter. In fact, the smallest the sealing time is, the more the $CBT_{combined}$ parameter is within a smaller values range. For example, the $CBT_{combined}$ parameter is comprised between 11 and 17 seconds for the 10 minutes sealing time coupons, while it is between 23 and 78 for the 20 minutes sealing time coupons. This goes on the same way for the other sets of coupons as showed in the graph below.

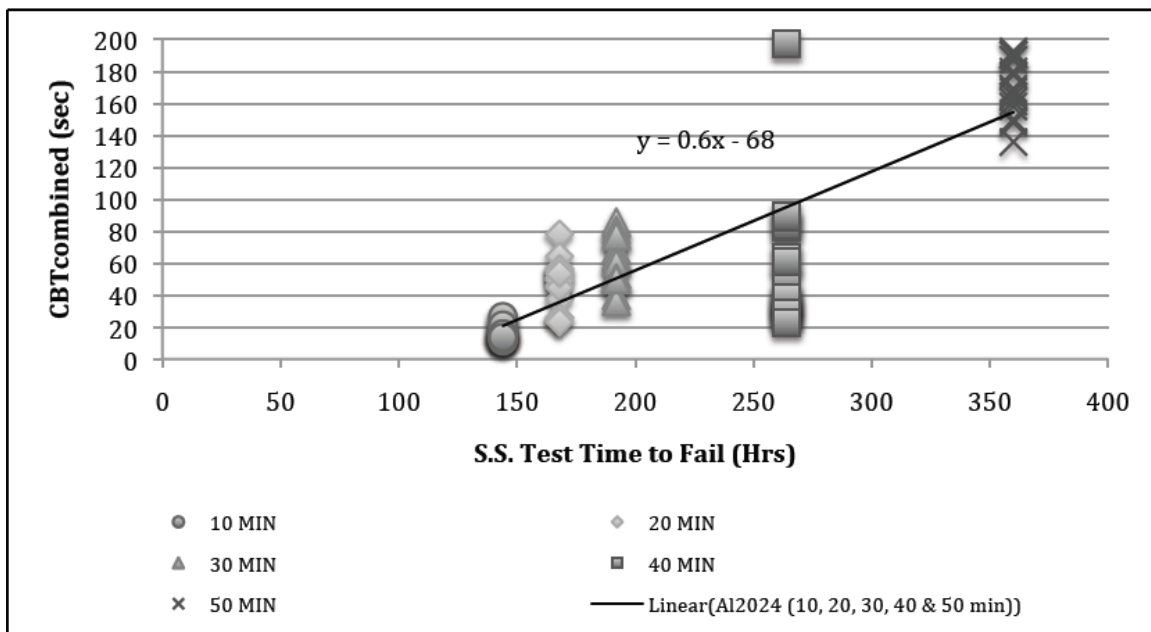


Chart 3-7: Al2024-T3 - 10, 20, 30, 40 & 50min sealing times

3.4.3.4 CBT Data relatively to Reference Criteria

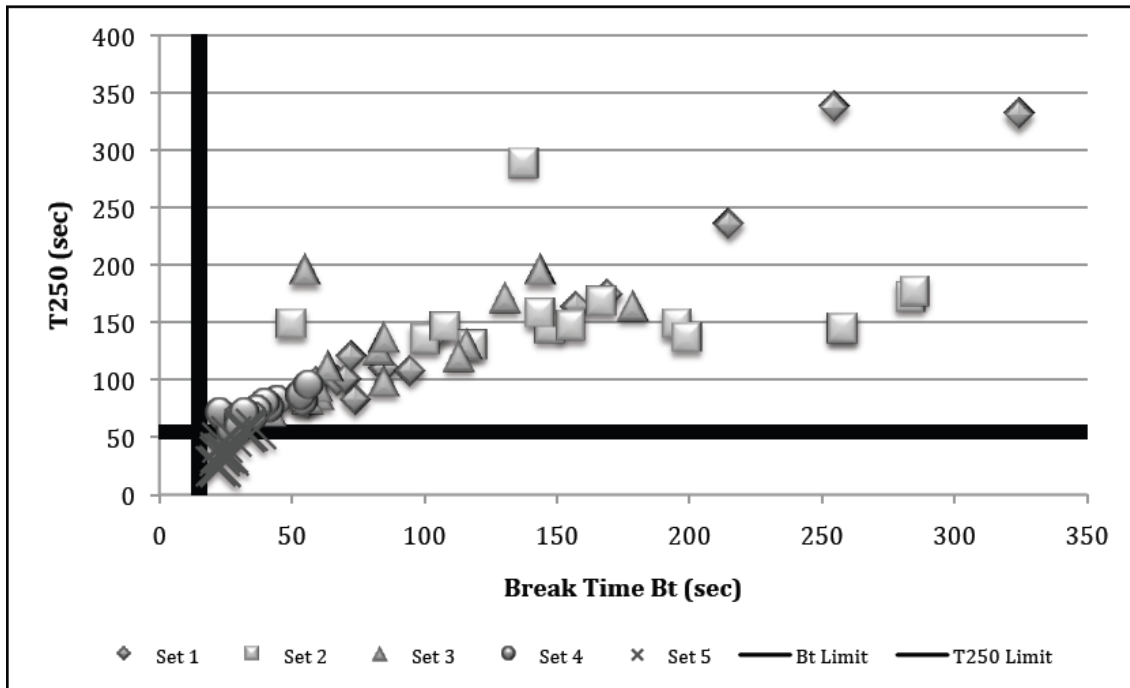
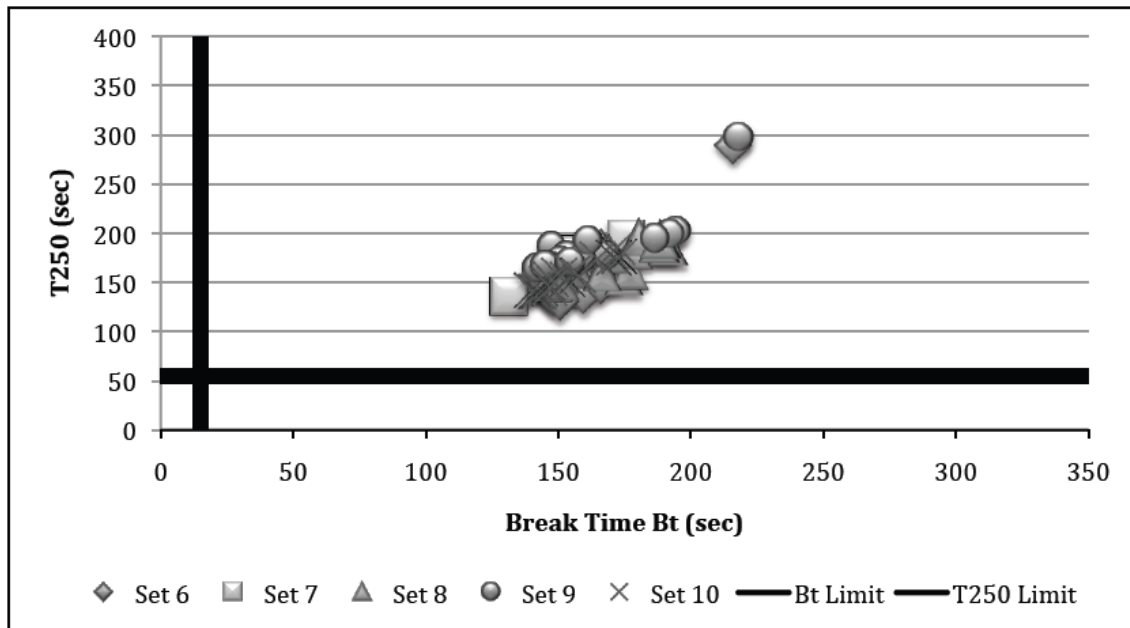


