



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Toulouse 3 - Paul Sabatier

Présentée et soutenue par

Xavier VERDALET-GUARDIOLA

Le 19 mars 2019

Réactivité dans les bains de prétraitement et mécanismes de croissance des couches de conversion au chrome trivalent sur un alliage d'aluminium 2024

École doctorale et discipline ou spécialité

SDM – Science et Génie des Matériaux

Unité de recherche

CIRIMAT - Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux

Directrice(s) ou Directeur(s) de Thèse

Christine BLANC et Sandrine DULUARD

Jury

M. Vincent VIGNAL, Rapporteur

Mme Marie TOUZET-CORTINA, Rapporteur

M. Juan CREUS, Président

Mme Régine BASSEGUY, Examinatrice

Mme Christine BLANC, Directrice de thèse

Mme Sandrine DULUARD, Co-directrice de thèse

M. Benoît FORI, Invité

M. Jean-Pierre BONINO, Invité

"Un problème créé ne peut être résolu en réfléchissant de la même manière qu'il a été créé."

Albert Einstein

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier mes directrices de thèse, Christine et Sandrine. Merci pour votre disponibilité au cours de ces trois années de doctorat. Echanger avec vous, que cela soit de sciences ou de la vie en générale, m'a énormément apporté. Tout simplement, merci à vous deux ! Un grand merci également à Jean-Pierre qui, malgré son départ à la retraite, a continué à suivre mes travaux et à me prodiguer de nombreux conseils. Je tiens également à remercier Céline et Benoît pour leur encadrement au sein de Mecaprotec Industries. J'ai beaucoup appris et évolué grâce à vous !

Je tiens à exprimer mes plus sincères remerciements à l'ensemble des membres de mon jury de thèse. Merci à tous d'avoir évalué ces travaux ainsi que pour la discussion enrichissante qui en a découlé. Plus particulièrement, je remercie Marie Touzet-Cortina et Vincent Vignal pour leur analyse minutieuse du manuscrit et pour avoir rapporté ces travaux. Merci à Juan Creus pour avoir présidé ce jury et à Régine Basseguy pour avoir examiné cette thèse.

Cette thèse a été effectuée en partie au sein de Mecaprotec Industries et plus particulièrement du service R&D de cette entreprise. Tout au long de ces trois années, j'ai pris beaucoup de plaisir à échanger avec l'ensemble des équipes. J'ai apprécié chaque instant passé parmi vous ! Plus particulièrement, un grand merci à Pierre, Céline, Benoît, Magali, Cédric et Marion.

En parallèle, cette thèse a été réalisée au sein des équipes MEMO et RTS du laboratoire CIRIMAT. Merci à l'ensemble des équipes techniques et scientifiques sans qui tout cela n'aurait certainement pas pu être réalisé. Merci à vous tous !

Je remercie également l'ensemble du personnel de la plateforme Raimond Castaing. Plus particulièrement Claudie pour sa gentillesse, sa disponibilité et son talent au FIB, Stéphane pour sa disponibilité et la formation au MEB-FEG, et Armel, toujours disponible pour échanger, de bonne humeur et pour l'ARM. Merci !

Merci à Joël et Emeline que j'ai eu l'opportunité d'encadrer durant leur stage de Master 2. Merci pour votre implication dans ces travaux.

Pendant ces trois années, j'ai pris plaisir à côtoyer de nombreux doctorants, post-doctorants et stagiaires. Merci à vous tous pour les discussions scientifiques, ou non, intenses et passionnantes. Un remerciement tout particulier à certains d'entre vous : Romain, j'ai été heureux de partager autant avec toi que cela soit scientifique ou plus léger (si tu veux, j'ai une crevette-mante disponible pour

l'adoption) ; Clément et ses câbles d'aluminium ; Adrien et son petit côté maniaque ; Nizar et ses idées à imprimer en 3D. Et pour finir, les anciens : Marie-Laëtitia avec qui j'ai visité Prague et Loïc. Merci à mes collègues de bureau pour leur bonne humeur et la bonne ambiance !

Un remerciement particulier à Kana, Lylla, Lei, Elliot et tous les autres pour m'avoir permis de me changer les idées quand la rédaction du manuscrit devenait complexe. Grâce à vous, j'ai pu être efficace. Merci !

Pour conclure ces remerciements, je tiens à remercier ma famille pour m'avoir soutenu durant l'ensemble de mes études. Ma femme, Stéphanie, je te remercie de tout ce que tu as fait pour moi durant ces trois années. J'espère ne pas t'en avoir fait trop baver pendant la rédaction.

Sommaire

Introduction	1
Chapitre 1 : Bibliographie	5
I L'aluminium et ses alliages	7
I.1. Généralités sur l'aluminium	7
I.2. Les alliages d'aluminium	7
I.3. L'alliage d'aluminium 2024	9
II Préparation de surface des alliages d'aluminium	13
II.1. Dégraissage alcalin des alliages d'aluminium	13
II.2. Décapage acide des alliages d'aluminium	18
III Conversion chimique à base de chrome trivalent (TCP) des alliages d'aluminium	24
III.1. Structure et composition des couches de conversion	25
III.2. Propriétés anticorrosion	27
III.3. Influence de la présence de cuivre en surface sur les propriétés anticorrosion	29
III.4. Post-traitement des couches de conversion à base de chrome III	31
III.5. Présence de Chrome hexavalent dans les couches de conversion à base de Chrome trivalent	32
III.6. Mécanismes de croissance des couches de conversion	33
Conclusion	37
Chapitre 2 : Matériaux, traitements de surfaces, méthodes et techniques expérimentales	39
I Préparation des échantillons	41
I.1. Matériaux	41
I.2. Etats de surface	41
I.3. Traitement de surface : conversion chimique à base de chrome trivalent	42
II Techniques d'analyse	43
II.1. Mesures électrochimiques	43
II.2. Autres caractérisations et analyses de surface	49
II.3. Caractérisation industrielle	53
Chapitre 3 : Influence de la préparation de surface sur les propriétés de surface de l'aluminium	55

Introduction	57
I Etude de l'action de différentes solutions de décapage acide sur l'alliage d'aluminium 2024-T3 laminé	58
I.1. Observation de la morphologie de surface induite	58
I.2. Réactivité de la surface après décapage acide	60
I.3. Enrichissement en cuivre lors de la préparation de surface	61
I.4. Evaluation des propriétés anticorrosion après traitement complet	62
II Impact de la gamme de préparation de surface sur différents lots et états de surface de l'alliage 2024	64
II.1. Morphologie de surface au cours de la préparation de surface	64
II.2. Evolution de la microstructure au cours de la préparation de surface	66
II.3. Evolution de la réactivité de surface au cours de la préparation de surface	69
III Evaluation des propriétés anticorrosion après traitement de conversion complet	72
Conclusion	76
Chapitre 4 : Structure et propriétés de la couche de conversion TCS	79
Introduction	81
I Propriétés de la couche de conversion TCS développée sur le substrat poli	81
I.1. Morphologie de la couche	81
I.2. Composition chimique de la couche de TCS	83
I.3. Evaluation des performances anticorrosion	88
II Impact du substrat sur les propriétés de la couche de conversion	98
II.1. Impact de l'état de surface sur les propriétés de la couche de conversion ($A_{\text{laminé}}$ vs A_{poli})	98
II.2. Evaluation de l'impact de la microstructure des alliages (composition chimique) sur les propriétés de la couche de conversion (B_{poli} vs A_{poli})	107
II.3. Evaluation de l'impact de l'état microstructural de l'alliage 2024 sur les propriétés de la couche de conversion (C_{poli} vs A_{poli})	115
Conclusion	125
Chapitre 5 : Mécanismes de nucléation et croissance de la couche de conversion TCS	127
Introduction	129
I Rappel et méthodologie	129
I.1. Interprétations généralement admises des mécanismes de croissance des couches de conversion à base de chrome trivalent	129

I.2.	Méthodologie de l'étude	130
II	Etude de la croissance de la couche de conversion	131
II.1.	Suivi du pH local au cours de la croissance	131
II.2.	Observation morphologique de la couche	132
II.3.	Evolution de la composition de la couche	140
II.4.	Suivi des propriétés anticorrosion	148
III	Proposition d'un modèle de nucléation et croissance de la couche de conversion TCS	155
III.1.	Phase 1 : diminution rapide du potentiel	155
III.2.	Phase 2 : augmentation rapide du potentiel	157
III.3.	Phase 3 : stabilité du potentiel	157
	Conclusion	159
	<i>Conclusions et Perspectives</i>	161
	<i>Références bibliographiques</i>	I
	<i>Liste des figures</i>	IX
	<i>Liste des tableaux</i>	XVIII

Introduction

L'aluminium s'est imposé dans l'industrie aéronautique du fait de sa faible masse volumique qui permet la réduction de la masse structurelle des avions et donc la réduction de leur consommation énergétique. Toutefois, pur, celui-ci ne présente pas de propriétés mécaniques suffisantes. L'aluminium est donc allié à divers éléments (cuivre, magnésium...). Il en résulte une gamme d'alliages d'aluminium aux propriétés mécaniques variées. Dans l'industrie aéronautique, l'alliage d'aluminium à durcissement structural 2024 est très employé. Contenant une forte teneur en cuivre (environ 4,5 % en masse), cet alliage présente de très bonnes propriétés mécaniques ; toutefois, il est sensible à certaines formes de corrosion localisée du fait de la présence d'hétérogénéités de composition, en lien notamment avec la formation de particules intermétalliques.

Afin d'améliorer la résistance à la corrosion des alliages d'aluminium, des traitements de surface tels que l'anodisation ou la conversion chimique sont appliqués à ces matériaux. A l'heure actuelle, ces traitements sont réalisés dans des solutions de chrome hexavalent (Cr^{VI}). Cependant, à ce degré d'oxydation, le chrome est reconnu comme cancérigène, mutagène et reprotoxique (CMR) et dangereux pour l'environnement. A l'horizon 2024, la réglementation européenne REACH devrait interdire l'usage des composés à base de Cr^{VI} . Pour préparer la substitution de cet élément, de nombreuses solutions au chrome trivalent (Cr^{III}) ont été développées par les industriels du traitement de surface. Moins toxique que le Cr^{VI} , le Cr^{III} n'est pas CMR et moins dangereux pour l'environnement.

Les premiers essais de conversion chimique au Cr^{III} sur l'alliage 2024, réalisés par les industriels du domaine aéronautique, ont montré une efficacité moindre du traitement comparativement au traitement à base de Cr^{VI} . Une dépendance forte des propriétés anticorrosion des couches de conversion au Cr^{III} aux propriétés de surface de la pièce à traiter a été mise en évidence, contrairement aux traitements à base de Cr^{VI} qui y sont très peu sensibles. Ainsi, pour des échantillons traités au Cr^{III} , une importante disparité dans les résultats d'exposition au brouillard salin a été mesurée selon les substrats d'aluminium employés. La microstructure complexe des alliages d'aluminium et les procédés de préparation de surface apparaissent alors comme ayant un impact significatif sur les propriétés anticorrosion de la couche de conversion formée. Les propriétés de surface après préparation de surface et le processus de germination/croissance de la couche de conversion doivent donc être étudiés finement de manière à identifier les paramètres de premier ordre pour l'optimisation de la gamme de traitement de surface.

Ce travail de thèse vise donc à étudier les mécanismes de germination et croissance et les propriétés anticorrosion de la couche de conversion chimique à base de Cr^{III} développée sur un alliage d'aluminium 2024. Le procédé de conversion sera nommé en abrégé TCP pour Trivalent Chromium

Process. Dans ce manuscrit, un premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique sur les processus de corrosion des alliages d'aluminium et sur les couches de conversion à base de Cr^{III} . Le deuxième chapitre détaille les méthodes d'élaboration des couches et les techniques utilisées pour leur caractérisation. Le manuscrit propose ensuite une synthèse des résultats de ces travaux scindés en trois parties :

- La première partie est focalisée sur l'analyse de l'impact de la préparation de surface sur les propriétés de surface de l'alliage d'aluminium (chapitre 3).
- La deuxième partie concerne l'étude de la couche de conversion formée pour la durée standard de traitement. La morphologie, la composition et les propriétés anticorrosion de la couche ont été étudiées (chapitre 4).
- La troisième partie est consacrée aux mécanismes de germination et croissance de la couche de conversion au cours du traitement. Un modèle de formation de la couche est proposé à partir des données morphologiques, chimiques et des informations complémentaires obtenues en analysant l'évolution des propriétés anticorrosion des couches selon la durée du traitement de conversion chimique (chapitre 5).

Enfin les conclusions et perspectives de ces travaux de thèse sont présentées.

Chapitre 1 : Bibliographie

I L'aluminium et ses alliages

I.1. Généralités sur l'aluminium

Découvert en 1807 par Humphry Davy dans le cadre de travaux sur l'Alun, l'aluminium est isolé en 1827 par Friedrich Wöhler permettant ainsi de mettre en évidence les propriétés physiques et chimiques de ce métal [1]. A l'état naturel, l'aluminium est l'élément métallique le plus abondant de la croûte terrestre. Cependant, il n'existe que sous forme d'oxyde, approximativement 270 oxydes différents, principalement sous forme de bauxite. En 1854, Henri Sainte-Claire Deville produit le premier lingot d'aluminium pur en réduisant l'oxyde d'aluminium par le sodium. Auparavant peu courant et cher, l'aluminium entre dans l'ère industrielle en 1886 grâce au développement de sa production par électrolyse de l'alumine. En 2017, la production d'aluminium s'est élevée à 63,4 millions de tonnes [2].

L'aluminium présente des propriétés physiques et chimiques permettant son usage pour de nombreuses applications. En effet, il est léger ($\rho = 2700 \text{ kg.m}^{-3}$), bon conducteur électrique (62-65% de la conductivité du cuivre), résistant à la corrosion et il peut être facilement mis en œuvre ($T_f = 660^\circ\text{C}$) [1,3-5]. Néanmoins, les faibles propriétés mécaniques de l'aluminium pur limitent ses applications ($E = 70\text{GPa}$, $R_m = 70-80 \text{ MPa}$) [4,5]. Divers procédés permettent d'améliorer les propriétés mécaniques de l'aluminium afin d'élargir sa gamme d'application comme, par exemple, l'écroutissage ou l'adjonction d'éléments d'addition pour former des alliages d'aluminium.

I.2. Les alliages d'aluminium

L'aluminium est peu utilisé pur ; de faibles quantités d'autres éléments (1 à 7% [1,3,4,6,7]) lui sont ajoutées afin de modifier certaines de ses propriétés comme la tenue à la corrosion, les propriétés mécaniques... La maîtrise de la métallurgie de l'aluminium a permis le développement de nombreux alliages permettant de répondre aux différents besoins. En 1970, l'Aluminium Association a mis en place une nomenclature pour désigner les alliages d'aluminium. Cette nomenclature repose sur une série de chiffres désignant chaque alliage. Le premier chiffre correspond à l'élément d'addition principal permettant ainsi de regrouper les alliages d'aluminium en familles ou séries. Le Tableau 1 présente les différentes familles d'alliages d'aluminium ainsi que leur élément d'addition principal.

L'ajout d'éléments d'addition à l'aluminium permet d'augmenter ses propriétés mécaniques mais cela intervient au détriment d'autres propriétés. Par exemple, l'adjonction de cuivre (Série 2XXX) augmente fortement les propriétés mécaniques de l'aluminium mais le fragilise fortement vis-à-vis de la corrosion [1,3-6,8,9].

Famille	Principaux éléments d'addition
1XXX	Aucun
2XXX	Cuivre
3XXX	Manganèse
4XXX	Silicium
5XXX	Magnésium
6XXX	Magnésium et Silicium
7XXX	Magnésium et Zinc
8XXX	Autres

Tableau 1 : Familles d'alliage d'aluminium

Les séries ou familles d'alliages d'aluminium sont divisées en deux catégories : les alliages non trempants et les alliages à durcissement structural [3,4]. Les alliages d'aluminium non trempants regroupent les séries 1000, 3000 et 5000. Dans le cas de ces alliages, les propriétés mécaniques de l'aluminium sont améliorées essentiellement par écrouissage ou par addition d'éléments d'alliage en solution solide. Les alliages d'aluminium à durcissement structural regroupent les séries 2000, 6000 et 7000. L'amélioration des propriétés mécaniques de l'aluminium est dans ce cas obtenue par traitement thermique. Les propriétés obtenues sont alors dépendantes de l'état métallurgique (écroui, revenu ou brut de trempe) et offrent un large domaine d'application. Les différents états sont désignés par des symboles normés composés d'une lettre et de chiffres ; le Tableau 2 présente différents états métallurgiques des alliages d'aluminium.

F : Etat brut de fabrication

O : Etat écroui et recristallisé

H : Etat écroui

H1X : écrouissage seulement (le dernier chiffre indique le degré d'écrouissage)

H11 : nuance la moins dure

H19 : nuance extra-dure

H2X : écrouissage suivi d'un recuit de restauration

H3X : écrouissage suivi d'une stabilisation

T : Etat durci par trempe et vieillissement (durcissement structural)

T1 : trempe après mise en forme à chaud et vieillissement naturel (à température ambiante)

T3 : mise en solution, trempe, écrouissage et vieillissement naturel

T4 : identique T3 sans écrouissage

T8 : identique T3 avec vieillissement accéléré

Tableau 2 : Désignation des états métallurgiques des alliages d'aluminium [3]

1.3. L'alliage d'aluminium 2024

1.3.i Microstructure de l'alliage

L'alliage d'aluminium 2024 est largement utilisé dans l'industrie aéronautique pour ses propriétés mécaniques élevées. Par conséquent, cet alliage a été largement étudié et sa microstructure est connue notamment pour les états T3 et T351 qui seront étudiés dans ces travaux de thèse.

La composition générale de l'alliage 2024 est donnée dans le Tableau 3. L'élément d'addition principal de l'alliage est le cuivre ($\approx 4\%$ en masse); le magnésium est aussi ajouté en quantité relativement importante ($\approx 1,5\%$ massique).

Elément	Al	Cu	Mg	Mn	Fe	Si	Zn	Ti	Cr	Autres
% massique	Base	3,8-4,9	1,2-1,8	0,3-0,9	0,5	0,5	0,25	0,15	0,1	< 0,15

Tableau 3 : Intervalle de composition des alliages 2024

L'alliage 2024 est un alliage de la famille des alliages d'aluminium à durcissement structural employé classiquement à l'état T3, ou T351 pour les tôles épaisses. Le traitement de durcissement structural comprend les étapes suivantes, conduisant à l'augmentation des propriétés mécaniques de l'aluminium [1] :

- Mise en solution des éléments d'alliage à $495 \pm 5^\circ\text{C}$
- Trempe à l'eau conduisant à la solution solide d'aluminium sursaturée (SSS) en éléments d'alliage
- Ecrouissage (T3) ou allongement par traction (1 à 2%) (T351), selon l'épaisseur de la tôle. Les tôles fines laminées à chaud puis à froid avant le traitement de durcissement structural sont dites à l'état T3 alors que les tôles épaisses, laminées à chaud uniquement, sont à l'état T351.
- Maturation à température ambiante pendant un minimum de 4 jours

Durant la phase de maturation, les propriétés mécaniques de l'alliage augmentent grâce à la décomposition spontanée de la solution solide sursaturée (SSS). La décomposition de la SSS conduit à la précipitation à l'état solide de particules intermétalliques. Pour l'alliage 2024, deux séquences de précipitation coexistent [3,4,10] :

Solution solide sursaturée \rightarrow zone GP $\rightarrow \theta'' \rightarrow \theta' \rightarrow \theta$ (Al_2Cu)

Solution solide sursaturée \rightarrow zone GPB $\rightarrow S' \rightarrow S$ (Al_2CuMg)

Selon le traitement thermique appliqué à l'alliage après la trempe (maturation ou revenu), ces séquences de précipitation seront complètes ou pas. Elles débutent dans tous les cas par la formation de zones de Guignier-Preston (GP) ou Guignier-Preston-Bagaryatski (GPB) correspondant à

des amas d'atomes cohérents avec la matrice. Ces zones GP (ou GPB) évoluent ensuite vers des phases de transition (θ'' , l'existence de la phase S'' étant controversée) cohérentes. Des phases semi-cohérentes se forment ensuite (θ' et S') conduisant, pour des revenus à températures suffisamment élevées ou des durées suffisamment longues, aux phases θ et S incohérentes avec la matrice. L'augmentation des propriétés mécaniques de l'alliage est ainsi liée aux interactions entre ces phases, plus ou moins cohérentes, et les dislocations lors de la déformation plastique. Les phases S et θ d'équilibre ne sont pas durcissantes.

La microstructure de l'alliage 2024-T3 est complexe. Dans cet état métallurgique, les phases durcissantes de type θ'' , θ' et S' ne sont pas attendues, la maturation ne permettant pas la formation de ces phases. Seules sont présentes les zones GP et GPB pour ce qui est des phases durcissantes. En revanche, de nombreuses particules se sont formées, en particulier lors de l'étape de solidification de l'alliage, et n'ont pas pu être dissoutes ensuite. De plus, lors de l'étape de trempe comprise dans le traitement de durcissement structural, des précipités de phase θ et/ou S peuvent se former aux joints de grains. Les différentes particules intermétalliques formées sont regroupées en trois catégories :

- Les dispersoïdes de taille inférieure à 200 nm
- Les particules intermétalliques dites grossières de taille supérieure à 1 μm
- Les précipités intergranulaires

Plusieurs auteurs ont étudié la microstructure de l'alliage 2024-T3 et indiquent que les particules intermétalliques grossières représentent entre 2 et 4% de la surface exposée de l'alliage [11–13]. Selon Guillaumin et Mankowski, deux types de particules intermétalliques grossières sont présentes : d'une part la phase S (Al_2CuMg) représentant la majorité des particules de forme sphérique et de petit diamètre, d'autre part des particules riches en Al, Cu, Fe et Mn de forme indéfinie [14]. Buchheit et al. rapportent que la phase S représente 60% des particules de taille supérieure à 0,2 μm , le restant correspondant aux particules riches en Al, Cu, Fe et Mn [13]. Ces mêmes auteurs n'observent pas la présence de phase θ (Al_2Cu) dans leur étude. En analysant dix lots d'alliage 2024-T3, Hughes et son équipe [15] ont observé que la majorité des particules intermétalliques en surface correspondent à la phase θ , la phase S , Al-Cu-Fe-Mn-Si et Al-Fe-Si-Mg, ce qui est illustré en Figure 1 par une cartographie par microsonde de Castaing (Electron probe microanalysis (EPMA)) réalisée par Boag et al. [16].

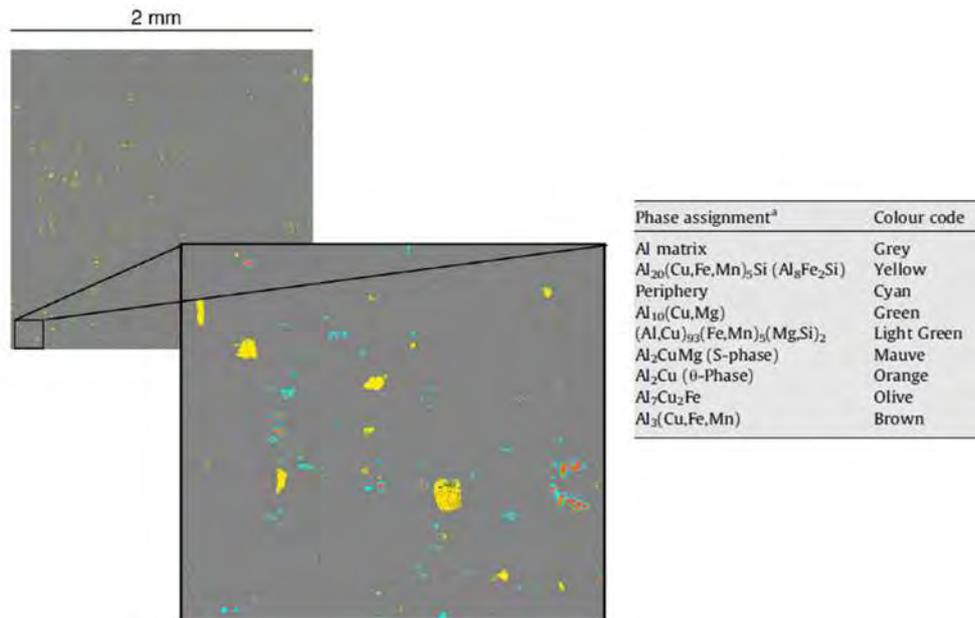


Figure 1 : Cartographie par microsonde de Castaing (Electron probe microanalysis (EPMA)) d'un alliage 2024-T3 étudié par Boag et al. [16]

Pour ce qui concerne la précipitation, aucune différence significative n'est attendue entre les états T3 et T351 en termes de nature des particules. En revanche, selon l'état métallurgique, les densités, distributions, tailles des particules, quelles qu'elles soient (particules grossières, précipités intergranulaires, dispersoïdes) peuvent varier significativement. A ces différences concernant les états de précipitation, s'ajoutent des différences en termes de tailles de grains par exemple qui ne seront pas détaillées ici.

1.3.ii Corrosion de l'alliage d'aluminium 2024

Naturellement résistant à la corrosion grâce à la couche d'alumine se formant à sa surface, l'aluminium est sensibilisé à la corrosion localisée lorsqu'il est allié avec du cuivre. La présence des particules intermétalliques (grossières ou intergranulaires), dont le potentiel est différent de la matrice, conduit à la formation de piles galvaniques. Les particules plus nobles que la matrice vont jouer le rôle de cathode tandis que les phases plus actives agiront comme des anodes [17]. De nombreux travaux ont été menés afin de déterminer le comportement de chaque particule intermétallique vis-à-vis de la matrice d'aluminium. Ainsi, Buchheit a rapporté les valeurs de potentiel de corrosion d'un certain nombre de particules intermétalliques dans un milieu NaCl [18]. De nombreuses études ont mesuré les potentiels de corrosion des particules intermétalliques riches en cuivre et fer [19–21]. Si l'on se restreint ici aux phases observées dans l'alliage 2024, les mécanismes de corrosion localisée associés aux particules intermétalliques ont été largement étudiés [12–14,17,21–26]. On retiendra que les particules de type Al-Cu-Mn-Fe ont un comportement globalement cathodique vis-à-vis de la matrice [18,20,23,28,29]. Les particules de phase θ (Al_2Cu)

présentent une activité cathodique forte par rapport à la matrice conduisant à la dissolution de la matrice adjacente [18,20,30]. Le comportement des particules de type Al-Cu-Mg (phase S) est plus complexe. En effet, pour ces particules, une inversion de polarité peut être observée au cours des processus de corrosion [27].

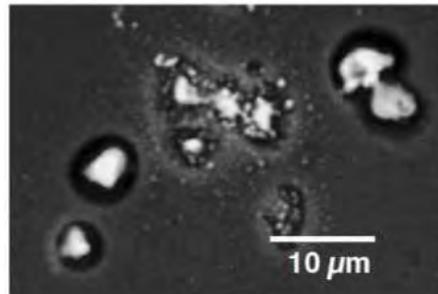


Figure 2 : Image MEB d'un groupe de particules de phase S sur un alliage 2024-T3 après exposition en milieu NaCl 0,1M durant 5 heures. [27]

Ce phénomène est clairement visible sur la Figure 2. Certaines particules de phase S paraissent intactes tandis que la matrice adjacente est attaquée. D'autres particules sont quant à elles dissoutes. On observe autour de ces particules un redépôt de cuivre [13,23,25]. Buchheit et al. [13,27] ont proposé un mécanisme afin d'expliquer les deux types d'attaque observés pour la phase S. La phase S (Al_2CuMg) est électrochimiquement active vis-à-vis de la matrice, c'est-à-dire qu'elle joue le rôle d'anode. Lors des processus de dissolution anodique, l'aluminium et le magnésium de la particule sont préférentiellement dissous. Il en résulte un enrichissement en cuivre de la particule. Cette particule enrichie en cuivre peut ensuite se comporter comme une cathode et induire la dissolution de la matrice adjacente. Buchheit propose un mécanisme de redépôt du cuivre, représenté sur la Figure 3, où des clusters de cuivre (de 10 à 100 nm) se détachent de la particule et se déposent plus loin.

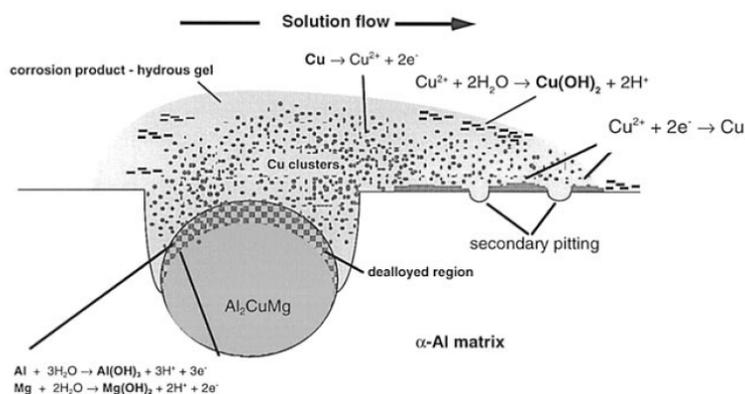


Figure 3 : Mécanisme de dissolution de la phase S provoquant une redéposition du cuivre proposé par Buchheit et al. [13,27]

II Préparation de surface des alliages d'aluminium

Compte-tenu de la réactivité associée aux particules intermétalliques, les alliages de la série 2xxx, et en particulier l'alliage 2024, sont soumis à des traitements de surface avant utilisation, en particulier des traitements de conversion. Industriellement, les traitements de conversion sont réalisés en trois étapes : la préparation de surface, la conversion chimique et le post-traitement. La préparation de surface de l'alliage vise à conditionner la surface à recevoir le traitement de conversion chimique. De nombreuses solutions de préparation de surface existent :

- Les traitements électrolytiques pour des applications de brillantage ou de polissage. Ces procédés s'appuient sur l'attaque préférentielle des aspérités de surface ce qui conduit à une diminution de la rugosité [28].
- Les traitements à base de solvants organiques uniquement utilisés dans certains cas très particuliers du fait de leur toxicité.
- Les procédés chimiques par immersion qui sont largement employés dans l'industrie aéronautique grâce à leur simplicité de mise en œuvre. Ces procédés de préparation de surface par immersion sont réalisés en deux étapes : un dégraissage et un décapage. Ils seront utilisés dans le cadre de cette étude pour la préparation de surface de l'alliage 2024 avant conversion.

II.1. Dégraissage alcalin des alliages d'aluminium

II.1.i *Chimie de la solution de dégraissage alcalin*

En industrie, le dégraissage alcalin est employé pour éliminer les contaminants organiques (huiles, graisses) et, parfois, la couche d'oxyde native de l'aluminium [29–31]. La durée du traitement de dégraissage est généralement comprise entre quelques secondes et quelques minutes dans une solution composée de sels alcalins et de tensioactifs.

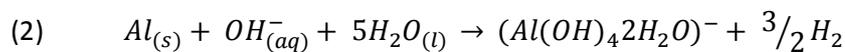
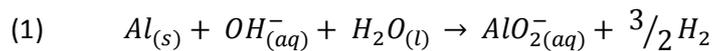
Durant le dégraissage, les graisses et huiles sont éliminées de la surface par émulsification et saponification. Les tensioactifs permettent aussi de limiter la formation de sels insolubles en surface de l'alliage par complexation [32]. En parallèle, les sels alcalins génèrent une attaque de l'oxyde natif et du métal. Dans le cadre des travaux présentés ici, les sels alcalins employés sont le tripolyphosphate de sodium (TPP, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) et le borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$). Le tripolyphosphate de sodium est connu pour son bon pouvoir dispersant des graisses et son action séquestrante de cations [33]. A haute température, le TPP peut réagir avec l'eau pour former des composés de phosphate moins condensés (Na_2HPO_4 et NaHPO_4) [33,34]. Le borax, de par son pouvoir tampon, permet de conserver un pH de 9 durant l'immersion des pièces. Selon le diagramme de Pourbaix, l'aluminium et

l'alumine ne sont pas stables à pH 9. En milieu alcalin, le borax est inhibiteur de la corrosion de l'aluminium et limite l'attaque du métal durant l'immersion [35].

Des composés silicatés sont parfois ajoutés aux solutions de dégraissage afin de réduire l'attaque du métal en générant une couche de silice à la surface de l'alumine ou du métal [29,36–38]. Guo et al. [38] montrent, par analyse XPS, que le film de silice n'est que partiellement éliminé lors de l'étape de décapage. Or, la couche de silice résiduelle est connue pour inhiber la formation des couches de conversion chimique [37]. Aucune solution de dégraissage alcalin contenant des silicates n'a donc été employée lors de cette étude.

Inhibition par le tétraborate de sodium

Le borax est connu pour son pouvoir tampon (pH 9) mais aussi pour l'inhibition de la corrosion de l'aluminium qu'il permet [35]. En milieu alcalin, les processus se produisant sur l'aluminium conduisent à une forte production d'hydrogène en surface de la pièce suivant les réactions (1) et (2) [39,40] :



Onuchukwu et al. [35] ont étudié l'inhibition de la corrosion de l'aluminium par le borax en milieu alcalin (KOH 0,5M + 5mM de Borax). Après 10 heures d'immersion, ils observent la présence d'un dépôt noir en surface de l'alliage AA1060. Ce dépôt noir est associé au composé $AlO \cdot 2B(OH)_4$. La formation de ce composé est décrite par Onuchukwu selon un mécanisme complexe. Dans un premier temps, l'ion tétraborate réagit avec la surface d'aluminium pour former de l'oxyde de bore (B_2O_3) selon la Figure 4.

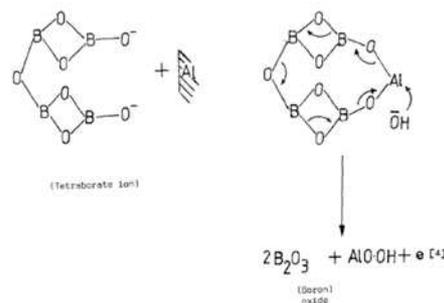
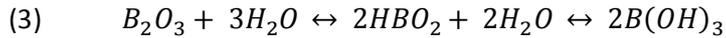
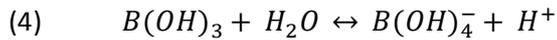


Figure 4 : Mécanisme de formation de l'oxyde de bore en milieu alcalin (0,5M KOH + 5mM Borax) [35]

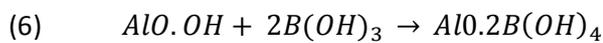
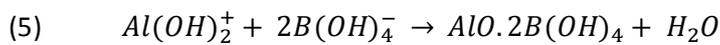
L'oxyde de bore est ensuite hydrolysé selon l'équilibre (3) :



L'acide borique est un acide faible qui agit comme donneur de protons mais aussi, comme un acide de Lewis, il peut accepter un ion OH⁻ selon la réaction (4) :



L'attaque des acides B(OH)₃ et/ou B(OH)₄⁻ sur la surface de l'aluminium conduit à la formation du composé métaborate AlO.2B(OH)₄ selon les réactions (5) et (6) :



Onuchukwu attribue l'inhibition de la corrosion par le borax à la formation de l'oxyde hydraté AlO(BO₂)₂.H₂O en équilibre avec le métaborate AlO.2B(OH)₄. L'oxyde hydraté bouche les défauts de corrosion et inhibe la propagation.

Les dégraissages alcalins permettent d'obtenir un film d'eau continue en surface de l'aluminium caractéristique d'une surface complètement nettoyée des polluants organiques. Cependant, ces traitements génèrent une fine couche d'oxyde d'aluminium insoluble dans la solution alcaline et contenant certains éléments d'addition (zinc, magnésium, cuivre...) [31,36].

II.1.ii Impact des solutions de dégraissage alcalin sur la surface d'aluminium

Composition de surface de l'alliage

o Magnésium

Pour les alliages alliés avec du magnésium, lors du traitement thermique, une ségrégation du magnésium se produit en surface. Cette ségrégation conduit à la formation d'une couche d'alumine riche en oxyde de magnésium en surface de l'alliage [41–43]. Joshi et al. [44] ont tracé les diagrammes E-pH d'un alliage aluminium-magnésium dans l'eau (Figure 5).

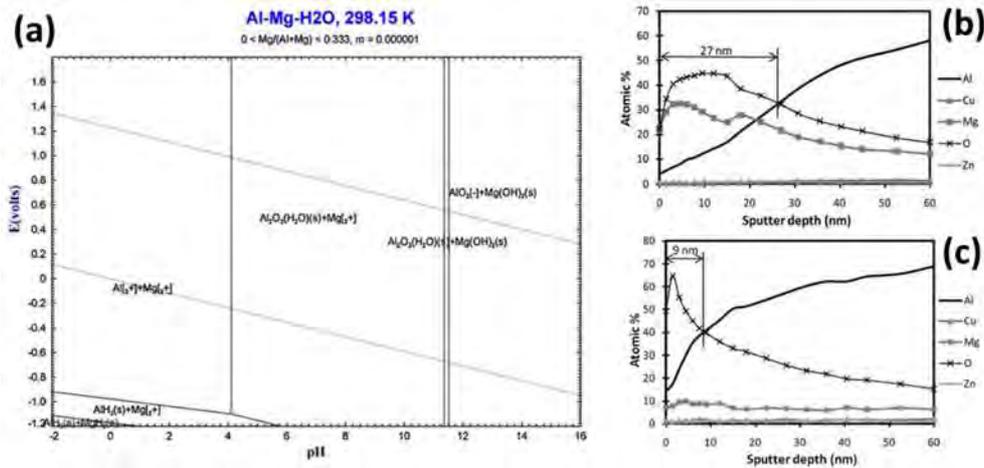


Figure 5 : (a) Diagramme E-pH pour le système Al-Mg en milieu aqueux et profil de concentration AES de l'alliage 7075-T6 non-traité (b) et dégraissé (5%wt Turco 4215 NC-LT, Henkel Corp.) (c) [44]

A pH 9, l'aluminium est sous forme d'alumine hydratée tandis que le magnésium se trouve sous forme ionique Mg²⁺. Il en résulte, lors du dégraissage, que l'oxyde de magnésium est dissout en surface de l'alliage alors que l'alumine protège l'alliage sous-jacent.

o Cuivre

En milieu agressif, et notamment pendant un dégraissage alcalin, il est admis que les particules intermétalliques riches en cuivre peuvent subir un phénomène de désalliage suivant le processus décrit au paragraphe I.3. Il est, de la même façon, admis que la présence de cuivre en surface de l'alliage réduit les performances anticorrosion des couches de conversion [45–48].

Moffitt et al. [49] ont étudié l'enrichissement en cuivre des alliages 2024-T3 et 7075-T6 lors d'un dégraissage alcalin à action décapante à base de soude. Le profil en profondeur du pic XPS Cu2p pour l'alliage 2024-T3 rapporté par Moffitt est présenté sur la Figure 6. Avant traitement, la surface de l'alliage présente une teneur en cuivre relativement faible. Après dégraissage par le Turco Products 4215S, un enrichissement important en cuivre de la surface de l'alliage est observé. Des observations identiques sont faites sur l'alliage 7075-T6.

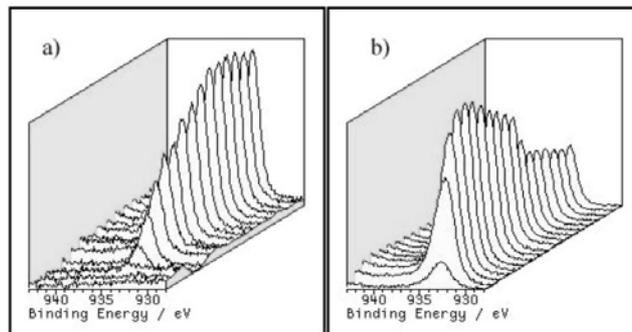


Figure 6 : Profil XPS du pic Cu2p rapporté par Moffitt et al. [49] sur l'alliage 2024-T3 à réception (a) et après dégraissage Turco Products 4215S (b)

Jakab et al. [12] ont observé une évolution similaire de la quantité de cuivre en surface de l'alliage 2024 lors d'une étape de dégraissage. En comparant l'alliage 2024-T3, l'aluminium pur et le cuivre pur, ils montrent que des essais de voltamétrie cyclique en milieu borate, basés sur l'analyse du pic d'oxydation $\text{Cu}(0) \rightarrow \text{Cu}(I)$, permettent de déterminer un taux de recouvrement de la surface par le cuivre, les particules intermétalliques participant peu ou pas à la mesure. Ainsi, après exposition de l'alliage 2024 à une solution de NaOH (1,5 g/l), le pic d'oxydation $\text{Cu}(0) \rightarrow \text{Cu}(I)$ est visible sur les courbes de voltamétrie cyclique montrant l'enrichissement en cuivre de la surface (Figure 7). Little et al. [50] rapportent une évolution similaire du taux de recouvrement par le cuivre dans leur étude sur l'alliage 2024-T3 exposé pendant 30 minutes à la même solution. Sur l'alliage 2024-T351, Qi et al. [51] et Davenport et al. [52] observent la présence du pic d'oxydation du cuivre avant toute préparation de surface indiquant que l'activité électrochimique du cuivre est différente entre les états T3 et T351.

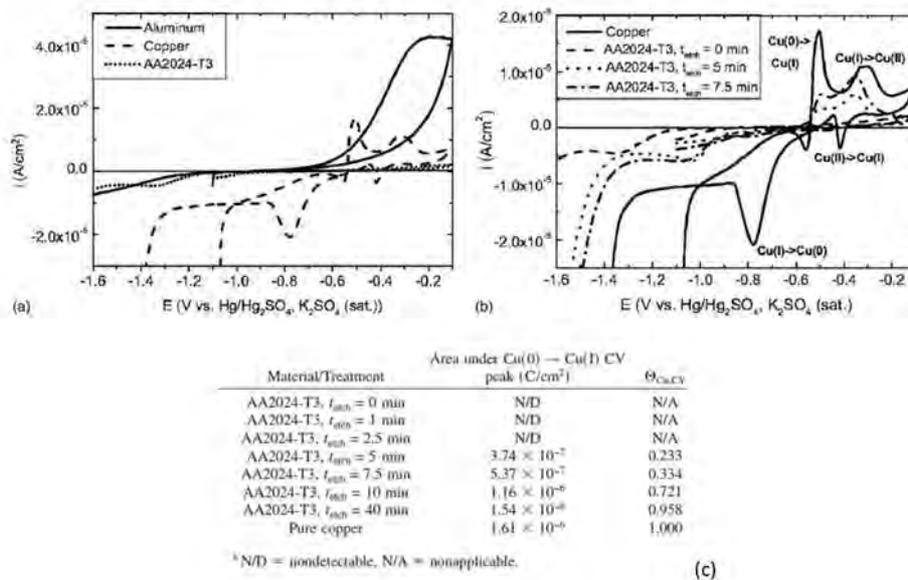


Figure 7 : Voltamétrie cyclique (a et b) et taux de recouvrement par le cuivre (c) calculé par Jakab et al. sur l'alliage d'aluminium 2024-T3 exposé à NaOH (1,5 g.l⁻¹) [12]

o Modification de la microstructure de surface

Rangel et al. [53] ont étudié le devenir des particules intermétalliques de l'alliage 2024-T3 après immersion dans une solution de soude (0,3 %wt). La Figure 8 rapporte les images MEB de différentes particules intermétalliques de l'alliage après dégraissage alcalin NaOH. Les auteurs mettent en évidence une dissolution de la matrice adjacente aux particules de phase S et $\text{Al}_y\text{Cu}_x(\text{MnFe})$, processus caractéristique d'un comportement cathodique des particules vis-à-vis de la matrice d'aluminium. Un enrichissement en cuivre des particules de phase S est également rapporté ce qui

est cohérent avec l'inversion de polarité observée pour ces particules et décrite précédemment en milieu NaCl [13,27].

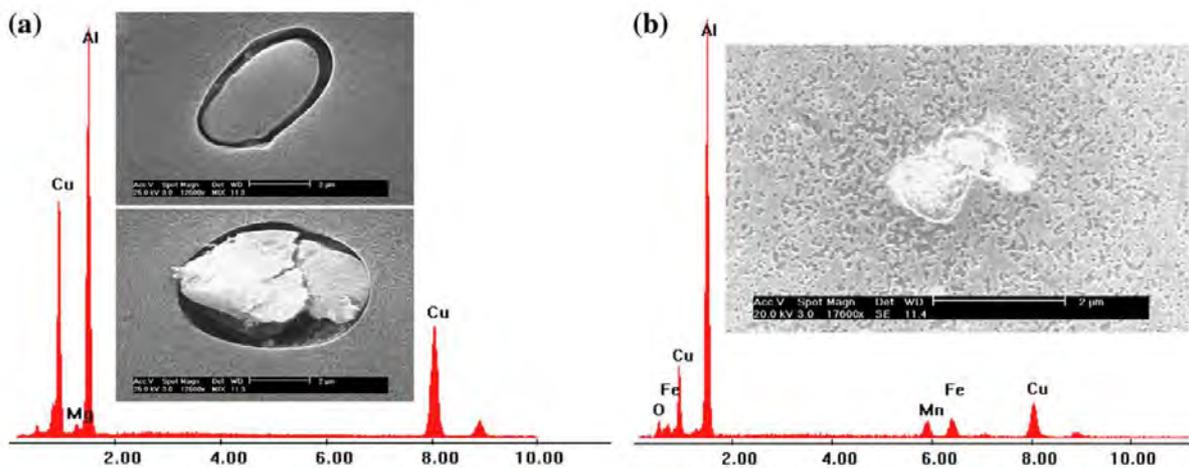


Figure 8 : Observations MEB de l'attaque autour de particules intermétalliques $Mg(AlCu)_x$ (a) et $(Fe,Mn)Cu_xAl_y$ (b) et spectres EDX associés après prétraitement dans une solution 0,3 %wt NaOH [53]

Ely [54] met en évidence, par microscopie à force atomique, une dissolution préférentielle de la matrice d'aluminium de l'alliage 2024-T3 au cours du dégraissage (Sococlean A3432, pH 9) de la surface (Figure 9). En effet, les particules intermétalliques apparaissent en relief par rapport à la matrice d'aluminium après dégraissage. De nombreux trous, de quelques dixièmes de microns, sont observés et associés au déchaussement des particules.

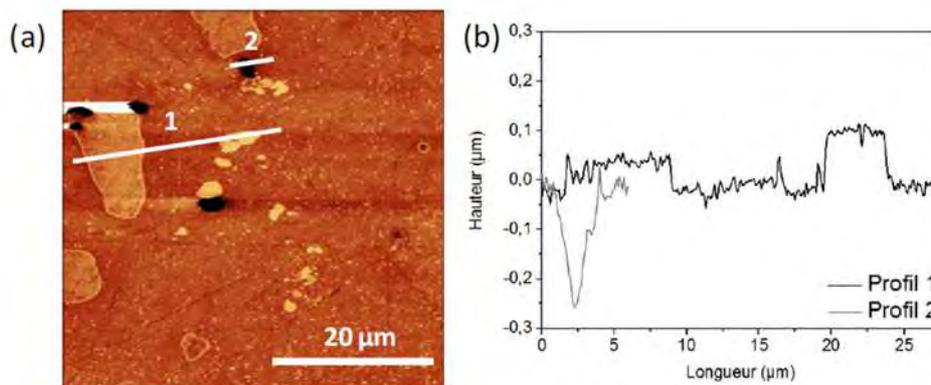


Figure 9 : Cartographie AFM 50 x 50 µm d'une surface d'alliage d'aluminium dégraissée (Sococlean A3432, pH ≈ 9) (a) et profils de rugosité correspondants (b) [54]

II.2. Décapage acide des alliages d'aluminium

De nombreuses études ont montré l'importance d'éliminer les particules intermétalliques avant conversion chimique [55–57]. En effet, la présence de nombreux sites cathodiques modifie significativement la réactivité de surface. Les couches de conversion qui se forment tendent alors à être hétérogènes, présentant de nombreux défauts à l'origine d'une diminution des propriétés

anticorrosion. L'étape de préparation de surface par décapage acide est donc décrite comme permettant la dissolution de l'oxyde produit durant les étapes précédentes d'une part, et celle des particules intermétalliques présentes à la surface de l'alliage d'autre part. Suite à cette étape, il est attendu qu'une nouvelle couche d'oxyde homogène en épaisseur et de composition contrôlée se forme à la surface de l'alliage [11].

II.2.i Actions des solutions de décapage acide

Hughes et al. [58] proposent un modèle de classification des différents bains de décapage acide basé sur l'impact de ces derniers sur la surface de l'alliage. Ce modèle classe les décapants suivant le nombre d'étapes ayant lieu sur le substrat lors de la séquence de décapage :

- Type 1 : Après immersion de l'échantillon dans la solution de décapage, une dissolution préférentielle de certains composants de l'oxyde formé durant le dégraissage se produit. Cela inclut les oxydes de magnésium et de zinc et les phases contenant du silicium. Les défauts de surface locaux liés au laminage peuvent piéger la solution de décapage et conduire à une corrosion caverneuse. La majorité des solutions de décapage à faible vitesse d'attaque n'ont pas d'autres effets que ceux évoqués ici selon Hughes et al. et ne génèrent donc pas une dissolution complète des oxydes formés lors du dégraissage alcalin.
- Type 2 : Pour les solutions de type 2, l'oxyde formé durant le dégraissage est complètement dissout et l'attaque de l'alliage commence. Cette attaque est un processus complexe car l'alliage contient de nombreuses phases ayant chacune leur réactivité propre : un équilibre s'établit pour chacune d'elles entre dissolution de la phase (sélective ou pas) et redéposition de certains éléments d'alliage. Plus généralement, le type 2 est caractérisé par l'attaque de l'aluminium conduisant à une accumulation des éléments d'addition en surface, en particulier le cuivre.
- Type 3 : pour les décapants de ce type, l'équilibre entre formation d'oxydes et dissolution tend fortement vers la dissolution et aucune accumulation d'éléments d'addition n'est observée en surface après décapage.

II.2.ii Impact des solutions de décapage acide sur la surface des alliages d'aluminium

Modification de la microstructure de surface

Du fait de la microstructure hétérogène des alliages d'aluminium, une étape de décapage acide est usuellement réalisée sur ces matériaux afin d'éliminer les particules intermétalliques présentes en surface. Des solutions d'acide nitrique sont souvent employées afin de dissoudre l'oxyde produit lors

du dégraissage ainsi que les oxydes de magnésium en surface de l'aluminium. Néanmoins, l'acide nitrique seul n'est pas suffisant pour éliminer l'ensemble des particules intermétalliques.

Durant ses travaux de doctorat, Tardelli [59] a étudié l'effet de différentes solutions commerciales de décapage acide sur l'alliage 2214 et sur des phases modèles Al_2Cu et AlCuMnFeSi . Dans une solution d'acide sulfurique (200g.L^{-1}), il montre, par analyse XPS, un enrichissement en cuivre en extrême surface de la phase θ (Al_2Cu) modèle. Un fort enrichissement en cuivre, sous forme de nanoparticules de cuivre, est également reporté pour la phase S (Al_2CuMg) après immersion dans la solution d'acide sulfurique. Pour la phase AlCuMnFeSi , Tardelli [59] reporte une vitesse de dissolution élevée dans l'acide sulfurique conduisant à la dissolution complète du fer, du manganèse et de l'aluminium et un enrichissement de la surface en cuivre (métal et oxyde) et en silice.

Une solution de décapage sulfo-nitro-ferrique (Socosurf A1858-A1806) a également été testée à 31°C sur les phases modèles. Après 20 heures d'immersion, la phase θ est dissoute de façon homogène et sans enrichissement en cuivre. Pour les particules AlCuMnFeSi , un film de composition proche de la silice SiO_2 est formé localement en surface et limite la dissolution des particules. Ces observations sont vérifiées pour l'alliage 2214-T6 comme reporté sur la Figure 10.

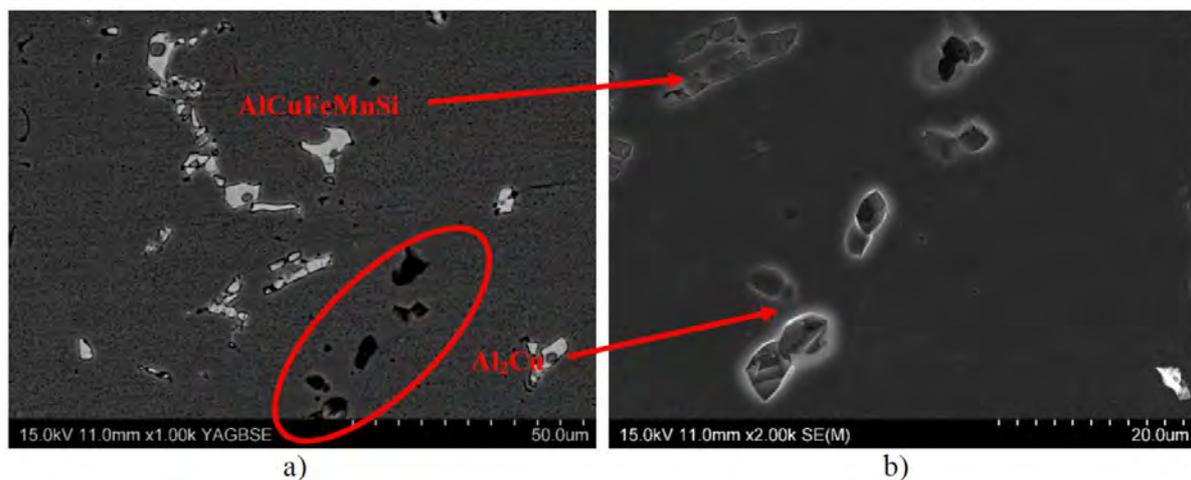


Figure 10 : Imagerie MEB (a) électrons rétrodiffusés et (b) électrons secondaires de l'alliage 2214 après 20 h d'immersion dans la solution Socosurf A1858-A1806 [59]

o Nano-texturation de la surface d'aluminium

Après décapage acide ($\text{HBrO}_3 + \text{HNO}_3$), Harvey et al. [60] rapportent la formation d'une texturation de la surface de la matrice d'aluminium de l'alliage 2024-T3 (Figure 11). Cette texturation, généralement nommée « scalloped surface » en anglais, est associée à l'attaque chimique de l'alliage. Toh et al. [36] reportent une observation similaire sur alliage 7475-T7651 après immersion dans une solution d'acide nitrique, acide fluorhydrique et fer(III).

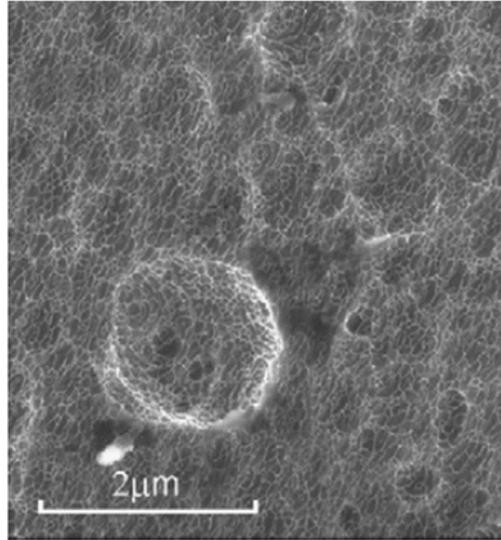


Figure 11 : « Scalloped surface » d'un alliage d'aluminium 2024-T3 après décapage acide ($HBrO_3 + HNO_3$, 60°C) [60]

Caicedo-Martinez et al. [61–64] ont étudié la nanostructure générée lors d'un décapage alcalin de soude (1,5M NaOH, 40°C) sur des pièces l'aluminium de différentes puretés. Ils observent, en microscopie électronique, la formation de cellules de tailles différentes en fonction du taux d'impuretés présentes dans l'alliage et l'absence de cellules sur de l'aluminium ultra-pur (99,9998%). Caicedo-Martinez associe ces cellules à un réseau formé de nano-agrégats (1-5 nm) d'impuretés à haut point de fusion et faible solubilité dans la matrice; l'orientation des cellules est dépendante des grains d'aluminium ce qui suggère la formation de ce réseau durant la solidification de l'aluminium. Durant le traitement de surface, ces agrégats insolubles induisent la dissolution anodique de la matrice adjacente conduisant à la formation de cette nano-texture cellulaire.

- Enrichissement en cuivre de la surface

De nombreuses études rapportent un enrichissement en cuivre de la surface lors de la préparation de surface et plus particulièrement lors du décapage acide [49,51,65–67].

Liu et al. [66] ont étudié l'enrichissement en cuivre des alliages 2024-T3 et 7075-T6 après un décapage en bain d'acide nitrique (300 mL/L d'acide à 70%) par spectroscopie par faisceau d'ions de type Medium Energy Ion Scattering (MEIS). Pour cela, les surfaces analysées sont polies à 1 μ m et dégraissées à l'éthanol avant immersion dans le bain d'acide nitrique à température ambiante. La technique de MEIS permet de calculer un nombre d'atomes par unité de surface de l'alliage. Cependant, cette caractérisation ne permet pas de distinguer le cuivre et le zinc pour l'alliage 7075.

Après 0,5 minutes d'immersion, les auteurs rapportent un enrichissement en surface de l'ordre de 10^{14} at^{Cu}/cm² pour l'alliage 2024-T3 et de 10^{14} at^{Cu-Zn}/cm² pour l'alliage 7075-T6. Après 15 minutes d'immersion, l'enrichissement augmente jusqu'à environ $6-9 \cdot 10^{15}$ at/cm².

Moffitt et al. [49] ont étudié l'évolution en surface de la proportion des différents éléments d'addition composant l'alliage 2024-T3 en fonction du traitement appliqué en traçant des profils de concentration par XPS. Une partie de l'étude s'intéresse au décapage acide. Deux solutions de décapage sont étudiées : une solution commerciale Parker-Amchem Deoxidizer 7 et une solution composée de 53% HNO₃, 0.8% HF. Les résultats obtenus par ces auteurs sont rappelés en Figure 12. Ces derniers constatent une augmentation de la proportion de cuivre en surface de l'alliage après dégraissage (Turco Products 4215S). Après décapage, il est constaté une augmentation de la proportion de cuivre et une réduction de l'épaisseur d'oxyde enrichi en cuivre. Il est à noter que l'enrichissement maximum en cuivre est atteint pour un décapage dans la solution composée d'acide nitrique et fluorhydrique sans dégraissage préalable. Moffitt rapporte des résultats similaires pour l'alliage 7075-T6.

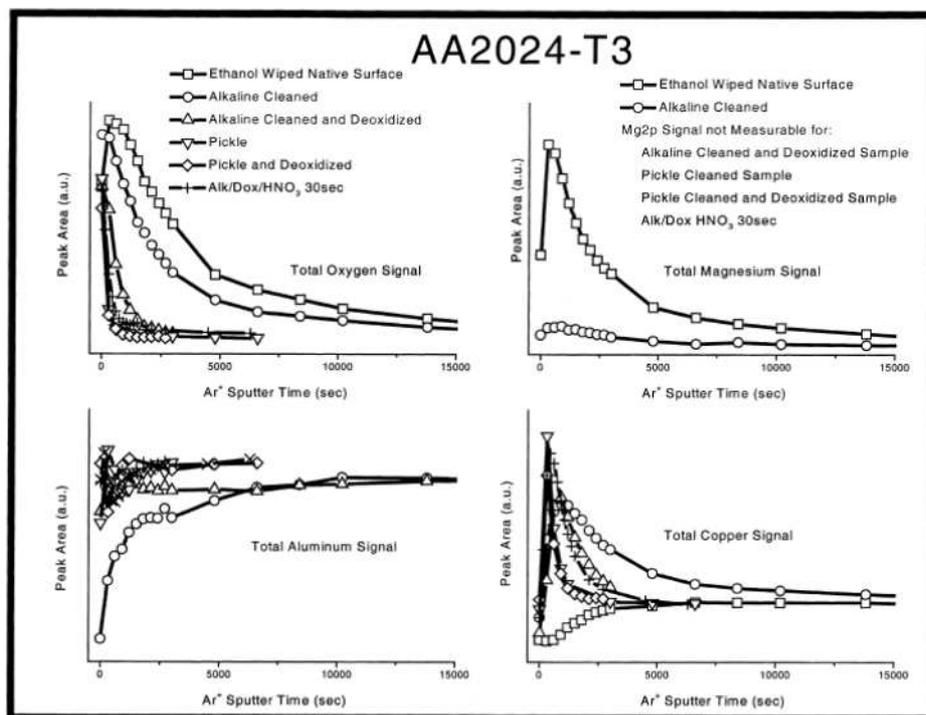


Figure 12 : Profils de concentration en fonction du temps de pulvérisation de l'alliage 2024-T3 réalisés à partir des pics XPS O1s, Mg2p, Al2p et Cu2p pour différents traitements de surface [49]

Dans ses travaux, Ely [54] a étudié le profil de composition d'une surface d'alliage d'aluminium 2024-T3 décapé dans une solution sulfo-nitro-ferrique Socosurf A1858-A1806. L'analyse ToF-SIMS présentée en Figure 13 montre la répartition des éléments principaux de l'alliage en profondeur. Deux pics sont observés pour le Cu sur le signal de l'ion Cu⁻: le premier, sur les 3 premiers nanomètres de profondeur, est associé au signal de l'ion CuO₂⁻ caractéristique de la présence d'oxyde de cuivre, le second, proche de l'interface oxyde/métal, n'est pas associé à un pic de CuO₂⁻ ce qui suggère la présence de cuivre pur. Le pic associé au cuivre pur est peu intense, signe d'un

faible enrichissement en cuivre en surface de l'alliage qu'Ely associe à l'attaque relativement lente du bain de traitement et à la courte durée d'immersion (5 minutes).

