

Université Fédérale



Toulouse Midi-Pyrénées

# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

---

Présentée et soutenue par Florent CAUBERT

Le 10 Mars 2016

Titre :

**Etude de l'imprégnation électrophorétique,  
en milieu aqueux, de nanoparticules de boehmite,  
en vue du colmatage d'un film anodique poreux  
sur alliage d'aluminium 1050**

---

ED SDM : Sciences et Génie des Matériaux – CO034

**Unité de recherche :**

UMR 5085 Institut Carnot CIRIMAT

**Rapporteurs :**

Carlos MULLER JEVENOIS	Professeur – ELECTRODEP, Barcelone	Rapporteur
Mohammed BOUJTITA	Maître de Conférences – CEISAM, Nantes	Rapporteur

**Membres du jury :**

Patrice BACCHIN	Professeur – LGC, Toulouse	Examineur
Jean-Yves HIHN	Professeur – Institut UTINAM, Besançon	Examineur
Benoît FORI	Docteur Ingénieur – Mecaprotec Industries, Muret	Invité

**Directeurs de thèse :**

Laurent ARURAUULT	Professeur – CIRIMAT, Toulouse
Pierre-Louis TABERNA	Chargé de Recherche CNRS – CIRIMAT, Toulouse



## **Remerciements**



Ces travaux de thèse et la rédaction de ce manuscrit n'auraient pu aboutir sans l'aide, l'accompagnement et le soutien de personnes à qui je souhaite adresser mes remerciements.

Je tiens, en premier, à remercier mes directeurs de thèse du Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie (CIRIMAT) Pierre-Louis Taberna Chargé de Recherche CNRS et Laurent Arurault enseignant-chercheur à l'Université de Toulouse Paul Sabatier de m'avoir encadré, aidé et encouragé mais aussi de m'avoir transmis un savoir scientifique et humain. J'ai pu profiter de leurs bons conseils pour m'améliorer dans de nombreux domaines comme la rédaction et la présentation orale permettant d'amener à bien ces travaux de thèse. Je remercie Pierre Louis pour avoir toujours été disponible pour discuter sur l'électrophorèse, pour avoir rendu facile d'accès la compréhension des analyses électrochimiques de manières théoriques et expérimentales mais aussi pour résoudre les problèmes techniques pour l'avancée des travaux. Je remercie Laurent, pour avoir toujours eu de bons conseils scientifiques, pour n'avoir jamais hésité à donner son avis et pour avoir toujours su être à l'écoute pour gérer de la meilleure des manières les problèmes à la fois professionnels et personnels.

J'exprime mes remerciements à Carlos Muller, Professeur à l'Université de Barcelone, et Mohammed Boujtita, Maître de Conférences à l'Université de Nantes, pour avoir accepté de rapporter mes travaux de thèse. Je remercie aussi Patrice Bacchin, Professeur à l'Université de Toulouse Paul Sabatier, d'avoir présidé le jury de ma soutenance de thèse, et Jean Yves Hihn, Professeur à l'université de Franche Comté, pour sa participation d'examineur à ce jury.

Je remercie Mr Benoit Fori Ingénieur de Recherche au sein de l'entreprise Mecaprotec Industries pour avoir pris part à mon jury de thèse mais aussi pour son suivi régulier des travaux tout au long de ma thèse. J'ai apprécié nos échanges qui ont été permanents et ont permis de répondre au mieux aux attentes de l'entreprise pour mes travaux. Je remercie aussi Mr Pierre Barès Responsable du pôle Développement et Mme Céline Gazeau Responsable du pôle Recherche qui, sans leur proposition, après un stage de fin d'étude au sein de leur service, de faire part de l'aventure du projet Ecorev ne m'aurait permis de vivre cette expérience de doctorat.

Je tiens à remercier tous les membres du projet Ecorev, Sandrine, Jean-Pierre, Marie-Joëlle, Marie, Martine, Patrice, Yannick, Yiannis et Romain, avec qui j'ai pris plaisir à échanger et discuter sur mes travaux durant nos longues réunions d'avancement.

Par la suite, je remercie particulièrement les personnes impliquées sur un plan technique. Je pense notamment à Marie Claire Barthélémy sans qui « ses » doctorants seraient bien perdus dans le laboratoire et qui par sa bonne humeur et par ses éclats de rire inoubliables les met dans une atmosphère de travail sympathique, mais aussi Vincent Baylac pour les différentes formations sur le matériel du laboratoire (potentiel zêta, microscope...), Barbara Daffos et Pascal Lenormand pour les clichés MEB-FEG et Benjamin Duployer pour les caractérisations DRX.

Je me tourne maintenant vers mes collègues et maintenant amis de la « Communauté de l'Anode ». Je vous remercie, Julien, Christophe, Marion, Eric, Benjamin et Kevin pour cette cohésion et ces bons moments, notamment partagés dans les labos et durant les repas de la communauté, qui m'ont permis de travailler et vivre cette thèse dans des conditions que j'affectionne tout particulièrement.

De manière plus générale, je remercie tout le personnel (permanents, non-permanents...) du laboratoire CIRIMAT pour l'accueil et l'ambiance générale de travail. Je vais remercier particulièrement les personnes avec qui j'ai partagé les bureaux, Maxime, Yohan, Elodie, Nicolas, Noé, Hélène, Pauline pour leur sympathie au quotidien. Je me tourne maintenant vers ceux avec qui ces années n'auraient jamais été celles qu'elles sont : Soufiane, JB, Alexis, Benjamin, Ugras, Kevin, Julien, Karim, Guillaume pour nos footings, Léo pour nos nombreuses discussions musique, Candida pour sa bonne humeur, et sans oublier Jessica, Dalya, Fabien, Imane, Claire et Romain grâce à qui j'ai passé ma thèse dans une ambiance conviviale et amicale et avec qui on a toujours été prêt à plaisanter et à se soutenir les uns des autres afin de vivre des meilleures des façons ces trois ans de thèse.

Je ne pourrais oublier de remercier mes amis de longues dates, Danh, Vince, Crunch, Férach, JFo, Podo, Rochatte, Yannie, Max, Mazu, Alonso, Fanny, Mailys, Marie, Isa, Pauline et Mélo qui ont su être là pour m'encourager et dont certains ont pris plaisir à se déplacer pour ma soutenance.

Je remercie sincèrement ma famille de me soutenir quel que soient mes choix de vie, avec qui j'ai pris plaisir à parler ma vie de doctorant pendant ses trois ans et devant qui j'ai été heureux de présenter mes travaux de thèse.

Pour finir, je tiens à remercier chaleureusement Amandine, ma compagne, pour son accompagnement, son soutien au quotidien dans les bons comme dans les mauvais moments et qui fait de moi, de jour en jour, une personne heureuse et meilleure.

## **Sommaire**



---

<b>Sommaire .....</b>	<b>7</b>
<b>Introduction Générale .....</b>	<b>15</b>
Références.....	19
<b>Chapitre I .....</b>	<b>21</b>
I.1. Les alliages d'aluminium dans l'aéronautique .....	23
I.2. La protection anticorrosion des alliages d'aluminium .....	24
I.2.1. Système de protection classique.....	25
I.2.2. Conversion chimique.....	25
I.2.3. Conversion électrochimique : l'anodisation.....	26
I.2.4. Colmatage.....	26
I.2.4.a. Colmatage hydrothermal.....	26
I.2.4.b. Colmatage avec inhibiteur de corrosion.....	27
I.3. Procédés en voie de développement.....	27
I.3.1. Procédé sol-gel .....	27
I.3.2. Dépôt Electrophorétique : solution en devenir .....	28
I.4. Enjeux scientifiques de thèse .....	29
I.5. Références.....	31
<b>Chapitre II .....</b>	<b>35</b>
II.1. Protocoles d'élaboration des films anodiques et des dépôts électrophorétiques de nanoparticules de boehmite .....	37
II.1.1. Elaboration du film anodique modèle.....	37
II.1.1.a. Pré-traitement du substrat.....	37
II.1.1.b. Anodisation du substrat .....	38
II.1.2. Elaboration de dépôts de nanoparticules de boehmite.....	38
II.1.2.a. Préparation du sol de boehmite .....	38
II.1.2.b. Réalisation du dépôt par dip-coating.....	39

---

II.1.2.c. Réalisation du dépôt électrophorétique.....	39
II.2. Techniques de caractérisation .....	40
II.2.1. Analyses physico-chimiques de la dispersion colloïdale .....	40
II.2.1.a. Potentiel Zêta.....	40
II.2.1.b. Taille des particules.....	40
II.2.2. Analyses de la composition chimique – Diffraction des rayons X.....	41
II.2.3. Microscopie électronique à balayage à effet de champ (MEB-FEG).....	41
II.2.4. Caractérisations électrochimiques .....	42
II.2.4.a. Voltampérométrie cyclique.....	42
II.2.4.b. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	42
II.3. Références.....	44
<b>Chapitre III .....</b>	<b>45</b>
III.1. Elaboration d'un film anodique modèle supporté sur alliage d'aluminium 1050 .....	47
III.1.1. Etude bibliographique .....	47
III.1.1.a. Principe de l'anodisation poreuse.....	47
III.1.1.b. Influence des paramètres d'anodisation.....	49
III.1.1.b.i. Le substrat .....	49
III.1.1.b.ii. L'électrolyte .....	49
III.1.1.c. Film anodique poreux modèle.....	50
III.1.2. Caractéristiques microstructurales du film anodique « modèle » .....	50
III.1.2.a. Présentation de l'alliage 1050.....	50
III.1.2.b. Procédé d'anodisation .....	51
III.1.2.b.i. Paramètres opératoires.....	51
III.1.2.b.ii. Caractéristiques du film anodique « modèle » .....	52
III.1.3. Caractéristiques électriques du film anodique « modèle » .....	54
III.1.4. Conclusion .....	55
III.2. Elaboration d'une dispersion colloïdale stable de nanoparticules de boehmite.....	56
III.2.1. Etude bibliographique .....	56
III.2.1.a. Stabilité d'une dispersion colloïdale.....	56

---

III.2.1.a.i. Forces répulsives et attractives .....	56
III.2.1.a.ii. Théorie DLVO .....	58
III.2.1.a.iii. Optimisation de la stabilité.....	59
III.2.1.b. Les suspensions de nanoparticules de boehmite.....	60
III.2.1.b.i. Elaboration par précipitation .....	61
III.2.1.b.ii. Elaboration par sol-gel .....	61
III.2.2. Caractéristiques des nanoparticules de boehmite synthétisées.....	62
III.2.2.a. Caractéristiques de la suspension de nanoparticules.....	62
III.2.2.a.i. Influence de la dilution .....	64
III.2.2.a.ii. Influence de la peptisation .....	65
III.2.2.b. Caractéristiques des particules de boehmite optimisées.....	65
III.2.3. Conclusion .....	67
III.3. Conclusion du chapitre .....	68
III.4. Références.....	69
<b>Chapitre IV .....</b>	<b>73</b>
IV.1. Imprégnation du film anodique par dip-coating .....	75
IV.1.1. Etude bibliographique.....	75
IV.1.2. Dépôt par dip-coating des particules de boehmite sur film anodique modèle .....	77
IV.1.2.a. Procédure expérimentale.....	77
IV.1.2.b. Caractérisations après dip-coating.....	77
IV.1.2.c. Influence de l'épaisseur du film anodique.....	78
IV.1.3. Conclusion .....	80
IV.2. Imprégnation d'un film anodique par électrophorèse .....	81
IV.2.1. Etude bibliographique.....	81
IV.2.1.a. Définitions et mécanismes réactionnels.....	81
IV.2.1.b. Paramètres opératoires d'électrophorèse.....	83
IV.2.1.c. Electrophorèse en milieu aqueux.....	84
IV.2.2. Dépôts électrophorétiques en mode continu ou pulsé .....	88

---

IV.2.2.a. Comportements électriques et électrochimique du film anodique.....	89
IV.2.2.a.i. Comportement électrochimique.....	89
IV.2.2.a.ii. Influence de la présence des particules .....	92
IV.2.2.b. Influence de la température de la suspension de boehmite.....	94
IV.2.2.c. Influence de la conductivité de la suspension de boehmite.....	99
IV.2.2.d. Electrophorèse cathodique à tension constante.....	100
IV.2.2.d.i. Caractérisations après électrophorèse .....	100
IV.2.2.d.ii. Compréhension des mécanismes interfaciaux .....	101
IV.2.2.e. Electrophorèse cathodique à tension pulsée.....	105
IV.3. Conclusion .....	108
IV.4. Références.....	110
<b>Chapitre V.....</b>	<b>115</b>
V.1. Post-traitement sur film anodique modèle .....	117
V.2. Post-traitement sur le film anodique modèle, après insertion de particules.....	118
V.2.1. Post-traitement après dip-coating .....	118
V.2.2. Post-traitement sur le film anodique modèle, après électrophorèse .....	118
V.2.2.a. Caractérisations microstructurales.....	118
V.2.2.b. Compréhension du mécanisme de colmatage.....	119
V.2.2.b.i. Evolution du film anodique modèle en milieu acide .....	120
V.2.2.b.ii. Formation d'hydroxyde d'aluminium à partir des ions $Al^{3+}$ .....	120
V.2.2.b.iii. Hydratation des particules de boehmite.....	121
V.2.3. Caractérisation électrochimique en milieu neutre .....	122
V.2.3.a. Influence du procédé d'imprégnation des particules.....	122
V.2.3.b. Influence des paramètres d'électrophorèse en tension pulsée.....	125
V.2.3.b.i. Influence du rapport cyclique .....	125
V.2.3.b.ii. Influence du temps de dépôt .....	127
V.3. Caractérisation électrochimique en milieu corrosif.....	128
V.3.1. Caractérisation du film anodique modèle.....	129

V.3.2. Caractérisation du film anodique après colmatage .....	130
V.4. Conclusion .....	132
V.5. Références.....	134
<b>Conclusion Générale et Perspectives.....</b>	<b>137</b>
Références.....	142
<b>Liste des Figures .....</b>	<b>143</b>
<b>Liste des Tableaux .....</b>	<b>151</b>



# **Introduction Générale**



Etant donné leur faible masse volumique ( $2,7 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) et leur très bon comportement mécanique (limite à rupture  $R_m$  proche de 70 MPa), les alliages d'aluminium des séries 2XXX et 7XXX occupent une place prépondérante dans la construction d'aéronefs. Néanmoins, ils présentent l'inconvénient d'être sensibles aux phénomènes de corrosion [1–3]. Afin d'y remédier, le procédé le plus communément utilisé est l'oxydation anodique (aussi nommée « anodisation »), permettant de former à la surface de l'alliage un film poreux d'oxydes, qui après colmatage, offre une protection accrue contre la corrosion. Jusqu'à récemment, ce procédé de traitement de surface comportait des composés à base de chrome hexavalent, qui joue un rôle d'inhibiteur de corrosion, apportant ainsi une protection active au revêtement. Toutefois, les composés utilisés pour l'anodisation (ex : anhydre chromique  $\text{CrO}_3$ ) ou pour le colmatage (ex : bichromate de potassium  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), étant à base de  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ , sont classés CMR (Cancérogène, Mutagène, Reprotoxique) par de nouvelles réglementations, notamment REACH (*Registration, Evaluation, Authorization of Chemicals*) [4]. La mise en place de ces réglementations implique donc le développement de procédés alternatifs innovants et respectueux de l'environnement.

À ce jour, des procédés d'oxydation anodique à base d'acide sulfurique (ex : bain sulfo-tartrique (Airbus) ou bain sulfo-borique (Boeing)), totalement exempts de composés CMR, ont été développés pour se substituer à l'oxydation anodique chromique. Quant au procédé de colmatage, il fait encore l'objet de nombreuses études, tant industrielles qu'académiques [5–7]. Cependant, les performances anticorrosion obtenues restent en deçà de celles obtenues précédemment [8–12], notamment en raison du fait que ces colmatages s'effectuent essentiellement en haut des films anodiques. Une des voies de colmatage potentiellement prometteuses consiste en une imprégnation électrophorétique de nanoparticules jusqu'au fond des pores des films anodiques. Fori et al [13] ont ainsi réussi à combler l'intégralité de la porosité d'un film anodique, par dépôt électrophorétique de nanoparticules de silice, issues d'une dispersion en milieu alcoolique. Cependant, leur travail présentait des problématiques persistantes ; en effet il s'agissait :

- d'une dispersion en milieu alcoolique, donc susceptible de relever du champ d'application de la directive REACH,
- de nanoparticules de silice, dont la composition chimique était dissemblable de celle du film anodique, ce qui excluait une interaction chimique forte entre particules et parois du film anodique,
- de revêtements présentant des propriétés anti-corrosion faibles, en dépit du remplissage total des pores du film anodique.

C'est dans ce cadre que s'inscrit le projet ECOREV (« Revêtement Ecologique »), financé par la Région Midi-Pyrénées et piloté par Mecaprotec Industries. Ce projet de recherche a pour but de développer de nouveaux traitements de surface, basés notamment sur des revêtements obtenus par

colmatage de films anodiques par des nanoparticules fonctionnalisées, répondant aux nouvelles normes environnementales.

Les présents travaux de thèse se déroulent au sein de l'équipe « Revêtements et Traitements de Surface » du laboratoire CIRIMAT (Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des MATériaux). Ils concernent en particulier l'imprégnation d'un film anodique modèle sur alliage d'aluminium 1050, par des nanoparticules de boehmite issues d'une suspension colloïdale aqueuse.

Les objectifs principaux de la thèse sont :

- l'élaboration de nanoparticules par voie aqueuse,
- l'étude de leur insertion au sein du film anodique poreux modèle, en vue de le colmater,
- l'évaluation de l'influence de cette incorporation de particules au sein du film, sur sa tenue à la corrosion.

Ce manuscrit de thèse s'articulera alors autour de cinq chapitres :

**Le premier chapitre** présentera les enjeux scientifiques de la thèse, en regard du contexte industriel actuel. Une présentation succincte des alliages d'aluminium sera suivie, tout d'abord d'une description des principaux traitements de surface habituellement utilisés dans ce domaine, puis de leurs positionnements vis-à-vis des nouvelles normes environnementales. Ce premier chapitre s'achèvera par une présentation des procédés alternatifs envisageables, en particulier le dip-coating et l'électrophorèse.

**Le deuxième chapitre** sera consacré aux différentes techniques expérimentales mises en œuvre au cours de cette étude, tandis que le **troisième chapitre** présentera les résultats expérimentaux et discussion associée quant à, d'une part l'élaboration d'un film anodique poreux « modèle » sur un alliage d'aluminium 1050, et d'autre part celle d'une dispersion colloïdale aqueuse.

**Le quatrième chapitre** sera consacré à l'étude expérimentale des mécanismes d'insertion des particules au sein du film anodique poreux modèle, par dip-coating et par électrophorèse, le tout en s'appuyant sur une bibliographie spécifique relative aux procédés et aux mécanismes étudiés.

Quant au **cinquième chapitre**, il y sera traité l'influence d'un post-traitement hydrothermal sur le film anodique modèle, ayant subi différents procédés d'imprégnation. Un comparatif des résultats obtenus sera ensuite effectué afin de sélectionner le procédé complet, permettant de colmater au mieux les pores dudit film anodique. Pour conclure ce dernier chapitre, une caractérisation électrochimique en milieu corrosif, du film anodique modèle et du revêtement sélectionné, sera mise en œuvre, afin d'évaluer l'apport du procédé en terme de performance en anticorrosion.

## Références

- [1] V. Guillaumin, G. Mankowski, *Localized corrosion of 2024 T351 aluminium alloy in chloride media*, Corros. Sci. 41 **1998** 421–438.
- [2] Z. Szklarska-Smialowska, *Pitting corrosion of aluminum*, Corros. Sci. 41 **1999** 1743–1767.
- [3] C. Vargel, *Corrosion de l'aluminium*, Dunod, Paris, **1999**.
- [4] European Chemicals Agency, *Inclusion of Substances of Very High Concern in the Candidate List*, [Http://echa.europa.eu](http://echa.europa.eu). **2011** (consulté le 18/12/2015).
- [5] F. Pearlstein, V.S. Agarwala, *Trivalent chromium solutions for applying chemical conversion coatings to aluminium alloys or for sealing anodized aluminium*, Plat. Surf. Finish. 81 **1994** 50–55.
- [6] F. Snogan, C. Blanc, G. Mankowski, N. Pébère, *Characterisation of sealed anodic films on 7050 T74 and 2214 T6 aluminium alloys*, Surf. Coat. Technol. 154 **2002** 94–103.
- [7] G. Boisier, *Nouvelles voies d'inhibition de la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024 plus respectueuses de l'environnement : applications aux couches d'anodisations colmatées*, Thèse Université de Toulouse - Institut National Polytechnique de Toulouse, **2008**.
- [8] Y. Zuo, P.-H. Zhao, J.-M. Zhao, *The influences of sealing methods on corrosion behavior of anodized aluminum alloys in NaCl solutions*, Surf. Coat. Technol. 166 **2003** 237–242.
- [9] V. Moutarlier, M.P. Gigandet, J. Pagetti, *Characterisation of pitting corrosion in sealed anodic films formed in sulphuric, sulphuric/molybdate and chromic media*, Appl. Surf. Sci. 206 **2003** 237–249.
- [10] V. Moutarlier, M.P. Gigandet, J. Pagetti, L. Ricq, *Molybdate/sulfuric acid anodising of 2024-aluminium alloy: influence of inhibitor concentration on film growth and on corrosion resistance*, Surf. Coat. Technol. 173 **2003** 87–95.
- [11] J. Zhang, X. Zhao, Y. Zuo, J. Xiong, *The bonding strength and corrosion resistance of aluminum alloy by anodizing treatment in a phosphoric acid modified boric acid/sulfuric acid bath*, Surf. Coat. Technol. 202 **2008** 3149–3156.
- [12] M. Saeedikhani, M. Javidi, A. Yazdani, *Anodizing of 2024-T3 aluminum alloy in sulfuric-boric-phosphoric acids and its corrosion behavior*, Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 23 **2013** 2551–2559.
- [13] B. Fori, *Etude des mécanismes électrophorétiques conduisant à l'imprégnation de films anodiques élaborés sur alliage d'aluminium par des dispersions colloïdales*, Thèse, Université de Toulouse III - Paul Sabatier, **2013**.



# **Chapitre I**

## **Contexte industriel et enjeux scientifiques**

<u>I.1. Les alliages d'aluminium dans l'aéronautique</u> .....	23
<u>I.2. La protection anticorrosion des alliages d'aluminium</u> .....	24
<u>I.2.1. Système de protection classique</u> .....	25
<u>I.2.2. Conversion chimique</u> .....	25
<u>I.2.3. Conversion électrochimique : l'anodisation</u> .....	26
<u>I.2.4. Colmatage</u> .....	26
<u>I.2.4.a. Colmatage hydrothermal</u> .....	26
<u>I.2.4.b. Colmatage avec inhibiteur de corrosion</u> .....	27
<u>I.3. Procédés en voie de développement</u> .....	27
<u>I.3.1. Procédé sol-gel</u> .....	27
<u>I.3.2. Dépôt Electrophorétique : solution en devenir</u> .....	28
<u>I.4. Enjeux scientifiques de thèse</u> .....	29
<u>I.5. Références</u> .....	31

## I.1. Les alliages d'aluminium dans l'aéronautique

L'aluminium est un élément chimique, découvert au début du XIX<sup>e</sup> siècle (1807) ; il se trouve naturellement à l'état d'oxyde, en particulier sous forme d'alumine  $Al_2O_3$ , au sein d'une roche appelée bauxite. Faute de procédés métallurgiques performants et économiques, l'aluminium est tout d'abord considéré comme un métal précieux. C'est à la fin du XIX<sup>e</sup> siècle (1886) qu'est finalement développé le « procédé Hall-Héroult » permettant de diminuer considérablement les coûts de production. Ce procédé consiste en la réduction électrochimique de l'alumine en aluminium métal, dans un bain de cryolite ( $Na_3AlF_6$ ) fondue à 950-1000°C.

Depuis la seconde guerre mondiale, l'aluminium métal est largement utilisé dans le domaine aéronautique (de 50 à 80% de la masse d'un avion), du fait de sa faible masse volumique ( $2,7 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ). Il permet ainsi de réduire le rapport poids-puissance, qui est l'un des enjeux principaux dans ce domaine, pour des raisons à la fois économique et écologique. Cependant, l'aluminium métal pur présente une tenue mécanique en deçà des exigences industrielles ; la limite élastique  $R_{p0,2}$  est ainsi de l'ordre la dizaine de MPa et sa limite à rupture  $R_m$  proche de 70 MPa. Ses propriétés mécaniques sont donc bien faibles en comparaison de celles du titane ( $R_{p0,2} = 275 \text{ MPa}$ ,  $R_m = 345 \text{ MPa}$ ) ou de l'acier ( $R_{p0,2} = 300 \text{ MPa}$ ,  $R_m = 650 \text{ MPa}$ ). Néanmoins, les propriétés de l'aluminium peuvent être améliorées et modulées en insérant des éléments d'alliage. Selon l'élément d'addition majoritaire, les alliages d'aluminium sont classés en séries (ou familles) suivant la nomenclature suivante :

Série	1xxx	2xxx	3xxx	4xxx	5xxx	6xxx	7xxx	8xxxx
Eléments d'addition	Aucun	Cu	Mn	Si	Mg	Mg, Si	Zn, Mg	Fe, Si

**Tableau I.1. Nomenclature des alliages d'aluminium**

Ces différents alliages sont classés en fonction de leur durcissement. Il peut être « par écrouissage » pour les alliages 1xxx, 3xxx, 5xxx et 7xxx ou être « structurale » pour les alliages 2xxx, 4xxx, 6xxx et 8xxx. De plus, d'autres éléments (fer, chrome, nickel, titane...) peuvent être ajoutés en plus faible quantité pour conférer d'autres propriétés, à l'exemple du chrome pour l'anticorrosion.

Cependant, l'augmentation de la résistance mécanique par la présence d'éléments d'alliages est au détriment d'autres propriétés, comme le comportement en corrosion. Par exemple, l'alliage d'aluminium 2024 grandement utilisé dans le milieu aéronautique se caractérise par des précipités durcissants, tels que  $Al_2CuMg$ . Ces micro-précipités augmentent la sensibilité à la corrosion de

l'alliage d'aluminium. En effet, un couplage galvanique entre ces précipités et la matrice d'aluminium entraîne de la corrosion, d'une part intergranulaire, et d'autre part par piqûres autour des précipités [1].

Ainsi, l'utilisation de l'alliage d'aluminium 2024 nécessite la mise en place d'une protection complémentaire contre la corrosion.

## I.2. La protection anticorrosion des alliages d'aluminium

L'aluminium est un matériau sensible à l'oxydation du fait de son faible potentiel électrochimique standard (-1,66 V/ENH). Bien qu'il se forme naturellement à la surface de l'aluminium une couche de passivation, constituée d'oxyde et de quelques nanomètres d'épaisseur, celle-ci n'est cependant pas suffisante pour assurer une protection durable ; en effet elle n'est stable que sur un domaine restreint de pH ( $4 < \text{pH} < 8$ ), comme observé dans le diagramme de Pourbaix de l'aluminium (Figure I.1) figurant les différents domaines de stabilité dans l'eau à 25 °C en fonction du pH et du potentiel.

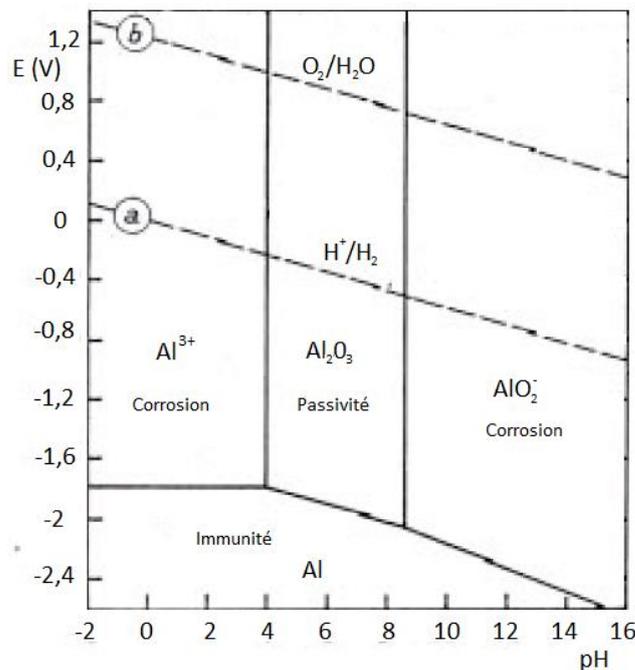


Figure I.1: Diagramme de Pourbaix de l'aluminium

La principale stratégie consiste donc à réaliser à la surface de l'aluminium une couche protectrice d'épaisseur, de morphologie et de compositions contrôlées, permettant sa protection contre la corrosion. À la suite de ce chapitre, seront détaillés dans un premier temps les procédés actuellement utilisés dans l'industrie, puis dans un second temps, les procédés en voie de développement.

### **I.2.1. Système de protection classique**

Le système de protection utilisé communément sur les alliages d'aluminium dans l'industrie aéronautique comprend un ensemble de trois couches successives de différentes épaisseurs :

- un traitement de surface (0-12  $\mu\text{m}$ ),
- une couche de primaire de peinture (5-25  $\mu\text{m}$ ),
- une couche dite de finition qui excède les 100  $\mu\text{m}$ .

Dans ce système, le traitement de surface est une étape importante, puisqu'il permet d'apporter une première protection à la corrosion, grâce à la formation contrôlée d'une couche en partie passivante, qui permet en outre une meilleure adhérence de la couche de primaire de peinture. Les traitements les plus utilisés sont la conversion chimique et la conversion électrochimique, nommée anodisation. Ces deux traitements vont être explicités à la suite, en mettant en avant les problématiques environnementales auxquelles sont soumis les industriels lors de leurs mises en œuvre.

### **I.2.2. Conversion chimique**

La conversion chimique est un procédé de traitement de surface, par simple immersion, ayant pour but d'élaborer à la surface du matériau une couche protectrice d'oxy-hydroxydes insolubles. Généralement, les bains utilisés pour l'aluminium peuvent être acides ou basiques, et contiennent des espèces telles que les ions  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (chromatation) ou les ions  $\text{PO}_4^{2-}$  (phosphatation). Dans le premier cas, est obtenue une couche constituée d'oxydes d'aluminium et de chrome ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ - $\text{Cr}(\text{OH})_3$  et  $\text{Cr}(\text{OH})\text{CrO}_4$ ), couche riche en  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  et  $\text{Cr}^{\text{III}}$ , composés présentant des propriétés anticorrosion [2–4]. Dans l'industrie aéronautique, ce type de procédé est largement utilisé, car la couche passivante ainsi formée offre de plus une excellente base d'accroche pour les peintures qui sont ensuite appliquées.

Cependant, l'utilisation de procédés mettant en jeu des composés à base de  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  tend à être proscrite, car ils sont répertoriés comme étant cancérigènes, mutagènes et reprotoxiques (CMR). Une alternative consiste à créer des couches de conversion à partir de composés dérivés du  $\text{Cr}^{\text{III}}$  [5] ou en utilisant comme substituants des inhibiteurs de corrosion comme le cérium [6–8]. Toutefois, ces procédés alternatifs ne sont pas totalement satisfaisants, car il a été constaté des cas de délamination de la couche de conversion, ce qui limite encore la mise en œuvre industrielle de ce type de conversion chimique [9].

### **I.2.3. Conversion électrochimique : l'anodisation**

L'oxydation anodique, nommée aussi anodisation, découverte par Buff en 1857, permet la formation d'une couche d'oxyde plus épaisse que la couche de passivation naturelle de l'aluminium. Ce procédé, détaillé dans le chapitre III, est largement industrialisé et permet de conférer au matériau de nouvelles propriétés permettant d'améliorer la tenue à la corrosion [10], d'augmenter le coefficient de frottement [11–13] ou encore d'isoler électriquement ou thermiquement le substrat. C'est De Saint Martin qui a développé, au début du XX<sup>e</sup> siècle (1911), les principes de l'anodisation sulfurique, alors que l'oxydation chromique a été brevetée par Bengough et Stuart en 1923. Depuis, de nombreuses études et modifications des paramètres et des électrolytes ont été réalisées permettant des améliorations industrielles, économiques et environnementales. Ainsi, ces dernières années, de nouveaux électrolytes comme le bain sulfo-borique et le bain sulfo-tartrique ont émergé, afin de se substituer au bain chromique, largement utilisé industriellement dans la protection anticorrosion des alliages d'aluminium, mais qui se trouve à présent confronté aux nouvelles normes environnementales [14–17].

Selon l'électrolyte utilisé, l'anodisation peut être compacte ou poreuse. Celle réalisée dans un électrolyte sans action dissolvante (ex : acide borique, tartrique, citrique, tartrate d'ammonium, phosphate de sodium) est dite compacte, alors que celle mise en œuvre dans un milieu à action dissolvante (ex : acide sulfurique, chromique, phosphorique, oxalique...) est dite poreuse. Cette porosité offre des possibilités ultérieures de fonctionnalisation : de coloration par pigmentation, d'amélioration de l'adhérence des peintures ou encore d'insertion d'inhibiteurs de corrosion. Par ailleurs, le colmatage des pores assure un renforcement de la résistance à la corrosion [18], ce qui en fait un post-traitement amplement utilisé dans le domaine aéronautique.

### **I.2.4. Colmatage**

Le film anodique poreux formé sur le substrat d'aluminium, présente des pores, avec une tortuosité plus ou moins importante. Ces pores peuvent être donc colmatés afin d'augmenter la résistance à l'imprégnation des espèces corrosives à l'intérieur du film, et ainsi améliorer la résistance à la corrosion [19–21].

#### **I.2.4.a. Colmatage hydrothermal**

Le colmatage hydrothermal est le colmatage le plus communément utilisé. Il consiste à transformer l'oxyde d'aluminium (constituant le film anodique) en boehmite, grâce à un phénomène d'hydratation obtenue, par immersion du film dans de l'eau dé-ionisée à 98°C. Cette transformation permet l'obturation des pores par le biais d'une expansion du volume molaire. Le mécanisme de ce

type de colmatage a tout d'abord été étudié par Hoar [19]. Plus récemment, J.A. Gonzalez et al. [22] ont proposé un mécanisme en deux étapes, dans lequel les parois des pores tout d'abord se dissolvent en surface, puis forment un gel d'alumine qui rapidement cristallisent sous forme de boehmite. Cependant, la tenue en corrosion est limitée car le colmatage de la couche poreuse reste partiel : seuls les premiers microns de la surface externe de la couche sont en effet obstrués.

#### **I.2.4.b. Colmatage avec inhibiteur de corrosion**

Afin d'augmenter la tenue en corrosion des couches obtenues, il est possible de mettre des éléments d'addition dans le bain de colmatage. Le bichromate de potassium, le plus utilisé au niveau industriel, confère au film anodique une très bonne résistance à la corrosion associée à des propriétés d'autocicatrisation.

Cependant, ce composé est amené à être remplacé du fait de sa toxicité. En conséquence, de nouveaux composés sont actuellement étudiés, au niveau laboratoire ou bien au stade de la pré-industrialisation, à l'exemple des sels de molybdène ou de cérium, qui forment au sein des pores des précipités pouvant améliorer la tenue à la corrosion. X.Yu et al. [23] a également montré que le cérium permet, sous certaines conditions, d'obtenir un colmatage sur toute la hauteur des pores, formant ainsi une première barrière à la corrosion. Le colmatage se réalise dans de l'eau oxygénée permettant l'oxydation des ions cérium à la surface des pores. Il a aussi été montré la possibilité de colmater à froid avec des fluorures de nickel [24,25].

### **I.3. Procédés en voie de développement**

La partie ci-dessus a exposé les traitements de surface majoritairement utilisés dans l'industrie, et spécifiquement dans le domaine aéronautique. Pour chacun des cas, il a été souligné l'utilisation de composés chimiques comme le  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  qui sont amenés à être substitués du fait de leur toxicité et des nouvelles normes environnementales. Il est alors nécessaire de développer de nouveaux traitements de surface (procédés sol-gel, électrophorétique) qui vont être détaillés dans le paragraphe suivant.

#### **I.3.1. Procédé sol-gel**

Ce nouveau type de traitement peut conférer aux alliages d'aluminium une couche protectrice avec une propriété barrière. Cette couche est formée à partir d'un sol d'alkoxydes se transformant en gel à la suite de réactions d'hydrolyse-condensation [26,27]. Après séchage de ce gel, un xérogel est obtenu constituant une couche barrière d'autant plus efficace que le séchage est contrôlé et que l'affinité avec le substrat est maximale, c'est-à-dire par formation de liaisons covalentes avec le substrat. Il est également possible d'y inclure des nano-réservoirs contenant des inhibiteurs de

corrosion [28–31]. Les revêtements peuvent être réalisés par dip-coating, spray-coating ou spin-coating, des procédés simples à mettre en œuvre (Figure I.2).

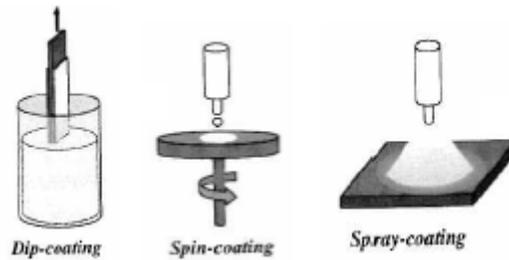


Figure I.2. Différentes techniques de dépôt pour les revêtements sol-gel

### I.3.2. Dépôt Electrophorétique : solution en devenir

L'électrophorèse est un procédé permettant de créer sur un substrat un dépôt de particules, issues d'une dispersion colloïdale ou d'une suspension, sous l'action d'un champ électrique. L'existence ou la création d'un potentiel zêta (positif ou négatif) à la surface des particules est l'origine de leur migration sous le champ électrique ; les particules viennent s'agglomérer/coaguler à l'électrode de signe opposé [32,33] (Figure I.3).

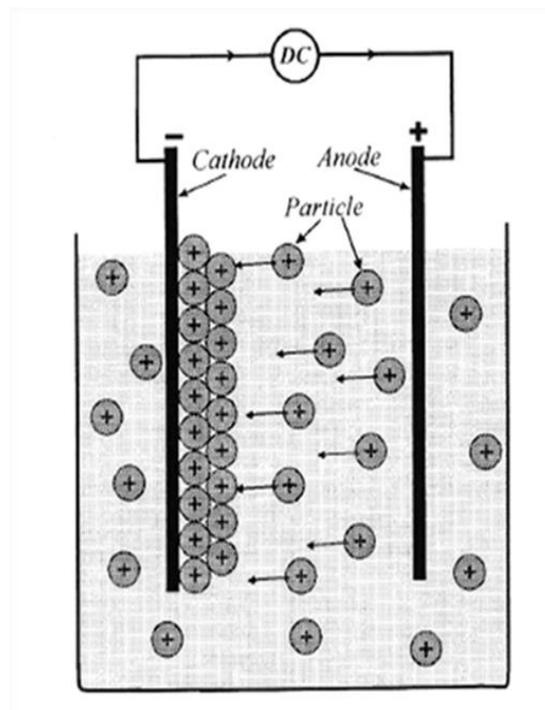


Figure I.3. Principe de procédé de dépôt par électrophorèse

L'électrophorèse dépend à la fois des propriétés physiques de la dispersion/suspension et des paramètres du procédé suivants :

- La conductivité
- Le potentiel zêta
- La viscosité
- Le temps de dépôt
- La tension appliquée
- La concentration de solide en suspension
- La conductivité du substrat

Cette technique de dépôt est déjà utilisée à l'échelle industrielle car elle permet la réalisation de dépôts homogènes quelle que soit la géométrie du substrat. Actuellement, ce type de procédé de dépôt est utilisé dans différents domaines tels que le biomédical [34], la microélectronique [35] ou encore l'énergie [36,37]... Ce mode de dépôt est également employé dans le secteur de l'automobile pour la réalisation des peintures (cataphorèse)[38].

#### **I.4. Enjeux scientifiques de thèse**

Comme présenté succinctement dans ce premier chapitre, les traitements de surface actuellement mis en œuvre pour la protection contre la corrosion, comportent pour la plupart des composés CMR à l'exemple du chrome hexavalent, ces solutions de traitement de surface anticorrosion étant actuellement les plus efficaces sur alliages d'aluminium aéronautiques. Cependant, les nouvelles normes environnementales en vigueur visent à interdire à moyen terme l'utilisation des produits chimiques CMR, notamment ceux à base de Cr<sup>VI</sup>. L'enjeu consiste donc à proposer des alternatives « vertes » et efficaces d'un point de vue résistance à la corrosion.

Sur les bases de travaux précédents [39], la solution proposée ici consistera à substituer l'étape de colmatage des pores de films anodiques par l'insertion électrophorétique de particules issues d'une dispersion colloïdale aqueuse.

Pour cela, il faudra tout d'abord élaborer un film anodique poreux modèle, ainsi qu'une dispersion colloïdale aqueuse. Les particules devront avoir une taille permettant leur incorporation dans le film anodique modèle, soit inférieure à 50 nm. Le choix s'est orienté vers des particules de boehmite dont la composition chimique est proche du film anodique, ce qui permettrait d'obtenir une couche compacte de plusieurs micromètres, alors qu'elle n'est que d'une centaine de nanomètres après

l'étape d'anodisation. Le travail portera ensuite sur la caractérisation et la modification des dispersions de boehmite en vue de l'incorporation ultérieure des particules dans le film anodique poreux, tout d'abord par simple immersion (*dip-coating*), et enfin à l'aide d'un champ électrique (*électrophorèse*).