Chart 3-8: Al2024-T3 – CAA - Step 1 Sealing



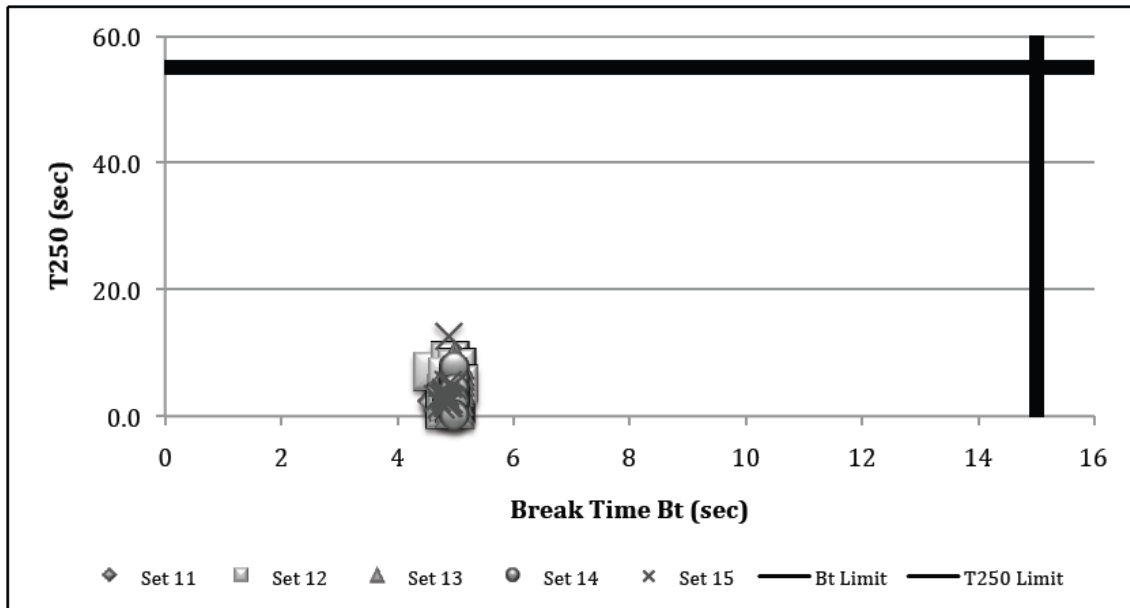


Chart 3-10: Al2024-T3 - Unsealed

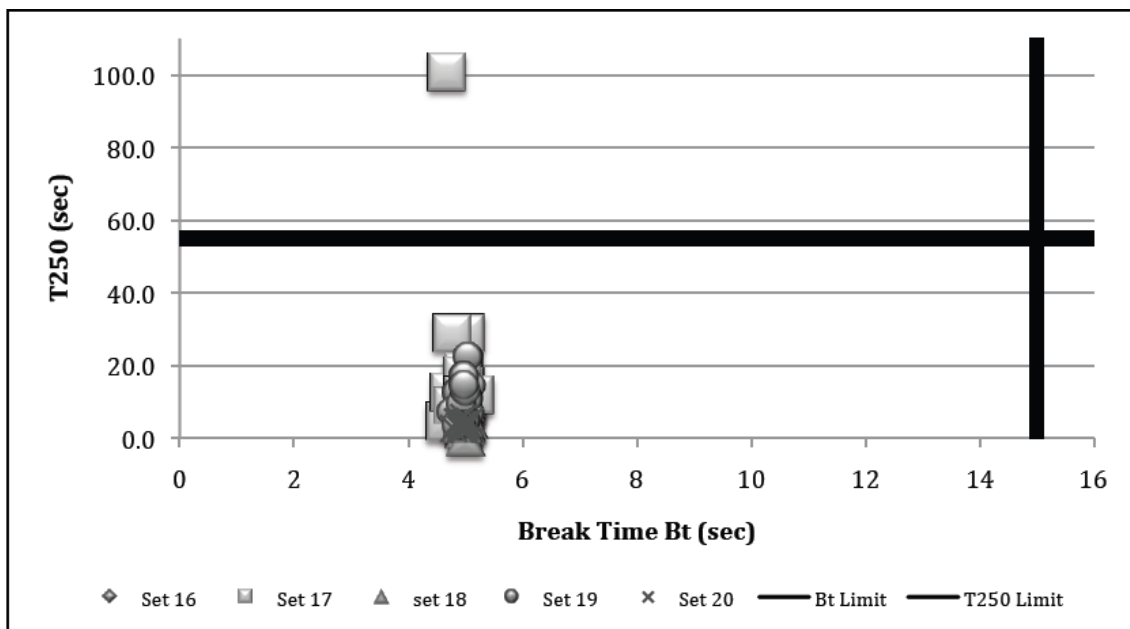


Chart 3-11: Al7075-T6 - Unsealed

In order to validate the correlation criteria set by the reference procedure, enunciating that all salt spray failures can be identified if $B_t < 15$ sec and $T_{250} < 55$ sec, it was decided to present graphs that shows the designed experiment correlation between salt spray hours (≥ 336 hrs being a pass,

and <336 hrs a fail) and the 2 CBT parameters of B_t and T_{250} . The chromic acid anodize specification requires passing a 336 hours test.

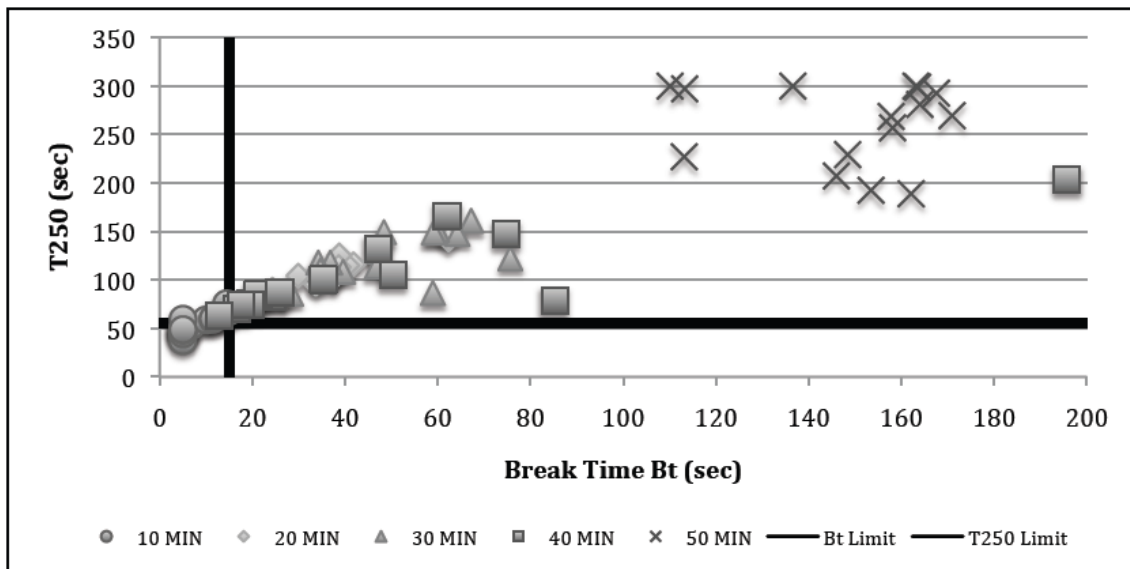


Chart 3-12: Al2024-T3 Bare with different sealing performances

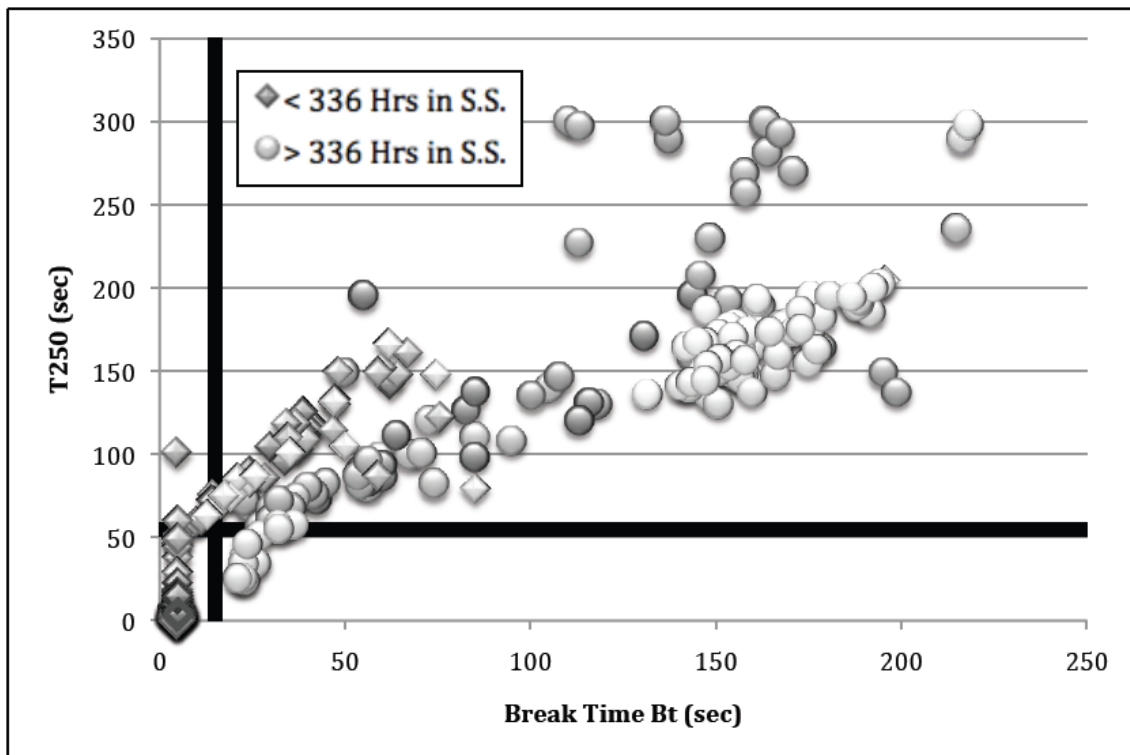


Chart 3-13: All Al2024-T3 & Al7075-T6 sets - sealed, unsealed & different sealing performances

All Al2024-T3 Bare sealed samples passed the 336 hours limit in salt spray and all the CBT measurements related to these succeeded to predict it (Chart 3-8). Similarly, for the Al7075-T6 Bare sealed samples, passing the salt spray test was correctly predicted by the CBT (Chart 3-9).