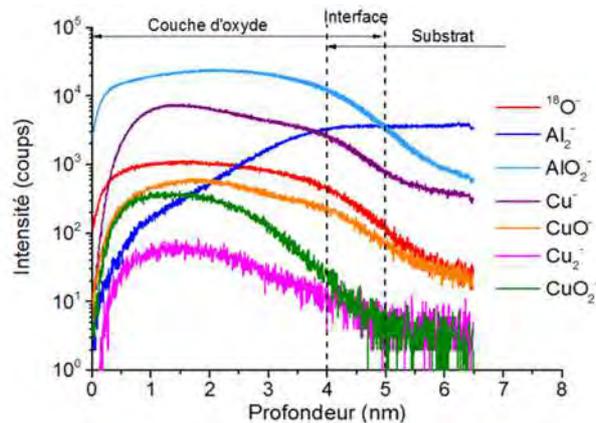


Figure 13 : Profil en profondeur des ions négatifs par analyse ToF-SIMS d'un alliage d'aluminium 2024-T3 décapé [54]

Pour expliquer cet enrichissement en cuivre à l'interface métal/oxyde, un mécanisme a été proposé. Lorsque l'attaque du substrat est importante, la dissolution préférentielle de l'aluminium par rapport aux éléments d'addition moins solubles entraîne une accumulation de certains éléments d'alliage (comme le cuivre par exemple) à l'interface entre le métal et la couche d'oxyde [11,60].

Harvey et al. [60] ont étudié l'enrichissement en cuivre généré par un bain de décapage acide $\text{HNO}_3/\text{NaBrO}_3$ sur la surface de l'alliage 2024-T3 pour différents temps d'immersion et températures par microscopie électronique à balayage en surface et spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) sur la tranche. Leurs résultats sont présentés sur la Figure 14. Les travaux de ces auteurs mettent en évidence les mécanismes d'action d'un même bain à différentes températures. Ainsi, à faible température (20°C), la désoxydation, ou décapage, élimine les particules intermétalliques grossières mais a peu d'impact sur la couche d'oxyde présente en surface. De plus, aucun enrichissement en cuivre ou attaque de la matrice n'est constaté. En revanche, une désoxydation à plus haute température et/ou de plus longue durée provoque une attaque plus importante du substrat, conduisant à un enrichissement en cuivre à l'interface métal/oxyde plus important. Selon le modèle proposé par Hughes [58], le décapage évolue du type 1 (aux températures inférieures à 40°C) vers le type 2 au-dessus de 40°C . L'enrichissement de la surface en éléments d'alliage est caractéristique du décapage de type 2 et peut être néfaste aux propriétés anticorrosion après conversion chimique [45,68].

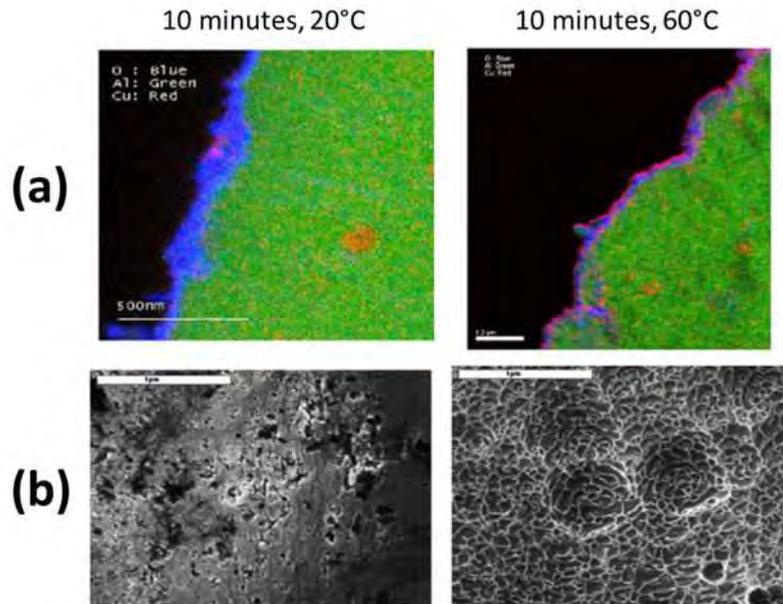


Figure 14 : Résultats de Harvey et al. présentant (a) des analyses EELS (O : bleu, Al : vert et Cu : rouge) (observation en tranche) et (b) des images MEB de surfaces d'alliage 2024-T3 ayant subi un traitement de désoxydation dans une solution de $\text{HNO}_3/\text{NaBrO}_3$ pendant 10 minutes à 20 et 60°C [60]

Ainsi, pour résumer, la préparation de surface est connue pour avoir une influence notable sur les propriétés finales des traitements de conversion chimique [38,45,47,51,68]. Celle-ci a pour objectif de préparer la surface des alliages d'aluminium à recevoir la conversion chimique en éliminant les particules intermétalliques grossières [55–57], ce qui génère d'importantes hétérogénéités de composition. Cette préparation de surface doit aussi permettre la croissance d'un oxyde homogène, en épaisseur et en composition, en surface de l'aluminium. Néanmoins, ces traitements peuvent conduire à un enrichissement en éléments d'alliage de la surface [36,44,49,58,60] et plus particulièrement en cuivre augmentant fortement la sensibilité à la corrosion de l'alliage.

III Conversion chimique à base de chrome trivalent (TCP) des alliages d'aluminium

La conversion chimique à base de chrome trivalent est actuellement l'une des principales solutions de substitution au chrome hexavalent visé par la réglementation européenne REACH [69]. Pearlstein et Agarwala sont les premiers à reporter, en 1994, les performances d'une couche de conversion à base de Cr^{III} sur alliage d'aluminium [70]. La couche de conversion est formée par immersion dans une solution de $\text{Cr}(\text{SO})_3$ et Na_2SiF_6 ou NaF. Pearlstein rapporte une tenue au brouillard salin de 96 heures avant post-traitement et supérieure à 168 heures après post-traitement ($5 \text{ g.L}^{-1} \text{ KMnO}_4$, 10 minutes à 25°C). Aujourd'hui, les solutions de conversion à base de Cr^{III} ont des compositions proches de celles utilisées pour les conversions à base de zirconium et sont enrichies en chrome sous forme

de Cr_2O_3 et $\text{Cr}(\text{OH})_3$; cela permet de conférer à l'alliage une résistance à la corrosion élevée et une bonne adhésion pour la peinture [37].

III.1. Microstructure et composition des couches de conversion

Comme mentionné précédemment, les solutions de conversion à base de Cr^{III} actuelles sont similaires aux solutions de conversion à base de zirconium (par exemple : Alodine 4830/4831). Schram et al. [71] ont décrit la microstructure de ces couches de conversion; ils rapportent une microstructure composée d'une couche externe riche en zirconium, oxygène et fluor, et une couche interne riche en aluminium et fluor.

Dong et al. [72] sont les premiers auteurs à s'être intéressés à la composition de la couche de conversion. Ils ont comparé, en utilisant la réflectométrie neutronique et la réflectométrie des rayons X, la composition de couches de conversion formées par immersion et électrodéposition. Ils ont déterminé la composition générale des couches de conversion TCP (Metalast TCP-HF), comme étant $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot i\text{H}_2\text{O} \cdot x(\text{ZrO}_2 \cdot j\text{H}_2\text{O})$ avec $i = 2,10 \pm 0,55$, $j = 1,6 \pm 0,45$ et $x = 0,85 \pm 0,14$. Par réflectométrie des rayons X, Dong rapporte une structuration de la couche de conversion en deux sous-ensembles : une couche externe, à l'interface avec le milieu extérieur, de $120 \pm 5 \text{ \AA}$ et une couche interne, à l'interface avec l'alliage, de $340 \pm 5 \text{ \AA}$ (Figure 15).

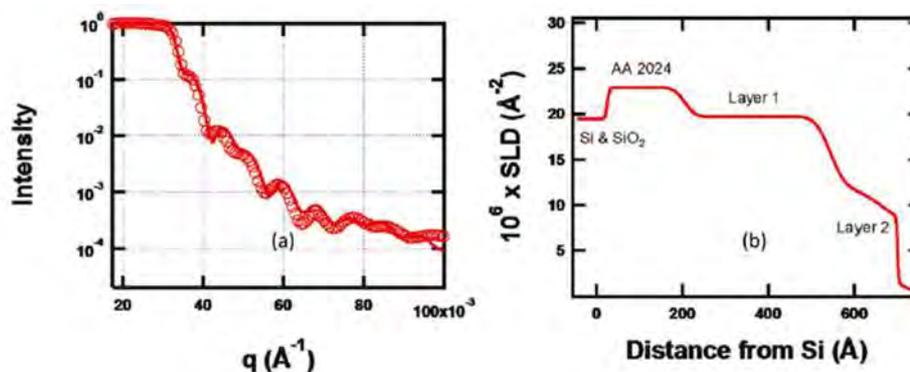


Figure 15 : Réflectométrie des rayons X (a) et profil de densités de longueurs de diffusion SLD (b) d'une couche de conversion à base de chrome trivalent formée par immersion (3 minutes) sur un alliage 2024 [72]

Li et al. [73] rapportent aussi une microstructure en deux couches pour la couche de conversion formée par immersion (Alodine T5900, Henkel Corp.). Par spectroscopie Auger, ils ont déterminé que la couche externe est composée de zircone hydratée ($\text{ZrO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) avec un ratio Zr/O proche de 2 compatible avec la formation de zircone. La couche interne est quant à elle composée de fluoroaluminate ($\text{K}_x\text{AlF}_{3+x}$). Chen et al. [74] rapportent, sur la base d'analyses XPS, une couche de conversion (bain de conversion : 0,01 M $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, 0,02 M KZrF_6 et 0,01 M NaF) composée de nombreux éléments : Cr_2O_3 , $\text{Cr}(\text{OH})_3$, Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, ZrO_2 , $\text{Zr}(\text{OH})_4$, AlF_3 et ZrF_4 . Dans un second article,

paru en 2012 [75], ils rapportent une microstructure de couche biphasée avec une couche externe riche en chrome et une couche interne riche en zirconium et fluor.

Guo et al. [38] montrent par analyse EDS au MET que la couche contenant le zirconium représente 40%_{wt} de la couche de conversion. Leur analyse montre également que le chrome ne représente, en proportion massique, qu'un quart du zirconium. Un enrichissement en fluor de l'interface métal/oxyde est observé par Guo qui propose une microstructure en deux couches avec une couche externe riche en chrome et zirconium et une couche interne composée d'oxyde d'aluminium et d'oxyfluorures. Qi et al. [76] rapportent une microstructure similaire sur aluminium pur avec une couche interne de quelques nanomètres d'épaisseur (environ 2 nm) qui évolue peu au cours de l'immersion. Les résultats obtenus par ces auteurs montrent que le ratio Cr/Zr, déterminé par RBS, ne varie pas au cours de l'immersion et est égal à $0,46 \pm 0,03$. Sur l'alliage d'aluminium 2024-T351, ces mêmes auteurs rapportent un ratio Cr/Zr égal à $0,45 \pm 0,03$ similaire à celui mesuré sur aluminium pur [77]. Cependant, sur l'alliage 2024-T351, Qi et al. [77] observent, pour 60 et 120 secondes d'immersion, une microstructure en trois couches de la couche de conversion. La couche de conversion se divise alors en une couche externe riche en aluminium, une couche intermédiaire riche en zirconium et chrome et une couche interne riche en aluminium visible sur les cartographies HAADF reportées en Figure 16. Cette microstructure n'est pas observée par Qi [77] pour 30 et 300 secondes d'immersion, durées pour lesquelles la microstructure usuelle en deux sous-couches est observée.

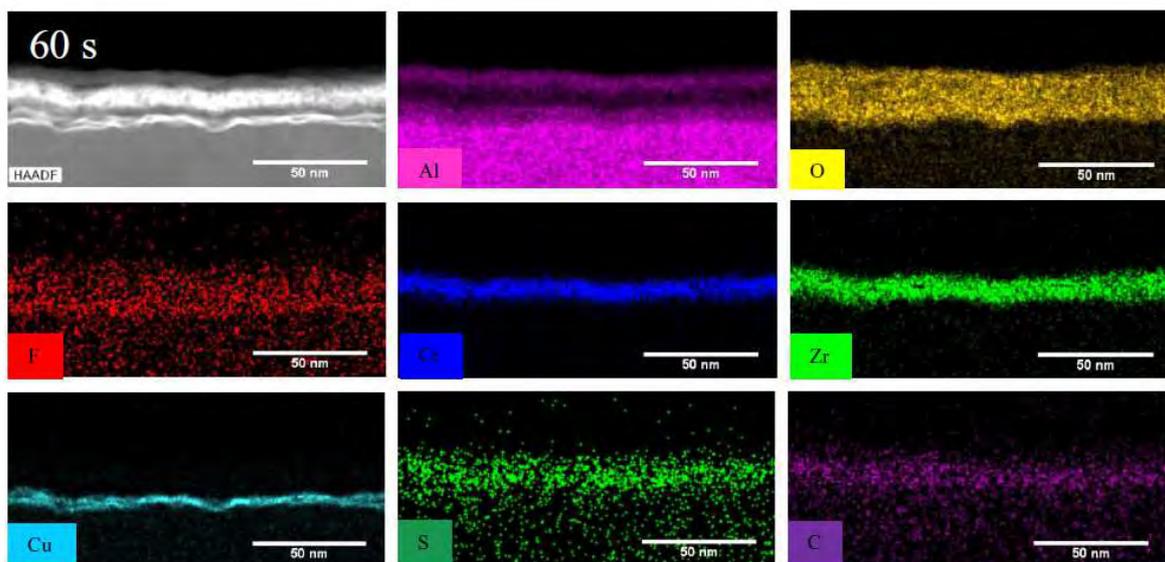


Figure 16 : Cartographie HAADF d'une couche de conversion formée par immersion (60 secondes) sur l'alliage d'aluminium 2024-T351 [77]

De plus, les travaux de ces auteurs mettent en évidence un enrichissement en cuivre à l'interface couche de conversion/métal. Cette couche enrichie en cuivre est évaluée à 2 nm d'épaisseur. Qi n'apporte pas d'hypothèse concernant le mécanisme d'enrichissement de la surface qui peut être associé à la préparation de surface comme décrit au paragraphe II ou à la formation de la couche de conversion.

Durant ses travaux de thèse, Ely [54] a étudié la microstructure de la couche de conversion (Socosurf TCS, Socomore) formée sur l'alliage d'aluminium 2024-T3 par ToF-SIMS. Les profils de concentration des différents éléments, après 10 minutes de conversion, sont reportés en Figure 17.

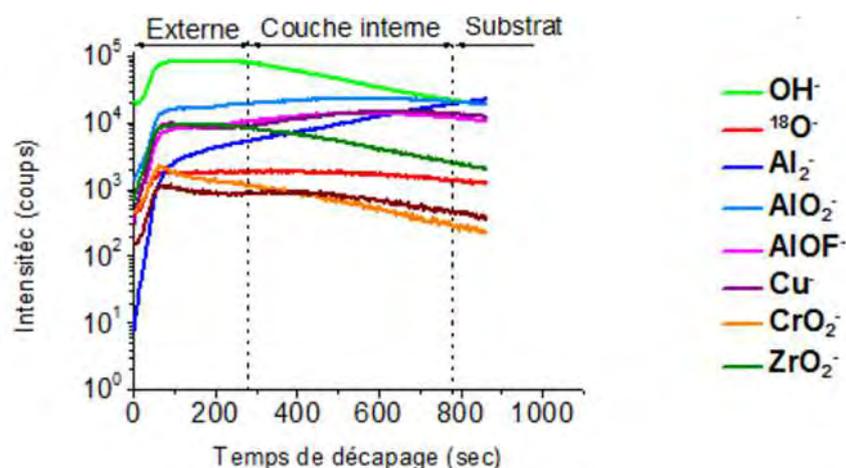


Figure 17 : Profils en profondeur des ions négatifs obtenus par analyse ToF-SIMS d'une couche de conversion à base de chrome trivalent (Socosurf TCS, Socomore) sur AA2024-T3 après 10 minutes d'immersion [54]

Ely subdivise la couche de conversion en deux sous-couches. La sous-couche externe est caractérisée par un palier de concentration du zirconium. L'interface entre la couche externe et la couche interne est marquée par la fin du palier du zirconium et l'augmentation de la concentration en ions AlOF⁻ et Cu⁻. La fin de la couche interne est caractérisée par le début du palier de l'ion Al₂⁻ caractéristique de la transition entre la couche de conversion et l'alliage.

Ainsi, dans l'ensemble, quand on analyse la littérature portant sur la microstructure des couches de conversion à base de chrome trivalent [38,54,72,73,76,77], une microstructure duplex est généralement admise. La couche interne est caractérisée par la présence d'oxyfluorure d'aluminium et la couche externe par les oxydes et hydroxydes de chrome et de zirconium.

III.2. Propriétés anticorrosion

Comme indiqué précédemment, la solution de conversion chimique au chrome trivalent présentée par Pearlstein et Agarwala [70] sur alliage d'aluminium 7075-T6 et 2024-T3 a démontré une tenue au brouillard salin neutre de 96 heures. Après post-traitement au permanganate de potassium,

Pearlstein rapporte une amélioration des performances anticorrosion avec une tenue au brouillard salin supérieure à 168 heures. Pour un traitement à base d' H_2O_2 , les auteurs rapportent la détection de Cr^{VI} qui peut être responsable de l'augmentation des propriétés anticorrosion.

Les solutions actuelles de conversion chimique à base de Cr^{III} sont principalement composées de zirconate et ne présentent pas ou présentent seulement de faibles quantités de Cr^{VI} [54,73,77]. D'après Li et al. [73], la protection anticorrosion apportée par la conversion chimique au Cr^{III} est une protection anodique et cathodique. Ces auteurs expliquent la protection cathodique par un blocage physique des particules intermétalliques résiduelles riches en cuivre sur lesquelles la réduction de l'oxygène a alors du mal à se produire. La protection anodique est expliquée par le blocage physique des sites riches en aluminium et est mise en évidence par un potentiel à l'OCP plus noble, mesuré dans une solution Na_2SO_4 0,5M, pour un alliage 2024-T3 traité par conversion par rapport à un alliage non traité. Li rapporte une résistance de polarisation de l'alliage traité dix fois supérieure à l'alliage nu [38,73] ainsi qu'une diminution des courants anodiques et cathodiques observés autour de l'OCP comme cela est présenté sur la Figure 18.

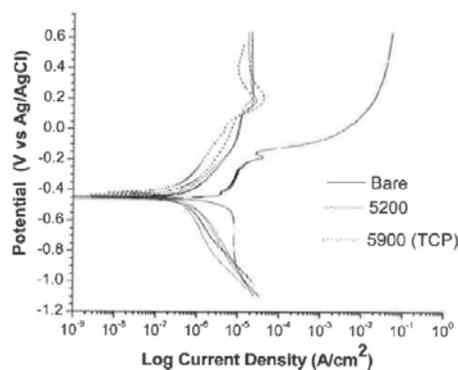


Figure 18 : Courbes de polarisation en milieu Na_2SO_4 0,5M de l'alliage 2024-T3 traité ou non rapportées par Li et al. (5200, Henkel Corp. : conversion à base de zirconium sans chrome ; 5900, Henkel Corp. : conversion à base de chrome trivalent) [73]

Li et al. [78] ont également étudié les performances anticorrosion de la couche de conversion sur d'autres alliages d'aluminium (6061 et 7075). Ainsi, ils rapportent que la protection conférée par la couche de TCP est essentiellement cathodique sur l'alliage 6061 et cathodique et anodique sur l'alliage 7075. En présence d'ions chlorures, Li observe un décalage du potentiel d'initiation des piqûres de 400 mV vers les potentiels positifs sur l'alliage 7075. Ces mêmes auteurs [78] proposent un modèle pour décrire la couche de conversion comme étant partiellement bloquante : elle contiendrait des canaux hydratés ainsi que des défauts qui permettraient aux ions et à l'oxygène présents en solution d'atteindre une faible portion de surface métallique. Cette conclusion est tirée de la résistance de polarisation (R_p) mesurée entre 10^5 et 10^6 ohm.cm² alors qu'une couche imperméable présente un R_p supérieur à 10^6 ohm.cm². A partir des paramètres électrochimiques, les

auteurs calculent une porosité apparente de la couche de conversion TCP formée sur les alliages d'aluminium 2024, 7075 et 6061. Ainsi, ils rapportent que la couche formée sur l'alliage 6061 est la plus dense tandis que celle formée sur l'alliage 2024 présente la porosité la plus élevée. Ces mesures sont corroborées par une sensibilité à la corrosion par piqûres après conversion importante pour l'alliage 2024 tandis que l'alliage 6061 présente la meilleure résistance à ce type de corrosion.

Qi et al. [76] suggèrent que les performances anticorrosion sont principalement apportées par la couche interne riche en aluminium de la couche de conversion. Ils observent aussi que la faible résistance de la couche TCP indique sa perméabilité à l'électrolyte à travers des pores et fissures.

Thirupathi et al. [79] ont étudié au brouillard salin neutre la tenue en corrosion de différents alliages d'aluminium (7075, 6082 et 6063) recouverts de couche TCP. Ils observent, après quelques heures d'exposition, la formation de piqûres pour l'alliage 7075 qu'ils expliquent par un taux de cuivre en surface élevé en relation avec la préparation de surface employée. Les alliages 6082 et 6063 traités ne présentent pas de piqûres après 168 d'exposition.

Auto-cicatrisation

Song et al. [80] ont étudié l'effet d'auto-cicatrisation des couches de conversion au chrome trivalent. Ils observent qu'une surface d'aluminium 2024-T3 exposée, après traitement de conversion, à une solution NaCl présente d'une part moins de piqûres, et d'autre part des piqûres de plus faible diamètre, qu'une surface d'alliage non traitée. Sur la base de mesures en spectroscopie d'impédance, ils observent une augmentation du module à basse fréquence durant les 24 premières heures d'immersion correspondant à une augmentation de la résistance à la corrosion [77] qu'ils ont attribuée à un processus d'autocicatrisation.

III.3. Influence de la présence de cuivre en surface sur les propriétés anticorrosion

Comme cela a été vu au paragraphe II, les alliages d'aluminium alliés avec du cuivre peuvent subir un enrichissement en cuivre de leur surface au cours de la préparation de surface. Plusieurs études se sont focalisées sur l'impact du cuivre sur les propriétés de la couche de conversion [45–48,81].

George et al. [48] ont étudié une couche de conversion à base de zirconium (0.0014 mol/L H_2ZrF_6 , 5 g.L⁻¹ H_2BO_3 , 10 g.L⁻¹ KNO_3 et 0.4 mL HNO_3 (4 N)) développée sur différents substrats d'aluminium comportant différents taux de cuivre. Ils montrent ainsi une diminution de l'épaisseur de la couche de conversion lorsque le taux de cuivre de l'alliage augmente. Dans le même temps, ils constatent que l'épaisseur d'alliage consommé durant la conversion chimique varie peu lorsque le taux de cuivre

augmente. Les travaux conduits par George mettent en évidence la présence d'une couche de produits de corrosion entre l'alliage et la couche de conversion pour un alliage contenant 25%at de cuivre ainsi qu'une fine couche de cuivre à l'interface produits de corrosion/alliage. La délamination de la couche de conversion est aussi observée et associée à des zones d'enrichissement en cuivre à l'interface produits de corrosion/alliage plus importantes.

Dans le cas d'une couche de conversion à base de chrome trivalent (SurTec 650 chromitAL, SurTec Corp.), Qi et al. [47] ont caractérisé l'effet de l'adjonction de sulfate de cuivre (CuSO_4) à la solution de conversion chimique. Ils observent la formation de clusters de cuivre en surface de l'aluminium durant la conversion chimique d'autant plus importante que la concentration en sulfate de cuivre est grande. Ils observent aussi une modification importante du potentiel en circuit ouvert de l'aluminium durant la conversion chimique (Figure 19). Ils attribuent l'augmentation du potentiel final à l'augmentation des réactions de réduction de l'oxygène en surface de l'alliage en relation avec la présence de cuivre.

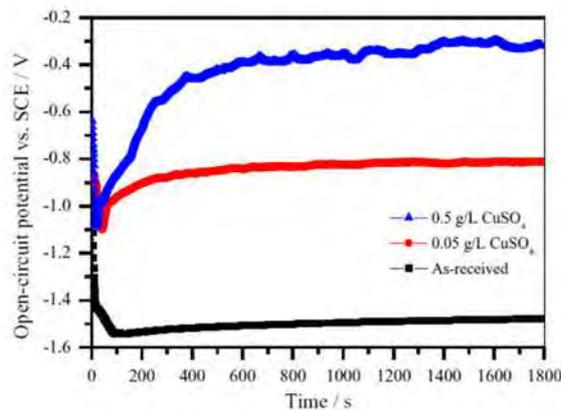


Figure 19 : OCP de l'aluminium durant une conversion chimique en solution SurTec 650 chromitAL contenant 0, 0,05 et 0,5 g.L^{-1} de CuSO_4 [47]

Les couches de conversion formées en présence de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de sulfate de cuivre présentent de nombreux défauts dont principalement des fissures et des délaminations laissant la surface d'aluminium exposée au milieu extérieur.

Le traitement thermique suivant la trempe des alliages de la série 2000 est connu pour modifier significativement la répartition du cuivre dans l'alliage. Saillard et al. [81] ont étudié les propriétés anticorrosion d'une couche de conversion au chrome trivalent (Socosurf TCS) en fonction de l'état de précipitation du cuivre dans l'alliage 2024. Après différents traitements thermiques d'un alliage 2024-T3 (revenus à 190°C pour différentes durées), les auteurs observent une modification significative de la répartition du cuivre avec la formation de précipités intergranulaires et intragranulaires. Le taux de recouvrement par le cuivre a été évalué par Saillard et al. au cours de la

préparation de surface (dégraissage alcalin : tripolyphosphate + Borax + Turco 4215 additive ; décapage acide : Socosurf A1858-A1806). Les auteurs montrent une augmentation significative du taux de recouvrement de la surface par le cuivre avec l'augmentation de la durée du traitement thermique et donc de la précipitation du cuivre.

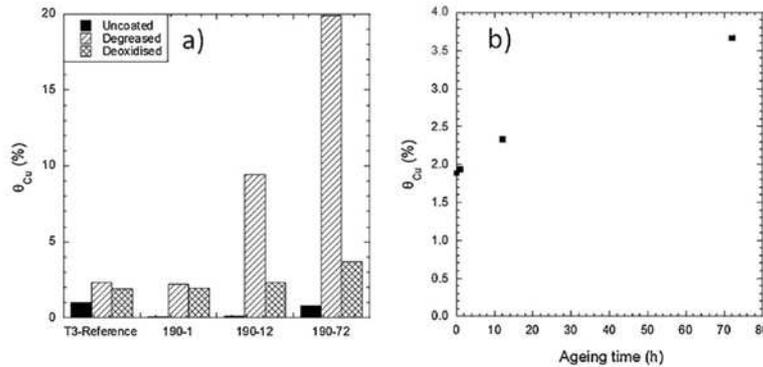


Figure 20 : a) Taux de recouvrement par le cuivre (Voltamétrie cyclique) après chaque étape de préparation de surface pour l'alliage 2024 à l'état T3 et après différentes durées de revenu à 190°C, (b) Taux de recouvrement par le cuivre mesuré après décapage acide en fonction de la durée de revenu à 190°C

Ce taux de recouvrement par le cuivre a été ensuite corrélé aux propriétés anticorrosion de la couche de conversion. Il a ainsi été montré une diminution significative du module d'impédance à 0,01 Hz lorsque le taux de recouvrement augmente sensiblement dénotant une diminution significative des propriétés anticorrosion. Cette diminution des propriétés est associée à la présence de défauts dans la couche de conversion formée sur les surfaces à fort taux de recouvrement par le cuivre.

III.4. Post-traitement des couches de conversion à base de chrome III

De nombreuses études ont porté sur l'amélioration des performances anticorrosion apportées par les couches de conversion à base de chrome trivalent par l'ajout d'un post-traitement [51,70,82,83].

Pearlstein et Agarwala [70] ont évalué les performances de différentes solutions de post-traitement sur les couches de conversion qu'ils développent. Ils ont ainsi montré que l'utilisation de solutions à base d'oxydants (KMnO_4 et H_2O_2) augmente fortement les propriétés anticorrosion des couches de conversion. Ils associent cette amélioration des propriétés à la génération de chrome hexavalent par oxydation du chrome trivalent.

Qi et al. [51,82] ont étudié l'impact d'un post-traitement dans l'eau après conversion chimique. Ils rapportent une diminution de la densité de défauts présents dans la couche de conversion et une augmentation de l'épaisseur de celle-ci (37 nm avant post-traitement, 40 nm après post-traitement) après immersion de 120 secondes dans l'eau à 40°C. L'analyse MET/EDS de la couche externe montre une diminution du taux de fluor après post-traitement qui s'accompagne d'une augmentation du

taux d'oxygène. Par spectroscopie d'impédance, Qi et al. observent une augmentation de la résistance de la couche de conversion après post-traitement. Ils associent l'amélioration des propriétés anticorrosion à la diminution des défauts présents dans la couche et à l'augmentation de la part d'oxydes et hydroxydes dans la couche externe.

Ely [54] a étudié l'effet d'un post-traitement à base de lanthane et d'eau oxygénée sur la couche de conversion à base de chrome trivalent. Elle observe une augmentation des performances au brouillard salin de 96h à 360h après post-traitement complet. Elle associe cette amélioration à une synergie entre le lanthane et l'eau oxygénée : le lanthane colmate les pores et défauts de la couche de conversion et le peroxyde d'hydrogène facilite le dépôt et la pénétration du lanthane. Une modification de la composition de la couche a également été rapportée ; elle se rapprocherait de celle d'un oxyde après post-traitement, ce qui participerait aussi à l'amélioration des propriétés anticorrosion.

III.5. Présence de Chrome hexavalent dans les couches de conversion à base de Chrome trivalent

Rochester et al. [84] sont les premiers auteurs à rapporter la présence de chrome hexavalent dans les couches de conversion à base de chrome trivalent. Pour eux, le chrome hexavalent est formé durant la corrosion des pièces traitées par conversion. Lyer et al. [85] approfondissent l'étude et rapportent l'absence de Cr^{VI} sur un TCP récent. Leur étude en milieu NaCl n'a effectivement pas permis de mettre en évidence la formation de Cr^{VI} durant la corrosion de l'aluminium. Néanmoins, ces auteurs admettent la possibilité que du Cr^{VI} soit formé mais pas détecté avec les techniques qu'ils ont utilisées.

Plus récemment, Li et al. [86] rapportent, sur la base d'analyses par spectroscopie Raman, la présence de Cr^{VI} sur l'ensemble de la surface d'échantillons d'alliage 2024-T3 traités par conversion (Alodine 5900RTU de Henkel Corp.) et immergés durant 3 jours dans une solution de NaCl. Par analyse XPS et Raman, Qi et al. [76] montrent la présence de Cr^{VI} dans la couche de conversion après 1 heure d'exposition à l'air ambiant. Ces auteurs supposent que le Cr^{VI} est généré durant la formation de la couche de conversion. Ils associent la formation du Cr^{VI} à la présence d'oxygène dans la solution de traitement en montrant l'absence de Cr^{VI} dans une couche formée dans une solution désaérée.

Dans une autre étude, Li et al. [86] supposent la formation de Cr^{VI} lors de l'exposition à l'air ambiant, et en particulier à l'oxygène. Afin de corréliser la présence d'oxygène de l'air ambiant à la formation de Cr^{VI} autour des particules intermétalliques, Li expose une couche de conversion fraîchement préparée à l'air ambiant et une seconde au vide. Dans le cas de la couche vieillie sous vide, aucune

trace de Cr^{VI} n'est détectée par spectroscopie Raman (bande 840-904 cm^{-1}) au contraire de la couche vieillie à l'air ambiant (Figure 21).

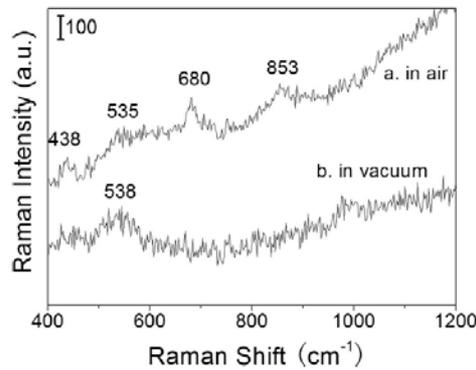


Figure 21 : Spectre Raman de couche de conversion au Cr^{III} vieillie (a) à l'air et (b) sous vide. Les spectres sont acquis dans une zone corrodée.[86]

Li et al. [86] ont proposé un mécanisme de formation de Cr^{VI} dans les couches de conversion à base de Cr^{III} . Le mécanisme est décrit en deux étapes :

- Diffusion de l'oxygène à travers la couche hydratée suivie d'une réduction de l'oxygène en H_2O_2 dans les sites riches en cuivre i.e. les particules intermétalliques [87].
- Oxydation locale du Cr^{III} en Cr^{VI} par le peroxyde d'hydrogène.

Dans le cas des échantillons vieillis à l'air, le Cr^{VI} est uniquement détecté, par spectroscopie Raman, autour des particules intermétalliques riches en cuivre où le peroxyde d'hydrogène est formé. Cependant, lorsque la pièce est immergée, le peroxyde d'hydrogène diffuse dans la solution et favorise la formation du Cr^{VI} sur l'ensemble de la surface de la pièce.

III.6. Mécanismes de croissance des couches de conversion

De nombreux auteurs [54,73,76] ont étudié la croissance des couches de conversion en enregistrant l'évolution du potentiel en circuit ouvert de l'alliage (OCP) lorsqu'il est exposé à la solution de conversion chimique. La variation de potentiel en circuit ouvert généralement observée est reportée en Figure 22. L'exemple donné correspond à des courbes obtenues par Qi et al. [76] sur de l'aluminium pur.

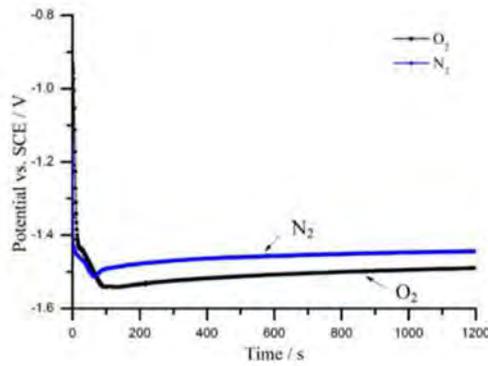


Figure 22 : OCP en fonction du temps pendant la formation de la couche de conversion à base de chrome trivalent sur aluminium pur en présence d'oxygène dissous (courbe noire, O₂) ou non (courbe bleue, N₂) [76]

Trois zones se distinguent sur ces courbes :

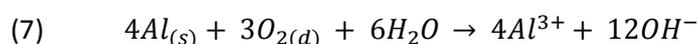
- Entre 0 et 75-100 secondes : une chute du potentiel en circuit ouvert est observée ; elle correspond, d'après Qi et al. [79], à l'attaque de la couche d'alumine native
- Entre 75-100 et 200-300 secondes : l'augmentation du potentiel serait liée à la croissance de la couche de conversion
- Entre 300 et 1200 secondes : une stabilisation du potentiel est observée.

Li et al. [73] ont obtenu un résultat similaire sur l'alliage d'aluminium 2024-T3 avec un potentiel final de $-0,85 V_{Ag/AgCl}$.

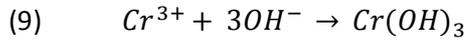
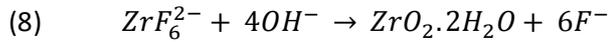
Dardona et al. [88] ont suivi par spectroscopie ellipsométrique la croissance de la couche de conversion (SurTec 650, Surtec Corp.) sur de l'aluminium pur (99,998%). Ils ont observé une croissance en trois étapes en accord avec l'évolution du potentiel en circuit ouvert [76] :

- De 0 à 100 secondes : croissance nulle associée à la dissolution de l'oxyde natif
- De 100 à 300 secondes : croissance avec une vitesse constante de la couche (0,4 nm/sec)
- De 300 à 880 secondes : croissance de la couche avec une cinétique logarithmique (125 nm d'épaisseur après 880 secondes d'immersion)

De manière générale, les cinétiques observées sont expliquées en faisant référence au fait que la formation des couches de conversion à base de chrome trivalent est contrôlée par l'augmentation du pH local et non par une réaction d'oxydo-réduction comme pour les solutions au chrome hexavalent [38]. Pour Dardona et al. [88], la première étape de formation de la couche est une dissolution partielle de l'oxyde présent en surface de l'aluminium. L'affinement de cette couche d'oxyde induit une augmentation de l'effet tunnel des électrons et du champ électrique à travers la couche d'oxyde permettant la migration d'ions aluminium. La réaction d'oxydation de l'aluminium est accompagnée d'une réduction de l'oxygène dissout consommant des protons (Réaction 7).



La consommation de protons conduit à une augmentation du pH local à l'interface métal/solution [73,88,89]. L'augmentation du pH entraîne alors la précipitation d'oxydes et d'hydroxydes de chrome et zirconium à la surface de l'aluminium selon les réactions 8 et 9.



Dong et al. [72] apportent des précisions à ce mécanisme et permettent d'expliquer la microstructure en deux couches observées par de nombreux auteurs en employant la réflectométrie des rayons X sur un alliage 2024-T3 déposé par évaporation sur un wafer de silicium. La couche interne serait formée lors de l'augmentation rapide du pH. Les ions Cr^{3+} et Zr^{4+} forment des cations $Cr(OH)_x^{(3-x)+}$ et $Zr(OH)_x^{(4-x)+}$ qui migrent vers les sites cathodiques en surface de l'alliage. Sur ces sites, les cations sont totalement hydrolysés et constituent une couche dense en surface de l'aluminium. Cette couche ralentit les réactions d'oxydation et réduction qui avaient lieu en surface du métal. La réduction des protons a alors lieu au niveau de sites cathodiques temporaires entraînant une augmentation du pH local. Le chrome et le zirconium précipitent alors sur ces zones. Les précipitations locales et fluctuantes de chrome et zirconium conduisent à la formation d'une surface irrégulière contenant des défauts et qui correspond à la couche supérieure des TCP. En comparant des couches de conversion chimique réalisées par électrodépôt et par immersion, Dong et al. montrent que l'incorporation du chrome est plus faible dans le cas de l'immersion. En effet, les diagrammes de Pourbaix indiquent que le chrome précipite à un pH plus élevé que le zirconium. Lors de l'immersion, le gradient de pH est contrôlé par la vitesse de dissolution de l'aluminium qui diminue au cours de la formation de la couche d'oxydes. La diminution du gradient de pH favorise ainsi la précipitation du zirconium. Au contraire, lors de l'électrodéposition, le gradient est contrôlé par le gradient de potentiel imposé et reste constant lors du traitement. La précipitation du chrome et celle du zirconium se font ainsi de manière identique tout au long du traitement permettant l'obtention d'une couche de conversion plus riche en chrome [72]. Ces résultats montrent la dépendance du mécanisme de nucléation de la couche de conversion aux variations de pH locales en surface de l'alliage.

Li et ses collaborateurs [73] ont également proposé une explication à la microstructure bicouche du TCP en faisant référence à la microstructure hétérogène des alliages d'aluminium. Selon eux, une fois la couche d'oxyde dissoute, l'aluminium subit une oxydation dans le milieu riche en fluorures de la solution. Cette réaction conduit à la formation d'une couche interfaciale composée de fluoroaluminates. L'incorporation du chrome est ensuite hétérogène en surface de l'alliage et

principalement concentrée dans et autour des particules intermétalliques. En effet, sur ces sites, Li et al. [73] supposent l'existence d'un gradient de pH plus important permettant la co-précipitation du chrome et du zirconium. Li et al. ont ainsi mis en évidence une augmentation locale de pH en surface de l'alliage d'aluminium à l'aide d'une micro-électrode de tungstène et montrent que la diminution de potentiel est associée à l'augmentation du pH en surface de l'alliage.

Récemment, Qi et al. [77] ont étudié le mécanisme de croissance de la couche de conversion sur la microstructure complexe de l'alliage d'aluminium 2024-T351. En utilisant le signal EDS du zirconium comme indicateur de l'épaisseur de la couche, ces auteurs ont montré une précipitation préférentielle des oxydes de chrome et de zirconium sur les particules intermétalliques de phase S puis de phase θ et celles de type AlCuMnFe. Leur étude montre que la matrice n'est pas couverte par le zirconium avant 120 secondes d'immersion (Figure 23).

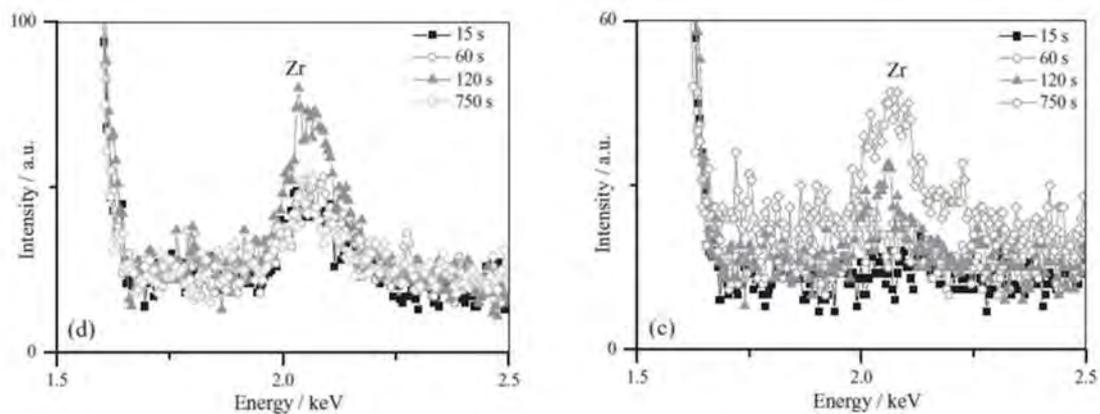


Figure 23 : Signal EDS du zirconium sur la matrice (droite) et les particules de phase S (gauche) de l'alliage d'aluminium 2024-T351 au cours de l'immersion dans la solution de conversion chimique au chrome trivalent [77]

Conclusion

Ce chapitre avait pour vocation de présenter les connaissances générales nécessaires à l'étude des couches de conversion chimique formées à la surface des alliages d'aluminium. La première partie de ce chapitre a été consacrée à l'alliage d'aluminium 2024-T3 et à ses mécanismes de corrosion. La deuxième partie a porté sur les solutions de préparation de surface en détaillant leurs modes d'action et leurs effets sur la microstructure des alliages d'aluminium. Enfin, les couches de conversion à base de chrome trivalent ont été étudiées. Cette partie traite notamment des performances anticorrosion des couches de conversion à base de chrome trivalent et de leurs mécanismes de formation. Ces couches de conversion sont les principales solutions de substitution aux couches de conversion à base de chrome hexavalent. Au travers de cette synthèse bibliographique, il apparaît que les procédés de conversion chimique au chrome trivalent sont complexes et sensibles à de nombreux paramètres. Les mécanismes de croissance des couches de conversion au chrome trivalent sont encore assez peu étudiés ce à quoi il faudrait remédier en vue de l'optimisation du procédé. En parallèle, la littérature tend à mettre en évidence l'importance de la préparation de surface avant conversion chimique. En effet, la dissolution des particules intermétalliques grossières et le cuivre présent en surface semblent avoir de fortes conséquences sur la croissance des couches de conversion. Afin d'optimiser les performances anticorrosion des couches de conversion au chrome trivalent, il est donc nécessaire d'étudier l'ensemble de la gamme de traitement des alliages d'aluminium.

Ainsi, les travaux de thèse, qui vont être présentés dans la suite de ce manuscrit, portent sur l'étude des mécanismes de nucléation et croissance d'une couche de conversion à base de chrome trivalent sur l'alliage d'aluminium 2024 au cours d'un procédé de conversion chimique industriel. Ces travaux ont pour but à terme de proposer des voies d'optimisation du procédé industriel de TCP et d'améliorer les performances anticorrosion des couches de conversion au chrome trivalent.

Chapitre 2 : Matériaux, traitements de surfaces, méthodes et techniques expérimentales

I Préparation des échantillons

I.1. Matériaux

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été réalisés sur trois lots d'alliage d'aluminium 2024 provenant de deux fournisseurs, Kaiser Aluminium et Constellium. Deux lots sont laminés à froid en tôle d'épaisseur 1 et 3 mm et traités thermiquement T3. Ces lots sont respectivement fournis par KAISER Aluminium (substrat A) et Constellium (substrat B) et étudiés selon le plan L-TL, c'est-à-dire le plan de laminage (Figure 24). Le troisième lot est laminé à chaud en tôle épaisse, traité thermiquement T351 et fourni par Constellium (substrat C). Des tôles de 3 mm d'épaisseur ont été prélevées parallèlement au plan TL-TC de cette tôle épaisse (Figure 24). La composition générale des alliages est indiquée dans le Tableau 4.

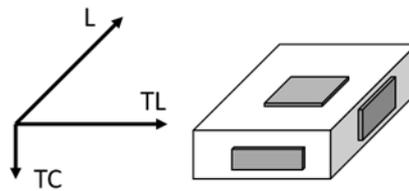


Figure 24 : Sens de prélèvement des tôles d'alliage d'aluminium 2024

Alliage	Al	Cu	Mg	Mn	Fe	Si	Cr	Zn	Ti	V	Zr	Autres
2024-T3 A	Base	4,5	1,4	0,57	0,21	0,08	0,01	0,13	0,02	0,01	0,01	0,05
2024-T3 B	Base	4,4	1,4	0,51	0,15	0,08	0,01	0,17	0,02		0,01	0,15
2024-T351 C	Base	4,2	1,4	0,51	0,15	0,09	0,01	0,18	0,03		0,01	0,15

Tableau 4 : Composition générale des alliages d'aluminium 2024 étudiés (en pourcentage massique)

I.2. Etats de surface

Les différents lots d'alliage ont été caractérisés avec différents états de surface. Le Tableau 5 présente les états de surface étudiés pour chaque lot.

Alliage	Surface brute de laminage	Surface polie	Surface usinée
2024-T3 A_x	X	X	
2024-T3 B_x		X	
2024-T351 C_x		X	X

Tableau 5 : Etats de surface étudiés pour les différents lots d'alliage d'aluminium 2024. X = poli, laminé, usiné.

Pour la tôle épaisse (substrat C), quelques éprouvettes ont été étudiées directement après usinage. Cependant, la plupart des éprouvettes tirées de cette tôle ont été exploitées après polissage afin de réduire l'impact d'éventuelles pollutions générées par l'usinage sur la couche de conversion. Les

échantillons sont polis miroir à partir des surfaces laminées et usinées à l'aide de disques abrasifs SiC de granulométrie 1200 à 4000. Le polissage est achevé avec des pâtes diamantées 3 et 1 μm sur draps tissés. Entre chaque étape de polissage, les échantillons sont rincés à l'eau distillée. Après polissage, les échantillons sont nettoyés dans l'eau distillée et exposés aux ultrasons pendant 1 minute.

1.3. Traitement de surface : conversion chimique à base de chrome trivalent

Le traitement de surface appliqué à l'alliage d'aluminium 2024 peut être divisé en deux grandes étapes : la préparation de surface et le traitement de surface à proprement parler (Figure 25). La préparation de surface vise à nettoyer la surface des impuretés et autres hétérogénéités ayant un impact néfaste sur le traitement ultérieur. Pour cela, la préparation est réalisée par immersion successive des éprouvettes dans une solution de dégraissage et de décapage. Le traitement de surface qui suit correspond à une immersion des éprouvettes dans une solution de conversion chimique à base de chrome trivalent (TCP) puis à différents post-traitements (solution PACS et étuvage).

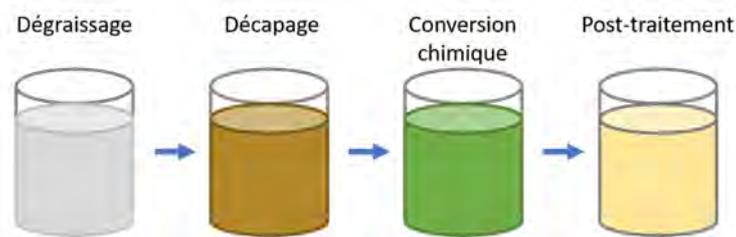


Figure 25 : Gamme industrielle de traitement de conversion chimique des alliages d'aluminium

La gamme complète de traitement de conversion chimique est ainsi composée des étapes suivantes :

- Nettoyage au chiffon imbibé d'acétone
- Dégraissage alcalin dans une solution composée de tripolyphosphate de sodium, de borax et de tensio-actif Turco 4215 add pendant 20 minutes à 60°C. Le pH de la solution est proche de 9.
- Rinçage en bain d'eau osmosée dit « mort » puis rinçage sous jet d'eau osmosée.
- Décapage acide dans une solution de type sulfo-nitro-ferrique durant 5 minutes à température ambiante. Le pH de la solution est proche de 1.
- Rinçage en bain d'eau osmosée dit « mort » puis rinçage sous jet d'eau osmosée.
- Conversion chimique dans une solution de sel d'hexafluoro-zirconate et d'un sel de chrome III pendant 10 minutes à 40°C. Durant le traitement, la solution n'est pas agitée. Le pH de la solution est maintenu entre 3,8 et 4 à l'aide d'une solution d'ammoniaque (10%_v) et d'acide sulfurique (10%_v).

- Rinçage en bain d'eau osmosée dit « mort » puis rinçage sous jet d'eau osmosée.
- Post-traitement par immersion dans une solution d'eau oxygénée et d'un sel de lanthane durant 5 minutes à température ambiante. Le pH de la solution est compris entre 4,2 et 5,3.
- Rinçage en bain d'eau osmosée dit « mort » puis rinçage sous jet d'eau osmosée.
- Etuvage à 60°C pendant 10 minutes.

Dans le cadre de cette étude, le traitement est parfois interrompu après chaque étape du procédé de traitement, auquel cas, les échantillons sont uniquement séchés sous air-comprimé déshuilé. Les échantillons traités sont, sauf cas particulier, laissés à l'air libre pendant 24 heures avant toute analyse.

Afin de réaliser une étude comparative sur les décapages acides de type sulfo-nitro-ferrique, deux autres solutions de décapage acide seront employées ponctuellement à la place du décapage SNF développé par Mecaprotec:

- SOCOSURF A1806 – A1858 (Socomore) : 40%_v. SOCOSURF A1858 + 10%_v. SOCOSURF A1806 à 50°C durant 5 minutes.
- BONDERITE C-IC Smut-Go NC Aero (Henkel) : 20%_v. Bonderite C-IC Smut-Go NC Aero à température ambiante durant 5 minutes.

Pour tous les traitements, un volume de 4,5 litres de solution a été préparé pour chaque bain permettant le traitement d'échantillons de quelques cm² à 1 dm². Un même bain permet de traiter environ 20 éprouvettes avant d'être considéré comme trop vieux.

Afin d'étudier les mécanismes de formation de la couche de conversion, des traitements de conversion ont été réalisés pour divers temps caractéristiques. Afin d'assurer la reproductibilité des essais, ces « temps caractéristiques » ont été déterminés et sont validés en réalisant un suivi de potentiel d'abandon durant le traitement. Pour un même temps caractéristique, plusieurs échantillons sont réalisés puis sélectionnés ou non en fonction de l'évolution du potentiel d'abandon enregistré.

II Techniques d'analyse

II.1. Mesures électrochimiques

II.1.i Suivi du potentiel en circuit ouvert

Le suivi du potentiel en circuit ouvert (OCP) d'un échantillon permet de réaliser un suivi des réactions se produisant à sa surface au cours de l'immersion dans la solution considérée. Dans ces travaux, des

suivis d'OCP ont notamment été réalisés dans les solutions de conversion chimique pour analyser la croissance des couches de conversion. Pour cela un potentiostat VSP-150 de marque Biologic et un montage à deux électrodes sont employés. Le montage est composé de :

- Une électrode de référence au calomel saturée (ECS) ($E = + 0,24 \text{ V/ENH}$) directement immergée dans la solution de conversion.
- L'électrode de travail, constituée par l'alliage à étudier. La plaque d'alliage 2024 est masquée à l'aide de silicone mono-composant (CAF1, Bluestar Silicones) afin de n'exposer qu'une face de l'échantillon à la solution.

La mesure d'OCP est réalisée dans un bécher thermostaté d'un volume de 1 litre dépourvu d'agitation afin de réaliser l'essai dans les conditions les plus proches des conditions opératoires usuelles. Afin d'enregistrer les premiers instants du processus de formation de la couche de conversion, la mesure du potentiel est lancée en même temps que l'immersion de l'échantillon.

II.1.ii Evaluation des propriétés anticorrosion

Polarisation potentiodynamique

Afin d'évaluer les propriétés en corrosion de la surface des alliages d'aluminium étudiés, des courbes de polarisation potentiodynamique ont été tracées. Souvent obtenues en effectuant un balayage des potentiels cathodiques vers les potentiels anodiques, les courbes de polarisation ont été réalisées ici en séparant les branches anodique et cathodique afin de limiter l'impact que pourraient avoir certaines modifications des propriétés électrochimiques de la surface. Un potentiostat VSP150 (Biologic) et un montage à trois électrodes (Electrode de référence ECS, contre-électrode en platine, électrode de travail) (Figure 26) ont été utilisés.

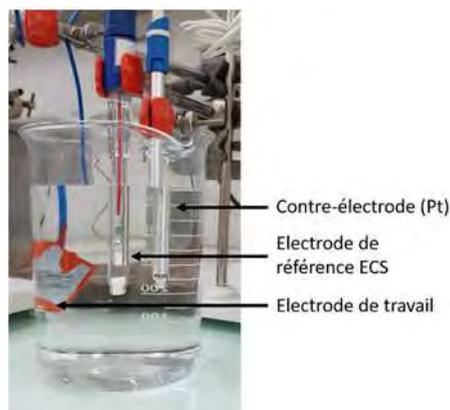


Figure 26 : Montage à trois électrodes utilisé pour les essais de polarisation potentiodynamique

L'étude a été conduite dans deux milieux aux propriétés distinctes. Une solution de chlorure de sodium (NaCl à 0,5 M), très agressive vis-à-vis de l'alliage 2024, a été utilisée afin d'étudier les

mécanismes de corrosion de l'alliage avec ou sans traitement de conversion chimique ; de plus, une solution de sulfate de sodium (Na_2SO_4 à 0,1 M), peu agressive vis-à-vis de l'alliage 2024, a permis d'étudier la réactivité des particules intermétalliques grossières présentes en surface de l'alliage [26,90]. Dans tous les cas, le balayage en potentiel est réalisé à une vitesse de 500 mV.h^{-1} . La branche anodique est enregistrée pour l'intervalle [OCP - 0,005 V ; 0,5 V] et la branche cathodique pour l'intervalle [-1 V ; OCP + 0,005 V], en partant de l'OCP. Chaque mesure est répétée trois fois afin de s'assurer de la reproductibilité des résultats, les valeurs présentées correspondent à la moyenne sur les trois mesures. Le potentiel d'initiation des piqûres est relevé à l'intersection des tangentes associées pour l'une au plateau de passivité et pour l'autre à la brusque augmentation de courant.

Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

Afin d'affiner notre compréhension des mécanismes de corrosion, des mesures de Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) ont été conduites sur les différents alliages. Les mesures sont réalisées dans une cellule de corrosion plane (Gamry PTC1™ Paint Test Cell) composée de trois électrodes : électrode de référence ECS, électrode de travail en graphite et électrode de travail (Figure 27). La surface de l'électrode de travail, sous forme de plaque, est délimitée à 10 cm^2 par un masque en Téflon.

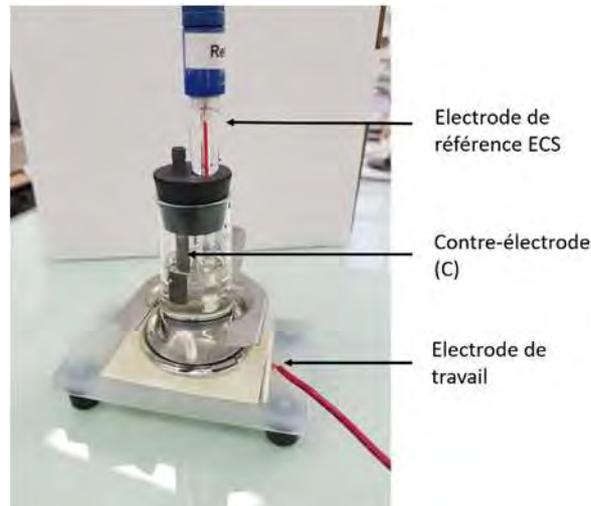


Figure 27 : Cellule à trois électrodes utilisée pour les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique

Comme pour les polarisations potentiodynamiques, deux solutions ont été employées : NaCl à 0,5M [80,91,92] et Na_2SO_4 à 0,1M [73,76]. Après stabilisation des échantillons à l'OCP durant 1 heure, la mesure d'impédance est réalisée de 6.10^{-4} à 5.10^{-3} Hz selon une répartition logarithmique avec une perturbation ΔV (rms) de 10 mV. Ce processus est répété durant un mois d'immersion avec des mesures réalisées à 0, 3, 7, 14, 21 et 28 jours. Entre deux mesures d'impédance, l'électrode de référence et la contre-électrode sont retirées de la solution. La solution n'est pas agitée et est

naturellement aérée durant toute la durée de l'essai. Chaque essai est répété deux fois afin de vérifier la reproductibilité des résultats ; si les deux mesures sont différentes, deux essais supplémentaires sont réalisés.

L'exploitation des données est réalisée par simulation à l'aide des circuits électriques équivalents, présentés en Figure 28 [76,91]. Ces circuits incluent la résistance de l'électrolyte R_e ainsi que deux constantes de temps associées à différents processus. Pour les substrats étudiés après décapage acide, une constante de temps est associée aux processus électrochimiques à l'interface métal/électrolyte et est représentée par une résistance R_{ct} et un élément à phase constante CPE (Q_{dl} et α_{dl}). La seconde constante de temps correspond à la diffusion de l'oxygène en surface de l'alliage et est représentée à nouveau par une résistance et un CPE ($R_{diff\ Ox}$, $Q_{diff\ Ox}$ et $\alpha_{diff\ Ox}$).

Pour les substrats après traitement de conversion, le circuit emploie deux constantes de temps représentées chacune par une résistance et un CPE. Les processus électrochimiques à l'interface métal/couche de conversion sont représentés par une résistance R_{ct} en parallèle d'un CPE (Q_{dl} et α_{dl}). La seconde constante de temps est associée aux propriétés intrinsèques de la couche de conversion et est composée d'une résistance R_{coat} , traduisant la résistance de la couche de conversion, et d'un CPE (Q_{coat} et α_{coat}), permettant d'évaluer la quantité de défauts de la couche.

Ces deux circuits sont extraits de la littérature [76,91]. Ils ont été retenus parmi un grand nombre de circuits car ils semblent représentatifs des processus électrochimiques pouvant être attendus pour les différents systèmes. Par ailleurs, comme cela sera mis en évidence par la suite, l'adéquation entre mesures expérimentales et calculs sur la base des circuits équivalents est relativement bonne. Effectivement, afin de valider l'adéquation mathématique de la simulation avec les données expérimentales, il est pris en référence un coefficient de détermination R^2 supérieur à 0,999.