## I.5. Références

- [1] V. Guillaumin, G. Mankowski, *Localized corrosion of 2024 T351 aluminium alloy in chloride media*, Corros. Sci. 41 **1998** 421–438.
- [2] G.M. Brown, K. Kobayashi, *Nucleation and Growth of a Chromate Conversion Coating on Aluminum Alloy AA 2024-T3*, J. Electrochem. Soc. 148 **2001** B457–B466.
- [3] P. Campestrini, E.P.M. van Westing, J.H.W. de Wit, *Influence of surface preparation on performance of chromate conversion coatings on Alclad 2024 aluminium alloy: Part I: Nucleation and growth*, Electrochimica Acta. 46 **2001** 2553–2571.
- [4] W. Zhang, B. Hurley, R.G. Buchheit, *Characterization of Chromate Conversion Coating Formation and Breakdown Using Electrode Arrays*, J. Electrochem. Soc. 149 **2002** B357–B365.
- [5] F. Pearlstein, V.S. Agarwala, *Trivalent chromium solutions for applying chemical conversion coatings to aluminium alloys or for sealing anodized aluminium*, Plat. Surf. Finish. 81 **1994** 50–55.
- [6] A.S. Hamdy, A.M. Beccaria, P. Traverso, *Corrosion protection of aluminium metal–matrix composites by cerium conversion coatings*, Surf. Interface Anal. 34 **2002** 171–175.
- [7] M. Bethencourt, F.J. Botana, M.J. Cano, M. Marcos, *High protective, environmental friendly and short-time developed conversion coatings for aluminium alloys*, Appl. Surf. Sci. 189 **2002** 162–173.
- [8] J.W. Bibber, *Chromate-free conversion coatings for aluminum*, Plat. Surf. Finish. 90 **2003** 40–43.
- [9] P. Campestrini, H. Terry, A. Hovestad, J.H.W. de Wit, *Formation of a cerium-based conversion coating on AA2024: relationship with the microstructure*, Surf. Coat. Technol. 176 **2004** 365–381.
- [10] G.E. Thompson, L. Zhang, C.J.E. Smith, P. Skeldon, *Boric/Sulfuric Acid Anodizing of Aluminum Alloys 2024 and 7075: Film Growth and Corrosion Resistance*, Corrosion. 55 **1999** 1052–1061.
- [11] D. Choi, S. Lee, S. Kim, P. Lee, K. Lee, H. Park, et al., *Dependence of adhesion and friction on porosity in porous anodic alumina films*, Scr. Mater. 58 **2008** 870–873.
- [12] H. Kim, D. Kim, W. Lee, S.J. Cho, J.-H. Hahn, H.-S. Ahn, *Tribological properties of nanoporous anodic aluminum oxide film*, Surf. Coat. Technol. 205 **2010** 1431–1437.
- [13] J. Escobar, L. Arurault, V. Turq, *Improvement of the tribological behavior of PTFE-anodic film composites prepared on 1050 aluminum substrate*, Appl. Surf. Sci. 258 **2012** 8199–8208.
- [14] A. Dattilo, S. Tamiro, C. Romano, *Anodizing process, with low environmental impact, for a woodpiece of aluminum or aluminum alloys*, Patent EP1233084, **2002**.
- [15] L. Cadwell Stancin, L. Douglas, *Accelerated sulfuric acid and boric sulfuric acid anodize process*, Patent WO2004027121, **2004**.
- [16] J. Zhang, X. Zhao, Y. Zuo, J. Xiong, *The bonding strength and corrosion resistance of aluminum alloy by anodizing treatment in a phosphoric acid modified boric acid/sulfuric acid bath*, Surf. Coat. Technol. 202 **2008** 3149–3156.

- [17] M. Saeedikhani, M. Javidi, A. Yazdani, *Anodizing of 2024-T3 aluminum alloy in sulfuric-boric-phosphoric acids and its corrosion behavior*, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 23 **2013** 2551–2559.
- [18] Y. Zuo, P.-H. Zhao, J.-M. Zhao, *The influences of sealing methods on corrosion behavior of anodized aluminum alloys in NaCl solutions*, *Surf. Coat. Technol.* 166 **2003** 237–242.
- [19] T.P. Hoar, G.C. Wood, *The sealing of porous anodic oxide films on aluminium*, *Electrochimica Acta*. 7 **1962** 333–353.
- [20] K. Wefers, *The Mechanism of Sealing of Anodic Oxide Coatings on Aluminium*, *Aluminium*. 49 **1973** 553–561.
- [21] F. Mansfeld, C. Chen, C.B. Breslin, D. Dull, *Sealing of Anodized Aluminum Alloys with Rare Earth Metal Salt Solutions*, *J. Electrochem. Soc.* 145 **1998** 2792–2798.
- [22] J.A. González, V. López, E. Otero, A. Bautista, *Postsealing Changes in Porous Aluminum Oxide Films Obtained in Sulfuric Acid Solutions*, *J. Electrochem. Soc.* 147 **2000** 984–990.
- [23] X. Yu, C. Cao, *Electrochemical study of the corrosion behavior of Ce sealing of anodized 2024 aluminum alloy*, *Thin Solid Films*. 423 **2003** 252–256.
- [24] A. Dito, F. Tegiacchi, *Cold sealing of anodized aluminium with nickel salt solutions*, *Plat. Surf. Finish.* 72 **1985** 72–78.
- [25] M.R. Kalantary, D.R. Gabe, D.H. Ross, *A model for the mechanism of nickel fluoride cold sealing of anodized aluminium*, *J. Appl. Electrochem.* 22 **1992** 268–276.
- [26] M.L. Zheludkevich, I.M. Salvado, M.G.S. Ferreira, *Sol-gel coatings for corrosion protection of metals*, *J. Mater. Chem.* 15 **2005** 5099.
- [27] D. Wang, G.P. Bierwagen, *Sol-gel coatings on metals for corrosion protection*, *Prog. Org. Coat.* 64 **2009** 327–338.
- [28] M.L. Zheludkevich, R. Serra, M.F. Montemor, K.A. Yasakau, I.M.M. Salvado, M.G.S. Ferreira, *Nanostructured sol-gel coatings doped with cerium nitrate as pre-treatments for AA2024-T3: Corrosion protection performance*, *Electrochimica Acta*. 51 **2005** 208–217.
- [29] M. Schem, T. Schmidt, J. Gerwann, M. Wittmar, M. Veith, G.E. Thompson, et al., *CeO<sub>2</sub>-filled sol-gel coatings for corrosion protection of AA2024-T3 aluminium alloy*, *Corros. Sci.* 51 **2009** 2304–2315.
- [30] N.P. Tavandashti, S. Sanjabi, *Corrosion study of hybrid sol-gel coatings containing boehmite nanoparticles loaded with cerium nitrate corrosion inhibitor*, *Prog. Org. Coat.* 69 **2010** 384–391.
- [31] J.-B. Cambon, F. Ansart, J.-P. Bonino, V. Turq, *Effect of cerium concentration on corrosion resistance and polymerization of hybrid sol-gel coating on martensitic stainless steel*, *Prog. Org. Coat.* 75 **2012** 486–493.
- [32] O.O. Van der Biest, L.J. Vandeperre, *Electrophoretic Deposition of Materials*, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 29 **1999** 327–352.

- [33] L. Besra, M. Liu, *A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD)*, Prog. Mater. Sci. 52 **2007** 1–61.
- [34] T. Moritz, W. Eiselt, K. Moritz, *Electrophoretic deposition applied to ceramic dental crowns and bridges*, J. Mater. Sci. 41 **2006** 8123–8129.
- [35] S.J. Limmer, S. Seraji, Y. Wu, T.P. Chou, C. Nguyen, G.Z. Cao, *Template-based growth of various oxide nanorods by sol-gel electrophoresis*, Adv. Funct. Mater. 12 **2002** 59–64.
- [36] P.L. Taberna, S. Mitra, P. Poizot, P. Simon, J.-M. Tarascon, *High rate capabilities Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-based Cu nano-architected electrodes for lithium-ion battery applications*, Nat. Mater. 5 **2006** 567–573.
- [37] L. Bazin, M. Gressier, P.-L. Taberna, M.-J. Menu, P. Simon, *Electrophoretic silica-coating process on a nano-structured copper electrode*, Chem. Commun. **2008** 5004.
- [38] N. De Calmes, J.-M. Aubry, *Comportement de l'oxyde de titane dans la cataphorèse*, Thèse, Université de Lille 1, **1995**.
- [39] B. Fori, *Etude des mécanismes électrophorétiques conduisant à l'imprégnation de films anodiques élaborés sur alliage d'aluminium par des dispersions colloïdales*, Thèse, Université Toulouse III - Paul Sabatier, **2013**.



**Chapitre II**  
**Techniques expérimentales**

<u>II.1. Protocoles d'élaboration des films anodiques et des dépôts électrophorétiques de nanoparticules de boehmite</u> .....	37
<u>II.1.1. Elaboration du film anodique modèle</u> .....	37
<u>II.1.1.a. Pré-traitement du substrat</u> .....	37
<u>II.1.1.b. Anodisation du substrat</u> .....	38
<u>II.1.2. Elaboration de dépôts de nanoparticules de boehmite</u> .....	38
<u>II.1.2.a. Préparation du sol de boehmite</u> .....	38
<u>II.1.2.b. Réalisation du dépôt par dip-coating</u> .....	39
<u>II.1.2.c. Réalisation du dépôt électrophorétique</u> .....	39
<u>II.2. Techniques de caractérisation</u> .....	40
<u>II.2.1. Analyses physico-chimiques de la dispersion colloïdale</u> .....	40
<u>II.2.1.a. Potentiel Zêta</u> .....	40
<u>II.2.1.b. Taille des particules</u> .....	40
<u>II.2.2. Analyses de la composition chimique – Diffraction des rayons X</u> .....	41
<u>II.2.3. Microscopie électronique à balayage à effet de champ (MEB-FEG)</u> .....	41
<u>II.2.4. Caractérisations électrochimiques</u> .....	42
<u>II.2.4.a. Voltampérométrie cyclique</u> .....	42
<u>II.2.4.b. Spectroscopie d'impédance électrochimique</u> .....	42
<u>II.3. Références</u> .....	44

Ce deuxième chapitre présentera dans un premier temps les procédés et matériels mis en œuvre afin d'élaborer le film anodique, les particules de boehmite et les dépôts correspondants par trempage-retrait (dip-coating) ou par électrophorèse. Dans un second temps, seront présentées les différentes techniques de caractérisations qui vont permettre de fournir les propriétés physico-chimiques de la dispersion colloïdale de boehmite, la microstructure des particules, du film anodique et des dépôts ou encore les propriétés électrochimiques des dépôts obtenus.

## II.1. Protocoles d'élaboration des films anodiques et des dépôts électrophorétiques de nanoparticules de boehmite

Avant d'effectuer les dépôts des particules (par dip-coating ou électrophorèse), l'alliage d'aluminium (ici l'alliage 1050) subit tout d'abord un prétraitement, comprenant un dégraissage, un décapage et une neutralisation (Figure II.1), puis une oxydation électrochimique (aussi appelée anodisation), à l'issue de laquelle est obtenu un film anodique modèle, homogène et relativement ordonné [1,2].

Le protocole complet subi par le substrat d'aluminium, des prétraitements à l'électrophorèse en passant par l'anodisation, est décrit schématiquement dans la Figure II.1.

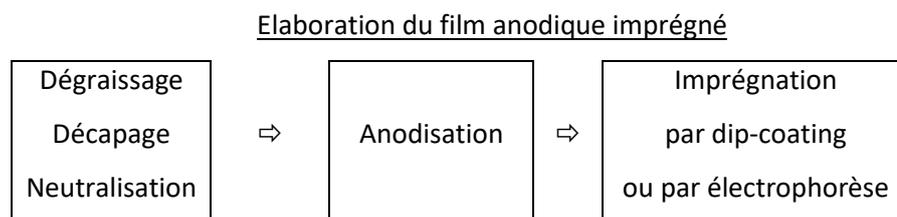


Figure II.1. Schéma représentant les différentes étapes du procédé d'imprégnation électrophorétique (ou de dip-coating) d'un film anodique par des nanoparticules

Ces différentes étapes vont être détaillées dans les paragraphes suivants.

### II.1.1. Elaboration du film anodique modèle

Le substrat utilisé dans cette étude est constitué d'alliage d'aluminium 1050. Les échantillons sont des plaques laminées de 1 mm d'épaisseur, et de 20 x 20 mm de surface traitée.

#### II.1.1.a. Pré-traitement du substrat

Le prétraitement subi par le substrat comprend trois étapes : tout d'abord un dégraissage à l'éthanol est effectué à l'aide d'un papier absorbant ; puis le substrat est immergé dans un bain de décapage basique ( $\text{NaOH}$  à  $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) à  $40^\circ\text{C}$  pendant 5 min ; enfin, le prétraitement se termine par une immersion au sein d'un bain dit de neutralisation (solution d'acide nitrique concentrée à 25% vol) pendant 2 min à température ambiante.

### II.1.1.b. Anodisation du substrat

L'anodisation du substrat s'effectue en mode galvanostatique avec un générateur TDK-Lambda pouvant délivrer un courant maximal de 5 A et une tension maximale de 300 V. L'électrolyte utilisé est de l'acide phosphorique concentré à  $0,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Pour réaliser l'anodisation, le substrat est placé à l'anode avec comme contre-électrode du plomb ( $40 \times 30 \times 1 \text{ mm}$  de surface immergée).

Les paramètres d'anodisation utilisés sont les suivants

- Durée : 29 min
- Densité de courant :  $1,5 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$
- Température du bain :  $25^\circ\text{C}$

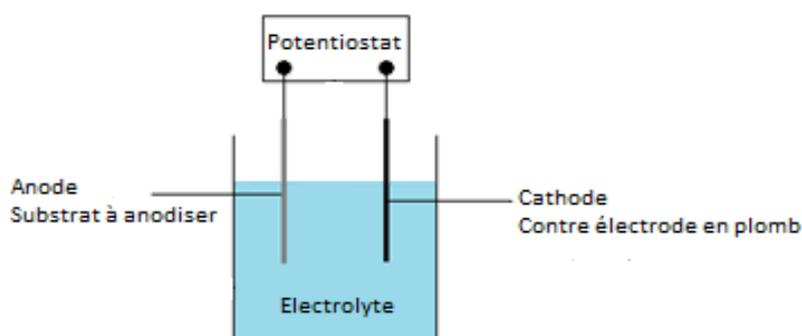


Figure II.2. Montage expérimental pour l'anodisation du substrat d'aluminium

## II.1.2. Elaboration de dépôts de nanoparticules de boehmite

### II.1.2.a. Préparation du sol de boehmite

La boehmite a été préparée à partir du protocole de Yoldas [3] par hydrolyse effectuée à  $80^\circ\text{C}$ , du tri-sec-butoxyde d'aluminium (ASB) dans un excès d'eau, avec un taux d'hydrolyse  $\text{H}_2\text{O}/\text{Al} \approx 100$ . En pratique, pour 1 L d'eau osmosée, 136,75 g (0,01 mol) d'ASB sont prélevés et sont mis sous agitation (10-15 min). Ensuite, 1 L d'eau osmosée chauffée à  $80^\circ\text{C}$  sont ajoutés en une fois. Un précipité blanc apparaît immédiatement. 2,56 mL d'acide nitrique pur ( $\text{HNO}_3$  68% vol.) est ajouté goutte à goutte pour réaliser la peptisation ( $\text{HNO}_3/\text{Al} = 0,07$ ). La solution est maintenue sous agitation magnétique dans un bain d'huile à  $85^\circ\text{C}$  pendant 24 h. Afin d'éviter l'évaporation des solvants, il est nécessaire de couvrir l'erlenmeyer 1 h après le chauffage à  $85^\circ\text{C}$ . Ce protocole permet d'obtenir d'une suspension colloïdale de nanoparticules (NP), correspondant à une concentration de  $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  en aluminium.

### II.1.2.b. Réalisation du dépôt par dip-coating

Le dépôt par dip-coating (/trempage-retrait) consiste à immerger l'échantillon dans une solution (ici le sol de boehmite) et à le retirer à une vitesse constante et contrôlée. Cette opération donne lieu à l'entraînement à la surface d'un film de liquide dont l'épaisseur est fonction de la vitesse de retrait (loi de Landau-Levich [4]). En pratique, le substrat anodisé est introduit dans 100 mL de boehmite à une vitesse de  $10 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ , immergé pendant 15 min puis retiré à une vitesse de  $25 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ . Le séchage du dépôt s'effectue à atmosphère ambiante, le substrat étant posé à plat.

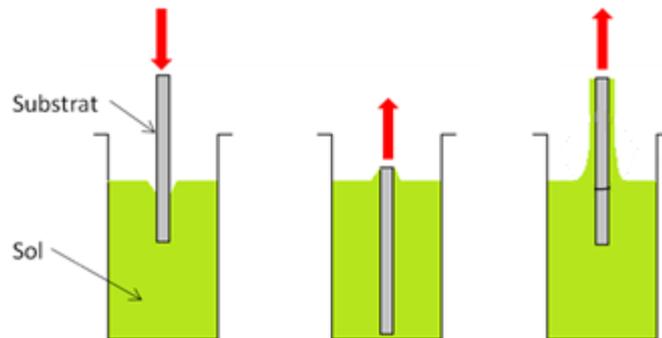


Figure II.3. Schéma du principe de dépôt par dip-coating

### II.1.2.c. Réalisation du dépôt électrophorétique

L'imprégnation électrophorétique sur le substrat anodisé est réalisée dans une cellule de 100 mL. La tension pour réaliser les dépôts est appliquée à l'aide d'un générateur de la marque KEITHLEY. Lors des dépôts, l'intensité dans le circuit est mesurée à l'aide d'un oscilloscope de la marque GW INSTEK GDS-2104 branché aux bornes d'une résistance en série de  $100 \Omega$ . Le substrat anodisé est placé à la cathode et une électrode de titane platiné est utilisée comme contre-électrode. Le séchage des dépôts s'effectue à atmosphère ambiante.

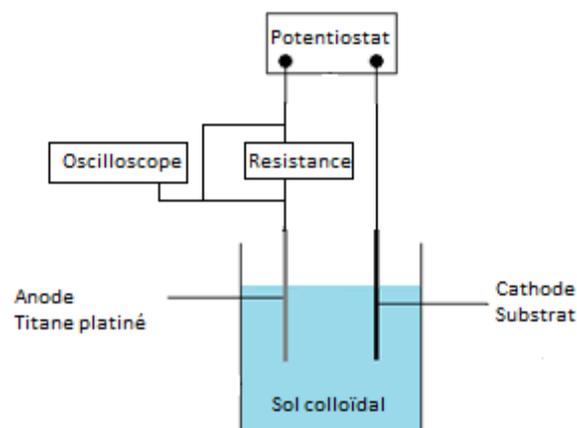


Figure II.4. Schéma du dispositif de dépôt électrophorétique

## II.2. Techniques de caractérisation

### II.2.1. Analyses physico-chimiques de la dispersion colloïdale

#### II.2.1.a. Potentiel Zêta

Le potentiel zêta, propriété donnant une indication sur la stabilité des particules en solution, du sol de boehmite a été analysé à l'aide d'un nanosizer ZS90 MALVERN, équipé d'un laser à 633 nm couplé au logiciel zetasizer. Toutes les mesures ont été faites à 25°C avec un angle de diffusion à 90° dans une cellule capillaire. Le potentiel zêta est mesuré en appliquant un champ électrique à travers la dispersion colloïdale introduite dans une cellule jetable en polycarbonate. Le principe de cette mesure est similaire à la vélocimétrie laser ou électrophorèse laser Doppler qui consiste à analyser le décalage en fréquence (et en phase) entre la lumière émise et diffusée par les particules alors en mouvement sous l'action du champ électrique appliqué. L'analyse de ce décalage permet de remonter à leur vitesse qui donne accès à leur mobilité électrophorétique  $\mu_p$  (en  $\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Puis grâce à l'approximation de Hückel (particules nanométriques), le potentiel zêta est défini par la relation suivante :

$$\zeta = \frac{3 \cdot \eta \cdot \mu_p}{2 \cdot \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0} \quad \text{Relation II.1}$$

avec  $\varepsilon_r$  la permittivité relative du solvant,  $\varepsilon_0$  la permittivité dans le vide ( $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$ ),  $\zeta$  le potentiel zêta (en V) et  $\eta$  la viscosité (en Pa·s)

#### II.2.1.b. Taille des particules

La taille des particules est mesurée à 25°C par la technique DLS (« Dynamic Light Scattering », en français diffusion dynamique de la lumière) à l'aide d'un nanosizer ZS90 MALVERN couplé au logiciel zetasizer. La lumière d'un laser d'une longueur d'onde de 633 nm est envoyée à travers le sol de nanoparticules stocké dans une cuvette (1 x 1 x 3 cm). Les particules vont diffuser la lumière dont l'intensité varie en fonction du temps, dépendante de la taille des particules. En effet sous l'agitation thermique, les particules sont soumises au mouvement brownien engendrant une modification sans cesse de la distance entre diffuseurs. Le signal de l'intensité totale une fois obtenu est traité mathématiquement par une fonction d'autocorrélation permettant ainsi de calculer le coefficient de diffusion ; le rayon hydrodynamique  $R_H$  (m) des particules est ensuite calculé en appliquant la loi de Stokes-Einstein, soit finalement :

$$R_H = \frac{k_B \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta_S \cdot D} \quad \text{Relation II.2}$$

Avec  $k_B$  la constante de Boltzmann (en  $\text{m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ ),  $\eta_s$  la viscosité du fluide (en  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $D$  le coefficient de diffusion (en  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) et  $T$  la température (en K)

Le rayon alors obtenu est un rayon d'une sphère théorique qui aurait le même coefficient de diffusion que la particule étudiée. Cette technique permet d'obtenir un rayon hydrodynamique de la particule prenant en compte la particule ainsi que la double-couche électrochimique.

### **II.2.2. Analyses de la composition chimique – Diffraction des rayons X**

Des analyses cristallographiques des particules par diffraction des rayons X sont effectuées afin de déterminer leur structure et leur composition chimique. Cette technique consiste à bombarder un matériau cristallin avec des rayons X et à mesurer l'intensité ainsi que l'angle de diffraction des rayons X par les différents plans cristallins de matériau. Ces mesures sont réalisées à l'aide d'un appareil de marque Brucker AXS D4 ENDEAVOR automatisé en géométrie Bragg-Brentano  $\theta$ - $2\theta$  muni d'un tube de rayons X au cuivre ( $\text{CuK}_\alpha$ ,  $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$ ). Les analyses sont effectuées dans un domaine angulaire de  $10$  à  $100^\circ$  ( $2\theta$ ).

Dans le cas spécifique des films anodiques, ils ont été caractérisés par diffraction des rayons X en incidence rasante (angle de  $1^\circ$  entre rayon incident et la surface du substrat); dans cette configuration, seul le détecteur est mobile. Les mesures sont effectuées dans un domaine angulaire de  $20$  à  $80^\circ$  à l'aide d'un appareil de la marque SIEMENS D5000 muni d'un tube de rayons X au cuivre ( $\text{CuK}_\alpha$ ,  $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$ ).

Les domaines sont traités avec le logiciel EVA afin de tracer les diagrammes de diffraction.

### **II.2.3. Microscopie électronique à balayage à effet de champ (MEB-FEG)**

Des observations en tranche des films anodiques, sans ou avec dépôts, sont réalisées à l'aide d'un MEB à effet de champ MEB-FEG JEOL 6700F. Ce type de matériel permet d'analyser finement les films anodiques et les nanoparticules, avec une résolution d'environ  $1 \text{ nm}$ . Les sections transverses sont préparées par clivage (Figure II.5) [1]. Il s'agit en fait de réaliser une entaille sur la face arrière du substrat puis de le fracturer mécaniquement sans détériorer la microstructure du film.

Les échantillons sont ensuite collés sur des plots avec de la laque d'argent puis métalliser (JEOL JFC-2300HR) au platine pendant  $30 \text{ sec}$  à une intensité de  $80 \text{ mA}$  et une pression de  $1 \text{ Pa}$ .

Les micrographies obtenues ont permis de déterminer l'épaisseur de la couche barrière, ainsi que le diamètre des pores et la densité des pores à l'aide d'une analyse d'images par le logiciel libre ImageJ (<http://rsb.info.nih.gov/ij/>).

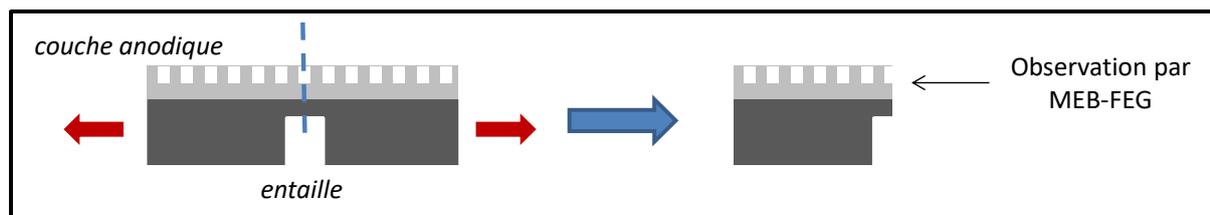


Figure II.5 Schéma de la préparation des échantillons par fracture transverse en vue des observations par MEB-FEG [1]

## II.2.4. Caractérisations électrochimiques

### II.2.4.a. Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique est une technique électrochimique consistant à appliquer un potentiel (potentiel imposé par rapport à une électrode de référence) variant linéairement avec le temps entre deux limites de potentiel ; le courant résultant est enregistré. Ces mesures ont été réalisées à l'aide d'un générateur SP-150 de Biologic, piloté par un ordinateur via le logiciel EC-Lab de Biologic.

Le montage utilisé est un montage à trois électrodes avec comme électrode de référence une électrode au calomel saturé ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}/\text{KCl}_{\text{sat}}$ ). Le balayage a été effectué à une vitesse de  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  avec un potentiel appliqué à partir du potentiel libre  $E_{\text{OCP}}$  (*open current potential*) jusqu'à un potentiel de  $-10 \text{ V/ECS}$  avant de revenir au potentiel libre.

### II.2.4.b. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SEI) a tout d'abord été utilisée dans le but d'analyser le comportement électrochimique des films anodiques au sein du sol de boehmite. Puis le comportement des films anodiques avec ou sans dépôt dans un milieu non corrosif ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) puis corrosif ( $\text{NaCl}$ ).

Cette technique consiste à appliquer à une électrode une variation sinusoïdale en potentiel  $E = E_{\text{OCP}} + \Delta E \sin(\omega t)$  ;  $E_{\text{OCP}}$  étant le potentiel libre, puis à mesurer la réponse sinusoïdale en courant ( $I = \Delta I \sin(\omega t + \varphi)$ ).  $\Delta E$  et  $\Delta I$  représentent les amplitudes des signaux,  $E_{\text{OCP}}$  les composantes stationnaires,  $\omega$  la pulsation du signal ( $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$ ) et enfin  $\varphi$  l'angle de déphasage ( $^\circ$ ). L'impédance  $Z(\omega)$  calculée correspond alors au rapport  $E/I$ .

La représentation graphique de cette mesure peut se faire de deux manières :

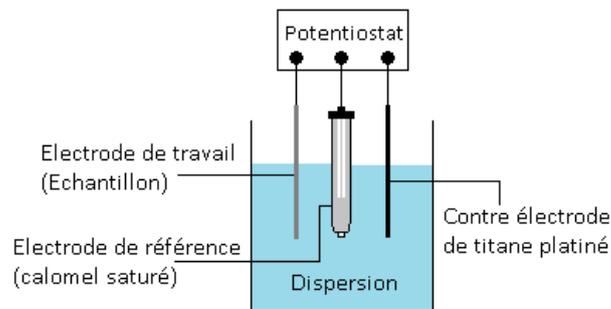
- La représentation Nyquist
- La représentation de Bode

La représentation de Nyquist qui est obtenue en traçant dans un repère orthonormé la partie imaginaire de l'impédance en fonction de sa partie réelle.

La représentation de Bode comprend deux graphiques où sont représentés le module de l'impédance et l'angle de déphase (phase) en fonction de la fréquence.

Ces diagrammes complémentaires permettent de déterminer notamment des constantes de temps caractéristiques de différents phénomènes se produisant à l'interface électrolyte/électrode de travail.

Pour réaliser ces mesures, une cellule équipée d'un montage à trois électrodes, comme illustré dans la Figure II.6, est utilisée. Les mesures sont effectuées à différentes fréquences entre 100 kHz et 50 mHz avec une amplitude de perturbation sinusoïdale de  $\pm 50 \text{ mV}_{\text{eff}}$ . Pour ces mesures, l'appareil utilisé a été le même que celui utilisé pour les voltampérométries cycliques.



**Figure II.6. Montage expérimental à trois électrodes pour les mesures d'impédances**

### II.3. Références

- [1] B. Fori, Etude des mécanismes électrophorétiques conduisant à l'imprégnation de films anodiques élaborés sur alliage d'aluminium par des dispersions colloïdales, Thèse, Université Toulouse III - Paul Sabatier, **2013**.
- [2] F. Le Coz, Elaboration et caractérisations de films anodiques hautement ordonnés, obtenus à partir de substrats d'aluminium, Thèse, Université Toulouse III - Paul Sabatier, **2007**.
- [3] B.E. Yoldas, *Alumina gels that form porous transparent Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, J. Mater. Sci. 10 **1975** 1856–1860.
- [4] L.D. Landau, B.G. Levich, *Entrainment of fluid by the driven plate*, Acta Physiochimm URSS. 17 **1942** 42–54.

**Chapitre III**  
**Elaboration et caractérisations**  
**du film anodique modèle**  
**et des nanoparticules de boehmite**

<u>III.1. Elaboration d'un film anodique modèle supporté sur alliage d'aluminium 1050</u> .....	47
<u>III.1.1. Etude bibliographique</u> .....	47
<u>III.1.1.a. Principe de l'anodisation poreuse</u> .....	47
<u>III.1.1.b. Influence des paramètres d'anodisation</u> .....	49
<u>III.1.1.b.i. Le substrat</u> .....	49
<u>III.1.1.b.ii. L'électrolyte</u> .....	49
<u>III.1.1.c. Film anodique poreux modèle</u> .....	50
<u>III.1.2. Caractéristiques microstructurales du film anodique « modèle »</u> .....	50
<u>III.1.2.a. Présentation de l'alliage 1050</u> .....	50
<u>III.1.2.b. Procédé d'anodisation</u> .....	51
<u>III.1.2.b.i. Paramètres opératoires</u> .....	51
<u>III.1.2.b.ii. Caractéristiques du film anodique « modèle »</u> .....	52
<u>III.1.3. Caractéristiques électriques du film anodique « modèle »</u> .....	54
<u>III.1.4. Conclusion</u> .....	55
<u>III.2. Elaboration d'une dispersion colloïdale stable de nanoparticules de boehmite</u> .....	56
<u>III.2.1. Etude bibliographique</u> .....	56
<u>III.2.1.a. Stabilité d'une dispersion colloïdale</u> .....	56
<u>III.2.1.a.i. Forces répulsives et attractives</u> .....	56
<u>III.2.1.a.ii. Théorie DLVO</u> .....	58
<u>III.2.1.a.iii. Optimisation de la stabilité</u> .....	59
<u>III.2.1.b. Les suspensions de nanoparticules de boehmite</u> .....	60
<u>III.2.1.b.i. Elaboration par précipitation</u> .....	61
<u>III.2.1.b.ii. Elaboration par sol-gel</u> .....	61
<u>III.2.2. Caractéristiques des nanoparticules de boehmite synthétisées</u> .....	62
<u>III.2.2.a. Caractéristiques de la suspension de nanoparticules</u> .....	62
<u>III.2.2.a.i. Influence de la dilution</u> .....	64
<u>III.2.2.a.ii. Influence de la peptisation</u> .....	65
<u>III.2.2.b. Caractéristiques des particules de boehmite optimisées</u> .....	65
<u>III.2.3. Conclusion</u> .....	67
<u>III.3. Conclusion du chapitre</u> .....	68
<u>III.4. Références</u> .....	69

Dans ce troisième chapitre, le premier point consistera à élaborer et caractériser un film anodique « modèle », présentant des pores rectilignes (non tortueux) et perpendiculaires à la surface du substrat. Ce type de microstructure doit faciliter la migration des particules et permettre de comprendre les mécanismes d'insertion des particules au sein des pores.

Puis, un second point reposera sur la synthèse des particules nanométriques de boehmite en voie aqueuse, ces particules dispersées devant avoir un diamètre inférieur à celui des pores du film anodique afin de permettre leur insertion.

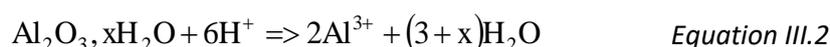
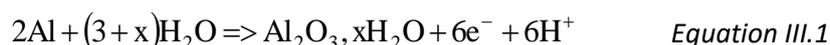
## **III.1. Elaboration d'un film anodique modèle supporté sur alliage d'aluminium 1050**

### **III.1.1. Etude bibliographique**

#### **III.1.1.a. Principe de l'anodisation poreuse**

L'anodisation est un procédé électrochimique menant à la formation d'un film d'oxyde à la surface de l'aluminium, à l'aide d'un champ électrique appliqué entre deux électrodes immergées dans un électrolyte. L'aluminium fait office d'anode dans le système, alors que la cathode est généralement une plaque en plomb, matériau électrochimiquement et chimiquement inerte en milieu acide.

Le film anodique poreux est le résultat d'une compétition entre deux phénomènes : la formation électrochimique de l'oxyde (*Equation III.1*) et la dissolution de l'oxyde en formation (*Equation III.2*), au contact de l'électrolyte.



Cependant la composition chimique du film anodique poreux s'avère complexe. En effet, ces deux simples équations ne permettent pas de résumer tous les phénomènes se produisant au cours de l'anodisation. Le film formé, généralement assimilé à de l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), comprend en réalité un ensemble d'oxydes d'aluminium avec des degrés d'hydratation et d'oxydation variables ( $\text{Al}_2\text{O}_3, x\text{H}_2\text{O}$  ;  $\text{Al}(\text{OH})_3$  et  $\text{AlOOH}$ ). De plus, des éléments chimiques provenant du bain peuvent être incorporés à des quantités différentes selon les électrolytes utilisés, et au final former des composés avec l'aluminium [1–3]. De même, les éléments d'addition présents dans l'alliage peuvent migrer et s'oxyder sous l'effet du champ électrique, et être présents également dans le film anodique [4].

Quant au mécanisme de formation, les études antérieures [5] ont montré qu'il comprenait en première approche une succession d'étapes (Figure III.1).

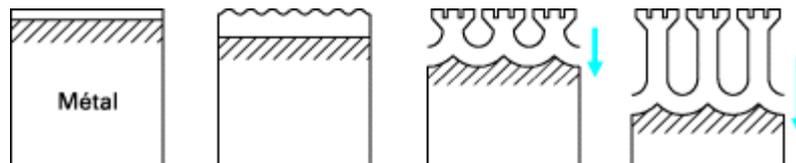


Figure III.1. Schéma représentant le mécanisme de croissance du film anodique

Lors de l'anodisation, l'aluminium est polarisé positivement ; il se forme tout d'abord une couche barrière à partir de l'association des ions  $\text{Al}^{3+}$  avec les ions  $\text{OH}^-$  et  $\text{O}^{2-}$  provenant de l'électrolyte (Equations III.3 à 6) [6]. Puis, au cours de l'anodisation, les ions hydroxydes  $\text{OH}^-$  et  $\text{O}^{2-}$  migrent à l'intérieur de la couche en formation, alors que les ions  $\text{Al}^{3+}$  migrent vers l'extérieur. La migration de ces espèces ioniques, identifiée sur la Figure III.2, permet la croissance du film aux deux interfaces film/électrolyte et film/alliage.



Cependant, rapidement les ions  $\text{Al}^{3+}$  diffusent directement dans l'électrolyte et n'interviennent plus dans la formation du film à l'interface film/électrolyte. La formation du film a lieu essentiellement à l'interface alliage/film, dont le front progresse vers l'intérieur du substrat. Concernant l'interface film/électrolyte, l'électrolyte tend à dissoudre chimiquement le film dans des zones préférentielles, où s'opère une augmentation locale du champ électrique engendrant un accroissement de la dissolution tout en permettant la croissance de la couche barrière [7,8]. Ainsi, à l'issue de l'anodisation, le film anodique se compose d'une couche compacte, au contact du substrat, et d'une couche poreuse qui la recouvre.

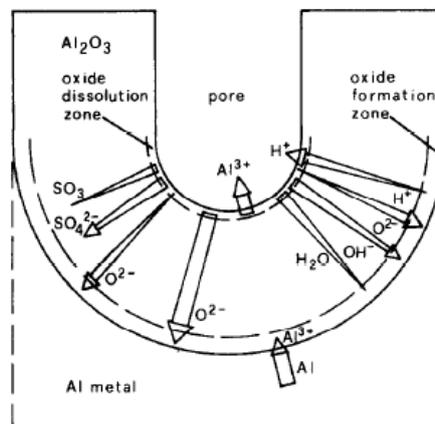


Figure III.2. Schéma représentant le mécanisme de compétition entre la croissance et la dissolution du film anodique dans un bain d'acide sulfurique

### III.1.1.b. Influence des paramètres d'anodisation

L'anodisation dépend de plusieurs facteurs opératoires :

- Le substrat : composition, état de surface
- L'électrolyte : composition, température, agitation
- Les paramètres électriques : tension/courant, durée

Ce paragraphe met l'accent sur l'influence du substrat et de l'électrolyte sur la morphologie du film.

#### III.1.1.b.i. Le substrat

Il a été observé que selon les éléments d'addition présents dans l'alliage d'aluminium, la tortuosité du film anodique est différente [9–12]. Par exemple, les films anodiques obtenus sur les alliages des séries 2xxx et 7xxx, les plus communément utilisés dans l'aéronautique, présentent une porosité très tortueuse. Pour les alliages de la série 2xxx, cette tortuosité est expliquée par la présence de cuivre dans les microprécipités de l'alliage qui s'oxyde. Les ions  $\text{Cu}^{2+}$  migrent à travers la couche barrière sous l'effet du champ électrique, comme le font les ions  $\text{Al}^{3+}$  (cf. § III.1.1.a ci-dessus). En flux inverse, les ions  $\text{O}^{2-}$  peuvent s'oxyder au contact des ions de cuivre et forment des bulles d'oxygène. Ces bulles perturbent alors les lignes de courant et entraînent des contraintes mécaniques au sein du film anodique en cours de formation [13,14]. À l'encontre, quand les éléments d'alliage sont en faible quantités comme dans la série 1xxx, les films anodiques obtenus peuvent être homogènes et présenter une porosité plus linéaire et régulière [3,15–17].

#### III.1.1.b.ii. L'électrolyte

La nature de l'électrolyte influe sur la taille des pores mais aussi sur la composition du film. Ono et al. [18] a montré que la taille des pores et la porosité dépendent de la nature de l'électrolyte. L'acide phosphorique permet par exemple d'obtenir les plus grands diamètres de pore ainsi qu'un taux de porosité plus important. De plus, selon l'électrolyte utilisé, les anions provenant de l'électrolyte intègrent plus ou moins le film anodique ; ces anions comptent ainsi pour 5% et 15% (en masse), respectivement pour les anodisations effectuées en électrolyte phosphorique et en électrolyte sulfurique [5].

La température de l'électrolyte intervient sur la cinétique des réactions chimiques. Une hausse de température favorise la réaction de dissolution du film, ce qui augmente le taux de porosité [19,20], d'où un abaissement de la dureté et de résistance à l'usure [21], limitant alors le domaine d'utilisation de tels films anodiques dans le milieu industriel.

### III.1.1.c. Film anodique poreux modèle

Keller et al. [22] a proposé une microstructure idéale du film anodique, composée d'une couche barrière et poreuse ayant des pores hautement ordonnés (Figure III.3). Cependant cette organisation parfaite est difficile à obtenir.

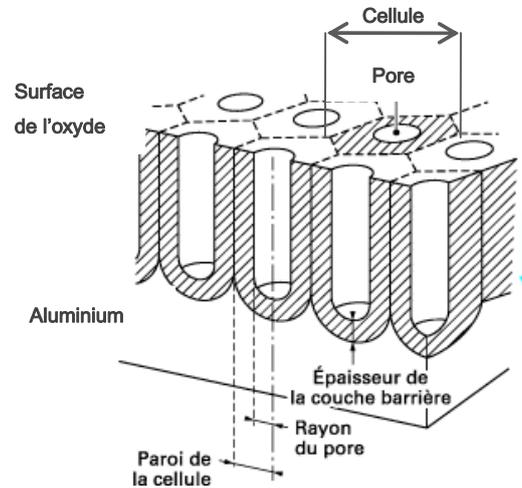


Figure III.3. Microstructure idéale du film anodique

Masuda est à l'origine de la mise en œuvre de deux types de procédés (par double-anodisation [23] et par nanoindentation [24]) permettant d'obtenir des films anodiques hautement ordonnés. Cependant, leur élaboration demeure complexe et difficilement industrialisable. Mais il est possible d'obtenir un film anodique relativement ordonné sur alliage d'aluminium, en faisant un choix pertinent de conditions opératoires (substrat utilisé, électrolyte et paramètres d'anodisation) qui ont été mises en avant dans le paragraphe précédent III.1.1.b.ii. En résumé, il est conseillé d'utiliser de l'acide phosphorique à une température inférieure à 30°C, pour éviter une dissolution trop importante du film sur un substrat d'aluminium quasiment pur issu de la série 1xxx [15].

Il a en effet été reporté par B.Forl et al. [25] et J.Escobar et al. [26], qu'il est possible d'obtenir par anodisation simple d'un alliage d'aluminium 1050 dans un électrolyte à base d'acide phosphorique, un film anodique présentant des pores relativement rectilignes, avec un diamètre moyen de l'ordre de 120 nm. Le même type de film anodique a donc été sélectionné pour cette étude afin de servir de film « modèle », dans lequel l'insertion de nanoparticules de boehmite est envisageable.

## III.1.2. Caractéristiques microstructurales du film anodique « modèle »

### III.1.2.a. Présentation de l'alliage 1050

L'alliage d'aluminium 1050, employé au cours de ces travaux de thèse fait partie de la série 1xxx. Comme présenté dans le chapitre I, cette série englobe les alliages quasiment purs. L'alliage d'aluminium 1050 est composé de 99,5% d'aluminium avec des traces de fer et de silicium

constituant des microprécipités de  $Al_3Fe$  et de  $\alpha-(AlFeSi)$ . Sa composition massique exacte est détaillée dans le Tableau III.1 :

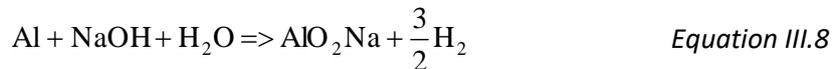
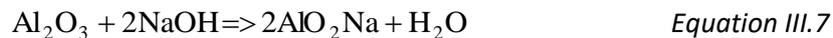
Eléments	Al	Fe	Si	Cu	Mg	Mn	Zn	Ti
Quantité (% masse)	>99,5	<0,4	<0,15	<0,01	<0,01	<0,01	0,02	<0,01

Tableau III.1. Composition de l'alliage d'aluminium 1050

### III.1.2.b. Procédé d'anodisation

#### III.1.2.b.i. Paramètres opératoires

Le film anodique modèle a été élaboré selon un procédé mis au point lors de travaux antérieurs [27]. L'anodisation de l'alliage d'aluminium est précédée de deux étapes principales (dégraissage, décapage) qui consistent à préparer la surface (Figure III.4). Tout d'abord un dégraissage permet d'enlever les impuretés ou les traces de graisses présentes à la surface. Puis un décapage est mis en œuvre au travers d'un décapage alcalin, suivi d'une neutralisation. Le décapage alcalin permet la dissolution de la couche naturelle d'oxyde présente sur l'alliage, mais conduit aussi parfois au surdécapage de l'aluminium, selon les réactions suivantes :



La neutralisation qui suit sert alors à dissoudre les éventuels hydroxydes formés (Equations III.7 et III.8) à la surface de l'alliage d'aluminium, lors de l'étape précédente de décapage alcalin.