Concerning the unsealed samples, all failures were predicted by CBT for the Al2024-T3 Bare (Chart 3-10). Yet, for the Al7075-T6 Bare, salt spray failures were predicted by 14 over the 15 CBT measurements performed (Chart 3-11).

Samples with different sealing performances were submitted to the same analysis. It resulted that only 6 CBT measurements over 60, spread over four sets that failed the salt spray test, predicted the fail. Note that all of the 6 measurements are part of the first set, the one with 10 minutes sealing time. On the other hand, all the salt spray passes were predicted by the CBT. These are all part of the 50 minutes sealing time set (Chart 3-12).

To summarize, every time the CBT predicted a failure, the salt spray failed, and the majority of salt spray passes were accurately identified, as detailed in the Table 3-3.

		CBT					
		Fail			Pass		
		Measurements	Samples	%	Measurements	Samples	%
Salt Spray	Fail	155	52	100	55	18	25
	Pass	0	0	0	165	55	75
Total		155	52	100	220	73	100

Table 3-3: CBT predictions and pass/fail equivalent in salt spray

3.5 Conclusion

The results obtained lead to many conclusions:

The CBT_{combined} parameter increases with the salt spray test time to fail. This trend was noticed among most cases but with different degrees of intensity.

The CBT was not identified as a useful tool to differentiate Al2024-T3 Bare from Al7075-T6 Bare, even if the salt spray test was able to do so for the sealed samples. However, the CBT was very responsive to the sealing performance variation as well as the salt spray test.

The comparison between the results obtained and those presented in the reference article, in terms of CBT correlation with salt spray on a fail/pass basis, concluded that using the CBT criteria set is successful in the identification of failures in salt spray. However, when it comes to passes prediction, the discussed criterion was revealed to be too optimistic.

Finally, although no salt spray passes were identified as failures, some salt spray failures were identified as passes. With this ability, the use of CBT could allow a considerable reduction of salt spray testing, deliver great time savings, and provide objective quantitative data.

3.6 References

1. Baldwin, K.R. and C.J.E. Smith, *Accelerated corrosion tests for aerospace materials: current limitations and future trends*. Aircraft Engineering and Aerospace Technology, 1999. **71**(3): p. 239-239.
2. Buccheit, R.G., et al., *A correlation between salt spray and electrochemical impedance spectroscopy test results for conversion-coated aluminum alloys*. Corrosion, 1998. **54**(1): p. 61-61.
3. Deflorian, et al., *Testing of protective organic coatings on metals: Comparison of salt spray and electrochemical impedance spectroscopy*. Vol. 31. 2003, West Conshohocken, PA, ETATS-UNIS: American Society for Testing and Materials. 7.
4. Scully, J.R., *Electrochemical Tests*, in *Corrosion Tests and Standards: Application and Interpretation (2nd Edition)*: (MNL 20)Jan. 2005, ASTM International. p. 107-129.
5. Michelson, C.E., Dean, S.W., and Stransky, P.D. *The Effect of Low Cathodic Potentials on Anodized Aluminum in Aqueous Electrolytes and its Application to Quality Testing*. in *Proceedings 25th Conference*. 1969. National Association of Corrosion Engineers.
6. Amiel G. Forshee, B.C.A.G., Seattle, *Accelerated Corrosion Testing, Part I : An Overview of 20 Possible Accelerated Corrosion Tests*. Metal Finishing, September 1993. **91**: p. 50-54.

7. Amiel G. Forshee, B.C.A.G., Seattle, *Accelerated Corrosion Testing, Part II : Description of Three Test Methods*. Metal Finishing, December 1993. **91**: p. 35-38.
8. Amiel G. Forshee, B.C.A.G., Seattle, *Accelerated Corrosion Testing, Part III : Use of Cathodic Breakdown Test*. Metal Finishing, May 1994. **92**: p. 39-41.

CHAPITRE 4 ASPECTS METHODOLOGIQUES ET RESULTATS COMPLEMENTAIRES

4.1 COURBES REPRÉSENTATIVES DE CBT

Après chaque CBT réalisé, une courbe de temps versus courant est obtenue. Pour chacune de ces courbes, un paramètre B_t et un paramètre T_{250} doivent être extraits.

Spécifiquement, les courbes indiquent la variation de la densité de courant en A/cm^2 en fonction du temps en secondes, gradués à 125 secondes.

Dans les figures Figure 4–1, Figure 4–2, Figure 4–3 et Figure 4–4 suivantes, les quatre cas réalisés pour l’obtention des résultats de l’article «*The Cathodic Breakdown Test to assess chromic acid anodized aluminum alloys corrosion protection performance, in correlation with salt spray (fog) testing*» présenté au Chapitre 3, sont illustrés pour une famille représentative de coupons, à titre indicatif seulement.