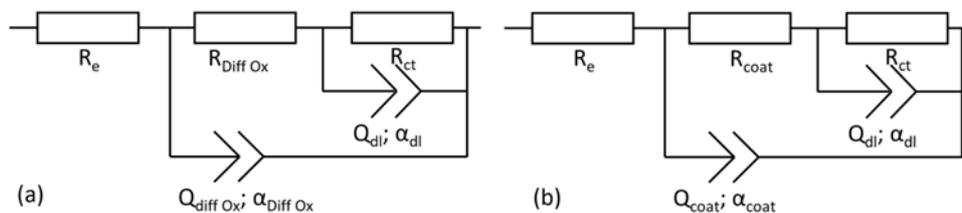


Figure 28 : Circuits équivalents utilisés pour l'exploitation des données de spectroscopie d'impédance électrochimique sur substrat décapé (a) et après traitement de conversion TCS et TCS-PACS (b)

Mesure du taux de couverture de la surface par le cuivre

Le taux de cuivre en surface de l'alliage a été évalué par voltampérométrie cyclique en comparant l'aire du pic associé à l'oxydation du cuivre métallique en cuivre (I) de l'alliage ($A_{alliage}$) à celui d'un

échantillon de cuivre pur ($A_{Cu\ pur}$). La mesure est réalisée avec un montage à trois électrodes identique à celui employé pour les polarisations potentiodynamiques (Figure 26). La solution utilisée ($8,17\ g\cdot L^{-1}\ Na_2B_4O_7\cdot 10\ H_2O$, $7,07\ g\cdot L^{-1}\ H_3BO_3$) [12,50–52] est désaérée par bullage d'azote durant 15 minutes avant immersion de l'électrode de travail puis 5 minutes avant de débiter la polarisation. Le cycle de polarisation est réalisé en suivant les étapes suivantes [51]:

- a. Polarisation à $-0,7V_{ECS}$ durant 5 minutes
- b. Balayage de $-0,7$ à $0,3\ V_{ECS}$ puis jusqu'à $-1,2\ V_{ECS}$ à $1\ mV\cdot s^{-1}$
- c. Polarisation à $-0,7\ V_{ECS}$ durant 10 minutes
- d. Répétition de l'étape (b)
- e. Polarisation à $-0,7\ V_{ECS}$ durant 20 minutes
- f. Répétition de l'étape (b)

La réalisation de paliers à $-0,7\ V_{ECS}$ et le bullage d'azote ont pour objectif de réduire les réactions d'oxydation de l'aluminium conduisant à l'apparition d'un courant parasite dans la zone d'intérêt. Afin de s'affranchir d'une évolution de courant associée à l'oxydation de l'aluminium, une ligne de base linéaire est utilisée pour délimiter le pic du cuivre. Les aires sous le pic et sous la ligne de base sont ensuite calculées à l'aide de l'approximation des rectangles. Le taux de recouvrement par le cuivre est calculé selon l'Équation 1 [12,50–52], avec l'aire mesurée lors du dernier cycle (e).

$$\theta_{Cu} = \frac{A_{alliage}}{A_{Cu\ pur}} \times 100$$

Équation 1 : Calcul du taux de recouvrement par le cuivre de la surface des alliages d'aluminium

Mesure du pH local

Comme décrit au chapitre 1, les mécanismes de formation de la couche de conversion sont associés à une variation locale du pH. Localisée à quelques micromètres de la surface, cette variation de pH peut être mesurée à l'aide d'une microélectrode de pH composée de tungstène [93–96]. L'oxyde de tungstène WO_3 est connu pour sa sensibilité au pH ; en effet, la quantité de protons insérés dans l'oxyde varie aisément avec le pH. Cette variation de la quantité de protons est à l'origine des propriétés électrochromes de l'oxyde WO_3 . Le suivi du potentiel en circuit ouvert de l'oxyde permet alors de calculer le pH du milieu après étalonnage à des pH connus.

- o Fabrication de la microélectrode de pH :

La microélectrode de pH est constituée d'un fil de tungstène (diamètre de $100\ \mu m$) emprisonné dans une résine d'enrobage à froid (Figure 29) et relié à un fil de cuivre. L'extrémité de l'électrode est polie à la pâte diamantée jusqu'au grain $1\ \mu m$ après enrobage.

L'oxyde de tungstène est formé par polarisation cyclique (20 cycles) en solution acide (H_2SO_4 à 2M) entre 1,2 et 2,4 V_{ECS} ce qui permet d'obtenir un optimum en termes de temps de réponse selon Yamamoto et al. [96]. L'électrode est stockée durant 12 heures, en étant immergée dans la solution acide avant toute utilisation.

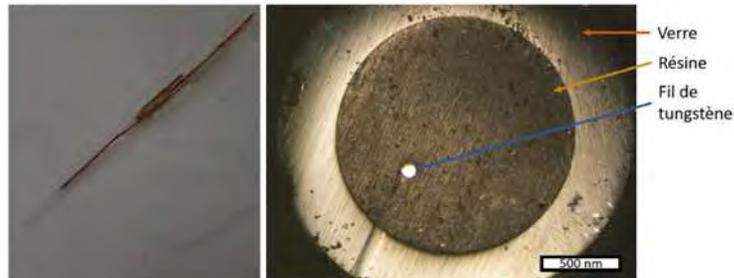


Figure 29 : Sonde de pH local fabriquée à partir d'un fil de tungstène de 100 μm de diamètre

o Etalonnage de la microélectrode :

L'étalonnage de la microélectrode se fait par mesure de son potentiel en circuit ouvert à l'aide d'un potentiostat VSP-150 (Biologic) dans des solutions de TCS à différents pH (Figure 30). Le pH des solutions est par ailleurs mesuré à l'aide d'un pH-mètre Proline B210 de marque Prosense et d'une électrode de pH en verre. A partir de pH 4,2, la solution précipite fortement et la mesure de potentiel est fortement perturbée : l'étalonnage est donc réalisé pour des valeurs de pH comprises entre 3 et 4.

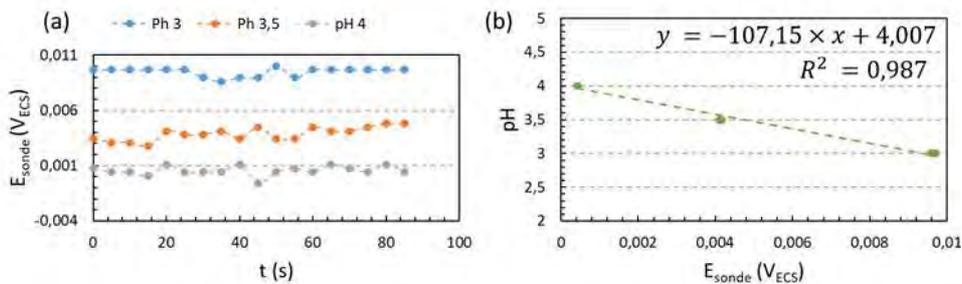


Figure 30 : OCP de la microélectrode de pH dans des solutions de TCS à différents pH et courbe d'étalonnage résultante de la microélectrode de pH.

o Réalisation de la mesure de pH local :

Afin de réaliser la mesure de pH local, le support d'un microscope électrochimique (Biologic, M470 ic-SECM) est employé afin de positionner la microélectrode à une distance comprise entre 100 et 150 micromètres de la surface de l'alliage. Dans un premier temps, le potentiel de la microélectrode est stabilisé dans la solution de TCS durant 5 minutes. La microélectrode est ensuite positionnée, grâce au support mobile et à l'aide d'une caméra, proche de la surface de l'échantillon qui est inséré dans la cellule du SECM, au départ vide de solution. La solution de TCS est alors ajoutée dans la cellule en

veillant à ce qu'elle pénètre bien entre la microélectrode et l'alliage. L'OCP de l'alliage et de l'électrode sont enregistrés durant 10 minutes par un bi-potentiostat SP 300 (Biologic). Le pH de la solution au voisinage de la surface de l'échantillon est alors calculé à l'aide de la courbe d'étalonnage.

II.2. Autres caractérisations et analyses de surface

II.2.i *Usage de la microscopie électronique*

Observations de surface et caractérisation de la microstructure des alliages

L'observation de la surface des échantillons, avant ou après traitement de conversion, est réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage équipé d'une source FEG de marque JEOL JSM6700F de la plateforme de micro-caractérisation Raimond Castaing à Toulouse (Figure 31). La tension d'accélération est fixée entre 5 et 10 kV afin de caractériser la morphologie de la surface et/ou la microstructure de l'alliage. La nature des particules intermétalliques présentes en surface de l'alliage est déterminée à l'aide d'un détecteur EDS SDD X-Max 80 mm² de marque Oxford Instruments AZtechEnergy.



Figure 31 : MEB-FEG JEOL JSM6700F de la plateforme Raimond Castaing, Toulouse

En raison de la taille de la poire d'interaction, seules les particules intermétalliques grossières d'un diamètre supérieur à 2 μm sont étudiées. Pour cela, six zones sont analysées dans le plan de laminage et six autres perpendiculairement à ce plan, la taille globale de la zone analysée correspondant approximativement à 0,1 mm². Sur l'ensemble de la zone, toutes les particules sont analysées, ce qui correspond à plus de 100 particules. Elles sont classées par catégories par comparaison avec la composition moyenne de la matrice mesurée elle-même par EDS en 20 points (Tableau 6).

Type	AlCuMnFe(Si)	AlCuMg	AlCu
Paramètres de classement	$Fe > \overline{Fe} + 0,2$ $Cu > \overline{Cu}$	$Mg > \overline{Mg} + 0,5$ $Fe \approx \overline{Fe}$	$Mg \approx \overline{Mg}$ $Fe \approx \overline{Fe}$ $Cu > \overline{Cu} + 1$

Tableau 6 : Paramètres de classement des particules intermétalliques par rapport à la composition moyenne de la matrice. \overline{X} = composition moyenne de la matrice pour l'élément X.

La fraction surfacique des particules est également calculée en travaillant sur les micrographies obtenues en électrons rétrodiffusés sur les six zones précédemment identifiées. La mesure de fraction surfacique de particules intermétalliques est réalisée à l'aide du logiciel ImageJ. Les paramètres de sélection pour l'analyse des particules sont fixés pour chaque image afin d'éliminer le bruit et les particules d'un diamètre inférieur à 2 μm . Pour la mesure des cavités présentes en surface des échantillons, le même protocole est appliqué de façon à éliminer le bruit uniquement.

Préparation de lames MET et de coupes en tranches par FIB

Pour analyser la microstructure et mesurer l'épaisseur des couches de conversion, des lames minces sont réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage FEI Helios 600i, équipé d'un canon à ions gallium, à la plateforme de micro-caractérisation Raimond Castaing (Figure 32). Les échantillons, après traitement de conversion, sont préalablement recouverts d'une couche de carbone (0,5 μm , couche réalisée sous faisceau d'électrons à 5kV et 2,5 nA, précurseur Naphtalène (C_{10}H_8)) puis d'une couche de platine ionique (3 μm , 30 kV à 0,43 nA, précurseur : Methylcyclopentadieny(triméthyl)platinium ($\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3\text{Pt}(\text{CH}_3)_3$)). La lame est ensuite découpée, fixée sur une grille en molybdène ou cuivre puis amincie sous faisceau d'ions à 30 kV de 47 nA à 80 pA.

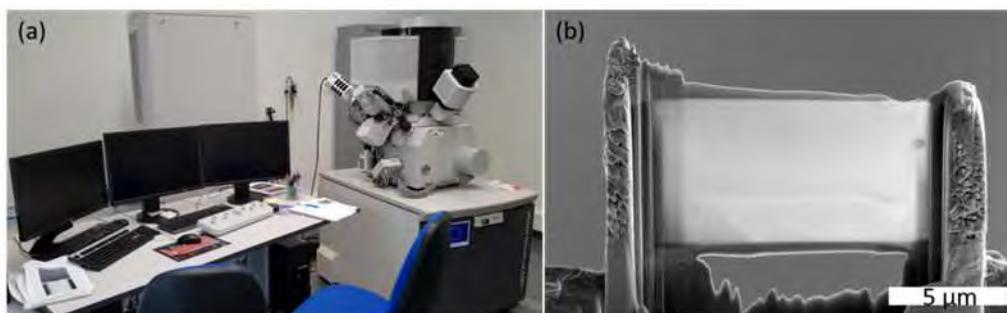


Figure 32 : MEB-FIB FEI HELIOS 600i (a) et lame MET préparée au FIB (b)

Dans le cas particulier de la mesure d'épaisseur des couches de conversion, au minimum 12 heures après le traitement, la surface est recouverte d'or par PVD (environ 80 nm) avant le dépôt de carbone afin d'obtenir un contraste suffisant entre la couche de conversion et les dépôts de découpe. La mesure d'épaisseur se fait par observation de la tranche sur le MEB-FIB FEI Helios 600i.

Microscopie électronique en transmission

Afin d'étudier la microstructure et la composition chimique de la couche de conversion, les lames minces préalablement préparées par FIB sont observées avec un microscope électronique en transmission de marque JEOL JEM-2100F – EDS équipé d'un étage STEM et d'un détecteur EDX SDD (Bruker) à la plateforme de micro-caractérisation Raimond Castaing.

II.2.ii Spectroscopie XPS

Afin de compléter les analyses précédentes et de déterminer la nature et l'environnement chimique des éléments constitutifs de la couche de conversion, des analyses par spectroscopie XPS ont été réalisées à la plateforme PLACAMAT (Bordeaux) à l'aide d'un spectromètre K-Alpha de marque ThermoFisher Scientific opérant à 10^{-9} mbar. La source de rayons X employée est une source Al K α monochromatique, d'énergie 1486,6 eV. Le spot de mesure est fixé à un diamètre de 200 μm .

Afin de réaliser des profils de concentration dans la couche de conversion, la surface est décapée à l'aide d'un canon à ions argon (500 eV) avec un spot de 500 μm . Les conditions opératoires employées permettent un décapage de 0,3 $\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$ sur SiO $_2$.

II.2.iii Microscopie à force atomique - AFM

L'évaluation de la topographie de la surface au cours de la croissance de la couche de conversion est réalisée par microscopie à force atomique (Atomic Force Microscopy ou AFM). Le principe de cette technique repose sur la mesure des forces attractives ou répulsives entre deux atomes. Un profil topographique d'une surface est reconstitué par mesure locale des forces d'interaction entre un agrégat d'atomes (la pointe) et la surface de l'échantillon (Figure 33).

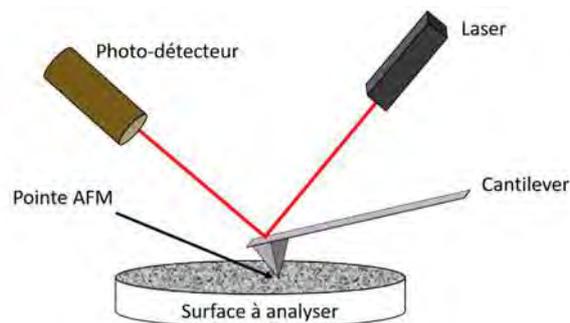


Figure 33 : Schéma de principe de l'AFM

Pour cette étude, les mesures ont été réalisées à l'air avec l'AFM/STM modèle 5500 de marque PicoPlus. Les pointes AFM utilisées sont fabriquées en Si N-type ($k = 25-75 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$). Elles sont fournies par AppNano et employées en mode Tapping[®] à une fréquence de 300 kHz. Le logiciel permettant l'enregistrement et le traitement des données est PicoView.

II.2.iv *Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy*

Le GD-OES est employé afin de réaliser des profils d'intensité continus des différents éléments de la couche de conversion. Les profils obtenus, complémentaires des profils de concentration XPS discontinus, sont ici employés de façon qualitative.

Principe

L'analyse par spectroscopie de décharge lumineuse s'appuie sur le principe de la pulvérisation cathodique (Figure 34). Les ions plasmagènes, typiquement Ar^+ , sont accélérés dans le plasma et impactent la surface de la cathode, constituée par la surface à analyser. L'impact des ions argon conduit à une érosion de la surface et à l'expulsion de particules de la cathode dans le plasma. Ces particules, au même titre que le gaz plasmagène, peuvent être ionisées par interaction avec des électrons ou collisions avec d'autres particules.

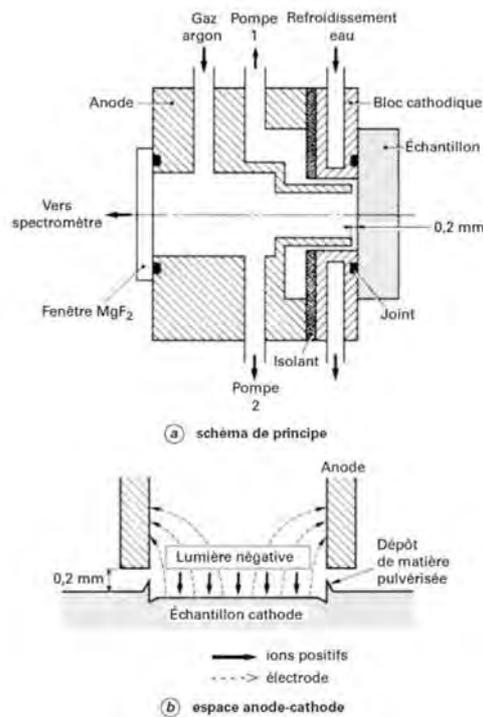


Figure 34 : Schéma de principe de la lampe de Grimm employée en spectroscopie de décharge lumineuse [97]

Ces particules vont ensuite émettre un photon caractéristique de la désexcitation de l'élément chimique. Ainsi, en mesurant la variation d'intensité d'une raie caractéristique, il est possible d'évaluer la variation de la quantité d'un élément donné au cours de la pulvérisation de la cathode.

Instrumentation

L'équipement utilisé est un spectromètre GD-Profilier 2 de marque HORIBA implanté à la plateforme de micro-caractérisation Raimond Castaing. Ce spectromètre est équipé d'une source de courant

radiofréquence permettant l'étude de matériaux isolants. 42 polychromateurs permettent l'analyse simultanée de 42 éléments (Figure 35) ; s'y ajoute un monochromateur pour l'analyse d'un autre élément au choix. Le plasma est généré à une pression de 635 Pa d'argon. Le générateur radiofréquence est fixé à une fréquence de 13,56 MHz et à une puissance de 35W. Avant analyse, la chambre est balayée sous flux d'argon pendant 120 secondes avant démarrage du plasma. Durant la pulvérisation, l'enregistrement est réalisé à une fréquence de 10 Hz. La surface analysée est classiquement un disque de 4 mm de diamètre. Les raies d'émission utilisées pour la détection des éléments sont 130,217 nm pour l'oxygène, 165,701 nm pour le carbone, 324,754 nm pour le cuivre, 339,198 nm pour le zirconium, 396,152 nm pour l'aluminium, 425,433 nm pour le chrome et 685,602 nm pour le fluor.

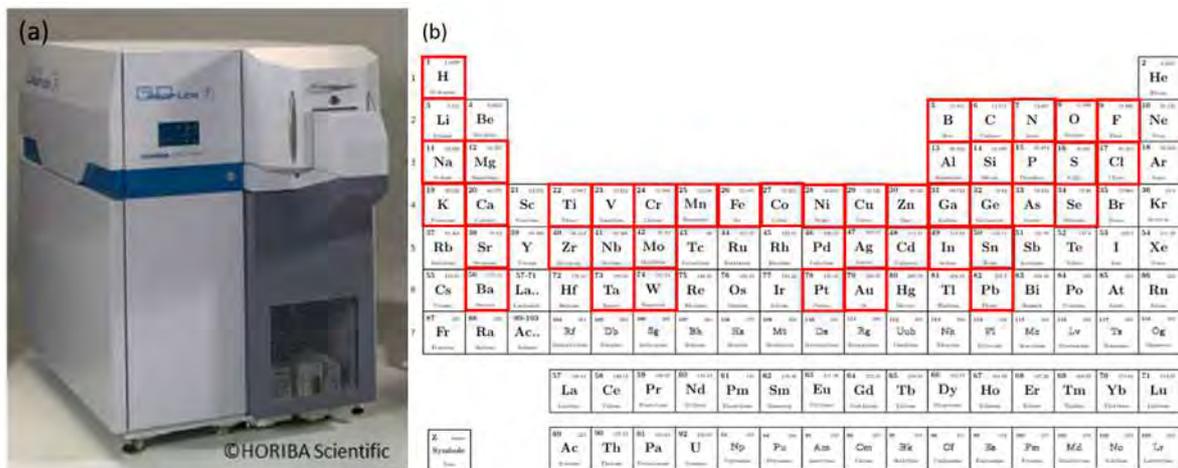


Figure 35 : GD-profiler 2 de marque Horiba (a) et éléments analysables pré-définis (b) par les polychromateurs

II.3. Caractérisation industrielle

Corrosion accélérée sous brouillard salin

Les performances anticorrosion des couches de conversion ont aussi été évaluées par exposition des échantillons après conversion à un brouillard salin neutre suivant la norme ISO9227 (Tableau 7). La norme ISO9227 ne définit pas de facteur d'accélération permettant de relier la durée d'exposition au brouillard salin à une durée de vie en condition réelle ; le seuil minimum de tenue au brouillard salin retenu dans cette étude est celui nécessaire à la certification des pièces par les donneurs d'ordre du secteur aéronautique et clients de Mecaprotec Industries, à savoir 168h sans piqûre pour un alliage d'aluminium traité par conversion chimique et non revêtu par une peinture. L'enceinte utilisée est une enceinte de corrosion accélérée S2000-iS de marque Ascott (Figure 36) située à Mecaprotec Industries à Muret.



Figure 36 : Enceinte de corrosion accélérée sous brouillard salin neutre

Un test de corrosivité est réalisé sur acier normalisé CR-4 tous les mois. Le brouillard salin de Mecaprotec Industries présente une corrosivité de 72 g/m². Le nombre de piqûres sur les échantillons est relevé toutes les 24 heures en semaine mais n'est pas relevé les samedis et dimanches. Avant comptage, chaque éprouvette est rincée à l'eau osmosée puis séchée. Selon la norme, une piqûre est comptabilisée dès lors qu'elle présente « un point », correspondant à la piqûre elle-même, et une « coulure » de produits de corrosion quelle que soit sa taille. Les éprouvettes sont ensuite replacées dans l'enceinte de corrosion accélérée. Les spécifications « clients » du domaine aéronautique définissent la limite de 5 piqûres par dm² comme correspondant à une « corrosion généralisée ».

Paramètre	Intervalle de fonctionnement
Densité de la solution mère à 25°C	1029 à 1036
pH de la solution mère	6,5 à 7,2
Débit du brouillard par collecteur	1 à 2 ml.h ⁻¹
Pression d'air	0,9 ± 0,1 bar
Température de l'enceinte	35 ± 2°C
Température du saturateur d'air	45°C

Tableau 7: Paramètres de fonctionnement de l'enceinte de corrosion

Chapitre 3 : Influence de la préparation de surface sur les propriétés de surface de l'aluminium

Introduction

Comme indiqué dans le chapitre I, la préparation de surface des alliages d'aluminium avant traitement de surface est connue pour avoir un impact significatif sur les propriétés finales de la surface [56,57,98,99]. Industriellement, la préparation de surface est décomposée en deux étapes, le dégraissage et le décapage, et vise à préparer la surface à recevoir un traitement de surface (anodisation, conversion chimique, peinture...).

Dans les travaux présentés, la procédure de préparation de surface est composée d'un dégraissage alcalin par immersion ayant pour objectif d'éliminer les polluants organiques (encres, graisses, huiles de coupe...) de la surface. Cette étape est suivie d'un traitement de décapage acide par immersion ayant pour objectif de dissoudre les particules intermétalliques et l'oxyde natif présents en surface de l'alliage.

Ce chapitre est centré sur l'impact de la préparation de surface sur les propriétés physique et chimique de la surface à traiter. Dans un premier temps, l'impact de différentes solutions de décapage sur l'alliage d'aluminium 2024-T3 sera étudié. Ensuite, les propriétés de surface de différents alliages d'aluminium seront étudiées après chaque étape de préparation de surface afin de déterminer les paramètres ayant une influence majeure sur les propriétés de la couche de conversion.

I Etude de l'action de différentes solutions de décapage acide sur l'alliage d'aluminium 2024-T3 laminé

Afin d'évaluer l'activité de différentes solutions de décapage, des mesures de vitesse d'attaque sur l'alliage d'aluminium 2024-T3 $A_{\text{laminé}}$ ont été réalisées par évaluation de la perte de masse, estimée à l'aide de la masse volumique de l'alliage d'aluminium 2024, après 6 heures d'immersion dans la solution de décapage. Les solutions de décapage étudiées sont le SNF (Sulfo-Nitro-Ferrique) développé par Mecaprotec Industries, la solution Bonderite SmutGo NC Aero de Henkel et la solution Socosurf A1858 /A1806 de Socomore. Les différentes mesures mettent en évidence des vitesses d'attaque très différentes pour les trois solutions (Tableau 8). Les trois solutions sont composées principalement d'acide sulfurique, d'acide nitrique et de fer (III) ; néanmoins, seule la composition de la solution SNF est connue précisément. La vitesse d'attaque mesurée pour la solution Socosurf est la plus élevée ce qui est cohérent avec sa température d'utilisation (50°C) justifiant une agressivité élevée de la solution. Les solutions SNF et Bonderite sont employées à température ambiante et présentent des vitesses d'attaque plus faibles. La vitesse d'attaque intermédiaire de la solution Bonderite est certainement due à la présence d'hydrogénodifluorure de sodium (1 à 5%_{wt.} [100]) conduisant à la formation d'ions fluorures.

	SNF	BONDERITE	SOCOSURF
Vitesse d'attaque (nm.min ⁻¹)	0,2 ± 0,1	20 ± 1	51 ± 4

Tableau 8 : Vitesse d'attaque moyenne (nm.min⁻¹) mesurée après 6 heures d'immersion dans différents bains de décapage acide sur l'alliage 2024-T3 $A_{\text{laminé}}$

I.1. Observation de la morphologie de surface induite

Les trois solutions étudiées présentent donc des agressivités très différentes vis-à-vis de l'alliage d'aluminium 2024-T3. Avant conversion chimique, le décapage a pour objectif d'éliminer les particules intermétalliques, sources d'hétérogénéité de compositions, et l'oxyde natif de l'alliage d'aluminium. L'observation de la surface décapée (Figure 37), met en évidence la présence de peu de particules intermétalliques grossières ($\varnothing > 2 \mu\text{m}$) en surface. L'analyse d'images de clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés permet de calculer la fraction surfacique moyenne occupée par ces particules. Avant préparation de surface, les particules intermétalliques grossières ($\varnothing > 2 \mu\text{m}$) occupent 0,8 % de la surface de l'alliage. La fraction surfacique de particules mesurée après décapage acide est reportée dans le Tableau 9. Pour le décapage SNF (Figure 37a), les particules sont éliminées et de nombreuses cavités (i.e. zones noires sur les micrographies MEB), associées à la dissolution ou au déchaussement des particules intermétalliques, sont observées. Les substrats décapés avec les solutions Bonderite et Socosurf présentent aussi des cavités associées à

l'élimination de particules mais aussi des particules intactes. On note la présence d'un liseré de matrice dissoute autour de ces particules correspondant à l'activité cathodique des particules. Après décapage acide SNF, la fraction de particules est inférieure à 0,1% tandis qu'elle est de 0,3 et 0,6 % respectivement pour les solutions Socosurf et Bonderite en accord avec ce qui est observé sur les micrographies à faible grossissement (Figure 37 a,c,e). En parallèle, la fraction surfacique de cavités augmente pour tous les décapages étudiés. Pour le décapage SNF, la proportion de cavités est cohérente avec la part de particules éliminées ($\approx 0,7\%$) car toutes les particules ne génèrent pas une cavité. Pour les deux autres décapages, l'augmentation de la fraction surfacique des cavités est beaucoup plus importante que la fraction surfacique des particules éliminées. Cela semble indiquer un agrandissement important de la surface des cavités existantes ou la formation de cavités pouvant être associées à des piqûres comme le suggèrent Toh et al. [36].

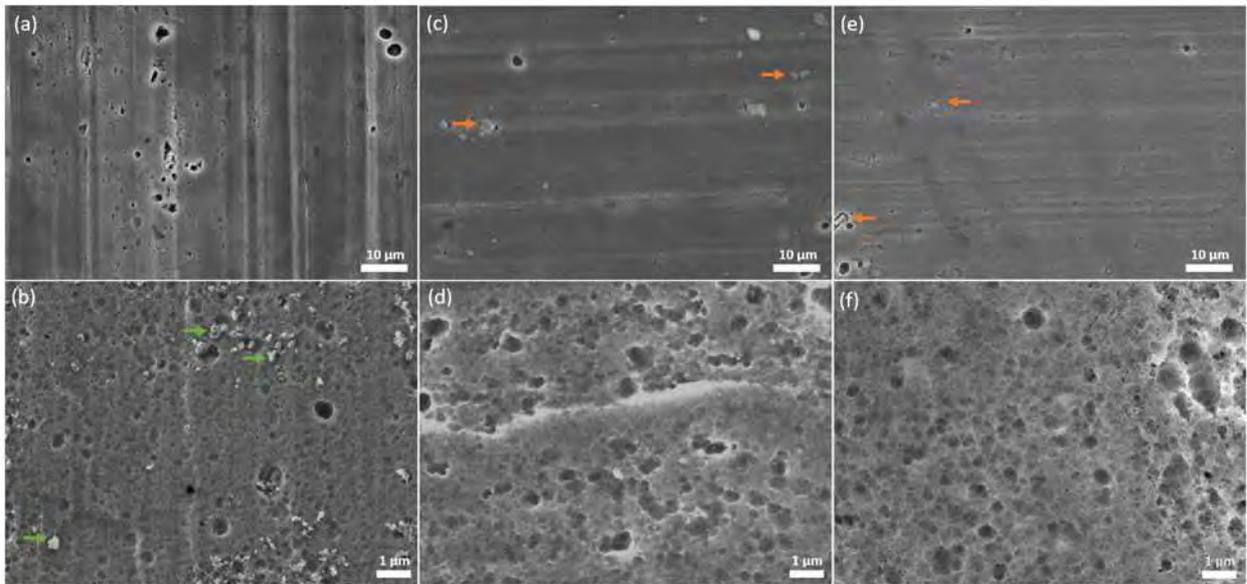


Figure 37 : Micrographies MEB-FEG de la surface de l'alliage 2024-T3 $A_{\text{laminé}}$ après différents décapages acide : (a, b) décapage SNF ; (c, d) décapage Bonderite C-IC SmutGo NC Aero (HENKEL) ; (e, f) décapage Socosurf A1858-11806 (Socomore) (flèches vertes : impuretés et résidus ; flèches oranges : particules intermétalliques non dissoutes)

A grossissement plus élevé, la morphologie de surface est caractéristique d'une attaque chimique résultant de la préparation de surface [36,60,62]. Cette morphologie caractéristique est généralement nommée « scalloped surface » et est associée à la ségrégation d'éléments d'alliage et d'impuretés moins solubles que l'aluminium comme présenté au paragraphe I.2.ii. Après traitement Bonderite et Socosurf, la taille des alvéoles est plus importante qu'après le traitement SNF indiquant une attaque chimique plus sévère de la surface, ce qui est cohérent avec la vitesse d'attaque plus élevée pour ces deux bains de décapage. Des résidus et impuretés (Figure 37 – flèches vertes) sont visibles uniquement après décapage acide SNF. Après décapage Bonderite et Socosurf, des particules

intermétalliques grossières non dissoutes sont visibles en surface de l'alliage (Figure 37 – flèches oranges).

	Avant préparation de surface	SNF	BONDERITE	SOCOSURF
Fraction surfacique de particules intermétalliques grossières ($\phi > 2 \mu\text{m}$)	$0,8 \pm 0,1$	$< 0,10 \pm 0,05$	$0,6 \pm 0,1$	$0,3 \pm 0,1$
Fraction surfacique de cavités	$0,3 \pm 0,2$	$0,8 \pm 0,2$	$0,8 \pm 0,2$	$1,9 \pm 0,2$

Tableau 9 : Fraction surfacique de particules intermétalliques grossières et de cavités en surface de l'alliage après décapage acide sur alliage 2024 T3 $A_{\text{laminé}}$

1.2. Réactivité de la surface après décapage acide

L'une des principales sources de défauts d'une couche de conversion est liée à la présence de particules intermétalliques grossières en surface constituant des hétérogénéités de composition modifiant localement la réactivité de la surface d'aluminium. Le cuivre des particules intermétalliques est connu pour catalyser les réactions d'oxydo-réduction menant à l'augmentation du pH local et induire en conséquence l'accroissement local de l'épaisseur de la couche de conversion [8,45,47,81,101]. La réactivité électrochimique des particules intermétalliques en surface des alliages d'aluminium peut être étudiée par polarisation anodique en milieu sulfate [26,90]. En effet, un pic caractéristique de la réactivité de ces particules est observable entre -0,1 et 0,2 V_{ECS} en fonction de la nature des particules intermétalliques. Ce pic peut être associé à la dissolution des particules intermétalliques comme suggéré par Blanc [26] et Carbonini [90] ou à l'oxydation du cuivre des particules [12,50]. Les courbes de polarisation anodique réalisées après préparation de surface de l'alliage $A_{\text{laminé}}$ sont reportées en Figure 38. Aucune courbe de polarisation ne présente de pic entre -0,1 et 0,2 V_{ECS} caractéristique de l'activité des particules intermétalliques. Pour l'échantillon décapé avec la solution SNF, la proportion de particules intermétalliques résiduelles étant très faible, ce résultat était attendu. Pour les échantillons décapés avec les solutions Socosurf et Bonderite, l'absence de pic est plus surprenante en raison de la fraction surfacique de particules non négligeable après décapage acide (Tableau 9). Pour mieux interpréter ces courbes de polarisation, il est nécessaire de déterminer la nature des particules intermétalliques en surface de l'alliage de manière à analyser les résultats en fonction des différences de réactivité de ces particules. Une étude systématique en fonction de l'état de surface et du lot d'alliage 2024 sera présentée par la suite. En ce qui concerne l'alliage 2024 T3 $A_{\text{laminé}}$ qui fait l'objet de cette étude, les particules intermétalliques sont principalement de type Al-Cu-Mn-Fe-(Si). Ces particules étant peu réactives vis-à-vis de la matrice d'aluminium, il est probable que leur réactivité lors de la polarisation dans l'électrolyte Na_2SO_4 0,1M soit faible comme montré par Blanc et al. en milieu nitrate [26].

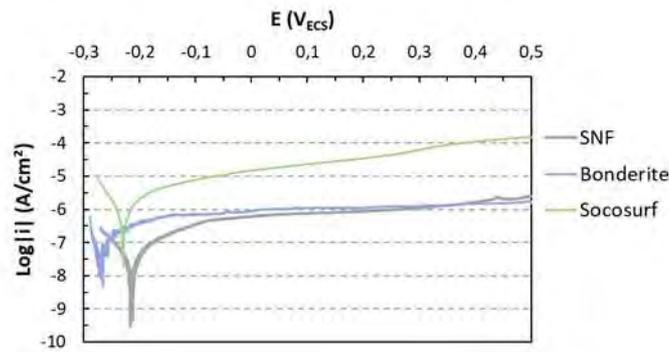


Figure 38 : Polarisation anodique de l'alliage 2024-T3 A_{laminé} en milieu Na₂SO₄ 0,1M après exposition à différents décapages acides

1.3. Enrichissement en cuivre lors de la préparation de surface

Lors de la corrosion des alliages d'aluminium contenant un taux important de cuivre, il est admis que le cuivre peut se redéposer à la surface de l'alliage [23,52,102–104]. De plus, la « scalloped surface » observée en surface de l'alliage après préparation de surface est composée d'impuretés et d'éléments d'addition plus nobles que l'aluminium, donc non dissous : il s'agit en particulier du cuivre [61,62]. Le cuivre est connu pour perturber la croissance des couches de conversion et diminuer les performances anticorrosion de ces dernières [45,47,81]. Scully et al. [12,50] ont montré la possibilité de mesurer un taux de recouvrement de la surface d'un alliage d'aluminium par le cuivre par polarisation cyclique électrochimique. Une courbe de polarisation cyclique du cuivre en milieu borate désaéré (trois cycles) et le taux de recouvrement en cuivre de l'alliage A_{laminé} mesuré après préparation de surface sont reportés à la Figure 39 (les résultats de trois mesures sont donnés dans chaque cas). Avant préparation de surface, l'alliage A_{laminé} présente un taux de recouvrement par le cuivre proche de 0%. Cela peut être lié à la présence de l'oxyde natif recouvrant l'aluminium et les particules intermétalliques. Après décapage acide SNF, l'alliage présente un taux de recouvrement moyen de 0,1% indiquant un faible redépôt de cuivre ou pouvant correspondre aux particules intermétalliques résiduelles (fraction surfacique < 0,1%). Après décapage Bonderite, le taux de recouvrement par le cuivre est nul. Compte-tenu de la fraction surfacique de particules résiduelles après ce décapage (Tableau 2), ce résultat semble indiquer que le cuivre des particules intermétalliques résiduelles ne participe pas à la mesure. La faible dissolution des particules intermétalliques lors du décapage avec la solution Bonderite ne permet donc pas un redépôt significatif de cuivre. Après décapage acide Socosurf, un taux de recouvrement de l'ordre de 1,2% est mesuré en surface de l'alliage. Cela indique un enrichissement de la surface en cuivre lié à un redépôt de cuivre consécutif à la dissolution des particules intermétalliques voire de la matrice.

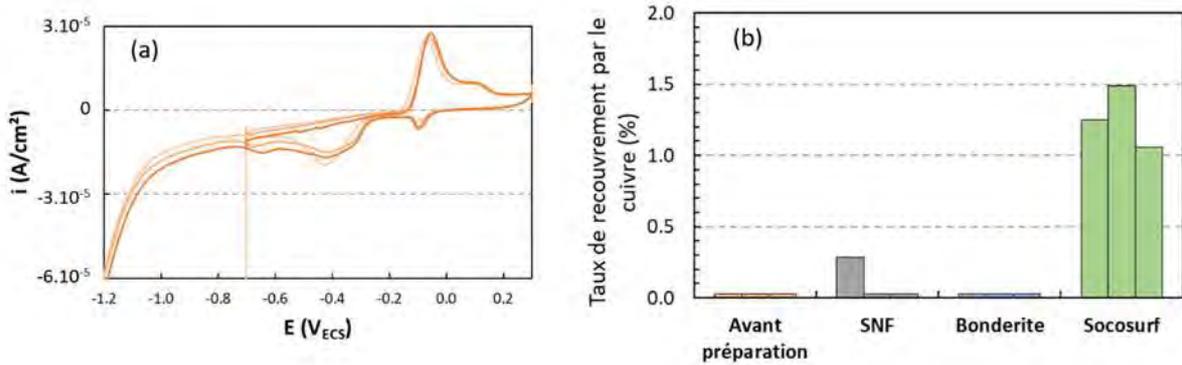


Figure 39 : (a) Polarisation cyclique du cuivre en milieu borate désaéré et (b) Taux de recouvrement par le cuivre en surface de l'alliage 2024-T3 $A_{\text{aminé}}$ avant préparation et après exposition à différents bains de décapage acide

Ces trois solutions de décapage acide peuvent être classées selon le classement proposé par Hughes [58]. Hughes décrit les décapages acides selon trois types d'action sur les alliages d'aluminium, tel que détaillé au chapitre I, paragraphe I.2.ii. Le Type 1 correspond aux solutions de décapage acide à faible vitesse d'attaque ne générant pas d'enrichissement en élément d'alliage, comme la solution SNF étudiée ici. Avec une augmentation de la vitesse d'attaque, le Type 2 est atteint lorsque les vitesses de dissolution des différents éléments constituant l'alliage ne sont pas identiques conduisant ainsi à un enrichissement de la surface, par exemple en cuivre pour les alliages de la série 2000. La solution de décapage SOCOSURF A1858-A1806 peut être considérée comme un décapage de type 2. Le type 3 est atteint lorsque la vitesse de dissolution des différents éléments constituant l'alliage est équilibrée. Il en résulte une vitesse d'attaque élevée sans enrichissement de la surface. Le décapage BONDERITE C-IC Smut-Go NC Aero appartient donc au type 3.

1.4. Evaluation des propriétés anticorrosion après traitement complet

L'exposition au brouillard salin neutre est généralement utilisée en industrie comme référence pour valider les performances anticorrosion des traitements de surface. Dans le cas de nos études, ont été fixés une limite minimum de performance à 168 heures d'exposition sans piqûres et un retrait à l'observation de 5 piqûres, situation considérée comme une corrosion généralisée.

Après conversion chimique (traitement TCS-PACS), les éprouvettes de test traitées avec les différents décapages acides sont exposées au brouillard salin jusqu'à présenter au minimum 5 piqûres. Le résultat du suivi du nombre de piqûres en fonction de la durée d'exposition au brouillard salin est reporté à la Figure 40. Après 168 heures d'exposition, presque toutes les éprouvettes ne présentent aucune piqûre. En moyenne, la corrosion généralisée de toutes les éprouvettes intervient autour de 300-350 heures d'exposition. Très agressif, l'essai d'exposition au brouillard salin peut conduire à une grande disparité des résultats pour un même traitement comme on l'observe pour le décapage Socosurf. La réalisation de trois éprouvettes permet de moyenniser la mesure et montre que le

traitement de conversion après décapage Socosurf est globalement conforme selon nos critères d'analyse.

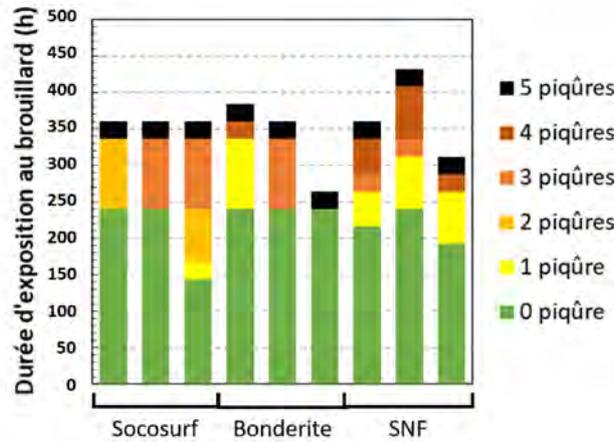


Figure 40 : Résultat de l'exposition au brouillard salin neutre du substrat 2024T3 $A_{\text{laminé}}$ après traitement de surface TCS-PACS pour trois solutions de décapage différentes (Socosurf, Bonderite, SNF) utilisées durant la préparation de surface

En résumé, l'impact de trois solutions de la famille des décapages acides sulfo-nitro-ferriques sur les propriétés anticorrosion des couches de conversion développées ensuite a été étudié pour un alliage d'aluminium 2024-T3. Ces trois solutions ont une influence similaire sur la morphologie de surface par la formation d'une surface texturée («scalloped» surface) mais ont un effet différent sur la microstructure de l'alliage. Toutefois, dans le cas de l'alliage 2024-T3 brut de laminage, les trois traitements de décapage étudiés ne génèrent pas de grandes différences en termes de performance en corrosion de la couche de conversion TCS PACS. Cela est très probablement lié à la nature des particules intermétalliques grossières présentes dans ce cas, à savoir des particules de type Al-Cu-Mn-Fe peu réactives. Pour la suite des travaux présentés dans ce manuscrit, la solution de décapage acide SNF a été retenue. En effet, bien que peu agressive vis-à-vis de la matrice, cette solution permet un bon nettoyage des particules intermétalliques présentes en surface sans enrichissement en cuivre potentiellement néfaste pour la couche de conversion, du moins sur l'alliage étudié ici.

II Impact de la gamme de préparation de surface sur différents lots et états de surface de l'alliage 2024

Pour rappel, trois substrats différents ont été étudiés : A 2024-T3 du fournisseur A (étudié à l'état brut de laminage et à l'état poli), B 2024-T3 du fournisseur B (étudié à l'état poli), et C 2024 T351 qui est une tôle épaisse du fournisseur B (les échantillons sont prélevés dans le plan TL-TC et étudiés à l'état poli ici).

II.1. Morphologie de surface au cours de la préparation de surface

L'évolution de la morphologie de surface au cours de la préparation de surface est présentée en Figure 41 pour les différents substrats. Avant préparation de surface, c'est-à-dire après un nettoyage à l'acétone, l'ensemble des substrats polis (Figure 41d,g,j) présente une morphologie de surface similaire correspondant à une surface peu rugueuse laissant apparaître des particules intermétalliques de taille et de forme variables selon les substrats. Le substrat A_{laminé} (Figure 41a) présente une morphologie significativement différente. En effet, ce substrat présente de profondes marques de laminage et de nombreux défauts liés au laminage à froid tels que de l'arrachement de matière, de la fissuration et des inclusions. Les particules intermétalliques apparaissent broyées et alignées selon la direction de laminage.

Après dégraissage alcalin (Figure 41b,e,h,k), la matrice d'aluminium de tous les substrats présente une morphologie en alvéoles de plus ou moins grandes dimensions, ou « scalloped » surface, similaire à celle présentée précédemment pour l'aluminium 2024 laminé (A_{laminé}). Pour rappel cette morphologie est caractéristique d'une attaque chimique importante de l'aluminium : la solution de dégraissage alcalin est employée à un pH de 9 auquel l'aluminium n'est pas stable et se dissout rapidement conduisant à la formation de cette structure caractéristique en présence d'impuretés et d'éléments d'addition. Les particules intermétalliques ne présentent pas de signes caractéristiques d'une attaque chimique. On note la présence de nombreux résidus en surface des substrats. Les défauts dus au laminage observés avant préparation de surface de l'alliage A laminé sont toujours observés après dégraissage alcalin.

Après décapage acide SNF (Figure 41c,f,i,l), la matrice des différents substrats présente toujours une morphologie alvéolaire. On note toutefois de fortes disparités de taille des alvéoles entre les substrats laminés à froid (A et B) et le substrat laminé à chaud (C) qui présente des alvéoles très fines. De nombreux trous sont observés en surface de tous les substrats et associés à la dissolution des particules intermétalliques grossières. Ces trous sont de taille et profondeur variables. Du fait du sens de prélèvement TL-TC, les trous associés aux particules intermétalliques du substrat C peuvent

potentiellement être profonds de plusieurs microns. De nombreux résidus non dissous sont observés en surface des substrats. Les particules intermétalliques grossières visibles en surface sont presque toutes éliminées. Dans le cas du substrat $A_{\text{laminé}}$, les défauts de laminage (fissuration, arrachements, inclusions...) ne sont pas significativement attaqués par le bain de décapage et sont donc toujours visibles en surface.

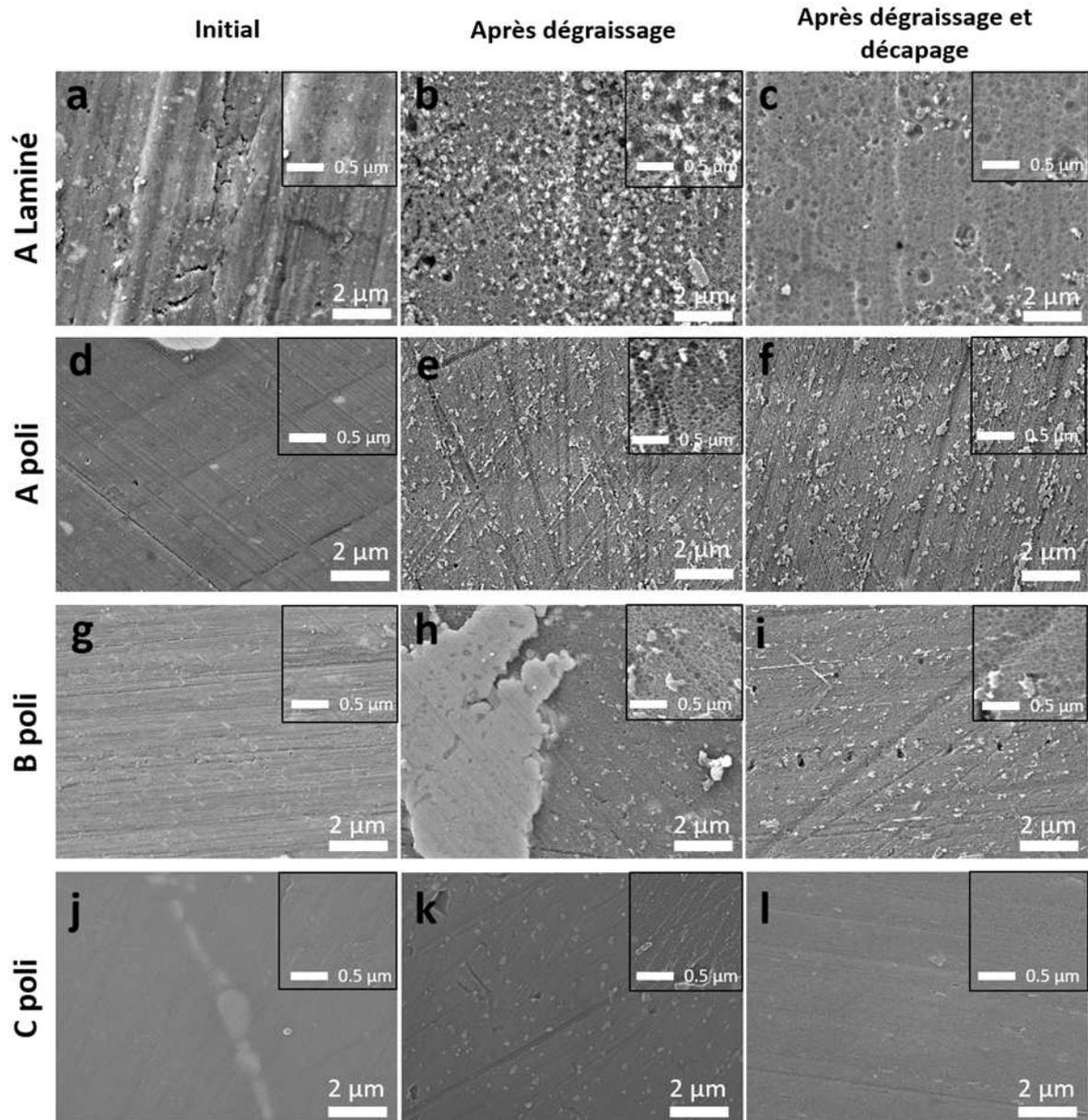


Figure 41 : Micrographies MEB-FEG de la surface de différents lots d'alliages d'aluminium 2024, analysés pour différents états de surface initiaux (poli et brut de laminage) ((a, b, c) $A_{\text{laminé}}$; (d, e, f) A_{poli} ; (g, h, i) B_{poli} et (j, k, l) C_{poli}) après chaque étape de la préparation de surface (a, d, g, j) échantillons rincés à l'acétone ; (b, e, h, k) échantillons dégraissés et (c, f, i, l) échantillons dégraissés et décapés SNF

II.2. Evolution de la microstructure au cours de la préparation de surface

Les fractions surfaciques des particules intermétalliques grossières, d'un diamètre supérieur à 2 μm , et des cavités sont présentées dans le Tableau 10. Avant préparation de surface, les substrats polis présentent une faible proportion de cavités (0,1%) pouvant être associées aux défauts internes de la matière. Le substrat $A_{\text{laminé}}$ présente une fraction surfacique de cavités plus élevée en raison des défauts dus au laminage (fissuration, arrachement de matière...). Au contraire des cavités, le substrat laminé présente la plus faible surface de particules (0,8%), par comparaison avec les substrats polis. Cela peut être expliqué par le laminage à froid des tôles d'aluminium. En surface, les particules intermétalliques sont broyées par les efforts mécaniques générés lors du laminage. A cœur, les particules subissent peu ses efforts mécaniques et sont peu affectées. Il en résulte qu'à la surface de la tôle (état brut de laminage donc substrat $A_{\text{laminé}}$), de multiples particules de faibles dimensions (< 2 μm) ne sont pas comptabilisées dans ce recensement.

Après dégraissage alcalin, la fraction surfacique de particules évolue différemment entre les substrats laminés à froid polis (B et A) et le substrat laminé (A). Dans le cas des substrats polis, la fraction surfacique de particules augmente. Cela peut être relié à la dissolution de la matrice liée au pH élevé de la solution et permettant la mise à jour de nouvelles particules. Pour le substrat $A_{\text{laminé}}$, cette fraction surfacique diminue ce qui s'explique par la dissolution de la matrice permettant le déchaussement des particules qui sont de plus petite dimension. Pour ce qui concerne le substrat C_{poli} , la fraction surfacique de particules diminue après dégraissage ce qui laisse là aussi entendre que le déchaussement des particules se fait plus aisément, sachant que, cette fois-ci en revanche, cela ne peut pas être expliqué par une faible taille des particules car ce n'est pas le cas. En parallèle, la fraction surfacique de cavités augmente pour tous les substrats en lien avec le déchaussement de particules pouvant laisser une cavité ou l'agrandissement des cavités déjà présentes après l'attaque chimique de la solution de dégraissage.

Après décapage acide SNF, la fraction surfacique de particules intermétalliques grossières diminue fortement et l'on tend vers une élimination complète des particules. Pour l'alliage A, la dissolution des particules est plus importante sur le substrat laminé en comparaison avec le substrat poli du fait des dimensions plus réduites des particules de $A_{\text{laminé}}$. La fraction surfacique de cavités augmente après décapage. La solution de décapage SNF employée a une vitesse d'attaque très faible sur l'alliage 2024-T3 (Tableau 8) : on peut alors considérer que la majorité de l'augmentation de surface des cavités est associée à l'apparition de cavités suite à la dissolution de particules. Toutes les

particules ne générant pas de cavités du fait de leurs formes variables, la fraction surfacique de cavités n'évolue pas proportionnellement avec la fraction de particules.

%	Particules Intermetalliques grossières ($\phi > 2 \mu\text{m}$)			Cavités		
	Avant préparation de surface	Après dégraissage	Après dégraissage et décapage	Avant préparation de surface	Après dégraissage	Après dégraissage et décapage
A Laminé	0,8 ± 0,2	0,6 ± 0,2	0,1 ± 0,1	0,3 ± 0,1	0,5 ± 0,1	0,8 ± 0,2
A _{poli}	1,6 ± 0,2	2,5 ± 0,2	0,2 ± 0,1	0,1 ± 0,1	0,2 ± 0,1	0,4 ± 0,1
B _{poli}	1,2 ± 0,2	2,9 ± 0,2	0,4 ± 0,1	0,1 ± 0,1	0,5 ± 0,1	1,3 ± 0,2
C _{poli}	2,7 ± 0,2	1,3 ± 0,2	0,1 ± 0,1	0,1 ± 0,1	0,2 ± 0,1	1,1 ± 0,2

Tableau 10 : Fraction surfacique des particules intermétalliques grossières ($\phi > 2 \mu\text{m}$) et des cavités en surface des alliages d'aluminium 2024 calculée par analyse d'images MEB et étudiée au cours de la préparation de surface

La nature et la proportion des particules intermétalliques grossières, de diamètre supérieur à 2 μm , sont reportées sur la Figure 42. Trois familles de particules, caractéristiques de l'alliage 2024, ont été identifiées en surface des différents substrats : Al-Cu (phase θ), Al-Cu-Mg (phase S) et Al-Cu-Mn-Fe-(Si). Ces trois types de particules sont observés à la surface dans des proportions variables d'un substrat à l'autre. Avant préparation de surface, le substrat A laminé est principalement caractérisé par la présence de particules de type Al-Cu-Mn-Fe-(Si) (> 90% des particules) en surface. Après polissage, il présente encore une majorité de particules de type Al-Cu-Mn-Fe-(Si) (> 60%). Le substrat B_{poli} présente une majorité de particules de type Al-Cu-Mg (\approx 70% des particules). Le substrat C_{poli} présente une répartition des particules plus homogène (50% Al-Cu-Mn-Fe-(Si) ; 50% Al-Cu-Mg & Al-Cu). Le taux élevé de particules riches en fer de l'alliage A par rapport aux autres substrats peut s'expliquer par le taux de fer plus élevé de ce substrat (0,21 %_m contre 0,15 %_m pour le substrat B) comme décrit par de nombreux auteurs [105–108].

Après dégraissage alcalin, la microstructure de surface des différents substrats évolue en fonction de la réactivité de chaque type de particule. Comme attendu, la microstructure du substrat A_{laminé} évolue peu en raison de la faible réactivité des particules intermétalliques de type Al-Cu-Mn-Fe-(Si) [12,18]. En parallèle, la fraction surfacique des particules (Tableau 10) diminue ce qui peut être relié à une dissolution préférentielle de la matrice autour de ces particules présentant un comportement cathodique par rapport à la matrice conduisant ainsi au déchaussement de certaines particules. Au contraire, pour les trois substrats polis, la proportion de particules de type Al-Cu et Al-Cu-Mg varie significativement. A nouveau, le déchaussement des particules de type Al-Cu-Mn-Fe-(Si) peut expliquer une augmentation de la proportion des autres particules. De même, la dissolution de la matrice d'aluminium liée au pH élevé de la solution de dégraissage peut expliquer l'augmentation de

la surface de particules exposées et donc modifier les proportions de chaque type de particules. La réactivité des particules de type Al-Cu-Mg doit aussi être considérée car elles sont connues pour être particulièrement réactives [14,23]. Comme présenté dans le chapitre I, présentant d'abord un caractère anodique par rapport à la matrice, ces particules sont le siège d'un enrichissement local en cuivre par dissolution sélective de la particule et d'une inversion de la polarité entre la particule et la matrice, la particule devenant alors cathodique [109]. Sur ces particules enrichies en cuivre, la réaction principale est la réduction de l'oxygène conduisant à une augmentation locale du pH et un accroissement de la vitesse d'attaque locale de la matrice d'aluminium. La particule riche en cuivre peut alors être déchaussée par la dissolution de la matrice adjacente. Lacroix et al. [110] ont montré par SKPFM (Scanning Kelvin Probe Force Microscopy) une large différence de réactivité des particules de type Al-Cu-Mg en surface de l'alliage 2024 qu'ils ont étudié pouvant expliquer l'évolution contraire de la proportion des particules de type Al-Cu et Al-Cu-Mg en surface des substrats A_{poli}, B_{poli} et C_{poli}.

Comme reporté dans le Tableau 10, après décapage acide SNF, la quantité de particules intermétalliques en surface des différents substrats est trop faible pour établir une répartition représentative de la nature des particules en surface.

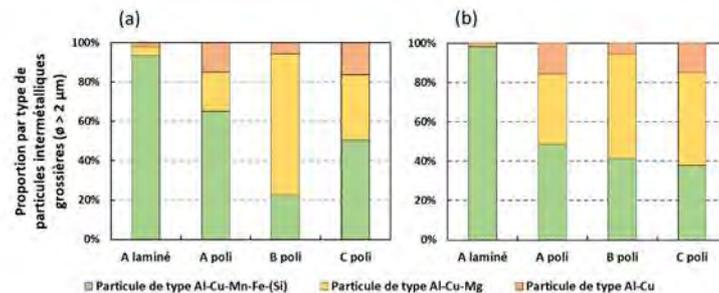


Figure 42 : Nature des particules intermétalliques en surface des alliages d'aluminium 2024 étudiés (a) avant préparation de surface et (b) après dégraissage alcalin

En résumé, les résultats présentés ci-dessus montrent que la nature des particules présentes en surface est significativement différente avant et après préparation de surface et extrêmement dépendante de l'état de surface et du lot d'alliage. L'évolution de la microstructure de surface après dégraissage et décapage montre clairement la réactivité des particules intermétalliques grossières et celle de la matrice. Ces phénomènes de couplage sont connus pour être associés au recouvrement de la surface par le cuivre [26]. Le déalliage et les mécanismes de dissolution/redépôt des particules intermétalliques contribuent à la redistribution du cuivre en surface de l'alliage. Plus généralement, l'ensemble des réactions électrochimiques se produisant durant la préparation de surface peut fortement impacter la réactivité de surface de l'alliage d'aluminium.

II.3. Evolution de la réactivité de surface au cours de la préparation de surface

II.3.i *Variation de la réactivité des particules intermétalliques*

Les particules intermétalliques des alliages d'aluminium sont connues pour générer de nombreux couplages galvaniques avec la matrice modifiant localement la réactivité de surface de l'alliage [14,18,20,26,81,109]. Comme indiqué dans le paragraphe III.1.ii, la réactivité des particules intermétalliques peut être étudiée par polarisation potentiodynamique en milieu sulfate et nitrate en repérant le pic caractéristique de l'activité électrochimique des particules intermétalliques entre -0,1 et 0,2 V_{ECS} [14–17]. Les courbes de polarisation anodique en milieu Na_2SO_4 0,1M des différents substrats au cours de la préparation de surface sont reportées à la Figure 43.

Avant préparation de surface, seuls les substrats B_{poli} et C_{poli} présentent un pic de réactivité des particules intermétalliques. Pour le substrat B_{poli} , ce pic peut être associé aux particules Al-Cu-Mg présentes en forte proportion en surface de ce substrat. Pour la tôle épaisse C_{poli} , les particules Al-Cu-Mg sont moins nombreuses, mais malgré tout présentes en assez grande proportion ; de plus, elles pourraient présenter une réactivité différente du fait du traitement thermomécanique différent. Le pic pourrait aussi être associé à la réactivité d'un autre type de particules, par exemple Al-Cu-Mn-Fe-(Si) (50% des particules) même si cela paraît peu probable étant donné la faible réactivité de ces particules. D'ailleurs, aucun pic n'est observé pour le substrat $A_{laminé}$ dont la surface est très riche en particules Al-Cu-Mn-Fe-(Si).