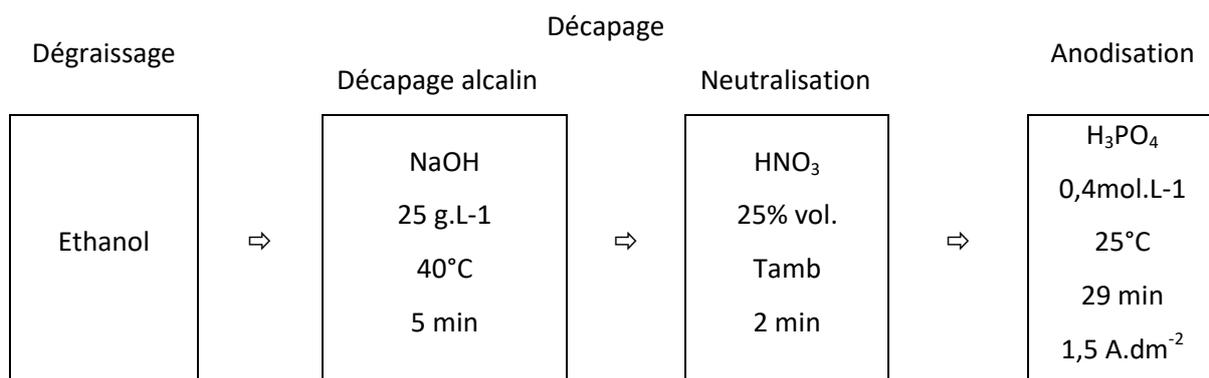


Figure III.4. Schéma représentant les différentes étapes de l'élaboration du film anodique

Pour effectuer l'anodisation, il existe deux types de régimes envisageables, soit en imposant une tension constante (mode potentiostatique), soit en imposant un courant constant (mode galvanostatique). Le dernier mode assure un contrôle plus fin de la quantité de charges électriques, permettant notamment la répétabilité de l'épaisseur du film anodique, lorsque la surface

d'échantillon étudiée est connue (ici fixée à 4 cm<sup>2</sup>) ; c'est ce mode d'anodisation qui a été sélectionné pour cette étude. En utilisant la loi empirique de Faraday (*Equation. III.9*), il est en effet possible de calculer l'épaisseur théorique ( $e_{th}$ ) du film dans les conditions d'anodisation choisies.

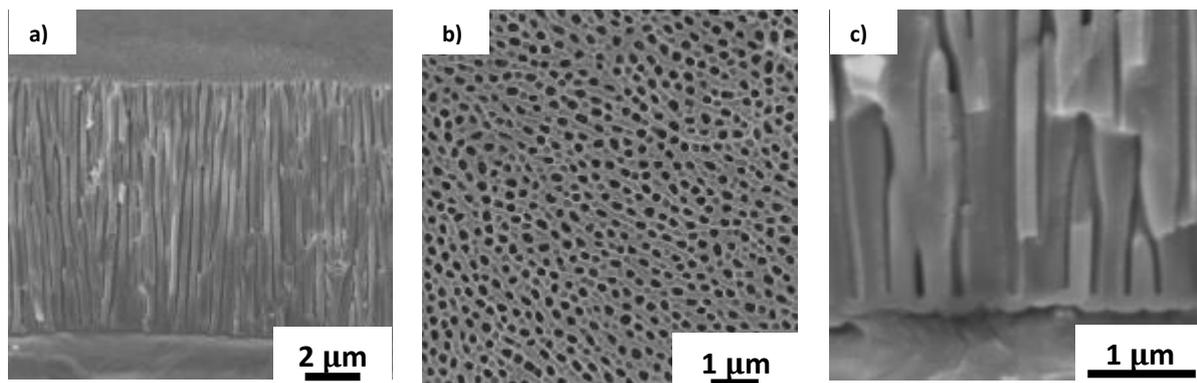
$$e_{th} = \frac{M \cdot I \cdot t}{n \cdot F \cdot \rho \cdot S} \quad \text{Relation III.1}$$

- $e_{th}$  l'épaisseur du film (en m)
- M la masse molaire du film anodique (en kg·mol<sup>-1</sup>)
- I le courant (en A)
- t le temps d'anodisation (en s)
- n le nombre d'électrons par mole de produit formé
- F la constante de Faraday (F = 96485 C·mol<sup>-1</sup>)
- $\rho$  masse volumique du film anodique (en kg·m<sup>-3</sup>)
- S la surface de l'électrode (m<sup>2</sup>)

Après application numérique, l'épaisseur théorique du film anodique attendue est de 11,6.10<sup>-6</sup> m (soit environ 12  $\mu$ m).

#### III.1.2.b.ii. Caractéristiques du film anodique « modèle »

Le film anodique obtenu est caractérisé par microscopie électronique à balayage avec canon à émission de champ (MEB-FEG). Les clichés MEB-FEG sont présentés sur la Figure III.5.



**Figure III.5. Clichés MEB FEG du film anodique obtenu par anodisation phosphorique sur alliage d'aluminium 1050 en vue transversale a) et c) et en vue surfacique b)**

Après analyse d'images (à l'aide d'ImageJ), les caractéristiques microstructurales expérimentales du film anodique ont été définies et résumées dans le tableau suivant :

Epaisseur totale du film ( $\mu\text{m}$ )	Diamètre moyen de pores (nm)	Densité de pores (nombre. $\text{cm}^{-2}$ )	Epaisseur de la couche barrière (nm)	Taux de porosité (%)
$9,5 \pm 0,3$	$129 \pm 3$	$1,5 \cdot 10^9$	$130 \pm 6$	$19 \pm 1$

**Tableau III.2. Tableau récapitulatif des caractéristiques expérimentales du film anodique obtenu sur alliage d'aluminium 1050**

Il est possible de noter que la valeur de l'épaisseur mesurée expérimentalement ( $9,5 \pm 0,3 \mu\text{m}$ ) diffère de celle obtenue théoriquement ( $11,6 \mu\text{m}$ ). Ceci peut s'expliquer d'une part par le fait que la loi de Faraday a été appliquée en prenant en compte seulement la réaction électrochimique (*Equation III.1*) et en omettant la réaction de dissolution chimique (*Equation III.2*). De ce fait, cette loi ne prend pas en compte la formation de la porosité. D'autre part, il a été considéré pour ce calcul que le film anodique est constitué uniquement d'alumine. Or comme présenté dans le paragraphe III.1.1, le film anodique comprend aussi des espèces ioniques provenant du bain [1,2] et présente en outre un certain taux d'hydratation. Dans ces conditions, la valeur de la masse volumique utilisée, celle de l'alumine, ne constitue qu'une approximation de la valeur réelle du film anodique formé.

Le diamètre moyen des pores mesuré ainsi que la densité des pores et l'épaisseur de la couche barrière sont en accord avec les résultats des travaux existants dans la littérature [3,25].

Le taux de porosité du film, déduit expérimentalement en utilisant le nombre de pores par unité de surface et le diamètre des pores, vaut 19,6 %. Cette valeur est équivalente à celle mesurée ( $19 \pm 1\%$ ).

De plus, le film anodique a été analysé par diffraction des rayons X en incidence rasante. Comme attendu, hormis un pic correspondant au substrat ( $65^\circ$  en  $2\theta$ ), le diffractogramme obtenu (Figure III.6) ne présente aucun pic, signifiant que le film anodique obtenu est amorphe. Ce diffractogramme servira de référence pour les études suivantes afin de pouvoir mettre en évidence la probable insertion de particules de boehmite (cf. § III.2.2).

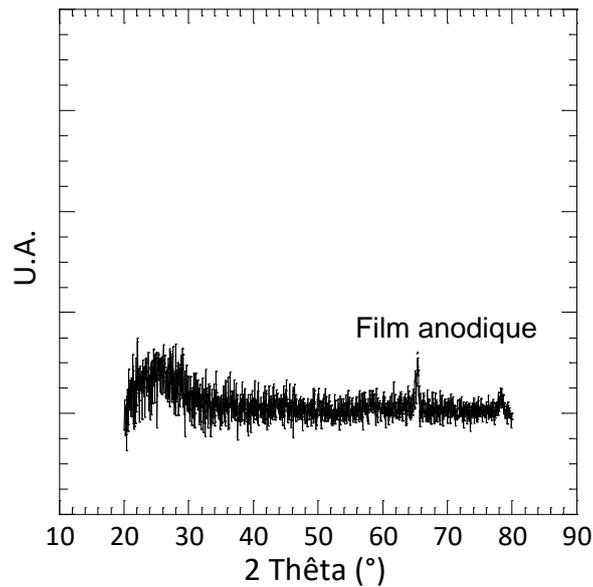


Figure III.6. Diffractogramme obtenu par diffraction des rayons X rasant, sur film anodique supporté sur alliage d'aluminium 1050

### III.1.3. Caractéristiques électriques du film anodique « modèle »

Le comportement électrique du film anodique modèle a été caractérisé par spectroscopie d'impédance électrochimique à pH neutre ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à  $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  dans l'eau). Les diagrammes d'impédance obtenus sont présentés sur la Figure III.7, sous forme de diagramme de Bode (phase et module de l'impédance en fonction de la fréquence).

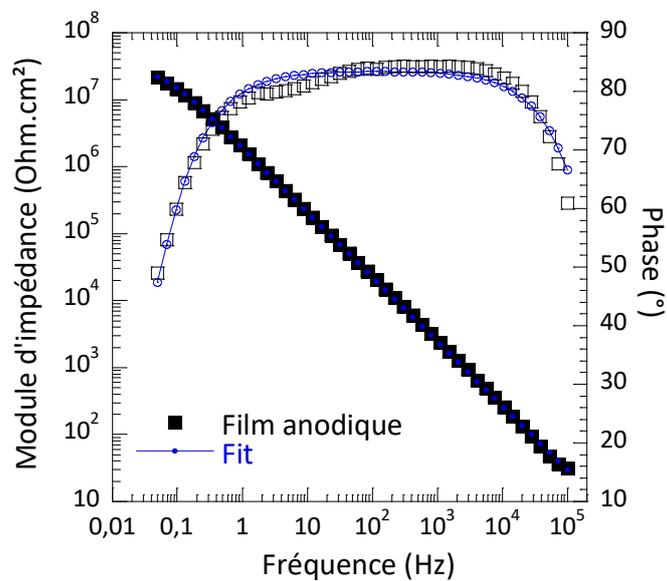


Figure III.7. Diagramme d'impédance (module et phase) en fonction de la fréquence, obtenu au potentiel de corrosion après 15 min d'immersion dans une solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à  $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Grâce à ces diagrammes, les réponses des couches barrière et poreuse peuvent être identifiées. Hoar et Wood [28] ont en effet attribué ces différentes réponses à des domaines de fréquence :

- Basses fréquences : réponse de la couche barrière
- Hautes fréquences : réponse de la couche poreuse et de l'électrolyte

Dans la littérature [28–30], le comportement d'un film anodique est généralement simulé numériquement en utilisant un circuit électrique équivalent présenté sur la Figure III.8.b). Ce circuit comporte différents éléments : deux capacités à phase constante ( $C_0$  la capacité des parois des pores,  $C_b$  la capacité de la couche barrière) et trois résistances ( $R_0$  la résistance des parois des pores,  $R_p$  est la résistance de l'électrolyte dans les pores et  $R_b$  la résistance de la couche barrière du film anodique).

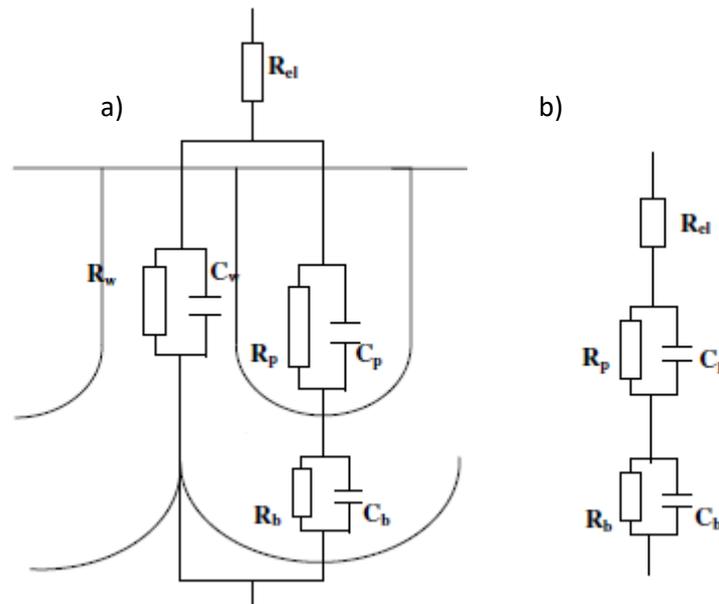


Figure III.8. Représentation schématique du comportement électrique du film anodique avec son circuit équivalent a) en parallèle du modèle électrique simplifié b) [31]

L'ajustement de ce modèle avec les points expérimentaux permet d'obtenir les valeurs des différents paramètres, notamment ceux relatifs à la couche barrière.

$R_p$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$R_b$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$\alpha_b$	$C_b$ ( $10^{-6}$ F)
1,67	$7,41 \cdot 10^6$	0,97	0,35

Tableau III.3. Valeurs des différents éléments électriques du circuit équivalent simulant le comportement électrochimique du film anodique

La comparaison des valeurs de  $R_p$  et  $R_b$  montrent en particulier que le comportement résistif du film anodique est principalement dû à la présence de la couche barrière.

### III.1.4. Conclusion

Cette partie a permis, à l'aide de recherche bibliographique, de comprendre le mécanisme de la formation d'un film anodique poreux modèle et d'effectuer des choix concernant les paramètres opératoires d'anodisation. En résumé, l'anodisation est mise en œuvre en mode galvanostatique,

dans une solution d'acide phosphorique à température ambiante, sur un substrat d'aluminium 1050. Le film anodique obtenu a une épaisseur d'environ 10  $\mu\text{m}$  et possède des pores relativement rectilignes et ayant un diamètre moyen de  $129 \pm 3$  nm. Par ailleurs, il a été confirmé par analyse DRX que le film anodique formé est amorphe. Son comportement électrochimique a été identifié par spectroscopie d'impédance électrochimique : il présente un comportement classique pour ce type de film, c'est-à-dire une impédance globale régie par celle de la couche barrière. Ce type de film a été choisi car une étude antérieure réalisée par B. Fori et al. [25] a montré la possibilité d'y insérer des particules.

## **III.2. Elaboration d'une dispersion colloïdale stable de nanoparticules de boehmite**

### **III.2.1. Etude bibliographique**

Une dispersion colloïdale est constituée d'un solvant liquide (phase continue) dans lequel sont dispersées des particules solides (phase discontinue), qui sont des entités de petites tailles (allant du nanomètre au micromètre).

#### **III.2.1.a. Stabilité d'une dispersion colloïdale**

L'aire développée par la phase dispersée générant une enthalpie libre d'excès importante (énergie de surface), une dispersion colloïdale constitue en fait un système métastable. Tant qu'aucun gradient de concentration de la phase discontinue (ici les particules solides) n'est observable dans l'échelle de temps considérée, la dispersion est considérée comme stable ; dans le cas contraire, cela donne lieu à l'agglomération/floculation des particules qui finissent par sédimenter. Tout l'enjeu sera donc de stabiliser la dispersion, par une approche cinétique (via la viscosité du milieu dispersant par exemple) et/ou une approche thermodynamique (via les charges de surface, une fonctionnalisation...).

##### *III.2.1.a.i. Forces répulsives et attractives*

Lorsqu'une particule est introduite dans un solvant, elle peut développer à sa surface une charge électrique superficielle, à l'interface entre les particules et la solution, selon plusieurs mécanismes:

- une dissolution différentielle d'ions en surface des structures cristallines ;
- des réactions acido-basiques de surface ;
- l'adsorption spécifique d'ions

La charge de surface ainsi engendrée lors de ces processus, donne lieu à une répartition ionique au voisinage des particules ; il se forme en effet autour des particules une double-couche électrochimique, ainsi dénommée pour la première fois par Helmholtz en 1879.

En 1924, Stern [32] développe une théorie sur la double-couche des colloïdes, illustrée par la Figure III.9. Grâce aux forces électrostatiques créées par les charges de surface lors de l’immersion dans le solvant, l’environnement ionique au voisinage des particules colloïdales se structure avec la formation d’une première couche dite « compacte » composée majoritairement de contre-ions ; et une seconde couche dite « diffuse » — car « diluée » par les mouvements browniens des différentes espèces ioniques — en s’éloignant de la surface des particules, composée de contre-ions et de co-ions. Au final, l’électroneutralité est conservée dans ce volume comprenant la particule et ces deux couches d’ions.

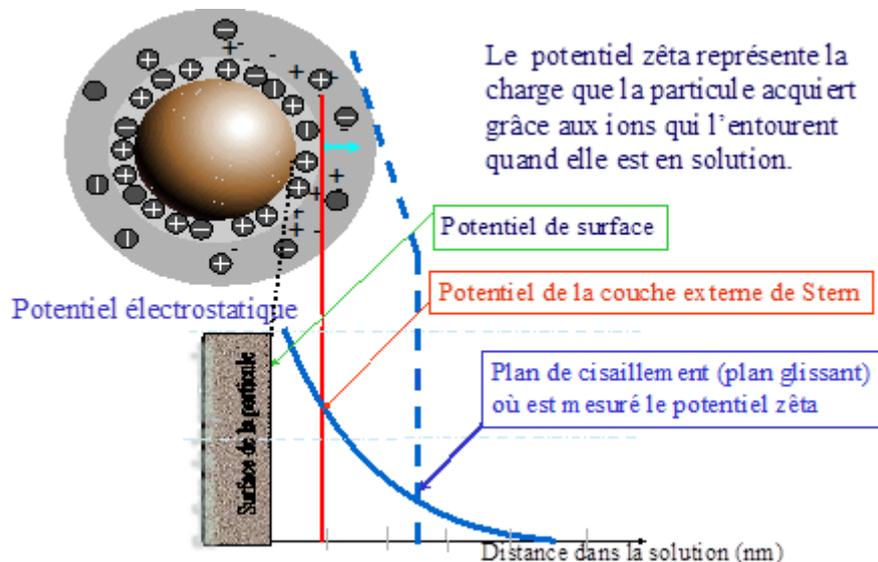


Figure III.9. Représentation schématique d'une double-couche électrochimique

Le potentiel zêta  $\zeta$  de la suspension est le potentiel mesuré au plan de cisaillement séparant, en première approximation, la couche compacte et la couche diffuse. La valeur de ce potentiel constitue un bon indicateur de la stabilité des particules. Ce potentiel donne une indication de la force de répulsion électrostatique, existant entre les particules : plus le potentiel zêta est élevé en valeur absolue, plus les forces de répulsion sont importantes et la solution stable.

La force de répulsion a une énergie potentielle égale à [33] :

$$V_R = 2 \cdot \pi \cdot \varepsilon \cdot \psi_0^2 \cdot \ln(1 + e^{-k \cdot H}) \quad \text{Relation III.2}$$

avec  $\varepsilon$  la constante diélectrique du liquide utilisé (en  $F \cdot m^{-1}$ ),  $a$  le rayon de la particule (en m),  $\psi_0$  le potentiel de Stern souvent assimilé au potentiel zêta (en V) et  $k$  la distance réciproque de Debye (en  $m^{-1}$ ) et  $H$  la distance inter-particulaires (en m).

D’après cette équation, la permittivité du solvant, la longueur de Debye et le potentiel de Stern (assimilé au potentiel zêta) sont les paramètres influençant la force de répulsion. Les forces de répulsion s’intensifient donc lors de l’augmentation du potentiel zêta et de la longueur de Debye.

Les forces attractives principalement concernées sont les forces de Van der Waals issues de trois types d’interactions :

- Interaction dipôle-dipôle (Keesom)
- Interaction dipôle-dipôle induit (Debye)
- Interaction dipôle instantané (London)

Ces forces attractives ont une énergie potentielle égale à [34] :

$$V_A(H) = \frac{-A}{6} \cdot \left[ \left( \frac{2a^2}{H^2 + 4aH} \right) + \left( \frac{2a^2}{H^2 + 4aH + 4a^2} \right) + \ln \left( \frac{H^2 + 4aH}{H^2 + 4aH + 4a^2} \right) \right] \quad \text{Relation III.3}$$

Avec  $A$  la constante de Hamaker (en J) (dépend des propriétés diélectriques des particules en interaction et du solvant),  $a$  le rayon des particules (en m) et  $H$  la distance interparticulaire (en m).

Cette équation montre que les forces attractives dépendent principalement du rayon des particules et de la distance interparticules.

### III.2.1.a.ii. Théorie DLVO

Afin d’expliquer la stabilité des dispersions, une théorie, prenant en compte les forces répulsives et attractives détaillées dans les paragraphes précédents (cf. § III.2.1.a.i), a été proposée par Derjaguin-Landau [35] et Verwey-Overbeek [34].

L’énergie potentielle d’interaction  $V_T(H)$  est définie comme la somme de ces deux types de force et est exprimée en fonction de la distance interparticulaire. La dispersion est considérée comme stable lorsque l’énergie potentielle d’interaction est positive ; les forces de répulsions doivent être donc plus importantes que les forces attractives.

Lors de la diminution de la distance interparticulaire, un minimum secondaire, observé dans la Figure III.10, est atteint par l’énergie potentielle d’interaction. Ce minimum se traduit par la prédominance des forces de Van der Waals, associées à une coagulation réversible des particules. Puis un maximum appelé barrière de potentiel est observé. La stabilité de la dispersion est alors conservée lorsque

l'énergie acquise lors d'un rapprochement ou d'une collision entre les particules est inférieure à ce potentiel. Si ce n'est pas le cas, l'énergie atteint un minimum primaire, qui se traduit en pratique par l'agrégation des particules. De plus, à très courte distance, une force répulsive supplémentaire apparaît. Non prédite par la théorie DLVO mais décrite dans la théorie de Lennard-Jones [36], cette force supplémentaire traduit l'impossibilité des particules à s'interpénétrer entre elles.

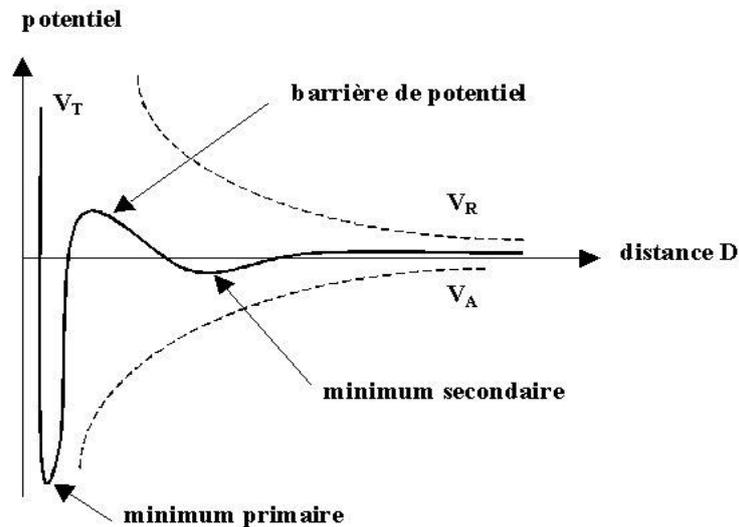


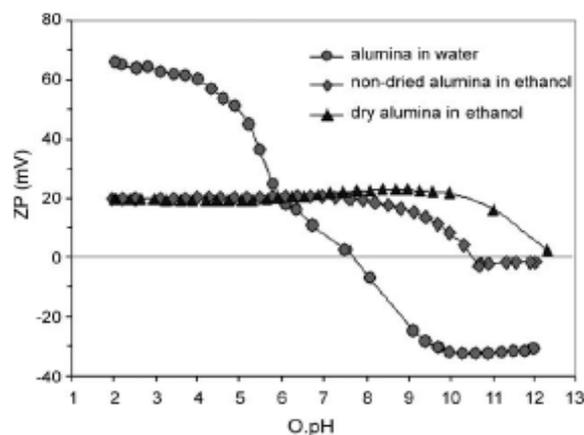
Figure III.10. Energie d'interaction entre deux particules en fonction de la distance interparticulaire [37]

### III.2.1.a.iii. Optimisation de la stabilité

Lors des paragraphes précédents traitant de la stabilité de la suspension, seules les interactions répulsives électrostatiques et attractives de van der Waals ont été considérées. Cependant la stabilisation des particules peut être obtenue selon les approches suivantes :

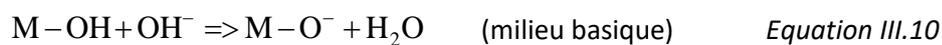
- Electrostatique : greffage ou absorption spécifique de charges à la surface des particules pour favoriser les interactions répulsives
- Stérique : greffage de chaînes sur les particules pour encombrer la surface et éviter l'agrégation des particules [38]
- Electrosterique : greffage de chaînes chargées pour créer un encombrement stérique et pour augmenter les interactions répulsives [39–41]

Il a été montré précédemment que la stabilité des particules dans le milieu est associée à un potentiel zêta élevé, paramètre qui peut être lui-même influencé par le pH [42] (Figure III.11).



**Figure III.11. Potentiel zêta de la dispersion d'alumine dans de l'eau ou de l'éthanol en fonction du pH [42]**

Comme le montre la Figure III.11, le potentiel zêta  $\zeta$  dépend fortement du pH, à l'exemple ici du cas d'une dispersion de particules d'alumine [43]. En effet, dans le cas d'oxydes, les groupements hydroxyles réagissent différemment selon le pH du milieu. En milieu acide, du fait de l'apport de charge  $H^+$ , il va tendre à être positif (Equation III.9) alors qu'en milieu basique l'apport de charge  $OH^-$  rend le potentiel zêta négatif (Equation III.10).



Il est possible également de constater sur la Figure III.11 qu'il existe un point de pH particulier, nommé le point isoélectrique, pour lequel le potentiel zêta est nul lors du changement de signe. Les charges nettes étant alors nulles, la coagulation des particules devient inévitable.

Le solvant dans lequel sont dispersées les particules est aussi un facteur important en particulier au travers de sa constante diélectrique. Il s'agit le plus souvent d'un compromis à trouver : une forte dissociation (pour une constante diélectrique élevée) engendre une force ionique importante au détriment de la stabilité à long terme ; une faible dissociation (constante diélectrique faible) ne permet pas de générer suffisamment de charges de surface nécessaires à la dispersion des particules. Les solvants ayant une constante diélectrique modérée, telle que l'isopropanol, sont souvent des bons solvants de dispersion [44].

### III.2.1.b. Les suspensions de nanoparticules de boehmite

Dans l'idée de créer une couche dense par l'imprégnation de particules dans un film anodique, le choix s'est porté sur l'utilisation de particules de boehmite  $AlO(OH)$ . Ces particules, généralement utilisées comme précurseur d'alumine  $Al_2O_3$  et comme support catalytique [45] du fait de leur grande

surface spécifique, présenteraient une affinité chimique avec le film anodique augmentant alors l'effet barrière recherché. De plus, elles sont aussi utilisées comme nanoréservoirs d'inhibiteur de corrosion grâce à leur structure lamellaire permettant l'adsorption ionique [46].

La boehmite présente une structure orthorhombique lamellaire [47], La cohésion lamellaire étant assurée par des liaisons hydrogènes entre groupements hydroxyles situés à la surface des feuillets empilés selon la direction [010]. Différentes voies de synthèses sont possibles pour obtenir la boehmite :

- Soit la précipitation de sels d'aluminium
- Soit l'hydrolyse-condensation d'un alkoxyde d'aluminium

#### *III.2.1.b.i. Elaboration par précipitation*

La boehmite  $\text{AlO}(\text{OH})$  peut être obtenue par précipitation à partir de sels d'aluminium tels que le nitrate d'aluminium  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  [48,49] ou encore le chlorure d'aluminium  $\text{AlCl}_3$  [50]. Cette voie de synthèse s'appuie sur la réaction des solutions de sels d'aluminium avec une base comme la soude  $\text{NaOH}$  ou l'ammoniaque  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

K.P.Prodomou et al. [50] a ainsi montré la formation de différents hydroxydes d'aluminium comme la bayerite  $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ , la gibbsite  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ou la boehmite  $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ , en fonction de la base ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ), du précurseur ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ ) utilisés, ainsi que de la température de mûrissement.

De plus, J.-F. Hoche pied et al. [51] a également montré que la procédure de mélange de la base et du sel d'aluminium a une influence sur l'obtention de l'hydroxyde d'aluminium. Un mûrissement en conditions hydrothermales permet par ailleurs de modifier la taille des cristallites d'oxy-hydroxyde formé. [52]

#### *III.2.1.b.ii. Elaboration par sol-gel*

La synthèse de boehmite par la voie sol-gel suit un protocole établi par Yoldas [53]. Il consiste à hydrolyser à  $85^\circ\text{C}$  de l'alkoxyde d'aluminium selon l'équation (Equation III.11)



À la suite de l'hydrolyse, les particules de boehmite obtenues sont agglomérées ; les particules sont ensuite redispersées par une étape dite de peptisation, consistant à diminuer le pH de la solution par ajout d'acide nitrique. Cette seconde étape permet de conférer aux particules une charge de surface, améliorant la stabilité de la solution colloïdale.

La voie sol-gel a été privilégiée lors des présents travaux de thèse, car elle permet de conserver les nanoparticules en solution tout au long de l'étape de synthèse, limitant ainsi au maximum l'agglomération des particules pouvant se produire lors d'une étape de séchage ou de précipitation.

### III.2.2. Caractéristiques des nanoparticules de boehmite synthétisées

Afin d'avoir une bonne connaissance des particules de boehmite synthétisées par la voie sol-gel, elles ont été tout d'abord caractérisées par différentes techniques d'analyse (mesure de potentiel zêta, DLS et DRX). Puis afin d'obtenir les particules les plus petites possibles, il a étudié l'influence de la dilution et de la peptisation vis-à-vis de leur diamètre.

#### III.2.2.a. Caractéristiques de la suspension de nanoparticules

Le potentiel zêta de la suspension de boehmite synthétisée a été mesuré (cf. § II.2.1.a) en appliquant l'approximation de Hückel [54] (*Relation III.4*) :

$$\zeta = \frac{3.\eta.\mu_p}{2.\varepsilon_r.\varepsilon_0} \quad \text{Relation III.4}$$

avec  $\varepsilon_r$  la permittivité relative du solvant,  $\varepsilon_0$  la permittivité dans le vide ( $\varepsilon_0 = 8,854.10^{-12} \text{ F}\cdot\text{m}^{-1}$ ),  $\zeta$  le potentiel zêta (en V) et  $\eta$  la viscosité (en Pa·s).

Sur la Figure III.12 est présentée la courbe de distribution en potentiel obtenue pour la solution colloïdale de boehmite préparée. Une valeur moyenne de +35 mV étant obtenue, les particules sont donc chargées positivement.

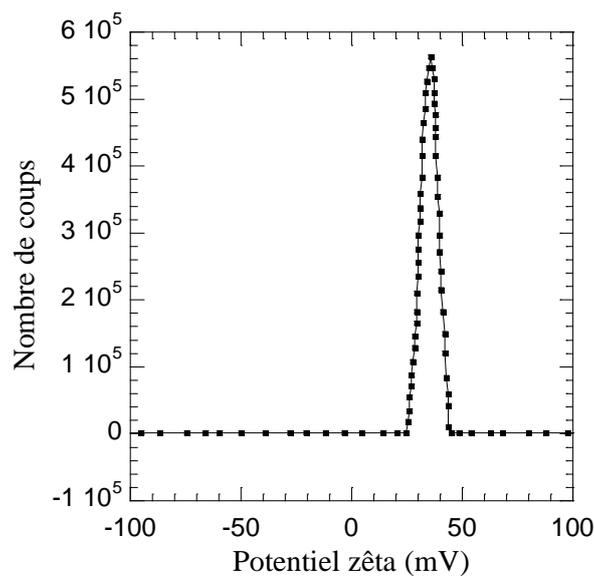
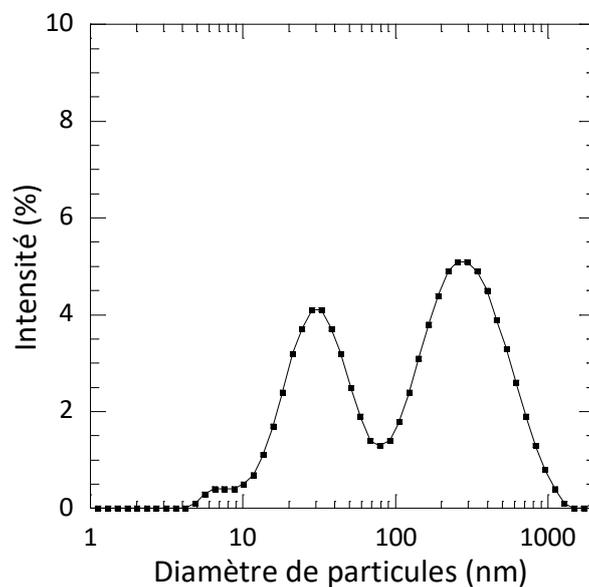


Figure III.12. Potentiel Zêta de la dispersion de boehmite, mesuré au Zetasizer

La distribution en diamètre des particules dans la suspension (Figure III.13) a été obtenue par diffusion dynamique de la lumière (« Dynamic Light Scattering » en anglais, DLS). En faisant l'approximation d'un modèle sphérique pour les particules (loi de Stokes-Einstein, *relation III.5*), il est possible de calculer le rayon hydrodynamique ( $R_H$ ) de la sphère équivalente pour les différentes populations de particules.

$$R_H = \frac{k_B \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta_S \cdot D} \quad \text{Relation III.5}$$

avec  $k_B$  la constante de Boltzmann (en  $J \cdot K^{-1}$ ),  $\eta_S$  la viscosité du fluide (en Pa·s) et  $D$  le coefficient de diffusion (en  $m^2 \cdot s^{-1}$ ) et  $T$  la température (en K).



**Figure III.13. Distribution du diamètre hydrodynamique des particules de boehmite, déterminée par DLS**

Deux pics sont observés, indiquant la présence de deux types de population de particules : une première dont le diamètre moyen se situe autour de 40 nm et une deuxième proche de 200 nm. La suspension est donc bimodale dans ce cas, probablement du fait d'une agglomération des particules. Ces agglomérats étant de diamètre supérieur aux diamètres des pores ( $\varnothing_{\text{pores}} = 129 \pm 3$  nm), leur

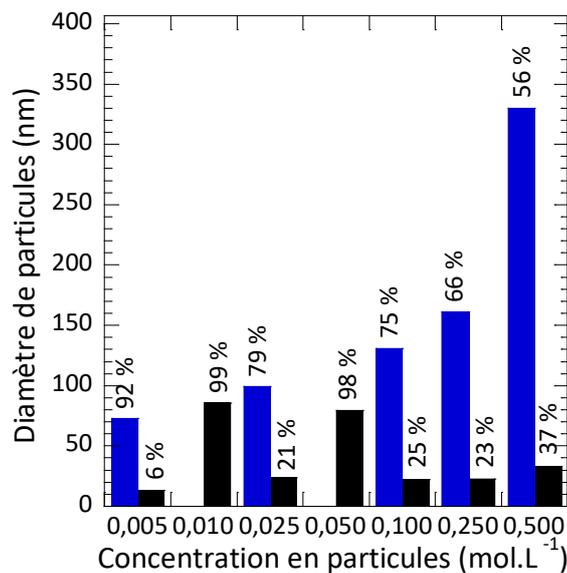
insertion sera fatalement impossible. Idéalement il est souhaitable d'avoir un ratio  $\frac{\varnothing_{\text{particules}}}{\varnothing_{\text{pores}}} < 1$ .

Pour ce faire, il est possible soit d'augmenter le diamètre des pores du film anodique soit de diminuer la taille des particules. Modifier le film avec un post-traitement en milieu acide [55,56] permet d'augmenter le diamètre des pores [26] ; mais l'augmentation de la porosité du film anodique présente l'inconvénient de dégrader fortement la résistance à la corrosion. La stratégie sélectionnée ici est donc d'intervenir plutôt au niveau de la synthèse des particules. Or, la littérature

a montré l'impact de la peptisation sur l'agglomération des particules [49,57]. Dans nos travaux de thèse, le choix s'est porté sur l'influence de la dilution et de la peptisation sur la taille de particules.

### III.2.2.a.i. Influence de la dilution

Dans l'optique de modifier le diamètre hydrodynamique moyen des particules, une étude sur l'influence de la dilution a été effectuée. Une fois la suspension de boehmite obtenue par le procédé Yoldas, les dilutions sont faites à l'eau déionisée ( $10^6 \Omega \cdot m^{-1}$ ). Sur la Figure III.14 est présentée la variation du diamètre hydrodynamique moyen des particules en fonction du rapport de la concentration.



**Figure III.14. Distribution du diamètre de particules de boehmite en fonction de leur concentration**

Pour la majorité des concentrations, exceptée à 0,05 et 0,01 mol.L<sup>-1</sup>, il est observé deux populations de particules dont le diamètre reste trop important (c'est-à-dire supérieure à  $129 \pm 3$  nm). En revanche, pour les concentrations à 0,05 et 0,01 mol.L<sup>-1</sup>, une seule population de particules est détectée mais leur diamètre reste toutefois relativement important (de l'ordre de 100 nm). Cet unique pic serait en fait une moyenne des deux pics, qui seraient non dissociés lors de la mesure DLS.

Ainsi la dilution de suspensions de boehmite ne modifierait pas la bimodalité de la suspension de boehmite. Malgré la diminution du diamètre des agglomérats, le rapport  $\frac{\varnothing_{particules}}{\varnothing_{pores}}$  reste supérieur ou proche de 1, donc trop élevé.

### III.2.2.a.ii. Influence de la peptisation

La peptisation permet de conférer aux particules une charge de surface améliorant la stabilité de la solution colloïdale. Comme expliqué dans la littérature [49,57], elle est définie comme le rapport

molaire ( $\frac{n_{\text{HNO}_3}}{n_{\text{Al}}}$ ) entre le nombre de moles d'acide nitrique et le nombre de moles d'aluminium.

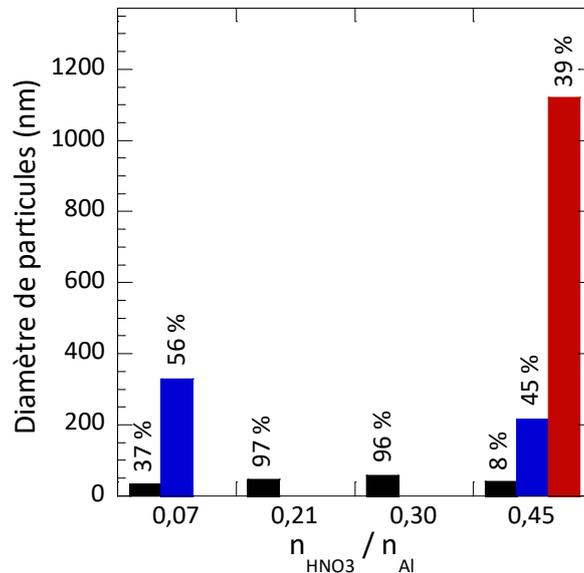


Figure III.15. Distribution du diamètre de particules de boehmite en fonction de la peptisation

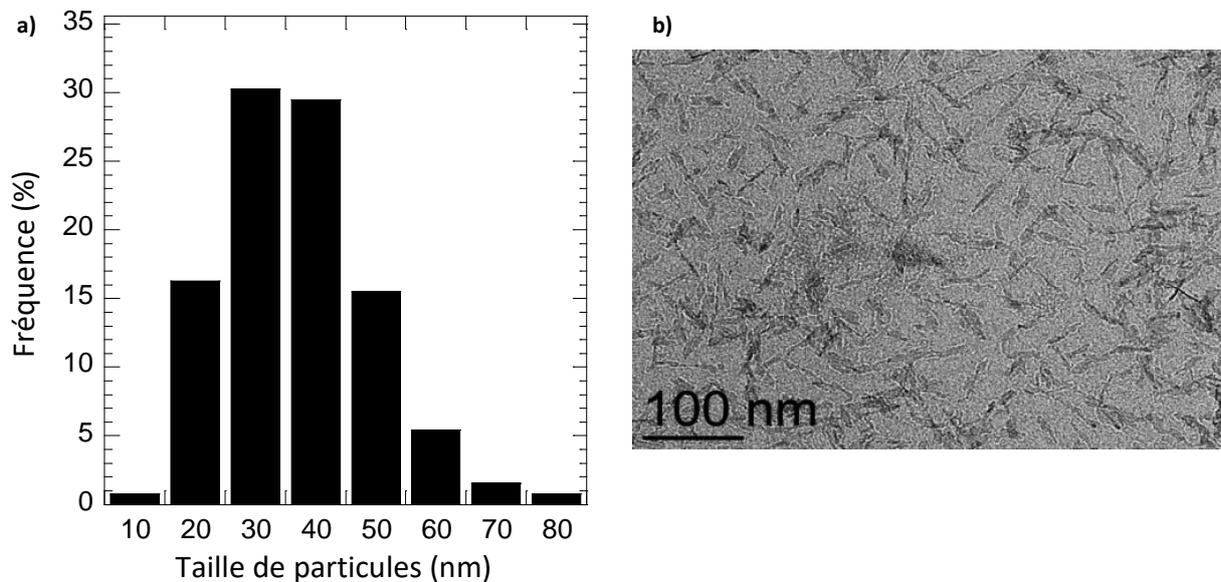
La distribution en taille de particules des suspensions a été mesurée en fonction de différents taux de peptisation (de 0,07 à 0,45), les résultats étant reportés sur la Figure III.15. Lors de l'augmentation de la quantité ajoutée d'acide nitrique, la distribution en tailles présente un seul pic pour une peptisation de 0,21 et de 0,30. L'ajout plus important d'acide limite donc l'agglomération des particules et permet alors d'avoir une seule population de particules ayant un diamètre hydrodynamique moyen de 40 nm. La dispersion colloïdale de boehmite est alors dite monodisperse. Cependant, pour un taux de peptisation de 0,45, trois populations de particules sont observées. L'augmentation de la force ionique, au-delà d'un certain seuil, tend donc à favoriser l'agglomération/floculation de particules. En conséquence, c'est la peptisation de 0,21 qui a été retenue pour la suite de l'étude, car elle présente une taille moyenne de 40 nm.

### III.2.2.b. Caractéristiques des particules de boehmite optimisées

Les résultats précédents montrent qu'il est possible d'obtenir une solution colloïdale monodisperse avec des particules possédant un diamètre hydrodynamique moyen de 40 nm. Afin de corroborer ce résultat, les particules ont été observées au microscope électronique à transmission afin d'établir une seconde distribution de la taille réelle des particules.