4.1.1 Cas 1: Al2024-T3 Bare, CAA avec colmatage

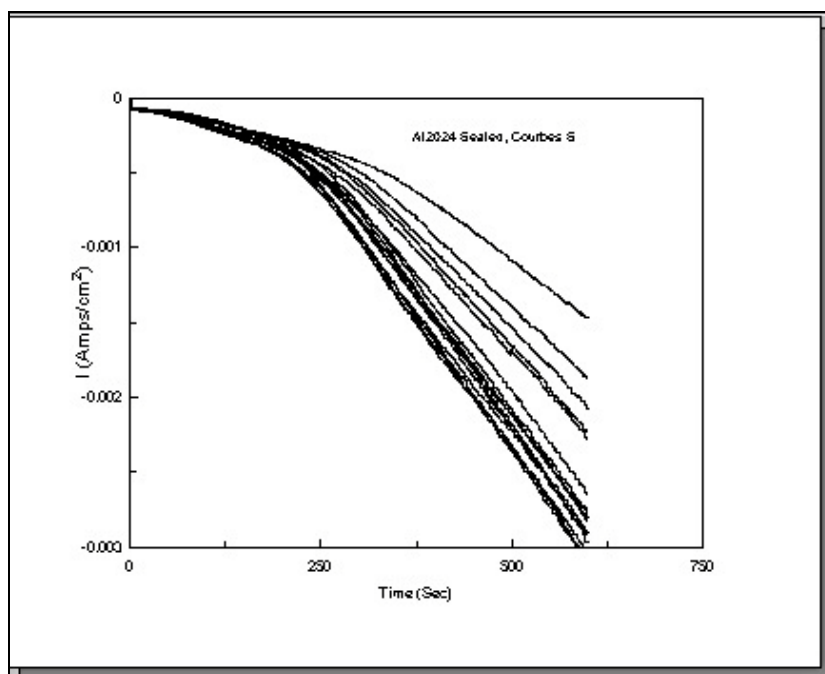


Figure 4–1: Courbes représentatives Al2024-T3 Bare CAA avec colmatage

4.1.2 Cas 2: Al2024-T3 Bare, CAA sans colmatage

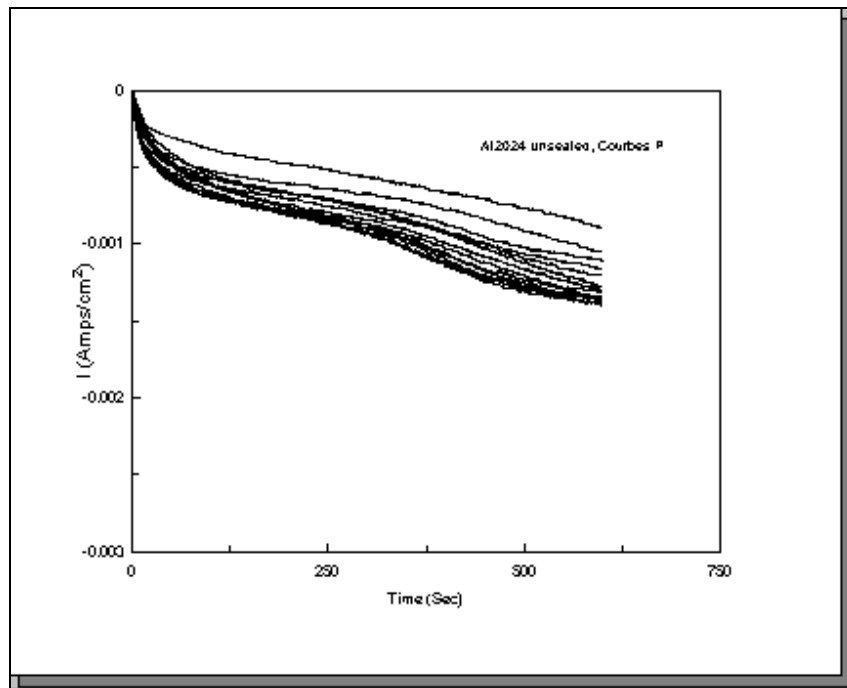


Figure 4-2: Courbes représentatives Al2024-T3 Bare CAA sans colmatage

4.1.3 Cas 3: Al7075-T6 Bare, CAA avec colmatage

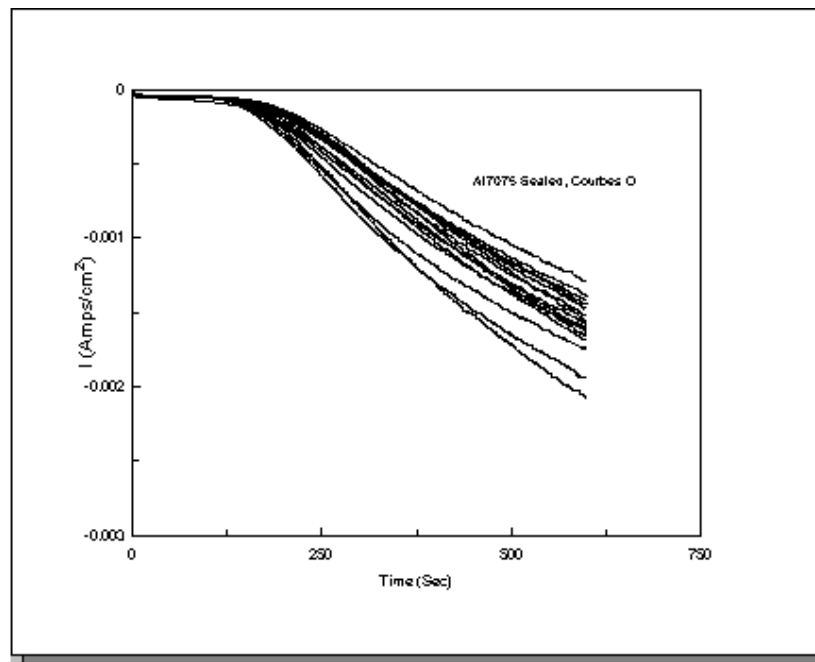


Figure 4-3: Courbes représentatives Al7075-T6 Bare CAA avec colmatage

4.1.4 Cas 4: Al7075-T6 Bare, CAA sans colmatage

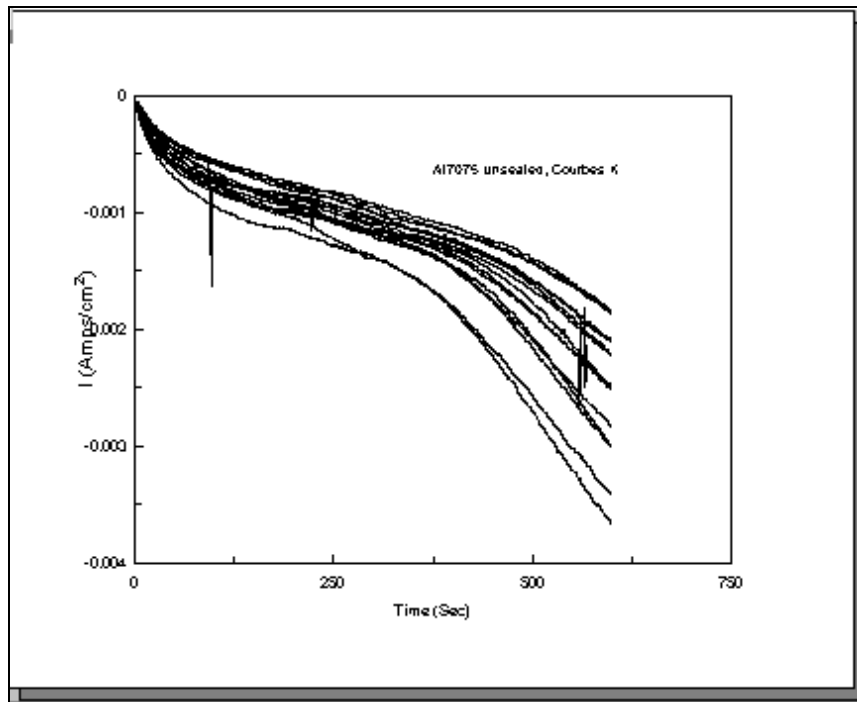


Figure 4-4: Courbes représentatives Al7075-T6 Bare CAA sans colmatage

4.2 EXTRACTION DES PARAMÈTRES B_t ET T_{250}

4.2.1 Méthode des régressions linéaires pour extraire B_t

Suivant chaque CBT réalisé, le paramètre B_t représentant le temps de rupture doit être extrait. Ce temps est caractérisé par une augmentation rapide et subite du courant. La méthode des régressions linéaires, dont les étapes sont illustrées par les figures Figure 4-5 et Figure 4-6, a été utilisée afin de donner une valeur spécifique à ce paramètre. Une courbe de CBT obtenue sur Al7075-T6 Bare CAA, avec colmatage est utilisée à titre de modèle.

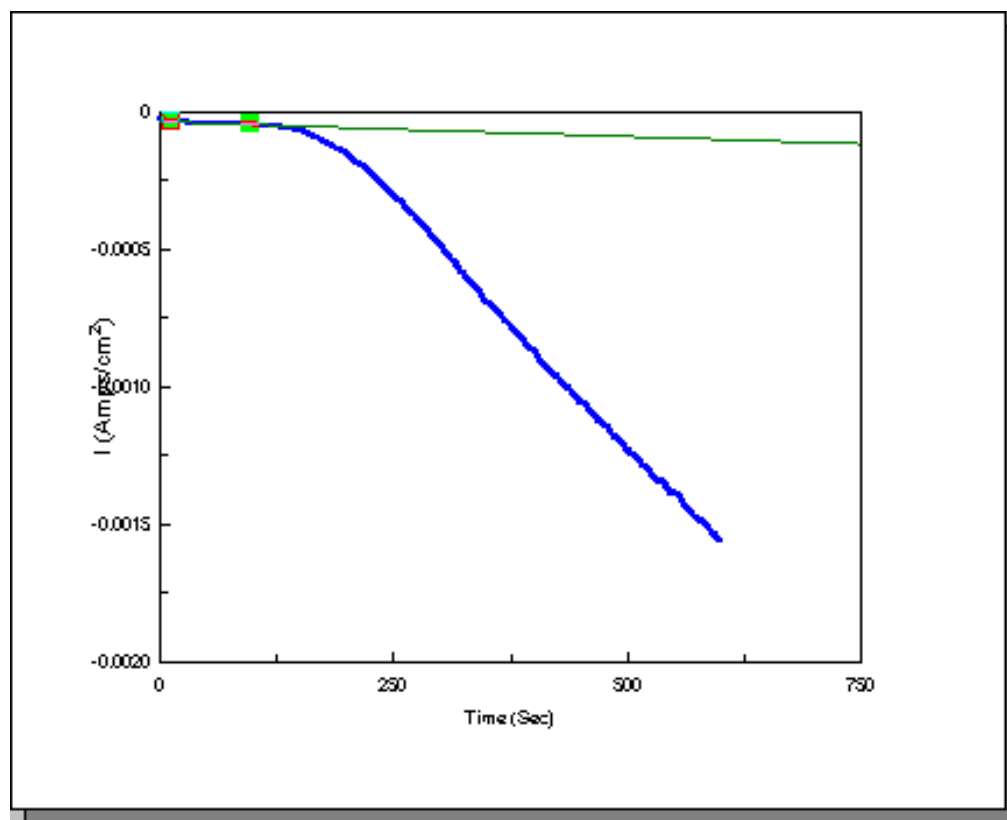


Figure 4-5: Étape 1.1 : Droite de la partie stationnaire (avant la rupture)

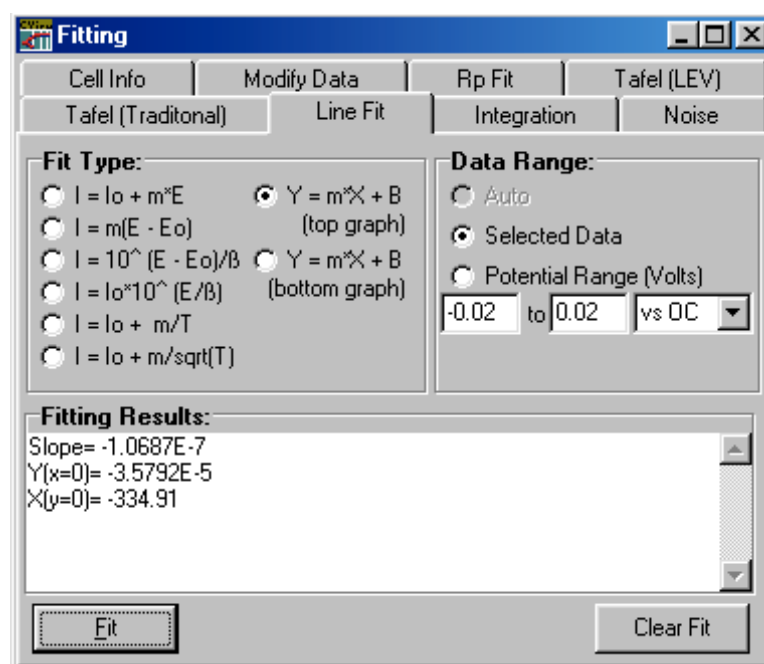


Figure 4-6: Étape 1.2 : Extraction des paramètres - a_1 Pente, b_1 Constante - de la droite de la partie stationnaire (avant la rupture)