Après dégraissage alcalin, le substrat B_{poli} présente toujours un pic au même potentiel que précédemment mais moins intense. Cela est associé à une diminution de la proportion de particules de type Al-Cu-Mg. Le substrat A laminé présente aussi un pic à un potentiel plus élevé (0,09 V_{ECS}) qui pourrait être associé à la réactivité des particules intermétalliques Al-Cu-Mn-Fe-(Si) et indiquerait une activation de ces particules durant le traitement de dégraissage alcalin. Contrairement au substrat $A_{laminé}$, le substrat A_{poli} ne présente pas de pic caractéristique ce qui illustre l'importante modification des propriétés de surface générée par le laminage. Le substrat C_{poli} présente deux pics peu intenses à 0 et 0,9 V_{ECS} . Le premier pic, situé au même potentiel que pour le substrat B_{poli} , est associé aux particules Al-Cu-Mg présentes en grande proportion en surface de l'alliage (40% des particules après dégraissage). Le second pic ne se superpose à aucun autre pic pouvant être associé à un type de particule défini. Néanmoins, contrairement aux particules de phase θ et S dont les compositions varient très peu, les particules de type Al-Cu-Mn-Fe-(Si) présentent une grande variabilité de composition et donc de réactivité [29,34]. Il est donc possible que ce pic soit associé à

des particules de type Al-Cu-Mn-Fe-(Si) qui auraient été activées pendant le dégraissage, comme pour le substrat A laminé.

Après décapage acide SNF, la proportion de particules résiduelles en surface est très faible ; nous ne devrions donc observer aucun pic caractéristique lors de la polarisation des différents substrats. Pour les substrats A, aucun pic n'est effectivement observé. Le substrat B_{poli} présente un pic de très faible intensité qui peut être rapproché de la fraction surfacique de particules légèrement plus élevée après dégraissage et décapage ($\approx 0,4\%$). Le substrat C présente un pic très intense à $0,07 V_{ECS}$. L'origine de ce pic de réactivité n'est pas explicable par la réactivité des particules intermétalliques observées en surface de l'alliage. Comme indiqué au III.1.ii, ce pic pourrait en revanche être associé à l'oxydation du cuivre redéposé [16,17] ce qui laisserait supposer un taux de cuivre redéposé plus élevé pour le substrat C. Pour être en mesure de conclure sur ces résultats, le taux de recouvrement par le cuivre a été étudié dans la suite de l'étude.

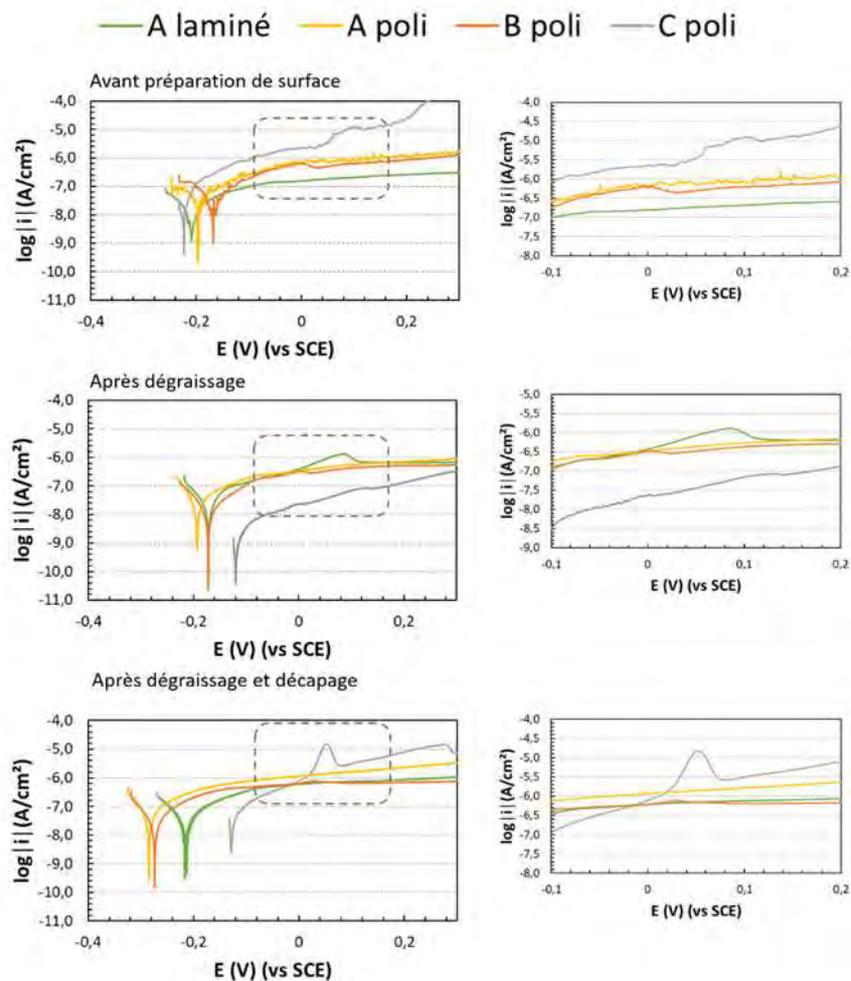


Figure 43 : Courbes de polarisation anodique tracées en milieu Na_2SO_4 0,1M après chaque étape de la préparation de surface pour les alliages d'aluminium 2024 étudiés

En résumé, ces résultats montrent une évolution significative de la réactivité de la surface au cours de la préparation de surface. La dissolution des intermétalliques peut conduire au redépôt de cuivre sur toute la surface de l'alliage ; toutefois, toutes les particules ne se dissolvent pas. Ainsi, il est possible d'observer un important enrichissement général et/ou local en cuivre [6,24,35]. En raison de son impact significatif sur le procédé de conversion chimique [9,11,12,36], quantifier le taux de cuivre résiduel en surface de l'alliage après préparation de surface est nécessaire.

II.3.ii Evolution du taux de recouvrement par le cuivre

Le taux de recouvrement par le cuivre mesuré pour les différents substrats est présenté à la Figure 44. Avant préparation de surface, aucun substrat ne présente de cuivre à sa surface. Cela indique que le cuivre contenu dans les particules intermétalliques et la matrice n'est pas mesuré par cette technique ou que le signal associé est trop faible ou masqué par l'oxydation résiduelle de l'aluminium intervenant lors de la mesure. Cette dernière hypothèse est peu probable car nous avons pris soin de réaliser les calculs en nous basant sur l'analyse du 3^{ème} cycle de polarisation (chapitre 2).

Après dégraissage alcalin, le taux de recouvrement en cuivre augmente pour l'ensemble des substrats. La mesure de recouvrement montre un important écart entre les différentes mesures réalisées pour un même type d'échantillons ; toutefois, les résultats mettent en évidence des différences entre les substrats. L'augmentation du taux de recouvrement en cuivre pour le substrat A_{laminé} est cohérente avec l'apparition du pic d'activité des particules Al-Cu-Mn-Fe-(Si) après dégraissage sur les courbes de polarisation (Figure 43). Pour les substrats polis A et B, l'augmentation du taux de recouvrement est associée à la réactivité des particules de type Al-Cu-Mg en lien avec le mécanisme de redistribution du cuivre. Le taux de recouvrement important pour le substrat B_{poli} est cohérent avec la présence du pic caractéristique sur les courbes de polarisation et la proportion très importante de particules Al-Cu-Mg. Le substrat C_{poli} présente une très faible augmentation du taux de recouvrement par le cuivre après dégraissage alcalin.

Après décapage acide, les substrats A et B présentent une diminution importante du taux de recouvrement en cuivre atteignant de 0% à 2% selon les substrats en accord avec la réactivité des particules et la fraction surfacique résiduelle de particule. Cette diminution du taux de recouvrement suggère aussi une dissolution du cuivre recouvrant la surface par la solution de décapage acide SNF. Pour le substrat C_{poli}, un taux de recouvrement par le cuivre supérieur à 40% est mesuré. Comme indiqué précédemment, ce taux de cuivre très élevé est cohérent avec la présence du pic caractéristique observé sur les courbes de polarisation (Figure 43), que l'on peut associer à l'oxydation du cuivre recouvrant la surface d'aluminium. Pour expliquer ces résultats, il est

nécessaire de considérer la réactivité des particules au cours des deux étapes. Ainsi, pour le substrat $A_{\text{laminé}}$, le taux de recouvrement par le cuivre est associé à l'activation des particules de type Al-Cu-Mn-Fe-(Si) durant le dégraissage alcalin ; il pourrait aussi être lié à du Cu redéposé bien que la réactivité de ce type de particules ne soit pas généralement associée à la redépôt du cuivre. Après décapage acide, ces particules sont éliminées permettant d'obtenir un taux de recouvrement proche de 0. Pour les substrats A et B polis, comme dit précédemment, le taux de recouvrement par le cuivre mesuré après dégraissage est dû à l'activité électrochimique des particules de type Al-Cu-Mg et au redépôt de cuivre. Après décapage, les particules intermétalliques sont éliminées mais le redépôt de cuivre n'est pas dissous complètement conduisant à un taux de recouvrement par le cuivre non nul. Le cas du substrat C_{poli} est plus complexe. Les résultats suggèrent une réactivité différente des particules intermétalliques, en particulier des particules Al-Cu-Mg. Cela pourrait notamment être lié à une plus grande réactivité de ces particules dans les tôles épaisses, par rapport aux tôles fines, en relation avec le niveau de désorientation de la matrice avoisinante, comme cela a été montré par Saillard [111].

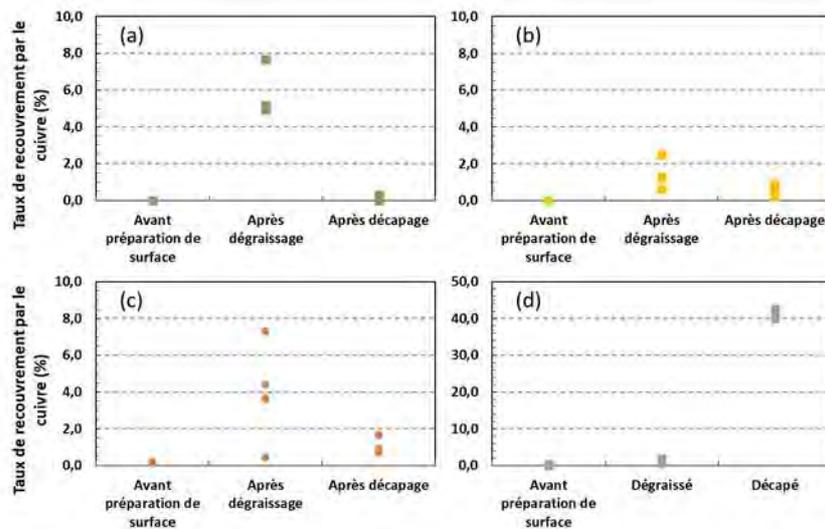


Figure 44 : Taux de recouvrement par le cuivre après chaque étape de préparation de surface pour les alliages (a) $A_{\text{laminé}}$, (b) A_{poli} , (c) B_{poli} et (d) C_{poli}

III Evaluation des propriétés anticorrosion après traitement de conversion complet

L'évaluation des performances anticorrosion des couches de conversion peut être réalisée en utilisant un grand nombre de méthodes. Dans l'industrie aéronautique, l'essai de caractérisation de référence des propriétés anticorrosion est l'exposition au brouillard salin neutre. Dans le cadre de cette étude, du moins à cette étape des travaux, les propriétés anticorrosion de la couche de conversion ont été évaluées par exposition au brouillard salin et par polarisation potentiodynamique.

Les courbes de polarisation anodique des différents substrats dans NaCl 0,5M après traitement complet (TCS-PACS) sont reportées sur la Figure 45. Les valeurs de potentiel et de courant caractéristiques sont détaillées dans le Tableau 11. Les résultats obtenus pour le substrat C avec un état de surface brut d'usinage, annoté usiné, sont présentés afin de vérifier l'impact de la morphologie de surface sur le comportement en corrosion de ce substrat (échantillons de la tôle d'aluminium 2024-T351 prélevés dans le plan TL-TC). Après le traitement de conversion chimique complet, la présence d'un palier de passivation est observée pour tous les échantillons. De plus, on observe un déplacement du potentiel de corrosion E_{corr} vers les potentiels cathodiques par rapport aux matériaux nus tandis que le potentiel d'initiation des piqûres E_{pit} n'est pas modifié (Tableau 11 ; pour les matériaux non traités, ce potentiel est égal au potentiel de corrosion). Après conversion chimique, le substrat A_{poli} présente un palier de passivation plus large que pour une surface laminée. Cela peut être lié à une modification de la morphologie de la couche par les défauts engendrés par la rugosité du substrat laminé. Néanmoins, le courant de corrosion mesuré pour ces deux substrats est similaire indiquant un mécanisme de protection de la surface similaire par la couche de conversion. Le substrat B_{poli} présente un palier de passivation plus court mais un courant de corrosion inférieur au substrat A_{poli} indiquant une différence de comportement de la couche de conversion (épaisseur différente, morphologie des défauts...). Cependant, les différences sont faibles. Ainsi, la faible différence de taux de recouvrement par le cuivre mesuré pour ces deux substrats (Figure 8) ne semble pas avoir un impact significatif sur les performances anticorrosion de la couche.

	E_{CORR} (V _{ECS})	E_{PIT} (V _{ECS})	I_{CORR} (A.CM ⁻²)
A_{LAMINE} NON-TRAITE	-0,59 ± 0,02	-0,59 ± 0,02	3,7 ± 0,1.10 ⁻⁶
A_{LAMINE} + TCS-PACS	-0,74 ± 0,02	-0,6 ± 0,02	6,3 ± 0,1.10 ⁻⁸
A_{POLI} NON-TRAITE	-0,60 ± 0,02	-0,59 ± 0,02	7,2 ± 0,1.10 ⁻⁷
A_{POLI} + TCS-PACS	-0,82 ± 0,02	-0,57 ± 0,02	2,7 ± 0,1.10 ⁻⁸
B_{POLI} NON-TRAITE	-0,56 ± 0,02	-0,55 ± 0,02	4,0 ± 0,1.10 ⁻⁶
B_{POLI} + TCS-PACS	-0,68 ± 0,02	-0,59 ± 0,02	1,0 ± 0,1.10 ⁻⁸
C_{POLI} NON-TRAITE	-0,64 ± 0,02	-0,64 ± 0,02	1,0 ± 0,1.10 ⁻⁶
C_{POLI} + TCS-PACS	-0,68 ± 0,02	-0,61 ± 0,02	6,3 ± 0,1.10 ⁻⁷
C_{USINE} NON-TRAITE	-0,65 ± 0,02	-0,65 ± 0,02	8,0 ± 0,1.10 ⁻⁶
C_{USINE} + TCS-PACS	-0,77 ± 0,02	-0,65 ± 0,02	1,2 ± 0,1.10 ⁻⁶

Tableau 11 : Potentiel de corrosion, potentiel d'initiation des piqûres et courant de corrosion pour les différents substrats en milieu NaCl 0,5M

Pour les substrats A et B (tôle laminée à froid), le courant de corrosion est inférieur (10^{-8} A.cm⁻²) à celui mesuré pour le substrat C (tôle épaisse laminée à chaud) (10^{-6} / 10^{-7} A.cm⁻²). De plus, un palier

de passivation moins large est observé pour le substrat C. Ces résultats indiquent que la protection anticorrosion de la couche de conversion pour ce substrat est plus restreinte que pour les substrats A et B. Cela peut être mis en relation avec le taux de cuivre très élevé en surface de l'alliage (40%) après la préparation de surface. Cela est cohérent avec les observations rapportées par Saillard et al. [9] qui montrent une influence néfaste du cuivre sur les propriétés anticorrosion des couches de conversion [12]. Comme dit précédemment, ce fort taux de cuivre mesuré pour le substrat C pourrait être expliqué en partie par une réactivité différente des particules Al-Cu-Mg dans la tôle épaisse par rapport à la tôle fine.

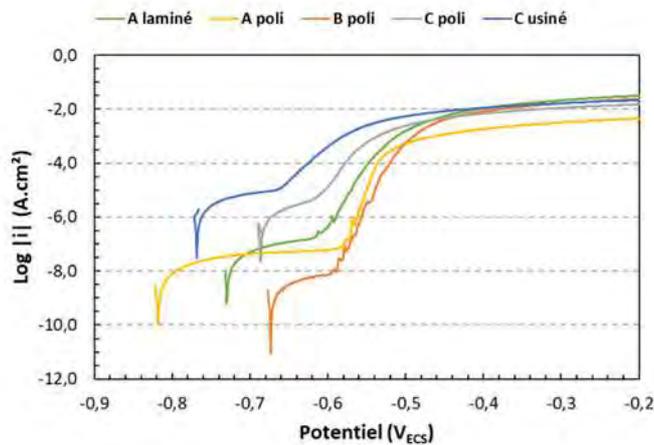


Figure 45 : Courbes de polarisation anodique tracées en milieu NaCl 0,5M pour les différents alliages 2024 étudiés après traitement de conversion chimique

Des tests d'exposition au brouillard salin ont aussi été réalisés afin d'évaluer, selon la norme ISO9227, les performances anticorrosion pour les différents substrats A, B et C après traitement de conversion chimique complet (Figure 46). La limite basse de performance est fixée à 0 piqûre après 168 heures d'exposition au brouillard salin. Pour les substrats A_{laminé et poli} et B_{poli}, les performances minimales sont atteintes avec observation des premières piqûres après plus de 350 heures d'exposition. Les trois substrats présentent des performances anticorrosion similaires avec la généralisation de la corrosion (5 piqûres par éprouvettes) intervenant après 400 heures. Au contraire, le substrat C_{poli} (tôle épaisse) n'atteint pas les performances escomptées (généralisation après 48 heures d'exposition). Les résultats de l'exposition au brouillard salin sont cohérents avec les résultats de polarisation anodique montrant une nette différence de propriétés anticorrosion entre les substrats A et B et le substrat C.

Ainsi, les essais de polarisation comme les tests d'exposition au brouillard salin mettent clairement en évidence la mauvaise tenue en corrosion du substrat C_{poli} mais ne permettent pas vraiment de différencier les substrats A et B. Il est clair que les microstructures des substrats A et B,

correspondant tous deux à des tôles fines, sont très proches alors qu'elles diffèrent davantage de celle du substrat C qui est une tôle épaisse. Notons que le brouillard salin est un essai de corrosion accélérée extrêmement agressif et nécessitant une importante quantité d'éprouvettes afin de déterminer des tendances générales ; cependant, il ne semble pas être un essai de caractérisation suffisamment discriminant pour étudier de fines variations de propriétés comme pour les substrats A et B. C'est pourquoi des techniques électrochimiques telles que la spectroscopie d'impédance électrochimique ont été exploitées dans la suite des travaux.

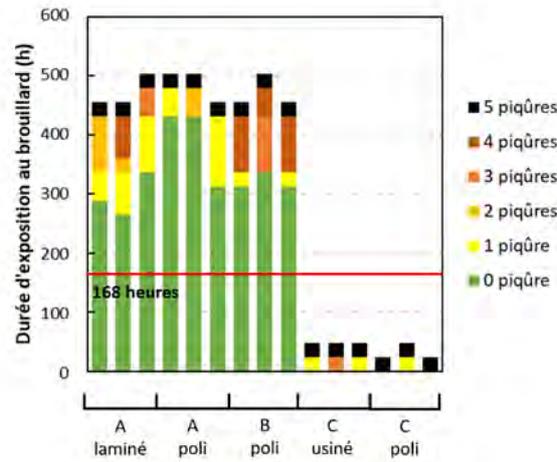


Figure 46 : Résultats de l'exposition au brouillard salin neutre des différents lots d'alliage 2024-T3 et T351 étudiés

Conclusion

Au cours de cette étude, l'influence de l'étape de décapage sur les propriétés anticorrosion des couches de conversion développées sur un alliage d'aluminium 2024 laminé à froid a été étudiée en testant différentes solutions de décapage acide de type sulfo-nitro-ferrique.

Cette étude comparative met en évidence des performances anticorrosion du traitement de conversion chimique similaires après exposition au brouillard salin. Pourtant, les analyses de surface réalisées montrent quelques disparités pour ce qui concerne l'action des différentes solutions de décapage. En effet, le taux de décapage des particules intermétalliques grossières est très variable d'une solution de décapage à l'autre. La présence de nombreuses particules intermétalliques résiduelles est particulièrement marquée après le décapage Bonderite tandis qu'après le décapage SNF, il ne subsiste que très peu de particules. Par ailleurs, un recouvrement de la surface par le cuivre est observé après décapage Socosurf, ce qui n'est pas le cas avec les deux autres solutions. Ces résultats ont été analysés en considérant la nature des particules intermétalliques présentes dans l'alliage étudié : il s'agit principalement de particules de type Al-Cu-Mn-Fe-(Si), peu réactives, et donc peu sensibles à la nature de la solution de décapage.

Dans un second temps, une solution de décapage a été retenue et la gamme de traitement complet a été testée sur trois alliages d'aluminium 2024 différents : deux correspondaient à des tôles fines, avec des microstructures assez voisines, et un autre à une tôle épaisse, pour laquelle la microstructure diffère davantage, notamment par exemple pour ce qui concerne la désorientation de la matrice au voisinage des particules. Les couches de conversion à base de chrome trivalent sont connues pour être plus sensibles aux propriétés du substrat et à la préparation de surface que ne l'est une couche de conversion à base de chrome hexavalent. L'étude d'une même gamme de traitement sur différents états de surface d'un même lot d'alliage, sur un second lot d'alliage 2024-T3 et sur un alliage 2024-T351 met en évidence une certaine robustesse des performances anticorrosion lorsque les variations de microstructure sont limitées. Effectivement, les performances anticorrosion, mesurées par polarisation potentiodynamique et exposition au brouillard salin, sont similaires pour deux états de surface (poli ou brut de laminage) d'un même alliage ou deux lots d'alliage (A ou B) correspondant au même état métallurgique. En revanche, l'étude de l'alliage 2024 T351 laminé à chaud et prélevé dans le sens TL-TC montre que les modifications microstructurales induites par le laminage à chaud ont un impact significatif sur les propriétés de la couche de conversion formée. Une perte importante de propriétés anticorrosion est observée et associée à un recouvrement de l'alliage par le cuivre lors de la préparation de surface lié à une forte activité électrochimique des particules intermétalliques résiduelles.

Ainsi, cette étude montre que le test au brouillard salin, utilisé comme essai de référence, permet la caractérisation des propriétés anticorrosion générales des couches de conversion. Néanmoins, cet essai ne permet pas de discriminer l'impact de faibles variations de propriétés de surface sur la couche de conversion à base de chrome trivalent. Dans la suite des travaux, les propriétés anticorrosion des couches seront étudiées par des méthodes électrochimiques dans des électrolytes moins concentrés en espèces actives de manière à se placer dans des conditions moins sévères.

Chapitre 4 : Microstructure et propriétés de la couche de conversion TCS

Introduction

Le procédé de conversion chimique est intrinsèquement dépendant des propriétés de la surface à traiter [56,57,98,99]. Au cours du chapitre précédent, différentes propriétés de surface de substrats 2024 laminés, polis et usinés ont été étudiées selon le procédé de traitement de surface réalisé avant conversion chimique. Pour la suite de l'étude, le procédé de traitement de surface sélectionné est un dégraissage alcalin suivi d'un décapage SNF développé par Mecaprotec. Le présent chapitre concerne le procédé de conversion chimique. Celui-ci est réalisé en deux étapes par immersion : la conversion chimique elle-même et le post-traitement.

Ce chapitre est focalisé sur l'étude de la morphologie, de la composition et des propriétés anticorrosion de la couche de conversion TCS avec et sans post-traitement PACS. Ces étapes ont été décrites dans le chapitre 2 ; il faut noter qu'ici, sauf mention contraire, aucun traitement thermique n'est appliqué après le traitement TCS (pas d'étuvage) tandis que l'étuvage est systématiquement réalisé pour les essais avec post-traitement. Dans un premier temps, la couche formée sur le substrat de référence A_{poli} est étudiée. Dans un second temps, la couche de conversion est étudiée sur d'autres substrats afin de déterminer l'impact de divers facteurs relatifs au substrat sur la couche de conversion. Les propriétés anticorrosion des couches de conversion sont ici étudiées en ayant recours à la spectroscopie d'impédance électrochimique pour tenter d'obtenir des résultats plus discriminants que ceux obtenus en brouillard salin ou par le tracé de courbes intensité-potentiel.

I Propriétés de la couche de conversion TCS développée sur le substrat poli

I.1. Morphologie de la couche

Après décapage acide, la surface de l'alliage d'aluminium présente une morphologie caractéristique, la « scalloped » surface, qui peut être décrite par des creux exposant l'aluminium et des parois composées d'éléments d'addition et d'impuretés de l'alliage comme présenté dans le chapitre 3. La morphologie de surface de la couche de conversion TCS formée après 10 minutes d'immersion du substrat poli dans la solution de conversion (sans post-traitement) est présentée sur la Figure 47. Elle est très différente de celle obtenue après préparation de surface : la structure « scalloped » n'est plus visible. La surface est maintenant composée de nodules sphériques imbriqués ; elle est peu rugueuse et relativement homogène.

Toutefois, de nombreux défauts de croissance sont observés en surface de la couche de conversion, par exemple des fissures qui peuvent être générées par le relâchement de contraintes internes à la

couche lors de la déshydratation de celle-ci lors du séchage et/ou lors de la mise sous vide secondaire dans le MEB.

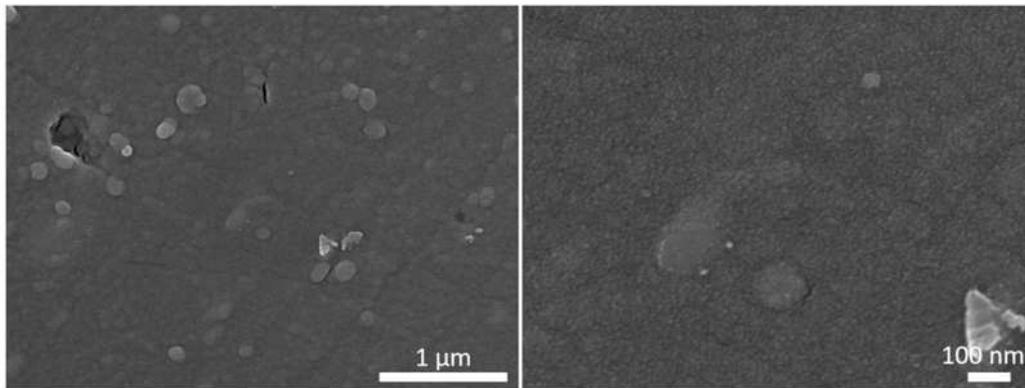


Figure 47 : Micrographie MEB-FEG de la couche de conversion TCS (traitement TCS 10 minutes) réalisée sur le substrat A_{poli}

Après post-traitement, la surface de la couche de conversion au chrome trivalent est recouverte par de nombreuses plaquettes. D'après la littérature, ces plaquettes sont constituées d'hydroxyde de lanthane précipité lors du post-traitement [112]. A l'exception de ces plaquettes, la morphologie de la couche ne semble pas affectée par la solution de post-traitement.

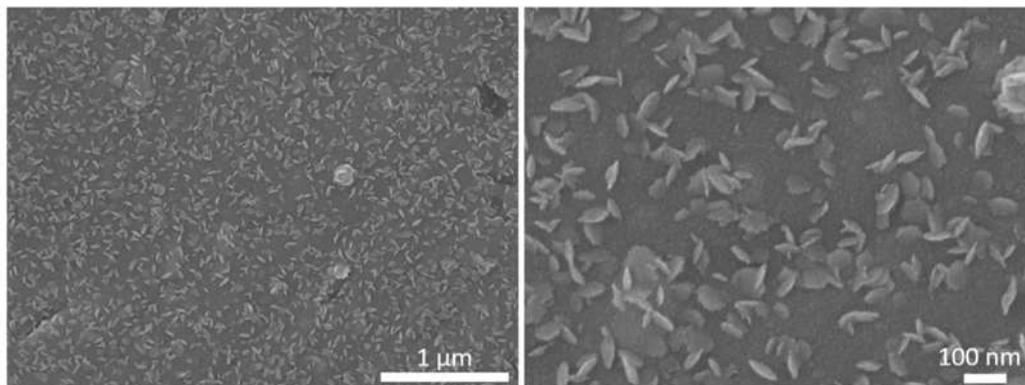


Figure 48 : Micrographie MEB-FEG à différents grossissements de la couche de TCS après post-traitement PACS sur substrat A_{poli}

La couche de conversion TCS présente une microstructure complexe dans l'épaisseur comme observé par MET (Figure 49). Elle peut être subdivisée en trois sous-couches de morphologies différentes. La sous-couche externe, a priori composée d'oxydes de chrome et zirconium [6–8], apparaît en contraste sombre et semble homogène en épaisseur et en aspect. La sous-couche interne, a priori composée d'oxydes, d'hydroxydes et de fluorures d'aluminium [6–8], au contraste clair du fait de la masse atomique moins élevée des éléments qui la constituent, apparaît relativement homogène. Entre ces deux sous-couches, une sous-couche intermédiaire est visible. Elle semble présenter un contraste sombre et une microstructure différente, ce qui pourrait être lié à de

la porosité interne générée par l'empilement des nodules observés en surface. L'épaisseur totale de la couche est d'environ 60 nanomètres ; elle est homogène sur toute la surface de l'alliage. La sous-couche interne présente une épaisseur de 20 à 25 nanomètres. La sous-couche intermédiaire et la sous-couche externe présentent une épaisseur de 20 à 25 et 10 à 20 nanomètres respectivement.

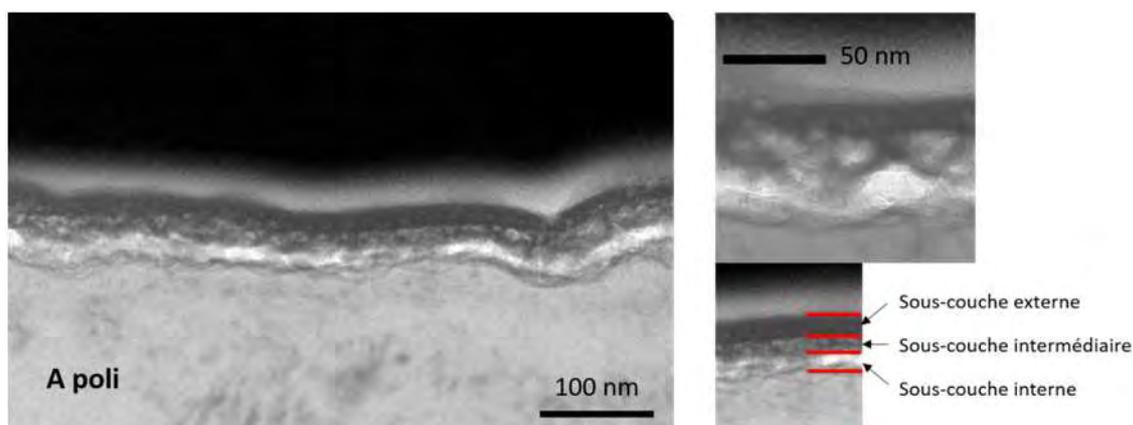


Figure 49 : Micrographie MET en champ clair de la couche de TCS formée sur substrat A_{poli} (lame FIB)

L'épaisseur de la couche de conversion a aussi été mesurée par microscopie électronique à balayage après découpe transverse à l'aide d'un canon ionique (FIB) avant et après post-traitement PACS (Figure 50). La métallisation à l'or précédant la découpe permet l'obtention d'un contraste important à la surface de la couche pour faciliter la mesure d'épaisseur. Avant le post-traitement, l'épaisseur de la couche de conversion sur substrat poli est homogène et de l'ordre de 60 ± 5 nm. Après post-traitement, la couche, hors plaquettes, a une épaisseur de 62 ± 5 nm. Localement, la présence des plaquettes augmente de 10 à 60 nanomètres l'épaisseur de la couche de conversion.

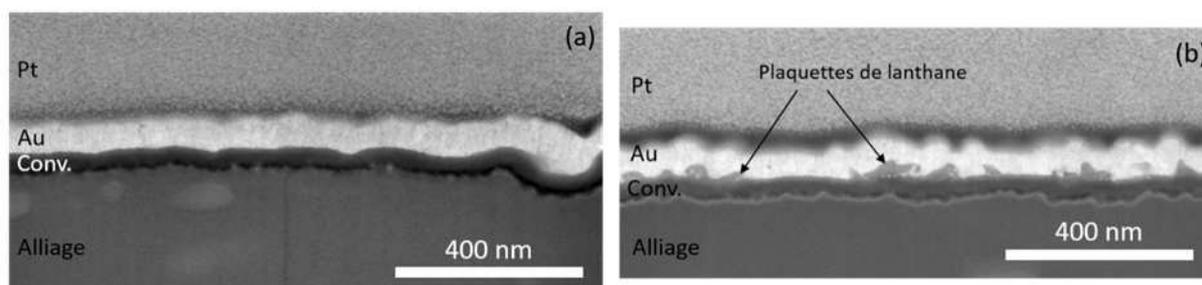


Figure 50 : Coupe transverse de la couche de conversion TCS formée sur le substrat A_{poli} (MEB-FIB) (tilt 52°) avant (a) et après (b) post-traitement PACS.

1.2. Composition chimique de la couche de TCS

Les couches de conversion à base de chrome trivalent sont généralement décrites comme étant structurées en deux sous-couches de compositions distinctes : une sous-couche interne riche en aluminium et fluor et une sous-couche externe riche en chrome et zirconium [7–10]. Les précédentes observations en microscopie électronique en transmission en champ clair laissent entrevoir une

microstructure en trois sous-couches de la couche de conversion TCS. Une cartographie EDS a été réalisée sur la lame afin d'étudier la composition de cette couche (Figure 51). La cartographie MET-EDS met en évidence une microstructure en deux sous-couches de compositions différentes : une sous-couche interne riche en aluminium et en fluor en contact avec l'alliage et une sous-couche externe riche en chrome et zirconium. Ces résultats, cohérents avec la littérature, ne semblent pas mettre en évidence la microstructure en trois sous-couches observée précédemment. Au vu des épaisseurs des différentes sous-couches, il est probable que la couche intermédiaire observée (« 3^{ème} sous-couche ») soit en fait une partie de la sous-couche externe détectée en MET EDS qui présenterait une morphologie plus poreuse.

D'autre part, la cartographie du cuivre met en évidence la présence d'une fine couche de cuivre à la surface de l'alliage, d'épaisseur hétérogène. L'origine de cet enrichissement en cuivre à l'interface alliage/couche de conversion n'est pas clairement définie. En effet, le cuivre peut provenir des processus se produisant lors de la préparation de surface, comme montré au chapitre 3, ou de la dissolution préférentielle d'autres éléments, comme la matrice d'aluminium, lors de la conversion chimique. Ce processus est celui communément admis pour expliquer l'enrichissement en cuivre de l'interface oxyde/alliage lors de l'anodisation de l'aluminium [113].

Après post-traitement PACS, la composition globale de la couche de conversion n'est pas modifiée (Figure 52). En surface, un enrichissement en lanthane est observé sur quelques nanomètres : il coïncide avec les plaquettes observées en surface de la couche de conversion en microscopie électronique de surface (Figure 48). Ces plaquettes sont donc principalement composées de lanthane mais de l'oxygène et du fluor sont aussi détectés. Ely et al. [114] ont étudié l'environnement chimique du lanthane dans ce type de conversion par spectroscopie XPS et associent principalement le lanthane aux composés $\text{La}(\text{OH})_3$ et La_2O_3 .

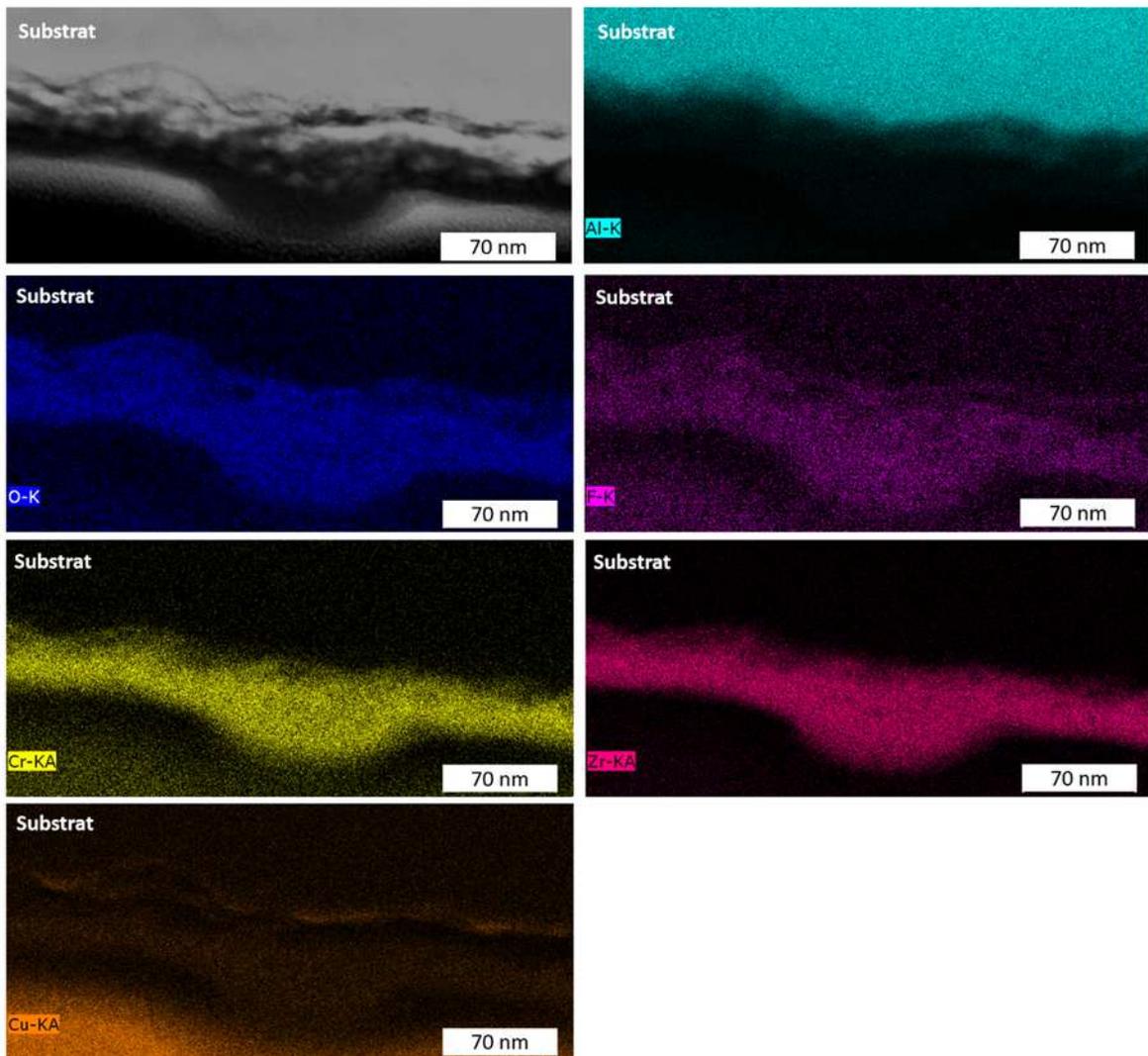


Figure 51 : Image (en champ clair) et cartographies MET-EDS de la couche de conversion TCS sur substrat A_{poli}

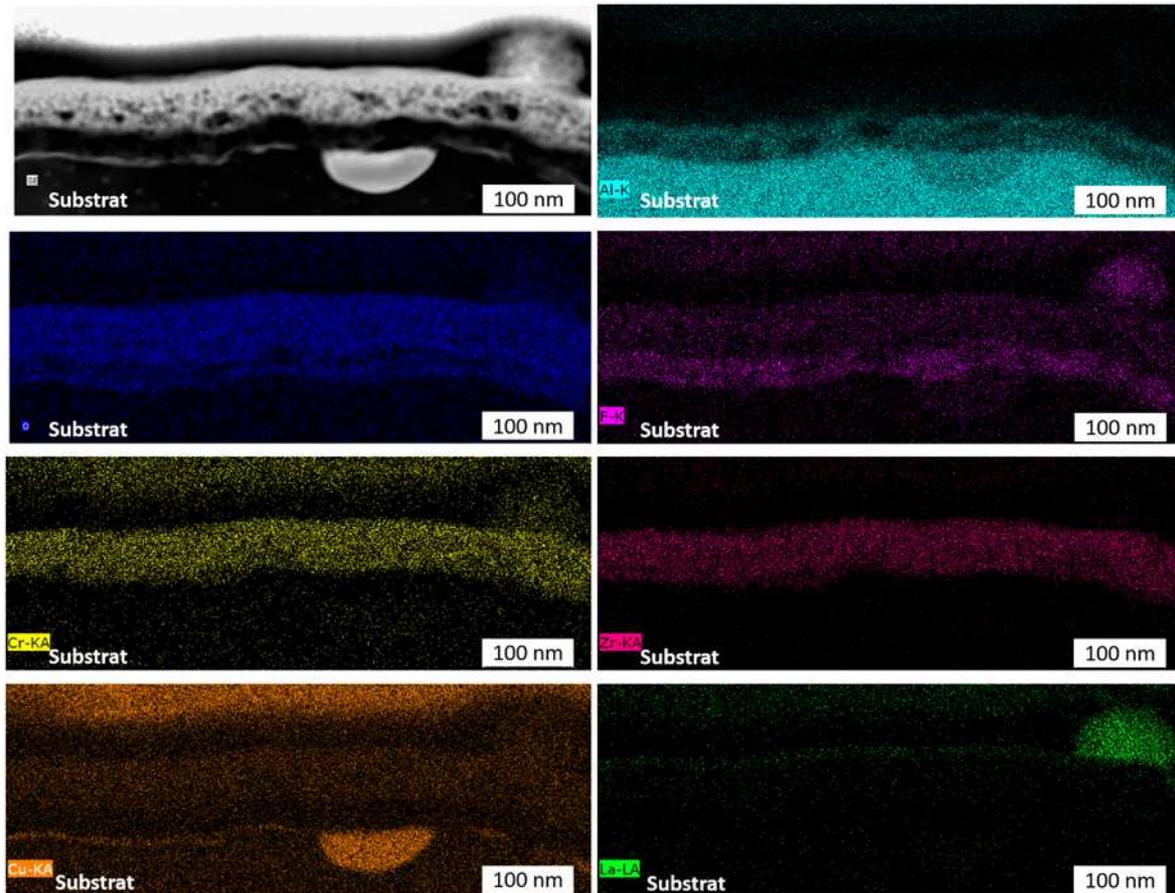


Figure 52 : Image (en champ sombre) et cartographies MET-EDS de la couche de conversion après post-traitement PACS (substrat A_{poil})

Afin de compléter les résultats obtenus sur la base de la cartographie MET-EDS, des profils continus de concentration des différents éléments caractéristiques ont été réalisés par spectroscopie de décharge lumineuse (GD-OES) sur la couche de conversion TCS ; ils sont présentés sur la Figure 53. A l'interface métal/couche de conversion, un pic associé au cuivre est observable en accord avec l'enrichissement en cuivre précédemment mis en évidence à la surface de l'alliage. Dans la couche de conversion, le taux de chrome et de zirconium tend à augmenter en approchant de l'interface avec l'alliage. Conformément à la littérature, le gradient de pH local étant plus élevé lorsque l'alliage est nu (donc au début de la formation de la couche), il permet la précipitation de quantités plus importantes de chrome et zirconium durant les premiers instants de l'immersion [13]. Après 1,4 secondes de pulvérisation, un pic de chrome est observé. Ce pic est probablement dû à un artefact de mesure lié à la rugosité et à la différence de vitesse de pulvérisation entre l'or et les oxydes constituant la couche.

La sous-couche interne, principalement caractérisée par sa teneur en fluor, est difficilement observable en GD-OES. En effet, le fluor n'est pas suffisamment excité par l'argon employé

généralement comme gaz plasmagène [115]. A 3 secondes de pulvérisation, un pic d'hydrogène est observé. Ce pic peut correspondre aux hydroxydes d'aluminium composant en partie la sous-couche de fluor et aluminium.

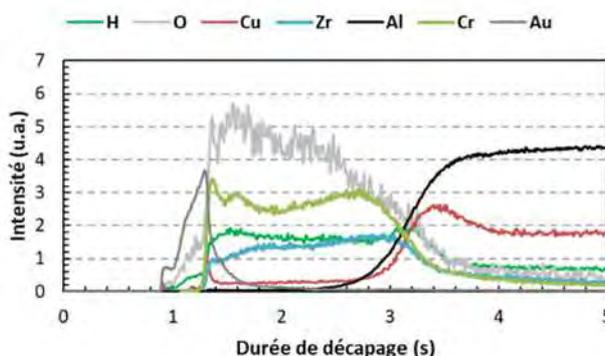


Figure 53 : Profils de concentration GD-OES de la couche de TCS sur le substrat A_{poli}

Afin de compléter l'analyse de composition réalisée par GD-OES, plutôt qualitative, des profils de concentration discontinus ont été réalisés par XPS, en réalisant des analyses après des décapages successifs sous faisceau d'ions. Les résultats sont présentés sur la Figure 54. De par la nature discontinue de l'analyse, et étant donné la faible épaisseur de la couche de cuivre (quelques nm), aucun pic de cuivre n'est observé à l'interface alliage/couche de conversion. La concentration en chrome et zirconium apparaît relativement constante dans la sous-couche externe (4-5 %_{at.} et 23-24%_{at.} respectivement). La sous-couche interne est ici identifiée grâce au fluor ; elle est visible après 180 secondes de décapage. Etant donné l'épaisseur des couches (60 nm selon les mesures réalisées par MEB sur des tranches découpées au FIB), la vitesse de décapage est de l'ordre de 15 nm/min en moyenne. La calibration en vitesse de décapage XPS sous-couche par sous-couche n'a pas été effectuée. Cependant, la position du pic du fluor par rapport aux autres éléments semble permettre de relier cet élément à l'hydrogène détecté sur les profils GD-OES. La sous-couche interne est donc principalement composée de fluor (17%_{at.}), d'aluminium (28%_{at.}) et d'oxygène (35%_{at.}).

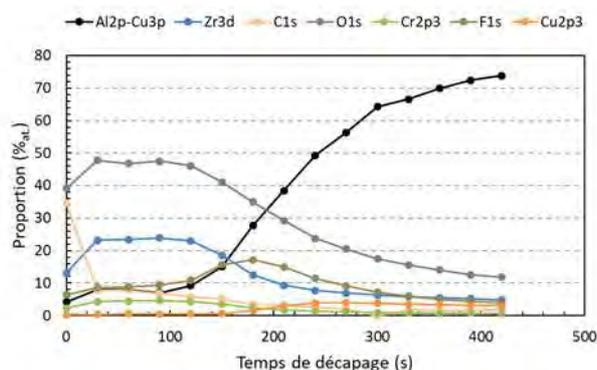


Figure 54 : Profils de concentration XPS des éléments constitutifs majeurs de la couche de conversion TCS (substrat A_{poli})

Les couches de conversion sont formées à la surface de l'alliage pour leur apporter une protection contre la corrosion. Bien entendu, les propriétés anticorrosion de ces couches sont étroitement liées à leur composition et à leur microstructure. Ces aspects sont étudiés dans la suite du chapitre.

1.3. Evaluation des performances anticorrosion

En milieu industriel, les propriétés anticorrosion des revêtements sont évaluées par exposition des échantillons au brouillard salin neutre. Bien que cette technique soit simple à mettre en œuvre, les conditions retenues, extrêmement agressives, pour l'essai (ISO 9227) ne permettent pas la mise en évidence de faibles variations de propriétés comme cela a été montré au chapitre 3. Pour étudier plus finement les propriétés anticorrosion de la couche de conversion TCS et l'effet du post-traitement, des suivis du potentiel de corrosion, des essais de polarisation en milieu salin et de spectroscopie d'impédance électrochimique ont été réalisés. Ces essais sont réalisés 24h après la fin de la préparation des éprouvettes.

1.3.i Suivi du potentiel de corrosion et essais de polarisation

Le résultat du suivi du potentiel de corrosion (mesures d'OCP) précédant la polarisation dans une solution de NaCl 0,5M est reporté à la Figure 55 pour le substrat A_{poli} revêtu de la couche TCS avec et sans post-traitement PACS. A l'immersion, les deux substrats présentent un potentiel de corrosion similaire ($\approx -0,58 V_{\text{ECS}}$). Le potentiel de corrosion du substrat A_{poli} traité TCS est stable durant l'immersion. Pour le substrat post-traité TCS-PACS, le potentiel de corrosion diminue rapidement après 200s d'immersion et se stabilise après 3000 secondes d'exposition à $-0,82 V_{\text{ECS}}$. La diminution du potentiel de corrosion observée pour cet échantillon peut être associée à une diminution de la cinétique de réduction de l'oxygène à la surface de l'alliage en lien avec une modification de la couche de conversion lors de l'immersion. Cela indiquerait en contrepartie que la couche de conversion TCS est plus perméable à l'oxygène. Cet élément diffuserait jusqu'à l'interface métal/couche de conversion TCS tandis que le post-traitement PACS permettrait de réduire la diffusion de l'oxygène au sein de la couche de conversion. Les deux échantillons ayant un potentiel de corrosion identique au début de l'immersion, cette capacité de la couche TCS-PACS à limiter la réduction de l'oxygène serait liée à une évolution de ses propriétés au cours de l'immersion, en lien peut-être avec le lanthane.

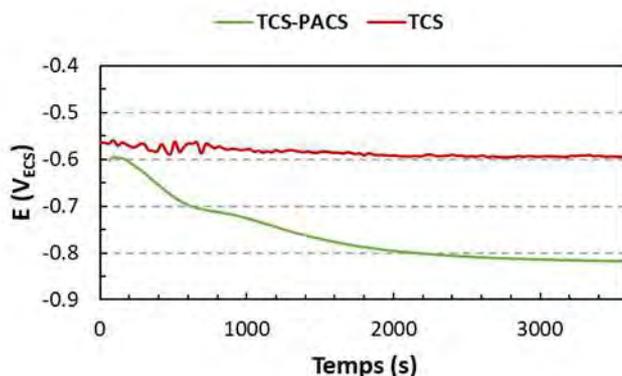


Figure 55 : Variation de l'OCP en milieu NaCl 0,5M du substrat A_{poli} traité TCS et TCS-PACS

Les courbes de polarisation anodique des substrats traités TCS et TCS-PACS en milieu NaCl 0,5 M sont présentées sur la Figure 56. Les paramètres électrochimiques caractéristiques extraits de ces courbes sont reportés dans le Tableau 12. Pour comparaison, les résultats obtenus sur le substrat après la préparation de surface (dégraissage et décapage) sont aussi reportés.

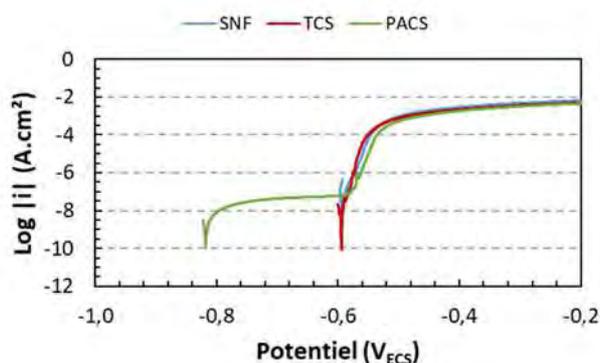


Figure 56 : Courbes de polarisation anodique du substrat A_{poli} à différentes étapes du procédé de conversion chimique (après décapage acide, après conversion TCS et après traitement complet)

Après conversion chimique TCS, le substrat présente un potentiel de corrosion identique au substrat décapé. Ce potentiel de corrosion E_{corr} est identique au potentiel d'initiation des piqûres ($-0,59 V_{ECS}$). On note une diminution sensible du courant de corrosion pour le substrat traité TCS. Néanmoins, le tracé de courbes de polarisation ne permet pas de mettre en évidence un apport conséquent en termes de protection anticorrosion de la couche de conversion TCS sans post-traitement. Après post-traitement, un plateau de passivité est visible sur la courbe de polarisation indiquant une bien moindre sensibilité à la corrosion localisée de la surface au potentiel de corrosion. Le courant de corrosion diminue d'un ordre de grandeur par rapport au substrat traité TCS. L'évolution de ces paramètres indique une importante modification des propriétés anticorrosion de la couche lors du post-traitement PACS.

Traitement	E_{corr} (V _{ECS})	$E_{\text{piqûration}}$ (V _{ECS})	I_{corr} (A.cm ⁻²)
Décapé SNF	-0,59 ± 0,02	-0,59 ± 0,02	5,9 ± 0,1.10 ⁻⁷
TCS	-0,59 ± 0,02	-0,59 ± 0,02	2,0 ± 0,1.10 ⁻⁷
TCS-PACS	-0,82 ± 0,02	-0,57 ± 0,02	2,8 ± 0,1.10 ⁻⁸

Tableau 12 : Potentiel de corrosion, potentiel d'initiation des piqûres et courant de corrosion pour le substrat A_{poli} à différentes étapes du traitement de conversion chimique. Les incertitudes s'entendent sur le nombre décimal de la notation scientifique.

1.3.ii Mesures d'impédance en milieu peu corrosif

L'analyse des mécanismes associés à la corrosion est possible par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Réalisée dans un électrolyte peu corrosif, la mesure d'impédance permet l'étude des propriétés intrinsèques de la couche de conversion [9]. La Figure 57 reporte la variation de potentiel d'un substrat A_{poli} traité TCS dans la solution peu corrosive Na₂SO₄ 0,1 M ainsi que les diagrammes d'impédance tracés pour 1 heure et 14 jours d'immersion selon la représentation de Bode et de Nyquist. Après 1 heure d'exposition à la solution peu corrosive, le potentiel en circuit ouvert du substrat est stable (fig. 57a) avec une dérive de moins de 2 mV/min permettant de réaliser les mesures d'impédance dans un état dit d'équilibre. Les représentations de Bode et Nyquist (fig. 57b, c) permettent de mettre en évidence une évolution des propriétés de la couche de conversion durant l'immersion. Deux paramètres facilement observables en représentation de Bode peuvent permettre d'évaluer les propriétés anticorrosion des couches de conversion : le module d'impédance à 10⁻² Hz représentant la résistance globale de la couche de conversion à la corrosion et la largeur du domaine de fréquence correspondant à une phase proche de 90° [9] qui peut être indicatif de la microstructure complexe de la couche. La largeur de ce domaine de fréquence peut certainement être associée à la présence de plusieurs constantes de temps mal définies ici et donc décrire de nombreux mécanismes se produisant au niveau de la microstructure complexe de la couche de conversion. Pour étudier ces différents paramètres, l'ensemble des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique seront, dans ce manuscrit, représentées selon le formalisme de Bode.

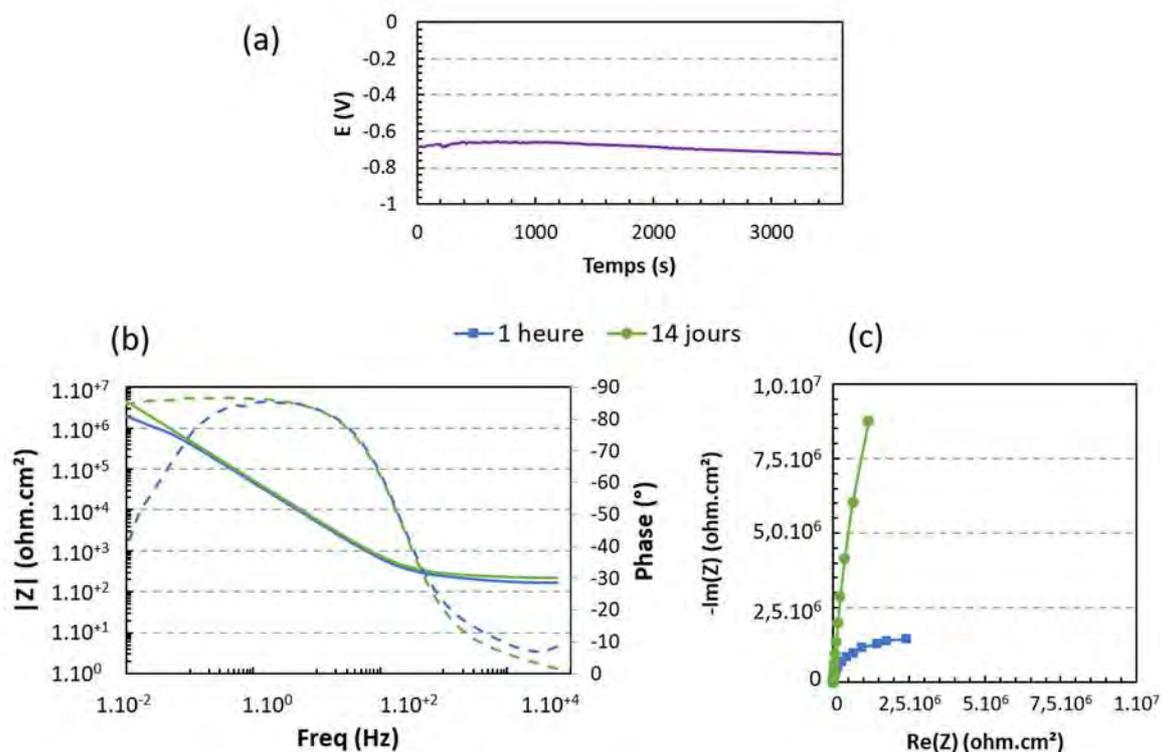


Figure 57 : (a) Variation de potentiel en circuit ouvert avant SIE, (b) Diagramme de Bode et (c) représentation de Nyquist d'un alliage d'aluminium 2024 traité TCS après 1 heure et 14 jours d'immersion, en solution corrosive Na_2SO_4 0,1M

Les diagrammes d'impédance en représentation de Bode après 1 heure et 14 jours d'immersion dans une solution de Na_2SO_4 0,1M, peu agressive, sont présentés sur la Figure 58 pour le substrat poli traité TCS et TCS-PACS. Pour comparaison, les résultats obtenus sur le substrat après seulement dégraissage et décapage sont reportés sur cette figure. Après 1 heure d'immersion, on note, après conversion chimique TCS, une augmentation du module de l'impédance $|Z|$ à 10^{-2} Hz d'un ordre de grandeur par rapport à l'échantillon dégraissé et décapé. Une augmentation sensible du module est aussi observée après post-traitement PACS. Pour rappel, le module de l'impédance à 10^{-2} Hz est considéré comme la résistance globale du système. Pour les trois substrats, la phase présente une forme similaire avec une seule constante de temps visualisable. La gamme de fréquence couverte par cette constante augmente après traitement TCS et encore plus après post-traitement PACS. L'amélioration de la résistance à la corrosion de la surface après traitements TCS et TCS-PACS est cohérente avec les résultats issus des courbes de polarisation anodique qui ont montré que les substrats traités TCS et TCS-PACS présentent de meilleures propriétés en corrosion que le substrat non traité. On met donc clairement ici en évidence l'intérêt du traitement de conversion.

Après 14 jours d'immersion, tous les substrats présentent une réponse en impédance globalement similaire. Le module de l'impédance à 10^{-2} Hz augmente d'un à deux ordres de grandeur pour le

substrat décapé et plus faiblement pour les substrats traités TCS et TCS-PACS par rapport à ce qui est observé au début de l'immersion. Dans le même temps, la gamme de fréquence couverte par la seule constante de temps observée augmente. Ces évolutions peuvent être reliées à une augmentation de la résistance à la corrosion des échantillons qui peut s'expliquer de différentes façons. Pour le substrat décapé, il est connu que les sulfates inhibent les mécanismes de corrosion par piqûres de l'aluminium [15,16]. La solution peu agressive de sulfate de sodium pourrait ainsi permettre la passivation de la surface d'aluminium. Une seconde explication tient à la cellule employée dans laquelle les substrats sont positionnés horizontalement : les produits de corrosion éventuellement formés (en lien avec une éventuelle réactivité de la surface au niveau des particules intermétalliques) peuvent alors se déposer et se compacter à la surface, formant ainsi une couche dense. Pour les substrats traités, cette hypothèse reste valable bien qu'il est peu probable que les couches de conversion soient endommagées en milieu sulfate. Ainsi, une seconde hypothèse peut être proposée, en lien avec les résultats de suivi du potentiel de corrosion. Pour les substrats traités TCS et TCS-PACS, l'hydratation de la couche au cours de l'immersion pourrait « colmater » certains défauts. Il est aussi possible que le lanthane entraîne une amélioration des performances anticorrosion des couches de conversion TCS-PACS.