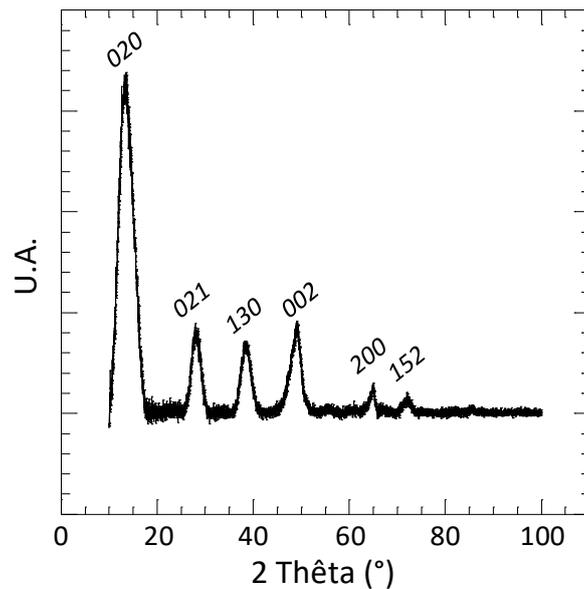
Sur la Figure III.16 est présentée la répartition de tailles obtenue après analyse d'images MET, analyse effectuée avec le logiciel ImageJ (<http://rsb.info.nih.gov/ij/>). Il s'agit d'une distribution monomodale, révélant que la longueur caractéristique moyenne des particules est de l'ordre de  $32 \pm 5$  nm. La taille de particules obtenue par analyse d'images ( $32 \pm 5$  nm) est plus petite que la taille obtenue par DLS (40 nm). Cette différence peut être expliquée par le fait que la particule a en fait une forme aciculaire (Figure III.16.b)), alors que la technique DLS assimile les particules à des sphères. De plus, la taille obtenue par DLS est la taille hydrodynamique, qui prend en compte la taille réelle de la particule mais également son cortège électrochimique (sa double-couche).

Au final, le rapport  $\frac{\varnothing_{\text{particules}}}{\varnothing_{\text{pores}}}$  est égal à 0,25, ce qui montre la possibilité d'insérer ces particules de boehmite, issues d'un milieu aqueux, dans les pores du film anodique modèle, supporté sur alliage d'aluminium 1050 obtenu par anodisation en milieu d'acide phosphorique.



**Figure III.16. Distribution en taille des particules de boehmite a), déterminée par analyse des images MET b)**

Afin de déterminer la cristallinité voire la structure cristalline des particules, la suspension est préalablement séchée à l'air libre. Le xérogel ainsi obtenu est ensuite broyé afin d'obtenir une poudre, qui a été finalement analysé par diffraction au rayon X. Le diagramme obtenu est présenté sur la Figure III.17.



**Figure III.17. Analyse par diffraction des rayons X des particules de boehmite après séchage et broyage**

L'obtention de pics sur ce diagramme de diffraction montre d'une part que les particules sont cristallisées au moins partiellement. D'autre part, la littérature [49] permet d'indexer les pics de Bragg comme présenté dans la Figure III.17, cette indexation étant en accord avec la fiche JCPDS 21-1307, qui correspond à une structure orthorhombique (groupe d'espace 63 Amam) de la boehmite [58]. Le pic (020) est plus important que les pics (200) et (002). Cette différence est expliquée par le fait que les distances suivant les axes a et c sont plus importantes que celles suivant b, la boehmite ayant une forme de plaquette. La structure cristalline des particules de boehmite permettra donc leur identification après imprégnation dans le film anodique, qui est pour sa part amorphe (cf. § III.1.2.b.ii).

### III.2.3. Conclusion

Cette partie a tout d'abord été consacrée à la définition des caractéristiques d'une dispersion colloïdale, ainsi qu'aux facteurs agissant sur sa stabilité. Puis, l'étude bibliographique a mené au choix d'une synthèse des particules par la voie sol-gel. Cette synthèse a tout d'abord fourni une suspension colloïdale bimodale, présentant deux familles de particules de boehmite (40 et 200 nm). La présence d'agglomérats limitant potentiellement leur insertion au sein du film anodique, la synthèse a été ensuite optimisée afin d'en limiter la présence. Alors que la dilution ne modifie pas la bimodalité de la taille des particules, des variations de la peptisation mène dans certaines conditions à une population monodisperse de particules ; en particulier, pour une peptisation de 0,21, la taille des particules est unique et égale à  $32 \pm 5$  nm. Enfin, la suspension obtenue a un potentiel zêta de +35 mV et est constituée de particules, au moins en partie cristallines. Ce potentiel zêta positif montre que la dispersion est relativement stable et que ces particules chargées positivement migreront vers

la cathode lors de l'application d'un champ électrique. Le choix d'une électrophorèse cathodique, c'est-à-dire pour laquelle le substrat anodisé sera placé à la cathode, permettra en outre d'éviter une possible suranodisation du substrat d'aluminium, déjà observée [59] si il est polarisé anodiquement lors d'une post-traitement.

### III.3. Conclusion du chapitre

Au cours de troisième chapitre, un film anodique poreux « modèle » a tout d'abord été élaboré. D'une épaisseur de  $9,5 \pm 0,3 \mu\text{m}$ , ce film est amorphe et comprend des pores d'un diamètre moyen de  $129 \pm 3 \text{ nm}$  ; il servira de film de référence pour démontrer la possibilité d'insérer des nanoparticules de boehmite.

Ensuite, une suspension de boehmite en milieu aqueux a été obtenue par la voie sol-gel. Cette méthode d'élaboration a permis la synthèse de particules de boehmite de tailles nanométriques, mais avec cependant la présence d'agglomérats. Grâce à l'étude complémentaire de l'influence de la dilution et de la peptisation, il a été montré notamment que l'augmentation de charges répulsives à la surface des particules (par ajout d'acide nitrique), a permis d'éviter l'agglomération et d'obtenir au final des particules de distribution monomodale et dont la longueur caractéristique moyenne est de l'ordre de  $32 \pm 5 \text{ nm}$ .

En conclusion, l'élaboration et les caractérisations d'une part du film anodique et d'autre part des particules a montré en particulier que le rapport  $\frac{\varnothing_{\text{particules}}}{\varnothing_{\text{pores}}}$  est de l'ordre de 0,25 ; l'insertion de particules au sein du film est alors physiquement possible.

### III.4. Références

- [1] G.C. Wood, P. Skeldon, G.E. Thompson, K. Shimizu, *A Model for the Incorporation of Electrolyte Species into Anodic Alumina*, J. Electrochem. Soc. 143 **1996** 74–83.
- [2] K. Shimizu, H. Habazaki, P. Skeldon, G.E. Thompson, G.C. Wood, *Migration of sulphate ions in anodic alumina*, Electrochimica Acta. 45 **2000** 1805–1809.
- [3] F. Le Coz, *Elaboration et caractérisations de films anodiques hautement ordonnés, obtenus à partir de substrats d'aluminium*, Thèse, Université Toulouse III - Paul Sabatier, **2007**.
- [4] J.S. Solomon, N.T. McDevitt, *Characterization of copper in phosphoric-acid-anodized 2024-T3 aluminum by Auger electron spectroscopy and Rutherford backscattering*, Thin Solid Films. 84 **1981** 155–160.
- [5] G.E. Thompson, *Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications*, Thin Solid Films. 297 **1997** 192–201.
- [6] J.P. O'Sullivan, G.C. Wood, *The Morphology and Mechanism of Formation of Porous Anodic Films on Aluminium*, Proc. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Sci. 317 **1970** 511–543.
- [7] S.J. Garcia-Vergara, P. Skeldon, G.E. Thompson, H. Habazaki, *A flow model of porous anodic film growth on aluminium*, Electrochimica Acta. 52 **2006** 681–687.
- [8] S.J. Garcia-Vergara, P. Skeldon, G.E. Thompson, H. Habakaki, *Tracer studies of anodic films formed on aluminium in malonic and oxalic acids*, Appl. Surf. Sci. 254 **2007** 1534–1542.
- [9] H. Habazaki, K. Shimizu, P. Skeldon, G.E. Thompson, G.C. Wood, *Formation of amorphous anodic oxide films of controlled composition on aluminium alloys*, Thin Solid Films. 300 **1997** 131–137.
- [10] J.-P. Dasquet, D. Caillard, E. Conforto, J.-P. Bonino, R. Bes, *Investigation of the anodic oxide layer on 1050 and 2024T3 aluminium alloys by electron microscopy and electrochemical impedance spectroscopy*, Thin Solid Films. 371 **2000** 183–190.
- [11] F. Snogan, C. Blanc, G. Mankowski, N. Pébère, *Characterisation of sealed anodic films on 7050 T74 and 2214 T6 aluminium alloys*, Surf. Coat. Technol. 154 **2002** 94–103.
- [12] X. Zhao, W. Liu, Y. Zuo, L. Yang, *The cracking behaviors of anodic films on 1050 and 2024 aluminum alloys after heating up to 300 °C*, J. Alloys Compd. 479 **2009** 473–479.
- [13] S.J. Garcia-Vergara, K. El Khazmi, P. Skeldon, G.E. Thompson, *Influence of copper on the morphology of porous anodic alumina*, Corros. Sci. 48 **2006** 2937–2946.
- [14] L. Iglesias-Rubianes, S.J. Garcia-Vergara, P. Skeldon, G.E. Thompson, J. Ferguson, M. Beneke, *Cyclic oxidation processes during anodizing of Al–Cu alloys*, Electrochimica Acta. 52 **2007** 7148–7157.
- [15] H. Masuda, K. Yada, A. Osaka, *Self-ordering of cell configuration of anodic porous alumina with large-size pores in phosphoric acid solution*, Jpn. J. Appl. Phys. 37 **1998** L1340.
- [16] A. Bai, C.-C. Hu, Y.-F. Yang, C.-C. Lin, *Pore diameter control of anodic aluminum oxide with ordered array of nanopores*, Electrochimica Acta. 53 **2008** 2258–2264.

- [17] L. Zaraska, G.D. Sulka, J. Szeremeta, M. Jaskuła, *Porous anodic alumina formed by anodization of aluminum alloy (AA1050) and high purity aluminum*, *Electrochimica Acta.* 55 **2010** 4377–4386.
- [18] S. Ono, N. Masuko, *Evaluation of pore diameter of anodic porous films formed on aluminum*, *Surf. Coat. Technol.* 169–170 **2003** 139–142.
- [19] F. Debuyck, M. Moors, A.P. Van Peteghem, *The influence of the anodization temperature and voltage on the porosity of the anodization layer on aluminium*, *Mater. Chem. Phys.* 36 **1993** 146–149.
- [20] R.-L. Chiu, P.-H. Chang, C.-H. Tung, *The effect of anodizing temperature on anodic oxide formed on pure Al thin films*, *Thin Solid Films.* 260 **1995** 47–53.
- [21] T. Aerts, T. Dimogerontakis, I. De Graeve, J. Fransaer, H. Terryn, *Influence of the anodizing temperature on the porosity and the mechanical properties of the porous anodic oxide film*, *Surf. Coat. Technol.* 201 **2007** 7310–7317.
- [22] F. Keller, M.S. Hunter, D.L. Robinson, *Structural Features of Oxide Coatings on Aluminum*, *J. Electrochem. Soc.* 100 **1953** 411–419.
- [23] H. Masuda, M. Satoh, *Fabrication of Gold Nanodot Array Using Anodic Porous Alumina as an Evaporation Mask*, *Jpn. J. Appl. Phys.* 35 **1996** L126.
- [24] H. Masuda, H. Yamada, M. Satoh, H. Asoh, M. Nakao, T. Tamamura, *Highly ordered nanochannel-array architecture in anodic alumina*, *Appl. Phys. Lett.* 71 **1997** 2770–2772.
- [25] B. Fori, P.-L. Taberna, L. Arurault, J.-P. Bonino, C. Gazeau, P. Bares, *Electrophoretic impregnation of porous anodic aluminum oxide film by silica nanoparticles*, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 415 **2012** 187–194.
- [26] J. Escobar, L. Arurault, V. Turq, *Improvement of the tribological behavior of PTFE-anodic film composites prepared on 1050 aluminum substrate*, *Appl. Surf. Sci.* 258 **2012** 8199–8208.
- [27] B. Fori, *Etude des mécanismes électrophorétiques conduisant à l'imprégnation de films anodiques élaborés sur alliage d'aluminium par des dispersions colloïdales*, Thèse, Université Toulouse III - Paul Sabatier, **2013**.
- [28] T.P. Hoar, G.C. Wood, *The sealing of porous anodic oxide films on aluminium*, *Electrochimica Acta.* 7 **1962** 333–353.
- [29] J. Hitzig, K. Jüttner, W.J. Lorenz, W. Paatsch, *AC-impedance measurements on porous aluminium oxide films*, *Corros. Sci.* 24 **1984** 945–952.
- [30] J.A. González, V. López, A. Bautista, E. Otero, X.R. Nóvoa, *Characterization of porous aluminium oxide films from a.c. impedance measurements*, *J. Appl. Electrochem.* 29 **1999** 229–238.
- [31] V. Moutarlier, M.P. Gigandet, B. Normand, J. Pagetti, *EIS characterisation of anodic films formed on 2024 aluminium alloy, in sulphuric acid containing molybdate or permanganate species*, *Corros. Sci.* 47 **2005** 937–951.
- [32] O. Stern, *The theory of the electrolytic double-layer*, *Zeit Elektrochem.* 30 **1924** 508–516.

- [33] H. Koelmans, J.T.G. Overbeek, *Stability and electrophoretic deposition of suspensions in non-aqueous media*, Discuss. Faraday Soc. 18 **1954** 52.
- [34] E.J.W. Verwey, J.T.G. Overbeek, *Theory of the stability of lyophobic colloids*, Elsevier, Amsterdam, **1948**.
- [35] B.V. Derjaguin, L. Landau, *The theory of stability of highly charged lyophobic sols and coalescence of highly charged particles in electrolyte solutions*, Acta Physicochim. URSS. 14 **1941** 633–662.
- [36] J.E. Lennard-Jones, *Cohesion*, Proc. Phys. Soc. 43 **1931** 461.
- [37] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Elsevier Londres **1990** chapitre 4 235-297.
- [38] D.H. Napper, *Steric Stabilization*, J. Colloid Interface Sci. 58 **1977** 390–407.
- [39] A. Pettersson, G. Marino, A. Pursiheimo, J.B. Rosenholm, *Electrosteric Stabilization of  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ , and  $3Y-ZrO_2$  Suspensions: Effect of Dissociation and Type of Polyelectrolyte*, J. Colloid Interface Sci. 228 **2000** 73–81.
- [40] G. Fritz, V. Schädler, N. Willenbacher, N.J. Wagner, *Electrosteric Stabilization of Colloidal Dispersions*, Langmuir. 18 **2002** 6381–6390.
- [41] L. Bazin, Anodes nanostructurées pour microbatteries 3D Li-ion, Thèse, Université Toulouse III - Paul Sabatier, **2009**.
- [42] S. Novak, K. König, *Fabrication of alumina parts by electrophoretic deposition from ethanol and aqueous suspensions*, Ceram. Int. 35 **2009** 2823–2829.
- [43] G. Wang, P. Sarkar, P.S. Nicholson, *Influence of Acidity on the Electrostatic Stability of Alumina Suspensions in Ethanol*, J. Am. Ceram. Soc. 80 **1997** 965–972.
- [44] R.W. Powers, *The Electrophoretic Forming of Beta-Alumina Ceramic*, J. Electrochem. Soc. 122 **1975** 490–500.
- [45] P. Alphonse, B. Faure, *Synthesis of highly porous alumina-based materials*, Microporous Mesoporous Mater. 181 **2013** 23–28.
- [46] R. Bleta, O. Jaubert, M. Gressier, M.-J. Menu, *Rheological behaviour and spectroscopic investigations of cerium-modified  $AlO(OH)$  colloidal suspensions*, J. Colloid Interface Sci. 363 **2011** 557–565.
- [47] J.-P. Jolivet, C. Chanéac, D. Chiche, S. Cassaignon, O. Durupthy, J. Hernandez, *Basic concepts of the crystallization from aqueous solutions: The example of aluminum oxy(hydroxi)des and aluminosilicates*, Comptes Rendus Geosci. 343 **2011** 113–122.
- [48] A.C. Vermeulen, J.W. Geus, R.J. Stol, P.L. De Bruyn, *Hydrolysis-precipitation studies of aluminum (III) solutions. I. Titration of acidified aluminum nitrate solutions*, J. Colloid Interface Sci. 51 **1975** 449–458.
- [49] P. Alphonse, M. Courty, *Structure and thermal behavior of nanocrystalline boehmite*, Thermochim. Acta. 425 **2005** 75–89.

- [50] K.P. Prodromou, A.S. Pavlatou-Ve, *Formation of aluminum hydroxides as influenced by aluminum salts and bases*, Clays Clay Miner. 43 **1995** 111–115.
- [51] J.-F. Hochepped, O. Ilioukhina, M.-H. Berger, *Effect of the mixing procedure on aluminium (oxide)-hydroxide obtained by precipitation of aluminium nitrate with soda*, Mater. Lett. 57 **2003** 2817–2822.
- [52] S. Music, D. Dragčević, S. Popović, A. Turković, *Preparation and characterization of transparent  $\gamma$ -AlOOH films*, Mater. Lett. 18 **1994** 309–312.
- [53] B.E. Yoldas, *Alumina gels that form porous transparent  $Al_2O_3$* , J. Mater. Sci. 10 **1975** 1856–1860.
- [54] P. Debye, E. Hückel, *The theory of electrolytes. I. Lowering of freezing point and related phenomena*, Phys. Z. 24 **1923** 185–206.
- [55] A. Mozalev, S. Magaino, H. Imai, *The formation of nanoporous membranes from anodically oxidized aluminium and their application to Li rechargeable batteries*, Electrochimica Acta. 46 **2001** 2825–2834.
- [56] J. Cui, Y. Wu, Y. Wang, H. Zheng, G. Xu, X. Zhang, *A facile and efficient approach for pore-opening detection of anodic aluminum oxide membranes*, Appl. Surf. Sci. 258 **2012** 5305–5311.
- [57] F. Karouia, M. Boualleg, M. Digne, P. Alphonse, *Control of the textural properties of nanocrystalline boehmite ( $\gamma$ -AlOOH) regarding its peptization ability*, Powder Technol. 237 **2013** 602–609.
- [58] W.O. Milligan, J.L. McAtee, *Crystal Structure of  $\gamma$ -AlOOH and  $\gamma$ -ScOOH*, J. Phys. Chem. 60 **1956** 273–277.
- [59] G. Zamora, L. Arurault, P. Winterton, R. Bes, *Impact of the type of anodic film formed and deposition time on the characteristics of porous anodic aluminium oxide films containing Ni metal*, Chem. Pap. 65 **2011** 460–468.

## **Chapitre IV**

**Imprégnation de particules de boehmite,**  
**par dip-coating et électrophorèse,**  
**au sein du film anodique poreux modèle,**  
**supporté sur alliage d'aluminium 1050**

<u>IV.1. Imprégnation du film anodique par dip-coating</u> .....	75
<u>IV.1.1. Etude bibliographique</u> .....	75
<u>IV.1.2. Dépôt par dip-coating des particules de boehmite sur film anodique modèle</u> .....	77
<u>IV.1.2.a. Procédure expérimentale</u> .....	77
<u>IV.1.2.b. Caractérisations après dip-coating</u> .....	77
<u>IV.1.2.c. Influence de l'épaisseur du film anodique</u> .....	78
<u>IV.1.3. Conclusion</u> .....	80
<u>IV.2. Imprégnation d'un film anodique par électrophorèse</u> .....	81
<u>IV.2.1. Etude bibliographique</u> .....	81
<u>IV.2.1.a. Définitions et mécanismes réactionnels</u> .....	81
<u>IV.2.1.b. Paramètres opératoires d'électrophorèse</u> .....	83
<u>IV.2.1.c. Electrophorèse en milieu aqueux</u> .....	84
<u>IV.2.2. Dépôts électrophorétiques en mode continu ou pulsé</u> .....	88
<u>IV.2.2.a. Comportements électriques et électrochimique du film anodique</u> .....	89
<u>IV.2.2.a.i. Comportement électrochimique</u> .....	89
<u>IV.2.2.a.ii. Influence de la présence des particules</u> .....	92
<u>IV.2.2.b. Influence de la température de la suspension de boehmite</u> .....	94
<u>IV.2.2.c. Influence de la conductivité de la suspension de boehmite</u> .....	99
<u>IV.2.2.d. Electrophorèse cathodique à tension constante</u> .....	100
<u>IV.2.2.d.i. Caractérisations après électrophorèse</u> .....	100
<u>IV.2.2.d.ii. Compréhension des mécanismes interfaciaux</u> .....	101
<u>IV.2.2.e. Electrophorèse cathodique à tension pulsée</u> .....	105
<u>IV.3. Conclusion</u> .....	108
<u>IV.4. Références</u> .....	110

Le quatrième chapitre concernera l'incorporation des particules de boehmite dans le film anodique modèle par différents procédés d'élaboration, tels que le dip-coating et l'électrophorèse. Différentes caractérisations (MEB, DRX...) seront ensuite mises en œuvre afin d'évaluer la présence de particules au sein du film modèle, en fonction des conditions opératoires de ces différents procédés.

## IV.1. Imprégnation du film anodique par dip-coating

### IV.1.1. Etude bibliographique

Le dip-coating (trempage-retrait) est un procédé d'élaboration consistant à immerger un substrat dans une suspension, puis à le retirer à vitesse constante. La Figure IV.1 présente schématiquement les différents processus responsables de la formation d'un dépôt à la surface du substrat.

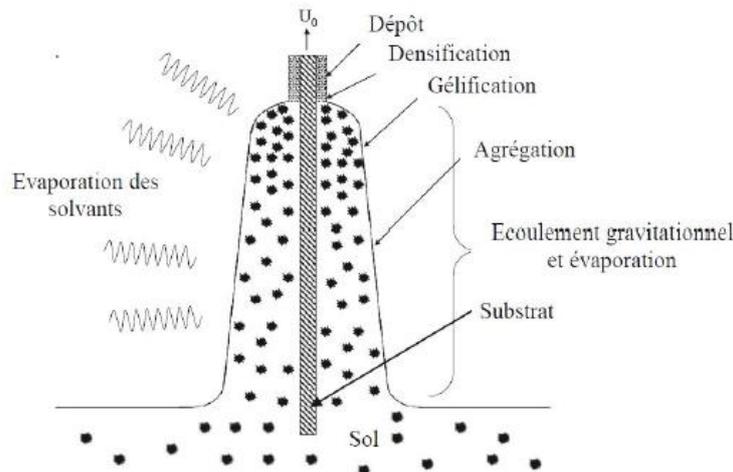


Figure IV.1. Schéma de principe du dépôt par trempage-retrait

L'épaisseur du dépôt résultant de cette opération dépend de plusieurs facteurs, telles que la pesanteur, les tensions de surface et la viscosité, puisque si une transition sol-gel se produit durant le retrait, la viscosité peut également varier au cours du retrait. L'épaisseur du dépôt dépend de la vitesse de retrait selon la relation de Landau et Levich [1] :

$$e = \frac{0,94 \cdot (\eta \cdot U)^{2/3}}{(\rho \cdot g)^{1/2} \cdot \gamma^{1/6}} \quad \text{Relation IV.1}$$

avec  $\eta$  la viscosité dynamique du sol (en Pa·s),  $U$  vitesse de retrait (en  $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $\rho$  la masse volumique de sol,  $g$  l'accélération de la pesanteur (en  $\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$ ) et  $\gamma$  tension de surface liquide-vapeur (en  $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ ).

Par simple trempage-retrait du film anodique dans la dispersion, l'imprégnation au sein des pores ne peut à priori se réaliser que par capillarité. Le film anodique modèle présentent des pores rectilignes pouvant, en première approximation, être assimilés à un réseau de tubes parallèles, de diamètre moyen d'environ 130 nm ( $129 \pm 3$  nm). La loi de Jurin permet de définir une pression, appelée

pression de Laplace, correspondant à l'imprégnation des pores par la solution colloïdale. Cette pression,  $P_L$  est définie par :

$$P_L = \frac{4 \cdot \gamma \cdot \cos \alpha}{d_p} \quad \text{Relation IV.2}$$

avec  $P_L$  la pression de Laplace (en Pa),  $\gamma$  la tension superficielle (en  $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ ),  $d_p$  le diamètre du pore (en m) et  $\alpha$  l'angle de contact (en °).

En prenant pour hypothèse que seule la capillarité contribue au remplissage des pores, il est alors possible de faire une estimation du taux de remplissage des pores attendu.

Ainsi, en considérant que l'air contenu dans le pore est à pression constante  $P_0$  et en appliquant la loi des gaz parfaits :

$$\frac{h_f}{h_0} = \frac{P_0}{P_f} \quad \text{Relation IV.3}$$

soit en appliquant la loi de Jurin :

$$\tau = 1 - \frac{h_f}{h_0} = 1 - \frac{P_0 \cdot d_p}{4 \cdot \gamma \cdot \cos \alpha} \quad \text{Relation IV.4}$$

avec  $h_f$  la hauteur finale d'air libre dans le pore (en m),  $h_0$  la hauteur initiale du pore (en m),  $P_0$  la pression initiale ( $10^5$  Pa).

Par application numérique, avec  $\gamma$  et  $\alpha$  valant  $72 \cdot 10^{-3} \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$  et  $80^\circ$  respectivement [2,3] et avec  $d_p$  d'une valeur de 130 nm (chapitre III), le pore pourrait donc être rempli, par capillarité, à environ 75% de sa hauteur.

Néanmoins, la rugosité de surface peut augmenter la complexité de la surface de contact et donc modifier la tension de surface apparente. Les modèles de Wenzel [4] et Cassie [5] tiennent compte de ces différents effets et étudient leurs influences sur l'angle de contact. Wenzel considère ainsi que la rugosité démultiplie la surface de contact, ce qui aurait pour conséquence de diminuer l'angle de contact ; selon Wenzel, le taux de remplissage des pores serait favorisé par un faible angle de contact (Figure IV.2), en raison de la rugosité de surface du film, résultant de la présence des pores. Cassie considère quant à lui la rugosité comme une multitude d'aspérités, chacune d'elles pouvant entraîner des poches d'air. Dans ce cas, la surface de contact est diminuée entraînant ainsi une augmentation de l'angle de contact.

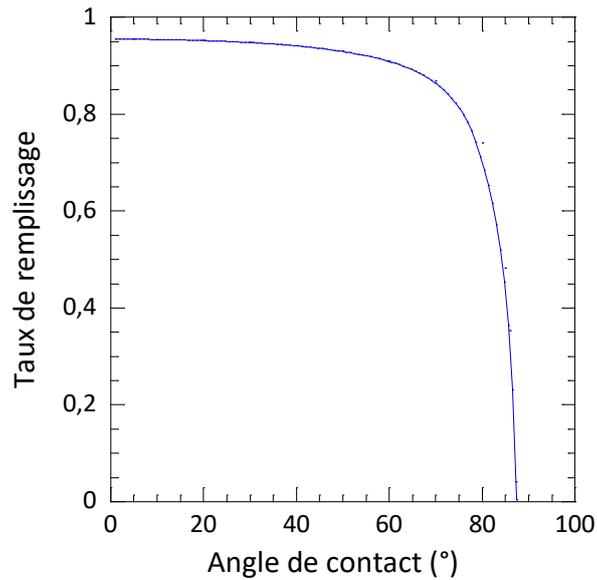


Figure IV.2. Représentation graphique du taux de remplissage en fonction de l'angle de contact  $\alpha$ , suivant la relation IV.4

### IV.1.2. Dépôt par dip-coating des particules de boehmite sur film anodique modèle

#### IV.1.2.a. Procédure expérimentale

Le film anodique modèle est d'abord introduit au sein de la suspension de boehmite ( $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) à une vitesse de  $10 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ , puis immergé pendant 15 min, enfin retiré à une vitesse de  $25 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ . L'échantillon est ensuite séché à l'air libre, puis clivé pour les observations MEB-FEG ou découpé pour les analyses DRX.

#### IV.1.2.b. Caractérisations après dip-coating

Les observations MEB-FEG suivantes (Figure IV.3) ne montrent pas clairement la présence de particules en surface et au sein des pores.

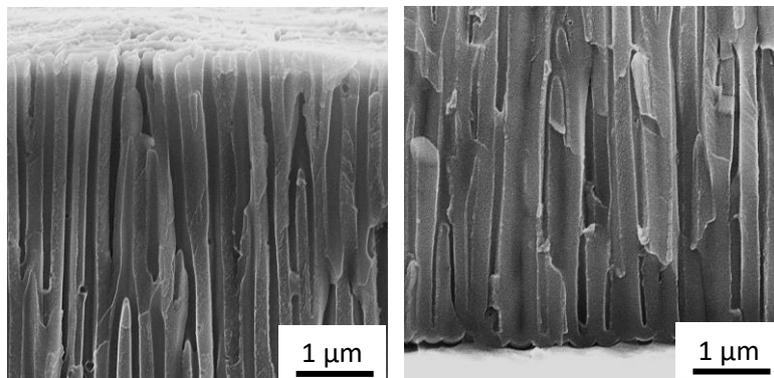
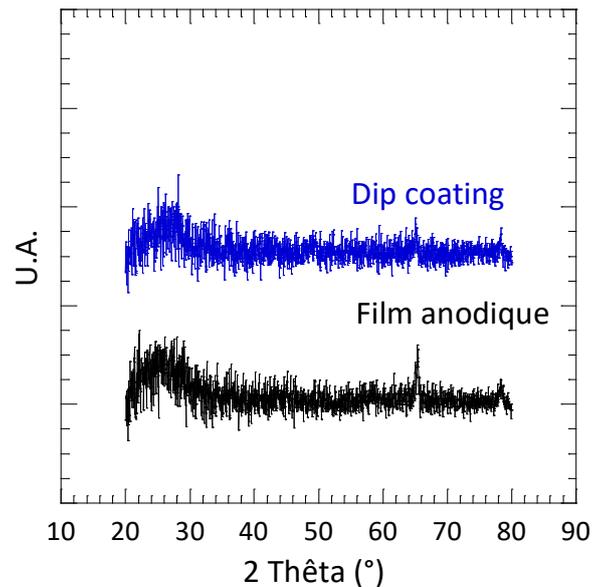


Figure IV.3. Clichés MEB-FEG en coupe transversale (en haut et en bas) du film anodique après dip-coating dans la suspension de boehmite

En complément, des diffractogrammes DRX obtenus en incidence rasante (Figure IV.4), respectivement pour le film imprégné (courbe bleue) et non imprégné (courbe noire) ont des allures très similaires. Dans les deux cas, le seul pic présent (à  $2\theta \approx 64^\circ$ ) est attribué à la présence sous-jacente du substrat d'aluminium. La présence éventuelle de particules au sein du film anodique modèle après dip-coating n'a pas été mise en évidence, en dépit du caractère cristallisé des particules en comparaison du film anodique amorphe (cf. § III.1.2.b.ii). Dans le cas le plus optimiste, le taux de remplissage serait si faible que les particules ne pourraient être caractérisées.



**Figure IV.4. Diffractogrammes obtenus par diffraction des rayons X, d'un film anodique avant et après dip-coating dans la suspension de boehmite**

Selon la Figure IV.2, l'angle de contact étant donc élevé ( $\alpha > 90^\circ$ ), le phénomène étudié suivrait le modèle de Cassie, la porosité de surface réduisant considérablement la surface de contact entre la suspension et les pores. De plus, l'épaisseur du film anodique peut être préjudiciable à l'insertion de particules. C'est pourquoi il semble maintenant intéressant d'étudier l'impact de l'épaisseur du film anodique sur l'insertion des particules.

#### **IV.1.2.c. Influence de l'épaisseur du film anodique**

Différents essais de dip-coating (cf. § IV.1.2.a) ont été mis en œuvre pour différentes épaisseurs du film anodique modèle : 2, 5 et 10  $\mu\text{m}$ . Des clichés MEB-FEG (Figure IV.5) ont ensuite été réalisés après dip-coating, sur des coupes transversales de ces trois types de films. Dans le cas du film de 2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur les observations démontrent un remplissage significatif des pores par des particules. Quant au film de 5  $\mu\text{m}$ , comme pour celui de 10  $\mu\text{m}$ , la présence de particules au sein des pores semble a contrario peu évidente ; seules quelques particules seraient présentes dans le fond

des pores. Ces résultats montrent donc que l'épaisseur du film anodique a effectivement une influence sur le taux de remplissage des pores.

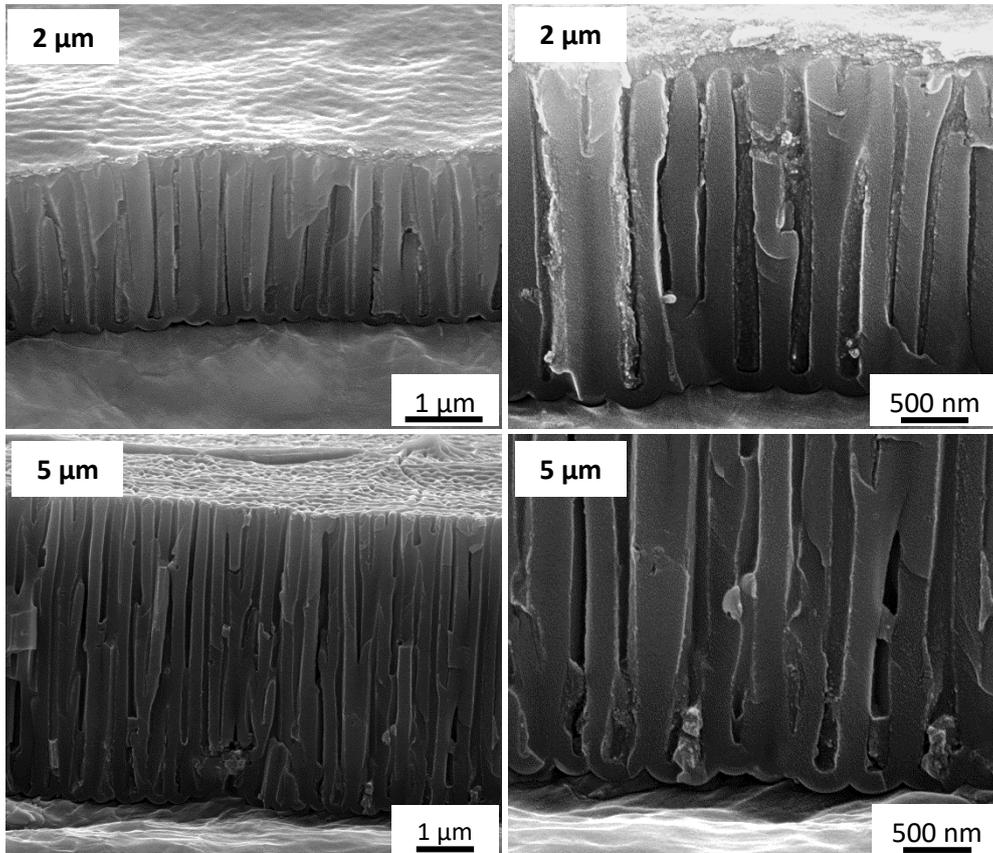


Figure IV.5. Clichés MEB-FEG en coupe transversale de différents film anodique 2µm (haut) et 5 µm (bas) après dip-coating dans la suspension de boehmite

Or, si la force motrice est la tension de surface de la solution (*relation IV.2*), le remplissage des pores serait indépendant de la profondeur des pores et dépendrait seulement du rayon des pores. Le rayon des pores restant inchangé pour ces trois types de films (dont seul l'épaisseur varie), ces lois ne semblent pas validées par ces observations. Une explication résiderait dans le fait que ces lois considèrent un capillaire ouvert, alors qu'ici les pores sont bouchés à une extrémité (par la couche compacte). Dans ce cas, la force de pression  $F_p$  exercée par l'air comprimé au sein des pores dépend de la profondeur à laquelle le liquide pénètre. En s'appuyant sur les travaux de Adamson et Gast [6], Ran et al. [2] a en particulier démontré l'influence de la profondeur des pores sur la mouillabilité de ceux-ci.

En effet, la force de capillarité  $F_C$  est exprimée comme suit :

$$F_C = \pi \cdot \gamma \cdot d_p \cdot \cos\alpha \quad \text{Relation IV.5}$$

avec  $F_C$  la force de capillarité (en N),  $\gamma$  la tension superficielle (en  $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ ),  $d_p$  le diamètre du pore (en m) et  $\alpha$  l'angle de contact (en °)

La force de pression ( $F_p$ ) peut être alors exprimée en fonction de la profondeur de pénétration, selon la *relation IV.6* :

$$F_p = \frac{P_0 \cdot h \cdot \pi \cdot d_p^2}{4 \cdot (h_0 - h)} \quad \text{Relation IV.6}$$

avec  $P_0$  la pression initiale de l'air (en Pa),  $h$  la profondeur de pénétration du liquide dans le pore (en m),  $d_p$  le diamètre du pore (en m) et  $h_0$  la longueur du pore (en m)

A l'équilibre, la force capillaire ( $F_c$ ) étant égale à la force de pression ( $F_p$ ) de l'air emprisonné dans les pores, il y a alors égalité  $F_c = F_p$  soit :

$$h = \frac{4 \cdot h_0 \cdot \gamma \cdot \cos\alpha}{(P_0 \cdot d_p + 4 \cdot \gamma \cdot \cos\alpha)} \quad \text{Relation IV.7}$$

La profondeur  $h$  de pénétration du liquide au sein du pore dépend donc de l'angle de contact  $\theta$ , la longueur du pore  $h_0$  et le diamètre du pore  $d_p$ . Les observations expérimentales ci-dessus vont effectivement dans ce sens et corroboreraient les résultats de Ran et al. [2]. Pour un même diamètre de pore de 250 nm et pour de faibles épaisseurs ( $h_0 < 2 \mu\text{m}$ ), l'angle de contact serait faible ( $\alpha < 90^\circ$ ) selon le modèle Wenzel, tandis que pour une longueur supérieur à 2  $\mu\text{m}$ , l'angle de contact serait constant et supérieur à  $110^\circ$ . Dans le cas de notre étude, la mouillabilité se comporterait plutôt selon le modèle de Cassie, les pores n'étant pas (totalement) remplis par le liquide. Les observations expérimentales montrent de plus la dépendance de  $\alpha$  en fonction de la longueur du pore  $h$  ; ainsi la longueur de pénétration devient totalement dépendante des paramètres intrinsèques du pore (diamètre et longueur). La différence entre ces deux modes s'expliquerait par la possibilité pour l'air contenu dans le pore à s'extraire lorsque le film n'est pas épais ; la force de capillarité exercée serait alors supérieure à celle exercée par l'air « coincé » dans le pore.

De plus, des forces de répulsion peuvent exister entre le film et les particules. En effet, la charge de surface du film étant positive [7,8], les particules de charge positive (cf. § III.2.2.a) sont repoussées, empêchant toute incorporation.

### IV.1.3. Conclusion

Remplir les pores du film anodique modèle par des particules de boehmite issu d'un milieu aqueux à l'aide d'un simple dip-coating semble être limité par différents phénomènes. La solution doit tout d'abord pouvoir pénétrer dans la porosité par simple pression capillaire ; mais il a été constaté que le remplissage des pores dépend en fait de l'épaisseur du film : lorsque l'épaisseur du film est faible ( $< 2 \mu\text{m}$ ), le modèle de Wenzel est validé ; tandis qu'à partir d'une certaine longueur de pore, la mouillabilité suit le modèle de Cassie. En conséquence, un pore, trop long pour être comblé par la suspension par le phénomène de capillarité, aura du mal à être rempli. La quantité résultante de

particules incorporées par dip-coating au sein des pores n'est donc pas suffisante pour les combler. Il paraît donc intéressant d'apporter une force motrice supplémentaire pour contrebalancer les forces de pressions et électrostatiques. Dans cette optique, il va donc être étudié à la suite l'influence d'un champ électrique sur le taux d'insertion des particules au sein des pores du film anodique modèle.

## IV.2. Imprégnation d'un film anodique par électrophorèse

Cette partie comportera, tout d'abord (cf. § IV.2.1) un point bibliographique concernant le procédé d'électrophorèse, puis (cf. § IV.2.2) la présentation des résultats et de la discussion associée.

### IV.2.1. Etude bibliographique

#### IV.2.1.a. Définitions et mécanismes réactionnels

L'électrophorèse est une technique de dépôt basée sur la migration, sous l'action d'un champ électrique, de particules chargées mises en suspension, vers une électrode à revêtir.

Ce procédé est utilisé dans une multitude de domaines : l'électronique avec la formation de nanofilaments obtenus par le dépôt de nanoparticules au sein d'un film anodique ordonné (méthode des templates [9]), le domaine de l'énergie pour la fabrication de matériaux pour les piles lithium [10,11] ou encore le domaine des biomatériaux pour recouvrir des prothèses orthopédiques et dentaires [12]. Dans le domaine aéronautique, il est également possible de colmater un film anodique d'alliage d'aluminium [13] pour in fine y apporter une protection anticorrosion.

Le procédé de dépôt électrophorétique est divisé en deux étapes :

- la migration des particules vers l'électrode,
- la floculation des particules à l'électrode, engendrant un dépôt.

La migration des particules chargées s'effectue vers l'électrode de polarité inverse. Ce mouvement est quantifié au travers de la vitesse de migration électrophorétique (en  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) décrite par la formule suivante :

$$v_p = \mu_p \cdot E \quad \text{Relation IV.8}$$

avec  $\mu_p$  la mobilité électrophorétique (en  $\text{m}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ) définie dans le chapitre II et  $E$  le champ électrique (en  $\text{V}\cdot\text{m}^{-1}$ )

Quant à l'étape de dépôt sur le substrat, le mécanisme reste encore peu clair ; mais différentes théories ont été établies [14–18] pour expliquer les phénomènes à l'interface substrat/dispersion

colloïdale. Hamaker [14] a ainsi proposé un mécanisme mettant en jeu une floculation des particules par gravitation. Une force de pression sur les particules au plus proche de l'électrode serait exercée par les particules arrivant, ce qui permettrait de vaincre la force répulsive entre elles.

Quant à Koelmans et Overbeek [15], ils considèrent que la formation du dépôt par floculation des particules se produit par augmentation de la force ionique au voisinage de l'électrode.

Puis Grillon et al. [16] pensent que les particules se neutralisent au contact de l'électrode. Les premières particules déposées font office de pôle attractif pour les particules suivantes (Figure IV.6.a). Les particules, arrivant ensuite auprès de l'électrode, se neutralisent et floculent (Figure IV.6.b). Toutefois, les particules ne peuvent pas se réarranger entre elles et provoquent une certaine porosité du dépôt (Figure IV.6.c).