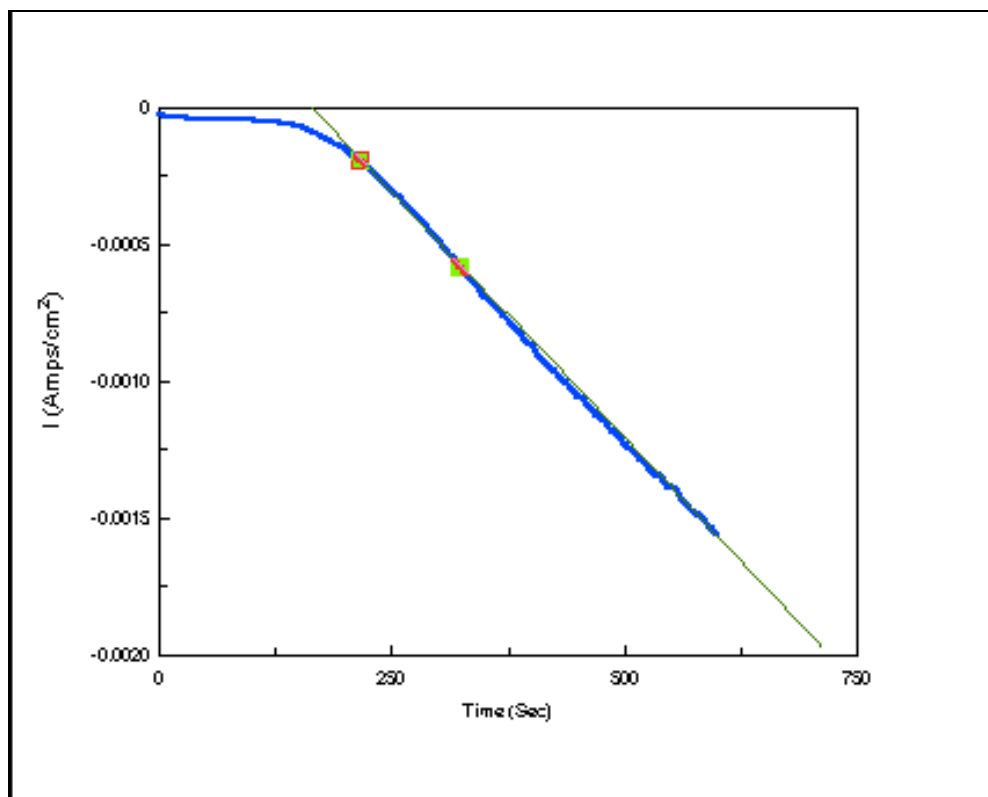


Figure 4–7: Étape 2.1 : Droite de la partie de l’augmentation rapide du courant (après la rupture)

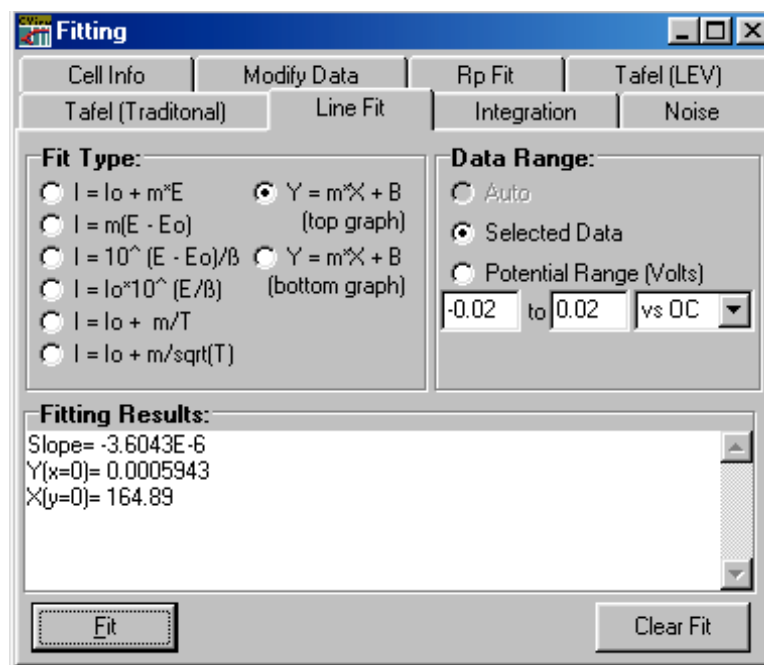


Figure 4–8: Étape 2.2 : Extraction des paramètres - a_2 Pente, b_2 Constante - de la droite de la partie de l’augmentation rapide du courant (après la rupture)

Les pentes et constantes sont combinées dans l'équation (10) afin de calculer le point d'intersection des deux droites de la méthode des régressions linéaires. a_1 et b_1 étant la pente et la constante de la droite avant la rupture, respectivement (Étape 1.2) et a_2 et b_2 étant la pente et la constante de la droite après la rupture, respectivement (Étape 2.2). Ce point représente le temps à la rupture B_t :

$$B_t = -(b_2 - b_1) / (a_2 - a_1) \quad (10)$$

4.2.2 Extraction du paramètre T_{250}

Le paramètre T_{250} correspond au temps en seconde pour atteindre la densité de courant ($i = -128\text{mA/cm}^2$). Pour son extraction, il suffit d'identifier sur la courbe, la densité de courant indiquée et d'extraire le temps qui lui est associé.

Le tableau suivant représente la série de données extraites pour une famille de courbes (15 courbes par famille, 3 courbes par échantillon) :

Courbes	a_1	b_1	a_2	b_2	B_t	T_{250}	$CBT_{combined}$
1	-2.11E-08	-4.57E-05	-6.38E-06	9.71E-04	160	149	158
2	-1.97E-07	-4.30E-05	-7.78E-06	1.06E-03	145	135	143
3	-1.65E-07	-4.29E-05	-7.34E-06	1.11E-03	161	146	158
4	-1.70E-07	-4.00E-05	-6.36E-06	9.35E-04	158	149	156
5	-1.57E-07	-3.81E-05	-7.05E-06	1.30E-03	195	172	190
6	-2.20E-07	-4.29E-05	-4.73E-06	8.62E-04	201	177	196
7	-1.29E-07	-3.63E-05	-5.94E-06	1.03E-03	183	168	180
8	-1.91E-07	-3.96E-05	-7.28E-06	1.13E-03	165	145	161
9	-1.83E-07	-4.04E-05	-5.19E-06	7.31E-04	154	151	153

10	-1.65E-07	-4.22E-05	-5.95E-06	8.49E-04	154	145	152
11	-1.85E-07	-4.59E-05	-8.91E-06	1.45E-03	171	137	164
12	-2.05E-07	-4.05E-05	-8.50E-06	1.21E-03	150	130	146
13	-1.07E-07	-3.77E-05	-5.25E-06	7.61E-04	155	158	155
14	-1.62E-07	-4.17E-05	-9.49E-06	1.54E-03	170	147	165
15	-6.96E-08	-3.59E-05	-1.01E-06	1.67E-04	217	289	231

Tableau 4-1: Exemple de l'ensemble des données pour une famille de courbes (15 courbes par famille, 3 courbes par échantillon)

4.3 COMPOSITIONS DES BAINS DE COLMATAGES

Dans ce mémoire, trois différents type de colmatage sont discutés, soient : « *Dilute Chromate Sealing* », « *Dichromate Sealing* », and « *Hot Water Sealing* » [49]. Dans ce qui suit la composition et la préparation de chacun d'entre eux sont présentées :

En ce qui concerne le colmatage de type « *Dilute Chromate Sealing* », tel qu'illustré dans l'article (Chapitre 3), il faut, pour obtenir 1000 litres de solution, 70g de trioxyde de chrome (CrO_3) de 70g chromate de sodium (Na_2CrO_4) ajouté à suffisamment d'eau déminéralisé pour atteindre la quantité désirée. Les paramètres de contrôle sont tels que suivant :

- Cr^{6+} (chrome hexavalent), entre 45 et 100 ppm (partie par million)
- TDS (total des solides dissouts/total dissolved solids) avec un maximum de 250ppm
- Silice (tel que SiO_2) avec un maximum de 6ppm
- pH ente 3.2 et 3.8
- Température entre 190 et 200°F