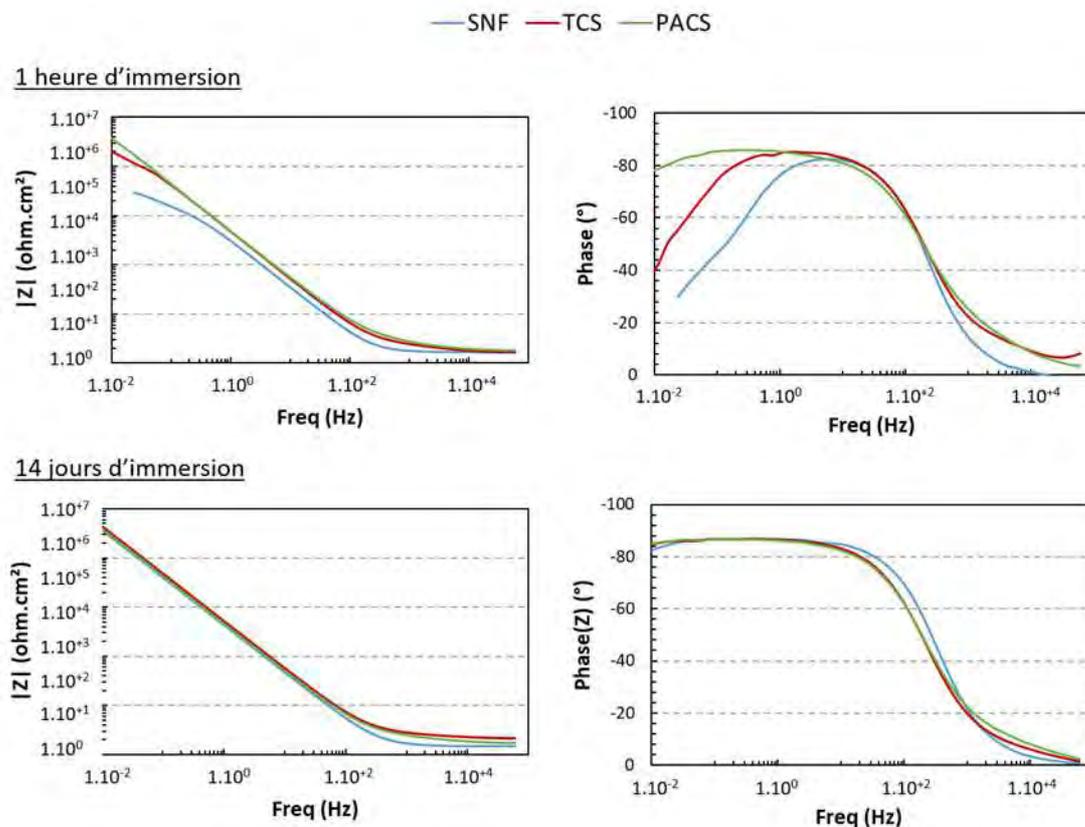


Figure 58 : Diagrammes de Bode du substrat A_{poli} après différentes étapes du procédé de conversion chimique après 1 heure et 14 jours d'immersion dans une solution de Na_2SO_4 0,1 M ($R_e = 65 \pm 5 \text{ Ohm.cm}^2$)

Afin d'affiner l'analyse des mécanismes de corrosion, les diagrammes d'impédance obtenus ont été modélisés en utilisant les circuits équivalents présentés dans le chapitre 2 (Figure 28), différents pour le substrat dégraissé et décapé par rapport aux substrats traités TCS et TCS-PACS même si, dans les deux cas, les circuits intègrent deux constantes de temps. On notera ici que ces deux constantes de temps ne sont pas clairement identifiables sur les diagrammes d'impédance si ce n'est en remarquant la forme du signal : le domaine de fréquence sur lequel la phase a une valeur élevée est très large ce qui laisse penser à plusieurs constantes de temps mal définies. Les paramètres extraits de la modélisation sont reportés dans le Tableau 13. Pour le substrat dégraissé et décapé, les paramètres liés à la diffusion de l'oxygène n'ont pas été reportés. En effet, en milieu sulfate, il est probable que, pour ce substrat, la mesure d'impédance soit essentiellement liée aux propriétés de la couche passive : le circuit équivalent donné dans le chapitre 2 n'est donc certainement pas le plus approprié pour ce milieu. Par la suite, on parlera pour le substrat décapé de résistance de transfert de charge même s'il est probable qu'en milieu sulfate, l'on mesure surtout les propriétés du film d'oxyde. Après 1 heure d'immersion, les substrats traités TCS et TCS-PACS présentent une résistance au transfert de charge supérieure à celle calculée pour le substrat décapé, en cohérence avec l'analyse graphique. Le substrat A_{poli} traité TCS-PACS présente une résistance au transfert de charge supérieure d'un ordre de grandeur par rapport au substrat traité TCS. Ces résultats sont cohérents avec les résultats obtenus lors du tracé des courbes de polarisation et mettent en évidence la protection anticorrosion apportée par les couches de conversion.

Après 14 jours, la résistance au transfert de charge augmente d'un à deux ordres de grandeur pour tous les substrats. La résistance de la couche de conversion R_{coat} est généralement reportée comme représentative de la perméabilité de la couche aux électrolytes, une résistance élevée indiquant une faible pénétration de l'électrolyte dans la couche. Par ailleurs, pour les substrats traités TCS et TCS-PACS, durant l'ensemble de l'essai, la résistance de la couche de conversion R_{coat} est proche de la résistance de l'électrolyte ($\approx 65 \Omega.cm^2$). Cela suggère une forte perméabilité de la couche de conversion à l'électrolyte, par la présence d'hétérogénéités ; les propriétés anticorrosion de cette couche seraient donc essentiellement dues à sa sous-couche interne en relation avec des valeurs plus élevées de R_{ct} [76,109]. La valeur élevée de résistance au transfert de charge et la large gamme de fréquences couvertes par la constante de temps principale semble correspondre à de multiples réactions chimiques intervenant à des fréquences très proches qui peuvent être associées à la microstructure complexe des couches de conversion. La résistance dite de transfert de charge R_{ct} est donc certainement représentative d'une résistance plus globale.

Les paramètres α_{coat} et Q_{coat} du CPE associés à la résistance de la couche de conversion peuvent être reliés à l'homogénéité de cette dernière [91,116]. En effet, un Q_{coat} faible et un α_{coat} élevé sont caractéristiques d'une couche présentant peu de défauts. Au début de l'immersion, la couche de conversion développée sur le substrat traité TCS semble un peu moins homogène que pour le substrat post-traité PACS (Q_{coat} supérieur et α_{coat} moins élevé). Après 14 jours, les deux substrats présentent des valeurs similaires de ces paramètres. Dans le cas du traitement TCS, cette amélioration en termes d'homogénéité de la couche peut être liée à une accommodation par hydratation et gonflement ou comblement des défauts par des produits de corrosion comme indiqué précédemment. Pour le substrat TCS-PACS, en plus de ces hypothèses, le rôle du lanthane peut de nouveau être évoqué.

Substrat	Durée d'immersion (jours)	R_{ct}	R_{coat}	Q_{dl}	Q_{coat}	α_{dl}	α_{coat}
		$\Omega.cm^2$	$\Omega.cm^2$	$10^{-6} s^\alpha / (\Omega.cm^2)$			
		$\pm 0,1$	± 10	$\pm 0,5$		$\pm 0,01$	
A_{poli}	0	$2,5.10^5$		6,3		0,93	
SNF	14	$5,3.10^7$		3,8		0,96	
A_{poli}	0	$2,4.10^6$	190	1,7	2,0	1,00	0,89
TCS	14	$1,5.10^8$	180	2,0	1,2	0,96	0,97
A_{poli}	0	$3,7.10^7$	271	2,3	1,4	0,94	0,94
TCS-PACS	14	$2,4.10^8$	178	2,5	1,2	0,96	0,96

Tableau 13 : Paramètres extraits de la modélisation des diagrammes d'impédance présentés en Figure 58 en considérant les circuits électriques équivalents décrits dans le chapitre 2. ($R_e = 65 \pm 5 \text{ ohm.cm}^2$). Les incertitudes s'entendent sur le nombre décimal de la notation scientifique.

1.3.iii Impédance en milieu corrosif

Afin d'approcher les conditions d'exposition au brouillard salin, des mesures de SIE ont été aussi réalisées en milieu plus agressif à savoir NaCl 0,5M permettant ainsi d'évaluer les propriétés anticorrosion de la couche de conversion. Les diagrammes d'impédance obtenus après 1 heure et 14 jours d'immersion sont présentés sur la Figure 59. Après une heure d'immersion dans la solution, les substrats traités TCS et TCS-PACS non étuvés présentent un module d'impédance à 10^{-2} Hz supérieur à celui du substrat décapé. Comme en milieu sulfate, le module d'impédance du substrat traité TCS-PACS est supérieur à celui du substrat traité TCS. Une modification importante de la forme de la phase est également observée. En effet, pour le substrat décapé, deux constantes de temps distinctes sont clairement visibles (0,1 et 80 Hz), l'une (0,1 Hz) relative à la diffusion de l'oxygène et l'autre (80 Hz) aux processus électrochimiques se produisant à l'interface métal/électrolyte. Pour les substrats traités TCS et TCS-PACS, une seule constante de temps est visualisable. De plus, le domaine de fréquence sur lequel la phase est proche de 90° est plus large pour le substrat traité TCS-PACS que pour le substrat traité TCS. L'ensemble des résultats met en évidence l'intérêt du traitement de

conversion en général mais aussi l'apport du post-traitement PACS sur les performances en corrosion.

Après 14 jours d'immersion, le module d'impédance des substrats revêtus augmente tandis que celui du substrat décapé n'évolue pas voire diminue. Pour le substrat décapé, les résultats tendent à montrer une légère dégradation du matériau au cours de l'exposition ou une faible action « pseudo-cicatrisante » des produits de corrosion redéposés à la surface de l'alliage. Pour les substrats revêtus, comme en milieu sulfate, l'exposition à l'électrolyte se traduit par une hydratation de la couche entraînant une sorte de « colmatage » des défauts ; on peut aussi penser au redépôt de produits de corrosion sur les défauts générés par les ions chlorures. Il n'en reste pas moins que les substrats revêtus montrent de meilleures performances que le substrat décapé.

De plus, on note que les modules de l'impédance à 10^{-2} Hz des substrats traités TCS et TCS-PACS sont identiques. Cependant, la gamme de fréquence sur lequel la phase est proche de 90° est plus large pour le substrat post-traité. Cela indique une meilleure résistance à la corrosion de la couche de conversion après le post-traitement. Cela est cohérent avec les observations réalisées lors des mesures de polarisation et des mesures d'impédance en milieu sulfate après 1 heure d'immersion.

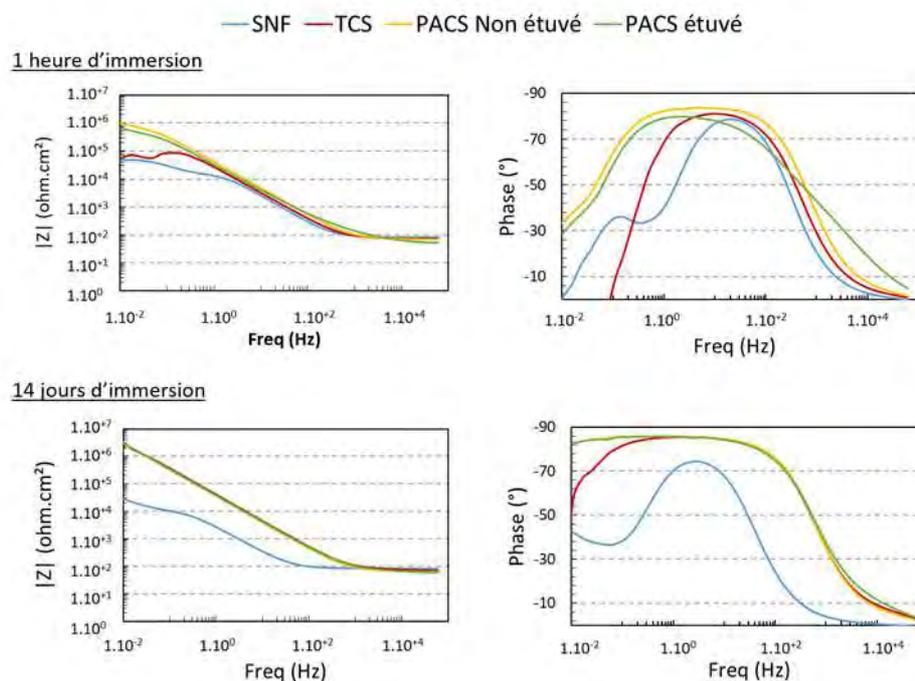


Figure 59 : Diagrammes de Bode tracés après 1 heure et 14 jours d'immersion dans une solution de NaCl 0,5 M pour le substrat A_{poli} après différentes étapes du procédé de conversion chimique ($R_e = 65 \pm 5 \text{ ohm.cm}^2$)

Comme précédemment, la simulation par circuits équivalents (Figure 28) des diagrammes d'impédance permet l'extraction de paramètres caractéristiques qui sont reportés sur la Figure 60.

Notons ici que des mesures d'impédance ont été réalisées à intervalles réguliers sur 28 jours d'immersion. De plus, contrairement à ce qui a été observé en milieu sulfate, la constante de temps associée classiquement dans la littérature [117] à la diffusion de l'oxygène est visible en milieu NaCl pour le substrat décapé; les paramètres caractéristiques de ces processus ont donc été calculés.

Au cours de l'immersion, la résistance de la couche de conversion R_{coat} pour les substrats traités TCS et TCS-PACS n'évolue pas significativement et est de l'ordre de grandeur de la résistance de l'électrolyte ce qui met de nouveau en évidence la perméabilité de la couche à l'électrolyte, en relation avec la présence de défauts. Le paramètre CPE α_{coat} tend à augmenter durant les premiers jours d'immersion puis se stabilise autour de 0,96 pour le substrat traité TCS-PACS. Pour le substrat traité TCS, la variation de ce paramètre est plus aléatoire. De la même manière, le paramètre Q_{coat} des substrats revêtus évolue peu au cours de l'immersion et reste stable à $10^{-6} \text{ s}^{\alpha}/(\Omega.\text{cm}^2)$. Ces résultats indiquent que les processus de « colmatage » des défauts par hydratation de la couche de conversion ou redépôt des produits de corrosion sont moins efficaces dans la solution agressive.

Malgré tout, la résistance au transfert de charge pour les substrats traités TCS et TCS-PACS augmente durant l'immersion et atteint un plateau après 7 jours d'exposition avec des valeurs supérieures à celles mesurées pour le substrat décapé (TCS-PACS : 7.10^7 Ohm.cm^2 ; TCS : 8.10^6 ohm.cm^2 et Décapé : 1.10^5 ohm.cm^2). Ainsi, en milieu NaCl, l'efficacité en termes de protection contre la corrosion des couches de conversion post traitées ou pas est encore mise clairement en évidence. Cependant, pour toute la durée d'immersion, le substrat traité TCS-PACS présente une résistance au transfert de charge plus élevée que celle du substrat traité TCS, mettant une fois de plus en évidence l'apport du post-traitement vis-à-vis des performances anticorrosion des couches de conversion.

Pour compléter cette étude, des mesures d'impédance ont aussi été réalisées pour un substrat TCS-PACS n'ayant pas subi un étuvage à 60°C durant 10 minutes après l'immersion dans la solution PACS. Cet étuvage peut conduire à une déshydratation de la couche de conversion et à sa fissuration comme montré par Guo et al. [10] par microscopie électronique en MEB Environnemental. La formation de ces défauts et l'assèchement de la couche de conversion peut donc conduire à une diminution des propriétés anticorrosion. Les diagrammes d'impédance tracés en milieu NaCl sont présentés sur la Figure 59 ; ils ont été aussi modélisés en utilisant le même circuit électrique équivalent que celui utilisé pour les substrats traités TCS et TCS-PACS non étuvés ; les valeurs des paramètres extraits sont reportées sur la Figure 60. L'analyse graphique des diagrammes de Bode ne permet pas de mettre en évidence de différence significative de propriétés entre un substrat traité TCS-PACS étuvé ou non. De la même façon, la simulation par circuit équivalent ne met en évidence aucune différence significative sur les paramètres caractéristiques. Peut-être la valeur de α_{coat} est-elle

plus élevée au début de l'immersion lorsque le substrat n'est pas étuvé ce qui tendrait à indiquer une moindre quantité de défauts avant étuvage. Néanmoins, ces défauts ne semblent pas affecter significativement les performances anticorrosion de la couche de conversion quand on considère l'ensemble des résultats.

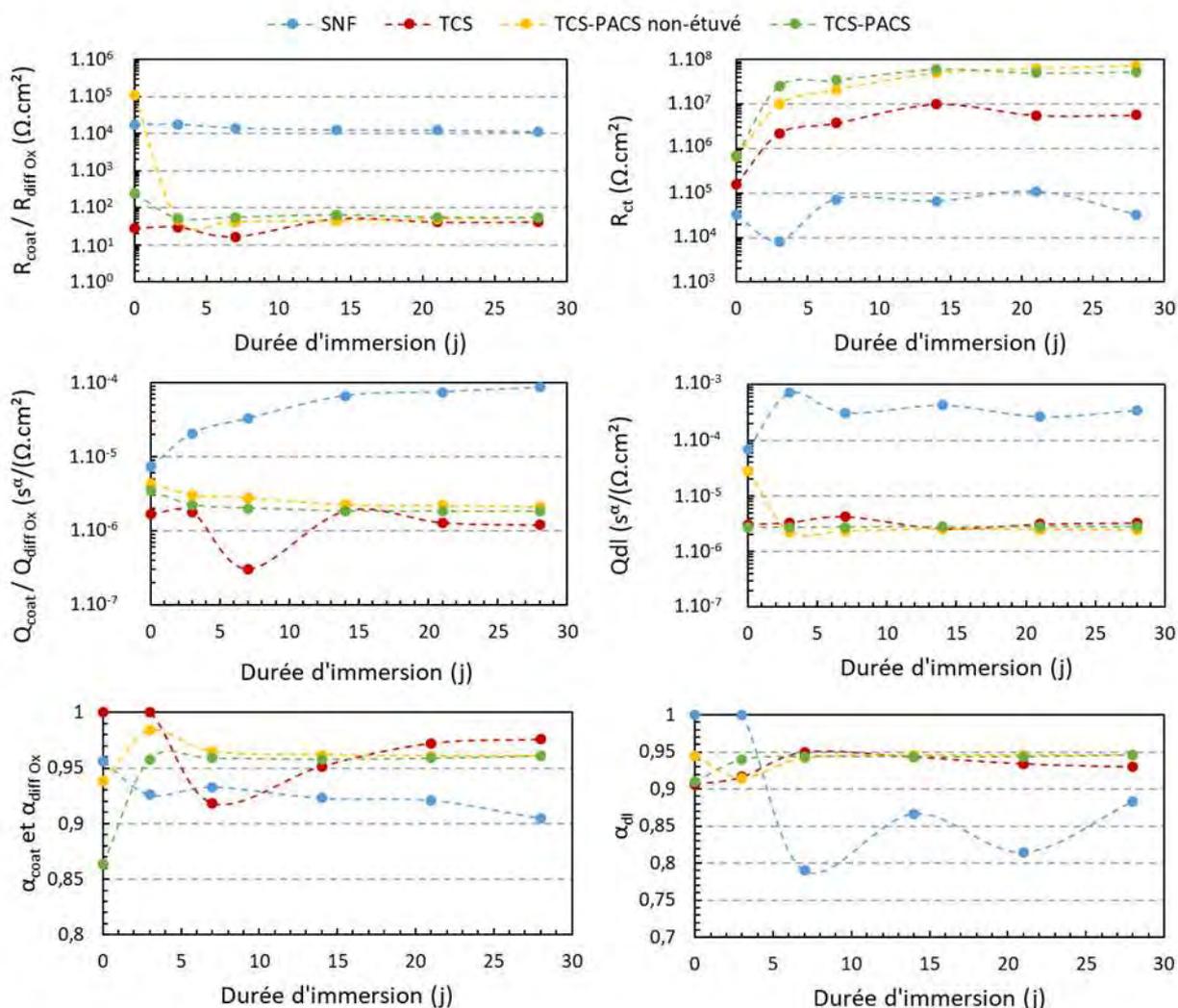


Figure 60 : Evolution des paramètres extraits de la modélisation par circuits équivalents des diagrammes de SIE obtenus sur substrat A_{poli} durant l'immersion dans une solution de NaCl 0,5M ($R_e = 65 \pm 5 \text{ ohm} \cdot \text{cm}^2$)

Au cours de cette étude, la morphologie, la composition et les propriétés anticorrosion de la couche de conversion TCS ont été étudiées. Il a ainsi été montré que la couche présente une morphologie nodulaire et est subdivisée en deux sous-couches de compositions différentes. La couche de conversion TCS apporte une protection contre la corrosion de la surface, que l'on met en évidence par spectroscopie d'impédance mais beaucoup moins sur la base du tracé de courbes de polarisation. La réalisation du post-traitement PACS entraîne la formation de plaquettes de lanthane en surface et un enrichissement en lanthane sur quelques nanomètres. Une forte augmentation de la résistance à

la corrosion est obtenue grâce à ce post-traitement en relation avec une réduction significative de la cinétique de réduction de l'oxygène.

II Impact du substrat sur les propriétés de la couche de conversion

Fortement dépendant des propriétés de la surface traitée, le processus de conversion au chrome trivalent est aussi sensible à de nombreux facteurs [6,9,10,20]. Tout d'abord, afin d'évaluer l'influence de l'état de surface sur la morphologie de la couche de conversion, en plus de celle obtenue sur substrat poli (A_{poli}), la couche TCS a été étudiée sur le substrat A à l'état de surface brut de laminage à froid ($A_{\text{laminé}}$). En effet, l'état de la surface recevant le traitement est connu pour influencer fortement la morphologie des couches de conversion notamment pour celles réalisées par anodisation [118]. Par ailleurs, comme démontré par Saillard et al. [20], la microstructure de l'alliage a un impact significatif sur les propriétés de résistance à la corrosion induites par la conversion chimique. Ainsi, afin d'étudier l'impact de la microstructure sur la couche de conversion TCS et ses propriétés anticorrosion, deux nouveaux systèmes à l'état poli ont été caractérisés en plus de l'alliage 2024-T3 (A_{poli}): il s'agit de l'alliage 2024-T3 B (alliage B) issu d'une seconde coulée et donc de composition légèrement différente et de l'alliage d'aluminium 2024-T351 (alliage C) qui se distingue essentiellement par un état métallurgique différent.

II.1. Impact de l'état de surface sur les propriétés de la couche de conversion ($A_{\text{laminé}}$ vs A_{poli})

II.1.i *Morphologie de la couche de conversion*

La morphologie de surface de la couche de conversion TCS formée sur le substrat A laminé est présentée à la Figure 61. Les résultats obtenus pour le substrat A_{poli} sont reportés pour comparaison. En surface du substrat $A_{\text{laminé}}$, la couche est composée de nodules sphériques imbriqués comme sur le substrat poli ; cependant, les nodules semblent mieux définis. Sur le substrat laminé, la couche est fortement fissurée. La fissuration observée en surface des couches de conversion est généralement associée au vide imposé pour l'observation MEB. Néanmoins, observée dans des conditions similaires, la couche formée sur substrat poli ne présente que de très petites fissures.

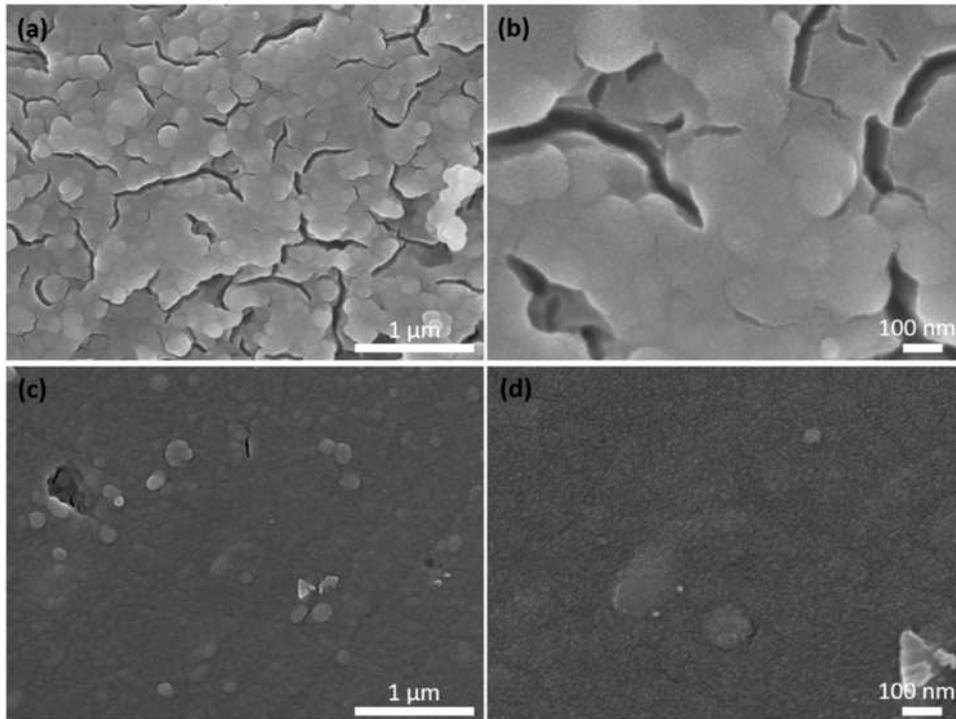


Figure 61 : Micrographies MEB-FEG des substrats $A_{\text{laminé}}$ (a, b) et A_{poli} (c, d) après conversion chimique TCS

La Figure 62 présente la morphologie de la couche de conversion TCS après post-traitement PACS pour les deux substrats. On observe la présence des plaquettes de lanthane de taille et densité similaires pour les deux substrats. La morphologie de la couche de chrome trivalent ne semble pas modifiée par le post-traitement et présente toujours de nombreuses fissures pour le substrat laminé.

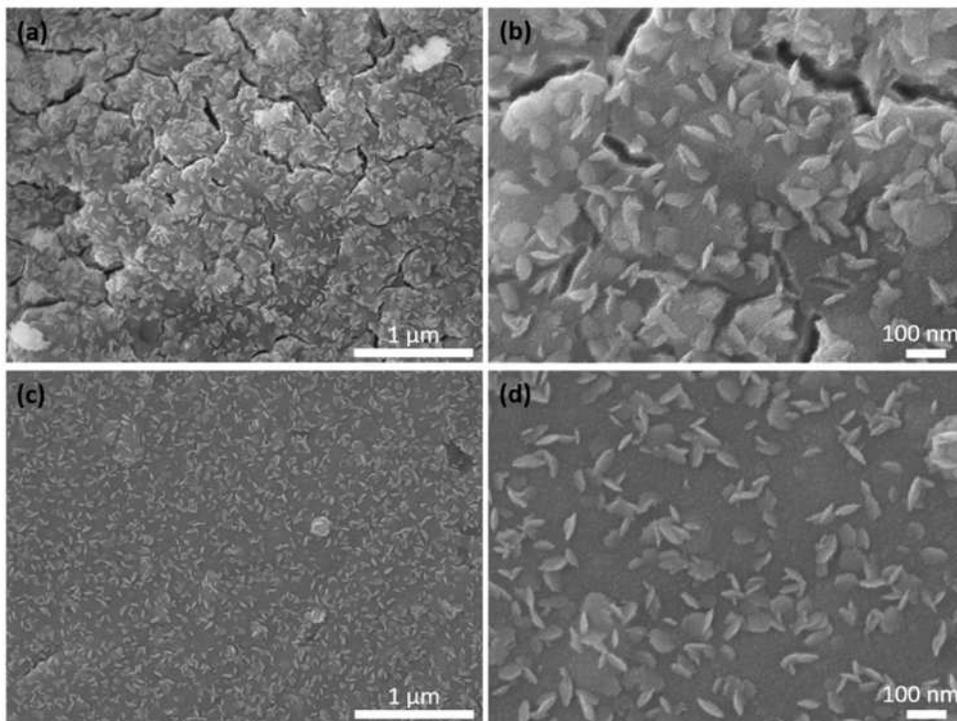


Figure 62 : Micrographies MEB-FEG des substrats $A_{\text{laminé}}$ (a, b) et A_{poli} (c, d) après traitement de conversion TCS-PACS complet

La morphologie de surface fortement fissurée de la couche de conversion développée sur le substrat laminé semble indiquer la présence d'importantes contraintes internes au sein de la couche ou une mauvaise cohésion des nodules imbriqués constituant celle-ci. La Figure 63 présente une micrographie MET de la couche de conversion TCS formée sur le substrat $A_{\text{laminé}}$. L'épaisseur de la couche est hétérogène et varie de 70 à 200 nm. La couche est donc plus épaisse par rapport à celle formée sur A_{poli} ce qui peut être à l'origine du développement de plus fortes contraintes dans la couche, ce qui induirait une plus forte fissuration. La microstructure en trois sous-couches, déjà observée sur le substrat poli, est de nouveau mise en évidence :

- La sous-couche interne, d'un contraste clair, à l'interface métal/couche de conversion présente une épaisseur plus faible que pour le substrat poli (8 à 15 nm) et n'est pas homogène.
- La sous-couche externe, au contraste plus foncé, semble poreuse, au contraire de la sous-couche formée sur le substrat poli. L'épaisseur de cette sous-couche est d'environ 35 nanomètres.
- La sous-couche intermédiaire, d'un contraste similaire à celui de la couche externe, apparaît fortement poreuse avec des pores de tailles et formes très variables. L'épaisseur de cette sous-couche est la plus hétérogène, variant de 40 à 100 nanomètres.

Ainsi, globalement, la couche de conversion formée sur le substrat laminé présente une microstructure moins homogène que celle formée sur un substrat poli. Cette structuration hétérogène de la couche et son épaisseur plus élevée peuvent expliquer la formation des fissures mises en évidence lors de l'observation de surface.

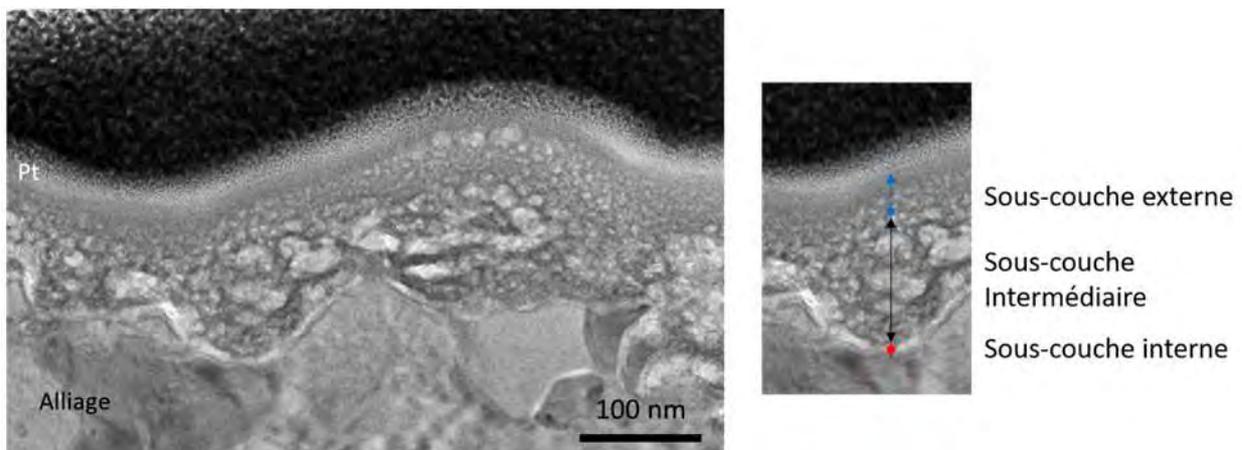


Figure 63 : Micrographie MET de la couche de conversion TCS formée sur le substrat $A_{\text{laminé}}$

D'autres observations au MEB-FEG réalisées après découpe FIB (Figure 64) mettent aussi en évidence d'importantes hétérogénéités de croissance de la couche de conversion sur le substrat laminé. En

effet, deux zones ont été observées, l'une au niveau de laquelle la couche est peu homogène en épaisseur, variant de 80 à 150 nm, et la seconde caractérisée par une couche homogène en épaisseur (≈ 70 nm). Cette observation en coupe ne permet cependant pas d'identifier les mécanismes associés à ces différences de morphologie.

Sur ces coupes transverses, il est possible de remarquer l'absence de fissures de la couche de conversion. En effet, la couche d'or pulvérisé en surface isole la couche du vide et semble empêcher la fissuration assistée par le vide. Il semble donc que les fissures observées sur les figures 15 et 16 soient liées au vide du microscope électronique (et que le vide moins poussé utilisé pour la métallisation à l'or ne génère pas ce type de dégradation).

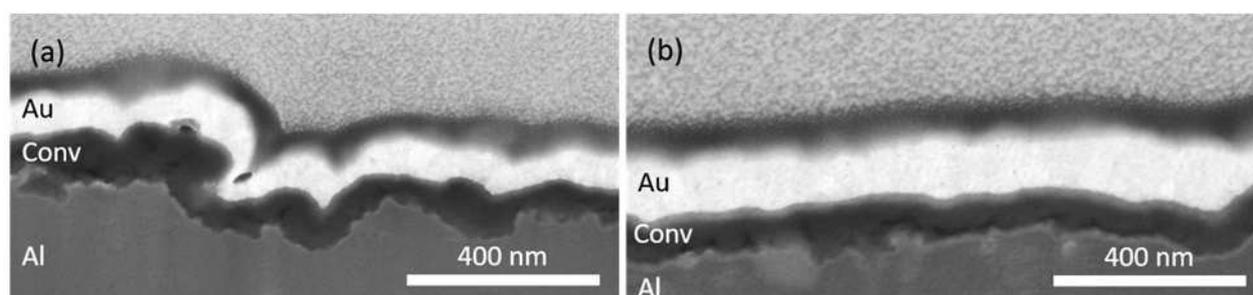


Figure 64 : Coupe transverse de la couche de conversion TCS sur le substrat $A_{\text{laminé}}$ (a) dans une zone de croissance hétérogène et (b) dans une zone de croissance homogène (tilt 52°)

II.1.ii Composition de la couche de conversion

La composition de la couche de conversion TCS formée sur le substrat $A_{\text{laminé}}$ a été déterminée par cartographie EDS au cours des analyses MET. Les résultats sont reportés sur la Figure 65. L'analyse est réalisée dans une zone à croissance hétérogène afin de mettre en évidence un éventuel lien entre composition et cinétique de croissance.

Dans un premier temps, on note la présence de particules intermétalliques ($\varnothing \approx 200$ nm) non éliminées par la préparation de surface en surface de l'alliage. L'observation MET et la cartographie EDS n'ont pas mis en évidence de lien entre les défauts de croissance de la couche de conversion et la présence de ces particules riches en cuivre. On note, dans le même temps, l'absence du film de cuivre à l'interface métal/couche de conversion. L'absence de cette couche de cuivre est cohérente avec la mesure d'un taux de recouvrement par le cuivre proche de 0 (chapitre 3).

A première vue, la couche de conversion semble présenter une composition homogène composée d'une unique couche riche en chrome, zirconium et fluor. Néanmoins, en superposant les cartographies élémentaires, une couche riche en aluminium et fluor peut être observée. Cette couche d'une dizaine de nanomètres n'est pas homogène et ne recouvre pas la totalité de la surface.

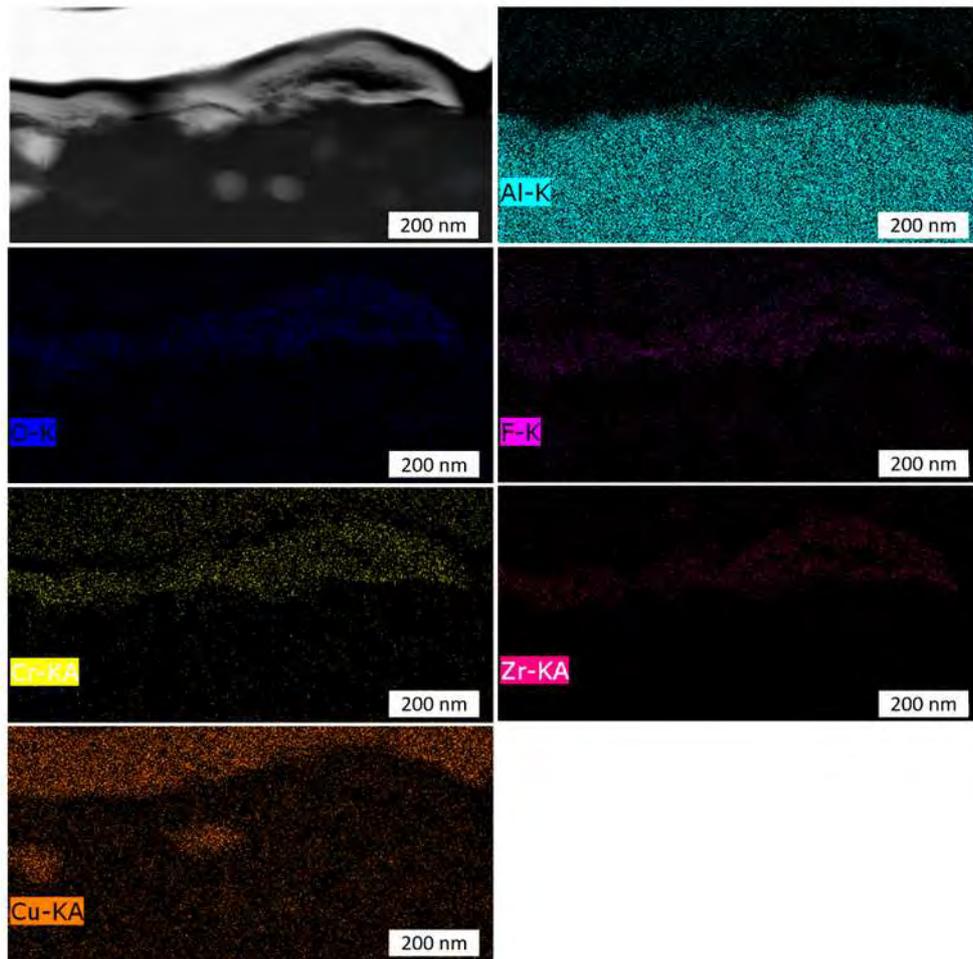


Figure 65 : Cartographies MET-EDS de la couche de conversion TCS formée sur le substrat $A_{\text{laminé}}$

Ainsi, sur un substrat laminé présentant une rugosité non contrôlée et un écrouissement de surface important, la morphologie de la couche de conversion TCS est fortement hétérogène par rapport à un substrat poli à faible rugosité et écrouissage réduit. En effet, la cinétique de croissance de la couche semble variable et d'importantes variations d'épaisseur sont observées d'une zone à l'autre. Une fissuration importante lors de l'exposition au vide est observée. La composition chimique de la couche est aussi perturbée lors de cette croissance et la sous-couche interne, riche en fluor et aluminium, n'est pas homogène en surface de l'alliage. Ces modifications substantielles de la couche de conversion peuvent avoir un impact significatif sur ses propriétés en corrosion.

II.1.iii Propriétés anticorrosion de la couche de conversion

Les courbes de polarisation anodique en milieu NaCl 0,5M du substrat $A_{\text{laminé}}$ après différents traitements sont présentées sur la Figure 66. Les valeurs des paramètres extraits de ces courbes sont reportées dans le Tableau 14. Comme pour le substrat poli, le traitement de conversion TCS induit uniquement une diminution du courant de corrosion d'un ordre de grandeur par rapport au substrat décapé. Pour une faible polarisation à un potentiel supérieur à E_{corr} , le courant anodique augmente très vite indiquant, comme pour le substrat poli, une sensibilité à la corrosion localisée, en l'occurrence à la corrosion par piqûres.

Ce n'est qu'après le post-traitement PACS qu'un palier de passivité est observé avec un décalage du potentiel de corrosion d'approximativement 140 mV par rapport à l'échantillon traité TCS. Ce palier est plus court sur substrat laminé (150 mV) que sur substrat poli (230mV). En revanche, le courant de corrosion après traitement TCS-PACS est du même ordre de grandeur sur substrat laminé que sur substrat poli (10^{-8} A.cm⁻²). Ainsi, globalement, les résultats suggèrent une résistance à la corrosion moindre pour la couche formée sur substrat $A_{\text{laminé}}$ ce qui pourrait être expliqué par sa morphologie plus défectueuse. L'étude en spectroscopie d'impédance sur substrat poli a mis en évidence que la sous-couche procurant les propriétés anticorrosion n'était pas la couche externe. C'est donc probablement la sous-couche interne. Sur le substrat $A_{\text{laminé}}$, il a été observé que cette sous-couche n'est pas homogène ce qui pourrait donc conduire à cette réduction des propriétés anticorrosion de la couche de conversion.

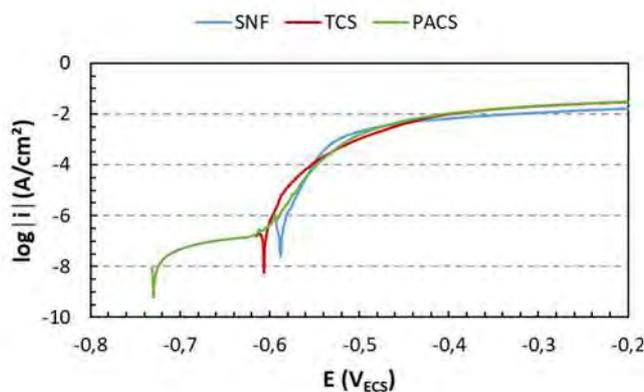


Figure 66 : Courbes de polarisation anodique du substrat $A_{\text{laminé}}$ après différentes étapes du traitement de conversion chimique

Traitement	E_{corr} (V _{ECS})	$E_{\text{piqûration}}$ (V _{ECS})	I_{corr} (A.cm ⁻²)
Décapé SNF	-0,59 ± 0,02	-0,59 ± 0,02	2,5 ± 0,1.10 ⁻⁶
TCS	-0,61 ± 0,02	-0,61 ± 0,02	4,4 ± 0,1.10 ⁻⁷
TCS-PACS	-0,74 ± 0,02	-0,59 ± 0,02	5,9 ± 0,1.10 ⁻⁸

Tableau 14 : Potentiel de corrosion, potentiel d'initiation des piqûres et courant de corrosion pour le substrat A_{laminé} à différentes étapes du traitement de conversion chimique. Les incertitudes s'entendent sur le nombre décimal de la notation scientifique.

Les diagrammes d'impédance en représentation de Bode pour le substrat A_{laminé} après différents traitements de conversion sont reportés sur la Figure 67 pour 1 heure et 14 jours d'immersion dans une solution de NaCl 0,5M. Après une heure d'immersion, le module de l'impédance à 0,01 Hz du substrat traité TCS est un peu plus élevé que celui du substrat décapé. Deux constantes de temps sont visibles sur la phase pour le substrat décapé tandis qu'une seule constante est visualisable pour le substrat traité TCS. Après le post traitement PACS, le module de l'impédance augmente légèrement mais la gamme de fréquence sur laquelle la phase est proche de 90 ° est presque similaire pour le substrat traité TCS et le substrat traité TCS-PACS. Ainsi, contrairement à ce qui a été observé pour la couche formée sur substrat poli, le post-traitement PACS ne semble pas augmenter très significativement les propriétés anticorrosion de la surface après une heure d'immersion pour le substrat laminé.

Après 14 jours d'immersion, le module de l'impédance et la phase du substrat décapé sont peu modifiés avec toutefois une légère chute du module en relation certainement avec un faible endommagement en corrosion. Pour les substrats traités par conversion chimique, le module de l'impédance à 0,01 Hz augmente de presque un ordre de grandeur indiquant une modification significative des propriétés, aussi bien après traitement TCS que traitement TCS-PACS. D'ailleurs, la gamme de fréquence sur laquelle la phase est proche de 90 ° est bien plus importante pour les échantillons traité TCS et TCS-PACS après 14 jours d'immersion qu'après seulement 1 jour, avec une gamme de fréquence un peu plus large pour l'échantillon TCS-PACS par rapport à l'échantillon TCS. Comme pour le substrat A poli, ces résultats peuvent être rapportés aux propriétés anticorrosion des couches de conversion [9]. Les résultats obtenus pour les échantillons traités TCS et TCS-PACS peuvent s'expliquer par une hydratation de la couche de conversion au cours de l'immersion ou un « colmatage artificiel » des défauts de corrosion par les produits de corrosion vu la position de l'échantillon lors de l'essai. Par ailleurs, les résultats suggèrent également que le post-traitement augmente la résistance à la corrosion de la surface à long terme.

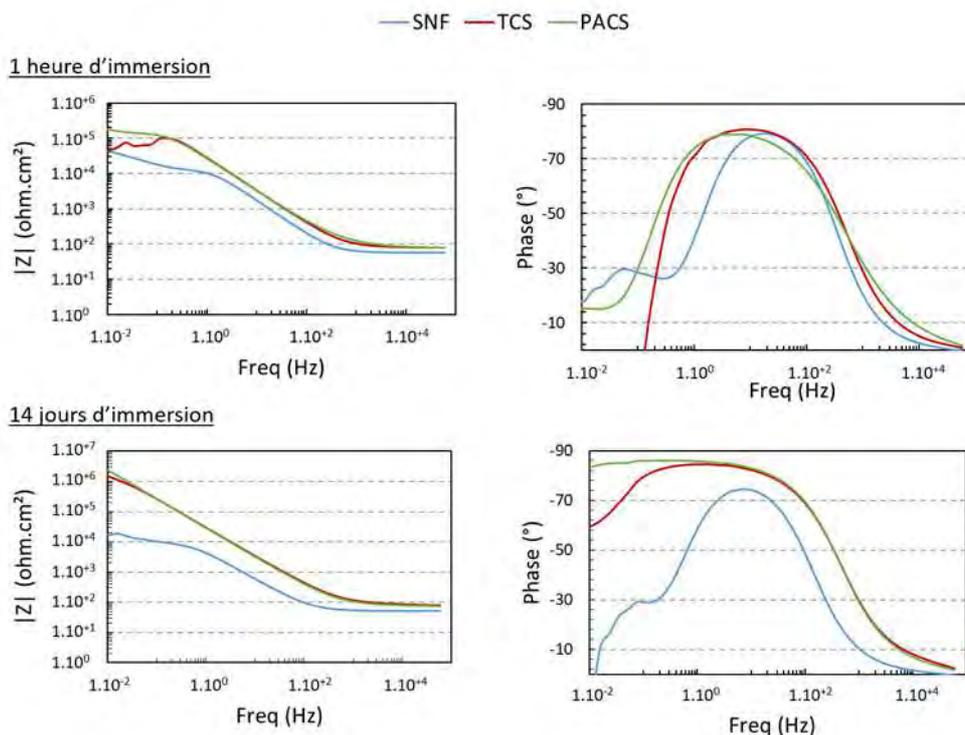


Figure 67 : Diagrammes de Bode tracés en milieu NaCl 0,5M pour le substrat $A_{\text{laminé}}$ après différentes étapes de conversion chimique ($R_e = 65 \pm 5 \text{ Ohm.cm}^2$)

La simulation des diagrammes d'impédance sur la base des circuits équivalents présentés dans le chapitre 2 confirme la légère dégradation de l'échantillon décapé au cours de l'immersion avec une très faible diminution de R_{ct} (Tableau 4). Pour les échantillons traités TCS et TCS-PACS, la résistance de la couche (R_{coat}) évolue peu au cours du temps et reste du même ordre de grandeur que la résistance de l'électrolyte indiquant la perméabilité de la couche de conversion à l'électrolyte. Après une heure d'immersion, la résistance au transfert de charge du substrat décapé est plus faible que celle des échantillons traités TCS et TCS-PACS montrant l'apport en terme de protection anticorrosion de la couche de conversion, avec un intérêt également du post-traitement. Ces résultats sont cohérents avec les observations réalisées par polarisation anodique et indiquent l'impact positif de la couche de conversion en matière de protection anticorrosion et le bénéfice apporté par le post-traitement sur les performances de la couche de conversion. On constate en revanche, pour les échantillons traités TCS et TCS-PACS, une diminution, d'un peu moins d'un ordre de grandeur, de la résistance au transfert de charge par rapport aux résultats obtenus sur substrat poli. Cela peut être interprété par une réduction des propriétés anticorrosion de la couche de conversion formée sur substrat laminé liée à la plus grande hétérogénéité de la sous-couche interne à base de fluor, d'oxygène et d'aluminium située à l'interface métal/couche de conversion.

Après 14 jours d’immersion, la résistance au transfert de charge des substrats traités TCS et TCS-PACS augmente de deux ordres de grandeur. Cette évolution de R_{ct} confirme l’analyse graphique des diagrammes d’impédance concernant le module de l’impédance à 0,01 Hz et ramène aux hypothèses précédentes (hydratation des couches de conversion et/ou dépôt de produits de corrosion).

Les paramètres CPE α_{coat} et Q_{coat} donnent une tendance pour ce qui concerne l’évolution des défauts de la couche de conversion. Pour le substrat traité TCS, α_{coat} n’évolue quasiment pas mais Q_{coat} diminue ; pour l’échantillon traité TCS-PACS, on note une augmentation du paramètre α_{coat} associée à une diminution du Q_{coat} . Ces évolutions suggèrent une diminution de la densité de défauts dans la couche de conversion au cours de l’immersion dans NaCl 0.5M en relation avec l’hydratation des couches.

Substrat	Durée d’immersion (jours)	R_{ct}	R_{coat}	R_{diffOx}	Q_{dl}	Q_{coat}	Q_{diffOx}	α_{dl}	α_{coat}	α_{diffOx}
		$\Omega.cm^2$		$10^{-6} s^\alpha / (\Omega.cm^2)$						
		$\pm 0,1$	± 10	$\pm 0,1$	± 2	± 2	± 10	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$
$A_{laminé}$ SNF	0	$1,1.10^4$		$3,8.10^4$	11		135	0,91		0,81
	14	$9,1.10^3$		$1,0.10^4$	40		500	0,99		1,00
$A_{laminé}$ TCS	0	$8,7.10^4$	805		1	5		0,95	0,97	
	14	$4,2.10^6$	44		4	2		0,92	0,96	
$A_{laminé}$ TCS- PACS	0	$1,5.10^5$	241		3	3		0,91	0,92	
	14	$4,7.10^7$	404		3	3		0,94	0,95	

Tableau 15 : Paramètres électrochimiques caractéristiques extraits de la simulation par circuit équivalent des mesures de SIE présentées sur la figure 67 pour le substrat $A_{laminé}$ ($R_e = 65 \pm 5 \text{ Ohm.cm}^2$). Les incertitudes s’entendent sur le nombre décimal de la notation scientifique.

En bref, lors de cette étude, l’impact de l’état de surface du substrat sur les propriétés anticorrosion des couches de conversion a été étudié. Une évolution significative de la microstructure de la couche de conversion a été mise en évidence sur le substrat brut de laminage avec une couche d’épaisseur hétérogène et fissurée. Cela peut être directement relié aux hétérogénéités mêmes de la surface laminée sur laquelle la couche de conversion est formée. Cette morphologie fortement défectueuse de la couche de conversion est associée à une diminution de la résistance à la corrosion du substrat une fois traité TCS et TCS-PACS par rapport à un substrat poli, en accord avec les résultats du chapitre 3, mais sans que toutefois les différences ne soient très importantes.

II.2. Evaluation de l'impact de la microstructure des alliages (composition chimique) sur les propriétés de la couche de conversion (B_{poli} vs A_{poli})

II.2.i Morphologie de la couche de conversion

La morphologie de surface de la couche de conversion TCS formée sur un second substrat d'alliage 2024-T3 (alliage B) est présentée sur la Figure 68 et comparée à celle observée pour le premier substrat d'alliage 2024 T3 (alliage A). Les compositions chimiques des deux alliages sont données au chapitre 2. Pour rappel, les principales différences entre les deux alliages sont une teneur en cuivre à peine plus importante pour l'alliage A (4,5 % contre 4,4 %) et une teneur en fer plus élevée (0,21 % contre 0,15 %). Les observations montrent que le changement de lot de l'alliage 2024-T3 ne semble pas induire de modification significative de la morphologie de la couche. On note cependant une fissuration de la couche plus importante sur le substrat B_{poli} par rapport au substrat A_{poli} indiquant, potentiellement, que les contraintes internes dans la couche de conversion sont plus élevées pour le substrat B. Néanmoins cette fissuration est bien moindre que sur un substrat laminé. De la même façon que sur le substrat A_{poli} , la surface de la couche TCS sur l'échantillon B_{poli} est relativement homogène et composée de nodules imbriqués et de quelques excroissances.

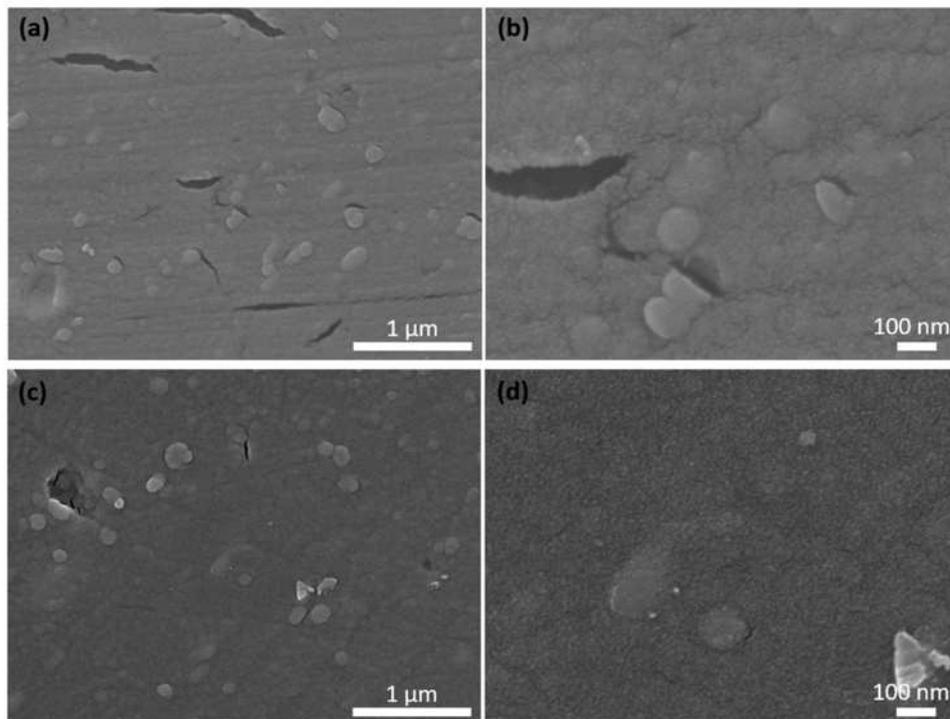


Figure 68 : Micrographies MEB-FEG des substrats B_{poli} (a, b) et A_{poli} (c,d) après conversion chimique TCS

Après post-traitement PACS de la couche de conversion, la surface est recouverte par les plaquettes de lanthane (Figure 69). La morphologie induite par le post-traitement PACS est similaire sur les deux lots d'alliage.

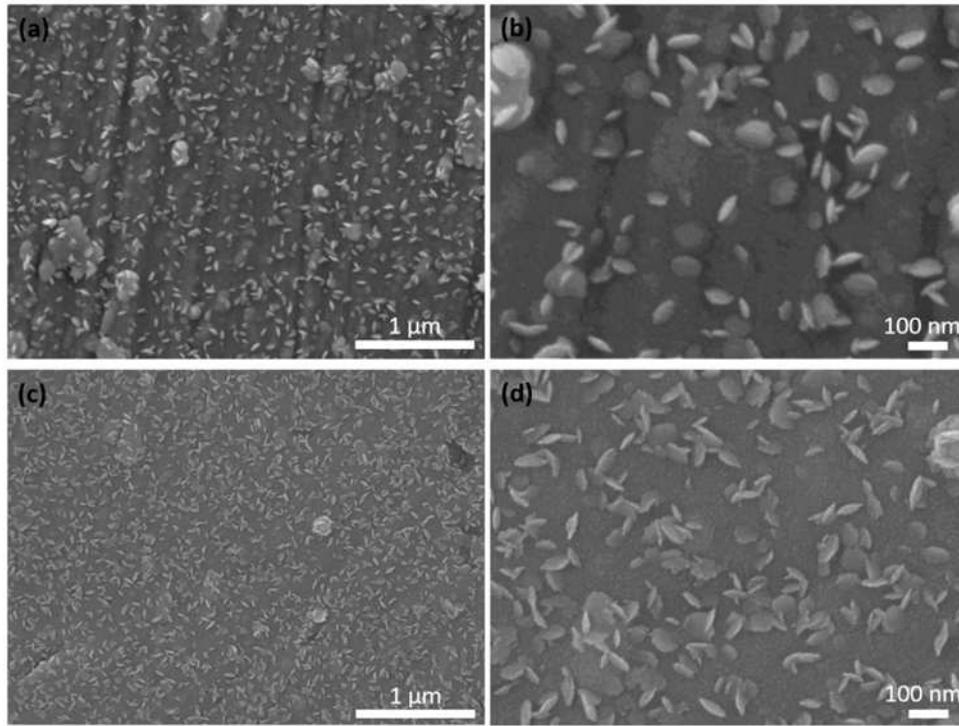


Figure 69 : Micrographies MEB-FEG des substrats B_{poli} (a,b) et A_{poli} (c, d) après traitement de conversion chimique TCS-PACS

Une image obtenue en microscopie électronique en transmission d'une tranche de la couche de conversion TCS formée sur le substrat B_{poli} est présentée sur la Figure 70. La couche de conversion apparaît relativement homogène en épaisseur (75 nanomètres) dans la zone sondée (soit environ 10 µm linéaire). Toutefois, des mesures d'épaisseur supplémentaires dans d'autres zones mettent en évidence une épaisseur supérieure (119 nm). Lors de cette même campagne d'analyses, des échantillons traités TCS-PACS ont été observés et l'épaisseur de la couche de conversion a été estimée à 125 nm. La réalisation de profils GD-OES (présentés sur la Figure 72 et commentés plus loin) permet également d'évaluer l'épaisseur de la couche de conversion en analysant l'évolution du signal des différents éléments (4 mesures, \varnothing 4 mm). En appliquant les critères de mesure décrits pour l'alliage A_{poli} , la couche formée sur l'alliage B est supposée être entièrement pulvérisée après 2,2 secondes, c'est-à-dire après la même durée de pulvérisation que pour le substrat A_{poli} . Ainsi, en considérant des vitesses de pulvérisation de la couche de conversion proches sur A_{poli} et B_{poli} , une épaisseur de la couche de conversion de 75 nanomètres semble plus cohérente pour le substrat B_{poli} . Cette épaisseur est supérieure à celle mesurée pour le substrat A_{poli} (60 nm).

Par ailleurs, comme pour le substrat A_{poli} , la couche de conversion formée sur B_{poli} se divise en trois sous-couches avec toutefois une forte rugosité de surface pour l'alliage B :

- La sous-couche interne présentant un contraste clair est associée à la couche enrichie en fluor et aluminium. Son épaisseur varie entre 10 et 20 nanomètres.
- La sous-couche externe présentant un contraste plus sombre et une rugosité élevée en surface, est d'apparence homogène et peu poreuse. Cette sous-couche est associée à la couche d'oxyde de chrome et zirconium. Son épaisseur est d'environ 15 nanomètres si l'on excepte la partie rugueuse qui mesure environ 13 nanomètres en épaisseur.
- La sous-couche intermédiaire, au contraste sombre, apparaît plus poreuse. L'analyse de composition sur la couche formée sur l'alliage A permet d'attribuer cette sous-couche à la couche d'oxyde de chrome et zirconium. L'épaisseur de cette sous-couche varie entre 15 et 25 nanomètres.

La couche de conversion formée sur substrat B_{poli} diffère donc principalement de celle observée sur le substrat A_{poli} par la présence d'une couche rugueuse en surface de la couche externe.

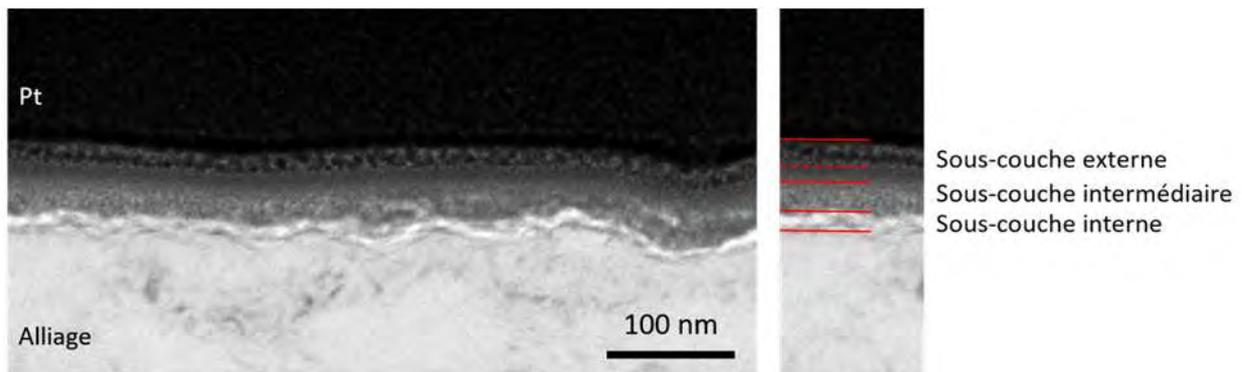


Figure 70 : Image MET de la couche de conversion TCS sur substrat B_{poli}

II.2.ii Composition de la couche de conversion

Les cartographies élémentaires de la couche de conversion formée sur le substrat B_{poli} sont reportées sur la Figure 71. Les résultats mettent en évidence la microstructure classique des couches de conversion au chrome trivalent [7–10,13,22,23] précédemment décrite et composée d'une sous-couche interne riche en fluor et aluminium (couche noire sur l'image en électron secondaire) et d'une sous-couche externe riche en chrome et zirconium. Aucun liseré de cuivre n'est observé à l'interface métal/couche de conversion sur ces cartographies. Cependant, cette couche enrichie en cuivre a pu être observée sur d'autres cartographies, mettant ainsi en évidence une certaine hétérogénéité de la couche.