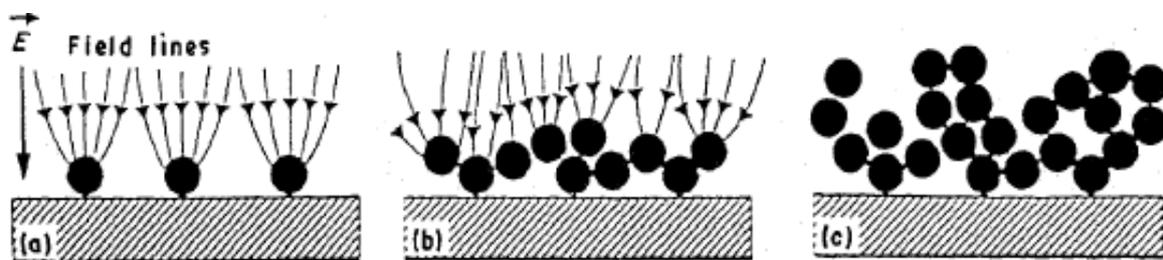


Figure IV.6. Modèle du phénomène de dépôt par électrophorèse vu par Grillon et al. [16]

Enfin P.Sarkar et P.S.Nicholson [17] développent l'idée que la floculation des particules serait due à la distorsion de la double-couche électrochimique sous l'action du champ électrique. Lors de la mise en mouvement des particules, leur lysosphère (c.à.d. leur enveloppe électrochimique constituée de contre-ions entourant les particules) se réduit à l'avant et s'élargit à l'arrière (à l'image d'une queue de comète (Figure IV.7). Au contact de l'électrode, l'affinement de la double-couche s'accroît augmentant la probabilité de collision des particules entre elles et donc la floculation. Il a été ajouté en complément par D.De et P.S.Nicholson [18] que lors du dépôt électrophorétique, il y avait une réduction des cations à la cathode qui entraînait une augmentation de pH. Le potentiel zêta est alors déplacé vers son IEP, ce qui explique la coagulation des particules.

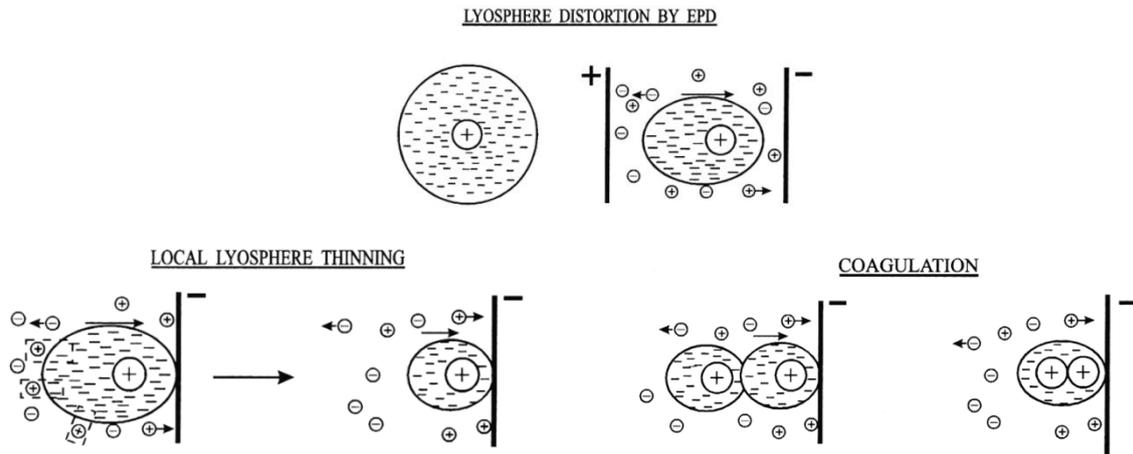


Figure IV.7. Représentation du mécanisme de floculation des particules par la distorsion de la double-couche électronique [17]

#### IV.2.1.b. Paramètres opératoires d'électrophorèse

Lors d'une électrophorèse, les paramètres entrant en jeu peuvent être intrinsèques à la dispersion (potentiel zêta, conductivité, milieu) ou au procédé (tension, conductivité du substrat). C'est pourquoi cette partie est consacrée à définir les paramètres de l'électrophorèse et de la dispersion et leurs conséquences sur l'étude en cours.

La **masse déposée** à l'électrode est, selon la relation d'Hamaker [14] (*Relation IV.9*), proportionnelle au champ électrique, donc à la tension.

$$m(t) = \mu \cdot S \cdot E \cdot C \cdot t \quad \text{Relation IV.9}$$

avec  $m$  la masse déposée (en g),  $\mu$  la mobilité électrophorétique (en  $\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $S$  la surface de dépôt (en  $\text{m}^2$ ),  $E$  le champ électrique (en  $\text{V} \cdot \text{m}^{-1}$ ),  $C$  la concentration en particules (en  $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ) et  $t$  le temps (en s).

En pratique, l'augmentation de cette tension est limitée par la conductivité et la stabilité des matériaux d'électrode, mais surtout par la stabilité électrochimique de la solution colloïdale ; généralement, c'est le solvant utilisé pour la dispersion qui est le facteur limitant. D'autre part, utiliser des tensions trop élevées ne permet pas aux particules de se réarranger lors du dépôt, ce qui entraîne des hétérogénéités au sein du dit-dépôt [19]. A contrario utiliser des tensions trop faibles ne permet pas d'assurer la migration des particules.

Le **potentiel zêta** donne une information (cf. § III.2.2.a) sur la stabilité de la dispersion, mais aussi sur le sens de déplacement des particules. Elles se déplacent vers l'électrode de signe opposé à leur charge. Par exemple, si les particules sont de signe positif elles vont se déplacer sous l'action du champ électrique vers la cathode : ce sera une électrophorèse dite cathodique.

La **conductivité de la suspension** conditionne la force ionique, mais également la capacité des particules à se déplacer sous l'influence d'un champ électrique. Une forte conductivité entraîne une déstabilisation de la suspension, puisque la distance de Debye devient trop faible pour limiter la probabilité de rencontre de deux particules. Cependant en limitant la conductivité, la vitesse de dépôt diminue, voire devient nulle (relation d'Hamaker).

B.Ferrari et R.Moreno [20,21] ont prouvé que la conductivité est un facteur-clé de l'électrophorèse. De même, Stappers et al. [22] a montré que l'homogénéité des dépôts dépendait de la conductivité : elle doit être élevée pour que le dépôt soit homogène. Pour des conductivités trop faible, l'ajout de dispersant dans le milieu permet d'augmenter la valeur de conductivité, afin d'obtenir un dépôt électrophorétique convenable.

Parmi les caractéristiques physicochimiques d'un solvant, la constante diélectrique donne une indication concernant sa capacité à dissocier des charges. Ainsi, lorsque la constante diélectrique est trop faible ( $\epsilon < 12$ ), la séparation des charges est limitée et donc peu de charges de surface se forment à la surface des particules.

Le Tableau IV.1 présente des solvants et les constantes diélectriques associées, certains de ces solvants ayant d'ailleurs été testés pour réaliser des dépôts électrophorétiques d'alumine [23]. Les solvants ayant une constante diélectrique comprise entre 12 et 25, permettent ainsi d'obtenir une stabilité optimale de la dispersion. En effet, il a été démontré que dans cette gamme, la suspension reste stable tout au long de l'électrophorèse. Toutefois, cela nécessite l'utilisation de tensions élevées (de l'ordre de la centaine de volts) du fait des plus faibles conductivités, ce qui réduit notablement le rendement énergétique ; dans certains cas la mise en place d'une régulation thermique peut même s'avérer nécessaire.

Solvant	Eau	Méthanol	Ethanol	Isopropanol	Toluène
Constante diélectrique	80	33	24	18	2,4

**Tableau IV.1. Constante diélectrique de quelques solvants [24]**

Toutefois, l'inconvénient majeur de ce type de solvants est l'inflammabilité, ce qui constitue un frein important à leur utilisation à grande échelle, notamment industrielle. Une alternative consiste en la réalisation de l'électrophorèse en milieu aqueux.

#### **IV.2.1.c. Electrophorèse en milieu aqueux**

L'électrophorèse en milieu aqueux est possible, mais limitée en raison de la dissociation de l'eau sous l'effet du champ électrique. Ainsi pour obtenir des dépôts les plus homogènes possibles, la tension appliquée doit être choisie afin de demeurer dans le domaine de stabilité électrochimique du solvant

pour limiter sa dissociation. Dans cette optique, la Figure IV.8 rappelle que le domaine de stabilité électrochimique de l'eau est constant et limité à 1,23 V, quel que soit le pH considéré.

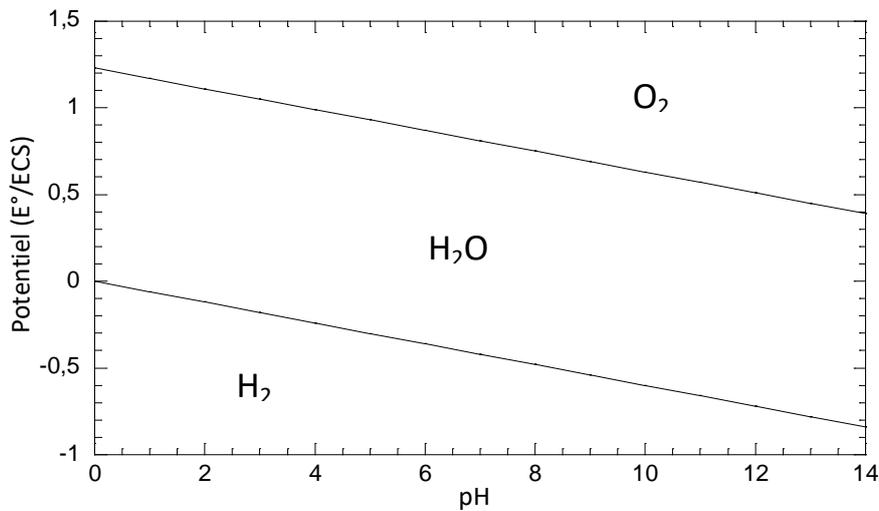


Figure IV.8. Diagramme E-pH de l'eau

Hors de ce domaine, l'oxydation de l'eau à l'anode génère du dioxygène (Equation IV.1), et de l'hydrogène à la cathode (Equation IV.2).



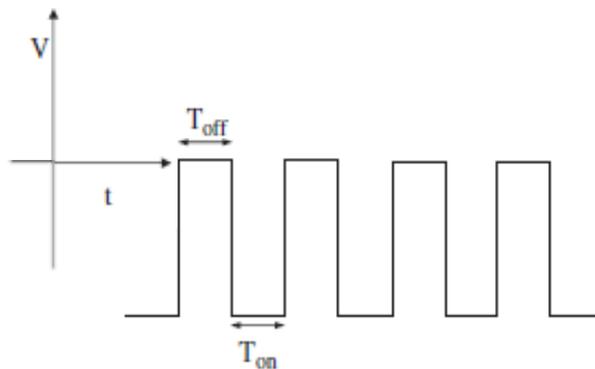
Quel que soit la polarité de l'électrophorèse, la formation de bulles de gaz engendrera des hétérogénéités et une augmentation de la porosité du dépôt, pouvant entraîner une dégradation des propriétés (adhérence...) du dépôt.

L'enjeu est donc de trouver des conditions favorables à l'obtention de dépôts homogènes, en limitant, en particulier, l'électrolyse de l'eau. La première des solutions est d'appliquer une tension de cellule inférieure à 1,23 V afin de rester dans le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau. Mais cette tension s'avère le plus souvent insuffisante pour assurer une vitesse de dépôt convenable (cf. relation IV.8, par analyse numérique  $1,1 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ). Différents travaux de la littérature ont reporté l'obtention de dépôts électrophorétiques homogènes et denses : la limitation du dégagement gazeux a été alors obtenue sur substrat de palladium [25–27], connu pour absorber l'hydrogène [28,29]. D'autres auteurs ont ajouté des composés électroactifs tels que l'hydroquinone pour réaliser des dépôts de zircon sur une anode en palladium [30] ; dans ce cas l'hydroquinone s'oxyde en quinone à l'aide de l'oxygène généré à l'anode.

Une autre stratégie consiste à effectuer une électrophorèse, non pas avec une tension constante, mais avec un signal électrique d'entrée plus complexe : Neirinck et al. [31,32] ont ainsi réussi à

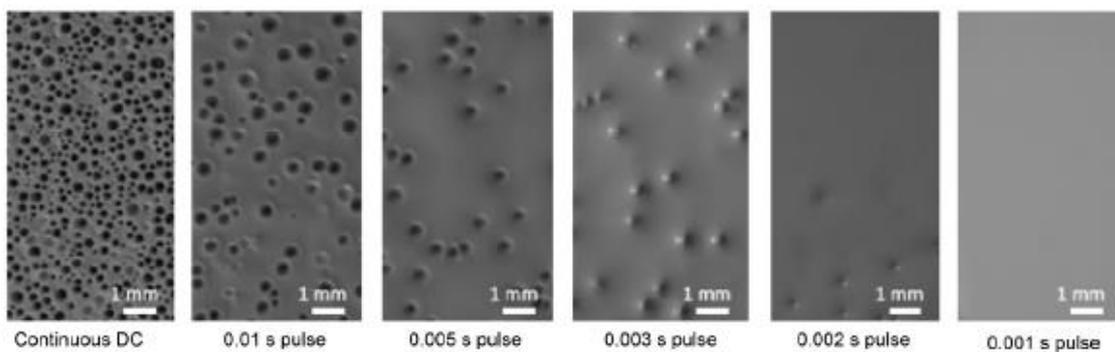
obtenir des revêtements denses d'alumine sur une électrode de graphite, en appliquant un signal électrique variable comportant des inversions de tension. De même, Besra et al. [33,34] a utilisé une tension pulsée pour le dépôt électrophorétique de particules d'alumine sur un substrat d'acier, permettant ainsi de limiter la production de bulles lors du dépôt électrophorétique. Ce type de signal pulsé correspond à une succession de créneaux où, pendant un temps  $T_{on}$  une tension est appliquée, et durant un temps  $T_{off}$  la tension est nulle (Figure IV.9) ; le rapport cyclique est alors défini comme

$$\text{étant : } RC = \frac{T_{on}}{(T_{on} + T_{off})}.$$



**Figure IV.9. Exemple de cycles de tension pulsée ayant un rapport cyclique de 50% [33]**

Les travaux de Besra (Figure IV.10) ont montré que lorsque le rapport cyclique diminue, le dégagement gazeux est limité et la porosité des dépôts est réduite. Un faible rapport cyclique permet d'éviter la coalescence des bulles.



**Figure IV.10. Morphologie de surface obtenue par électrophorèse pulsée [33]**

Même si l'homogénéité du dépôt s'améliore lorsque le temps de pulse est raccourci (rapport cyclique plus faible) la vitesse de dépôt diminue avec le rapport cyclique, puisque la tension moyenne  $\langle V \rangle$  est égale à :  $\langle V \rangle = RC \cdot V_{on}$ .

Par ailleurs, le dégagement gazeux est accompagné d'une augmentation locale du pH [35] (cf. *Equations IV.1* et *IV.2*) conduisant à une déstabilisation de la suspension, plus précisément au pH correspondant au point isoélectrique ( $pH_{iep}$ ) (chapitre III). D'après Besra et al. [33] (Figure IV.11) cette

déstabilisation peut faciliter le dépôt des particules, la prise de masse étant plus importante à pH 6 qu'à pH 4,5. Ceci a été confirmé par Uchikoshi et al. [36] puisqu'ils ont remarqué qu'une plus forte prise de masse est obtenue lorsque le pH de la dispersion, durant la polarisation de l'électrode, se rapproche du  $pH_{iep}$ .

Le mécanisme de dépôt en milieu aqueux est donc assez complexe puisqu'il peut impliquer la combinaison de la migration des particules vers l'électrode, ainsi que la précipitation de celles-ci par augmentation du pH au voisinage de l'électrode (c.à.d. le pH interfacial) ; dans ce second cas, les particules se déplacent par diffusion.

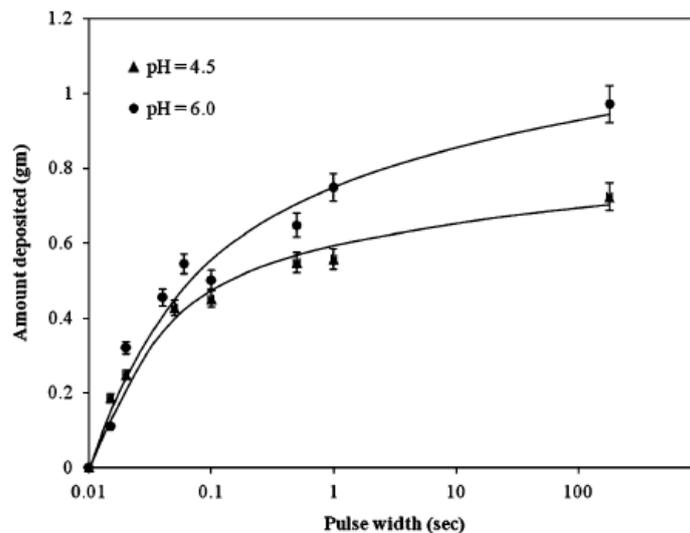
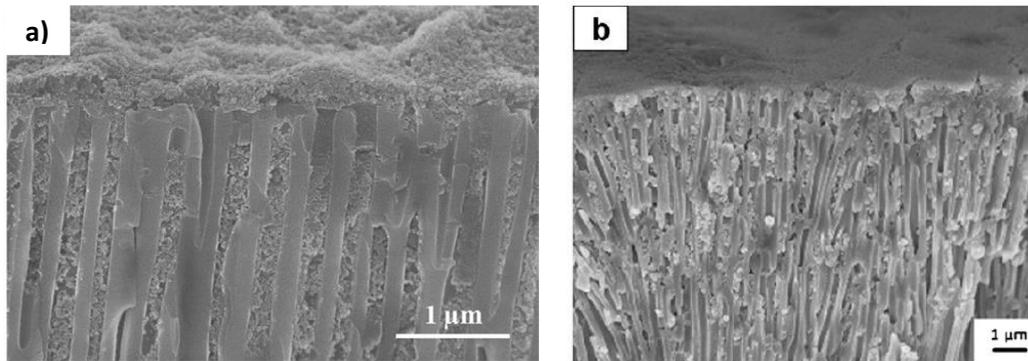


Figure IV.11. Prise de masse lors de dépôt électrophorétique en fonction du pH et du pulse utilisé [33]

Jusqu'à présent, notre objectif a consisté à réaliser un dépôt de particules de boehmite, élaborées par voie sol-gel (cf. § III.2.1.b.ii). Les publications dans ce domaine font principalement et seulement état de dépôts obtenus sur titane à partir de particules issues de la précipitation de chlorure d'aluminium [37,38]. Mais Il s'agit maintenant dans le cadre de cette étude d'obtenir un dépôt homogène, sur et dans le film anodique poreux modèle, les particules devant être insérées au sein de la porosité.

La difficulté principale consiste ici à effectuer un dépôt dans toute l'épaisseur du film anodique, et ce à l'aide d'un champ électrique ; la plupart des études reportées dans le domaine font état de dépôts électrophorétiques obtenus sur surface plane. Néanmoins, en utilisant de l'isopropanol comme solvant de dispersion, Fori et al. [13] ont réussi à remplir totalement, par électrophorèse cathodique continue, les pores d'un film anodique poreux avec des particules de silice. Toutefois, Kamada et al. [39] ont montré qu'il est difficile d'arriver au même taux d'insertion de particules lorsque l'eau est utilisée comme solvant de dispersion, puisque l'électrolyse de l'eau limite notablement l'insertion des particules au sein d'un film anodique. Malgré cela, en limitant l'épaisseur

du film anodique (1  $\mu\text{m}$ ) et en utilisant un champ électrique pulsé, Kusdianto et al [40] ont réussi à remplir des pores ; de même Escobar et al. [41] ont obtenu le même résultat avec des particules de PTFE au sein d'un film anodique de 10  $\mu\text{m}$  d'épaisseur.



**Figure IV.12. Insertion par électrophorèse de nanoparticules de silice dispersées dans l'isopropanol a) [13] ou de PTFE dispersées dans l'eau b) [41] au sein d'un film anodique supporté sur alliage d'aluminium 1050**

Une autre limitation à l'origine du faible de taux de remplissage provient du comportement électrique de la couche barrière, de résistivité importante [13], qui se comporte dans certaines conditions comme un semi-conducteur [42,43]. En effet, les espèces chimiques provenant de l'électrolyte, notamment les phosphates (chapitre III), sont présentes au sein du film et font office de piège électronique des charges lors de l'application d'un champ électrique. Ces espèces peuvent être ionisées entraînant alors un excès d'électron dans la bande de conduction de l'oxyde constituant le film, qui permet alors le passage d'un courant électrique cathodique tel un semi-conducteur de type n. Ainsi afin de permettre le mouvement des particules jusqu'au fond des pores, il est nécessaire d'appliquer une tension supérieure à une tension-seuil.

En résumé, les deux points majeurs bloquants l'obtention d'un dépôt homogène par électrophorèse en milieu aqueux sont :

- la présence de l'électrolyse de l'eau, au-delà de 1,23 V de tension de cellule
- le comportement semi-conducteur de la couche barrière du film anodique

#### **IV.2.2. Dépôts électrophorétiques en mode continu ou pulsé**

Afin de réussir l'insertion de nanoparticules au sein du film anodique modèle, une première étape (cf. § IV.2.2.a) consistera à caractériser le comportement électrique dudit film anodique pouvant, dans certaines conditions, se comporter comme un semi-conducteur (cf. § IV.2.2.b). Puis dans un second temps (cf. § IV.2.2.d), des dépôts électrophorétiques seront réalisés, en mode cathodique continu puis pulsé. Des caractérisations microstructurales des dépôts seront également menées, tout ceci afin de mieux appréhender les mécanismes se déroulant lors du dépôt.

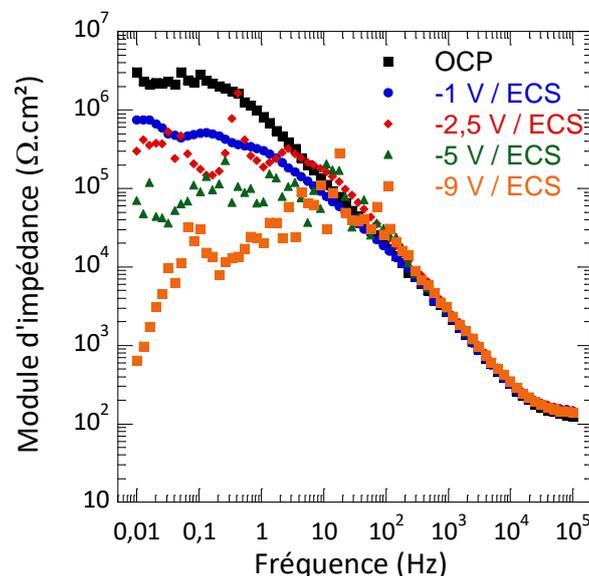
#### IV.2.2.a. Comportements électriques et électrochimique du film anodique

Le comportement électrique de l'interface film anodique/électrolyte a été étudié par spectroscopie électrochimique d'impédance (SIE) et par voltampérométrie cyclique. Puis l'influence de la température et de la conductivité de la dispersion colloïdale sur le comportement électrochimique du film anodique modèle ont également été analysées.

##### IV.2.2.a.i. Comportement électrochimique

Le film anodique présente un comportement résistif (de  $10^6$  à  $10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$  [44–46]) lié principalement à la couche barrière : l'essentiel de la chute de potentiel étant absorbée par cette couche diélectrique, le champ électrique est presque nul au sein de la dispersion. Néanmoins, la bibliographie a montré que dans certaines conditions d'élaboration cette couche possède un comportement semi-conducteur de type n [41,42]. La résistance de la couche barrière dépend alors fortement du potentiel appliqué, un potentiel de seuil ( $E_s$ ) pouvant ainsi être défini.

Pour définir ce potentiel de seuil, une étude par spectroscopie d'impédance électrochimique a été réalisée afin de déterminer le comportement électrique de la couche barrière à différentes valeurs de polarisation. Pour ce faire, un montage à trois électrodes (cf. § II.2.4.b) a été utilisé ; les résultats obtenus sont présentés sur la Figure IV.13.



**Figure IV.13. Mesures d'impédance effectuées à différents potentiels, sur un film anodique modèle immergé dans la suspension de boehmite à 25°C**

Pour rappel, le comportement électrochimique du film anodique peut être décrit (cf. § III.1.3) à l'aide d'un circuit électrique équivalent [7,44]. Le domaine des basses fréquences est associé à la résistivité

de la couche barrière, alors qu'à haute fréquence est définie la résistivité de l'électrolyte au sein des pores.

Dans le cas présent (Figure IV.13), quelle que soit le potentiel appliqué, la résistance de l'électrolyte au sein des pores est inchangée à haute fréquence ( $f = 10^5$  Hz). La conductivité de la dispersion peut alors être calculée et vaut  $5,35 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  avec une distance inter-électrode 3 cm et une surface de travail de  $4 \text{ cm}^2$ , cette valeur étant en accord avec la conductivité mesurée de  $5,11 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Par contre, dans le domaine des moyennes et basses fréquences, le comportement électrochimique évolue en fonction du potentiel appliqué : plus le potentiel est élevé, plus la résistivité mesurée à basse fréquence diminue ; autrement dit la résistance de la couche barrière diminue. Cette résistance de la couche barrière, lue sur la partie réelle de l'impédance aux faibles fréquences, est ensuite représentée en fonction du potentiel appliqué sur la Figure IV.14. Ces différentes valeurs de résistance en fonction du potentiel appliqué (Figure IV.14) décroissent exponentiellement selon une courbe simulée dont l'équation est :

$$R = 2,36 \cdot 10^6 \cdot \exp(0,8 \cdot E) \quad \text{Relation IV.10}$$

avec R la résistance de la couche barrière (en  $\Omega\cdot\text{cm}^2$ ) et E la potentiel appliqué (en V/ECS)

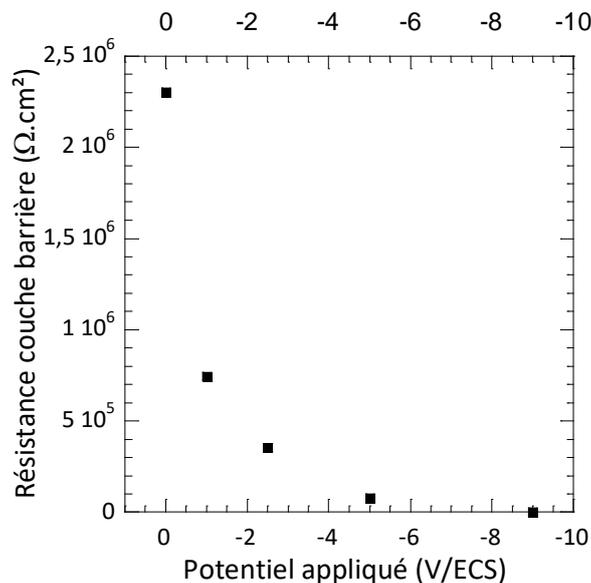


Figure IV.14. Résistance de la couche barrière en fonction du potentiel appliqué

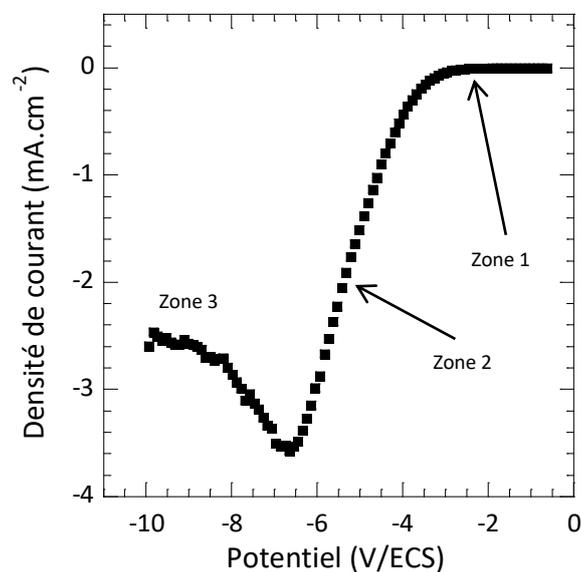
Ce résultat permet alors d'en déduire l'expression de l'intensité en fonction du potentiel appliqué :

$$I = 0,42 \cdot 10^{-6} \cdot E \cdot \exp(-0,8 \cdot E) \quad \text{Relation IV.11}$$

Cette relation IV.11 s'apparente à l'équation simplifiée  $I = I_s \cdot \exp\left(\frac{E}{E_s}\right)$  d'une diode p-n avec  $I$  l'intensité (en A),  $I_s$  (en A) et  $E_s$  (en V/ECS), respectivement l'intensité de seuil et le potentiel de seuil, caractéristiques de la diode.

De la relation obtenue (relation IV.11), il peut en être déduit une valeur du potentiel de seuil  $E_s$  de l'ordre de -1,25 V/ECS. Ce type de comportement a été expliqué par Curioni [47], qui a décrit l'établissement d'une zone de charge d'espace correspondant à la création d'une zone riche en  $Al^{3+}$  près du substrat et une zone riche en  $O^{2-}$  près de la surface du film.

Ce comportement en jonction p-n (diode) de la couche barrière a été ensuite validé par une voltampérométrie en balayage linéaire de potentiel (Figure IV.15).



**Figure IV.15. Voltampérométrie obtenue sur film anodique modèle dans la suspension de boehmite à 25°C, par balayage en potentiel ( $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ), du potentiel en circuit ouvert jusqu'à  $-10 \text{ V/ECS}$**

Tout d'abord, apparaît un palier caractérisé par une faible densité de courant (Zone 1) résultant de la résistivité de la couche compacte. Puis lorsque le potentiel est suffisant et supérieur à un potentiel qualifié de potentiel de seuil, une dépendance linéaire entre le potentiel et la densité de courant est observée (Zone 2). L'ensemble de ces deux observations est assimilable au comportement d'une diode, décrit ci-dessus. En effet, en analysant la courbe obtenue (Figure IV.15), il est possible d'extraire une équation des zones 1 et 2 de la forme  $E = R_{cb} \cdot I + E_s$  (relation IV.12) qui est la suivante :

$$E = 0,83 \cdot I - 3,78 \quad \text{Relation IV.13}$$

Cette relation permet d'établir que le potentiel de seuil est de -3,78 V/ECS. Cette valeur est supérieure à celle (-1,25 V/ECS) obtenue sur la Figure IV.13, correspondant à la chute de résistance à basse fréquence pour des potentiels appliqués entre -2,5 et -5 V/ECS.

Cependant au cours de l'augmentation de la densité de courant (Zone 2), l'électrolyse de l'eau apparaît à la surface de l'électrode, tandis qu'un dépôt se forme à la surface. L'apparition de ce dépôt engendre une augmentation de la résistance de cellule ayant pour conséquence de diminuer la densité de courant (Zone 3).

Ces différents résultats ont tout d'abord confirmé le comportement de type diode de la couche barrière. Le potentiel minimal à appliquer pour que la couche barrière soit conductrice est de l'ordre de -3,78 V/ECS. Toutefois, la présence de l'électrolyse de l'eau et l'apparition d'un dépôt, limite le potentiel devant être appliquée à une valeur qui ne doit pas excéder -7 V/ECS.

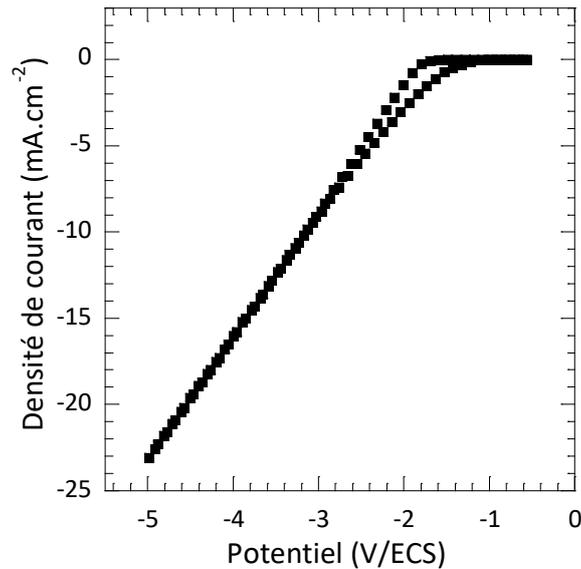
#### *IV.2.2.a.ii. Influence de la présence des particules*

Différents auteurs ont rapporté que les caractéristiques semi-conductrices de l'interface couche anodique/solution dépendent en fait des espèces en solution et de leur inclusion dans le film anodique [42,47]. La présence de particules a donc certainement une influence sur le comportement électrochimique apparent du film anodique. Afin de l'identifier, une voltampérométrie est effectuée dans une solution de référence de  $\text{KNO}_3$  de conductivité identique ( $\sigma = 5,2 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). La Figure IV.16 présente le résultat obtenu, qui est alors comparé à celui de la suspension de boehmite (Figure IV.15). Comme précédemment, le comportement de la couche barrière se divise en deux zones (Figure IV.16) : une première zone, à faible polarisation, où la couche est isolante ; une seconde zone, au-delà d'une certaine valeur de polarisation, où un courant d'électrolyse est mesurable. Cependant, il est possible de noter que dans ce cas-là, le potentiel de seuil (ici de -1,8 V/ECS) est inférieur à celui mesuré lorsque la solution était constituée de la dispersion. Le film anodique se comporte bien comme une jonction p-n dont les caractéristiques dépendent des espèces en solution, ce qui confirme ce qui avait été reporté par différents auteurs [42,43,47].

De plus, la linéarité observée, dès que le potentiel de seuil est dépassé, montre un comportement totalement ohmique de la cellule. Par exploitation des données, la résistance de la cellule peut être extraite via la loi d'Ohm :

$$R_{\text{tot}} = \frac{\Delta E}{\Delta i} \cdot \frac{1}{a} \quad \text{Relation IV.14}$$

avec  $R_{\text{tot}}$  la résistance de la cellule,  $\frac{\Delta E}{\Delta i}$  l'inverse de la pente et  $a$  l'aire de la surface de l'électrode de travail ( $4 \text{ cm}^2$ ). Une valeur de  $35,7 \Omega$  de résistance de cellule a été calculée en utilisant cette relation.



**Figure IV.16. Voltampérométrie cyclique obtenue sur film anodique immergé dans une solution de  $\text{KNO}_3$  à 25°C, par balayage ( $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) en potentiel, du potentiel en circuit ouvert jusqu'à -5 V/ECS**

Cependant cette résistance  $R_{\text{tot}}$  inclut aussi la somme des différentes résistances relatives aux éléments composants la cellule (la couche barrière, la couche poreuse et la dispersion) de la cellule soit :

$$R_{\text{tot}} = R_{\text{cb}} + R_{\text{cp}} + R_{\text{disp}} \quad \text{Relation IV.15}$$

avec  $R_{\text{cb}}$  la résistance de la couche barrière (en  $\Omega$ ),  $R_{\text{cp}}$  la résistance de la couche poreuse (en  $\Omega$ ) et  $R_{\text{disp}}$  la résistance de la dispersion (en  $\Omega$ ).

Or, il est possible de calculer la résistance de la dispersion en utilisant la *relation IV.16*. Une valeur de l'ordre de 40  $\Omega$  a été trouvée.

$$R_{\text{disp}} = \rho \cdot \frac{D}{b \cdot a} \quad \text{Relation IV.16}$$

avec  $R_{\text{disp}}$  la résistance de la dispersion (en  $\Omega$ ),  $\rho$  la résistivité de la dispersion ( $\Omega\cdot\text{cm}$ ),  $D$  la distance inter-électrode (en cm),  $a$  l'aire de l'électrode de travail (en  $\text{cm}^2$ ) et  $b$  l'aire de la contre électrode (en  $\text{cm}^2$ ).

Cette valeur (40  $\Omega$ ) est du même ordre de grandeur que la valeur (35,7  $\Omega$ ) de la résistance  $R_{\text{tot}}$  obtenue expérimentalement par lecture graphique (*Relation IV.14*). Ainsi dès lors que le potentiel appliqué est supérieur au potentiel de seuil de la couche barrière, la résistivité de la couche barrière n'intervient plus et la résistivité de la cellule est régie, dans le cas d'un électrolyte référence sans particules, seulement par la résistivité de l'électrolyte.

Cependant dans le cas de la dispersion colloïdale de boehmite (Figure IV.15), le système paraît plus complexe. En effet, la densité de courant, dès lors que la couche barrière est passante, est bien plus

faible, ce qui signifie qu'un élément de la cellule est plus résistif en présence de particules. La présence des particules a donc une influence directe sur le comportement électrochimique du film anodique modèle : les caractéristiques de la couche barrière (potentiel de seuil  $E_s$  et résistivité  $R_{cb}$ ) sont modifiées. Elle est plus résistive et son potentiel de seuil augmente lorsqu'un électrolyte en présence de particules est employé.

#### IV.2.2.b. Influence de la température de la suspension de boehmite

Lors de l'application d'un champ électrique dans un matériau semi-conducteur, le courant électrique est transporté à la fois par les électrons (indice n) et par les trous (indice p). On peut ainsi définir un courant pour chaque type de porteurs de charges (*Relations IV.17 et IV.18*) :

$$i_n = -\rho_n \cdot q \cdot v_n = -\rho_n \cdot q \cdot \mu_n \cdot E \quad \text{Relation IV.17}$$

$$i_p = \rho_p \cdot q \cdot v_p = \rho_p \cdot q \cdot \mu_p \cdot E \quad \text{Relation IV.18}$$

avec  $v_n$  et  $v_p$  les vitesses respectives des électrons et des trous ( $m \cdot s^{-1}$ ),  $\rho_n$  et  $\rho_p$  les densités de charges respective d'électrons et de trous dans la couche (en  $C \cdot m^{-3}$ ),  $\mu_n$  et  $\mu_p$  la mobilité respective des électrons et des trous (en  $m^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$ ),  $q$  la charge électrique d'un électron ( $-1,602 \cdot 10^{-19}$  C) et  $E$  le champ électrique (en  $V \cdot m^{-1}$ ).

Il vient ainsi la *relation IV.19* d'après la loi d'ohm:

$$j = \sigma \cdot E = |q| \cdot (\mu_n \cdot \rho_n + \mu_p \cdot \rho_p) \cdot E \quad \text{Relation IV.19}$$

avec  $j$  la densité de courant ( $A \cdot m^{-2}$ ),  $\sigma$  la conductivité (en  $S \cdot m^{-1}$ )

Ainsi la résistivité  $R$  de la couche est définie par :

$$R = \frac{1}{|q| \cdot (\mu_n \cdot \rho_n + \mu_p \cdot \rho_p)} \quad \text{Relation IV.20}$$

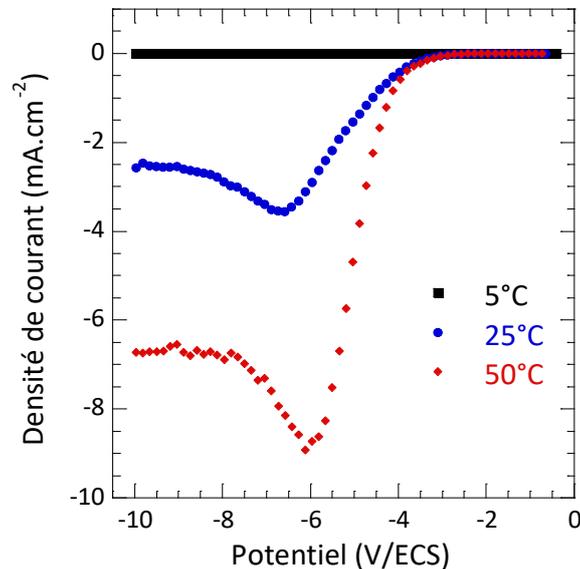
De plus les densités de charges  $\rho_n$  et  $\rho_p$  correspondant respectivement peuvent être définies [48] comme suit :

$$\rho_n \cdot \rho_p = B^2 \cdot T^3 \cdot \exp\left(\frac{-E_g}{k \cdot T}\right) \quad \text{Relation IV.21}$$

avec  $B$  une constante propre au matériau (en  $m^{-3} \cdot K^{-3/2}$ ),  $T$  la température (en K),  $E_g$  l'énergie du gap (en J) et  $k$  la constante de Boltzmann ( $1,38 \cdot 10^{-23} J \cdot K^{-1}$ ).

Ainsi d'après les *relations IV.20 et IV.21*, la résistivité  $R_{cb}$  de la couche diminue lors de l'augmentation de la température. Dans cette optique, des caractérisations ont été effectuées par voltampérométrie

linéaire sur le film anodique modèle, immergé dans la suspension de boehmite, régulé à différentes températures (5°, 25° et 50°C).



**Figure IV.17. Voltampérométries obtenues sur film anodique immergé dans la suspension de boehmite, à différentes températures, par balayage en potentiel ( $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) du potentiel en circuit ouvert jusqu'à  $-10 \text{ V/ECS}$**

La Figure IV.17 montre en particulier que la densité de courant mesurée à 5 °C reste extrêmement faible ( $-9 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) par rapport aux autres températures. Les cycles voltampérométriques obtenus à 25°C et à 50°C (Figure IV.17) ont été analysés en utilisant la *relation IV.12*. Les valeurs de  $R_{cb}$  et  $E_s$  obtenues sont reportées dans le Tableau IV.2.

Température (°C)	$R_{cb}$ (en $\Omega$ )	$E_s$ (en V/ECS)
25	0,83	-3,78
50	0,19	-4,09

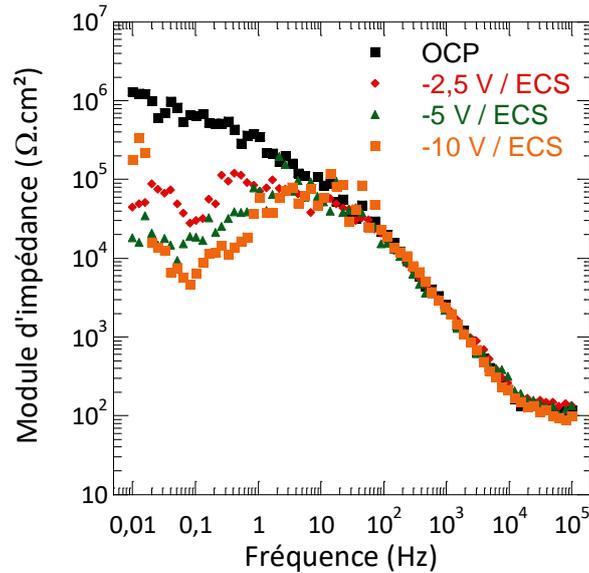
**Tableau IV.2. Caractéristiques électriques de la couche barrière en fonction de la température de la suspension de boehmite**

Les potentiels de seuil sont du même ordre de grandeur pour ces deux températures. Cependant la résistance de la couche  $R_{cb}$  est significativement différente, et elle diminue avec la température. Cette observation est en corrélation avec les *relations IV.20* et *IV.21*. De plus, la densité de courant maximale atteinte est plus importante à 50°C qu'à 25°C. Cette diminution de la résistivité avec la hausse de température peut être alors expliquée par le couplage de deux phénomènes : la modification avec la température de la conductivité de la suspension, mais aussi celle du comportement semi-conducteur de la couche barrière.