Afin d'obtenir 1000 litres de solution du second colmatage présenté dans l'article (Chapitre 3), soit le « *Dichromate Sealing* », il faut 50 kg de sodium dichromate ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) additionné à suffisamment d'eau déminéralisée pour atteindre les 1000 litres. Les paramètres de contrôle de la solution sont tels que suivant :

- Dichromate de sodium entre 40 et 75g/L
- Chlorures (tel que NaCl) avec un maximum de 150ppm (partie par million)
- Sulfates (tel que SO_4^{2-}) avec un maximum de 400ppm
- pH entre 5.0 et 6.5
- Solides en suspension avec un maximum de 1.6mm par 100ml
- Température entre 195 et 212°F

Finalement, les paramètres de contrôle pour le colmatage de type « *Hot Water Sealing* », utilisé quant à lui dans l'obtention des résultats de la section 4.3, et relatifs à une solution de 1000 litres avec de l'eau déminéralisée sont :

- TDS (un total de solides dissouts/*total dissolved solids*) avec un maximum de 20ppm
- pH entre 5.0 et 6.8
- Température entre 170 et 190°F

4.4 RÉSULTATS DES TESTS DE CORRÉLATION SUR LA COMPOSITION B1 AVEC DIFFÉRENTS COLMATAGE

La recette B1 de Bombardier Aéronautique représente la préparation de l'anodisation à l'acide chromique en tant qu'adhésif de collage (*adhesive bonding*) assurant l'adhésion des peintures. Les principales différences entre cette recette est celle du CAA classique utilisée pour la protection contre la corrosion (Recette C4 de Bombardier) consistent en plusieurs points :

- La désoxydation est réalisée dans un désoxydant d'acide sulfo-chromique (FPL Etch) selon la procédure de Bombardier Aéronautique BAPS 180-041, tandis que pour le CAA standard, la désoxydation est réalisée dans une solution d'acide de nettoyage et de désoxydation suivant la procédure BAPS 180-032.
- L'anodisation est de presque 10 minutes plus courte (le poids de l'enduit est plus faible, donc la résistance à la corrosion est plus faible).
- Le CAA pour le collage de la recette B1 n'est généralement pas étanche afin de maximiser l'adhérence de la peinture.

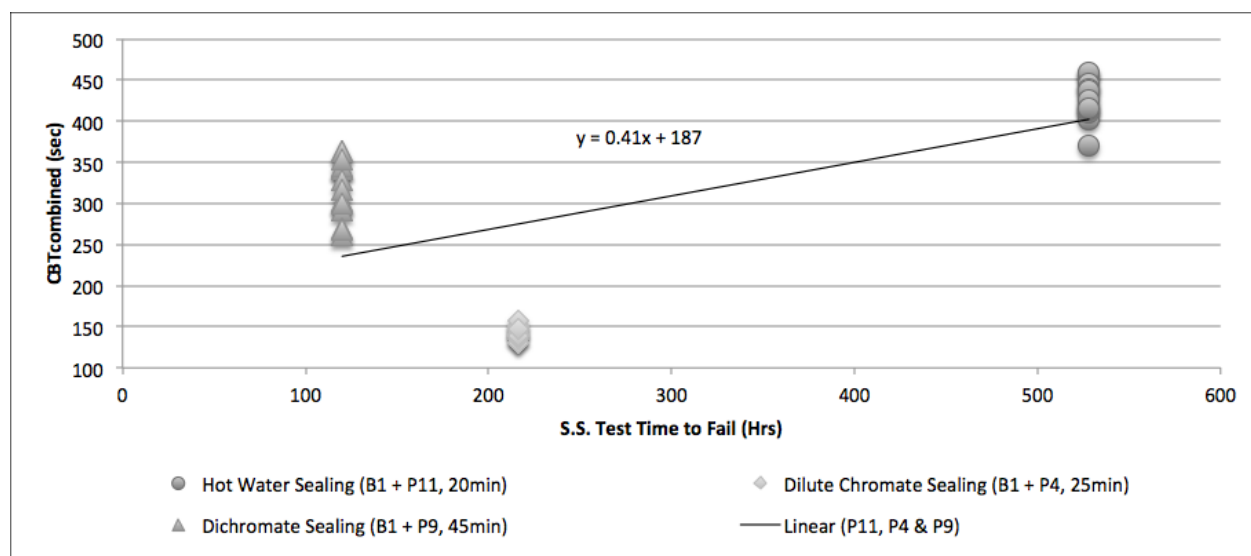
Une évaluation préliminaire de la performance de coupons d'aluminium de type Al2024-T3 Bare, avec la recette B1 de CAA a été effectuée. À des fins de comparaison, trois colmatages ont été

utilisés, notamment le « *Dilute Chromate Sealing* », le « *Dichromate Sealing* » ainsi que le « *Hot Water Sealing* ». La préparation de ces colmatages fera l'objet de la section 4.3.

La quantité et les spécificités des coupons testés sont indiquées dans le Tableau 4-2 suivant :

Test		Salt Spray	CBT
Colmatage avec CAA (B1)	Temps de colmatage (Minutes)		
Hot Water Sealing, P11	20	5 coupons/1 lot	5 coupons/1 lot
Dichromate Sealing, P9	45	5 coupons/1 lot	5 coupons/1 lot
Dilute Chromate Sealing, P4	25	4 coupons/1 lot	5 coupons/1 lot

Tableau 4-2 : Quantité de coupons utilisés pour les tests avec la recette B1 de CAA au brouillard salin et au CBT



Graphique 4-1: CBT_{combined} versus Temps passé au brouillard salin jusqu'à l'échec pour coupons avec la recette B1 de CAA et trois types de colmatage

Une relation entre le CBT_{combined} et le temps passé au brouillard salin avant d'atteindre l'échec peut clairement être identifiée pour les colmatages de type « *Dichromate Sealing* » et « *Hot Water Sealing* », telle qu'indiqué dans le Graphique 4-1. En effet, le « *Dichromate Sealing* » qui échoue au brouillard salin après seulement 120 heures obtient des valeurs de CBT_{combined} entre

261 et 364, alors que le « *Hot Water Sealing* » qui démontre une bonne résistance à la corrosion au brouillard salin avec un temps de 528 heures se distingue avec un intervalle de $CBT_{combined}$ allant de 370 à 458. La courbe de tendance linéaire affiche en conséquence une pente positive de 0.41.

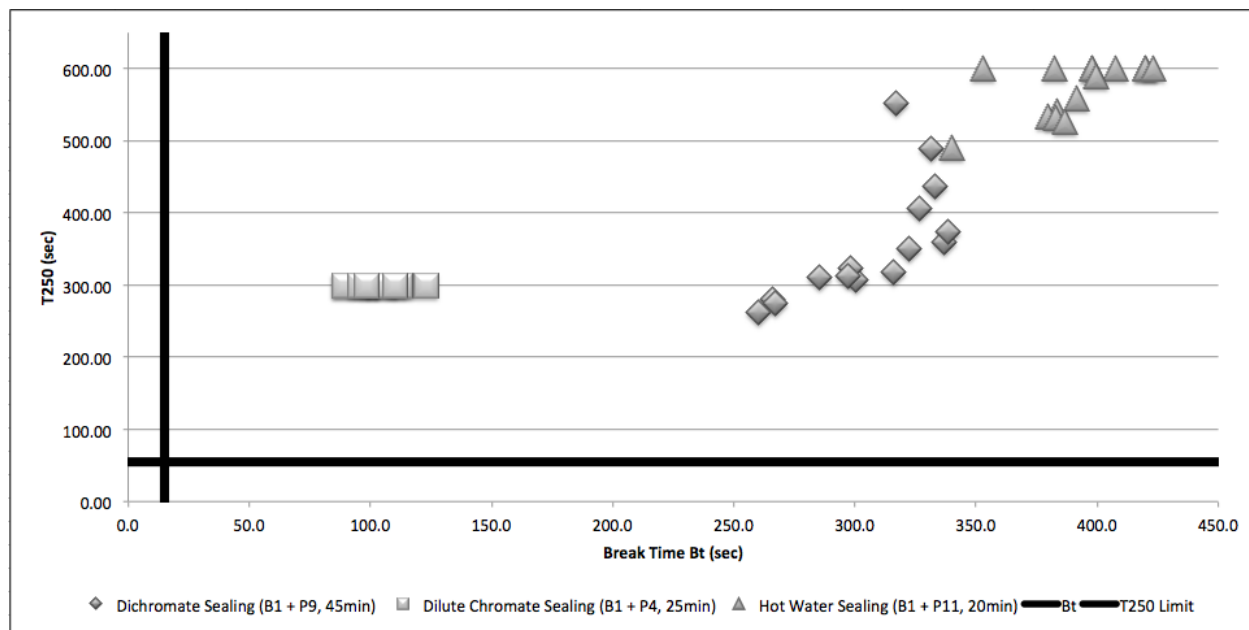
La corrélation entre les deux paramètres ($CBT_{combined}$ et Temps au brouillard salin jusqu'à l'échec) n'est pas aussi évidente pour le « *Dilute Chromate Sealing* », car combien même il résiste pendant 216 heures au brouillard salin, les valeurs du $CBT_{combined}$ qu'il obtient sont entre 131 et 158.