Une particule intermétallique est observable en surface de l'alliage. Aucune modification significative de la composition chimique de la couche de conversion n'est observée à ce niveau.

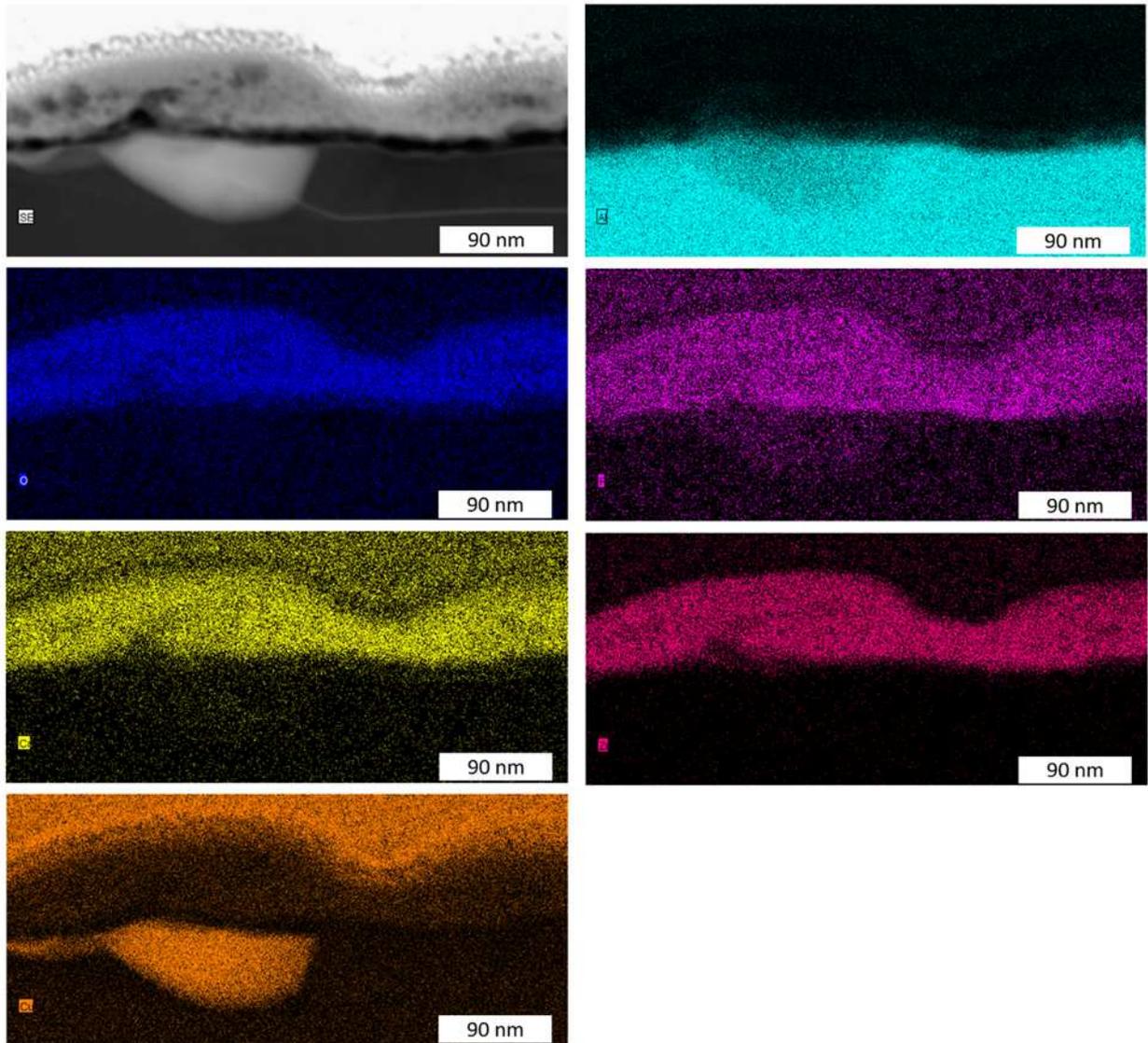


Figure 71 : Cartographies MET-EDX de la couche de conversion TCS formée sur le substrat B_{poli}

Des profils de composition GD-OES de la couche de conversion formée sur le substrat B_{poli} ont été réalisés ; les résultats sont présentés sur la Figure 72. L'intensité du signal des éléments chrome et zirconium, proportionnelle à leur concentration, augmente lorsque l'on approche de l'interface métal/couche de conversion. A l'immersion, le gradient de pH qui s'établit en surface de l'alliage est plus important et tend à diminuer durant l'immersion. Ce gradient gouverne la précipitation du zirconium et du chrome induisant un gradient de concentration durant la croissance de la couche [13]. L'évolution de la concentration en chrome et zirconium dans la sous-couche externe est similaire à celle observée pour la couche de TCS sur substrat A_{poli} (Figure 53).

La sous-couche interne est difficilement observable en décharge lumineuse à l'argon car le fluor n'est pas détecté. Néanmoins, on observe un pic large d'hydrogène à la position attendue de la sous-couche interne. Cela peut s'expliquer par la présence d'hydroxyde d'aluminium et d'hydroxy-fluorure d'aluminium.

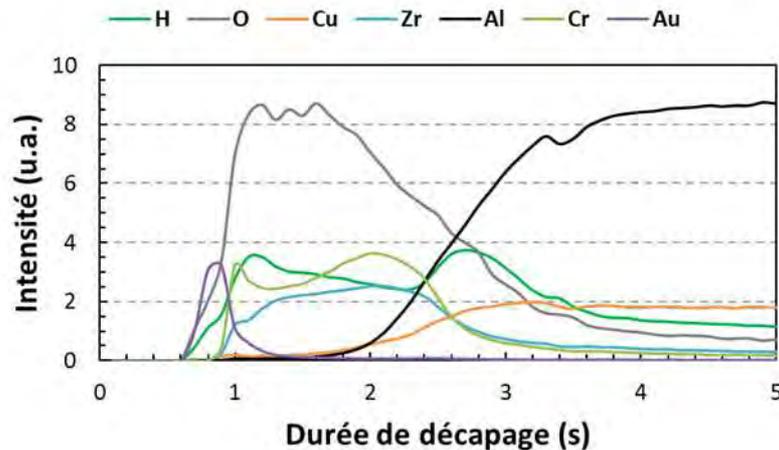


Figure 72 : Profils GD-OES des principaux éléments constitutifs de la couche de conversion TCS et de l'alliage pour le substrat B_{poli}

Contrairement au substrat A_{poli} , il n'est pas observé ici de pic de cuivre en surface de l'alliage, et cela malgré un taux de recouvrement de la surface par le cuivre après prétraitement plus important sur le substrat B_{poli} que pour le substrat A_{poli} , pour lequel un pic de cuivre est systématiquement mesuré sur les profils GD-OES.

II.2.iii Propriétés anticorrosion de la couche de conversion

Les courbes de polarisation anodique en milieu NaCl 0,5M du substrat B_{poli} après différents traitements sont présentées sur la Figure 73 et les données extraites de ces courbes sont résumées dans le Tableau 16. De la même manière que pour l'échantillon A_{poli} , après conversion TCS, on observe une diminution du courant de corrosion d'un ordre de grandeur par rapport au substrat décapé. Néanmoins, comme pour le substrat décapé, au potentiel de corrosion, le matériau traité TCS est sensible à la corrosion par piqûres ce qui indique une augmentation limitée de la résistance à la corrosion de la surface avec le traitement TCS.

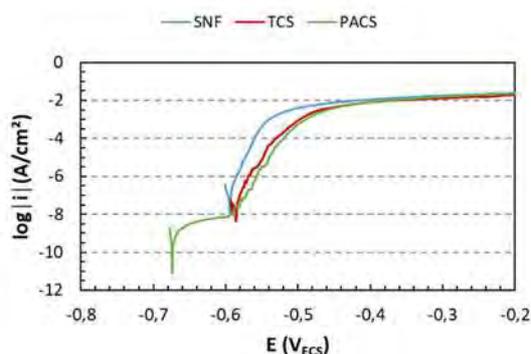


Figure 73 : Courbes de polarisation anodique tracées en milieu NaCl 0,5M pour le substrat B_{poli} à différentes étapes du traitement de conversion

Le post-traitement PACS entraîne l'apparition d'un palier de passivité (largeur = 120 mV) comme pour les substrats A, indiquant une importante réduction de la sensibilité à la corrosion localisée de la surface au potentiel de corrosion. Le courant de corrosion diminue de deux ordres de grandeur ($10^{-7} \rightarrow 10^{-9}$) après post-traitement. Cette diminution plus élevée du courant de corrosion par rapport à ce qui a été observé pour le substrat A_{poli} est explicable par l'épaisseur de couche de conversion plus élevée sur le substrat B_{poli} (75 nm contre 60 nm).

Traitement	E_{corr} (V _{ECS})	$E_{piqûration}$ (V _{ECS})	I_{corr} (A.cm ⁻²)
Décapé	$-0,59 \pm 0,02$	$-0,59 \pm 0,02$	$1,8 \pm 0,1.10^{-6}$
TCS	$-0,59 \pm 0,02$	$-0,59 \pm 0,02$	$5,8 \pm 0,1.10^{-7}$
TCS-PACS	$-0,71 \pm 0,02$	$-0,59 \pm 0,02$	$7,7 \pm 0,1.10^{-9}$

Tableau 16 : Potentiel de corrosion, potentiel d'initiation des piqûres et courant de corrosion pour le substrat B_{poli} à différentes étapes du traitement de conversion chimique

Les diagrammes d'impédance en représentation de Bode du substrat B_{poli} traité TCS et TCS-PACS sont reportés sur la Figure 74 pour 1 heure et 14 jours d'immersion dans une solution de NaCl 0,5M. Comme attendu, après une heure d'immersion, les valeurs comparées du module de l'impédance à 0,01Hz et l'allure de la phase mettent en évidence une meilleure résistance en corrosion des substrats traités TCS et TCS-PACS par rapport au substrat décapé, avec une amélioration des performances apportées par le post-traitement PACS.

Après 14 jours d'immersion, le comportement en corrosion du substrat décapé se dégrade alors qu'une amélioration des performances en corrosion est observée pour les substrats traités TCS et TCS-PACS en relation avec les hypothèses déjà mentionnées.

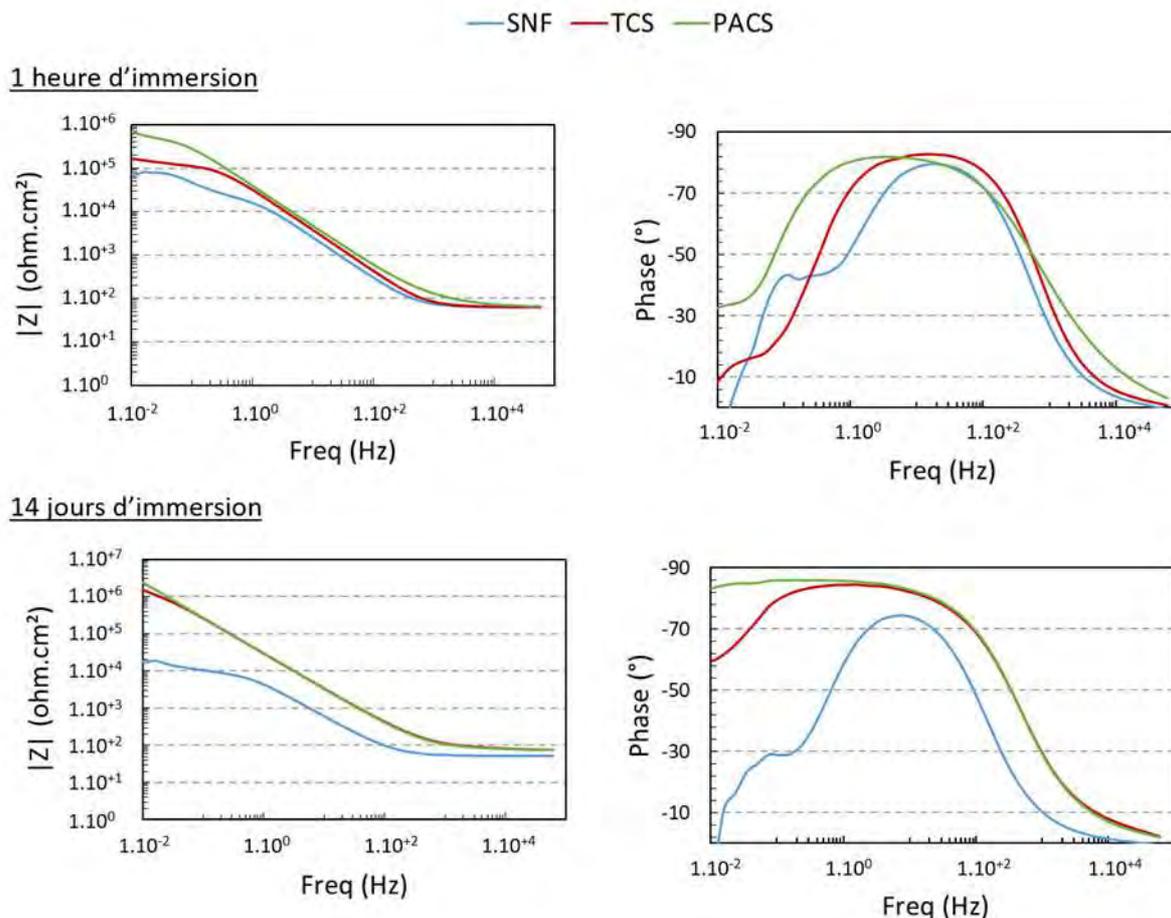


Figure 74 : Diagrammes de Bode obtenus en milieu NaCl 0,5M pour le substrat B poli après différentes étapes de conversion chimique ($R_e = 65 \pm 5 \text{ Ohm.cm}^2$)

Comme précédemment, ces diagrammes ont été simulés par les circuits équivalents décrits au chapitre 2. Les paramètres obtenus par régression de ces courbes sont reportés dans le Tableau 17. On peut observer que, comme précédemment, la résistance de la couche de conversion R_{coat} est très faible (plus faible d'ailleurs que pour le substrat A_{poli}) indiquant la perméabilité de cette dernière à l'électrolyte ; cependant, on note aussi qu'au cours de l'immersion, R_{coat} diminue suggérant une augmentation de la perméabilité de la couche à l'électrolyte. Après une heure d'immersion, la résistance au transfert de charge des substrats TCS et TCS-PACS est supérieure à celle du substrat décapé, avec une valeur de R_{ct} supérieure après post-traitement PACS. Cela confirme l'analyse graphique et les observations réalisées par polarisation concernant la meilleure résistance à la corrosion du substrat post-traité. Bizarrement toutefois, les paramètres CPE Q_{coat} et α_{coat} semblent indiquer une hétérogénéité du revêtement plus élevée pour le substrat post-traité (Q plus élevé et α inférieur), mettant ici en évidence les limites de l'analyse de ces valeurs.

Après 14 jours d'immersion, la résistance au transfert de charge augmente d'un à deux ordres de grandeur pour les substrats traités TCS et TCS-PACS en relation toujours avec les hypothèses

énoncées précédemment (hydratation et de la couche et produits de corrosion). Comparativement au substrat A_{poli} , les valeurs de la résistance au transfert de charge (et celles de R_{coat}) après traitement de conversion sont moins élevées, d'un ordre de grandeur. Cela indique des propriétés anticorrosion de la couche de conversion, et plus particulièrement de la sous-couche interne, plus faibles pour le substrat B_{poli} .

Substrat	Durée d'immersion (jours)	R_{ct}	R_{coat}	R_{diffOx}	Q_{dl}	Q_{coat}	Q_{diffOx}	α_{dl}	α_{coat}	α_{diffOx}
		$\Omega.cm^2$			$10^{-6} s^\alpha/(\Omega.cm^2)$					
		$\pm 0,1$	± 10	$\pm 0,1$	$\pm 0,2$	$\pm 0,2$	± 10	$\pm 0,01$		
B_{poli}	0	$1,7.10^4$		$7,9.10^4$	9,5		80	0,91		1,00
SNF	14	$7,4.10^3$		$1,2.10^4$	74,0		116	0,91		1,00
B_{poli}	0	$6,5.10^4$	40		1,6	3,5		1,00	1,00	
TCS	14	$1,1.10^7$	28		4,0	0,9		0,91	1,00	
B_{poli}	0	$4,9.10^5$	115		2,6	2,9		0,89	0,91	
TCS-PACS	14	$5,8.10^7$	27		4,3	1,2		0,91	1,00	

Tableau 17 : Paramètres de régression extraits des mesures de SIE présentées à la figure 74 pour le substrat B_{poli} ($R_e = 65 \pm 5 \text{ Ohm.cm}^2$). Les incertitudes s'entendent sur le nombre décimal de la notation scientifique.

Ainsi, au cours de cette étude, nous avons étudié l'influence d'une modification de lot matière sur les performances anticorrosion de la couche de conversion chimique TCS-PACS, en travaillant avec un second substrat d'alliage 2024 de composition légèrement différente. La morphologie de la couche de conversion apparait peu modifiée malgré une épaisseur plus élevée de cette couche sur le substrat B. Par ailleurs, une diminution non négligeable de la résistance au transfert de charge de la couche de conversion, et plus précisément de la sous-couche interne, a été mesurée pour le substrat B traité TCS et TCS-PACS par rapport au substrat A, indiquant ici de moins bonnes performances anticorrosion de la couche de conversion développée sur le substrat B par rapport au substrat A. On relève ainsi ici tout l'intérêt de la spectroscopie d'impédance électrochimique par rapport à d'autres essais moins discriminants (tracé de courbes intensité-potentiel et tests de brouillard salin comme dans le chapitre 3). Les résultats obtenus pourraient s'expliquer en considérant le taux de recouvrement de la surface des substrats par le cuivre après les prétraitements, ce taux ayant été calculé pour chaque substrat dans le chapitre précédent. Le substrat B présentait un taux de cuivre en surface plus élevé en relation avec la nature des particules intermétalliques ; or Saillard et al. ont montré que, plus le taux de cuivre en surface après les pré-traitements est élevé, plus la couche de conversion est épaisse mais aussi défectueuse conduisant ainsi à de moins bonnes performances anticorrosion. Les résultats obtenus ici sont donc en bon accord avec la littérature. Néanmoins, il est clair que les différences observées sont faibles étant donné que les différences de microstructure entre les deux substrats A et B sont elles aussi assez faibles. Ainsi, d'un point de vue industriel, la

variabilité de composition, au sein d'une même nuance, et pour un même état métallurgique, n'influe que peu sur les performances anticorrosion de la couche de conversion développée, en accord avec les résultats des tests de brouillard salin décrits dans le chapitre 3.

II.3. Evaluation de l'impact de l'état microstructural de l'alliage 2024 sur les propriétés de la couche de conversion (C_{poli} vs A_{poli})

A l'échelle industrielle, il est important de connaître l'impact que peut avoir un changement de lot matière sur les performances anticorrosion des couches de conversion développées à la surface des matériaux. L'étude précédente a apporté des éléments de réponse à ce sujet. Par ailleurs, selon les pièces fabriquées, l'alliage 2024 peut être utilisé sous forme de tôles minces à l'état T3 ou sous forme de tôles épaisses à l'état T351. Il est donc important également de déterminer si les couches de conversion développées sur une tôle épaisse ont les mêmes performances anticorrosion que celles développées sur une tôle mince. Cela est d'autant plus vrai que les résultats des tests de brouillard salin décrits dans le chapitre 3 ont montré une mauvaise tenue à la corrosion des échantillons de tôle épaisse ($C_{usiné}$ et C_{poli}) après traitement TCS-PACS.

II.3.i Morphologie de la couche de conversion

Les micrographies MEB-FEG des couches de conversion TCS et TCS-PACS formées sur le substrat C_{poli} sont présentées sur les Figure 75 et Figure 76, respectivement. La couche de conversion TCS formée sur le substrat C_{poli} présente une morphologie similaire à la couche formée sur substrat A_{poli} .

Le post-traitement PACS génère la formation de plaquettes de lanthane en surface de la couche de conversion. Néanmoins, la densité de plaquettes sur le substrat C_{poli} est inférieure à celle sur le substrat A_{poli} .

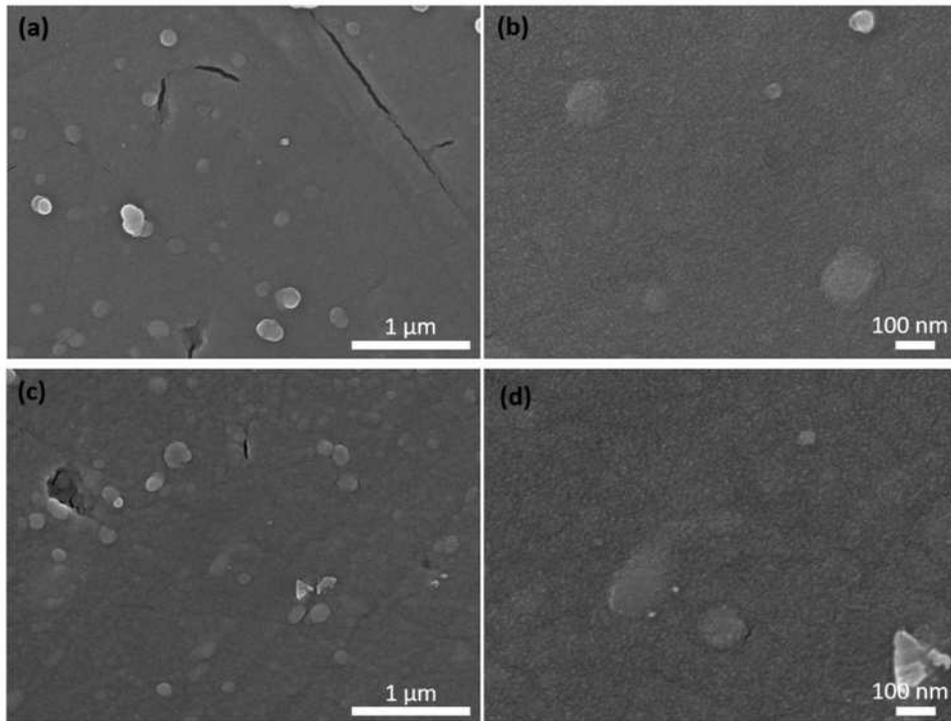


Figure 75 : Micrographies MEB-FEG des substrats C_{poli} (a,b) et A_{poli} (c, d) après conversion chimique TCS

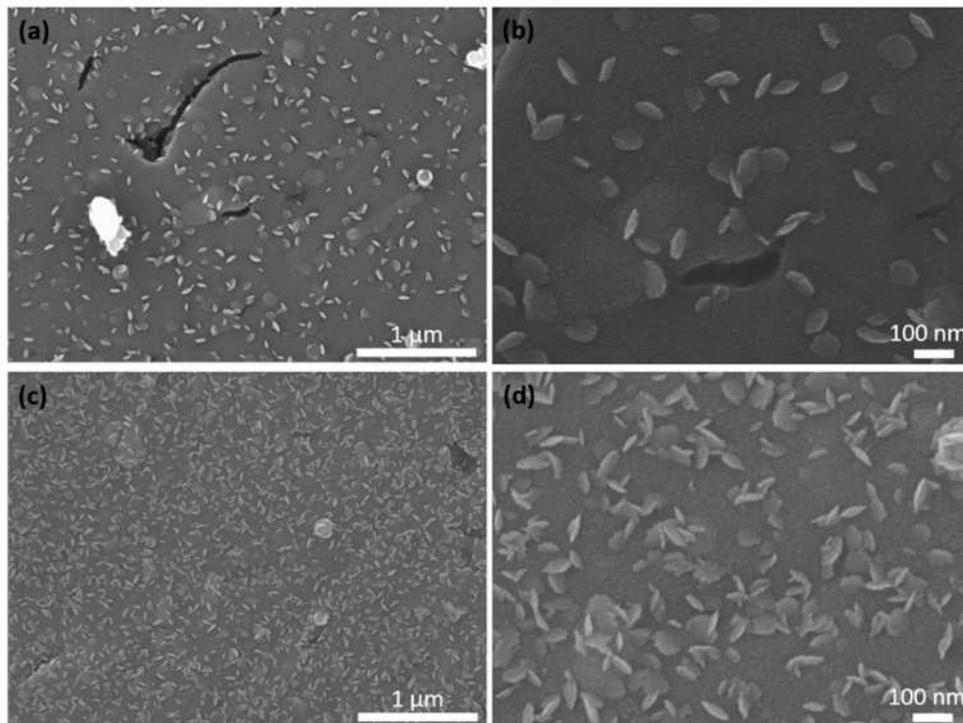


Figure 76 : Micrographies MEB-FEG des substrats C_{poli} (a,b) et A_{poli} (c, d) après traitement de conversion chimique TCS-PACS complet

Une image MET de la couche de conversion formée sur le substrat C_{poli} est présentée sur la Figure 77. La couche de conversion présente de nombreux défauts de croissance comme cela est visible à gauche de la micrographie. Exceptés ces défauts de croissance, la couche de conversion présente une

épaisseur relativement homogène entre 70 et 80 nanomètres ce qui est confirmé par une découpe FIB. On retrouve une microstructure similaire à celle observée sur les substrats A_{poli} et B_{poli} avec les épaisseurs suivantes :

- Une sous-couche interne d'épaisseur comprise entre 5 et 15nm,
- Une sous-couche intermédiaire présentant des porosités et d'épaisseur de 30 à 40 nanomètres,
- Et une sous-couche externe d'épaisseur comprise entre 20 et 30 nanomètres.

Les défauts de croissance observables à gauche de la micrographie mettent en évidence la localisation préférentielle des défauts. En effet, il est remarquable que les défauts de croissance soient systématiquement situés dans la sous-couche intermédiaire et se présentent sous la forme de porosités de diamètre élevé.

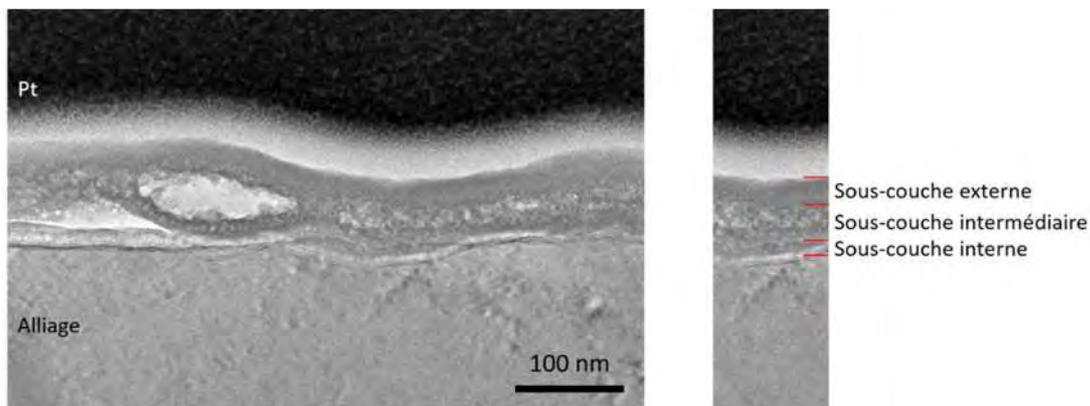


Figure 77 : Image MET de la couche de conversion TCS sur substrat C_{poli}

II.3.ii Composition de la couche de conversion

Des cartographies MET-EDX de la couche de conversion TCS sont présentées sur la Figure 78. Un défaut de croissance est visible à gauche de la cartographie et présente une porosité fermée avec peu de matière. La matière interne à ce défaut est alors trop fine pour obtenir suffisamment de signal.

L'analyse des cartographies met en évidence une microstructure chimique en deux sous-couches identique à celle observée sur les autres substrats étudiés et cohérente avec la littérature portant sur les couches de conversion au chrome trivalent.

Un liseré de cuivre est ici bien visible à l'interface métal/couche de conversion. Ce liseré de cuivre en surface était attendu compte tenu du fort taux de recouvrement par le cuivre mesuré après décapage (40%).

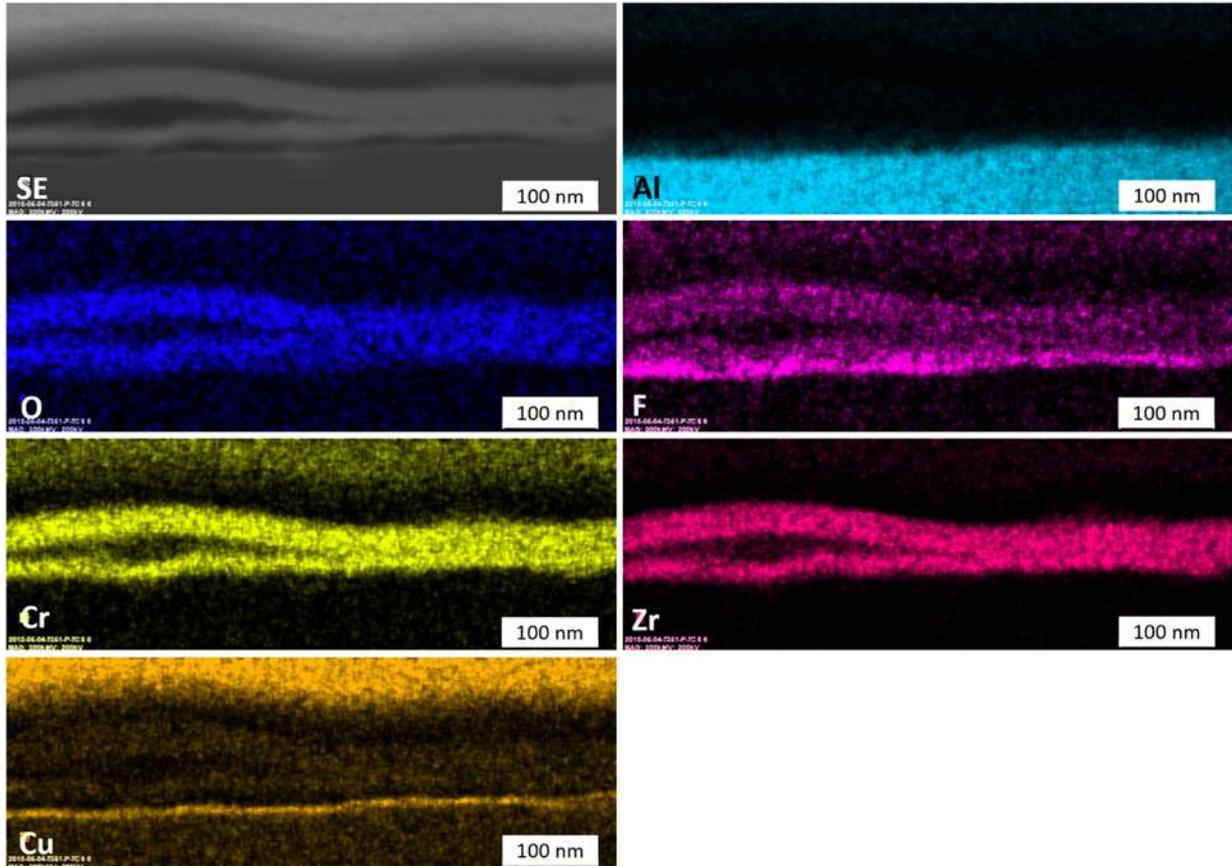


Figure 78 : Cartographies MET-EDX de la couche de conversion TCS formée sur le substrat C_{poli}

Les profils de concentration GD-OES des différents éléments présents dans la couche sont présentés sur la Figure 79. Ces profils sont similaires à ceux reportés précédemment pour les autres substrats et sont conformes aux résultats de Qi et al. [119]. Comme précédemment, on observe une augmentation de la quantité de chrome et zirconium à l'approche de l'interface métal/couche de conversion.

Contrairement à ce qui a été observé sur la cartographie MET-EDX, l'enrichissement en cuivre n'est pas très marqué sur le profil GD-OES. En effet, on note uniquement une augmentation peu significative de l'intensité du signal associé au cuivre à l'interface métal/couche de conversion, ce qui avait aussi été relevé pour le substrat B_{poli} .

L'épaisseur de la couche peut être évaluée à partir des profils élémentaires. Sur le substrat C_{poli} , la couche est totalement pulvérisée après 2,4 secondes. En considérant une vitesse de pulvérisation de la couche similaire pour tous les substrats, l'épaisseur de 70 à 80 nanomètres semble cohérente par rapport aux autres substrats.

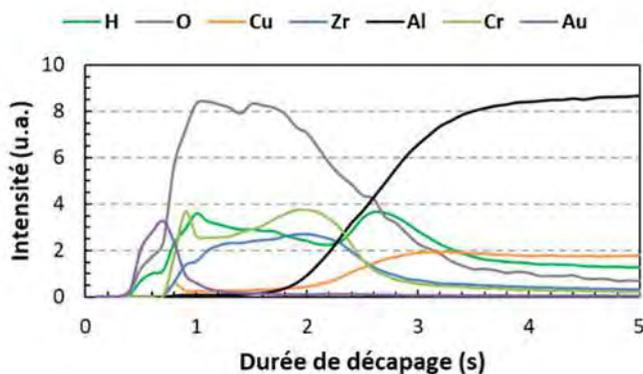


Figure 79 : Profils GD-OES des principaux éléments constitutifs de la couche de conversion TCS et de l'alliage sur le substrat C_{poli}

Afin de compléter ces profils de concentration GD-OES, un profil de concentration a été réalisé par XPS (Figure 80). La sous-couche externe est composée de 4,5%_{at.} de chrome et 24%_{at.} de zirconium. Dans toute la sous-couche externe, la concentration en chrome et zirconium est constante, contrairement à ce qui est observé en GD-OES à l'interface métal/couche de conversion. Ces résultats mettent en évidence l'intérêt de mettre en œuvre plusieurs techniques, et ce d'autant plus que l'on cherche à caractériser des couches de microstructure complexe avec différentes sous-couches donc plusieurs interfaces qui peuvent venir perturber le signal.

Après 180 secondes de pulvérisation, la sous-couche interne est atteinte : elle est composée principalement de fluor et d'aluminium, avec 14%_{at.} de fluor, 28%_{at.} d'aluminium et 35%_{at.} d'oxygène.

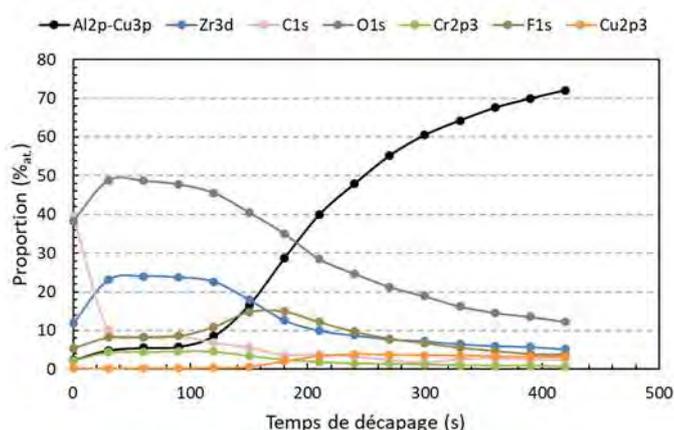


Figure 80 : Profils de concentration XPS des éléments constitutifs majeurs de la couche de conversion TCS (substrat C_{poli})

L'ensemble de ces résultats montrent que l'état microstructural du substrat ne semble pas avoir d'impact significatif sur la composition chimique et la morphologie globale de la couche de conversion, si l'on excepte toutefois les nombreux défauts mis en évidence dans la couche de

conversion formée sur le substrat C, ce qui ne sera certainement pas sans conséquence sur les performances anticorrosion de cette couche.

II.3.iii Propriétés anticorrosion de la couche de conversion

Les courbes de polarisation anodique en milieu NaCl de la couche de conversion formée sur le substrat C_{poli} sont présentées sur la Figure 81 et les données extraites de ces courbes sont reportées dans le Tableau 18. Après conversion TCS, le potentiel et le courant de corrosion sont similaires à ceux d'un substrat décapé. Cela tend à montrer une absence d'amélioration significative des propriétés anticorrosion de la surface.

Après post-traitement PACS, un palier de passivité (de largeur 70 mV) est mis en évidence. Ce palier est bien plus court que ceux mesurés pour les substrats A_{poli} , $A_{aminé}$ et B_{poli} . De plus, le courant de corrosion est plus élevé ce qui traduit une mauvaise tenue à la corrosion.

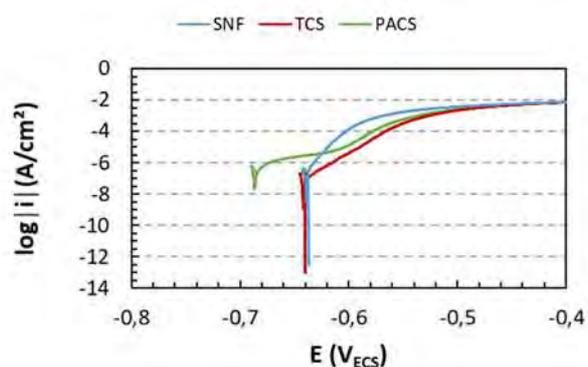


Figure 81 : Courbes de polarisation anodique tracées en milieu NaCl 0,5M pour le substrat C_{poli} à différentes étapes du traitement de conversion TCS-PACS

Traitement	E_{corr} (V_{ECS})	$E_{piqûration}$ (V_{ECS})	I_{corr} ($A.cm^{-2}$)
Décapé	$-0,64 \pm 0,01$	$-0,64 \pm 0,01$	$3,6 \pm 0,1.10^{-7}$
TCS	$-0,64 \pm 0,01$	$-0,64 \pm 0,01$	$1,5 \pm 0,1.10^{-7}$
TCS-PACS	$-0,68 \pm 0,01$	$-0,61 \pm 0,01$	$5,6 \pm 0,1.10^{-6}$

Tableau 18 : Potentiel de corrosion, potentiel d'initiation des piqûres et courant de corrosion pour le substrat C_{poli} à différentes étapes du traitement de conversion chimique

Les diagrammes d'impédance en représentation de Bode du substrat C_{poli} traité TCS et TCS-PACS sont reportés sur la Figure 82 pour 1 heure et 14 jours d'immersion dans une solution de NaCl 0,5M. Après une heure d'immersion, le module de l'impédance à 0,01 Hz des substrats traités TCS et TCS-PACS est du même ordre de grandeur (environ $5.10^5 \Omega.cm^2$) que le substrat C décapé, donc inférieur, en particulier pour le substrat TCS-PACS que ce qui a été mesuré pour les substrats A_{poli} et B_{poli} . Deux constantes de temps (10^{-1} et 10^0 Hz) sont visibles pour le substrat C décapé comme pour les substrats

A_{poli} et B_{poli} , mais elles sont mieux définies. Pour les substrats C traités TCS et TCS-PACS, les évolutions des diagrammes par rapport aux substrats A et B, pour ce qui concerne la phase, sont encore plus visibles que ce qui a été observé sur les valeurs du module. En effet, le substrat traité TCS-PACS présente deux constantes de temps clairement visualisables : la première à basse fréquence (10^{-1} Hz) est associée au transfert de charge et la seconde à 10^2 Hz est associée aux propriétés de la couche de conversion. Le substrat traité TCS présente quant à lui 3 constantes de temps, deux constantes identiques à celle du substrat traité TCS-PACS et une constante de temps à plus basse fréquence ($5 \cdot 10^{-2}$ Hz) qui se traduit par un épaulement sur le graphique. Cette constante de temps mal définie a été associée à la diffusion de l'oxygène en surface de la couche de conversion [117]. Tous ces changements peuvent donc être reliés à une diminution des performances anticorrosion des couches de conversion.

Après 14 jours d'immersion, le module de l'impédance des substrats traités TCS et TCS-PACS diminue d'un ordre de grandeur indiquant une dégradation des propriétés anticorrosion de la surface.

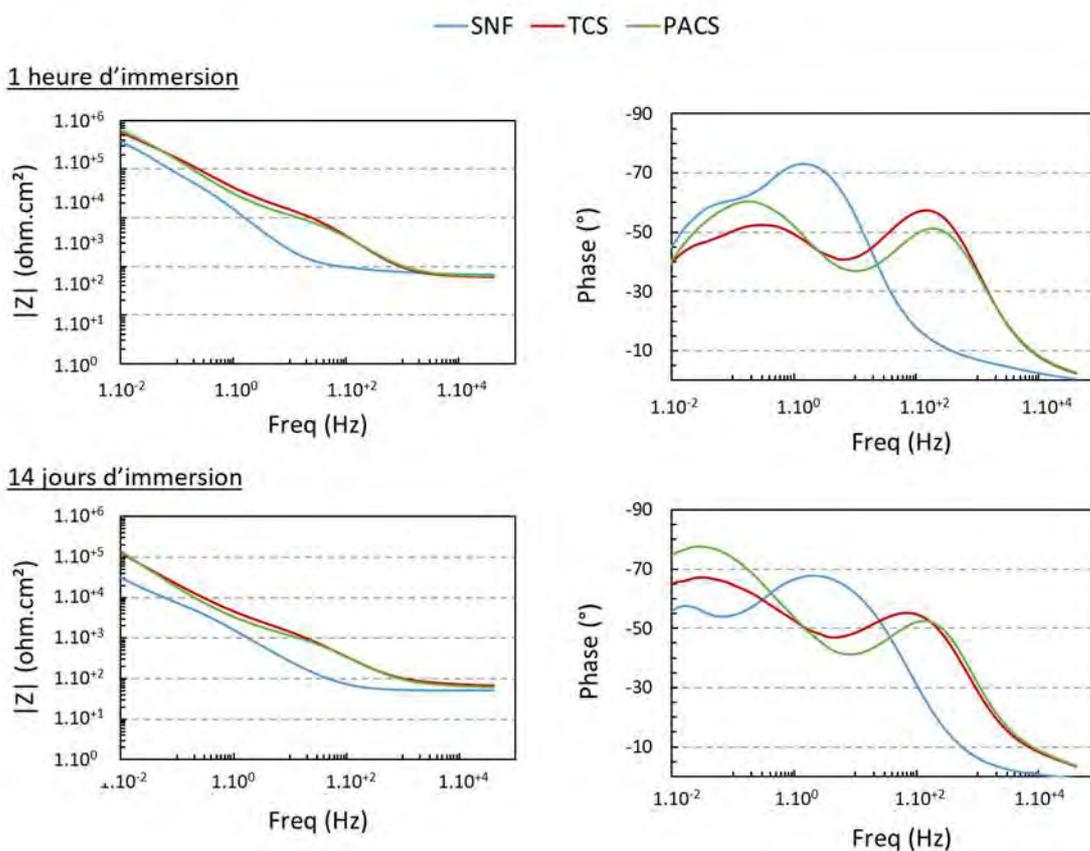


Figure 82 : Diagrammes de Bode obtenus en milieu NaCl 0,5M pour le substrat C_{poli} après différentes étapes de conversion chimique ($R_e = 65 \pm 5 \text{ Ohm.cm}^2$)

La simulation des diagrammes d'impédance à l'aide des circuits équivalents choisis dans cette étude a permis d'extraire les paramètres caractéristiques des systèmes résumés dans le Tableau 19 pour 1

heure et 14 jours d’immersion. Pour les deux durées d’immersion et pour les substrats traités TCS et TCS-PACS, les valeurs de la résistance au transfert de charge sont très faibles par rapport à celles mesurées pour le substrat A_{poli} indiquant une bien moins bonne résistance à la corrosion du substrat C après conversion chimique comme déjà constaté avec l’analyse des courbes de polarisation. Par ailleurs, les paramètres CPE Q_{coat} et α_{coat} des deux substrats traités TCS et TCS-PACS tendent à montrer, d’une part, une forte hétérogénéité de la couche dès 1 h d’immersion et, d’autre part, une dégradation de celle-ci au cours de l’immersion (Q élevé et α faible).

Substrat	Durée d’immersion (jours)	R_{ct}	R_{coat}	R_{diffOx}	Q_{dl}	Q_{coat}	Q_{diffOx}	α_{dl}	α_{coat}	α_{diffOx}
		$\Omega.cm^2$		$10^{-6} s^{\alpha}/(\Omega.cm^2)$						
		$\pm 0,1$	± 10	$\pm 0,1$	± 10		$\pm 0,01$			
C_{poli} SNF	0	$2,6.10^2$		$4,7.10^3$	5.10^3		2.10^3	1,00		0,78
	14	$8,9.10^2$		$9,1.10^4$	1.10^3		5.10^3	0,79		1,00
C_{poli} TCS	0	$1,4.10^4$	150		720	16		0,72		0,84
	14	$1,1.10^5$	391		419	12		0,78		0,76
C_{poli} TCS- PACS	0	$1,2.10^4$	119		798	16		0,75		0,82
	14	$2,8.10^5$	212		561	17		0,89		0,77

Tableau 19 : Paramètres de régression extraits des mesures de SIE présentées à la figure 82 pour le substrat C_{poli} ($R_e = 65 \pm 5 \text{ Ohm.cm}^2$). Les incertitudes s’entendent sur le nombre décimal de la notation scientifique.

II.3.iv Analyse de l’origine de la défaillance

La couche de conversion formée sur l’alliage 2024-T351, prélevé dans le sens TL-TC, présente de manière évidente de mauvaises performances anticorrosion. Néanmoins, cette couche de conversion présente globalement une morphologie similaire à celle observée sur les autres substrats qui, eux, présentent une bonne résistance à la corrosion après traitement de conversion. Toutefois des défauts de croissance, présentant une taille d’environ $10\mu m$, ont été observés pour le substrat C traité TCS et TCS-PACS. Il est donc fort probable que ces défauts soient à l’origine des mauvaises performances anticorrosion de la couche de conversion. Pour mieux analyser ces défauts, une observation après découpe FIB d’un échantillon a été réalisée en inclinant l’échantillon. Cette inclinaison par rapport au faisceau d’électrons permet de mettre en évidence un contraste d’ombrage et d’observer des variations de rugosité. La Figure 83 présente un défaut de croissance typique de grande dimension ainsi que la coupe FIB transverse de ce défaut.

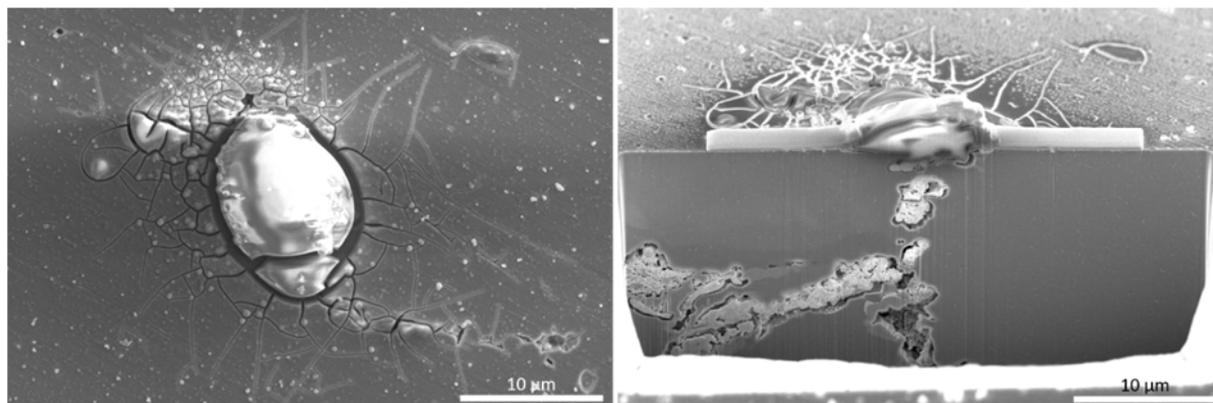


Figure 83 : Défauts de croissance observés en surface de l'alliage C_{poli} après conversion TCS et coupe transverse au niveau du défaut (tilt 52°)

De nombreuses fissures sont observées autour du défaut, certainement associées au vide, indiquant, a minima, des contraintes internes localement élevées dans la couche. La coupe FIB du défaut met en évidence une surépaisseur de croissance de la couche de conversion au niveau de ce défaut : l'épaisseur mesurée est d'environ 5 micromètres au niveau de ce défaut soit un facteur de 60 par rapport à l'épaisseur moyenne de la couche. L'observation met aussi en évidence la présence d'un résidu de particule intermétallique grossière de grande dimension ($> 20 \mu\text{m}$). Une analyse EDS montre que ce résidu est majoritairement composé de cuivre. Ce résultat explique alors la surépaisseur observée à ce niveau-là : la précipitation du chrome et du zirconium est plus importante localement du fait des fortes modifications locales de pH générées par les réactions électrochimiques, elles-mêmes catalysées par le cuivre. Plus épaisse, la couche développe de fortes contraintes internes ce qui aboutit à sa fissuration. Ainsi, l'électrolyte peut atteindre le défaut riche en cuivre et induire une corrosion localisée expliquant les mauvaises propriétés anticorrosion.

Ces résultats suggèrent donc une plus forte réactivité des particules intermétalliques présentes dans le substrat C par rapport aux substrats A et B. Ils sont parfaitement cohérents avec les conclusions de Saillard [111] qui a montré que, dans une tôle épaisse, la matrice entourant les particules intermétalliques grossières présente une désorientation beaucoup plus élevée que pour une tôle fine. Les couplages galvanique matrice / particules sont donc plus forts pour une tôle épaisse ce qui conduit à une forte réactivité des intermétalliques et à la formation de ces défauts. Par ailleurs, Saillard a aussi montré que la taille des particules intermétalliques dans la tôle épaisse est bien plus importante que dans la tôle fine ce qui contribue à dégrader l'homogénéité de la couche de conversion.

Ainsi, la couche de conversion TCS formée sur le substrat C_{poli} , un alliage d'aluminium 2024-T351 prélevé selon le sens TL-TC, présente une morphologie et une microstructure globalement similaire à celle observée sur le substrat de référence A_{poli} . Néanmoins, des défauts de taille micrométrique sont

observés et reliés à la présence résiduelle de particules intermétalliques sur le substrat C_{poli} après décapage et à leur réactivité. Du fait de ces défauts, la couche de conversion sur le substrat C_{poli} présente de mauvaises propriétés anticorrosion. L'étude a donc mis en évidence un impact significatif de la microstructure de l'alliage 2024 sur les performances des couches de conversion développées à sa surface.

Conclusion

Dans ce chapitre, la morphologie, la composition et les propriétés anticorrosion de la couche de conversion au chrome trivalent formée sur l'alliage d'aluminium 2024 ont été étudiées. L'impact de l'état de surface et de l'état métallurgique de la surface traitée sur les propriétés anticorrosion de la couche de conversion a été évalué.

De manière générale, la couche de conversion au chrome trivalent TCS est constituée de nodules sphériques étroitement imbriqués. Sur substrat poli, ces nodules forment généralement une surface homogène. D'un point de vue chimique, pour tous les substrats étudiés, une microstructure en deux sous-couches est observée : une sous-couche interne riche en fluor et aluminium d'une dizaine de nanomètres, et une sous-couche externe riche en chrome et zirconium d'environ 50 nanomètres d'épaisseur. D'un point de vue structural, la couche peut en fait être subdivisée en 3 sous-couches de porosités différentes : une première, dense, correspondant à la sous-couche interne, riche en fluor et aluminium, une sous-couche intermédiaire poreuse et une sous-couche externe, plus dense, toutes les deux riches en chrome et zirconium. A l'échelle de l'observation par microscopie électronique, la réalisation du post-traitement PACS ne modifie pas la microstructure profonde de la couche de conversion mais induit la formation de plaquettes de lanthane en surface et l'enrichissement en cet élément de la couche de conversion sur quelques nanomètres.

L'étude des performances anticorrosion de la couche de conversion sur un substrat référence poli miroir (alliage A_{poli}) met en évidence un palier de passivité associé au post-traitement PACS. L'étude en spectroscopie d'impédance a permis d'identifier l'origine de la résistance à la corrosion de la couche de conversion. En effet, la résistance associée à la couche de conversion, du même ordre de grandeur que la résistance de l'électrolyte, indique une perméabilité de cette couche. La résistance associée au transfert de charge est beaucoup plus élevée ce qui suggère que les propriétés anticorrosion de la couche de conversion sont principalement induites par la sous-couche interne. Au cours d'une immersion prolongée des échantillons en milieu NaCl, une augmentation de la résistance au transfert de charge est observée ; cela peut s'expliquer par une hydratation de la couche ou par un colmatage des défauts par les produits de corrosion (avec un effet potentiel du lanthane).

L'état de surface brut de laminage de l'alliage (alliage A à l'état brut de laminage) induit une modification importante de la microstructure de la couche de conversion. Moins homogène en épaisseur et fortement fissurée, la couche a aussi une composition chimique hétérogène. La sous-couche interne ne couvre pas la totalité de la surface de l'alliage. Cette modification de la morphologie de la couche de conversion se traduit par une résistance au transfert de charge plus

faible pour les échantillons traités TCS et TCS-PACS sur substrat laminé comparativement à ce qui est observé pour des échantillons traités par conversion chimique à partir d'une surface polie miroir.

De faibles variations de composition chimique de l'alliage (alliage B) ne modifient pas significativement la microstructure et la composition de la couche de conversion. Ces différences de composition peuvent se traduire par une modification de l'épaisseur de la couche et une proportion de défauts de croissance différente. Néanmoins, cela ne génère pas de modification significative des propriétés anticorrosion de la surface après conversion chimique.

En revanche, la modification de l'état métallurgique de l'alliage 2024 correspondant en fait au passage d'une tôle fine T3 à une tôle épaisse T351 (alliage C 2024 T351) a plus de conséquences. Globalement, cela n'induit pas de modifications significatives de la couche de conversion en termes de morphologie et de composition ; toutefois, localement des défauts de croissance de taille micrométrique se forment en lien avec la réactivité accrue des particules intermétalliques grossières. Ainsi, des résidus riches en cuivre et des cavités profondes débouchant en surface de l'alliage sont observées. Il en résulte une réduction des propriétés anticorrosion de la couche de conversion associée à des défauts de croissance pouvant induire la rupture de la couche.

Chapitre 5 : Mécanismes de nucléation et croissance de la couche de conversion TCS

Introduction

Dans les chapitres précédents, les propriétés de surface de l'alliage juste avant exposition à la solution de conversion chimique ainsi que les propriétés de la couche en fin de traitement ont été étudiées. Ces études ont permis de mettre en évidence des propriétés de surface des alliages d'aluminium ayant un impact significatif sur les propriétés finales de la couche de conversion. Maîtriser ces premiers paramètres représente une première voie d'optimisation de la gamme de préparation de surface. Une seconde voie d'optimisation est de mieux comprendre les mécanismes de formation de la couche de conversion afin d'optimiser le traitement, notamment sa durée. Ce chapitre concerne les mécanismes de nucléation et croissance de la couche de conversion au cours de l'immersion dans la solution de conversion au chrome trivalent. Dans un premier temps, la méthodologie d'étude est détaillée. Les propriétés physico-chimiques de la couche au cours de sa croissance et l'évolution de sa réponse électrochimique en milieu corrosif sont ensuite décrites. Enfin, un modèle de nucléation-croissance de la couche de conversion est proposé.

I Rappel et méthodologie

I.1. Interprétations généralement admises des mécanismes de croissance des couches de conversion à base de chrome trivalent

L'évolution du potentiel en circuit ouvert (OCP) des alliages d'aluminium dans les bains de conversion chimique à base de chrome trivalent a été largement étudiée [1–3]. Il est généralement admis un mécanisme de croissance de la couche de conversion en trois étapes basé sur l'analyse de cette grandeur (Figure 84). La première étape (phase 1), en rouge, correspondant à la chute initiale de potentiel, est associée à la dissolution de la couche d'oxyde d'aluminium (qui se forme naturellement par oxydation de la surface de l'alliage immédiatement après les étapes de préparation de surface) et à l'activation de la surface par les ions fluorures de la solution. La deuxième étape, en vert, associée à l'augmentation rapide du potentiel, est décrite par la nucléation et la croissance rapide de la couche de conversion. Pour finir, la dernière étape, en bleu, à potentiel constant, est associée à une croissance lente ou nulle de la couche de conversion.

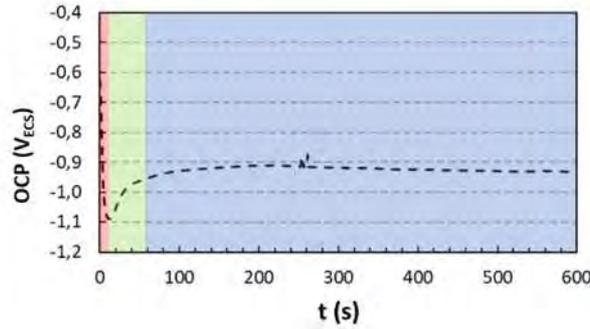


Figure 84 : Potentiel à circuit ouvert de l'alliage d'aluminium 2024-T3 A_{poli} dans la solution de conversion chimique TCS. Les zones rouge, verte et bleu correspondent à la définition des différentes étapes de croissance de la couche.

1.2. Méthodologie de l'étude

Afin d'étudier les mécanismes de nucléation et croissance de la couche de conversion, les propriétés de cette dernière ont été étudiées pour différents temps de traitement correspondant aux points caractéristiques de la courbe d'OCP tels que définis sur la Figure 85. Les courbes d'OCP obtenues pour des échantillons différents n'étant pas exactement superposables, les traitements sont réalisés avec un suivi en potentiel permettant d'ajuster la durée de traitement à la zone de potentiel à sonder notamment pour les temps de traitement courts.

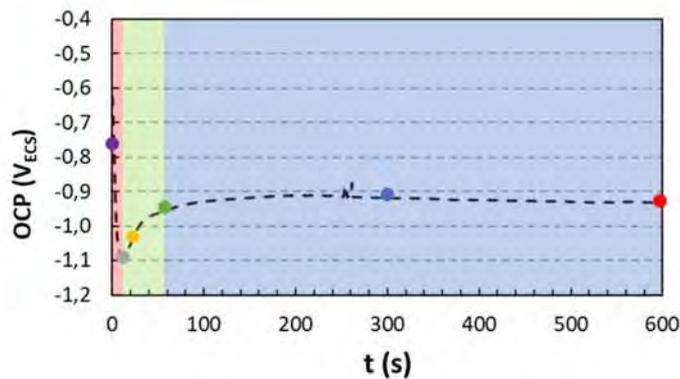


Figure 85 : Potentiel à circuit ouvert de l'alliage d'aluminium 2024-T3 A_{poli} dans la solution de conversion TCS et position sur la courbe des zones de potentiel étudiées

La formation de la couche de conversion est ainsi contrôlée en étudiant les propriétés de celle-ci pour les différents points :

- Point violet : 3 secondes de traitement, dans la zone de potentiel descendant
- Point gris : correspondant au potentiel le plus bas (≈ 13 secondes)
- Point jaune : quelques secondes après le point de potentiel le plus bas (≈ 15 secondes)
- Point vert : correspondant à la transition entre l'augmentation de potentiel et sa stabilisation (≈ 45 secondes)

- Point bleu : 300 secondes
- Point rouge : 600 secondes de traitement correspondant au traitement de référence étudié au Chapitre 4.

II Etude de la croissance de la couche de conversion

II.1. Suivi du pH local au cours de la croissance

Comme précisé dans la bibliographie, le procédé de conversion chimique au chrome trivalent repose sur la précipitation d'oxy-hydroxydes des éléments de la solution de conversion du fait de l'augmentation locale du pH à la surface de la pièce à traiter. Une mesure du pH local a donc été réalisée au voisinage de l'interface alliage/solution afin de mesurer l'évolution du pH au cours du traitement. Une microélectrode de tungstène a ainsi été positionnée à une distance comprise entre 100 et 150 μm de la surface de l'alliage afin de permettre le renouvellement du milieu à l'interface tel qu'il pourrait se produire lors du traitement. La variation de pH local du substrat A_{poli} est présentée sur la Figure 86 ; l'évolution du potentiel à circuit ouvert dans les mêmes conditions est rappelée. Le pH initial de la solution est de 3,9. A l'immersion, une augmentation rapide du pH jusqu'à une valeur de 4,5 est observée. Ce maximum de pH est atteint après 30 secondes d'immersion. Ensuite, le pH diminue et se stabilise entre 3,8 et 4 ce qui correspond au pH de la solution de traitement.