Afin de valider ou non ces deux hypothèses, des caractérisations par spectroscopie d'impédance électrochimique ont été effectuées sur le film anodique modèle, en fonction de différentes températures. Les mesures de SIE ont été effectuées comme dans le paragraphe précédent, à différents potentiels, dans des suspensions maintenues à différentes températures (5°C, 25°C et 50°C).

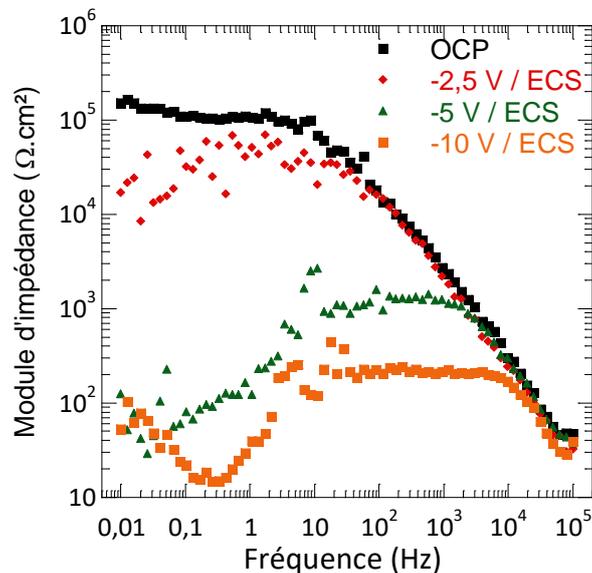
Les trois graphiques (Figure IV.13, Figure IV.18 et Figure IV.19) présentent respectivement les mesures d'impédance électrochimique effectuées à 5°C, 25°C et 50°C. Pour chacun des cas, le comportement en fonction de la fréquence est sensiblement le même. Dans les hautes et moyennes fréquences (domaine de l'électrolyte et de la couche poreuse), aucune évolution n'est observée quel que soit le potentiel appliqué. Ce constat permet de conclure que la suspension ne change pas de comportement lors de l'application des différents potentiels. En d'autres termes, la conductivité de la suspension n'est donc pas un paramètre influant sur la diminution de la résistivité  $R_{cb}$  avec l'augmentation de la température. A contrario, dans le domaine des basses fréquences, les réponses diffèrent dans la gamme de température considérée (5 à 25°C). Il est ainsi intéressant de comparer leur comportement à basse fréquence caractérisant le comportement électrochimique de la couche barrière. Le cas de la température ambiante (25°C) a été traité dans le paragraphe précédent (cf. § IV.2.2.a.i) et servira de comparaison pour les deux autres cas.

Sur la Figure IV.18 (c.à.d. à 5°C), lorsque l'échantillon est au potentiel de repos, un palier est observé aux basses fréquences, domaine assigné à la couche barrière. Ceci caractérise à nouveau le comportement résistif de la couche barrière, lorsque le potentiel appliqué est inférieur au potentiel de seuil ; l'impédance de la couche barrière est alors de l'ordre de  $1,18 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . En revanche, au-delà de -2,5 V/ECS l'impédance de la couche barrière diminue jusqu'à atteindre une valeur de  $10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$  pour un potentiel de -10 V/ECS. Par ailleurs, toutes ces valeurs restent supérieures à celles mesurées à 25°C (Figure IV.13), ce qui montre qu'à 5°C la couche barrière est bien moins passante qu'à 25°C.



**Figure IV.18. Mesures d'impédance effectuées à différents potentiels, sur un film anodique modèle immergé dans la suspension de boehmite à 5°C**

Quant au comportement en impédance à 50°C (Figure IV.19), il est similaire à celui obtenu à 25°C : néanmoins, la chute de l'impédance à basse fréquence est observée à plus faible polarisation (-2,5 V/ECS) (au contraire de -5,0 V/ECS pour 25°C) et continue à diminuer fortement au-delà.

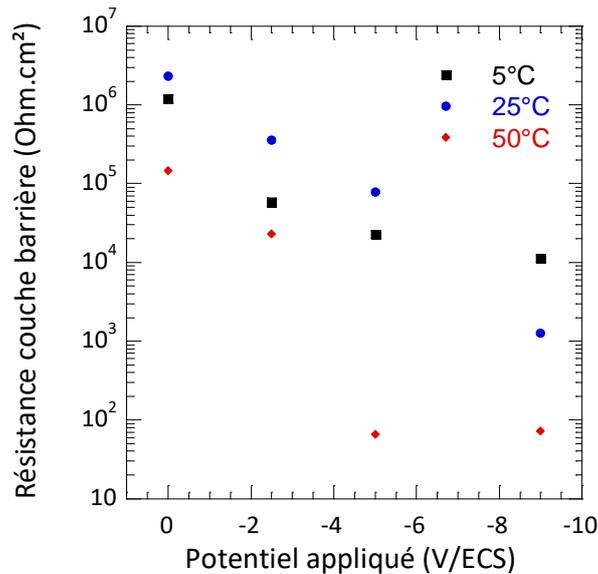


**Figure IV.19. Mesures d'impédance effectuées à différents potentiels, sur un film anodique modèle immergé dans la suspension de boehmite à 50°C**

Les différentes valeurs d'impédance extraites des mesures effectuées à chaque température, sont reportées dans le Tableau IV.3 et la Figure IV.20.

	5°C	25°C	50°C
OCP	$1,18.10^6$	$2,31.10^6$	$0,14.10^6$
-2,5 V/ECS	$5,82.10^4$	$3,56.10^5$	$2,23.10^4$
-5 V/ECS	$2,25.10^4$	$7,85.10^4$	65,21
-10 V/ECS	$1,12.10^4$	$1,26.10^3$	72,4

**Tableau IV.3. Tableau récapitulatif des valeurs de la résistance de la couche barrière ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) en fonction du potentiel appliqué et de la température du de boehmite**



**Figure IV.20. Résistance de la couche barrière en fonction du potentiel appliqué et de la température de la suspension de boehmite**

La Figure IV.20 met en évidence qu'à 50°C, l'impédance de la couche barrière est bien plus faible (d'environ une décade) que pour les températures de 5 et 25°C. Quant au potentiel de seuil, lorsque la température diminue, elle augmente d'une valeur comprise entre -2,5 V/ECS et -5,0 V/ECS pour une température de 50°C à une valeur supérieure à -10 V/ECS pour une température de 5°C. Le comportement semi-conducteur du film anodique, et donc in fine l'impédance de la couche barrière, est donc modifiée en fonction de la température. En effet un matériau semi-conducteur a sa résistivité qui diminue lors de l'augmentation de la température (*Relation IV.20 et IV.21*), ce qui induit alors un passage plus important de courant. En d'autres termes, la diminution de la résistivité du système est principalement gouvernée par la modification du comportement de la couche barrière, dont le potentiel de seuil diminue avec l'augmentation de la température.

D'après cette étude, à 5°C la couche reste bloquante alors qu'elle devient passante à 25 et 50°C. En conséquence, la température de 25°C apparaît comme étant le meilleur compromis car c'est pour cette valeur que l'électrolyse de l'eau, et donc la génération de bulles d'hydrogène, est la plus faible

en comparaison des phénomènes à 50°C [49]. L'objectif étant d'obtenir une couche passante tout en modérant le dégagement d'hydrogène, une température de 25°C a donc été sélectionnée pour le reste de cette étude.

#### IV.2.2.c. Influence de la conductivité de la suspension de boehmite

B. Fori et al. [50] ont déjà montré que, en milieu organique, pour obtenir la migration des particules dans les pores, il était nécessaire d'augmenter la conductivité de la solution : l'interaction entre les particules et les parois des pores serait alors réduite, grâce à la compression de la double-couche électrochimique aussi bien à l'interface pore/électrolyte que l'interface particules/électrolyte. En outre, ils ont démontré que l'augmentation de la conductivité de la dispersion conduit à concentrer le champ électrique dans la région du film anodique, ce qui améliore au final l'imprégnation des particules au sein du film anodique.

Dans le cadre de la présente recherche, il a été constaté une forte variabilité du comportement de la couche barrière, en fonction des caractéristiques de la suspension colloïdale, alors qu'en solution organique le film anodique demeure inerte. En utilisant la méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique, le potentiel de seuil associé à la couche barrière a été déterminée en fonction de la conductivité de la suspension. La Figure IV.21 montre qu'elle évolue avec la conductivité de la dispersion, en particulier il y a une variation importante du potentiel de seuil de -2 à -5 V/ECS. Par ailleurs, en diminuant la résistivité de la suspension ( $R_{disp}$ ), la résistivité totale du système devrait diminuer in fine (cf. *relation IV.15*) et donc influencer sur le passage du courant et sur la valeur du potentiel de seuil. Cependant les résultats obtenus mettent en évidence a contrario que la valeur du potentiel de seuil augmente lors de la diminution de la résistivité, ce qui laisserait supposer que le comportement de la couche barrière est influencé par la conductivité de la suspension.

Sur la Figure IV.21, les résultats permettent également de déterminer une zone A dans laquelle aucun dépôt ne sera possible puisqu'alors la couche barrière est non passante. Pour éviter cela, à une conductivité donnée, le potentiel doit être supérieur en valeur absolue au potentiel de seuil correspondante. De plus, une valeur maximale de potentiel de seuil est atteinte pour une conductivité de  $1,5 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Pour une conductivité inférieure, la majeure partie du dépôt est obtenue à la surface du film anodique. La déstabilisation de la suspension est plus aisée du fait de la quantité plus importante d'eau. Pour une conductivité supérieure, la déstabilisation des particules est plus difficile et ces suspensions présentent un potentiel de seuil plus important. Ces concentrations sont donc plus intéressantes pour des dépôts électrophorétiques. C'est pourquoi, la suspension colloïdale avec une concentration de  $0,25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  est retenue pour réaliser les dépôts électrophorétiques à la suite.

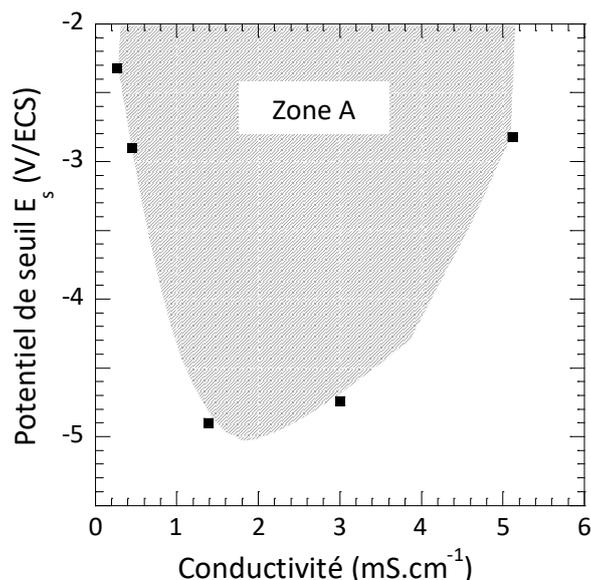


Figure IV.21. Représentation du potentiel de seuil de la couche barrière en fonction de la conductivité de la suspension de boehmite

#### IV.2.2.d. Electrophorèse cathodique à tension constante

Suite à l'étude précédente, un dépôt électrophorétique (DEP) a été réalisée tout d'abord à une tension constante de 10 V et en utilisant une suspension de boehmite ayant une concentration de 0,25 mol.L<sup>-1</sup> et régulé en température à 25°C.

##### IV.2.2.d.i. Caractérisations après électrophorèse

La Figure IV.22 suivante présente les clichés MEB-FEG du film anodique modèle après dépôt électrophorétique à tension constante (10V, 15min, 25°C).

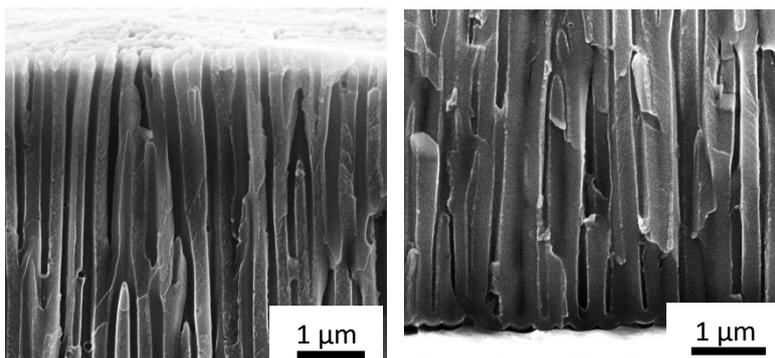
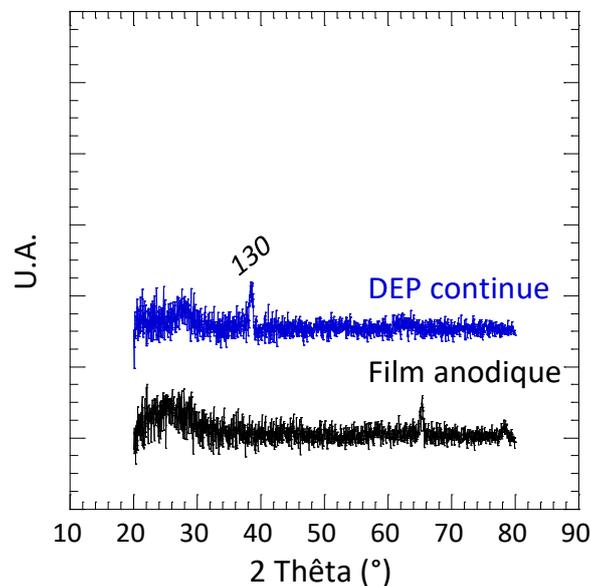


Figure IV.22. Clichés MEB-FEG en coupe transversale du film anodique modèle après électrophorèse cathodique à tension constante de 10V pendant 15 min dans la suspension de boehmite à 25°C

Comme observé précédemment (cf. § IV.1.2.b), la présence de particules est difficile à mettre en évidence, ce qui nous a conduit à réaliser en complément une analyse par diffraction des rayons X (Figure IV.23). Le diffractogramme obtenu est comparé à celui du film anodique modèle seul (cf. §.III.1.2.b.ii) ; un pic faible est observable pour un angle de 38° qui correspond au plan (130) de la

boehmite, ce qui laisserait supposer une possible insertion de particules au sein des pores, qui demeure néanmoins à confirmer.



**Figure IV.23. Diffractogrammes obtenus par diffraction des rayons X du film anodique modèle avant et après électrophorèse en tension constante (10V, 15 min) dans la suspension de boehmite à 25°C**

L'ensemble de ces résultats obtenus pour une électrophorèse continue (10V, 15 min) ne permet pas de confirmer avec certitude l'insertion de particules au sein des pores du film anodique modèle. La première hypothèse pouvant expliquer une faible insertion de particules est l'électrolyse de l'eau. Le bullage est une barrière physique rendant difficile, voire impossible l'insertion de particules ; le bullage peut également occasionner le décollement du dépôt. De plus, il a été montré [35] que le dégagement gazeux est accompagné d'une augmentation de pH donnant lieu à la floculation des particules. Cette élévation de pH doit, selon Uchikoshi [36], donner lieu à une augmentation de la quantité de particules déposées. Cependant sur les clichés obtenus par MEB-FEG (Figure IV.22), aucun dépôt n'est observé spécifiquement en surface. Il semble donc intéressant de comprendre à présent les mécanismes se déroulant à l'interface (cathode/électrolyte) pour comprendre le mécanisme de dépôt électrophorétique.

#### *IV.2.2.d.ii. Compréhension des mécanismes interfaciaux*

Une étude a été menée afin d'évaluer la variation de pH à l'interface cathode/électrolyte. En effet, au cours du dépôt, un bullage est observé dès les premières secondes de polarisation de la cathode. Certains auteurs [35,51] pensent que l'électrolyse de l'eau permet une élévation de pH interfacial, atteignant ainsi la valeur du point isoélectrique, ce qui entraîne une déstabilisation puis une agglomération des particules.

Dans un premier temps, une étude du pH interfacial a été réalisée pour différents électrolytes afin d'établir un éventuel effet tampon d'une ou plusieurs espèces présentes dans la solution colloïdale utilisée dans notre étude. Dans le paragraphe III.2, la suspension de boehmite a été décrite comme étant une dispersion colloïdale contenant des particules de boehmite, des ions libres  $\text{Al}^{3+}$  et des ions nitrates, provenant de l'acidification lors de l'étape de peptisation au cours de la synthèse des particules. En conséquence, les différentes solutions suivantes ont été choisies (Tableau IV.4) :

Electrolytes	Sol Boehmite AlOOH	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	$\text{KNO}_3/\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	$\text{KNO}_3$
Concentrations ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	0,5	0,02	0,1/0,01	0,1

Tableau IV.4. Récapitulatif des différents électrolytes étudiés

Quant à la mesure du pH interfacial, deux méthodes ont été retenues : la première (méthode 1), reportée antérieurement dans la littérature [35,51] consiste à suivre l'évolution du pH à l'interface en prélevant, grâce à une micropipette, 100  $\mu\text{L}$  de la solution au contact de la cathode et en mesurant le pH de ce prélèvement sur une bandelette de papier pH (Figure IV.24).

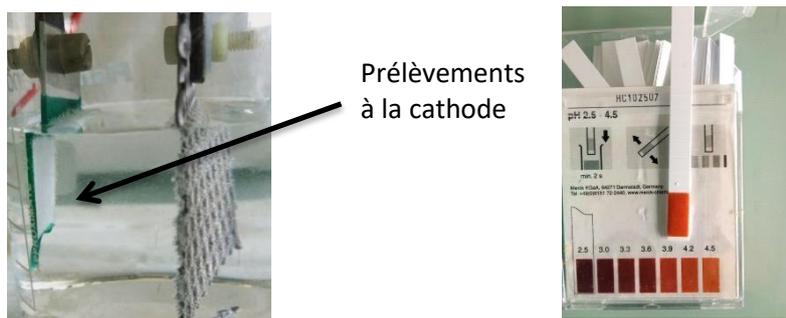


Figure IV.24. Mesure de pH avec des bandelettes de pH

La seconde méthode (méthode 2) repose, à l'instar de l'étude de Macka et al. [52], sur l'ajout à l'électrolyte d'un indicateur coloré : la phénolphthaléine, ce colorant possédant une zone de virage entre 8,2 et 10,0. La phénolphthaléine est une molécule halochromique, présentant différentes structures (Figure IV.25) en fonction du pH de la solution : la forme (A) est celle présente en milieu acide ( $\text{pH} < 8$ ) et possède un cycle lactone : la solution reste alors incolore. En milieu basique ( $\text{pH} > 8$ ), le cycle lactone va s'ouvrir et il apparaît les deux formes mésomères (B1) et (B2). C'est la forme mésomère (B2) qui est la plus stable et absorbe dans le vert ( $\lambda = 550 \text{ nm}$ ) ; la solution apparaît alors rose. Enfin, si le pH de la solution est supérieur à 12, c'est la forme C de la molécule qui devient prédominante, celle-ci n'absorbant pas dans le visible, la solution devient incolore.

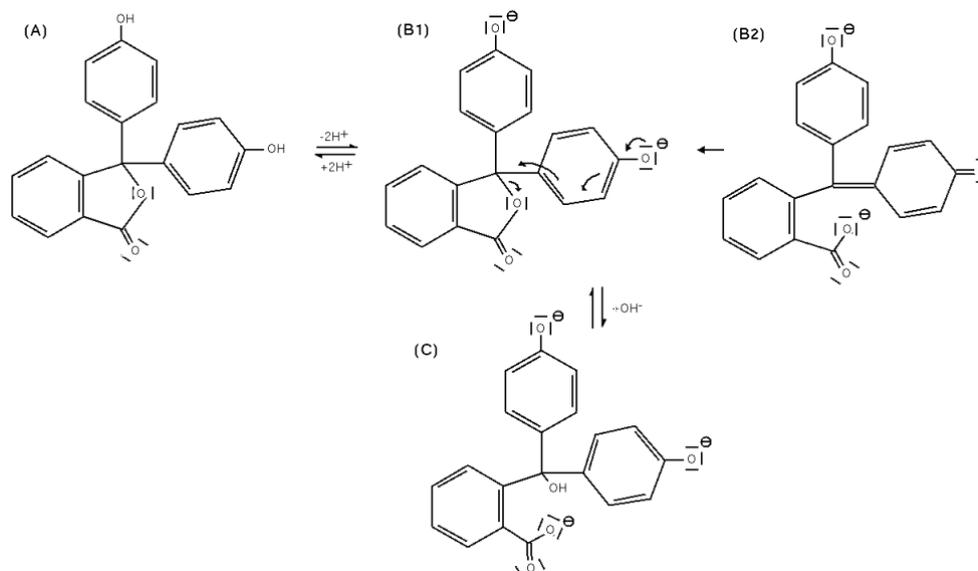


Figure IV.25. Evolution de la structure de la phénolphthaléine en fonction du pH de la solution

Les courbes d'évolution du pH interfacial en fonction du temps, courbes obtenues par l'utilisation de la méthode 1, sont représentées sur la Figure IV.26. Deux comportements sont identifiés : dans le cas des électrolytes  $Al(NO_3)_3$  et de la suspension de boehmite, le pH reste stable tout au long de des expériences alors que pour les électrolytes incluant  $KNO_3$ , une élévation de pH est observée. Ces tendances sont en accord avec les observations faites lors des essais incluant de la phénolphthaléine (méthode 2) : seuls les électrolytes comprenant du nitrate de potassium ( $KNO_3$  et  $KNO_3/Al(NO_3)_3$ ) virent au rose, coloration indicatrice d'une élévation de pH. Dans le cas de l'électrolyte  $KNO_3/Al(NO_3)_3$  le changement de couleur s'effectue en fait en deux étapes : le pH reste stable jusqu'à 400 secondes avant d'augmenter brutalement.

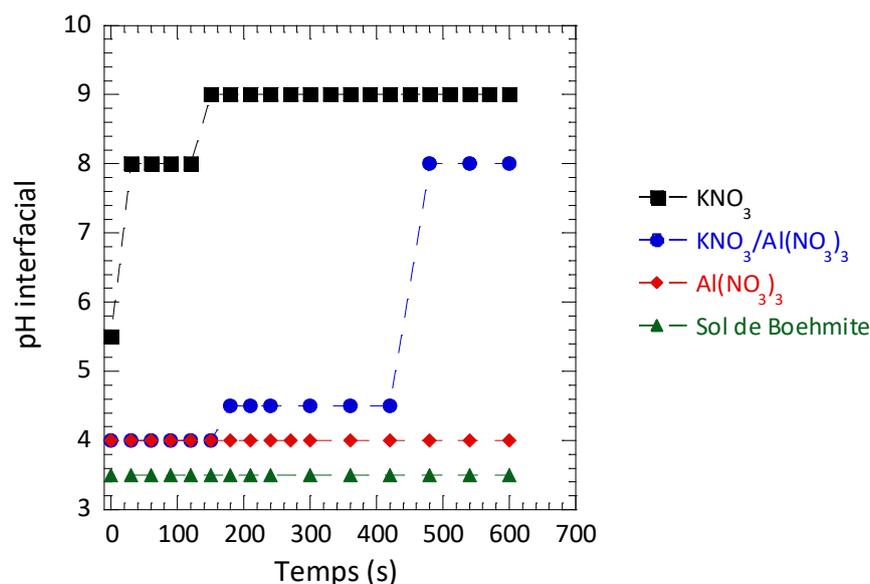
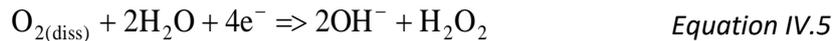
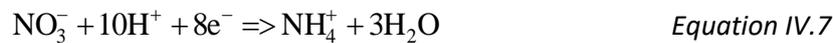


Figure IV.26. Evolution du pH interfacial en fonction du temps de dépôt et de différents électrolytes

A l'issue de ces expériences, les colorations observées d'une part à l'interface et d'autre part dans la solution pour les électrolytes  $\text{KNO}_3$  et  $\text{KNO}_3/\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  permettent de supposer que l'augmentation locale du pH est due à la réduction de l'eau [35] (*Equation IV.2*, cf. § IV.2.1.c) ainsi qu'aux réactions cathodiques suivantes :



De plus l'élévation de pH interfacial peut être aussi due à la réduction de l'ion nitrate [53,54] selon les réactions suivantes :



Par contre, l'absence de coloration à l'interface, dans les cas de l'électrolyte  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  et de la suspension de boehmite, indique que les ions hydroxyles ( $\text{OH}^-$ ) produits à la cathode réagissent probablement avec les ions  $\text{Al}^{3+}$  en solution selon l'équation IV.9 :



Cette réaction, caractérisée par un pKs élevé (33), mène à un pH de début de précipitation de 3 à 4, selon la concentration d'aluminium en solution. Cela signifie que le pH demeurerait inchangé dans cette gamme de pH, tant que la concentration en aluminium est suffisante, ce qui conférerait ainsi à la solution un caractère tampon, comme il est possible de l'observer sur la Figure IV.26. Etant donné la valeur élevée de pKs associé, la constante de vitesse de précipitation est certainement trop élevée pour observer une quelconque variation de pH avec les méthodes de mesures employées ici.

Dans le cas de l'électrolyte  $\text{KNO}_3/\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , les deux étapes observées lors de l'évolution du pH sont assimilées, tout d'abord à la réaction de précipitation de l'hydroxyle d'aluminium limitée par la concentration en  $\text{Al}^{3+}$  plus faible que pour la suspension, puis à la réduction des ions nitrates et de l'eau.

En particulier, cette étude a permis de mettre en évidence que la suspension de boehmite n'induit pas d'évolution locale du pH à l'interface film/électrolyte, et ce malgré la présence d'ions nitrate dans la dispersion. En fait, les ions aluminium présents précipitent immédiatement à l'interface, en

consommant les ions hydroxydes produits par électrolyse, ce qui limite l'augmentation de pH interfacial et évite la déstabilisation du sol de boehmite, qui serait susceptible d'augmenter le dépôt des particules au sein des pores. Ces résultats, à confirmer par l'utilisation de nouvelles techniques, comme la mesure du pH interfacial par microélectrode, laissent donc supposer que le dépôt des particules s'effectue seulement par migration sous l'action du champ électrique, mais que ce dépôt reste limité du fait de la barrière physique constituée par le dégagement gazeux.

Malgré l'utilisation d'une tension continue qui permet potentiellement le mouvement des particules au sein des pores du film anodique modèle, aucune insertion n'a pu être mise en évidence par observations microscopiques et par analyse par DRX. L'insertion de particules semble limitée par l'électrolyse de l'eau engendrée dès qu'une tension supérieure à la tension-seuil de la couche barrière est appliquée. De plus, la probable précipitation des ions aluminium limite l'augmentation du pH interfacial et donc in fine la déstabilisation du sol à l'interface. En conséquence, l'imprégnation des particules dans les pores s'effectue seulement par migration électrophorétique. Pour augmenter la quantité de particules insérées, il paraît donc important de limiter le bullage à la surface et à l'intérieur des pores. Dans cette optique, l'utilisation d'un champ électrique pulsé [33,34] paraît susceptible d'améliorer l'insertion de particules au sein des pores du film anodique modèle.

#### **IV.2.2.e. Electrophorèse cathodique à tension pulsée**

A l'instar des travaux de Besra et al. [33,34] l'utilisation d'un champ électrique pulsé a été étudiée à la suite en vue de réduire le bullage et augmenter l'insertion de particules.

Notre étude a montré précédemment qu'une tension minimale (supérieure à la tension-seuil) doit être appliquée afin de rendre le film anodique passant électriquement : la tension est ici fixée à 10 V pour une suspension ayant une concentration de 0,25 mol·L<sup>-1</sup> et réglé en température à 25 C. La tension pulsée choisie pour cette étude présente une fréquence de 50 Hz et un rapport cyclique (RC) de 10% (Figure IV.27). Le signal a été appliqué durant un temps effectif  $T_{\text{eff}}$  de 15 min, soit un temps

de dépôt  $T_{\text{dépôt}} (T_{\text{dépôt}} = \frac{T_{\text{eff}}}{\text{RC}})$  de 150 min pour un rapport cyclique de 10%.

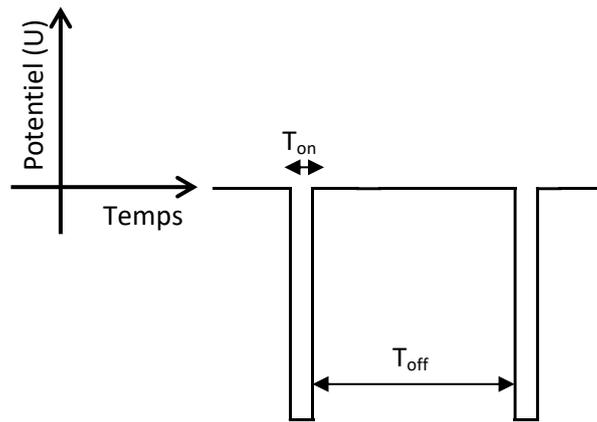


Figure IV.27. Signal de tension pulsée avec un rapport cyclique de 10%

Les clichés MEB-FEG montrent la présence d'un dépôt d'une part en surface du film anodique et d'autre part de particules dans les pores (Figure IV.28). Cependant, le faible contraste chimique entre les particules et le film anodique permet difficilement de confirmer sans ambiguïté l'insertion de particules.

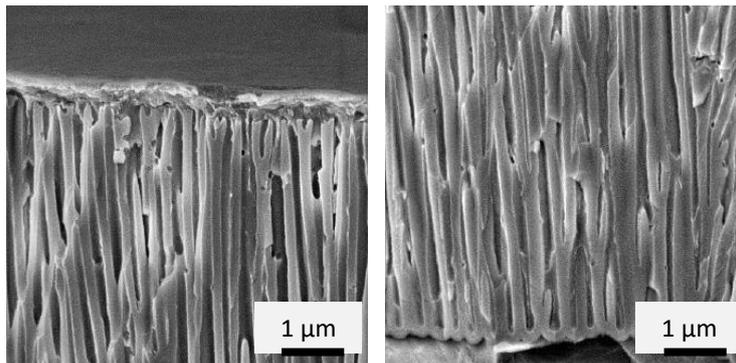


Figure IV.28. Clichés MEB-FEG en coupe transversale du film anodique modèle après électrophorèse en tension pulsée (10V, 50 Hz, RC=10%, 15 min) dans la suspension de boehmite à 25°C

Néanmoins, à plus grande résolution (Figure IV.29) sont mises en évidence des zones (ici contourées en noir) semblant contenir des particules de boehmite.

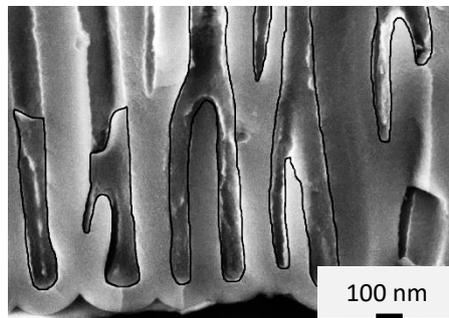
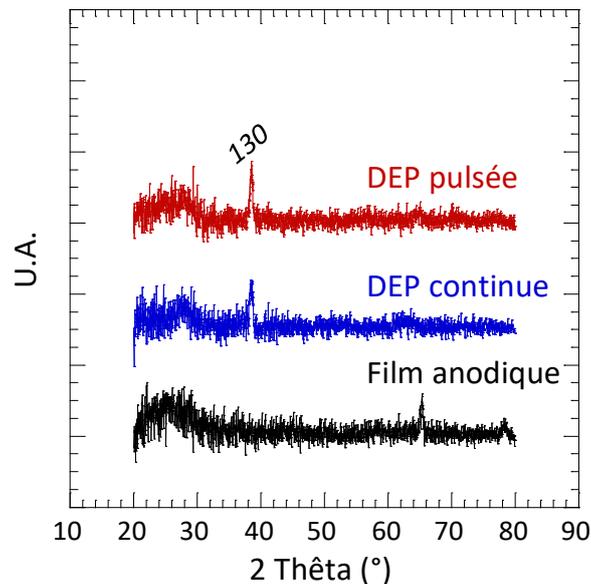


Figure IV.29. Cliché MEB-FEG en coupe transversale du bas du film anodique modèle après électrophorèse en tension pulsée (10V, 50 Hz, RC=10%, 15 min) dans la suspension de boehmite à 25°C

En complément, le revêtement a été analysé par diffraction des rayons X sous incidence rasante (Figure IV.30). Le diffractogramme obtenu présente un pic pour un angle de 38°, qui correspond au

plan (130) de la boehmite. Ce résultat attesterait de la possible insertion de particules au sein des pores du film anodique modèle. Ce pic est en outre identique (en localisation et intensité) à celui obtenu lors d'une imprégnation électrophorétique en tension continue, ce qui amène à se questionner quant à l'apport réel d'une tension pulsée sur la quantité de particules insérées, en comparaison d'une tension continue. Toutefois, les caractérisations utilisées présentement ne permettent pas une analyse strictement quantitative de la présence des particules au sein des pores. Néanmoins, il semble ici, à la vue des clichés MEB-FEG (Figure IV.29), que des particules soient effectivement présentes, et ce de façon plus probante qu'à l'issue des imprégnations sous polarisation constante.



**Figure IV.30. Diffractogrammes obtenus par diffraction des rayons X du film anodique modèle avant et après électrophorèse en tension constante (10V, 15 min) ou en tension pulsée (10V, 50 Hz, RC=10%, 15 min) dans la suspension de boehmite à 25°C**

La présence plus importante de particules au sein du film anodique grâce à l'électrophorèse en mode de tension pulsée peut être expliquée à la lumière des travaux de Kusdianto et al. [40], qui avaient réussi à insérer des particules de silice au sein d'un film anodique par électrophorèse en tension pulsée. Leur simulation numérique du champ électrique à l'entrée des pores montre en particulier que les lignes du champ électrique tendent à se resserrer au sein des pores, permettant alors l'insertion des particules. Ils ont également démontré, en s'appuyant sur les travaux de Naim et al. [55], que l'utilisation d'un champ électrique pulsé évite l'agglomération des particules, empêchant l'obturation de l'entrée des pores ; Le mode pulsé favorise de plus le déplacement des particules de petites tailles au détriment des agglomérats [56].

Toutefois, malgré l'utilisation d'un champ pulsé, la formation de bulles au sein des pores demeure fort probable, leur apparition modifiant le mécanisme de dépôt des particules. L'évacuation des

bulles est un flux inverse au flux des particules limitant alors leur insertion dans les pores. Un mécanisme de dépôt, proposé par Y.Fukunaka et al. [57] et observé par A.Ponrouch et al. [58], décrit que les temps  $T_{on}$  sont associés au déplacement des particules, mais également à la croissance des bulles de dihydrogène sur les parois des pores. Plus le temps  $T_{on}$  est court, plus la croissance et la coalescence des bulles sont limitées, tandis que les particules se déposent préférentiellement au fond et le long des pores formant un canal dans le pore. Les temps  $T_{off}$  quant à eux permettent l'évacuation des bulles.

### IV.3. Conclusion

Dans ce quatrième chapitre, il a été étudié l'incorporation des nanoparticules de boehmite au sein du film anodique poreux modèle afin d'en obstruer les pores.

Le premier procédé utilisé pour cette incorporation a été le **dip-coating** (trempage-retrait). L'imprégnation de particules n'a pas été avérée expérimentalement ni par observation microscopique ni par diffraction des rayons X. Les particules s'insèreraient dans ce cas par la seule force capillaire, et seulement dans les deux premiers microns supérieurs du film anodique. L'augmentation de l'épaisseur du film et la présence de forces de répulsions électrostatiques entre les parois du film et les particules, ne permettraient pas de combler les pores à des profondeurs supérieures.

Ensuite, l'**électrophorèse** a constitué le second procédé de dépôt étudié. Une recherche bibliographique préalable a en particulier souligné les difficultés à réaliser des dépôts homogènes en milieu aqueux, principalement à cause de l'électrolyse de l'eau. De plus, il a été souligné le comportement semi-conducteur de type n des films anodiques.

Expérimentalement, ce comportement électrique spécifique attribué à la couche barrière, a nécessité une étude approfondie sur l'influence des paramètres opératoires d'électrophorèse, comme la tension, la température et la conductivité de la dispersion colloïdale de boehmite. La tension d'électrophorèse doit être ainsi supérieure à la tension-seuil du film anodique, caractéristique dépendante de la température et de la conductivité de la suspension colloïdale ; par exemple pour la suspension utilisée à  $0,25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$ , la tension seuil est de  $-4,8 \text{ V/ECS}$ .

Par la suite, des dépôts électrophorétiques ont été réalisés en tension continue puis en tension pulsée. La quantité de particules déposée en mode pulsé est apparue plus importante, en raison de la limitation du dégagement gazeux dans les pores. De plus aucune élévation du pH interfacial n'a été détectée expérimentalement, en raison de la précipitation rapide des ions hydroxydes créés par

l'électrolyse de l'eau avec les ions libres  $Al^{3+}$  présents dans la dispersion colloïdale. Il semble donc que le dépôt est obtenu majoritairement par migration des particules et non par une déstabilisation due à une élévation locale de pH.

Au final, l'insertion des particules de boehmite dans le film anodique modèle a été observée mais s'est avérée incomplète. C'est pourquoi, l'influence d'un post-traitement va être étudié dans le chapitre suivant afin d'essayer de colmater en totalité les pores.

## IV.4. Références

- [1] L.D. Landau, B.G. Levich, *Dragging of a liquid by a moving plate*, Acta Physicochim. URSS. 17 **1942** 42–54.
- [2] C. Ran, G. Ding, W. Liu, Y. Deng, W. Hou, *Wetting on Nanoporous Alumina Surface: Transition between Wenzel and Cassie States Controlled by Surface Structure*, Langmuir. 24 **2008** 9952–9955.
- [3] J.G. Buijnsters, R. Zhong, N. Tsyntsar, J.-P. Celis, *Surface Wettability of Macroporous Anodized Aluminum Oxide*, ACS Appl. Mater. Interfaces. 5 **2013** 3224–3233.
- [4] R.N. Wenzel, *Resistance of solid surfaces to wetting by water*, Ind. Eng. Chem. 28 **1936** 988–994.
- [5] A.B.D. Cassie, S. Baxter, *Wettability of porous surfaces*, Trans. Faraday Soc. 40 **1944** 546–551.
- [6] A.W. Adamson, A.P. Gast, *Physical Chemistry of Surfaces 6th ed.*, John Wiley & Sons, New York, **1997** chapitre 4 section 2 10-16.
- [7] J.W. Diggle, T.C. Downie, C.W. Goulding, *Anodic oxide films on aluminum*, Chem. Rev. 69 **1969** 365–405.
- [8] K. Kusdianto, M.N. Naim, K. Sasaki, I.W. Lenggoro, *Immobilization of colloidal particles into sub-100 nm porous structures by electrophoretic methods in aqueous media*, Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp. 459 **2014** 142–150.
- [9] S.J. Limmer, S. Seraji, Y. Wu, T.P. Chou, C. Nguyen, G.Z. Cao, *Template-based growth of various oxide nanorods by sol-gel electrophoresis*, Adv. Funct. Mater. 12 **2002** 59–64.
- [10] P.L. Taberna, S. Mitra, P. Poizot, P. Simon, J.-M. Tarascon, *High rate capabilities Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-based Cu nano-architected electrodes for lithium-ion battery applications*, Nat. Mater. 5 **2006** 567–573.
- [11] L. Bazin, M. Gressier, P.-L. Taberna, M.-J. Menu, P. Simon, *Electrophoretic silica-coating process on a nano-structured copper electrode*, Chem. Commun. **2008** 5004.
- [12] T. Moritz, W. Eiselt, K. Moritz, *Electrophoretic deposition applied to ceramic dental crowns and bridges*, J. Mater. Sci. 41 **2006** 8123–8129.
- [13] B. Fori, P.-L. Taberna, L. Arurault, J.-P. Bonino, C. Gazeau, P. Bares, *Electrophoretic impregnation of porous anodic aluminum oxide film by silica nanoparticles*, Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp. 415 **2012** 187–194.
- [14] H.C. Hamaker, *Formation of a deposit by electrophoresis*, Trans. Faraday Soc. 35 **1940** 279.
- [15] H. Koelmans, J.T.G. Overbeek, *Stability and electrophoretic deposition of suspensions in non-aqueous media*, Discuss. Faraday Soc. 18 **1954** 52.
- [16] F. Grillon, D. Fayeulle, M. Jeandin, *Quantitative image analysis of electrophoretic coatings*, J. Mater. Sci. Lett. 11 **1992** 272–275.
- [17] P. Sarkar, P.S. Nicholson, *Electrophoretic Deposition (EPD) Mechanisms, Kinetics, and Application to Ceramics.pdf*, J. Am. Ceram. Soc. 79 **1996** 1987–2002.