Ainsi la performance des différents colmatages classée du plus protecteurs ou moins protecteurs, pour les temps de colmatages indiqués serait, selon le brouillard salin : « *Hot Water Sealing* », « *Dilute Chromate Sealing* », et « *Dichromate Sealing* ». Tandis que le classement obtenu par le CBT serait : « *Hot Water Sealing* », « *Dichromate Sealing* » puis « *Dilute Chromate Sealing* ».

Si le CBT devait être utilisé pour prédire l'échec ou le succès au brouillard salin, selon les critères établis, le résultat serait la réussite de l'ensemble des sets testés, tout colmatage confondu, telle que présentée dans le Graphique 4-2 suivant. Cependant, seuls les coupons avec le colmatage « *Hot Water Sealing* » ont passé la barre des 336 heures (limite imposée pour le succès des anodisations à l'acide chromique classiques CAA, recette C4) et ont donc réussi au brouillard salin, si la limite devait être appliquée.

En conclusion, l'utilisation du CBT dans la prédiction de la réussite/échec a brouillard salin pour le CAA de type B1, conçu pour le collages, ne montre pas des résultats préliminaires prometteurs dans la mesure que les mêmes critères de la réussite/échec au brouillard salin soient appliqués. Des tests additionnels devraient être effectués afin d'avoir une meilleure distribution statistique et d'identifier les réelles limitations du CBT ainsi que les critères applicables à ce type d'anodisation à l'acide chromique.

Par ailleurs la corrélation entre le $CBT_{combined}$ et le temps passé au brouillard salin avant d'atteindre l'échec s'est avérée encore une fois assez bonne, appuyant le fait qu'en ajustant les critères de réussite/échec, une meilleure prédiction des performances au brouillard salin pourrait être obtenus par le CBT.



Graphique 4-2: Critère de T_{250} et B_t appliqué aux coupons avec la recette B1 de CAA pour prédire le succès/échec au brouillard salin

CHAPITRE 5 DISCUSSION GENERALE

Sur la base des résultats présentés, le « *Cathodic Breakdown Test* » peut être intégré dans le processus de contrôle de la qualité de Bombardier Aéronautique dans le but de prédire les échecs au brouillard salin, des alliages d'aluminium aéronautiques traités avec anodisation à l'acide chromique typique (protection contre la corrosion). Ces conclusions ne s'appliquent pas à la recette B1 d'anodisation à l'acide chromique (collage), pour laquelle le CBT n'a pas encore été adapté, à ce jour.

En plus de répondre aux besoins de Bombardier Aéronautique, le CBT serait un candidat idéal pour pallier au besoin de l'industrie, de mettre en place un test de corrosion accélérée capable de qualifier de nouveaux matériaux et traitements de surface, avec fiabilité, rapidité et reproductibilité (ce dont le brouillard salin est incapable). Toutefois, avant cela, la réévaluation des paramètres et du critère de corrélation est nécessaire. En effet, le CBT a quelques fois prédit des réussites au brouillard salin, qui se sont finalement conclues par des échecs, indiquant l'existence de limitations, quant à l'utilisation du CBT dans son état actuel.

Cela dit, l'exécution du CBT après chaque changement effectué au niveau des différents bassins de traitement de surface, tel que le vidage/remplissage, et l'addition de produits chimiques, et

après des événements indésirables tels qu'une composition chimique erronée, permettra d'évaluer l'effet de ces changements sur la résistance à la corrosion. Que cette influence soit positive, négative ou neutre. Une fois l'information en main, il sera possible d'entreprendre des actions correctives avant que l'échec, si prédit, au brouillard salin ne se produise.

D'un autre côté, les données du CBT peuvent agir comme un signal d'alarme indiquant la nécessité d'arrêter la production du matériel en prévision de son échec au brouillard salin. Les gains peuvent être considérables sachant que si la production devait continuer en parallèle avec la réalisation du brouillard salin, les feuilles d'aluminium traitées au cours de plusieurs semaines devraient finalement subir des procédures d'ingénierie ou éventuellement être détruites.

Son impact peut être d'autant plus important, si le CBT devait être implémenté à de multiples locations de Bombardier Aéronautique. Des données quantitatives provenant de plusieurs sources indiquant les changements de résistance de corrosion dus à des variables de procédés, permettront d'optimiser les procédés d'anodisation ou tout autre procédés utilisé, sachant que le CBT est identifié comme un outil sensible aux performances de colmatage et démontre une bonne corrélation avec le brouillard salin sur une base échec/réussite lorsqu'appliqué aux alliages d'aluminium avec anodisation à l'acide chromique.

Par ailleurs, le CBT peut être adapté à tout fini de surface, aluminium ou autre substrat conducteur, pour autant que les paramètres de test soient préalablement déterminés. Toutefois, les données résultantes peuvent ne pas être aussi propices à l'interprétation de la corrélation que celles obtenues pour l'anodisation à l'acide chromique. Des tests appropriés doivent alors être conduits avant de tirer des conclusions. Il est aussi prometteur dans la différenciation de revêtements avec ou sans chromate, tel que vu dans la littérature. C'est donc un candidat idéal à la recherche et développement pour son applicabilité à de nouveaux revêtements et traitements de surface.

Aujourd'hui, le brouillard salin demeure le critère ultime pour évaluer les traitements de surface. Cependant, l'utilisation du CBT en parallèle est une réponse préliminaire aux difficultés rencontrées par l'industrie aéronautique dans l'évaluation des revêtements/traitements protecteurs contre la corrosion du fait de son habilité à déterminer rapidement les différences entre les bains, à fournir un gain de temps important et des données quantitatives objectives, pourvu que ses paramètres d'opération soient ajustés aux matériaux et traitements de surface testés.

CONCLUSION

Les tests de corrosion accélérée sont essentiels pour le développement et la qualification de nouveaux matériaux, revêtements et traitements de surface, en particulier pour l'industrie aéronautique. Cependant, la pénurie de tests précis de corrosion qui concordent avec les conditions réelles de service a mené à une lourde dépendance aux tests extérieurs à long terme.

Il existe de nombreux tests de corrosion accélérée applicables aux alliages d'aluminium de l'industrie aéronautique. Cependant, malgré ses limitations connues, le test du brouillard salin est le plus fréquemment utilisé pour évaluer leur résistance à la corrosion. Cette méthode d'évaluation implique souvent l'exposition de l'alliage d'aluminium au brouillard salin pour une longue période de temps et elle ne permet pas de prédire adéquatement le rendement des systèmes avec peintures/revêtements en usage sur les structures d'aéronefs. Ce test échoue aussi dans la différenciation de la protection contre la corrosion de différents substrats d'alliages d'aluminium par des apprêts sans chromate, qui représentent une voie nouvelle et prometteuse de recherche scientifique dans le domaine de la corrosion.

En ce qui concerne les films anodiques, il y a très peu d'informations sur la résistance à la corrosion des films anodisés où les résultats du brouillard salin auraient été comparés aux résultats des expositions naturelles. De plus, d'après des essais extensifs présentés dans la littérature, le besoin de tests en service pour les peintures organiques en parallèle avec le test du brouillard salin, s'avère totalement justifié.

Ceci démontre l'absence de méthodes satisfaisantes pour évaluer en milieu industriel la tenue en corrosion des matériaux. C'est pour cela que l'industrie aéronautique cherche à développer un test accéléré adapté à ses besoins d'évaluation de revêtements anticorrosion sur les alliages d'aluminium. Aussi, elle considère, qu'avec les progrès effectués au cours des dernières années, il est nécessaire d'effectuer un travail considérable de recherche et développement sur ces nouvelles méthodes avant d'obtenir des tests acceptables d'évaluation de la résistance à la corrosion.

L'application des méthodes électrochimiques comme tests de corrosion accélérée est une voie attrayante à suivre pour répondre aux attentes de cette industrie, en termes d'évaluation de la résistance à la corrosion. Selon la littérature, ces méthodes offrent la possibilité de corrélation

avec le brouillard salin, référence ultime dans le milieu, et avec l'exposition naturelle, tout en permettant d'obtenir des résultats fiables et reproductibles.

L'intérêt de développer le « *Cathodic Breakdown Test* », dit CBT, dans le cadre de cette maîtrise est alors d'apporter un début de réponse aux problèmes rencontrés dans le milieu aéronautique et d'offrir à Bombardier Aéronautique une solution pratique aux limitations du brouillard salin dans l'évaluation de la résistance à la corrosion d'alliages d'aluminium avec anodisation, du fait de son habilité à déterminer rapidement les différences entre les bains, à fournir un gain de temps considérables et des données quantitatives objectives.