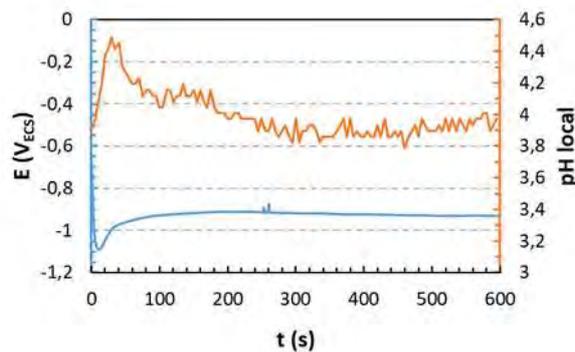


Figure 86 : Variation du pH local à l'interface alliage/solution et OCP du substrat A_{poli} dans la solution de conversion chimique TCS

On observe de plus que le maximum de pH et le minimum de potentiel sont atteints après 30 et 14 secondes respectivement. La distance entre la microélectrode et l'alliage étant relativement élevée (100 – 150 μm), il est probable que le pH augmente plus fortement à l'interface, comme montré par Li et al. [115], et que le maximum de pH en surface de l'alliage soit atteint en même temps que le minimum de potentiel. Quoiqu'il en soit, malgré ce décalage, on retrouve les hypothèses de la

littérature quant à une augmentation du pH lors de la croissance de la couche de conversion, au moins dans les premiers temps de sa formation.

II.2. Observation morphologique de la couche

II.2.i Phase 1 : diminution rapide du potentiel

Observation de surface

Dès l'immersion dans la solution de conversion de l'alliage A_{poli} , le potentiel en circuit ouvert de l'échantillon diminue rapidement de $-0,6 V_{ECS}$ à $-1,1 V_{ECS}$. Cette diminution de potentiel est associée dans la littérature à la dissolution de l'oxyde d'aluminium, formé naturellement durant les rinçages post-décapage, et à l'activation électrochimique de la surface [1–3]. La morphologie de surface du substrat A poli après 3 et 13 secondes d'immersion est présentée sur la Figure 87. Après 3 secondes d'immersion, la surface d'aluminium est recouverte de nodules d'un diamètre d'environ 25-30 nanomètres. De nombreuses porosités sont visibles en surface entre les nodules. Pour 13 secondes d'immersion, la surface est entièrement recouverte par les nodules ; leur diamètre est similaire à celui des nodules initiaux. L'agencement des nodules ne laisse pas apparaître de porosité en surface de la couche.

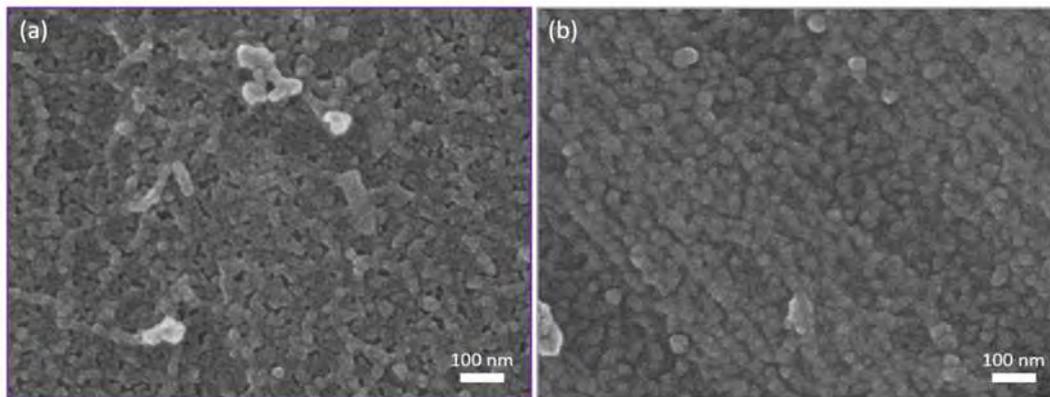


Figure 87 : Micrographies MEB-FEG du substrat A_{poli} après conversion chimique durant (a) 3 et (b) 13 secondes

Une cartographie AFM de la surface de l'alliage A_{poli} après conversion chimique de 3 et 13 secondes est présentée sur la Figure 88. Les nodules sphériques observés en microscopie électronique sont visibles et la cartographie met en évidence une importante rugosité de surface générée par ces nodules en relation avec la présence sur la surface d'excroissances. Pour les deux durées de conversion considérées ici, ces excroissances correspondent à une agglomération de nodules sphériques. Elles sont probablement causées par une réactivité locale supérieure [5]. Hormis ces défauts, les nodules sphériques présentent tous un diamètre de l'ordre de 25-30 nm comme observé par MEB.

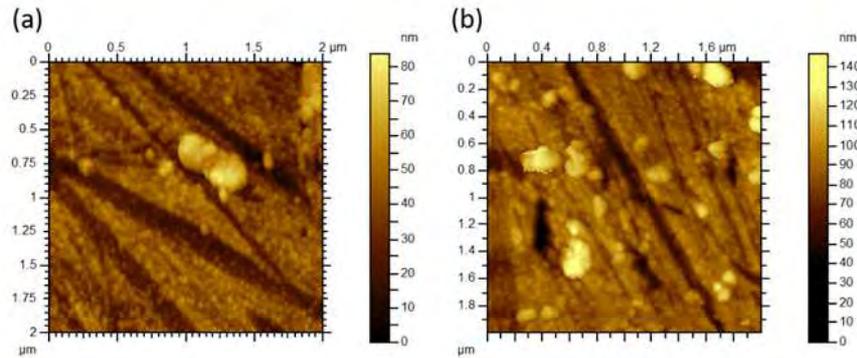


Figure 88 : Cartographie AFM de la surface de l'alliage A_{poli} après (a) 3 et (b) 13 secondes de traitement de conversion

Ainsi, dès 3 secondes d'immersion dans la solution de conversion TCS, des nodules se forment en surface de l'alliage. Ces nodules ont une morphologie similaire à ceux observés après 10 minutes d'immersion, lorsque la couche de conversion est formée (Figure 47). Il est donc raisonnable de penser que ces nodules traduisent la formation, dès les premières secondes d'immersion, de la couche de conversion. Cette observation complète donc la littérature portant sur les mécanismes de formation des couches à base de chrome trivalent ou de zirconium [2,3,6]. En effet, alors que, d'après les mesures de potentiel à circuit ouvert, certains auteurs émettent l'hypothèse exclusive d'une attaque de la surface pour les temps les plus courts, ces travaux démontrent que, parallèlement à cette attaque, un dépôt de matière a lieu et correspondrait aux premiers stades de formation de la couche de conversion. Afin de compléter les observations morphologiques pour des temps encore plus courts, la surface du substrat A_{poli} a été observée par microscopie après 1 seconde d'immersion ; les résultats sont présentés sur la Figure 89.

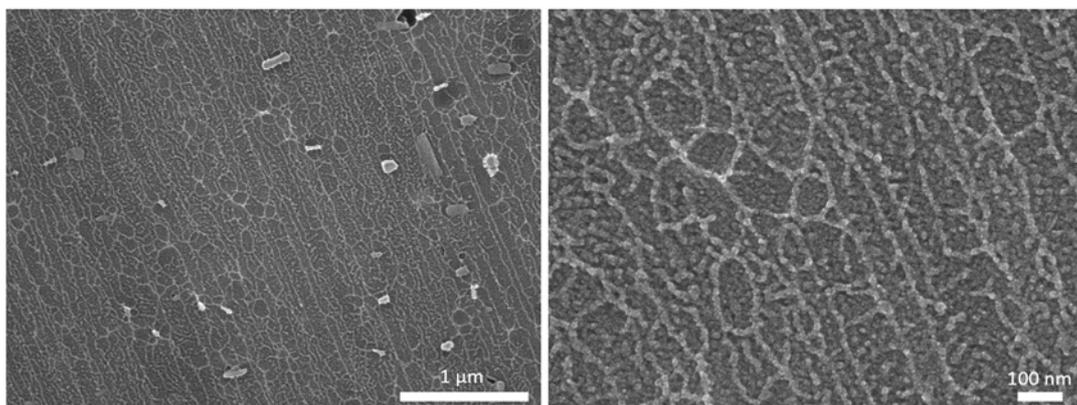


Figure 89 : Micrographies MEB-FEG de la surface du substrat A_{poli} après 1 seconde d'immersion dans la solution de conversion chimique TCS

Après 1 seconde d'immersion, la surface n'est pas totalement recouverte pas des nodules sphériques. Une morphologie de surface similaire à celle du substrat décapé et composée d'alvéoles est observée. Cependant, les parois des alvéoles sont recouvertes par des nodules sphériques tandis

que le fond des alvéoles n'apparaît pas recouvert. Ces nodules sphériques semblent donc, comme supposé précédemment, pouvoir être associés à une nucléation de la couche de conversion. Les parois des alvéoles [7], composées en partie de cuivre, seraient des sites privilégiés de nucléation de la couche, le cuivre ségrégué catalysant localement les réactions à l'origine de la précipitation du chrome et du zirconium [5,8].

Observation en microscopie électronique en transmission de la couche de conversion

La couche de conversion (ou du moins ce que l'on suppose être la couche de conversion) a ensuite été observée en microscopie électronique en transmission afin de détailler sa microstructure interne. Une micrographie MET de cette couche formée après 3 secondes d'immersion est présentée sur la Figure 90. La couche de conversion apparaît hétérogène en épaisseur (7 à 15 nanomètres d'épaisseur), ce qui correspond bien à la présence de nodules en surface et non à une couche continue. Pour ce temps d'immersion très court, la couche ne semble pas présenter la microstructure duplex caractéristique des couches de conversion au chrome trivalent [2,8–11].

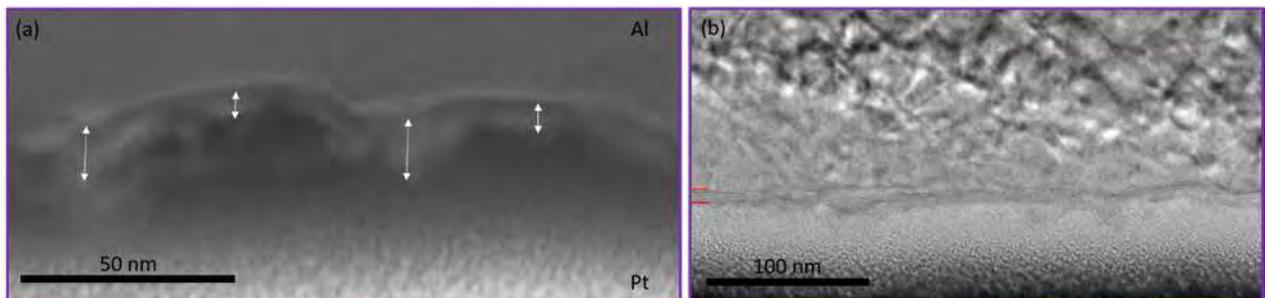


Figure 90 : Micrographie (a) STEM et (b) MET en champ sombre de la couche de conversion formée sur le substrat A_{poli} après 3 secondes d'immersion (les flèches blanches sur la micrographie (a) ainsi que les marques rouges sur la micrographie (b) indiquent la couche de conversion)

Lorsque le potentiel en circuit ouvert atteint son minimum (vers 13 secondes de traitement), la couche couvre l'ensemble de la surface de l'alliage (Figure 87 (b)). Une micrographie MET en tranche de cette couche est présentée sur la Figure 91. La couche de conversion est plus homogène en épaisseur, 15 ± 5 nm nanomètres en moyenne (cette moyenne a été mesurée le long de $15 \mu\text{m}$ de couche de conversion). Une microstructure en deux sous-ensembles apparaît. Une couche interne présentant un contraste plus sombre et une couche externe d'épaisseur relativement hétérogène d'un contraste plus clair.

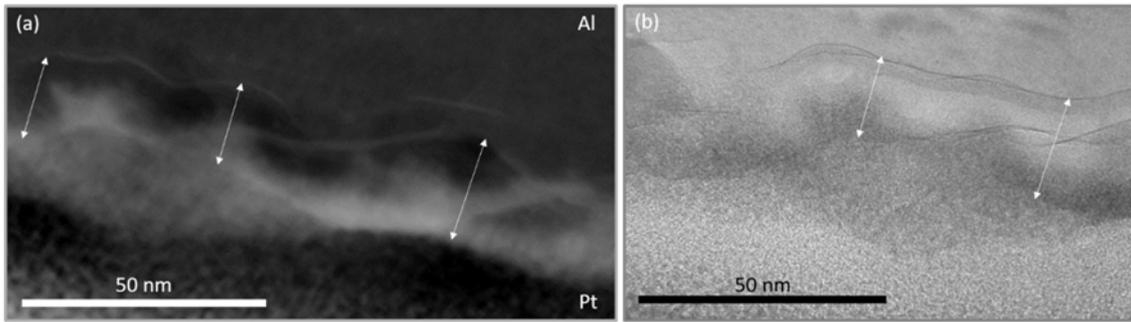


Figure 91 : Micrographie (a) STEM en champ sombre et (b) MET en champ clair de la couche de conversion formée sur le substrat A_{poli} après 13 secondes d'immersion. Les flèches blanches indiquent la couche de conversion.

Observée au MEB, après découpe au canon à ions (MEB-FIB), dans l'épaisseur (Figure 92), la couche formée après 3 secondes d'immersion apparaît relativement homogène et d'une épaisseur de 16 ± 6 nanomètres. Après 13 secondes d'immersion, la couche présente une épaisseur de 32 nanomètres.

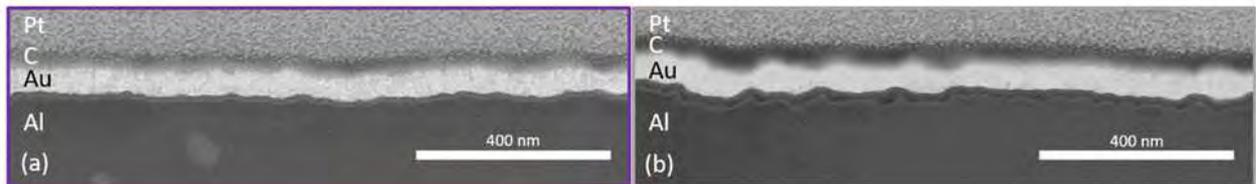


Figure 92 : Micrographie MEB-FIB de la tranche de la couche formée sur le substrat A_{poli} après (a) 3 secondes et (b) 13 secondes d'immersion

Ces différences entre valeurs d'épaisseur mesurées en MET et en MEB semblent tout à fait raisonnables. Les valeurs données précédemment correspondent à des moyennes et l'écart type sur les valeurs est assez important.

II.2.ii Phase 2 : Phase d'augmentation rapide du potentiel

La phase 2 de la courbe d'OCP, c'est-à-dire l'augmentation rapide de potentiel, est associée dans la littérature à la croissance rapide de la couche de conversion. Comme indiqué précédemment, après 13 secondes d'immersion, la surface de l'échantillon présente une morphologie caractéristique de la couche de conversion, composée de nodules. La morphologie de surface de l'alliage après 15 et 45 secondes d'immersion dans la solution de conversion TCS est présentée sur la Figure 93.

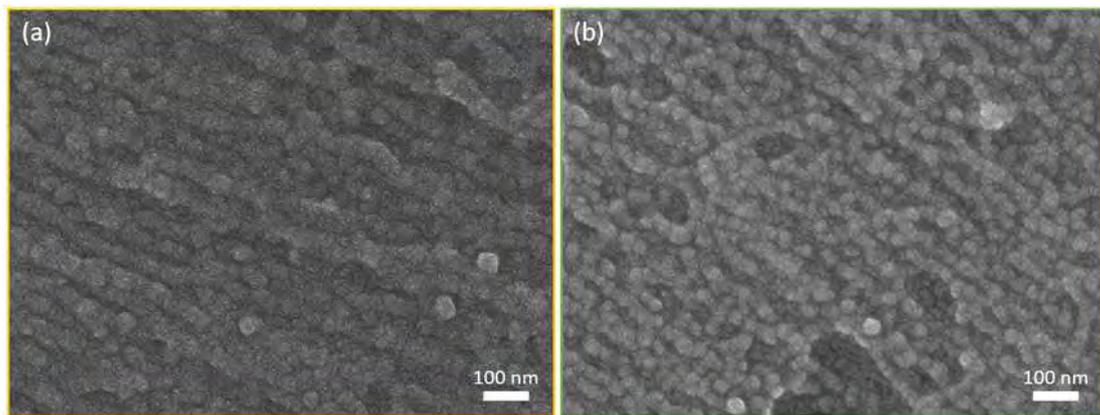


Figure 93 : Micrographies MEB-FEG du substrat A_{poli} après conversion chimique durant (a) 15 et (b) 45 secondes

Après 15 et 45 secondes d'immersion, la surface de l'alliage présente une morphologie similaire à celle observée précédemment pour 13 secondes d'immersion avec des nodules couvrant toute la surface de l'échantillon. La Figure 94 reporte la cartographie AFM de la surface après 15 et 45 secondes de conversion. La couche présente à nouveau de nombreux défauts de croissance composés d'agglomérats de nodules. Les nodules sphériques ont un diamètre similaire à ceux observés pour 3 et 13 secondes de conversion chimique.

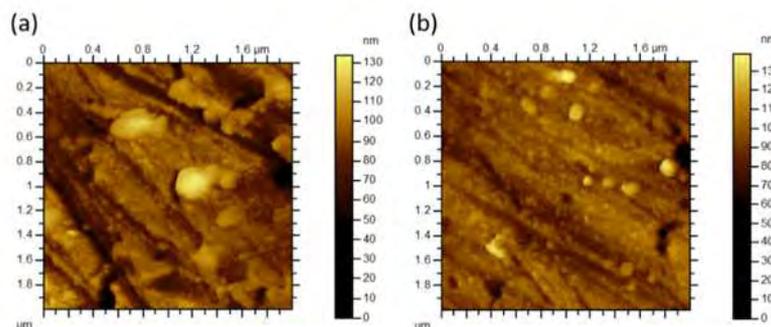


Figure 94 : Cartographies AFM de la surface de l'alliage A_{poli} après (a) 15 et (b) 45 secondes de traitement de conversion.

L'observation des couches en tranche, après découpe au FIB, montre que la couche de conversion formée durant la phase 2 est homogène en épaisseur (Figure 95). Après 15 secondes d'immersion, la couche présente une épaisseur de 33 ± 5 nanomètres, similaire à l'épaisseur mesurée pour un temps d'immersion de 13 secondes (32 nm). La faible différence de durée entre ces deux traitements peut parfaitement expliquer une telle similitude.

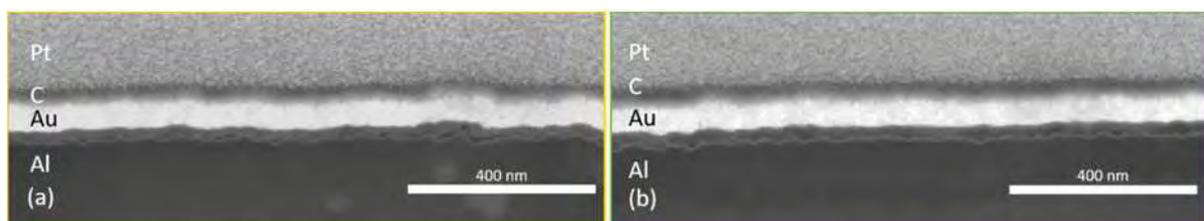


Figure 95 : Micrographies MEB-FIB de la tranche de la couche formée sur le substrat A_{poli} après (a) 15 secondes et (b) 45 secondes d'immersion

Après 45 secondes d'immersion, correspondant à la transition entre l'augmentation du potentiel et sa stabilisation, l'épaisseur de la couche est alors de 42 nanomètres, ce qui traduit bien une croissance de la couche pendant cette deuxième phase.

II.2.iii Phase 3 : Phase de stabilisation du potentiel

Associée dans la littérature à une croissance lente ou nulle de la couche, la phase 3 de la variation de l'OCP du substrat est caractérisée par une stabilisation du potentiel. La Figure 96 présente la morphologie de surface du substrat A poli après 300 et 600 secondes d'immersion dans la solution de conversion. Pour des durées de conversion longues, la morphologie de la couche de conversion est différente de celle des couches observées après des durées d'immersion comprises entre 3 et 45 s. En effet, à la surface des couches de conversion obtenues après immersion de 300 secondes, les nodules apparaissent d'un diamètre plus élevé et la surface est beaucoup moins rugueuse. Cette évolution est encore plus drastique pour des durées plus longues, comme décrit au chapitre 4 ; la surface de la couche de conversion après 10 minutes de traitement est alors constituée de nodules imbriqués et peu distincts les uns des autres. La surface de la couche apparaît ainsi relativement peu rugueuse.

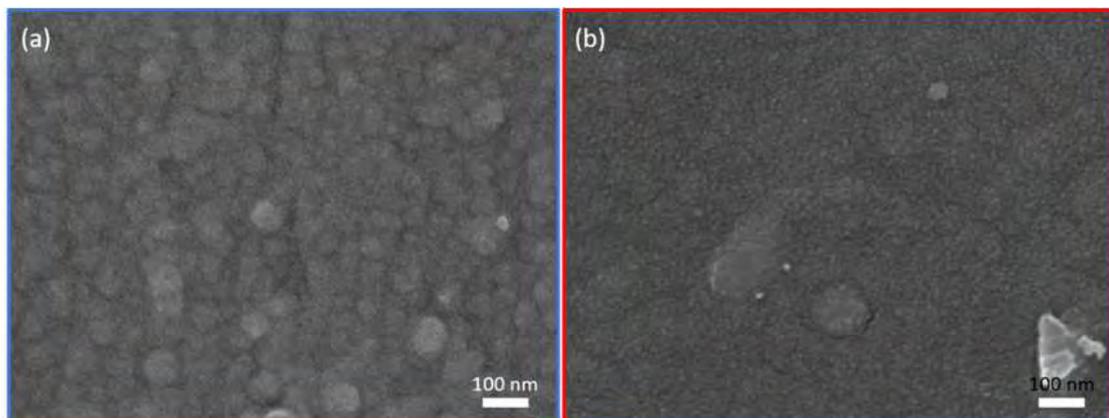


Figure 96 : Micrographies MEB-FEG du substrat A_{poli} après conversion chimique durant (a) 300 et (b) 600 secondes

Les cartographies AFM du substrat après 300 et 600 secondes de conversion (Figure 97) mettent clairement en évidence l'évolution de la rugosité de surface de la couche. En effet, alors qu'après 300 secondes d'immersion, les nodules sphériques sont clairement définis, après 600 secondes, la cartographie AFM ne permet plus de distinguer ces nodules.

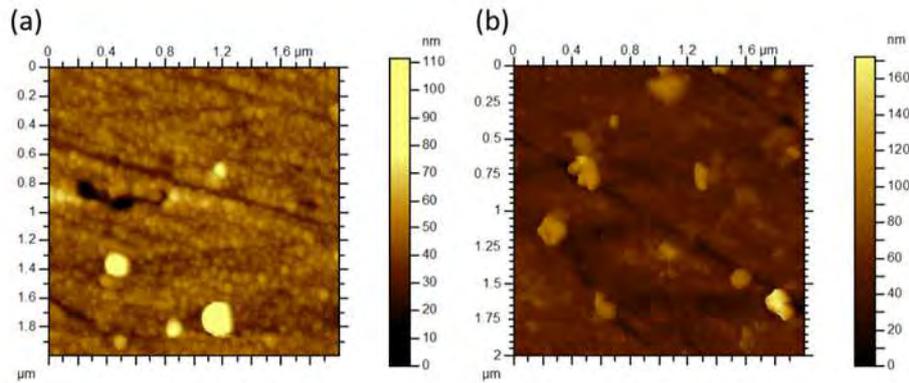


Figure 97 : Cartographies AFM de la surface de l'alliage A_{poli} après (a) 300 et (b) 600 secondes de traitement de conversion

L'épaisseur de la couche, mesurée par analyse en coupe après découpe FIB (Figure 98), est de 85 ± 10 nm et de 60 ± 7 nanomètres pour 300 et 600 secondes de traitement de conversion TCS respectivement.

Ainsi, après 300 secondes de traitement, la couche de conversion apparaît plus épaisse qu'après 600 secondes d'immersion. Ce résultat amène bien entendu quelques questions. Ainsi, on pourrait supposer a priori que ces résultats traduisent non seulement l'incertitude des mesures mais aussi l'hétérogénéité des épaisseurs des couches et une faible répétabilité des traitements. Toutefois, cela pourrait aussi indiquer une évolution des mécanismes réactionnels qui se traduirait par une diminution de l'épaisseur des couches pour les temps longs. Un processus de dissolution de la couche pourrait ainsi être à l'origine de la diminution d'épaisseur observée. On pourrait aussi penser à un processus de densification qui pourrait se traduire par une stabilisation de l'épaisseur des couches.

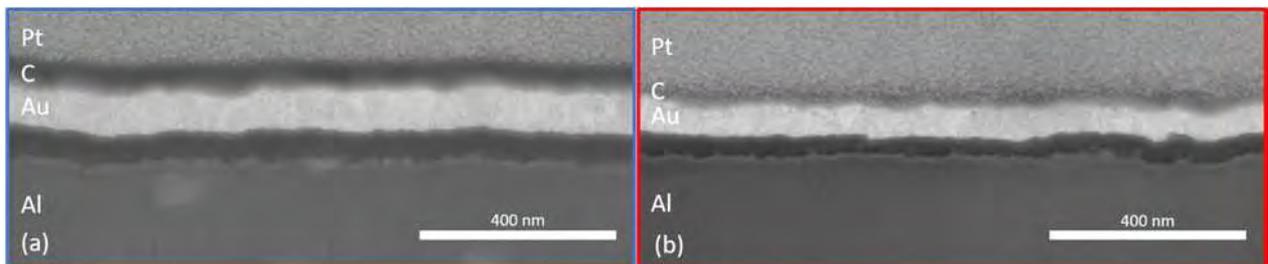


Figure 98 : Micrographies MEB-FIB de la tranche de la couche formée sur le substrat A_{poli} après (a) 300 secondes et (b) 600 secondes d'immersion dans la solution de conversion

II.2.iv Cinétique de croissance des couches de conversion

La vitesse de croissance instantanée de la couche de conversion (vitesse de croissance entre deux points de mesure de l'épaisseur de la couche) au cours de l'immersion en milieu TCS est reportée à la Figure 99a. Aux premiers instants de l'immersion, la vitesse de croissance est de l'ordre de $5 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$, voire supérieure à cette valeur. Cette vitesse diminue rapidement pour atteindre $0,9 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ pour un

temps d'immersion de 45 secondes. Après 600 secondes de traitement, la vitesse de croissance instantanée est quasi-nulle. Sur la durée totale du traitement de conversion dit de référence (600 secondes), la vitesse moyenne de formation de la couche s'élève à $0,1 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$. La comparaison des vitesses de croissance instantanées et de la courbe d'OCP permet de noter que les vitesses de croissance les plus élevées sont obtenues lors de la chute de potentiel initiale. Une diminution très significative de cette vitesse est observée du début de l'immersion jusqu'au minimum d'OCP puis une diminution moins rapide de la vitesse de croissance est relevée jusqu'à atteindre des vitesses de croissance très faibles en fin de traitement. L'augmentation de l'épaisseur de la couche de conversion apparaît relativement cohérente avec les épaisseurs mesurées par Qi et al. sur l'alliage d'aluminium 2024-T3 (Surtech 650) [8].

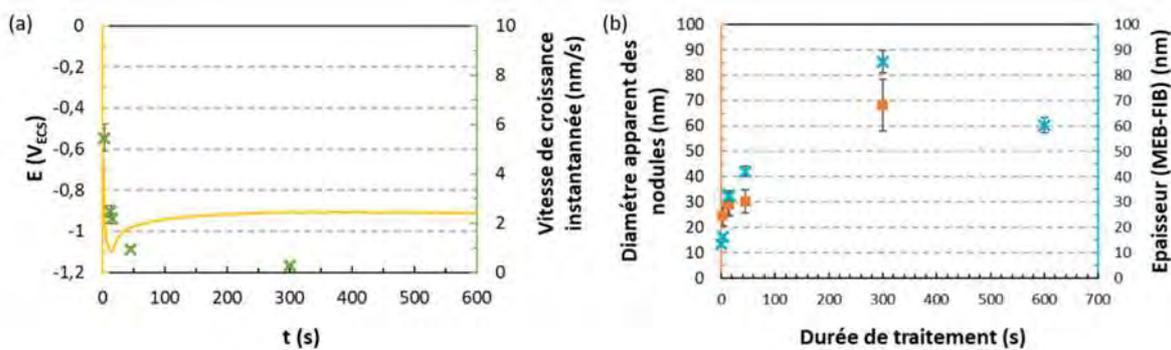


Figure 99 : (a) OCP et vitesse de croissance instantanée de la couche de conversion, (b) Diamètre apparent des nodules et épaisseur de la couche de conversion en fonction du temps d'immersion du substrat A_{poli} dans la solution de conversion TCS

La taille apparente des nodules qui semblent former la couche de conversion est reportée à la Figure 99b en fonction de la durée du traitement de conversion appliquée. Pour les temps d'immersion inférieurs à 45 secondes, les nodules présentent un diamètre apparent qui augmente faiblement et reste compris entre 20 et 30 nanomètres. A 300 secondes de conversion, le diamètre des nodules a atteint 70 nanomètres. A 600 secondes, les nodules composant la couche ne sont pas suffisamment définis pour réaliser une mesure statistique correcte même si une augmentation du diamètre des nodules est malgré tout observée par rapport à la taille mesurée au bout de 300 secondes (Figure 96). L'augmentation du diamètre apparent des nodules est donc effective durant la troisième phase de l'OCP ce qui suggère une modification des mécanismes de croissance de la couche entre les phases 1 et 2 d'une part et la phase 3 d'autre part.

En conclusion, au cours de cette étude, l'évolution de la morphologie de la couche de conversion au cours de sa croissance en surface d'un alliage d'aluminium 2024-T3 a été étudiée. L'étude de la variation du potentiel d'abandon de l'alliage immergé dans la solution de conversion met en évidence trois phases dans la formation de la couche. La nucléation et la croissance rapide de la

couche de conversion a été mise en évidence durant la première phase durant laquelle une chute brutale du potentiel d'abandon de l'échantillon est observée. Ainsi contrairement à ce qui est généralement admis dans la littérature [2,3,12], la croissance de la couche de conversion semble commencer dès les premières secondes d'immersion dans la solution de conversion, en même temps que l'attaque de la couche native d'oxyde qui génère la chute de potentiel.

La transition entre les phases 1 et 2, au potentiel le plus bas, a pu être associée à l'obtention d'un taux de couverture maximum de la surface par la couche de conversion. La seconde phase, associée à une augmentation du potentiel, est décrite comme une étape de croissance plus lente. Enfin, dans la troisième phase, consistant en la stabilisation du potentiel, plusieurs phénomènes sont associés avec, dans un premier temps, une augmentation de l'épaisseur de couche puis une diminution probable de celle-ci qui pourrait être expliquée par une densification de la couche.

Les différences de morphologie et de vitesse instantanée de croissance de la couche de conversion au cours de l'immersion suggèrent une évolution des mécanismes de croissance au cours du temps. Afin de mieux comprendre ces mécanismes, l'évolution de la composition de la couche au cours de sa formation a été analysée.

II.3. Evolution de la composition de la couche

II.3.i *Etude préliminaire de la couche formée durant la phase 1*

Dès 3 secondes d'immersion dans la solution de conversion chimique TCS (Figure 87a), la présence d'une couche de conversion a été détectée en surface de l'alliage alors que les mécanismes de nucléation proposés dans la littérature n'envisagent pas la nucléation de la couche de conversion à ce moment du traitement [73,76,77,115]. Pour confirmer ces résultats et mieux caractériser la couche au cours de sa formation, des analyses chimiques ont été réalisées à l'échelle microscopique (MET EDX) et macroscopique (GD-OES).

Une cartographie MEBT-EDS de la couche formée après 3 secondes d'immersion dans la solution de conversion TCS est présentée sur la Figure 100. Les signaux relatifs à l'oxygène et à l'aluminium permettent de situer ce qui correspond a priori à la couche de conversion. Ainsi, un enrichissement de la couche de conversion en fluor est observé ce qui est cohérent avec les mécanismes de dissolution de l'oxyde natif et l'activation par les ions fluor proposés dans la littérature pour la phase de potentiel descendant. En plus de ces éléments, le chrome et le zirconium sont détectés dans cette couche d'oxyde, bien qu'en faible proportion, là aussi en parfait accord avec la composition attendue pour la couche de conversion. Cela tend donc à indiquer que la couche observée en surface de

l'alliage après 3 secondes de traitement est bien la couche de conversion et non de l'oxyde d'aluminium natif en cours de dissolution.

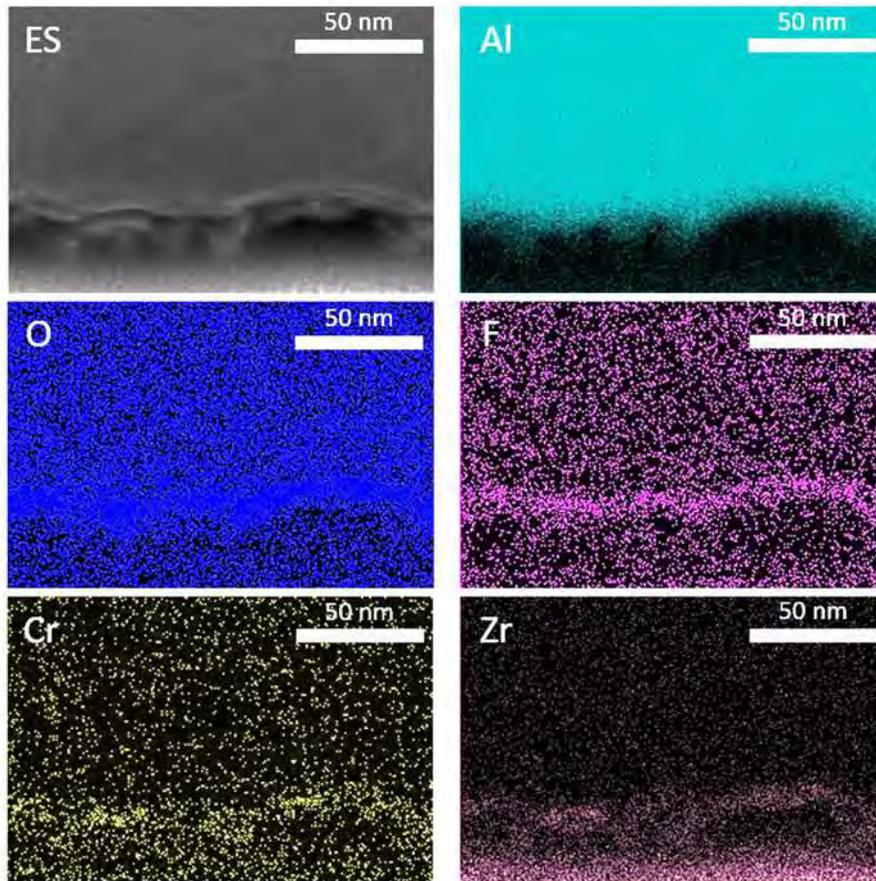


Figure 100 : Cartographies EDS obtenues avec un microscope électronique à balayage par transmission (MEBT-EDS) de la couche formée sur le substrat A_{poli} après 3 secondes d'immersion

II.3.ii Composition de la couche de conversion au cours de la croissance

Dans le chapitre précédent, il a été établi que la couche de conversion formée après 10 minutes d'immersion présente une microstructure « chimique » composée de deux sous-couches : une sous-couche interne riche en aluminium et en fluor, et une sous-couche externe riche en chrome et en zirconium. Les profils d'intensité GD-OES de la couche de conversion à chaque étape de sa croissance sont reportés sur la Figure 101. Au fur et à mesure de la croissance de la couche, et dès les premières secondes d'immersion, un élargissement du plateau de concentration en chrome et zirconium dans la profondeur de la couche est observé : cette évolution des profils du chrome et du zirconium est en parfait accord avec la croissance de la couche de conversion riche en ces éléments. Toutefois, le signal GD-OES est le même pour les échantillons traités pendant 300 et 600 secondes alors que des épaisseurs de couche plus faibles sont mesurées à 600 secondes. Une densité de la couche plus élevée ou une variation de sa composition pourrait expliquer ces résultats.

Si l'on analyse les signaux du chrome et du zirconium plus en détail, on note qu'à 3 secondes de traitement (Figure 101 (a)), le signal associé au chrome forme un pic assez fin. Pour des traitements de plus de 13 secondes, il forme un plateau dont l'intensité varie peu au cours de la croissance de la couche (3 u.a). Cela tend à indiquer une concentration en chrome homogène dans l'épaisseur de la couche externe. Au contraire, pour le zirconium, l'intensité du signal augmente dans la profondeur de la couche de conversion sauf pour la couche traitée pendant 600 secondes qui présente un plateau de concentration sur toute la profondeur. Etant donné la microstructure poreuse des couches de conversion, il est délicat de tirer des conclusions précises sur la variation de la concentration locale en zirconium. En effet, la variation de l'intensité du signal est liée à de nombreux facteurs dont la porosité, la composition locale... qui peuvent modifier significativement la vitesse de pulvérisation.

Un pic d'hydrogène est systématiquement observé dans la couche : il émerge par rapport à un plateau qui s'étend sur toute la profondeur de la couche. Ce pic peut être généré par un artefact local de mesure dû à des vitesses de pulvérisation différentes selon les éléments. L'hydrogène est associé à la présence d'oxy-hydro-oxyde d'aluminium.

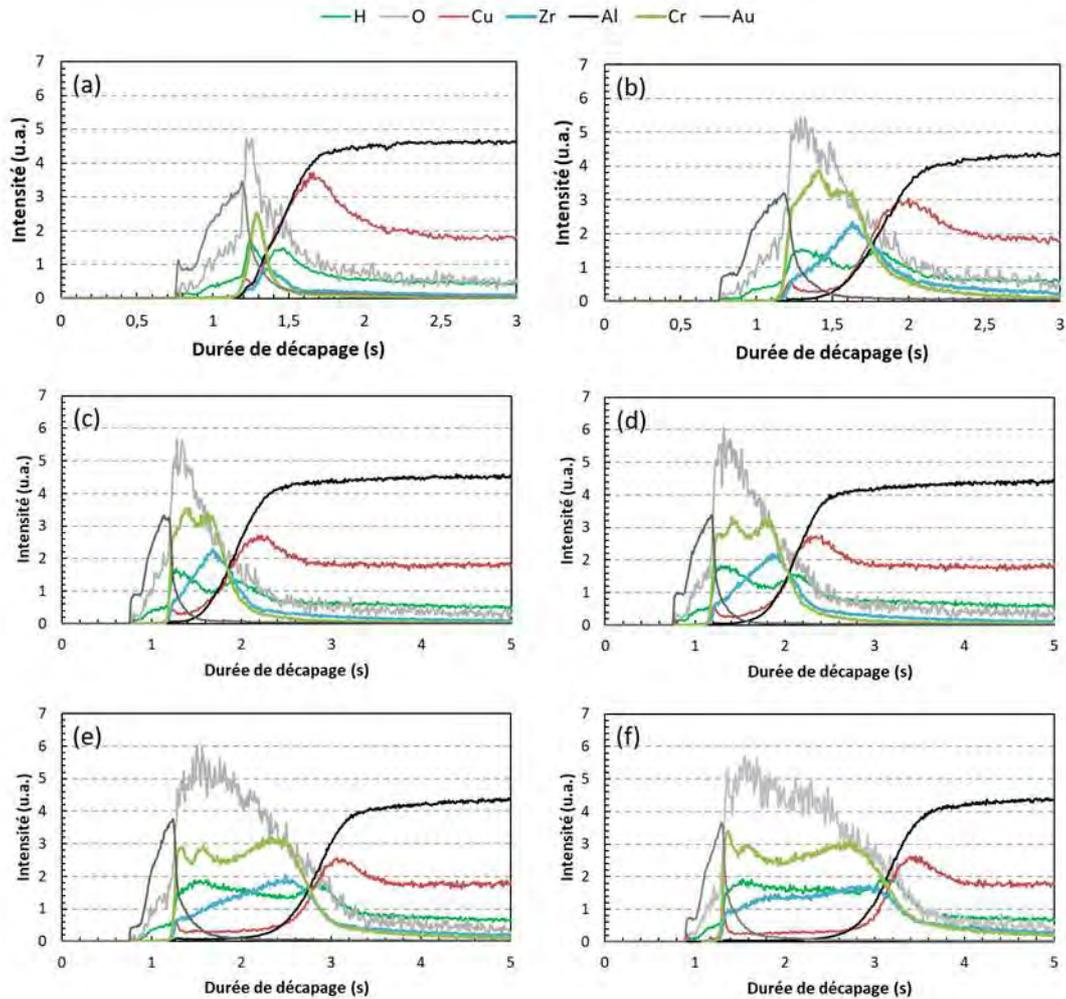


Figure 101 : Profils d'intensité GD-OES des couches de conversion formées sur le substrat A_{poli} après (a) 3 et (b) 13, (c) 15, (d) 45, (e) 300 et (f) 600 secondes d'immersion dans la solution de conversion TCS

Afin de compléter l'analyse qualitative par GD-OES, des profils de concentration des éléments principaux de la couche de conversion ont été réalisés par XPS, pour des temps de conversion de 3 à 600 secondes. Les profils obtenus pour le substrat A poli, après 3 et 13 secondes d'immersion, sont présentés sur la Figure 84Figure 102. En raison de la pollution de la surface par le carbone atmosphérique ($> 30\%_{at.}$), le point d'analyse réalisé en surface (0 seconde de décapage) ne doit pas être considéré (zone grisée sur les graphiques). De plus, de la même façon que pour les profils GD-OES, la transition entre la couche de conversion et l'alliage métallique est matérialisée par le maximum du pic d'enrichissement en cuivre à l'interface métal/couche de conversion. Ces précisions étant données, on relève qu'après 3 secondes d'immersion (Figure 102, a et b), le signal du cuivre présente un maximum à environ 60 secondes de décapage indiquant l'interface couche de conversion / alliage d'aluminium. Les profils de concentration du chrome et du zirconium en particulier mettent en évidence l'extrême finesse de la couche puisque celle-ci n'est détectée que sur les premiers points de mesure : ainsi, une faible quantité de chrome en surface de l'alliage ($0,5\%_{at.}$)

et 3 %_{at.} de zirconium indiquent la présence de la couche de conversion. La précipitation du chrome intervenant à un pH plus élevé que le zirconium, cette faible quantité de chrome était attendue pour des temps très courts pour lesquels le gradient de pH n'est pas pleinement établi (Figure 86) [10]. Il est également constaté une plus forte teneur en fluor (2%_{at.}) en surface par rapport aux analyses réalisées plus en profondeur.

A 13 secondes d'immersion (Figure 102, c et d), on note une forte augmentation de la quantité de zirconium (11 %_{at.}) et en chrome (2 %_{at.}) en surface, par rapport aux teneurs relevées précédemment, et cela malgré l'importante pollution au carbone (42 %_{at.}). Après un décapage de 30 secondes, les taux de zirconium et de chrome sont respectivement égaux à 19 %_{at.} et 3,4 %_{at.} indiquant clairement la présence de la couche de conversion pour laquelle des taux de 20 à 25%_{at.} de zirconium et de 2 à 6%_{at.} de chrome sont attendus [2,10]. De la même façon, la quantité de fluor dans la couche atteint 7%_{at.} contre 2 %_{at.} après 3 secondes d'immersion. Le signal du cuivre est maximum à 120 secondes de décapage indiquant, par comparaison à ce qui est observé à 3 secondes de traitement, et comme indiqué par les caractérisations par MET, MEB et GD-OES, une augmentation significative de l'épaisseur de la couche entre 3 et 13 secondes de traitement. On précisera bien ici que, pour des temps courts d'immersion dans la solution de TCS, aussi faibles que 3 secondes, la couche de conversion est donc bien détectée avec des signaux de chrome, zirconium et fluor qui présentent des valeurs maximales sur les premiers points d'analyse.

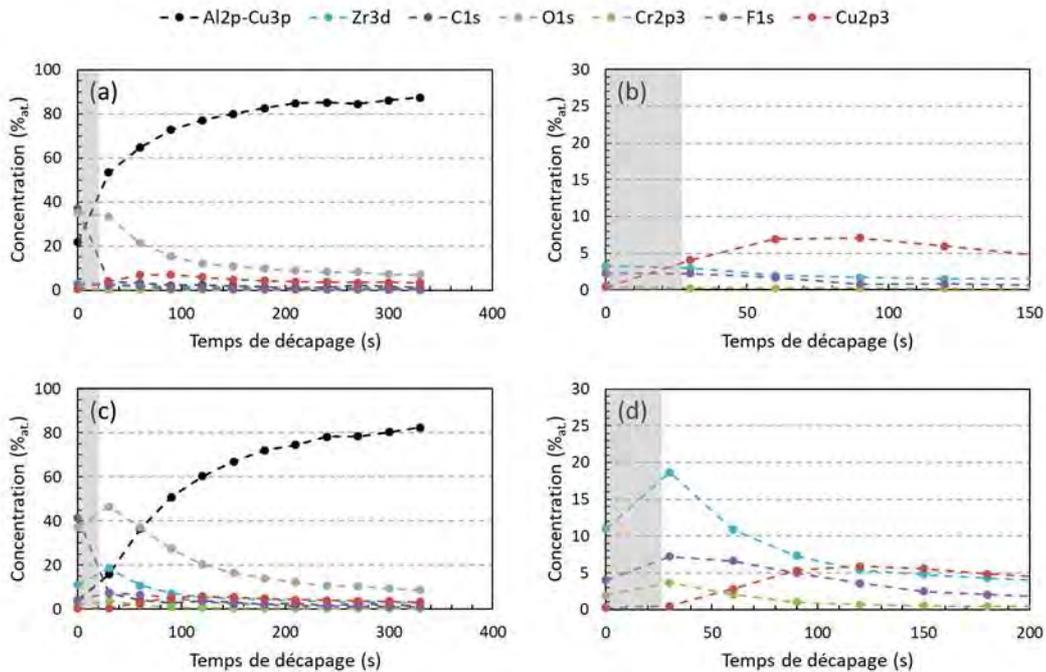


Figure 102 : Profils de concentration XPS des couches de conversion formées sur le substrat A_{poli} après (a, b) 3 et (c, d) 13 secondes d'immersion dans la solution de conversion TCS. La zone grisée correspond à la zone polluée par le carbone atmosphérique.

Les profils de concentration XPS des différents éléments pour les couches formées après 15 et 45 secondes d'immersion dans la solution de conversion TCS sont reportés sur la Figure 103. Comme précédemment, la zone polluée par le carbone est grisée sur les graphiques. A 15 secondes d'immersion dans la solution de conversion chimique (Figure 103, a et b) (durée correspondant à la phase 2 de la courbe d'OCP), les quantités de chrome et zirconium en surface (hors zone grisée) sont respectivement égales à 3,5 et 22%_{at.}. Ces valeurs, en particulier la teneur en zirconium, ont donc augmenté par rapport à ce qui a été mesuré précédemment. Sur le profil associé au fluor, on constate une plus faible quantité de fluor en surface de la couche (7%_{at.}) que plus en profondeur (9%_{at.} après 60 secondes de décapage) alors qu'après 13 secondes d'immersion, le signal du fluor était maximal en surface. Cela tend à montrer une modification des équilibres réactionnels qui peut être associée au recouvrement complet de la surface par la couche de conversion observée précédemment. Le pic d'enrichissement en cuivre à l'interface couche de conversion/alliage est maximum après 150 secondes de décapage indiquant un accroissement sensible de l'épaisseur de la couche de conversion par rapport aux précédents spectres XPS (120 secondes de décapage pour atteindre l'alliage pour 13 secondes de traitement notamment).

Après 45 secondes d'immersion dans la solution de TCS (Figure 103, c et d), une faible augmentation des quantités de chrome et de zirconium en surface de la couche, qui atteignent respectivement 4 et 23%_{at.}, est observée. En analysant l'évolution de ces concentrations en surface entre 3 secondes et 45 secondes d'immersion en solution TCS, on constate un ralentissement progressif de l'enrichissement de la surface de la couche en chrome et zirconium. En d'autres mots, les concentrations en chrome et zirconium semblent tendre, au cours de la croissance de la couche, vers des concentrations stables respectivement égales à environ 5 et 25%_{at.}. En surface, la concentration en fluor est globalement identique après 15 et 45 secondes de traitement ; cependant, on observe une augmentation non négligeable de la concentration maximale de fluor dans la couche avec une teneur maximale de 8,5 %_{at.} après 15 secondes de traitement contre 10%_{at.} après 45 secondes de traitement. Par ailleurs, on relève un déplacement du maximum du signal du fluor en profondeur quand la durée du traitement de conversion augmente. Enfin, en considérant le pic d'enrichissement du cuivre, la couche de conversion formée après 45 secondes est entièrement pulvérisée après 150 secondes. Cette durée est identique à celle mesurée à 15 secondes de traitement ; néanmoins, le caractère ponctuel de la mesure XPS ne permet pas de distinguer une variation d'épaisseur si celle-ci est inférieure au pas de décapage (ici 30 secondes). Comme cela a été montré sur la Figure 99, l'épaisseur de la couche augmente d'environ 10 nanomètres entre ces deux points de caractérisation (soit 30% de l'épaisseur de la couche formée à 15 secondes) ; cela pourrait indiquer une variation significative de la vitesse de pulvérisation entre la couche formée entre 0 et 15 secondes et la partie

formée entre 15 et 45 secondes, à relier à l'évolution de la chimie et de la microstructure de la couche.

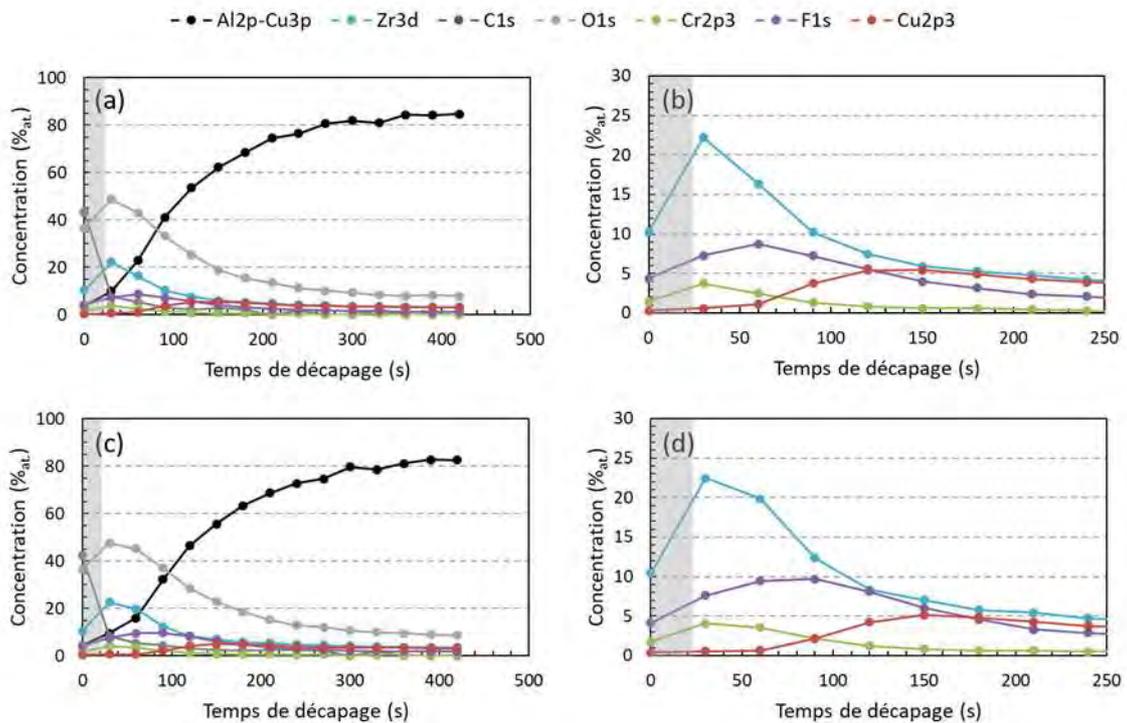


Figure 103 : Profils de concentration XPS des couches de conversion formées sur le substrat A_{poli} après (a, b) 15 et (c, d) 45 secondes d'immersion dans la solution de conversion TCS

Les profils de concentration XPS tracés pour les échantillons après 300 et 600 secondes d'immersion dans la solution de conversion TCS sont reportés sur la Figure 104. Après 300 secondes d'immersion (Figure 104, a et b), un plateau de concentration est observé pour l'oxygène, le chrome ($\approx 4,5\%_{at.}$) et le zirconium ($\approx 23\%_{at.}$). Ces concentrations, globalement similaires à celles mesurées après 45 secondes d'immersion en bain de TCS, sont cohérentes avec les proportions en chrome et zirconium généralement reportées en surface des couches de conversion au chrome trivalent [2,10]. Le plateau de concentration est donc attribué à la sous-couche externe riche en chrome et zirconium. De la même façon, on constate la présence, en surface, d'un premier plateau de concentration pour le fluor, avec une teneur voisine de $9\%_{at.}$, ce qui tendrait à indiquer de possibles liaisons fluor-zirconium et fluor-chrome. L'analyse des spectres tracés à haute résolution et associés au chrome et au zirconium n'a pas permis d'infirmer ou de confirmer cette hypothèse. On observe également un second plateau à plus forte concentration pour le fluor ($15\%_{at.}$) que l'on relie à enrichissement en fluor de la sous-couche interne. Ainsi, il semblerait que l'on soit, à ce stade de croissance de la couche, capable, sur la base des mesures XPS, de distinguer clairement les deux sous-couches ce qui n'était pas le cas pour les spectres tracés pour des temps d'immersion en bain TCS plus courts.

Néanmoins, le déplacement du maximum du signal du fluor, mis en évidence sur le spectre XPS tracé après 45 secondes d'immersion, laissait déjà entrevoir cette évolution entre les deux sous-couches, au cours de la croissance de la couche de conversion, à partir d'une couche que l'on pourrait qualifier de couche « précurseur ». De plus, les résultats tendent à indiquer une perméation du fluor à travers la sous-couche externe conduisant à l'enrichissement de la sous-couche interne en fluor. Le pic d'intensité du cuivre positionne l'interface métal/couche de conversion à 210 secondes de pulvérisation indiquant une augmentation d'épaisseur par rapport à la mesure réalisée après 45 secondes d'immersion dans le bain TCS (environ 150 secondes de décapage dans ce dernier cas).

Enfin, après 600 secondes de traitement de conversion (Figure 104, c et d), la largeur du plateau associée à la sous-couche externe s'accroît légèrement indiquant une croissance lente de cette sous-couche lors de la phase de stabilité du potentiel d'abandon. De la même façon, un enrichissement de la sous-couche interne en fluor (17%_{at.} au maximum) est constaté. La transition métal/couche de conversion est ici repérée à environ 270 secondes de pulvérisation. Ainsi, contrairement à ce qui a été observé en mesurant l'épaisseur de la couche par MEB-FIB, les profils XPS tendent à montrer une augmentation de l'épaisseur de la couche entre 300 et 600 secondes d'immersion dans le bain TCS. Néanmoins, il est possible que la couche soit plus fine mais que sa vitesse de pulvérisation soit plus faible en raison de divers paramètres comme la densité par exemple ou l'évolution de sa chimie, comme évoqué précédemment.

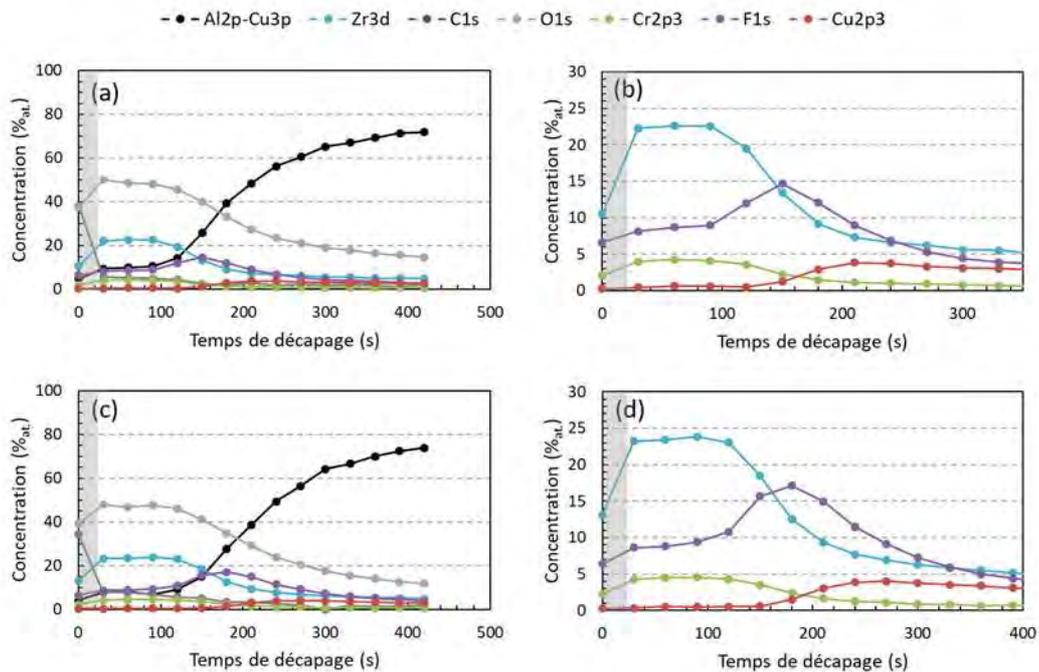


Figure 104 : Profils de concentration XPS des couches de conversion formées sur le substrat A_{poli} après (a, b) 300 et (c, d) 600 secondes d'immersion dans la solution de conversion TCS. La zone grisée correspond à la zone polluée par le carbone atmosphérique

Ainsi, dans cette étude, l'évolution de la composition chimique de la couche de conversion au cours de sa croissance a été analysée. Les résultats obtenus ont mis en évidence la nucléation de la couche de conversion immédiatement après immersion dans la solution de TCS, que l'on considère des cartographies MET-EDS ou des analyses GD-OES de la couche formée après 3 secondes d'exposition des échantillons dans la solution de conversion. Les analyses par GD-OES et par XPS ont mis en évidence l'évolution de la microstructure chimique de la couche de conversion au cours de l'immersion. La couche formée durant la phase 1 semble correspondre majoritairement à une couche de conversion « précurseur » de la sous-couche interne. La phase 2 apparaît alors comme une phase transitoire au cours de laquelle la sous-couche externe se forme et la couche « précurseur » évolue en sous-couche interne riche en fluor. Enfin, la phase 3 consiste en une croissance lente de la sous-couche externe suivie de sa densification ainsi qu'en l'enrichissement de la sous-couche interne en fluor.

II.4. Suivi des propriétés anticorrosion

II.4.i *Couche de conversion TCS sans post-traitement PACS*

Les propriétés anticorrosion de la couche de conversion au cours de sa croissance sont étudiées par spectroscopie d'impédance électrochimique dans une solution corrosive (NaCl 0,5M). Les diagrammes de Bode des différents échantillons sont présentés pour 1 heure et 14 jours d'immersion dans la solution corrosive sur la Figure 105. Pour 1 heure d'exposition au milieu NaCl, on relève une valeur du module d'impédance $|Z|$ à 0,01Hz plus élevée pour tous les temps de traitement en bain de TCS par rapport à un substrat décapé indiquant une augmentation sensible de la résistance à la corrosion de la surface après conversion chimique. Une constante de temps principale est observable pour tous les substrats (10^1 Hz). Seuls les échantillons décapés et traités 3 secondes présentent une seconde constante de temps clairement visible (10^{-1} Hz) et associée à la diffusion de l'oxygène à la surface de l'alliage et donc à de faibles propriétés barrières comme attendu du fait de l'aspect non couvrant de la couche de conversion au tout début de sa croissance.