- [18] D. De, P.S. Nicholson, *Role of Ionic Depletion in Deposition during Electrophoretic Deposition*, J. Am. Ceram. Soc. 82 **1999** 3031–3036.
- [19] S.J. Limmer, T.P. Chou, G.Z. Cao, *A Study on the Influences of Processing Parameters on the Growth of Oxide Nanorod Arrays by Sol Electrophoretic Deposition*, J. Sol-Gel Sci. Technol. 36 **2005** 183–195.
- [20] B. Ferrari, R. Moreno, *The conductivity of aqueous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> slips for electrophoretic deposition*, Mater. Lett. 28 **1996** 353–355.
- [21] B. Ferrari, R. Moreno, *Electrophoretic deposition of aqueous alumina slips*, J. Eur. Ceram. Soc. 17 **1997** 549–556.
- [22] L. Stappers, L. Zhang, O. Van der Biest, J. Fransaer, *The effect of electrolyte conductivity on electrophoretic deposition*, J. Colloid Interface Sci. 328 **2008** 436–446.
- [23] R.W. Powers, *The Electrophoretic Forming of Beta-Alumina Ceramic*, J. Electrochem. Soc. 122 **1975** 490–500.
- [24] D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th Edition*, CRC Press, **2004**.
- [25] T. Uchikoshi, K. Ozawa, B.D. Hatton, Y. Sakka, *Dense, bubble-free ceramic deposits from aqueous suspensions by electrophoretic deposition*, J. Mater. Res. 16 **2001** 321–324.
- [26] F. Tang, T. Uchikoshi, Y. Sakka, *Electrophoretic Deposition Behavior of Aqueous Nanosized Zinc Oxide Suspensions*, J. Am. Ceram. Soc. 85 **2002** 2161–2165.
- [27] F. Tang, T. Uchikoshi, K. Ozawa, Y. Sakka, *Electrophoretic deposition of aqueous nano- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suspensions*, Mater. Res. Bull. 37 **2002** 653–660.
- [28] M.A.V. Devanathan, Z. Stachurski, *The adsorption and diffusion of electrolytic hydrogen in palladium*, in: Proc. R. Soc. Lond. Math. Phys. Eng. Sci., The Royal Society, **1962** 90–102.
- [29] H. Conrad, G. Ertl, E.E. Latta, *Adsorption of hydrogen on palladium single crystal surfaces*, Surf. Sci. 41 **1974** 435–446.
- [30] O. Sakurada, K. Suzuki, T. Miura, M. Hashiba, *Bubble-free electrophoretic deposition of aqueous zirconia suspensions with hydroquinone*, J. Mater. Sci. 39 **2004** 1845–1847.
- [31] B. Neirinck, J. Fransaer, O.V. der Biest, J. Vleugels, *Aqueous electrophoretic deposition in asymmetric AC electric fields (AC-EPD)*, Electrochem. Commun. 11 **2009** 57–60.
- [32] B. Neirinck, J. Fransaer, J. Vleugels, O. Van der Biest, *Aqueous electrophoretic deposition at high electric fields*, Key Eng. Mater. 412 **2009** 33–38.
- [33] L. Besra, T. Uchikoshi, T.S. Suzuki, Y. Sakka, *Bubble-Free Aqueous Electrophoretic Deposition (EPD) by Pulse-Potential Application*, J. Am. Ceram. Soc. 91 **2008** 3154–3159.
- [34] L. Besra, T. Uchikoshi, T.S. Suzuki, Y. Sakka, *Pulsed-DC Electrophoretic Deposition (EPD) of Aqueous Alumina Suspension for Controlling Bubble Incorporation and Deposit Microstructure*, Key Eng. Mater. 412 **2009** 39–44.

- [35] L. Besra, T. Uchikoshi, T.S. Suzuki, Y. Sakka, *Experimental verification of pH localization mechanism of particle consolidation at the electrode/solution interface and its application to pulsed DC electrophoretic deposition (EPD)*, J. Eur. Ceram. Soc. 30 **2010** 1187–1193.
- [36] T. Uchikoshi, Y. Sakka, *Electrophoretic Deposition Characteristics of Alumina Particles in Aqueous Media*, J. Ceram. Soc. Jpn. 112 **2004** S63–S66.
- [37] M.S. Djošić, V.B. Mišković-Stanković, D.T. Janačković, Z.M. Kačarević-Popović, R.D. Petrović, *Electrophoretic deposition and characterization of boehmite coatings on titanium substrate*, Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp. 274 **2006** 185–191.
- [38] V. Miskovic-Stankovic, *Electrophoretic deposition of alumina and boehmite coatings on metal surfaces*, Maced. J. Chem. Chem. Eng. 31 **2012** 183–193.
- [39] K. Kamada, H. Fukuda, K. Maehara, Y. Yoshida, M. Nakai, S. Hasuo, et al., *Insertion of SiO<sub>2</sub> Nanoparticles into Pores of Anodized Aluminum by Electrophoretic Deposition in Aqueous System*, Electrochem. Solid-State Lett. 7 **2004** B25–B28.
- [40] K. Kusdianto, M.N. Naim, K. Sasaki, I.W. Lenggoro, *Immobilization of colloidal particles into sub-100 nm porous structures by electrophoretic methods in aqueous media*, Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp. 459 **2014** 142–150.
- [41] J. Escobar, L. Arurault, V. Turq, *Improvement of the tribological behavior of PTFE-anodic film composites prepared on 1050 aluminum substrate*, Appl. Surf. Sci. 258 **2012** 8199–8208.
- [42] I. Vrublevsky, A. Jagminas, J. Schreckenbach, W.A. Goedel, *Electronic properties of electrolyte/anodic alumina junction during porous anodizing*, Appl. Surf. Sci. 253 **2007** 4680–4687.
- [43] L. Arurault, G. Zamora, V. Vilar, P. Winterton, R. Bes, *Electrical behaviour, characteristics and properties of anodic aluminium oxide films coloured by nickel electrodeposition*, J. Mater. Sci. 45 **2010** 2611–2618.
- [44] T.P. Hoar, G.C. Wood, *The sealing of porous anodic oxide films on aluminium*, Electrochimica Acta. 7 **1962** 333–353.
- [45] J. Hitzig, K. Jüttner, W.J. Lorenz, W. Paatsch, *AC-impedance measurements on porous aluminium oxide films*, Corros. Sci. 24 **1984** 945–952.
- [46] J.A. González, V. López, A. Bautista, E. Otero, X.R. Nóvoa, *Characterization of porous aluminium oxide films from a.c. impedance measurements*, J. Appl. Electrochem. 29 **1999** 229–238.
- [47] M. Curioni, E.V. Koroleva, P. Skeldon, G.E. Thompson, *Flow modulated ionic migration during porous oxide growth on aluminium*, Electrochimica Acta. 55 **2010** 7044–7049.
- [48] Y.P. Varshni, *Temperature dependence of the energy gap in semiconductors*, Physica. 34 **1967** 149–154.
- [49] S.K. Mazloomi, N. Sulaiman, *Influencing factors of water electrolysis electrical efficiency*, Renew. Sustain. Energy Rev. 16 **2012** 4257–4263.

- [50] B. Fori, P.L. Taberna, L. Arurault, J.P. Bonino, *Decisive influence of colloidal suspension conductivity during electrophoretic impregnation of porous anodic film supported on 1050 aluminium substrate*, J. Colloid Interface Sci. 413 **2014** 31–36.
- [51] M. Mishra, S. Bhattacharjee, L. Besra, H.S. Sharma, T. Uchikoshi, Y. Sakka, *Effect of pH localization on microstructure evolution of deposits during aqueous electrophoretic deposition (EPD)*, J. Eur. Ceram. Soc. 30 **2010** 2467–2473.
- [52] M. Macka, P. Andersson, P.R. Haddad, *Changes in Electrolyte pH Due to Electrolysis during Capillary Zone Electrophoresis*, Anal. Chem. 70 **1998** 743–749.
- [53] L. Arurault, P. Monsang, J. Salley, R.S. Bes, *Electrochemical preparation of adherent ceria coatings on ferritic stainless steel*, Thin Solid Films. 466 **2004** 75–80.
- [54] L. Arurault, B. Daffos, F.X. Sauvage, *Nanocrystallized ceria-based coatings prepared by electrochemistry on TA6V titanium alloy*, Mater. Res. Bull. 43 **2008** 796–805.
- [55] M.N. Naim, M. Iijima, K. Sasaki, M. Kuwata, H. Kamiya, I.W. Lenggoro, *Electrical-driven disaggregation of the two-dimensional assembly of colloidal polymer particles under pulse DC charging*, Adv. Powder Technol. 21 **2010** 534–541.
- [56] M.N. Naim, M. Kuwata, H. Kamiya, I.W. Lenggoro, *Deposition of TiO<sub>2</sub> nanoparticles in surfactant-containing aqueous suspension by a pulsed DC charging-mode electrophoresis*, J. Ceram. Soc. Jpn. 117 **2009** 127–132.
- [57] Y. Fukunaka, M. Motoyama, Y. Konishi, R. Ishii, *Producing Shape-Controlled Metal Nanowires and Nanotubes by an Electrochemical Method*, Electrochem Solid-State Lett. 9 **2006** C62–C64.
- [58] A. Ponrouch, M.P. Bichat, S. Garbarino, C. Maunders, G. Botton, P.-L. Taberna, et al., *Synthesis and Characterization of Well Aligned Ru Nanowires and Nanotubes*, ECS Trans. 25 **2010** 3–11.



## **Chapitre V**

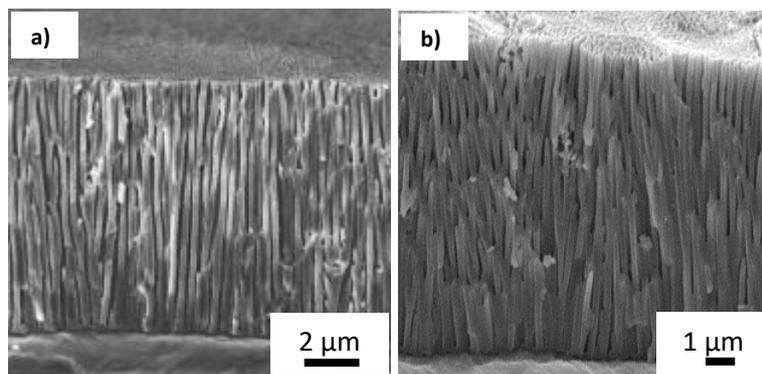
# **Influence du post-traitement hydrothermal après insertion de particules au sein des pores du film anodique modèle**

<u>V.1. Post-traitement sur film anodique modèle</u> .....	117
<u>V.2. Post-traitement sur le film anodique modèle, après insertion de particules</u> .....	118
<u>V.2.1. Post-traitement après dip-coating</u> .....	118
<u>V.2.2. Post-traitement sur le film anodique modèle, après électrophorèse</u> .....	118
<u>V.2.2.a. Caractérisations microstructurales</u> .....	118
<u>V.2.2.b. Compréhension du mécanisme de colmatage</u> .....	119
<u>V.2.2.b.i. Evolution du film anodique modèle en milieu acide</u> .....	120
<u>V.2.2.b.ii. Formation d'hydroxyde d'aluminium à partir des ions Al<sup>3+</sup></u> .....	120
<u>V.2.2.b.iii. Hydratation des particules de boehmite</u> .....	121
<u>V.2.3. Caractérisation électrochimique en milieu neutre</u> .....	122
<u>V.2.3.a. Influence du procédé d'imprégnation des particules</u> .....	122
<u>V.2.3.b. Influence des paramètres d'électrophorèse en tension pulsée</u> .....	125
<u>V.2.3.b.i. Influence du rapport cyclique</u> .....	125
<u>V.2.3.b.ii. Influence du temps de dépôt</u> .....	127
<u>V.3. Caractérisation électrochimique en milieu corrosif</u> .....	128
<u>V.3.1. Caractérisation du film anodique modèle</u> .....	129
<u>V.3.2. Caractérisation du film anodique après colmatage</u> .....	130
<u>V.4. Conclusion</u> .....	132
<u>V.5. Références</u> .....	134

A l'issue du chapitre IV, l'insertion de particules de boehmite reste insuffisante quelle que soit la méthode de dépôt utilisée (dip-coating ou électrophorèse), même si elle semble plus complète par électrophorèse sous champ électrique pulsé. Afin d'augmenter le colmatage des pores, le présent chapitre (Chapitre V) concernera la mise en œuvre d'un post-traitement hydrothermal générant la formation de la boehmite de volume molaire plus important [1–3]. Des nanotubes d'oxy-hydroxide d'aluminium  $\text{AlOOH}$  ont été ainsi obtenus précédemment [4], par synthèse hydrothermale en autoclave, dans les pores d'un film anodique oxydés dans de l'acide phosphorique contenant de l'oxalate d'aluminium. L'idée dans ce chapitre V consistera donc ici à faire croître les particules au sein des pores à l'aide d'un post-traitement hydrothermal.

### V.1. Post-traitement sur film anodique modèle

La Figure V.1 présente les clichés MEB FEG du film anodique modèle avant et après traitement hydrothermal réalisé pendant 2h dans de l'eau déminéralisée à 98°C.



**Figure V.1. Clichés MEB-FEG en coupe transversale d'un film anodique modèle a) avant et b) après traitement hydrothermal (eau à 98°C, 2h)**

D'après ces clichés, aucune modification notable de la microstructure n'est observée. Ce résultat confirme ce qui a été reporté par ailleurs, à savoir que les films anodiques obtenus en milieu phosphorique sont peu réactifs, en tous cas moins que ceux obtenus en milieu oxalique ou sulfurique ; ils sont donc moins sujet au colmatage hydrothermal sans additifs [5,6]. Cette différence de comportement est expliquée par l'incorporation d'ions phosphates au sein du film anodique lors de sa formation, inhibant en grande partie l'hydratation ultérieure dudit film [7]. Les ions phosphates se trouvent intégrés dans le film sous forme de phosphate d'aluminium  $2\text{AlPO}_4, \gamma(\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{H}_2\text{O})$  (avec  $\gamma=0$  ou 1) [8]. Ce phosphate d'aluminium est stable thermiquement [5], peu dissociable, empêchant toute substitution par des ions hydroxydes, processus habituellement à l'origine du colmatage des pores d'un film anodique [2,9,10].

## V.2. Post-traitement sur le film anodique modèle, après insertion de particules

### V.2.1. Post-traitement après dip-coating

Un post-traitement hydrothermal a été réalisé sur film anodique modèle après dip-coating au sein de la suspension colloïdale. Les clichés MEB-FEG obtenus (Figure V.2) montrent clairement la présence de particules en plaquettes à l'intérieur des pores et en surface du film anodique. Ce type de microstructure est caractéristique de l'hydratation d'oxydes d'aluminium [11,12], tandis que le film anodique n'évolue pas durant le traitement hydrothermal, ce qui signifie que ce sont les particules qui seraient modifiées après dip-coating. Même si aucune particule de boehmite n'avait été clairement observée lors de cette opération (cf. § IV.1), il est fort probable que ce sont les particules de boehmite, même présentes en faible quantité, qui ont donné lieu à ce type de microstructure. Le post-traitement de colmatage effectué ici, semble jouer le rôle de révélateur quant à la présence initiale, même limitée, de particules dans les pores.

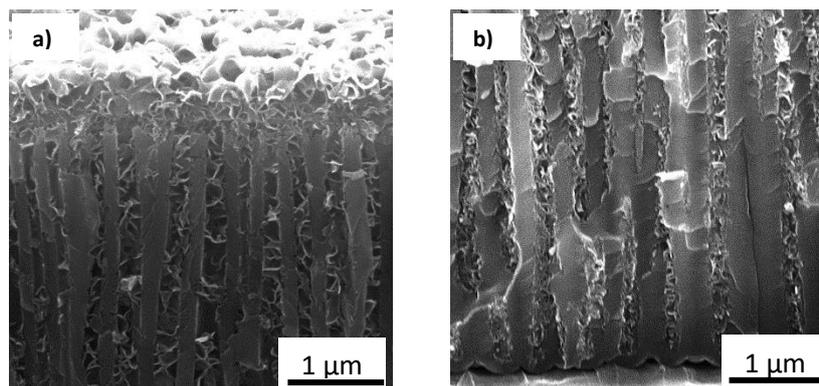


Figure V.2. Clichés MEB-FEG en coupe transversale du film anodique modèle, a) en surface et b) au fond des pores après dip-coating dans la suspension de boehmite et post-traitement hydrothermal

### V.2.2. Post-traitement sur le film anodique modèle, après électrophorèse

#### V.2.2.a. Caractérisations microstructurales

Dans le paragraphe précédent (cf. § V.2.1), il a été montré que le colmatage des pores est dû à la croissance des particules au sein des pores sous l'action d'un post-traitement hydrothermal. Dans cette partie, il sera appliqué le même type de traitement (2h à 98°C) mais cette fois après un dépôt électrophorétique (DEP) en mode continu ou pulsé, afin d'observer si le colmatage résultant est plus important que dans le cas d'un dépôt par dip-coating.

Les Figure V.3 et Figure V.4 illustrent les clichés MEB-FEG du film anodique modèle après électrophorèse soit en tension continue soit en tension pulsée, les deux cas étant suivis d'un post-traitement hydrothermal.

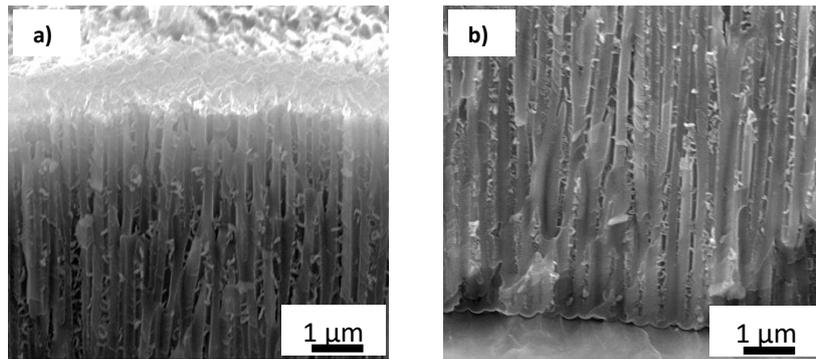


Figure V.3. Clichés MEB-FEG en coupe transversale du film anodique modèle, a) et b) au fond des pores, après électrophorèse à tension constante (10V, 15 min) dans une suspension de boehmite et un post-traitement hydrothermal

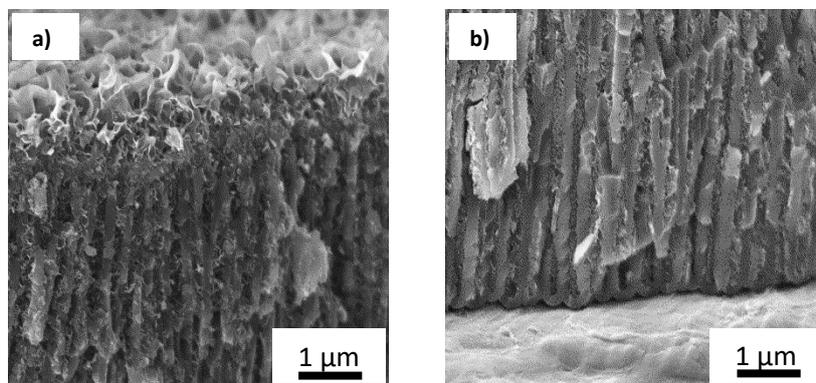


Figure V.4. Clichés MEB-FEG en coupe transversale du film anodique en surface modèle, a) et b) au fond des pores après électrophorèse en tension pulsée (10V, 50 Hz, RC=10%, 15 min) dans une suspension de boehmite et un post-traitement hydrothermal

Comme dans le cas du dip-coating, les pores sont clairement obstrués après post-traitement. La structure en forme de « roses des sables » au sein des pores, est caractéristique des hydroxydes d'aluminium. De plus, en comparant les différentes images MEB-FEG (Figure V.3 et Figure V.4), il semble que l'échantillon résultant d'une électrophorèse à tension constante présente le colmatage le moins complet, peut-être en raison de l'électrolyse de l'eau limitant l'insertion des particules. En revanche, un colmatage plus important semble obtenu à la suite d'une électrophorèse pulsée, ce qui pourrait être imputé au plus faible dégagement d'hydrogène, déjà reporté par ailleurs [13,14] lors de l'application d'une tension pulsée.

#### V.2.2.b. Compréhension du mécanisme de colmatage

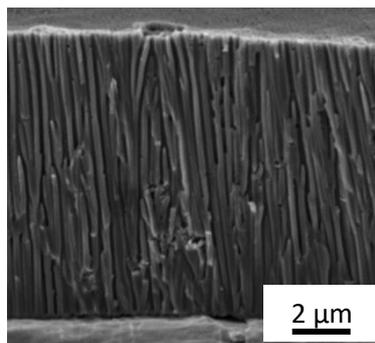
Le colmatage observé après dip-coating ou après électrophorèse peut avoir pour origine la présence de particules de boehmite, ou encore celle d'ions  $Al^{3+}$  libres inhérente à l'élaboration de la dispersion colloïdale ; l'évolution du film anodique dans la suspension lors du dip-coating doit également être considérée.

Trois hypothèses peuvent être alors envisagées :

- Hyp 1. Evolution du film anodique lors de son immersion dans le sol à pH 4 ;
- Hyp 2. Formation d'hydroxyde d'aluminium lors du traitement hydrothermal à partir des ions  $Al^{3+}$  libres en solution ;
- Hyp 3. Hydratation des particules de boehmite insérées.

*V.2.2.b.i. Evolution du film anodique modèle en milieu acide*

Afin d'en discriminer les contributions respectives, une première expérience complémentaire a été réalisée en immergeant un film anodique modèle pendant 15 min dans une solution de  $HNO_3$  à pH = 4 (pH étant celui de la dispersion de boehmite). Le film est ensuite séché, puis immergé dans de l'eau à 98°C correspondant au post-traitement. La Figure V.5 montre que le film anodique modèle n'est nullement modifié lors son immersion en milieu acide. Il semblerait que le colmatage ne provienne donc pas d'une quelconque modification chimique du film, due au pH de la suspension de boehmite (Hypothèse 1).



**Figure V.5. Clichés MEB-FEG en coupe transversale du film anodique modèle après immersion dans de l'eau acidifiée à pH 4 par  $HNO_3$  puis post-traitement hydrothermal**

*V.2.2.b.ii. Formation d'hydroxyde d'aluminium à partir des ions  $Al^{3+}$*

La présence d'ions  $Al^{3+}$  ( $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ ) dans la suspension de boehmite peut également être à l'origine, lors du traitement hydrothermal, de la formation d'hydroxyde d'aluminium (Hypothèse 2). Pour étudier cette deuxième hypothèse, le film anodique modèle a été d'abord immergé (méthode du dip-coating) durant 15 min, dans une solution d'ions  $Al^{3+}$  ( $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$  [15]), puis a subi le post-traitement hydrothermal habituel. L'observation MEB-FEG (Figure V.6.a)) du film anodique ainsi traité, ne révèle aucune évolution de la microstructure ; toutefois l'apparition d'une couche est constatée en surface, couche certainement due à la précipitation d'hydroxyde d'aluminium.

Afin de confirmer ou d'infirmer la troisième hypothèse (c.à.d. que le colmatage provient des particules de boehmite de la solution) une imprégnation de particules a été réalisée en répétant la même opération (dip-coating puis post-traitement) mais cette fois dans une solution colloïdale

préalablement dialysée, ce qui a pour but de réduire la concentration en  $Al^{3+}$  libres. Dans ce troisième cas, la présence d'un colmatage au sein des pores est avérée (Figure V.6.b)).

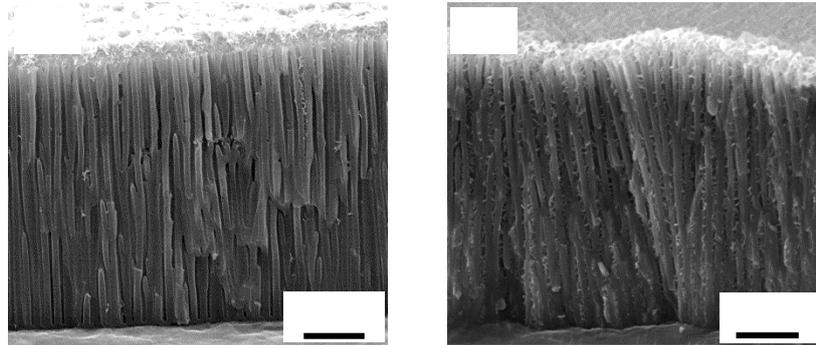


Figure V.6. Clichés MEB-FEG en coupe transversale du film anodique modèle, après ayant subi un post-traitement hydrothermal, précédé par un dip-coating dans a) une solution de sels d'aluminium  $Al^{3+}$  et b) d'une suspension dialysée

#### V.2.2.b.iii. Hydratation des particules de boehmite

Une analyse par diffraction au rayon X en incidence rasante a également été réalisée (Figure V.7) afin de détecter la présence de particules de boehmite après ces différents traitements. Le diffractogramme relatif à un DEP suivi d'un post-traitement hydrothermal, présente plusieurs pics, attribués à ceux de la boehmite (cf. § III.2.2.b). Ce résultat laisse donc supposer que les particules détectées après DEP (cf. § IV.2.2.e) ont cristallisées au cours du post-traitement hydrothermal.

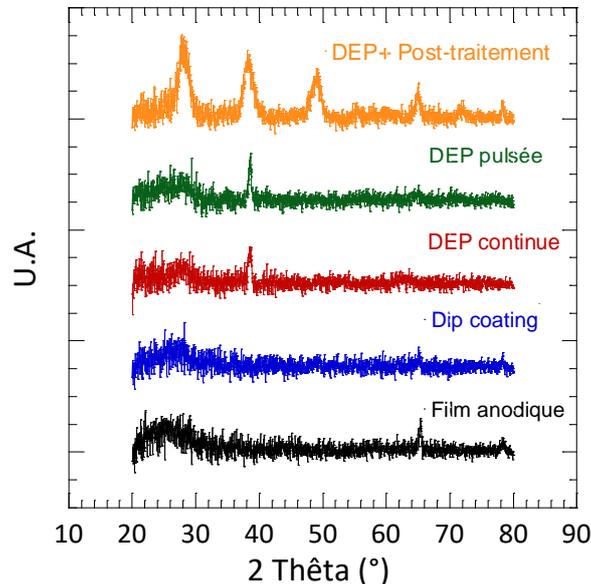


Figure V.7. Analyse par diffraction des rayons X rasant du film anodique modèle, avant et après un dépôt par dip-coating, par électrophorèse (DEP) en tension constante ou en tension pulsée, et suivi d'un post-traitement hydrothermal

L'ensemble de ces résultats indique que le colmatage des pores après post-traitement hydrothermal résulte principalement de l'évolution de particules de boehmite présentes au sein des pores du film anodique modèle. Cette approche expérimentale (post-traitement et observation MEB-FEG) révèle

en outre la présence de particules au sein des pores, même dans les cas où elles n'avaient pas pu être observées par de simples observations MEB-FEG pour le film anodique modèle après dip-coating (cf. § IV.1) ou DEP en mode continu (cf. § IV.2.2.d).

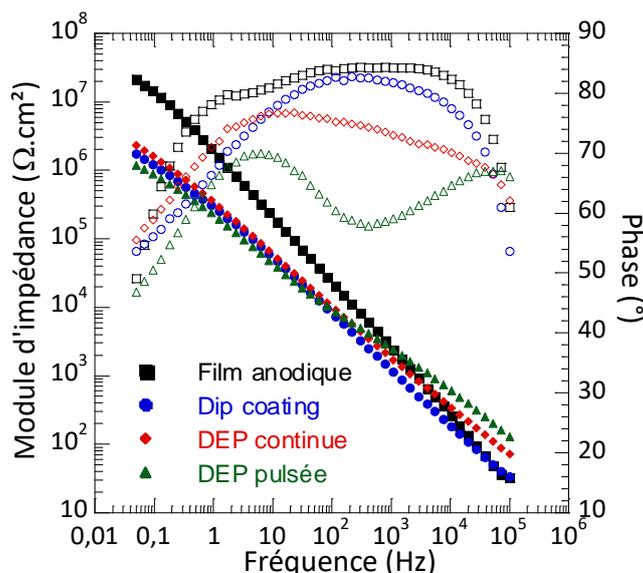
### V.2.3. Caractérisation électrochimique en milieu neutre

Afin d'évaluer le taux de colmatage des films anodiques ainsi colmatés, une étude supplémentaire a été menée par spectroscopie d'impédance électrochimique. En effet, il a été montré [16] que l'impédance d'un film anodique comprend deux grandes contributions : celle de la couche poreuse (prépondérante à hautes et moyennes fréquences) et celle de la couche barrière (prépondérante à basse fréquence). Dès lors, les caractéristiques électriques de la couche poreuse doivent permettre de donner une indication sur son taux de colmatage.

#### V.2.3.a. Influence du procédé d'imprégnation des particules

La Figure V.8 présente les diagrammes de Bode obtenus dans une solution  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à  $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $\text{pH} = 7$ ), à l'issue de quatre traitements d'élaboration différents : anodisation simple, anodisation suivie d'un dip-coating, anodisation suivie d'un DEP à tension constante et enfin une anodisation suivie d'un DEP à tension pulsée ; dans tous les cas, ces traitements ont été suivis du post-traitement hydrothermal habituel.

Mansfeld et al. [16] affirment que si les pores ne sont pas complètement occlus, une seule constante de temps est observée, ce qui est le cas pour le film anodique poreux non modifié, ainsi que celui suivi d'un dip-coating et celui ayant subi un DEP à tension constante. En revanche, il est possible de noter (Figure V.8) que dans le cas de l'échantillon traité par DEP en tension pulsée, une deuxième constante de temps est clairement observable ( $10^{-1} \text{ Hz} < \frac{1}{\tau_1} < 10^2 \text{ Hz}$  ;  $10^2 \text{ Hz} < \frac{1}{\tau_2}$ ) apportant des indices concernant le taux de colmatage des pores.



**Figure V.8.** Mesures d'impédance effectuées au potentiel de corrosion dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , sur un film anodique modèle, avant et après électrophorèse en tension continue ou pulsée suivi d'un post-traitement

Comme présenté dans le chapitre III et dans des études précédentes [1,17–19], le comportement électrique du film anodique peut être décrit par le circuit électrique équivalent présenté sur la Figure V.9.a). La résistance  $R_{\text{elec}}$  désigne ici la résistance de l'électrolyte dans les pores, tandis que  $R_p$  et  $Q_p$  sont respectivement la résistance et la capacité de la couche poreuse, et  $R_b$  et  $Q_b$  la résistance et la capacité de couche barrière. Les éléments à phase constante (CPE pour « Constant Phase Element »),  $Q$ , sont souvent préférés aux capacités pour tenir compte d'écart à l'idéalité, consécutive à la porosité ou toute autre source d'hétérogénéité [20,21]. L'impédance ( $Z_{\text{CPE}}$ ) d'une CPE est définie par :

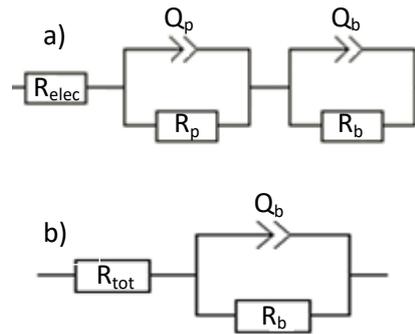
$$Z_{\text{CPE}} = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha} \quad \text{Relation V.1}$$

où  $Q = \frac{1}{|Z_{\text{CPE}}|}$  pour  $\omega = 1 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$  ;  $\alpha$  un facteur de dispersion ( $0 < \alpha < 1$ ). Lorsque  $\alpha = 1$ ,  $Q$  est une capacité parfaite. Il est possible d'extraire une capacité de la CPE en utilisant la relation V.2 :

$$C = \frac{(Q \cdot R)^{1/\alpha}}{R} \quad \text{Relation V.2}$$

avec  $C$  la capacité (en  $\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ ),  $Q$  la CPE (en  $\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) et  $R$  la résistance (en  $\Omega\cdot\text{cm}^2$ )

Dans le cas où la couche poreuse n'est pas colmatée, le circuit équivalent peut être simplifié (Figure V.9.b)). Il comprend alors une nouvelle résistance  $R_{\text{tot}}$ , incluant  $R_{\text{elec}}$ ,  $R_p$  et  $Q_p$ .



**Figure V.9. Circuits équivalents utilisés pour simuler le comportement électrique du film anodique modèle**

Pour connaître le comportement électrique de la couche poreuse après les différents traitements, les courbes d'impédance sont étudiées dans le domaine de la haute fréquence ( $10^2 \text{ Hz} < \frac{1}{\tau_2}$ ) car cette zone de fréquence concernant plus particulièrement le comportement de la couche poreuse [16,21]. Dans le Tableau V.1 sont rassemblées les valeurs des éléments électriques, obtenues en ajustant les courbes simulées aux expérimentales.

	$R_{\text{tot}} (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_p (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$\alpha_p$	$C_p (\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$
Film anodique	1,77	$2,98 \cdot 10^7$	0,96	$0,92 \cdot 10^{-7}$
Dip-coating + Post- traitement	14,15	$1,10 \cdot 10^{17}$	0,91	$1,78 \cdot 10^{-6}$
Electrophorèse constante + Post-traitement	12,4	$3,60 \cdot 10^{17}$	0,80	$0,17 \cdot 10^{-3}$
Electrophorèse pulsée + Post-traitement	$1 \cdot 10^{-11}$	$2,18 \cdot 10^4$	0,72	$0,47 \cdot 10^{-6}$

**Tableau V.1 Valeurs des différents éléments électriques du circuit électrique de la Figure V.9.b) simulant la couche poreuse avant et après les différents traitements**

Les valeurs importantes de la résistance  $R_p$  de la couche poreuse pour un dip-coating et une DEP continue (respectivement  $1,10 \cdot 10^{17}$  et  $3,60 \cdot 10^{17} \Omega \cdot \text{cm}^2$ ), en comparaison du film anodique ( $2,98 \cdot 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) montrent que la résistance de la couche poreuse est encore régie par celle de la couche barrière. La diminution de la pente à haute fréquence ( $10^5 \text{ Hz} = \frac{1}{\tau_3}$ ) (Figure V.8) et la valeur  $R_p$  obtenue ( $2,18 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) dans le cas d'un DEP en tension pulsée, montre l'intervention d'un nouveau couple RC. Ce résultat indiquerait dans ce cas la présence accrue de particules à l'intérieur des pores et donc un taux de colmatage certainement plus important, en comparaison des autres traitements. Ainsi le colmatage consécutif au dip-coating et DEP continu (Figure V.2 et Figure V.3) serait plus incomplet, les pores étant partiellement remplis.

Le DEP permettrait donc d'augmenter la résistance de la couche poreuse grâce à la croissance de particules pendant le post-traitement, d'autant plus que le DEP est réalisé en mode pulsé. En résumé, ces résultats suggèrent que le taux de colmatage des pores est plus important pour un DEP pulsé, en raison de la présence plus importante de particules de boehmite dans les pores du film anodique modèle.

### V.2.3.b. Influence des paramètres d'électrophorèse en tension pulsée

L'objectif a été ensuite d'étudier le comportement en impédance à haute fréquence, en fonction de différents paramètres opératoires d'électrophorèse en tension pulsée, tels que le rapport cyclique et le temps de dépôt. En revanche, l'amplitude de la tension (10 V), la fréquence (50 Hz) et la concentration en particules de boehmite dans la suspension (0,25 mol·L<sup>-1</sup>) ont été maintenues constantes.

#### V.2.3.b.i. Influence du rapport cyclique

Le premier paramètre opératoire étudié a été le rapport cyclique de la tension pulsée, pour des valeurs de 50, 10 et 1% (Figure IV.24 et Figure V.10).

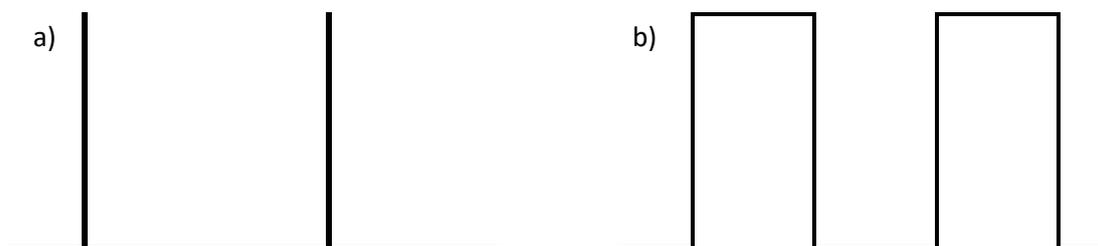


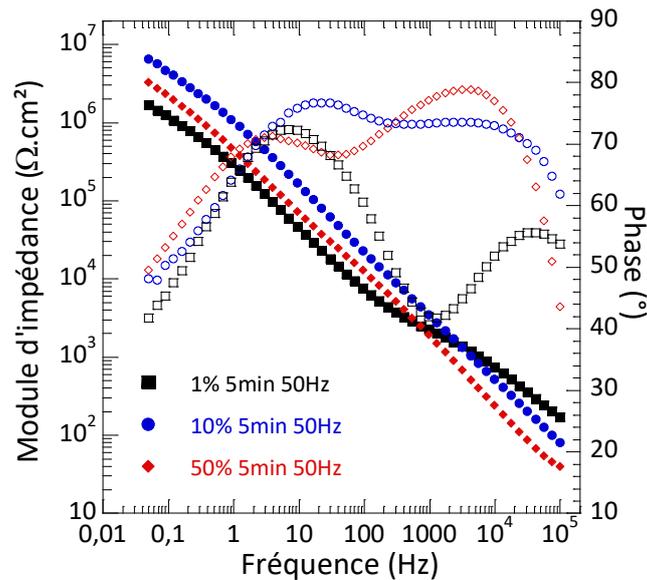
Figure V.10. Signaux de tension pulsée avec un rapport cyclique de a) 1% et b) 50%

Les dépôts ont été réalisés pendant un temps de dépôt ( $T_{\text{dépôt}}$ ) de façon à maintenir un temps effectif constant de 5 min, le temps effectif ( $T_{\text{eff}}$ ) correspondant au cumul des temps de pulse (Tableau V.2). Les revêtements réalisés ont été caractérisés par spectroscopie d'impédance électrochimique dans une solution non corrosive de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,5 mol·L<sup>-1</sup> à pH=7) et non désaéré.

Rapport cyclique (%)	1	10	50
Temps total de dépôt ; $T_{\text{dépôt}} = \frac{T_{\text{eff}}}{RC}$ (en min)	500	50	10

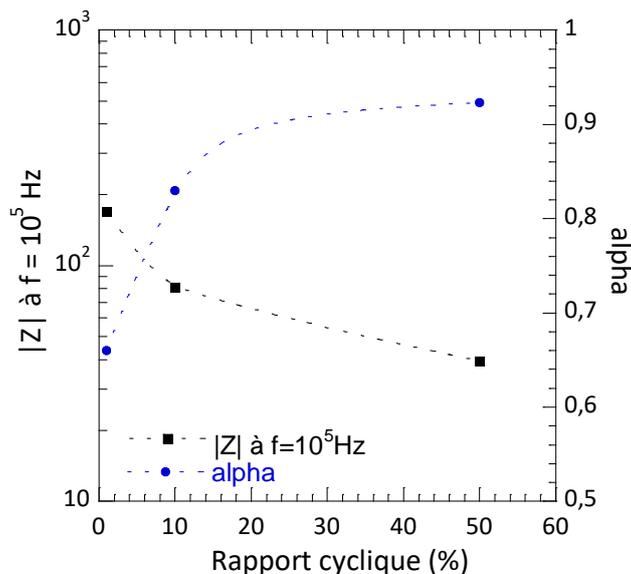
Tableau V.2. Récapitulatif des conditions opératoires pour les essais réalisés pour un  $T_{\text{eff}}$  de 5 min

Les diagrammes de Bode obtenus sont présentés sur la Figure V.11. Chacun des spectres d'impédance présentant deux constantes de temps, le circuit électrique équivalent de la Figure V.9.a) a été utilisé.



**Figure V.11. Mesures d'impédance effectuées au potentiel de corrosion dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , sur un film anodique modèle, après électrophorèse pulsée avec différents rapports cycliques, et suivi d'un post-traitement**

L'apparition d'une seconde constante de temps à haute fréquence, quels que soient les paramètres de tension pulsée utilisés, attesterait la présence d'un colmatage au moins partiel des pores. L'exploitation des caractéristiques de la couche poreuse ( $f > 10^3$  Hz) sur la Figure V.11 permet de remarquer que le module d'impédance augmente lorsque le rapport cyclique diminue (Figure V.12). Cette augmentation s'explique par un colmatage plus important avec un faible rapport cyclique. De même, le facteur de dispersion  $\alpha$  diminue avec le rapport cyclique, cette diminution attestant d'un changement de microstructure au sein des pores, et a priori un colmatage [23,24]. Par ailleurs, un rapport cyclique de 1% est associé à une rupture de pente du module dans les hautes fréquences, synonyme d'un taux de colmatage plus important [18,22]. En résumé, lorsque le rapport cyclique diminue, la quantité de particules insérées par électrophorèse au sein des pores augmente ; ces résultats sont en accord avec ceux de Besra et al [13,14], qui démontraient que la diminution du rapport cyclique tend à diminuer l'électrolyse de l'eau et donc la coalescence des bulles de dihydrogène.

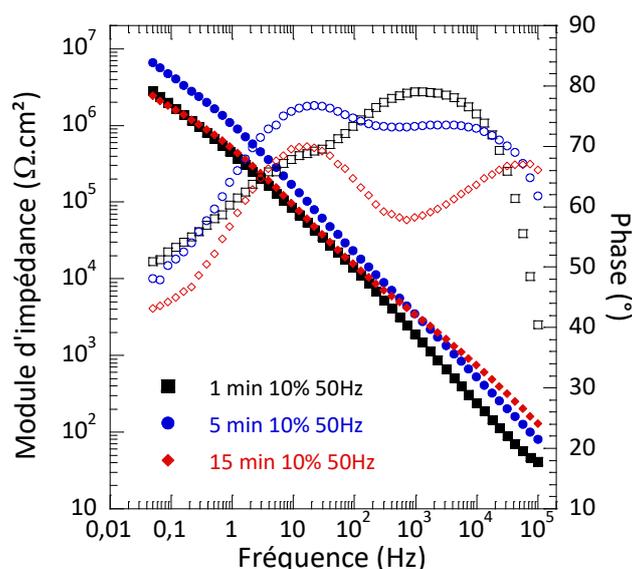


**Figure V.12. Caractéristiques électriques de la couche poreuse en fonction du rapport cyclique du DEP pulsé**

Un rapport cyclique de 1% permet d'obtenir le colmatage le plus efficace mais engendre un temps total de dépôt de 500 minutes, soit 8h20. Pour des raisons de faisabilité industrielle, un rapport de 10% sera retenu pour la suite de l'étude, car il s'avère être un bon compromis en termes de colmatage et de temps total de dépôt (50 min) soit 5 min en temps effectif.

#### V.2.3.b.ii. Influence du temps de dépôt

Différents temps effectif de dépôt ont été étudiés ici : 1, 5 et 15 min pour un rapport cyclique de 10%. Comme précédemment, les revêtements ont été caractérisés par spectroscopie d'impédance électrochimique (Figure V.13) dans une solution non corrosive  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et non désaérée. Les spectres d'impédance sont analysés à l'aide du circuit de la Figure V.9.a).



**Figure V.13. Mesures d'impédance effectuées au potentiel de corrosion dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , sur un film anodique modèle, après électrophorèse pulsée avec un rapport cyclique de 10% et différents temps de dépôt, et suivi d'un post-traitement**

Dans tous les cas, les spectres présentent deux constantes de temps dont une à haute fréquence, indicative d'un colmatage des pores. Une exploitation des caractéristiques de la couche poreuse ( $f > 10^3$  Hz) sur la Figure V.13 a été effectuée. La Figure V.14 permet de remarquer que le module d'impédance augmente lorsque le temps de dépôt augmente, cette augmentation étant expliquée par un colmatage plus important, mais aussi par une présence accrue de particules avec l'augmentation du temps de dépôt. De plus, le coefficient  $\alpha$  diminue avec le temps de dépôt, ce qui démontrerait comme précédemment (cf. § V.2.3.b.i) un changement de comportement électrique, la couche poreuse devenant plus résistive et moins capacitive. En particulier, à un temps de dépôt de 15 min, une rupture de pente du module dans les hautes fréquences est observée, synonyme d'un taux de colmatage plus important [18,22]. En augmentant le temps de dépôt, la quantité de particules insérées par électrophorèse au sein des pores augmente, ce qui corrobore logiquement les travaux antérieurs [25,26].