LISTE DES RÉFÉRENCES

1. Amiel G. Forshee, B.C.A.G., Seattle, *Accelerated Corrosion Testing, Part I : An Overview of 20 Possible Accelerated Corrosion Tests*. Metal Finishing, September 1993. **91**: p. 50-54.
2. Reboul, M., *Corrosion des alliages d'aluminium*. Techniques de l'ingénieur, 06-2005(COR325): p. 1-18.
3. Lifka, B.W., *Aluminum (and Alloys)*, in *Corrosion Tests and Standards: Application and Interpretation (2nd Edition)*: (MNL 20)Jan. 2005, ASTM International. p. 547-557.
4. Revie, R.W.U., Herbert Henry. , *Corrosion and corrosion control : an introduction to corrosion science and engineering* 4th ed ed1986: Hoboken, N.J. : Wiley-Interscience, c2008
5. Hatch, J.E., *Aluminum: Properties and Physical Metallurgy*1984: Aluminum Association Inc. and ASM Internationa. 424.
6. Hollingsworth, E.H.H., H Y, *Corrosion of aluminum and aluminum alloys*. Corrosion, ed. A. Handbook. Vol. 13. 1987.
7. Szklarska-Smialowska, Z., *Pitting corrosion of aluminum*. Corrosion Science, 1999. **41**(9): p. 1743-1767.
8. Vargel, C., *Corrosion of Aluminium*. Materials & Mechanical2004: Elsevier Science. 1-658.
9. Baboian, R., *Corrosion Tests and Standards: Application and Interpretation (2nd Edition)*: (MNL 20)Jan. 2005: ASTM International.
10. Cheng-Hao Liang, W.Z., *Pitting corroison mechanisms and characteristics of aluminum in solar heating systems* Journal of the Chinese Chemical Society, 2006. **53**: p. 313-318.
11. Scully, J.R., *Electrochemical Tests*, in *Corrosion Tests and Standards: Application and Interpretation (2nd Edition)*: (MNL 20)Jan. 2005, ASTM International. p. 107-129.
12. Newman, J.S. and K.E. Thomas-Alyea, *Electrochemical systems*2004, Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience.
13. Szklarska-Smialowska, Z., *Pitting corrosion of metals* 1986, Houston, Tex. : National Association of Corrosion Engineers
14. Periassamy, M. and P.R. Krishnaswamy, *Corrosion rate and tafel slopes from polarization curves*. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1975. **61**(3): p. 349-352.
15. YOUSRI, et al., *Evaluation of aluminum anodized coatings using electrochemical corrosion techniques*. Vol. 74. 1987, Orlando, FL, ETATS-UNIS: American Electroplaters and Surface Finishers Society.

16. Stern, M., *The Mechanism of Passivating-Type Inhibitors*. Journal of The Electrochemical Society, 1958. **105**(11): p. 638-647.
17. Stern, M. and A.L. Geary, *Electrochemical Polarization*. Journal of The Electrochemical Society, 1957. **104**(1): p. 56-63.
18. Stern, M. and R.M. Roth, *Anodic Behavior of Iron in Acid Solutions*. Journal of The Electrochemical Society, 1957. **104**(6): p. 390-392.
19. Murray, J.N., *Electrochemical test methods for evaluating organic coatings on metals: an update. Part I. Introduction and generalities regarding electrochemical testing of organic coatings*. Progress in Organic Coatings, 1997. **30**(4): p. 225-233.
20. Mansfeld, F., *Simultaneous Determination of Instantaneous Corrosion Rates and Tafel Slopes from Polarization Resistance Measurements*. Journal of The Electrochemical Society, 1973. **120**(4): p. 515-518.
21. Abdel-Rehim, S.S., K.F. Khaled, and N.S. Abd-Elshafi, *Electrochemical frequency modulation as a new technique for monitoring corrosion inhibition of iron in acid media by new thiourea derivative*. Electrochimica Acta, 2006. **51**(16): p. 3269-3277.
22. Scully, J.R., *Electrochemical impedance : analysis and interpretation* 1993.
23. Prabhakara Rao, G. and A.K. Mishra, *A.C. techniques to evaluate the kinetics of corrosion reactions*. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1977. **77**(1): p. 121-125.
24. Bosch, R.W., et al., *Electrochemical frequency modulation: A new electrochemical technique for online corrosion monitoring*. Corrosion, 2001. **57**(1): p. 60-60.
25. Hirozawa, S.T., *Galvanostaircase Polarization*. Journal of The Electrochemical Society, 1983. **130**(8): p. 1718-1721.
26. Rudd, W.J. and J.C. Scully, *The function of the repassivation process in the inhibition of pitting corrosion on aluminium*. Corrosion Science, 1980. **20**(5): p. 611-631.
27. Hladky, K. and J.L. Dawson, *The measurement of corrosion using electrochemical noise*. Corrosion Science, 1982. **22**(3): p. 231-237.
28. Cottis, R.A., *Interpretation of electrochemical noise data*. Corrosion, 2001. **57**(3): p. 265-265.
29. Power, G.P. and I.M. Ritchie, *Mixed potential measurements in the elucidation of corrosion mechanisms-- 1. Introductory theory*. Electrochimica Acta, 1981. **26**(8): p. 1073-1078.
30. Stone, J., *Method for determining the corrosion resistance of anodized aluminum parts*, U.S.P. Office, Editor July 12, 1965, Ford Motor Company: Dearborn, Mich.
31. Michelson, C.E., Dean, S.W., and Stransky, P.D. *The Effect of Low Cathodic Potentials on Anodized Aluminum in Aqueous Electrolytes and its Application to Quality Testing*. in *Proceedings 25th Conference*. 1969. National Association of Corrosion Engineers.

32. Orazem, M.E. and B. Tribollet, *References*, in *Electrochemical Impedance Spectroscopy* 2008, John Wiley & Sons, Inc. p. 495-517.
33. Bonora, P.L., F. Deflorian, and L. Fedrizzi, *Electrochemical impedance spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion*. *Electrochimica Acta*. **41**(7-8): p. 1073-1082.
34. Retter, U. and H. Lohse, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, in *Electroanalytical Methods*, F. Scholz, Editor 2010, Springer Berlin Heidelberg. p. 159-177.
35. Mansfeld, F. and M.W. Kendig, *Evaluation of Anodized Aluminum Surfaces with Electrochemical Impedance Spectroscopy*. *Journal of The Electrochemical Society*, 1988. **135**(4): p. 828-833.
36. Chang, B.-Y. and S.-M. Park, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. *Annual Review of Analytical Chemistry*, 2010. **3**(1): p. 207-229.
37. Rammelt, U. and G. Reinhard, *Application of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) for characterizing the corrosion-protective performance of organic coatings on metals*. *Progress in Organic Coatings*, 1992. **21**(2-3): p. 205-226.
38. Altmayer, F., *Critical Aspects Of the Salt Spray Test*. *Plating & Surface Finishing*, Sept-85.
39. *ASTM Standard B117*, 1997, "Standard Practice for Operating Salt Spray (fog) Apparatus", ASTM International, <http://www.astm.org>.
40. Altmayer, F., *Choosing an accelerated corrosion test*. *Metal Finishing*, 2007. **105**(10): p. 504-510.
41. *BATS 5570-NC : Corrosion resistance by salt spray (fog) testing*, 2008, Bombardier Aerospace Test Standard
42. Buccheit, R.G., et al., *A correlation between salt spray and electrochemical impedance spectroscopy test results for conversion-coated aluminum alloys*. *Corrosion*, 1998. **54**(1): p. 61-61.
43. Deflorian, et al., *Testing of protective organic coatings on metals: Comparison of salt spray and electrochemical impedance spectroscopy*. Vol. 31. 2003, West Conshohocken, PA, ETATS-UNIS: American Society for Testing and Materials. 7.
44. Baldwin, K.R. and C.J.E. Smith, *Accelerated corrosion tests for aerospace materials: current limitations and future trends*. *Aircraft Engineering and Aerospace Technology*, 1999. **71**(3): p. 239-239.
45. Mansfeld, F., *Discussion: A correlation between salt spray and electrochemical impedance spectroscopy test results for conversion-coated aluminum alloys*. *Corrosion*, 1998. **54**(8): p. 595-595.
46. Charles J. Amore, N.H., and James F. Murphy, , *Method of Improving The corrosion Resistance of Oxidized Metal Surfaces*, U.S.P. Office, Editor Nov. 7, 1967, Olin Mathieson Chemical Corporation, a Corporation of Virginia: Hamden, Conn.,.
47. Amiel G. Forshee, B.C.A.G., Seattle, *Accelerated Corrosion Testing, Part II : Description of Three Test Methods*. *Metal Finishing*, December 1993. **91**: p. 35-38.

48. Amiel G. Forshee, B.C.A.G., Seattle, *Accelerated Corrosion Testing, Part III : Use of Cathodic Breakdown Test*. Metal Finishing, May 1994. **92**: p. 39-41.
49. *Bombardier Aerospace Process Specification : Chromic Acid Anodizing*, in BAPS160-010 Rev. A 1999, Bombardier Inc.: Montréal.