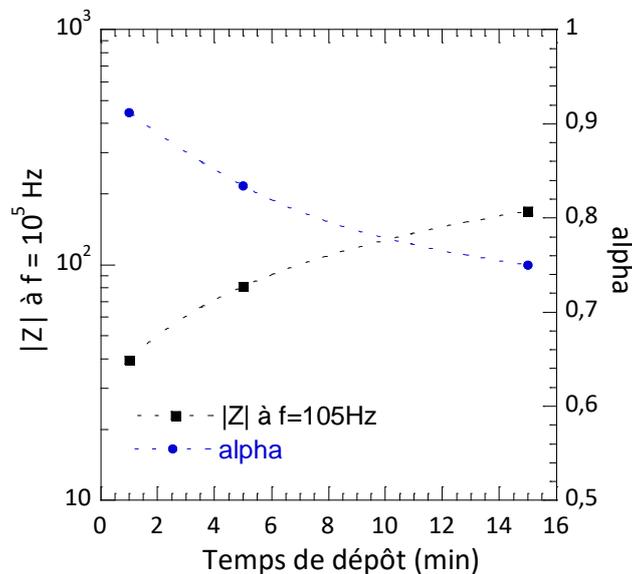


Figure V.14. Caractéristiques électriques de la couche poreuse en fonction du temps du DEP pulsé

Un temps effectif de dépôt de 15 min permet d'obtenir le colmatage semble-t-il le plus efficace. De plus, le temps de 15 min permet d'obtenir un temps total de dépôt égal à 2h30. Un temps supérieur serait sans nul doute bénéfique concernant la quantité de particules insérées, mais ce temps deviendrait trop important dans la perspective d'un transfert industriel dudit procédé.

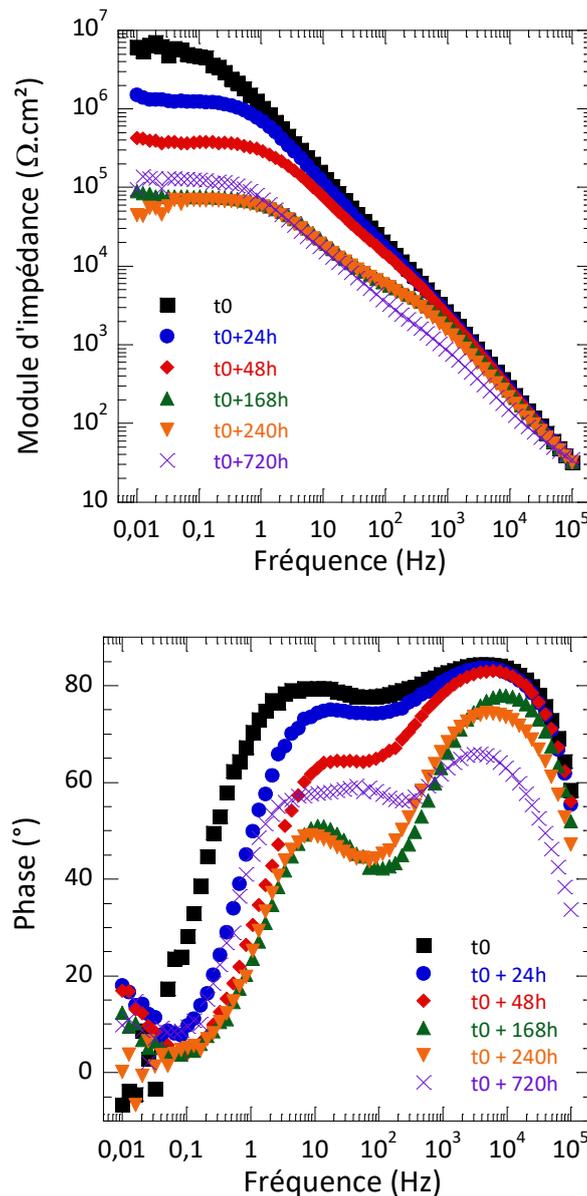
### V.3. Caractérisation électrochimique en milieu corrosif

Les films élaborés dans cette étude ont pour finalité industrielle la protection des alliages d'aluminium aéronautiques contre la corrosion. Dans cette optique, les propriétés en anticorrosion du film anodique modèle, avant et après DEP, et suivi d'un post-traitement, vont être étudiées à

l'aide d'une immersion dans le temps en milieu corrosif NaCl à  $0,5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; l'évolution du film anodique sera caractérisée par spectroscopie d'impédance électrochimique.

### V.3.1. Caractérisation du film anodique modèle

Les diagrammes d'impédance obtenus en fonction du temps d'immersion, pour le film anodique modèle seul (c.a.d. sans traitement ni post-traitement) sont présentés sur la Figure V.15 :



**Figure V.15. Mesures d'impédance effectuées au potentiel de corrosion, sur un film anodique modèle, à différents temps d'immersion dans une solution de NaCl ( $0,5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )**

La première observation est que le système évolue fortement en fonction du temps d'immersion en solution corrosive. A basse fréquence, le module d'impédance (associé à la réponse de la couche barrière) diminue au cours du temps, la couche barrière étant détériorée dès les premières 24h d'immersion. Dès 168h, l'impédance à basse fréquence devient minimale, ce phénomène étant

attribué à une pénétration de l'électrolyte au sein de la couche barrière [27]. De plus, pour un même temps d'immersion (168h), l'émergence d'une nouvelle constante de temps est observable à moyenne fréquence ( $10^2$  Hz). Ce phénomène est expliqué par la pénétration des espèces corrosives à travers toute la couche barrière, induisant des phénomènes de corrosion à l'interface film/substrat [17,23,28]. La couche barrière, seule protection contre la corrosion dans le cas du film anodique modèle seul, se dégrade alors rapidement, entraînant une corrosion de l'aluminium.

### V.3.2. Caractérisation du film anodique après colmatage

Le film anodique modèle colmaté, suivant le procédé optimisé au cours de cette étude (cf. Figure V.16) va maintenant être caractérisé par spectroscopie d'impédance électrochimique.

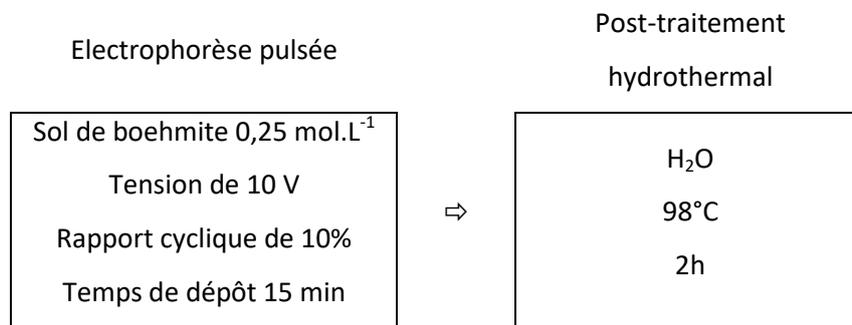
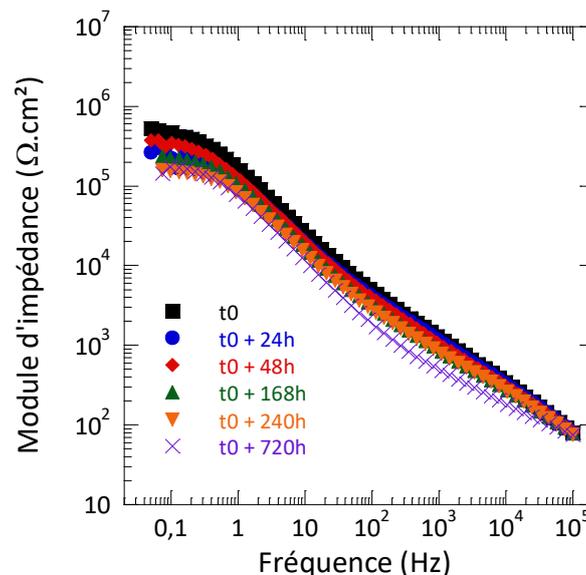
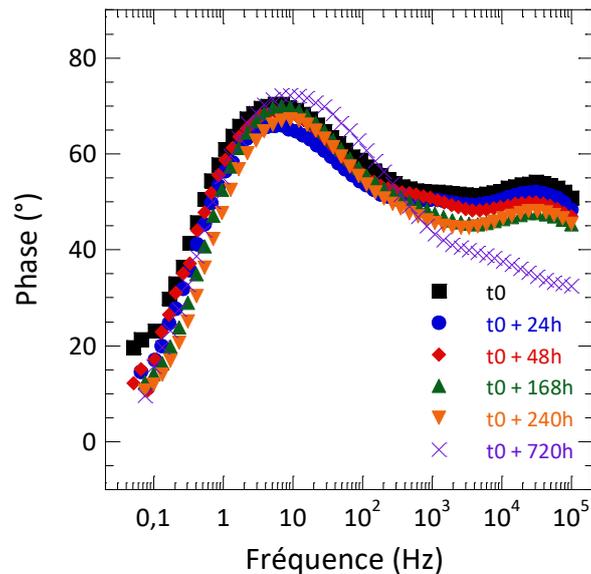


Figure V.16. Schéma présentant les conditions opératoires des étapes d'électrophorèse et de post-traitement du film anodique modèle

Les diagrammes d'impédance obtenus au cours du temps d'immersion apparaissent sur la Figure V.17 :





**Figure V.17. Mesures d'impédance effectuées au potentiel de corrosion, sur un film anodique modèle traité dans les conditions optimales (cf. FigV.16), à différents temps d'immersion dans une solution de NaCl (0,5 mol·L<sup>-1</sup>)**

Dans le domaine des basses fréquences, le module d'impédance présente une valeur inférieure ( $\sim 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) à celle obtenue précédemment ( $\sim 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) (cf. § V.3.1). Cette différence s'explique par la modification de la couche barrière et donc de son comportement électrique lors de l'imprégnation électrophorétique. En effet, la couche barrière est assimilée à une jonction p-i-n avec une zone riche en ions  $\text{Al}^{3+}$  près de l'interface substrat/film, et riche en ions  $\text{O}^{2-}$  près de l'interface film/électrolyte [29]. Sous l'application d'un champ électrique, ces espèces ioniques migrent d'une zone à l'autre et entraîne une diminution de la résistivité.

En revanche, la réponse électrochimique du film anodique traité ne présente pas d'évolution significative au cours du temps d'immersion, le système étant stable en milieu corrosif contrairement au film anodique modèle non colmaté. L'impédance à basse fréquence (c.à.d. de la couche barrière) n'évolue pas, ce qui indique qu'il n'y a pas d'espèces corrosives ( $\text{Cl}^-$ , par exemple) qui accèdent à la couche barrière (au fond des pores) en raison du colmatage des pores, alors que la couche barrière était rapidement altérée lorsque le film anodique modèle n'avait pas subi de colmatage. Cependant, une inflexion aux hautes fréquences apparaît à 720h d'immersion, suggérant le début de la pénétration des espèces corrosives à travers la partie colmatée du film.

Les résultats précédents mettent en évidence l'évolution du film anodique colmaté (DEP et post-traitement) au cours du temps d'immersion dans un électrolyte corrosif ( $\text{NaCl}$  0,5 mol·L<sup>-1</sup>). Sans traitement, la diffusion immédiate dans les pores et la pénétration rapide à travers la couche barrière entraînent des phénomènes de corrosion du substrat. Malgré une diminution avérée de la résistivité de la couche barrière au cours de l'électrophorèse, le procédé de colmatage optimisé a permis

d'élaborer une couche dense bien colmatée afin d'amoindrir la diffusion des ions  $\text{Cl}^-$  et d'empêcher l'attaque de la couche barrière. Ces résultats sont prometteurs pour une utilisation ultérieure de ce procédé d'élaboration, en vue de l'amélioration des performances des alliages d'aluminium contre la corrosion. Cependant, il reste encore à limiter la dégradation de la couche barrière au cours de l'étape d'électrophorèse.

#### **V.4. Conclusion**

Ce cinquième chapitre a démontré la possibilité d'obtenir un colmatage complet des pores du film anodique modèle, grâce à la mise en œuvre d'un post-traitement hydrothermal après un traitement de dip-coating ou une électrophorèse.

Il a été montré en particulier que le post-traitement hydrothermal sur le film anodique modèle seul ne permet pas le colmatage des pores. A contrario, le colmatage devient possible grâce à l'hydratation des particules de boehmite présentes dans ses pores, après imprégnation par dip-coating ou électrophorèse (continue ou pulsée).

Une étude électrochimique a montré en outre différents degrés de colmatage selon le procédé d'imprégnation utilisé. C'est l'électrophorèse à tension pulsée, accompagnée d'un post-traitement hydrothermal, qui a permis d'obtenir le colmatage des pores semble-t-il le plus complet. Ce résultat a été expliqué par une présence de particules au sein des pores, plus importante que dans le cas d'un dip-coating et d'une électrophorèse à tension constante.

Une étude par spectroscopie d'impédance électrochimique a également permis d'étudier l'influence de paramètres opératoires lors de l'élaboration du dépôt par électrophorèse en tension pulsée : un rapport cyclique de 10% avec un temps de dépôt de 15 min est apparu comme étant le meilleur compromis en terme de qualité du colmatage et de temps total de dépôt. Enfin, la tenue en corrosion du film anodique ainsi colmaté a été comparée à celle d'un film anodique modèle (non traité) par spectroscopie d'impédance électrochimique. Au cours du temps d'immersion dans un milieu corrosif ( $\text{NaCl}$   $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), ce film anodique colmaté n'a présenté aucune évolution significative, contrairement au film anodique modèle qui a subi une détérioration de sa couche barrière dès 24h d'immersion. Le film anodique ainsi colmaté présente donc une meilleure stabilité dans le temps, en retardant l'accès aux espèces corrosives vers la couche barrière et le substrat métallique. Cependant, il reste à modifier les conditions opératoires du dépôt électrophorétique afin de limiter, voire d'éviter si possible, la dégradation de la couche barrière au cours de ce traitement. Au final, ces résultats apparaissent donc potentiellement prometteurs car ils ont démontré la possibilité d'améliorer le colmatage de films anodiques obtenus en acide phosphorique (réputés

difficilement colmatables) par la mise en œuvre d'une électrophorèse en mode pulsé (RC = 10%, 15min) suivi d'un colmatage hydrothermal (98°C, 2h).

## V.5. Références

- [1] T.P. Hoar, G.C. Wood, *The sealing of porous anodic oxide films on aluminium*, *Electrochimica Acta.* 7 **1962** 333–353.
- [2] J.W. Diggle, T.C. Downie, C.W. Goulding, *Anodic oxide films on aluminum*, *Chem. Rev.* 69 **1969** 365–405.
- [3] G. Patermarakis, P. Kerassovitou, *Study on the mechanism of oxide hydration and oxide pore closure during hydrothermal treatment of porous anodic Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films*, *Electrochimica Acta.* 37 **1992** 125–131.
- [4] Y. Chang, Z. Ling, Y. Li, X. Hu, *Hydrothermal synthesis of aluminum oxy-hydroxide nanorod and nanotube arrays*, *Electrochimica Acta.* 93 **2013** 241–247.
- [5] P. Bocchetta, C. Sunseri, G. Chiavarotti, F. Di Quarto, *Microporous alumina membranes electrochemically grown*, *Electrochimica Acta.* 48 **2003** 3175–3183.
- [6] M.E.M. Zamora, J.M. Saniger, *Thermal evolution of porous anodic aluminas: a comparative study*, *Rev. Mex. Física.* 51 **2005** 502–509.
- [7] G.D. Davis, T.S. Sun, J.S. Ahearn, J.D. Venables, *Application of surface behaviour diagrams to the study of hydration of phosphoric acid-anodized aluminium*, *J. Mater. Sci.* 17 **1982** 1807–1818.
- [8] F. Le Coz, *Elaboration et caractérisations de films anodiques hautement ordonnés, obtenus à partir de substrats d'aluminium*, Thèse, Université Toulouse III - Paul Sabatier, **2007**.
- [9] J.F. Murphy, *Practical Implications of Research on Anodic Coatings on Aluminium*, *Plating.* 54 **1967** 1241–1245.
- [10] G. Patermarakis, N. Papandreadis, *Effect of the structure of porous anodic Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films on the mechanism of their hydration and pore closure during hydrothermal treatment*, *Electrochimica Acta.* 38 **1993** 1413–1420.
- [11] V. López, M.J. Bartolomé, E. Escudero, E. Otero, J.A. González, *Comparison by SEM, TEM, and EIS of Hydrothermally Sealed and Cold Sealed Aluminum Anodic Oxides*, *J. Electrochem. Soc.* 153 **2006** B75–B82.
- [12] E. Rocca, D. Vantelon, S. Reguer, F. Mirambet, *Structural evolution in nanoporous anodic aluminium oxide*, *Mater. Chem. Phys.* 134 **2012** 905–911.
- [13] L. Besra, T. Uchikoshi, T.S. Suzuki, Y. Sakka, *Application of constant current pulse to suppress bubble incorporation and control deposit morphology during aqueous electrophoretic deposition (EPD)*, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 **2009** 1837–1845.
- [14] L. Besra, T. Uchikoshi, T.S. Suzuki, Y. Sakka, *Pulsed-DC Electrophoretic Deposition (EPD) of Aqueous Alumina Suspension for Controlling Bubble Incorporation and Deposit Microstructure*, *Key Eng. Mater.* 412 **2009** 39–44.
- [15] I. Gergianiakis, Thèse, Université Toulouse III - Paul Sabatier, **2016**.

- [16] F. Mansfeld, C. Chen, C.B. Breslin, D. Dull, *Sealing of Anodized Aluminum Alloys with Rare Earth Metal Salt Solutions*, J. Electrochem. Soc. 145 **1998** 2792–2798.
- [17] J. Hitzig, K. Jüttner, W.J. Lorenz, W. Paatsch, *AC-impedance measurements on porous aluminium oxide films*, Corros. Sci. 24 **1984** 945–952.
- [18] J.A. González, V. López, A. Bautista, E. Otero, X.R. Nóvoa, *Characterization of porous aluminium oxide films from a.c. impedance measurements*, J. Appl. Electrochem. 29 **1999** 229–238.
- [19] J.J. Suay, E. Giménez, T. Rodríguez, K. Habbib, J.J. Saura, *Characterization of anodized and sealed aluminium by EIS*, Corros. Sci. 45 **2003** 611–624.
- [20] B. Van Der Linden, H. Terryn, J. Vereecken, *Investigation of anodic aluminium oxide layers by electrochemical impedance spectroscopy*, J. Appl. Electrochem. 20 **1990** 798–803.
- [21] V. Moutarlier, M.P. Gigandet, B. Normand, J. Pagetti, *EIS characterisation of anodic films formed on 2024 aluminium alloy, in sulphuric acid containing molybdate or permanganate species*, Corros. Sci. 47 **2005** 937–951.
- [22] F. Mansfeld, M.W. Kendig, *Evaluation of Anodized Aluminum Surfaces with Electrochemical Impedance Spectroscopy*, J. Electrochem. Soc. 135 **1988** 828–833.
- [23] X. Zhao, Y. Zuo, J. Zhao, J. Xiong, Y. Tang, *A study on the self-sealing process of anodic films on aluminum by EIS*, Surf. Coat. Technol. 200 **2006** 6846–6853.
- [24] H.-J. Oh, K.-W. Jang, C.-S. Chi, *Impedance characteristics of oxide layers on aluminium*, Bull. Korean Chem. Soc. 20 **1999** 1340–1344.
- [25] H.C. Hamaker, *Formation of a deposit by electrophoresis*, Trans. Faraday Soc. 35 **1940** 279.
- [26] P. Sarkar, P.S. Nicholson, *Electrophoretic Deposition (EPD) Mechanisms, Kinetics, and Application to Ceramics.pdf*, J. Am. Ceram. Soc. 79 **1996** 1987–2002.
- [27] F. Snogan, C. Blanc, G. Mankowski, N. Pébère, *Characterisation of sealed anodic films on 7050 T74 and 2214 T6 aluminium alloys*, Surf. Coat. Technol. 154 **2002** 94–103.
- [28] M. Saeedikhani, M. Javidi, A. Yazdani, *Anodizing of 2024-T3 aluminum alloy in sulfuric-boric-phosphoric acids and its corrosion behavior*, Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 23 **2013** 2551–2559.
- [29] M. Curioni, E.V. Koroleva, P. Skeldon, G.E. Thompson, *Flow modulated ionic migration during porous oxide growth on aluminium*, Electrochimica Acta. 55 **2010** 7044–7049.



## **Conclusion Générale et Perspectives**



Ce travail de thèse a été consacré au développement d'un nouveau type de traitement de surface sur un alliage d'aluminium (AA 1050), en s'affranchissant de toute utilisation de composés à base de chrome. La stratégie retenue ici a consisté en la mise en œuvre d'un colmatage d'un film anodique poreux modèle, par l'imprégnation innovante de nanoparticules de boehmite, synthétisées en solution aqueuse. Effectuer cette insertion de nanoparticules de boehmite dispersées en milieu aqueux constitue une double rupture scientifique par rapport aux travaux antérieurs, puisque jusque-là l'imprégnation de films anodiques n'avait été obtenue avec succès qu'à partir de solutions colloïdales de nanoparticules de silice d'une part et dans l'isopropanol d'autre part.

Les présents travaux ont été abordés suivant trois grands axes :

- élaboration d'un film anodique modèle (diamètre de pore :  $130 \pm 6$  nm ; épaisseur de la couche barrière :  $129 \pm 3$  nm) sur alliage d'aluminium 1050 ;
- synthèse d'une dispersion aqueuse de nanoparticules de boehmite, ayant un diamètre inférieur à celui des pores du film anodique afin de permettre leur insertion ;
- imprégnation du film anodique modèle par différentes techniques d'élaboration, telles que le dip-coating et l'électrophorèse à tension constante ou pulsée.

Au final, cette étude a montré en particulier que, lors de la préparation de la dispersion colloïdale aqueuse, l'ajout d'acide nitrique, tel que  $\frac{n_{\text{HNO}_3}}{n_{\text{Al}}}$  soit égale à 0,21, permet d'obtenir des nanoparticules ayant une distribution monomodale en taille, centrée à 40 nm.

Par ailleurs, les caractérisations (MEB-FEG, DRX) ont montré qu'après dip-coating il n'y avait pas de remplissage par les particules des pores du film anodique modèle ; la seule force de capillarité s'avère donc insuffisante pour assurer leur incorporation. Ensuite, l'imprégnation a été effectuée en mode cathodique continu, afin d'augmenter le taux de remplissage. Cependant, les résultats ont mis en évidence des limitations, résultant d'une part du caractère semi-conducteur de la couche barrière et d'autre part de l'électrolyse de l'eau : le premier limite le passage du courant, tandis que le second empêche le dépôt des particules à l'intérieur des pores.

Une étude complémentaire effectuée par voltampérométrie et spectroscopie d'impédance électrochimique, a révélé que le comportement semi-conducteur de la couche barrière dépend en fait notablement de la température et de la conductivité électrique de la dispersion : en particulier la tension-seuil et la résistivité diminuent toutes deux lorsque la température augmente ou bien lorsque la conductivité de la solution diminue. Suite à cette étude, les paramètres opératoires sélectionnés ont été les suivants, pour la réalisation ultérieure des dépôts électrophorétiques cathodiques :

- Concentration de la suspension  $0,25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , soit une conductivité de  $3 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$
- Température de la suspension :  $25^\circ\text{C}$
- Tension continue appliquée :  $10 \text{ V}$

Toutefois, les essais réalisés sous champ électrique constant n'ont pas été probants, car le dégagement important d'hydrogène limite, voire empêche, l'insertion des particules au sein du film anodique modèle. En conséquence, l'utilisation d'un champ électrique en mode pulsé ( $10 \text{ V}$ , fréquence :  $50 \text{ Hz}$ , rapport cyclique :  $10\%$ ) s'est avérée nécessaire afin de limiter l'électrolyse de l'eau, et permettre une amélioration du taux de remplissage des pores du film anodique. Toutefois, les observations MEB-FEG attestent que le remplissage de pores par les nanoparticules n'est pas complet.

Par contre, il a été montré qu'un post-traitement hydrothermal après un dépôt effectué par dip-coating, ou par électrophorèse en tension continue ou pulsée, permet d'augmenter la quantité et le taux de remplissage du dépôt au sein des pores. De plus, une étude par spectroscopie d'impédance électrochimique a révélé que le colmatage est plus abouti dans le cas d'une électrophorèse pulsée, puisque une deuxième constante de temps, associée au comblement partielle de la couche poreuse, a été observée.

Des revêtements correspondants à différents colmatages ont été ensuite immergés dans une solution de  $\text{NaCl}$  à  $0,5\text{M}$ , afin d'en évaluer les résistances respectives vis-à-vis de la corrosion. En comparaison d'un film anodique modèle seul (c.à.d. non traité), le revêtement sélectionné, bien que présentant une valeur d'impédance initiale plus faible, s'est révélé au final plus stable au cours du temps d'immersion. Ce résultat prometteur pourrait s'expliquer par un ralentissement de la cinétique de diffusion des espèces corrosives, bien que ce même traitement de surface altérerait par ailleurs la conductivité de la couche barrière.

En résumé, ces travaux ont donc permis d'étudier, sélectionner et mettre en œuvre un nouveau procédé prometteur de colmatage des pores d'un film anodique « modèle », supporté sur alliage d'aluminium 1050. L'insertion des nanoparticules de boehmite synthétisées par voie aqueuse, semble en effet améliorer potentiellement les propriétés en tenue en corrosion, tout en respectant les nouvelles normes environnementales imposées. En vue d'un transfert industriel, ce procédé doit être à présent étudié dans le cas de films anodiques plus tortueux (ex : sur alliage 2024), et présentant des diamètres moyens de pores plus petits (ex : solution sulfurique pour l'anodisation).

Par ailleurs, afin d'augmenter le taux d'incorporation des particules au sein des films anodiques, il serait intéressant de poursuivre nos travaux par une étude complémentaire des paramètres expérimentaux de l'électrophorèse cathodique pulsée, en particulier la forme du signal [1].

En vue d'améliorer la tenue en corrosion, une autre perspective consisterait à ajouter dans le bain d'électrophorèse ou de colmatage, des inhibiteurs de corrosion, à l'exemple d'ions cérium. En outre, la présence de cet inhibiteur à la surface de la boehmite [2], pourrait potentiellement conférer une propriété d'auto-cicatrisation au film anodique colmaté, propriété particulièrement intéressante pour l'application industrielle finale, dans le domaine aéronautique.

## Références

- [1] B. Neirinck, J. Fransaer, O.V. der Biest, J. Vleugels, *Aqueous electrophoretic deposition in asymmetric AC electric fields (AC-EPD)*, *Electrochem. Commun.* 11 **2009** 57–60.
- [2] R. Bleta, O. Jaubert, M. Gressier, M.-J. Menu, *Rheological behaviour and spectroscopic investigations of cerium-modified AlO(OH) colloidal suspensions*, *J. Colloid Interface Sci.* 363 **2011** 557–565.

## **Liste des Figures**



### Chapitre I

Figure I.1: Diagramme de Pourbaix de l'aluminium.....	24
Figure I.2. Différentes techniques de dépôt pour les revêtements sol-gel.....	28
Figure I.3. Principe de procédé de dépôt par électrophorèse .....	28

### Chapitre II

Figure II.1. Schéma représentant les différentes étapes du procédé d'imprégnation électrophorétique (ou de dip-coating) d'un film anodique par des nanoparticules.....	37
Figure II.2. Montage expérimental pour l'anodisation du substrat d'aluminium .....	38
Figure II.3. Schéma du principe de dépôt par dip-coating .....	39
Figure II.4. Schéma du dispositif de dépôt électrophorétique.....	39
Figure II.5 Schéma de la préparation des échantillons par fracture transverse en vue des observations par MEB-FEG [1] .....	42
Figure II.6. Montage expérimental à trois électrodes pour les mesures d'impédances.....	43

### Chapitre III

Figure III.1. Schéma représentant le mécanisme de croissance du film anodique.....	48
Figure III.2. Schéma représentant le mécanisme de compétition entre la croissance et la dissolution du film anodique dans un bain d'acide sulfurique.....	48
Figure III.3. Microstructure idéale du film anodique .....	50
Figure III.4. Schéma représentant les différentes étapes de l'élaboration du film anodique.....	51
Figure III.5. Clichés MEB FEG du film anodique obtenu par anodisation phosphorique sur alliage d'aluminium 1050 en vue transversale a) et c) et en vue surfacique b) .....	52
Figure III.6. Diffractogramme obtenu par diffraction des rayons X rasant, sur film anodique supporté sur alliage d'aluminium 1050 .....	54
Figure III.7. Diagramme d'impédance (module et phase) en fonction de la fréquence, obtenu au potentiel de corrosion après 15 min d'immersion dans une solution de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ .....	54
Figure III.8. Représentation schématique du comportement électrique du film anodique avec son circuit équivalent a) en parallèle du modèle électrique simplifié b) [31] .....	55
Figure III.9. Représentation schématique d'une double-couche électrochimique.....	57
Figure III.10. Energie d'interaction entre deux particules en fonction de la distance interparticulaire [37] .....	59
Figure III.11. Potentiel zêta de la dispersion d'alumine dans de l'eau ou de l'éthanol en fonction du pH [42].....	60

Figure III.12. Potentiel Zêta de la dispersion de boehmite, mesuré au Zetasizer .....	62
Figure III.13. Distribution du diamètre hydrodynamique des particules de boehmite, déterminée par DLS.....	63
Figure III.14. Distribution du diamètre de particules de boehmite en fonction de leur concentration	64
Figure III.15. Distribution du diamètre de particules de boehmite en fonction de la peptisation .....	65
Figure III.16. Distribution en taille des particules de boehmite a), déterminée par analyse des images MET b) .....	66
Figure III.17. Analyse par diffraction des rayons X des particules de boehmite après séchage et broyage.....	67
 <b>Chapitre IV</b>	
Figure IV.1. Schéma de principe du dépôt par trempage-retrait.....	75
Figure IV.2. Représentation graphique du taux de remplissage en fonction de l'angle de contact $\alpha$ , suivant la relation IV.4.....	77
Figure IV.3. Clichés MEB-FEG en coupe transversale (en haut et en bas) du film anodique après dip-coating dans la suspension de boehmite .....	77
Figure IV.4. Diffractogrammes obtenus par diffraction des rayons X, d'un film anodique avant et après dip-coating dans la suspension de boehmite .....	78
Figure IV.5. Clichés MEB-FEG en coupe transversale de différents film anodique 2 $\mu$ m (haut) et 5 $\mu$ m (bas) après dip-coating dans la suspension de boehmite .....	79
Figure IV.6. Modèle du phénomène de dépôt par électrophorèse vu par Grillon et al. [16] .....	82
Figure IV.7. Représentation du mécanisme de floculation des particules par la distorsion de la double-couche électronique [17] .....	83
Figure IV.8. Diagramme E-pH de l'eau.....	85
Figure IV.9. Exemple de cycles de tension pulsée ayant un rapport cyclique de 50% [33] .....	86
Figure IV.10. Morphologie de surface obtenue par électrophorèse pulsée [33].....	86
Figure IV.11. Prise de masse lors de dépôt électrophorétique en fonction du pH et du pulse utilisé [33] .....	87
Figure IV.12. Insertion par électrophorèse de nanoparticules de silice dispersées dans l'isopropanol a) [13] ou de PTFE dispersées dans l'eau b) [41] au sein d'un film anodique supporté sur alliage d'aluminium 1050.....	88
Figure IV.13. Mesures d'impédance effectuées à différents potentiels, sur un film anodique modèle immergé dans la suspension de boehmite à 25°C .....	89
Figure IV.14. Résistance de la couche barrière en fonction du potentiel appliqué .....	90

Figure IV.15. Voltampérométrie obtenue sur film anodique modèle dans la suspension de boehmite à 25°C, par balayage en potentiel ( $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ), du potentiel en circuit ouvert jusqu'à -10 V/ECS .....	91
Figure IV.16. Voltampérométrie cyclique obtenue sur film anodique immergé dans une solution de $\text{KNO}_3$ à 25°C, par balayage ( $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) en potentiel, du potentiel en circuit ouvert jusqu'à -5 V/ECS. 93	93
Figure IV.17. Voltampérométries obtenues sur film anodique immergé dans la suspension de boehmite, à différentes températures, par balayage en potentiel ( $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) du potentiel en circuit ouvert jusqu'à -10 V/ECS.....	95
Figure IV.18. Mesures d'impédance effectuées à différents potentiels, sur un film anodique modèle immergé dans la suspension de boehmite à 5°C .....	97
Figure IV.19. Mesures d'impédance effectuées à différents potentiels, sur un film anodique modèle immergé dans la suspension de boehmite à 50°C .....	97
Figure IV.20. Résistance de la couche barrière en fonction du potentiel appliqué et de la température de la suspension de boehmite.....	98
Figure IV.21. Représentation du potentiel de seuil de la couche barrière en fonction de la conductivité de la suspension de boehmite.....	100
Figure IV.22. Clichés MEB-FEG en coupe transversale du film anodique modèle après électrophorèse cathodique à tension constante de 10V pendant 15 min dans la suspension de boehmite à 25°C...	100
Figure IV.23. Diffractogrammes obtenus par diffraction des rayons X du film anodique modèle avant et après électrophorèse en tension constante (10V, 15 min) dans la suspension de boehmite à 25°C .....	101
Figure IV.24. Mesure de pH avec des bandelettes de pH .....	102
Figure IV.25. Evolution de la structure de la phénolphtaléine en fonction du pH de la solution .....	103
Figure IV.26. Evolution du pH interfacial en fonction du temps de dépôt et de différents électrolytes .....	103
Figure IV.27. Signal de tension pulsée avec un rapport cyclique de 10% .....	106
Figure IV.28. Clichés MEB-FEG en coupe transversale du film anodique modèle après électrophorèse en tension pulsée (10V, 50 Hz, RC=10%, 15 min) dans la suspension de boehmite à 25°C.....	106
Figure IV.29. Cliché MEB-FEG en coupe transversale du bas du film anodique modèle après électrophorèse en tension pulsée (10V, 50 Hz, RC=10%, 15 min) dans la suspension de boehmite à 25°C .....	106
Figure IV.30. Diffractogrammes obtenus par diffraction des rayons X du film anodique modèle avant et après électrophorèse en tension constante (10V, 15 min) ou en tension pulsée (10V, 50 Hz, RC=10%, 15 min) dans la suspension de boehmite à 25°C .....	107

## Chapitre V

Figure V.1. Clichés MEB-FEG en coupe transversale d'un film anodique modèle a) avant et b) après traitement hydrothermal (eau à 98°C, 2h).....	117
Figure V.2. Clichés MEB-FEG en coupe transversale du film anodique modèle, a) en surface et b) au fond des pores après dip-coating dans la suspension de boehmite et post-traitement hydrothermal .....	118
Figure V.3. Clichés MEB-FEG en coupe transversale du film anodique modèle, a) et b) au fond des pores, après électrophorèse à tension constante (10V, 15 min) dans une suspension de boehmite et un post-traitement hydrothermal.....	119
Figure V.4. Clichés MEB-FEG en coupe transversale du film anodique en surface modèle, a) et b) au fond des pores après électrophorèse en tension pulsée (10V, 50 Hz, RC=10%, 15 min) dans une suspension de boehmite et un post-traitement hydrothermal .....	119
Figure V.5. Clichés MEB-FEG en coupe transversale du film anodique modèle après immersion dans de l'eau acidifiée à pH 4 par HNO <sub>3</sub> puis post-traitement hydrothermal.....	120
Figure V.6. Clichés MEB-FEG en coupe transversale du film anodique modèle, après ayant subi un post-traitement hydrothermal, précédé par un dip-coating dans a) une solution de sels d'aluminium Al <sup>3+</sup> et b) d'une suspension dialysée .....	121
Figure V.7. Analyse par diffraction des rayons X rasant du film anodique modèle, avant et après un dépôt par dip-coating, par électrophorèse (DEP) en tension constante ou en tension pulsée, et suivi d'un post-traitement hydrothermal.....	121
Figure V.8. Mesures d'impédance effectuées au potentiel de corrosion dans Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5mol·L <sup>-1</sup> , sur un film anodique modèle, avant et après électrophorèse en tension continue ou pulsée suivi d'un post-traitement .....	123
Figure V.9. Circuits équivalents utilisés pour simuler le comportement électrique du film anodique modèle.....	124
Figure V.10. Signaux de tension pulsée avec un rapport cyclique de a) 1% et b) 50% .....	125
Figure V.11. Mesures d'impédance effectuées au potentiel de corrosion dans Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5mol·L <sup>-1</sup> , sur un film anodique modèle, après électrophorèse pulsée avec différents rapports cycliques, et suivi d'un post-traitement.....	126
Figure V.12. Caractéristiques électriques de la couche poreuse en fonction du rapport cyclique du DEP pulsé.....	127
Figure V.13. Mesures d'impédance effectuées au potentiel de corrosion dans Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5mol·L <sup>-1</sup> , sur un film anodique modèle, après électrophorèse pulsée avec un rapport cyclique de 10% et différents temps de dépôt, et suivi d'un post-traitement .....	127
Figure V.14. Caractéristiques électriques de la couche poreuse en fonction du temps du DEP pulsé.....	128

Figure V.15. Mesures d'impédance effectuées au potentiel de corrosion, sur un film anodique modèle, à différents temps d'immersion dans une solution de NaCl ( $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) .....	129
Figure V.16. Schéma présentant les conditions opératoires des étapes d'électrophorèse et de post-traitement du film anodique modèle .....	130
Figure V.17. Mesures d'impédance effectuées au potentiel de corrosion, sur un film anodique modèle traité dans les conditions optimales optimales (cf. FigV.16), à différents temps d'immersion dans une solution de NaCl ( $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) .....	131



## **Liste des Tableaux**



**Chapitre I**

Tableau I.1. Nomenclature des alliages d'aluminium ..... 23

**Chapitre III**

Tableau III.1. Composition de l'alliage d'aluminium 1050 ..... 51

Tableau III.2. Tableau récapitulatif des caractéristiques expérimentales du film anodique obtenu sur alliage d'aluminium 1050 ..... 53

Tableau III.3. Valeurs des différents éléments électriques du circuit équivalent simulant le comportement électrochimique du film anodique..... 55

**Chapitre IV**

Tableau IV.1. Constante diélectrique de quelques solvants [24] ..... 84

Tableau IV.2. Caractéristiques électriques de la couche barrière en fonction de la température de la suspension de boehmite ..... 95

Tableau IV.3. Tableau récapitulatif des valeurs de la résistance de la couche barrière ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) en fonction du potentiel appliqué et de la température du de boehmite ..... 98

Tableau IV.4. Récapitulatif des différents électrolytes étudiés ..... 102

**Chapitre V**

Tableau V.1 Valeurs des différents éléments électriques du circuit électrique de la Figure V.9.b) simulant la couche poreuse avant et après les différents traitements ..... 124

Tableau V.2. Récapitulatif des conditions opératoires pour les essais réalisés pour un  $T_{\text{eff}}$  de 5 min 125

## Résumé

Les pièces en aluminium sont largement utilisées dans le domaine aéronautique en raison de leurs bonnes propriétés mécaniques. Mais elles nécessitent un traitement de surface pour améliorer leur tenue en corrosion. Soumises à de nouvelles normes sur l'utilisation de produits chimiques et à la prise de conscience de la protection environnementale et humaine, les industries aéronautiques doivent à présent impérativement remplacer les procédés de traitements de surface actuels, devenus obsolètes car incluant des composés CMR. L'objectif de ces travaux de recherche est de développer un traitement de surface par voie liquide, à la fois innovant et conforme à la législation REACH, pour améliorer les propriétés d'anticorrosion des alliages d'aluminium ; le procédé d'élaboration présentement étudié, est composé d'une anodisation poreuse puis d'un colmatage par imprégnation de particules au sein des pores.

Un film anodique poreux « modèle » a tout d'abord été élaboré et caractérisé : son épaisseur est de 10  $\mu\text{m}$ , tandis que les pores sont rectilignes et ont un diamètre moyen de 120 nm. Puis, nous avons étudié la synthèse par voie aqueuse, de nanoparticules de boehmite, l'optimisation des différents paramètres de synthèse ayant permis finalement d'obtenir des particules d'une taille inférieure à celle des pores du film anodique. Deux techniques d'incorporation ont ensuite été expérimentées : le trempage-retrait et l'électrophorèse. La compréhension des mécanismes mis en jeu et de l'influence de différents paramètres opératoires, a permis une maîtrise des procédés et l'insertion effective de particules. Des caractérisations microstructurales ont en particulier montré que l'insertion de particules est plus aisée dans le cas d'une électrophorèse avec une tension pulsée. Enfin, la mise en œuvre d'un post-traitement hydrothermal après l'imprégnation, a permis d'obtenir un colmatage complet des pores du film anodique, et d'augmenter significativement les propriétés anticorrosion.

**Mots clés :** anodisation, alliage d'aluminium, électrophorèse, suspension colloïdale, milieu aqueux

## Abstract

Aluminum parts are widely used in the aeronautical field because of their good mechanical properties. But they require a surface treatment to improve their resistance to corrosion. Subject to new standards on the use of chemicals and awareness of environmental and human protection, the aeronautical industry must now replace current surface treatment processes, which have become obsolete because they include CMR compounds. The aim of this research is to develop a surface treatment, both innovative and REACH compliant, to improve the anticorrosion properties of aluminum alloys; the process here studied, is composed of a porous anodization and a sealing by impregnation of particles within the pores.

A "model" porous anodic film was first prepared and characterized: its thickness is 10  $\mu\text{m}$ , while the pores are straight and have a mean diameter of 120 nm. Then, we studied the aqueous synthesis of boehmite nanoparticles; the optimization of the synthesis parameters finally allowed to obtain a particle size smaller than the pore diameter. Two incorporation techniques were then tested: dip-coating and electrophoresis. The understanding of the involved mechanisms and of the influence of different operating parameters, allowed a control of the processes and the effective insertion of particles. In particular, microstructural characterizations showed that the particle insertion is easier using pulsed voltage electrophoresis. Finally, a hydrothermal post-treatment after the impregnation, allowed to obtain a complete sealing of the anodic film pores, and to significantly increase the anticorrosion properties.

**Key-words:** anodization, aluminum alloy, electrophoresis, colloidal suspension, aqueous medium