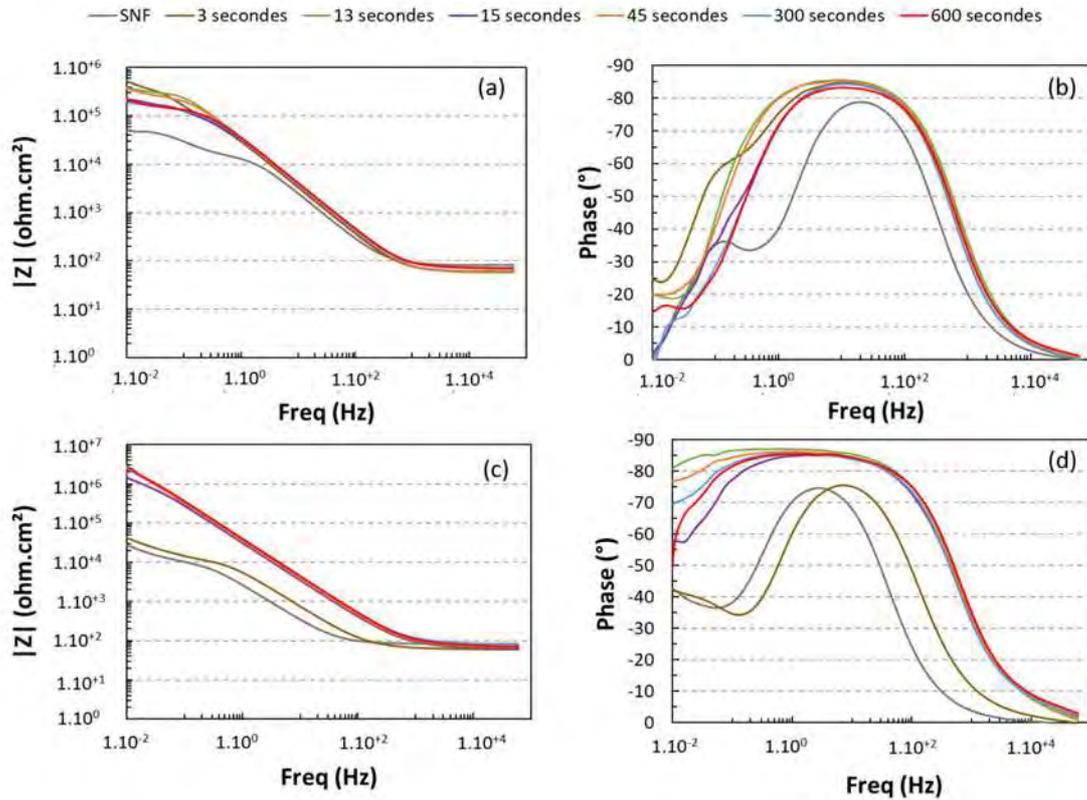


Figure 105 : Diagrammes de Bode de la couche de conversion TCS formée sur le substrat A_{poli} pour différents temps de traitement en bain de TCS après (a, b) 1 heure et (c, d) 14 jours d'immersion dans une solution de NaCl 0,5M ($R_e = 65 \pm 5 \text{ Ohm.cm}^2$)

Après 14 jours d'immersion dans la solution corrosive, le module d'impédance $|Z|$ à 0,01Hz augmente pour tous les substrats sauf le substrat décapé et le substrat traité 3 secondes. Pour le substrat traité 3 secondes, on note une diminution d'un ordre de grandeur du module indiquant une diminution des propriétés anticorrosion. Dans le même temps, la phase mesurée sur ce substrat devient similaire à celle du substrat décapé. Cela tend à indiquer une dégradation de la couche de conversion formée après 3 secondes en bain de TCS et la perte complète des propriétés anticorrosion apportées par cette couche. Ce résultat n'est pas surprenant puisque les analyses précédentes ont mis en évidence la forte porosité en surface de cette couche ainsi que des variations importantes en épaisseur. On pouvait ainsi s'attendre à ce que cela induise des variations de résistance à la corrosion locale pouvant conduire à la dégradation rapide de la couche.

A l'opposé, pour les temps de traitement plus longs en bain de TCS, la gamme de fréquences sur laquelle la phase est voisine de 90° est plus large qu'après seulement 1 jour d'exposition au milieu NaCl indiquant une augmentation des propriétés anticorrosion. Cela pourrait être relié à une hydratation de la couche ou encore à un colmatage des défauts par d'éventuels produits de corrosion.

Afin de préciser l'étude des propriétés anticorrosion apportées par la couche de conversion à chaque étape de sa croissance, les diagrammes de Bode ont été analysés à l'aide de circuits électriques équivalents. Pour les substrats décapés et traités TCS pendant 3 secondes après 14 jours d'immersion, le circuit équivalent utilisé est celui présenté à la Figure 28a. Tous les autres diagrammes d'impédance ont été simulés à l'aide du circuit équivalent décrit à la Figure 28b. Les paramètres extraits de ces simulations sont reportés dans le Tableau 1.

Une importante modification du comportement en impédance du substrat traité TCS pendant 3 secondes est détectée au cours de l'immersion dans la solution corrosive. En effet, la résistance associée à la couche de conversion n'est plus mesurable après 14 jours d'immersion et une constante associée à la diffusion de l'oxygène doit être considérée. La résistance à la diffusion de l'oxygène en surface de l'alliage, après 14 jours d'immersion, est identique à celle du substrat non traité. Cela indique une importante dégradation du substrat traité TCS et de la couche de conversion lors de l'exposition au milieu NaCl : cet endommagement peut résulter de l'aspect non couvrant de la couche de conversion et de sa microstructure poreuse au sein de laquelle l'électrolyte peut aisément diffuser.

Pour ce qui concerne les échantillons traités TCS pendant des durées supérieures ou égales à 13 secondes, c'est-à-dire ceux correspondant à la phase 2 de croissance de la couche, tous présentent une résistance au transfert de charge du même ordre de grandeur ($10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$) après 1 heure d'exposition à la solution corrosive. De même, après 14 jours d'immersion, tous ces échantillons présentent une résistance au transfert de charge similaire de l'ordre de $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$, donc plus élevée et caractéristique d'une couche de conversion présentant des propriétés anticorrosion suffisantes pour l'application visée. Pour 15 secondes de conversion chimique, la résistance au transfert de charge dans ces mêmes conditions est moins élevée ($10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$) ; cette valeur a été obtenue de façon répétable pour différents échantillons sans que cela ne puisse être expliqué. L'étude des paramètres CPE [3], Q_{coat} et α_{coat} , ne met pas en évidence de tendances très nettes. Toutefois, les valeurs de Q_{coat} mesurées après 1h et 14 jours d'immersion pour tous les échantillons traités TCS pour des durées supérieures ou égales à 13 secondes sont plus faibles que celle mesurée pour l'échantillon traité pendant 3 secondes seulement après 1 h d'immersion en milieu NaCl. Cela met bien en évidence la plus grande homogénéité de la couche pour tous ces échantillons. De plus, en analysant les valeurs de Q_{coat} mesurées après 14 jours d'immersion en milieu NaCl, on observe que ces dernières sont d'autant plus faibles que la durée de traitement dans le bain de TCS augmente indiquant un gain en homogénéité de la couche quand la durée de conversion est prolongée. Néanmoins, au cours de l'étude de la morphologie et de la composition chimique de la couche de

conversion, il a été plusieurs fois évoqué la possibilité d'une augmentation de la densité de la couche de conversion entre 300 et 600 secondes de traitement. Ici, l'analyse des paramètres Q_{coat} et α_{coat} pour ces deux durées de traitement ne met pas en évidence de variation significative pour ce qui concerne l'hétérogénéité de la couche. Il semble donc difficile de conclure sur une augmentation de la densité de la couche associée à une diminution d'épaisseur, entre 300 et 600 secondes de traitement dans le bain TCS.

Substrat	Durée d'immersion (jours)	R_{ct}	R_{coat}	R_{diffOx}	Q_{dl}	Q_{coat}	Q_{diffOx}	α_{dl}	α_{coat}	α_{diffOx}
		$\Omega.cm^2$			$s^\alpha/(\Omega.cm^2)$					
		$\pm 0,1$	± 10	$\pm 0,1$	$\pm 0,1$			$\pm 0,01$		
SNF	0	$1,8.10^4$		$3,2.10^4$	$7,4.10^{-6}$		$6,8.10^{-5}$	0,96		1,00
	14	$1,3.10^4$		$6,5.10^4$	$6,6.10^{-5}$		$4,3.10^{-4}$	0,92		0,87
3 secondes	0	$6,1.10^5$	110		$3,1.10^{-6}$	$4,7.10^{-6}$		0,55	0,98	
	14	$1,4.10^4$		$6,5.10^4$	3.10^{-5}		$2,4.10^{-4}$	0,87		0,90
13 secondes	0	$3,4.10^5$	50		$1,3.10^{-6}$	$2,3.10^{-6}$		0,97	0,96	
	14	$3,1.10^7$	88		$2,3.10^{-6}$	$2,7.10^{-6}$		0,96	0,97	
15 secondes	0	$1,4.10^5$	60		8.10^{-7}	$4,6.10^{-6}$		0,98	0,94	
	14	$2,3.10^6$	58		$3,3.10^{-6}$	$2,4.10^{-6}$		0,93	0,95	
45 secondes	0	$2,8.10^5$	80		$7,4.10^{-7}$	$4,2.10^{-6}$		1,00	0,95	
	14	$2,2.10^7$	57		3.10^{-6}	$2,1.10^{-6}$		0,94	0,96	
300 secondes	0	$1,6.10^5$	154		$2,2.10^{-6}$	3.10^{-6}		0,83	1,00	
	14	$1,2.10^7$	61		$2,3.10^{-6}$	$1,9.10^{-6}$		0,96	0,96	
600 secondes	0	$1,6.10^5$	28		$3,1.10^{-6}$	$1,7.10^{-6}$		0,91	1,00	
	14	$1,0.10^7$	51		$2,6.10^{-6}$	$1,9.10^{-6}$		0,94	0,95	

Tableau 20 : Paramètres extraits de l'analyse par circuits électriques équivalents des diagrammes de Bode présentés sur la figure 105 pour différents temps de conversion chimique du substrat A_{poli} ($R_e = 65 \pm 5 \text{ ohm.cm}^2$). Les incertitudes s'entendent sur le nombre décimal de la notation scientifique.

Ainsi, l'analyse des diagrammes d'impédance à l'aide de circuits électriques équivalents met en évidence une augmentation significative de la résistance à la corrosion des surfaces même après un temps très court de traitement en bain de TCS (3 secondes). Néanmoins, ces propriétés ne sont stables en milieu agressif que pour les temps de traitement supérieurs à 13 secondes ce qui correspond à la phase 2 de la croissance de la couche de conversion. A partir de cette durée de traitement, les propriétés mesurées par EIS paraissent relativement similaires pour toutes les durées d'immersion et relativement stables dans le temps.

II.4.ii Couche de conversion TCS avec post-traitement PACS

Industriellement, le post-traitement PACS de la couche de conversion est réalisé afin d'augmenter la résistance à la corrosion de cette dernière. La Figure 106 présente les diagrammes de Bode tracés pour différentes durées de conversion chimique. Notons que, quelle que soit la durée de maintien

dans le bain TCS, les échantillons ont ensuite été post-traités PACS selon la gamme usuelle. Après une heure d'exposition à la solution agressive, le module d'impédance $|Z|$ à 0,01Hz est similaire pour tous les échantillons à l'exception des substrats traités TCS durant 3 et 600 secondes qui présentent un module inférieur.

Pour les différents échantillons, une seule constante de temps est discernable avec une gamme de fréquences correspondant à des valeurs de la phase voisine de 90° plus ou moins large. Néanmoins, sur la phase du substrat traité TCS pendant 3 secondes, un épaulement à 10^{-1} Hz est observé ; il pourrait être rapproché du signal observé pour la même fréquence pour l'échantillon sans post-traitement et qui correspondait à la diffusion de l'oxygène en surface du substrat.

Après 14 jours d'immersion en solution agressive, le module d'impédance du substrat traité TCS pendant 600 secondes augmente et atteint les mêmes valeurs que celles mesurées pour les autres échantillons traités plus de 13 secondes. La gamme de fréquence couverte par la constante de temps principale de l'ensemble de ces échantillons augmente après 14 jours d'exposition à la solution agressive. Cela tend à indiquer une augmentation des propriétés anticorrosion de la couche de conversion associée à une accommodation, un gonflement par hydratation ou par incorporation de produits de corrosion protecteurs. Au contraire, le substrat traité pendant 3 secondes seulement voit son module d'impédance demeurer stable et donc inférieur aux autres échantillons, confirmant ainsi la faible efficacité anticorrosion de cette couche de conversion, même avec le post-traitement PACS.

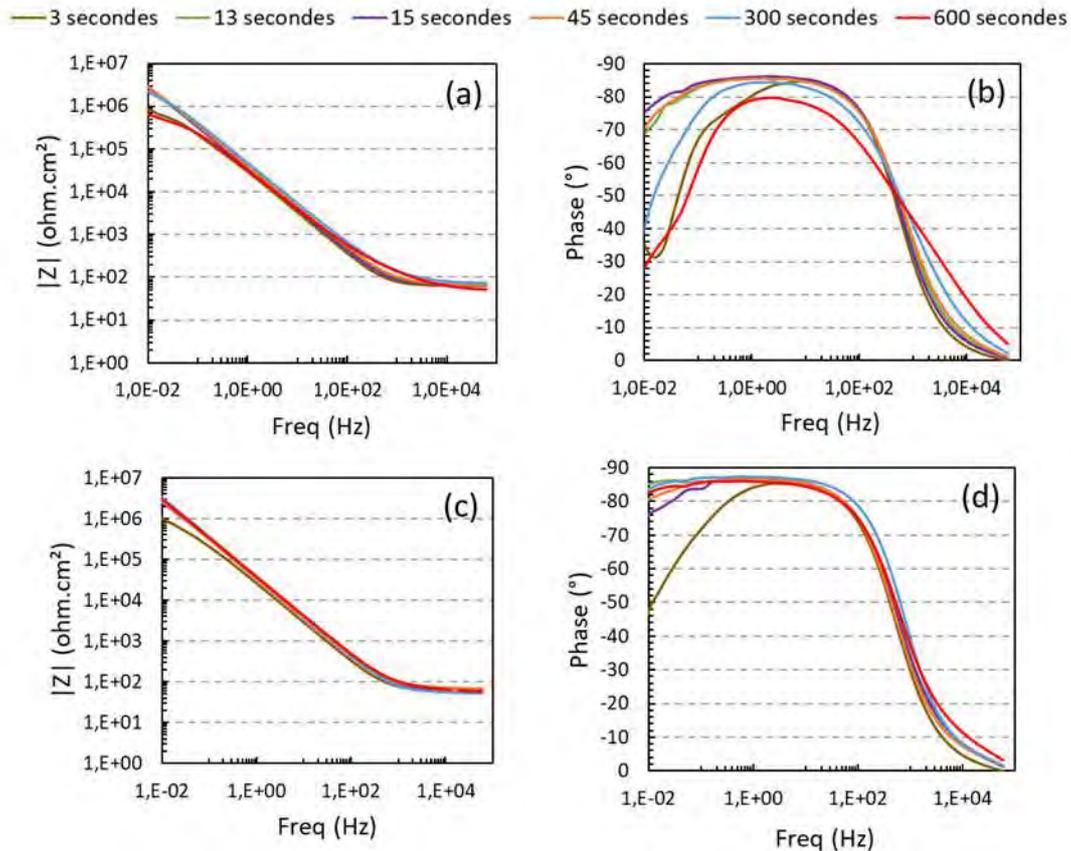


Figure 106 : Diagrammes de Bode tracés pour les échantillons du substrat A_{poli} recouverts de la couche de conversion TCS après différents temps de traitement et post-traités PACS après (a, b) 1 heure et (c, d) 14 jours d'immersion dans une solution de NaCl 0,5M ($R_e = 65 \pm 5 \text{ Ohm.cm}^2$)

Afin d'affiner l'étude des mécanismes de corrosion, une analyse des mesures d'impédance à l'aide de circuits électriques équivalents a été réalisée. Le même circuit équivalent, présenté à la Figure 28, a été utilisé pour toutes les mesures réalisées. Les paramètres extraits de la simulation sont reportés dans le Tableau 2.

Pour l'ensemble des échantillons, la résistance de la couche de conversion (R_{coat}) est globalement du même ordre de grandeur que la résistance de l'électrolyte ($\approx 60 \text{ } \Omega.\text{cm}^2$) indiquant la perméabilité de cette dernière à l'électrolyte, comme indiqué au chapitre précédent.

A 0 jours d'immersion (i.e. après 1 heure à l'OCP), les échantillons présentent une résistance au transfert de charge élevée ($10^6 - 10^7 \text{ } \Omega.\text{cm}^2$) exceptés, comme constaté lors de l'analyse graphique, les échantillons traités TCS pendant 3 et 600 secondes ($10^5 \text{ } \Omega.\text{cm}^2$) indiquant les moins bonnes propriétés en corrosion de ces derniers. Pour le substrat traité TCS pendant 3 secondes, cela peut s'expliquer de nouveau par l'importante porosité et l'hétérogénéité de la couche de conversion, ce qui est traduit par la valeur du paramètre α_{coat} très faible.

Après 14 jours d'exposition à la solution agressive, la résistance au transfert de charge des échantillons augmente ($10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ pour le substrat traité TCS pendant 3 secondes et $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ pour les autres). Pour tous les substrats à l'exception des substrats traités pendant 3 et 600 secondes, il n'est pas constaté d'évolution significative des paramètres α_{coat} et Q_{coat} . Cela suggère une faible évolution de la couche de conversion au cours de l'immersion dans la solution corrosive. A l'opposé, pour les substrats traités pendant 3 et 600 secondes, l'augmentation de R_{ct} est associée à une augmentation importante du paramètre α_{coat} traduisant une diminution de l'hétérogénéité de la couche. Comme déjà indiqué précédemment, deux hypothèses peuvent expliquer la réduction de la quantité de défauts de la couche et justifier l'augmentation de la résistance à la corrosion des échantillons correspondants :

- Un gonflement de la couche de conversion
- Une auto-cicatrisation des défauts par les inhibiteurs de corrosion que sont le lanthane et le chrome de la couche de conversion

Les analyses réalisées ici ne permettent pas de valider l'une ou l'autre de ces hypothèses. Retenons tout de même que, pour l'échantillon traité pendant seulement 3 secondes, la faible valeur de R_{ct} confirme les précédentes conclusions, à savoir de moins bonnes propriétés anticorrosion de cette couche de conversion malgré le post-traitement PACS, en comparaison aux propriétés des couches TCS-PACS réalisées avec des durées de conversion supérieures ou égales à 13s. Il n'en reste pas moins que le post-traitement PACS apporte malgré tout une amélioration des performances anticorrosion de la couche de conversion.

Substrat	Durée d'immersion (jours)	R_{ct}	R_{coat}	Q_{dl}	Q_{coat}	α_{dl}	α_{coat}
		$\Omega.cm^2$ $\pm 0,1$	± 10	$10^{-6} s^\alpha / (\Omega.cm^2)$ $\pm 0,1$		$\pm 0,01$	
3 secondes	0	$8,9.10^5$	5	$5,2.10^{-6}$	$1,4.10^{-6}$	0,97	0,64
	14	$1,5.10^6$	73	$5,8.10^{-6}$	$1,6.10^{-6}$	0,87	1,00
13 secondes	0	$7,8.10^6$	75	$2,9.10^{-6}$	$1,9.10^{-6}$	0,93	0,98
	14	$7,0.10^7$	71	$2,4.10^{-6}$	$2,2.10^{-6}$	0,95	0,97
15 secondes	0	$1,3.10^7$	30	$3,0.10^{-6}$	$1,6.10^{-6}$	0,93	0,96
	14	$1,1.10^7$	56	$2,9.10^{-6}$	$2,2.10^{-6}$	0,95	0,97
45 secondes	0	$1,0.10^7$	34	$2,1.10^{-6}$	$1,6.10^{-6}$	0,93	0,93
	14	$2,1.10^7$	47	$2,9.10^{-6}$	$2,1.10^{-6}$	0,95	0,97
300 secondes	0	$2,9.10^6$	227	$1,8.10^{-6}$	$9,8.10^{-7}$	0,94	0,93
	14	$5,1.10^7$	40	$2,1.10^{-6}$	$2,3.10^{-6}$	0,96	0,98
600 secondes	0	$8,4.10^5$	363	$2,3.10^{-6}$	$4,4.10^{-6}$	0,93	0,84
	14	$2,8.10^7$	80	$3,3.10^{-6}$	$1,8.10^{-6}$	0,93	0,95

Tableau 21 : Paramètres extraits de la simulation des diagrammes de Bode présentés à la figure 106 pour différents temps de conversion chimique du substrat A_{poli} ($R_e = 65 \pm 5 \text{ Ohm.cm}^2$). Les incertitudes s'entendent sur le nombre décimal de la notation scientifique.

En résumé, l'évolution des performances anticorrosion de la couche de conversion TCS au cours de sa croissance en surface d'un alliage d'aluminium 2024-T3 a été étudiée. Il a été mis en évidence une augmentation significative de la tenue à la corrosion de la surface décapée dès 3 secondes de traitement de conversion chimique. Néanmoins, les propriétés en corrosion obtenues pour 3 secondes de traitement ne se conservent pas pour de longues durées d'exposition à une solution corrosive. Il est nécessaire de réaliser des temps de conversion supérieurs à 13 secondes (ce qui correspond à la phase 2 de la croissance de la couche de conversion) pour obtenir des propriétés anticorrosion satisfaisantes. Dans ce cas, une augmentation des propriétés anticorrosion est alors détectée au cours de l'immersion dans l'électrolyte, ce qui peut correspondre soit au gonflement de la couche de la conversion soit à son auto-cicatrisation générée par les éléments lanthane et chrome. L'ajout du post-traitement PACS apporte un gain significatif notamment pour les durées de conversion les plus courtes.

III Proposition d'un modèle de nucléation et croissance de la couche de conversion TCS

III.1. Phase 1 : diminution rapide du potentiel

Durant les premiers instants de l'immersion de l'alliage dans la solution de conversion chimique TCS, la formation d'une couche poreuse en surface de l'alliage est observée. L'analyse XPS de cette structure montre que la couche formée correspond à une couche précurseur composée des différents éléments constitutifs de la couche de conversion au chrome trivalent. Un schéma de la

nucléation/croissance de cette couche précurseur durant la phase 1 est présenté sur la Figure 107.

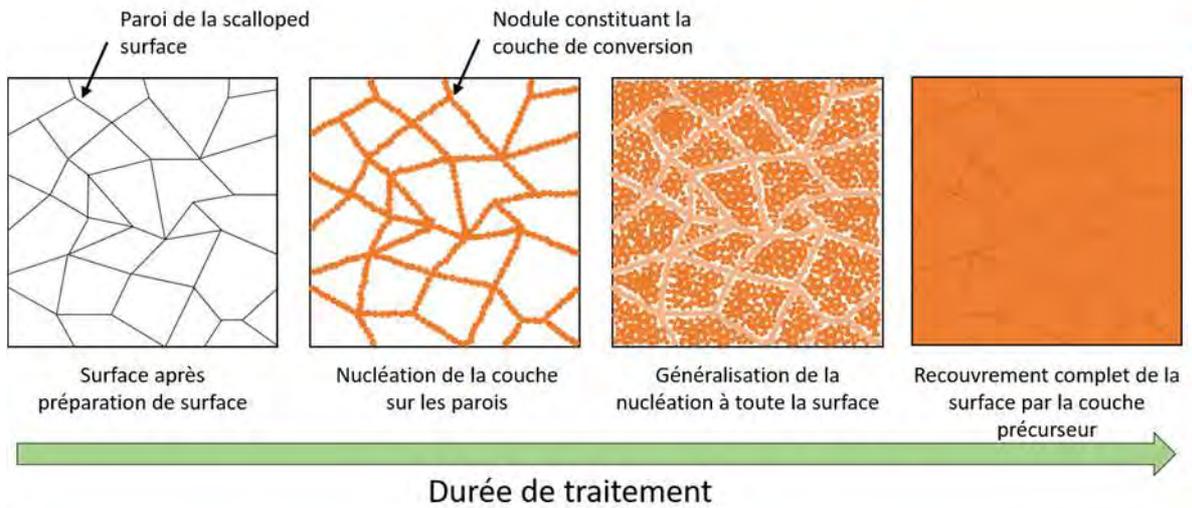
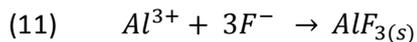
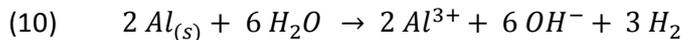
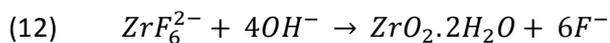


Figure 107 : Schéma de principe de la formation de la couche de conversion durant la chute de potentiel initiale (phase 1)

Ainsi, dans un premier temps, la germination de la couche intervient sur les parois de la scalloped surface résultant de la préparation de surface. Ces parois, constituées de différents éléments moins solubles que l'aluminium dans les solutions de préparation de surface, constituent des sites locaux de réactivité préférentielle. Plusieurs mécanismes de dissolution et précipitation simultanés se produisent sur ces sites conduisant à la formation de la couche. Ces mécanismes peuvent être décrits par les réactions suivantes :



L'augmentation locale de pH induite par la consommation de protons permet l'incorporation d'une faible quantité d'hydroxyde de zirconium et de chrome à la sous-couche par les réactions de précipitation suivantes :



Après recouvrement complet des principaux sites locaux de réactivité, ces réactions se généralisent à toute la surface. Le changement de pente de l'OCP de l'alliage intervient alors lorsque la totalité de la surface de l'alliage est recouverte par une couche de conversion précurseur. Durant cette phase, les propriétés anticorrosion de la surface augmentent. Cependant, la structure défectueuse de la couche ne permet pas d'obtenir des propriétés stables dans le temps en solution corrosive.

III.2. Phase 2 : augmentation rapide du potentiel

La croissance de la couche de conversion se poursuit lors de la phase 2 caractérisée par l'augmentation du potentiel en circuit ouvert de la surface. Durant cette étape, on note une diminution de la quantité de fluor et une augmentation des taux de chrome et zirconium en surface. L'aluminium, recouvert par la couche précurseur, est peu disponible ; la réaction de précipitation des composés de chrome et zirconium devient alors prédominante devant la production de fluorures d'aluminium. Néanmoins, La couche précurseur formée durant la phase 1 tend à s'enrichir en fluor par perméation du fluor à travers la couche enrichie en chrome et zirconium en formation. Cette couche précurseur tend alors à évoluer et sa composition évolue alors vers celle de la sous-couche interne riche en aluminium et fluor.

La morphologie de la couche de conversion durant cette phase tend à indiquer une réactivité locale similaire à celle intervenant lors de la phase 1. On peut effectivement parler de « bulles de réactivité » au niveau desquelles les processus ont lieu ce qui se traduit par une croissance de la couche de conversion sous forme de nodules sphériques de taille critique 20-30 nm. Lorsqu'un nodule est formé, il y a déplacement de la « bulle de réactivité » conduisant à la formation du nodule voisin. Le schéma de principe de la phase 2 est présenté à la Figure 108.

A partir de la phase 2, une couche de conversion peu défectueuse recouvre la totalité de la surface. Il en résulte une résistance à la corrosion plus élevée et stable dans le temps de l'échantillon.

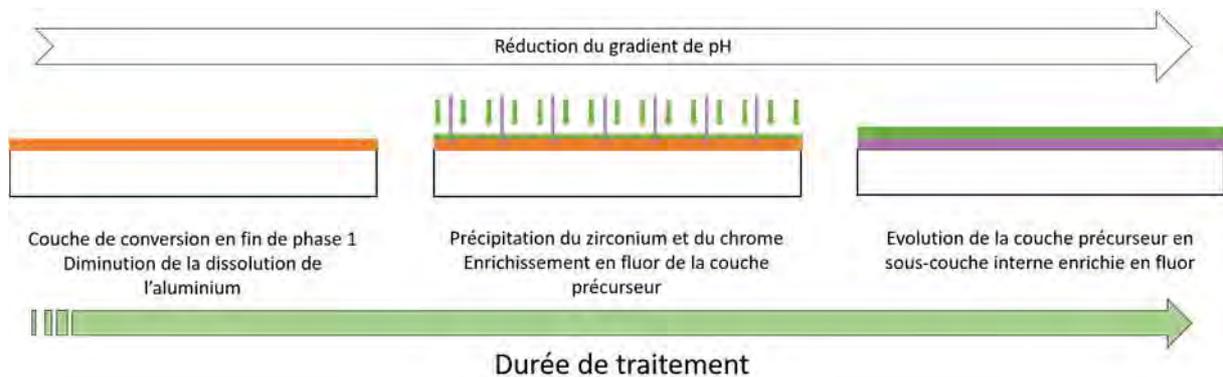


Figure 108 : Schéma de principe de la formation de la couche de conversion durant l'augmentation de potentiel (phase 2), en orange la couche de conversion « précurseur », en violet la perméation du fluor à travers la couche précurseur pour former une couche interne riche en aluminium et fluor, en vert précipitation des espèces riches en Zr et Cr pour former la sous couche externe

III.3. Phase 3 : stabilité du potentiel

Les phases 1 et 2 ont permis la nucléation de la sous-couche externe et l'évolution de la couche précurseur en sous couche-interne de la couche de conversion. Durant la phase 3, le gradient de pH diminue. Effectivement, à partir de 300 secondes d'immersion, on constate que le pH en surface (à

environ 100-150 μm) est identique au pH de la solution (3,8 - 4). Cela est certainement lié à un ralentissement des réactions d'oxydation de l'aluminium qui consommaient des protons pour conduire à la formation de la couche de conversion. On constate alors un ralentissement significatif de la cinétique de croissance de la couche de conversion. Cependant, la précipitation du chrome et du zirconium continue, certes plus lentement, mais se produit alors sur toute la surface comme suggéré par la réduction de rugosité apparente en surface de la couche de conversion.

De plus, lors de la phase 3, une augmentation de la quantité de fluor dans la sous-couche interne est observée en plus de la croissance de la sous-couche externe. Les mécanismes associés à cet enrichissement ne sont pas élucidés mais sont probablement associés à la perméabilité de la couche à l'électrolyte, comme cela a été montré lors des essais de corrosion. Ces processus pourraient conduire à l'entretien d'un gradient de pH minimum permettant de maintenir (certes à un rythme faible) la croissance de la sous-couche externe en extrême surface.

Entre 300 et 600 secondes de traitement, une diminution de l'épaisseur de la couche de conversion semblerait se produire. Le mécanisme associé à cette diminution d'épaisseur n'a pas pu être élucidé. Deux mécanismes peuvent néanmoins être envisagés :

- Le gradient de pH n'étant potentiellement plus entretenu, la couche de conversion est alors lentement dissoute par le pH acide.
- La couche se densifie par un mécanisme que nous n'avons pas identifié.

L'ensemble des caractérisations réalisées ne permet pas de tirer de conclusions certaines concernant cette étape de la formation de la couche. Néanmoins, les essais employant des systèmes de pulvérisation de la couche (GD-OES et XPS) tendent à indiquer une modification significative du comportement de la couche lors de sa pulvérisation ce qui pourrait être relié à une structure plus dense. Le schéma de principe de la phase 3 est présenté à la Figure 109.

Durant la phase 3, les propriétés anticorrosion de la surface mesurées par EIS ne semblent pas évoluer significativement par rapport aux propriétés mesurées lors de la phase 2.

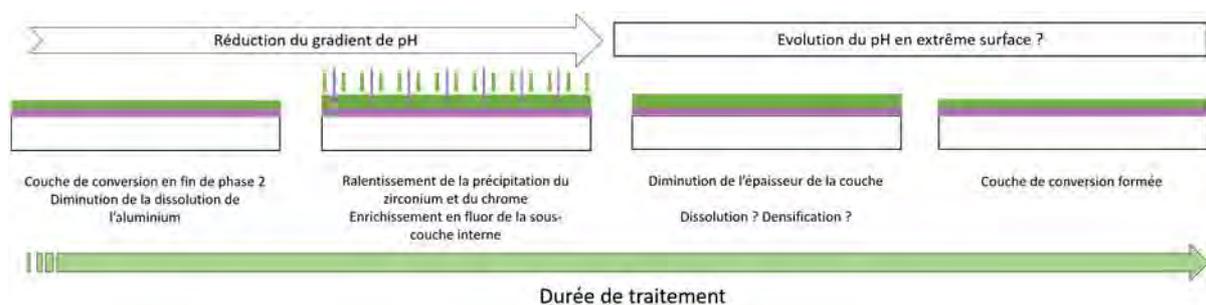


Figure 109 : Schéma de principe de la formation de la couche de conversion durant la stabilisation du potentiel (phase 3)

Conclusion

Dans ce chapitre, la croissance de la couche de conversion TCS au chrome trivalent a été étudiée. Les mécanismes de croissance et les propriétés anticorrosion de la couche ont ainsi pu être caractérisés durant la formation de la couche en surface de l'alliage.

Le suivi électrochimique par OCP a mis en évidence une variation de potentiel en trois phases caractéristiques : chute de potentiel, augmentation du potentiel, stabilisation. Une méthodologie d'étude de la croissance de la couche de conversion au cours de ces trois phases a alors été proposée. Lors de la première phase, correspondant à la chute de potentiel, une augmentation rapide du pH local à l'interface alliage/solution a été mesurée et des nodules sphériques ont été observés en surface de l'alliage. L'analyse chimique par XPS et GDOES a mis en évidence la formation d'une couche précurseur composée des différents éléments constitutifs de la couche de conversion. Pendant cette phase, la couche de conversion devient couvrante après environ 13 secondes de traitement ce qui correspond au point de potentiel le plus bas sur la courbe OCP (transition de la phase 1 à la phase 2).

Lors de la seconde phase, associée à une augmentation de potentiel, aucune modification significative de la morphologie de surface n'est observée. Néanmoins, l'analyse chimique met en évidence la nucléation de la sous-couche externe et une évolution de la couche précurseur en la sous-couche interne riche en fluor et aluminium.

Lors de la troisième phase, l'intensité du gradient de pH diminue et génère un ralentissement de la croissance de la couche. Les nodules sphériques composant la couche de conversion présentent un diamètre plus élevé et la couche apparaît moins rugueuse. Les analyses chimiques montrent que la couche formée durant cette phase est essentiellement composée d'oxyde et hydroxyde de chrome et de zirconium. Après une étape critique indéterminée, l'épaisseur de la couche semblerait diminuer durant cette troisième phase. Cette étape critique est caractérisée par un pH à l'interface similaire à celui de la solution. Deux hypothèses ont été proposées pour expliquer cette réduction d'épaisseur : une dissolution de la couche et une densification de la couche. Cette troisième phase est également associée à un enrichissement en fluor de la sous-couche interne entretenant certainement un gradient de pH minimum en extrême surface de la couche de conversion permettant sa croissance lente.

En parallèle, l'étude par impédance électrochimique a mis en évidence l'évolution des performances anticorrosion de la couche durant sa croissance. Ainsi, une augmentation significative de la résistance

à la corrosion de la surface après quelques secondes de traitement est mesurée. Cependant, la couche ne présente des propriétés anticorrosion stables que pour des durées de traitement permettant d'atteindre les phases 2 et 3. L'ajout du post-traitement sur ces différentes couches de conversion permet une augmentation significative des propriétés, en particulier pour des durées très courtes de conversion chimique.

Conclusions et Perspectives

Visés par les réglementations pour la protection de la santé humaine et de l'environnement du fait de leur caractère cancérigène, mutagène et reprotoxique (CMR), les produits à base de chrome hexavalent sont en voie d'interdiction. A l'horizon 2024, la réglementation REACh devrait interdire l'usage du chrome hexavalent pour le domaine aéronautique. Ce dernier est peu à peu remplacé par le chrome au degré d'oxydation III, moins toxique pour la santé et l'environnement. Ainsi, de nouvelles couches de conversion à base de chrome trivalent ont été développées ; elles présentent néanmoins des propriétés anticorrosion moins bonnes que les couches à base de chrome hexavalent et sont nettement plus sensibles à l'état de la surface de la pièce à traiter. Cela a conduit à la problématique scientifique et industrielle de cette thèse sur l'étude des couches de conversion au chrome trivalent et l'identification des paramètres de premier ordre influençant les performances anticorrosion de ces couches, tout cela en vue de leur optimisation.

Des études industrielles préliminaires ont mis en évidence d'importantes disparités de propriétés anticorrosion pour des alliages d'aluminium traités au chrome trivalent. Une dépendance forte à la série de l'alliage, au traitement thermomécanique appliqué et à la coulée pour un même alliage a été démontrée. Ces disparités soulignent une influence probable de l'état de surface chimique, de l'état métallurgique et de l'état mécanique du substrat sur la couche de conversion. De façon à apporter des éléments de réponse aux nombreuses questions que ces premiers résultats soulèvent, une thèse a été lancée et les travaux décrits dans ce manuscrit se sont ainsi inscrits dans une démarche d'optimisation du procédé de conversion chimique visant à accroître sa robustesse.

Dans ce cadre, les travaux présentés ont été focalisés, dans un premier temps, sur les modifications de surface de l'alliage 2024-T3 induites par la préparation de surface avant conversion chimique. Pour cela, deux lots distincts d'alliage d'aluminium 2024-T3, laminé à froid, et un lot d'alliage d'aluminium 2024-T351, laminé à chaud, ont été caractérisés à chaque étape de la préparation de surface. Les propriétés de surface sont globalement similaires pour les deux lots d'alliages laminés à froid qui ne présentaient que de faibles variations de composition chimique ; aucune différence réellement significative de tenue en corrosion après conversion chimique n'est observée pour ces deux lots. Pour l'alliage 2024-T351, présentant une composition chimique similaire mais un état microstructural très différent en lien avec un traitement thermomécanique très différent (laminage à froid ou laminage à chaud), la surface est fortement enrichie en cuivre lors de la préparation de surface. La tenue à la corrosion de l'alliage après conversion est alors très faible. Il a été ainsi mis en évidence une dépendance entre le traitement thermomécanique, et donc la microstructure de l'alliage, et les propriétés de surface obtenues après préparation de surface d'une part, et la tenue à la corrosion après conversion chimique d'autre part.

Dans un second temps, les travaux ont été focalisés sur la couche de conversion elle-même. Il a ainsi été montré que la couche de conversion est formée de nodules sphériques imbriqués. Elle est constituée de deux sous-couches de compositions chimiques distinctes. La sous-couche interne, de 10 à 15 nanomètres d'épaisseur, est riche en aluminium et fluor. La sous-couche externe, d'environ 50 nanomètres d'épaisseur, est riche en oxyde et hydroxyde de chrome et de zirconium. L'étude des performances anticorrosion de la couche par spectroscopie d'impédance électrochimique, avec analyse par circuits électriques équivalents des diagrammes obtenus, a mis en évidence une perméabilité à l'électrolyte de la couche de conversion ; la résistance à la corrosion n'est visiblement pas apportée par la sous-couche externe dont les performances sont décrites par le paramètre R_{coat} , voisin de la résistance de l'électrolyte. La résistance globale de la couche de conversion est toutefois élevée et augmente avec le temps d'immersion dans la solution de NaCl. Cette augmentation des propriétés pourrait être due soit à une augmentation de l'effet barrière de la couche interne avec le temps, soit à un effet d'auto-cicatrisation par les produits de corrosion (en lien en particulier avec le Cr^{III} et le lanthane), ce qui semble plus probable.

La morphologie de la couche de conversion sur un substrat à l'état brut de laminage est fortement modifiée par rapport à un substrat poli. De nombreux défauts se forment à l'interface entre les deux sous-couches induisant d'importantes hétérogénéités d'épaisseur pouvant induire une fissuration de la couche. Pour ce qui concerne la couche de conversion formée sur l'alliage 2024-T351, prélevé dans le sens TL-TC, elle présente de très faibles propriétés anticorrosion. Bien qu'elle soit globalement similaire à celle formée sur les autres substrats, de gros défauts de croissance ($> 4\mu m$ d'épaisseur) apparaissent en surface de l'alliage. Ces défauts sont générés par la catalyse des réactions de formation de la couche par une mousse de cuivre, résidus de particules intermétalliques. En induisant des contraintes internes dans la couche, ces défauts peuvent induire une fissuration ; le couplage galvanique entre la mousse de cuivre et l'alliage, à l'origine de la formation des défauts de croissance, peut alors perdurer causant la corrosion de l'alliage.

Enfin, les mécanismes de nucléation et croissance de la couche de conversion ont été étudiés sur l'alliage 2024-T3 et un modèle de croissance associé à l'évolution des performances anticorrosion de la couche a été proposé. Le suivi de l'OCP au cours de la croissance de la couche a mis en évidence trois phases : la première caractérisée par la chute du potentiel, la seconde par sa remontée et enfin la troisième par sa stabilisation. Lors de la phase 1, deux réactions sont en compétition : l'attaque de la surface par les composés fluorés et la formation de la couche. Les analyses chimiques montrent que, lors des premières secondes de conversion, une couche précurseur se forme : elle contient l'ensemble des éléments constitutifs de la couche de conversion. La surface de la couche est

constituée de nodules sphériques d'environ 20 nanomètres de diamètre. Durant cette première phase de croissance, la couche de conversion présente de bonnes propriétés anticorrosion mais elles ne sont pas stables dans le temps. Lorsque le potentiel en circuit ouvert atteint un minimum, la phase 2 commence : les nodules recouvrent l'ensemble de la surface. Au cours de cette phase 2, la sous-couche externe précipite. La couche précurseur formée lors de la première phase s'enrichit en fluor et évolue en prenant la composition de la sous-couche interne finale, riche en fluor. La couche de conversion présente de bonnes propriétés anticorrosion qui sont relativement stables. Enfin, la troisième phase, au cours de laquelle le potentiel en circuit ouvert est stable, consiste en un ralentissement de la croissance de la sous-couche externe. L'enrichissement en fluor de la sous-couche interne continue par perméation du fluor à travers la sous-couche externe. En fin de traitement (entre 300 et 600 secondes de traitement), une densification du revêtement semblerait intervenir. Au cours de cette étape, les propriétés anticorrosion telles que mesurées par spectroscopie d'impédance évoluent peu.

Ainsi, les travaux présentés dans ce manuscrit décrivent les mécanismes de croissance et les performances anticorrosion de la couche de conversion TCS sur l'alliage 2024. Il a ainsi été montré une importante dépendance de la microstructure et des performances de la couche de conversion à la microstructure de l'alliage, en relation plus particulièrement avec les particules intermétalliques grossières. L'élimination de ces particules de taille et conformation complexe n'est pas totale avec la gamme de préparation utilisée ; une adaptation de la gamme est donc nécessaire afin d'éliminer complètement et sans résidus de cuivre ces particules. L'élimination de ces particules engendrera des cavités profondes et il sera nécessaire de vérifier le bon traitement de la totalité des parois.

L'étude des mécanismes de croissance a été réalisée uniquement sur l'alliage d'aluminium 2024-T3. Il serait intéressant de confronter ce modèle à d'autres alliages généralement traités par conversion chimique et présentant des réactivités chimiques différentes, comme ceux de la série 7000.

Les mécanismes de croissance décrits dans ce manuscrit complètent les données de la littérature actuelle portant sur les couches de conversion au chrome trivalent, en apportant plus d'informations sur la morphologie des couches au cours de leur croissance. Ainsi, il est démontré ici que la couche de conversion se forme dès les premiers instants de la conversion alors que la littérature, sur la base de la chute de l'OCP, conclut généralement sur une simple attaque du substrat en début de conversion sans croissance de couche. Toutefois, de nombreux aspects des mécanismes de formation de la couche de conversion au chrome trivalent nécessitent encore d'être élucidés. Au cours de la première phase de l'OCP, une compétition s'établit entre la dissolution de l'aluminium et la formation de la couche précurseur. De même, durant la phase 3, il a été constaté une diminution

d'épaisseur de la couche dont il n'a pas été possible de déterminer le mécanisme. L'analyse par spectroscopie d'impédance mettant en avant la perméabilité à l'électrolyte de la sous-couche externe, une approche innovante des mécanismes pourrait être proposée en étudiant la couche non pas comme un solide mais comme une membrane au sein de laquelle des réactions chimiques peuvent se produire. Ces réactions pourraient expliquer l'évolution de la couche précurseur en sous-couche interne.

Il serait également enrichissant pour le modèle d'appliquer le même protocole d'étude à d'autres couches de conversion au Cr^{III} comme, par exemple, le SurTech 650 (SurTech Corp.), très étudié dans la littérature.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] C. Vargel, M. Jacques, *Corrosion of Aluminium*, Elsevier, 2004.
- [2] International Aluminium Institute, *World Aluminium*, (n.d.). <http://www.world-aluminium.org/>.
- [3] J.-P. Bailon, J.-M. Dorlot, *Des matériaux*, 3^{ème} édition, Presses internationales Polytechnique, 2002.
- [4] J. Barralis, G. Maeder, *Précis de métallurgie*, NATHAN, 2005.
- [5] A.S.M. International, A.I.H. Committee, A.I.A.P.D. Committee, *Properties and selection*, Asm International, 1990.
- [6] I. Polmear, D. StJohn, J.-F. Nie, M. Qian, *Light Alloys: Metallurgy of the Light Metals*, Butterworth-Heinemann, 2017.
- [7] L.F. Mondolfo, *Aluminum Alloys: Structure and Properties*, Elsevier, 2013.
- [8] 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.
- [9] A.E. Hughes, G.E. Thompson, J.M. Mol, N. Birbilis, S.J. Garcia, X. Zhou, *High strength Al-alloys: microstructure, corrosion and principles of protection*, INTECH Open Access Publisher, 2011.
- [10] B. Dubost, P. Sainfort, *Durcissement par précipitation des alliages d'aluminium*, *Tech. Ing. Matér. Métalliques*. MB3 (1991) M240.1-M240.24.
- [11] T. Muster, A.E. Hughes, G.E. Thompson, *Copper distribution in Al Alloys*, Nova Science Publishers, 2007.
- [12] M.A. Jakab, D.A. Little, J.R. Scully, *Experimental and Modeling Studies of the Oxygen Reduction Reaction on AA2024-T3*, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) B311–B320.
- [13] R.G. Buchheit, R.P. Grant, P.F. Hlava, B. McKenzie, G.L. Zender, *Local Dissolution Phenomena Associated with S Phase (Al₂CuMg) Particles in Aluminum Alloy 2024-T3*, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 2621–2628.
- [14] V. Guillaumin, G. Mankowski, *Localized corrosion of 2024 T351 aluminium alloy in chloride media*, *Corros. Sci.* 41 (1998) 421–438.
- [15] A.E. Hughes, A.M. Glenn, N. Wilson, A. Moffatt, A.J. Morton, R.G. Buchheit, *A consistent description of intermetallic particle composition: An analysis of ten batches of AA2024-T3*, *Surf. Interface Anal.* 45 (2013) 1558–1563.
- [16] A. Boag, A.E. Hughes, N.C. Wilson, A. Torpy, C.M. MacRae, A.M. Glenn, T.H. Muster, *How complex is the microstructure of AA2024-T3?*, *Corros. Sci.* 51 (2009) 1565–1568.
- [17] Z. Szklarska-Smialowska, *Pitting corrosion of aluminum*, *Corros. Sci.* 41 (1999) 1743–1767.
- [18] R.G. Buchheit, *A compilation of corrosion potentials reported for intermetallic phases in aluminum alloys*, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 3994–3996.
- [19] N. Birbilis, M.K. Cavanaugh, R.G. Buchheit, *Electrochemical behavior and localized corrosion associated with Al₇Cu₂Fe particles in aluminum alloy 7075-T651*, *Corros. Sci.* 48 (2006) 4202–4215..
- [20] N. Birbilis, R.G. Buchheit, *Electrochemical Characteristics of Intermetallic Phases in Aluminum Alloys*, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) B140.
- [21] M.J. Pryor, J.C. Fister, *The Mechanism of Dealloying of Copper Solid Solutions and Intermetallic Phases*, *J. Electrochem. Soc.* 131 (1984) 1230–1235.

- [22] P. Leblanc, G.S. Frankel, *A Study of Corrosion and Pitting Initiation of AA2024-T3 Using Atomic Force Microscopy*, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) B239–B247.
- [23] C. Blanc, B. Lavelle, G. Mankowski, *The role of precipitates enriched with copper on the susceptibility to pitting corrosion of the 2024 aluminium alloy*, *Corros. Sci.* 39 (1997) 495–510.
- [24] A. Boag, A.E. Hughes, A.M. Glenn, T.H. Muster, D. McCulloch, *Corrosion of AA2024-T3 Part I: Localised corrosion of isolated IM particles*, *Corros. Sci.* 53 (2011) 17–26.
- [25] J.F. Li, Z. Ziqiao, J. Na, T. Chengyu, *Localized corrosion mechanism of 2xxx-series Al alloy containing S(Al₂CuMg) and θ'(Al₂Cu) precipitates in 4.0% NaCl solution at pH 6.1*, *Mater. Chem. Phys.* 91 (2005) 325–329.
- [26] C. Blanc, S. Gastaud, G. Mankowski, *Mechanistic Studies of the Corrosion of 2024 Aluminum Alloy in Nitrate Solutions*, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) B396.
- [27] R.G. Buchheit, *Cu redistribution and surface enrichment due to dissolution of Al-Cu alloys*, *Corros. Res. Top. Symp. Corros.* (2001) 265–292.
- [28] P.A. Jacquet, *Electrolytic and Chemical Polishing*, *Metall. Rev.* 1 (1956) 157–238.
- [29] P.G. Sheasby, S. Wernick, R. Pinner, *Surface treatment and finishing of aluminum and its alloys.*, 5^{ème} édition, Ohio: ASM international ; Teddington : Finishing, 1987.
- [30] G.J. Cormier, *Surface Engineering*, 10th editon, ASM International, Materials Park, Ohio, 1990.
- [31] C.L. Wilson, *The preparation of surfaces for coating*, *Anti-Corros. Methods Mater.* 10 (1963) 228–230.
- [32] R. Lévêque, M. Colombié, *Traitements et revêtements de surface des métaux*, Dunod, Dunod, 2016. <https://www.dunod.com/sciences-techniques/traitements-et-revetements-surface-metaux-0> (accessed July 5, 2018).
- [33] D.-I.N.V. Mandich, B. Road, *Surface Preparation of Metals Prior to Plating*, (2002) 68.
- [34] R.N. Bell, *Hydrolysis of dehydrated Sodium Phosphates*, *Ind. Eng. Chem.* 39 (1947) 136–140.
- [35] A.I. Onuchukwu, *Corrosion inhibition of aluminum in alkaline medium. I: Influence of hard bases*, *Mater. Chem. Phys.* 20 (1988) 323–332.
- [36] S.K. Toh, A.E. Hughes, D.G. McCulloch, J. duPlessis, A. Stonham, *Characterization of non-Cr-based deoxidizers on Al alloy 7475-T7651*, *Surf. Interface Anal.* 36 (2004) 1523–1532.
- [37] W. Nickerson, *Personal communication*, (2011).
- [38] Y. Guo, G.S. Frankel, *Characterization of trivalent chromium process coating on AA2024-T3*, *Surf. Coat. Technol.* 206 (2012) 3895–3902.
- [39] J.D. Talati, R.M. Modi, *p-substituted phenols as corrosion inhibitors for aluminium-copper alloy in sodium hydroxide*, *Corros. Sci.* 19 (1979) 35–48.
- [40] O.R. Brown, J.S. Whitley, *Electrochemical behaviour of aluminium in aqueous caustic solutions*, *Electrochimica Acta.* 32 (1987) 545–556.
- [41] J.E. Hatch, *Aluminum—Properties and Physical Metallurgy*, ASM International, Materials Park, Ohio, n.d.
- [42] K.J. Holub, L.J. Matienzo, *Magnesium diffusion in several aluminum alloys*, *Appl. Surf. Sci.* 9 (1981) 22–38. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0378596381900234> (accessed June 30, 2017).

- [43] A. Stralin, T. Hjertberg, *Influence of surface composition on initial hydration of aluminium in boiling water*, *Appl. Surf. Sci.* 74 (1994) 263–275.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0169433294900078> (accessed June 30, 2017).
- [44] S. Joshi, W.G. Fahrenholtz, M.J. O’Keefe, *Effect of alkaline cleaning and activation on aluminum alloy 7075-T6*, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 1859–1863.
- [45] Q. Meng, G.S. Frankel, *Effect of Copper Content on Chromate Conversion Coating Protection of 7xxx-T6 Aluminum Alloys*, *CORROSION*. 60 (2004) 897–905.
- [46] X. Sun, R. Li, K.C. Wong, K. a. R. Mitchell, T. Foster, *Surface effects in chromate conversion coatings on 2024-T3 aluminum alloy*, *J. Mater. Sci.* 36 (2001) 3215–3220.
- [47] J. Qi, Y. Miao, Z. Wang, Y. Li, X. Zhang, P. Skeldon, G.E. Thompson, *Influence of Copper on Trivalent Chromium Conversion Coating Formation on Aluminum*, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) C611–C617.
- [48] F.O. George, P. Skeldon, G.E. Thompson, *Formation of zirconium-based conversion coatings on aluminium and Al–Cu alloys*, *Corros. Sci.* 65 (2012) 231–237.
- [49] C.E. Moffitt, D.M. Wieliczka, H.K. Yasuda, *An XPS study of the elemental enrichment on aluminum alloy surfaces from chemical cleaning*, *Surf. Coat. Technol.* 137 (2001) 188–196.
- [50] D.A. Little, M.A. Jakab, J.R. Scully, *Effect of Surface Pretreatment on the Underpaint Corrosion of AA2024-T3 at Various Temperatures*, *CORROSION*. 62 (2006) 300–315.
- [51] J. Qi, A. Němcová, J.R. Walton, X. Zhou, P. Skeldon, G.E. Thompson, *Influence of pre- and post-treatments on formation of a trivalent chromium conversion coating on AA2024 alloy*, *Thin Solid Films*. 616 (2016) 270–278.
- [52] A.J. Davenport, R.G. Bin, *Copper accumulation during Cleaning of Al–Cu alloys*, in: *Corros. Corros. Prev. Low Density Met. Alloys Proc. Int. Symp., The Electrochemical Society, 2001: pp. 41–46*.
- [53] C.M. Rangel, T.I. Paiva, P.P. da Luz, *Conversion coating growth on 2024-T3 Al alloy. The effect of pre-treatments*, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) 3396–3402.
- [54] M. Ely, *Conversion chimique des surfaces d’alliages d’aluminium sans chrome hexavalent*, Université Pierre et Marie Curie, 2016. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01591196/document> (accessed September 28, 2017).
- [55] G.M. Brown, K. Shimizu, K. Kobayashi, G.E. Thompson, G.C. Wood, *The growth of chromate conversion coatings on high purity aluminium*, *Corros. Sci.* 34 (1993) 1045–1054.
- [56] 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.
- [57] 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 II: EIS investigation*, *Electrochimica Acta*. 46 (2001) 2631–2647.
- [58] A.E. Hughes, G. Theodossiou, S. Elliott, T.G. Harvey, P.R. Miller, J.D. Gorman, P.J.K. Paterson, *Study of deoxidation of 2024-T3 with various acids*, *Mater. Sci. Technol.* 17 (2001) 1642–1652.
- [59] J. Tardelli, *Etude du comportement électrochimique des phases intermétalliques des alliages d’aluminium 2214-T6 et 7050-T74: approche multi-échelle de matériaux polyphasés*, Thèse de l’Université de Lorraine, p 24, 2012. http://docnum.univ-lorraine.fr/public/DDOC_T_2012_0082_TARDELLI.pdf (accessed November 15, 2016).

- [60] T.G. Harvey, A.E. Hughes, S.G. Hardin, T. Nikpour, S.K. Toh, A. Boag, D. McCulloch, M. Horne, Non-chromate deoxidation of AA2024-T3: Sodium bromate–nitric acid (20–60°C), *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 3562–3575.
- [61] C.E. Caicedo-Martinez, G.E. Thompson, E.V. Koroleva, *Nanoscale Engineering of Aluminium Surfaces*, *Surf. Eng.* 18 (2002) 145–150.
- [62] C.E. Caicedo-Martinez, E. Koroleva, P. Skeldon, G.E. Thompson, G. Hoellrigl, P. Bailey, T.C.Q. Noakes, H. Habazaki, K. Shimizu, *Behavior of Impurity and Minor Alloying Elements during Surface Treatments of Aluminum*, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) B139–B145.
- [63] C.E. Caicedo-Martinez, E.V. Koroleva, G.E. Thompson, P. Skeldon, K. Shimizu, H. Habazaki, G. Hoellrigl, *Surface nanotextures on aluminium*, *Surf. Interface Anal.* 34 (2002) 405–408.
- [64] C.E. Caicedo-Martinez, E.V. Koroleva, G.E. Thompson, P. Skeldon, K. Shimizu, H. Habazaki, G. Hoellrigl, G. Smith, G. Flukes, D.T. Foord, *Further insight into the origin of nanoscale textures on aluminium surfaces*, *ATB Metall.* 43 (2003) 301.
- [65] K.J. Vander, A.W. Hassel, M. Stratmann, *Effect of Pretreatment on the Intermetallics in Aluminum Alloy 2024-T3*, *Z. Für Phys. Chem.* 219 (2009) 1505–1518.
- [66] Y. Liu, M.A. Arenas, A. de Frutos, J. de Damborenea, A. Conde, P. Skeldon, G.E. Thompson, P. Bailey, T.C.Q. Noakes, *Influence of nitric acid pre-treatment on Al–Cu alloys*, *Electrochimica Acta.* 53 (2008) 4454–4460.
- [67] B.A. Shaw, R.G. Buchheit, J.P. Moran, E.S.C. Division, E.S. Meeting, *Corrosion and Corrosion Prevention of Low Density Metals and Alloys: Proceedings of the International Symposium*, The Electrochemical Society, 2001.
- [68] J. Nelson, J. Newhard, *Corrosion control by coatings*, *Proc. Meet. Corros. Control Coat.* (1979) 225.
- [69] European Chemical Agency, REACh annex XIV, (2013).
- [70] 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) 50–51.
- [71] T. Schram, G. Goeminne, H. Terry, W. Vanhoolst, P.V. Espen, *Study of the Composition of Zirconium based Chromium free Conversion Layers on Aluminium*, *Trans. IMF.* 73 (1995) 91–95.
- [72] X. Dong, P. Wang, S. Argekar, D.W. Schaefer, *Structure and Composition of Trivalent Chromium Process (TCP) Films on Al Alloy*, *Langmuir.* 26 (2010) 10833–10841.
- [73] L. Li, G.P. Swain, A. Howell, D. Woodbury, G.M. Swain, *The Formation, Structure, Electrochemical Properties and Stability of Trivalent Chrome Process (TCP) Coatings on AA2024*, *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) C274.
- [74] W.-K. Chen, C.-Y. Bai, C.-M. Liu, C.-S. Lin, M.-D. Ger, *The effect of chromic sulfate concentration and immersion time on the structures and anticorrosive performance of the Cr(III) conversion coatings on aluminum alloys*, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 4924–4929.
- [75] W.-K. Chen, J.-L. Lee, C.-Y. Bai, K.-H. Hou, M.-D. Ger, *Growth and characteristics of Cr(III)-based conversion coating on aluminum alloy*, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 43 (2012) 989–995.
- [76] J.-T. Qi, T. Hashimoto, J.R. Walton, X. Zhou, P. Skeldon, G.E. Thompson, *Trivalent chromium conversion coating formation on aluminium*, *Surf. Coat. Technol.* 280 (2015) 317–329.
- [77] J. Qi, T. Hashimoto, J. Walton, X. Zhou, P. Skeldon, G.E. Thompson, *Formation of a Trivalent Chromium Conversion Coating on AA2024-T351 Alloy*, *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016) C25–C35.

Références bibliographiques

- [78] L. Li, K.P. Doran, G.M. Swain, *Electrochemical Characterization of Trivalent Chromium Process (TCP) Coatings on Aluminum Alloys 6061 and 7075*, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) C396–C401.
- [79] K. Thirupathi, P. Bárczy, B.M. Somosvári, *Impact of Corrosive Liquid on Trivalent Chromium over Aluminium Alloys*, *J. Surf. Eng. Mater. Adv. Technol.* 07 (2017) 51–60.
- [80] L.L. Song, J.F. Li, C. Cai, *Corrosion resistance and self-repairing behaviour of Cr(III) contained conversion coating on AA2024-T3*, *Corros. Eng. Sci. Technol.* 51 (2016) 263–271.
- [81] R. Saillard, B. Viguier, G. Odemer, A. Pugliara, B. Fori, C. Blanc, *Influence of the microstructure on the corrosion behaviour of 2024 aluminium alloy coated with a trivalent chromium conversion layer*, *Corros. Sci.* 142 (2018) 119–132.
- [82] J. Qi, T. Hashimoto, G.E. Thompson, J. Carr, *Influence of Water Immersion Post-Treatment Parameters on Trivalent Chromium Conversion Coatings Formed on AA2024-T351 Alloy*, *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016) C131–C138.
- [83] H. Yu, B. Chen, H. Wu, X. Sun, B. Li, *Improved electrochemical performance of trivalent-chrome coating on Al 6063 alloy via urea and thiourea addition*, *Electrochimica Acta.* 54 (2008) 720–726.
- [84] T. Rochester, Z.W. Kennedy, *Unexpected results from corrosion testing of trivalent passivates*, *Plat. Surf. Finish.* 94(10) (2007) 14–18.
- [85] A. Iyer, W. Willis, S. Frueh, W. Nickerson, A. Fowler, J. Barnes, L. Hagos, J. Escarsega, J. La Scala, S.L. Suib, *Characterization of NAVAIR Trivalent Chromium Process (TCP) coatings and solutions*, *Plat. Surf. Finish.* 94 (2007) 14–18.
- [86] L. Li, D.Y. Kim, G.M. Swain, *Transient Formation of Chromate in Trivalent Chromium Process (TCP) Coatings on AA2024 as Probed by Raman Spectroscopy*, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) C326–C333.
- [87] A.L. Colley, J.V. Macpherson, P.R. Unwin, *Effect of high rates of mass transport on oxygen reduction at copper electrodes: Implications for aluminium corrosion*, *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 1334–1336.
- [88] S. Dardona, M. Jaworowski, *In situ spectroscopic ellipsometry studies of trivalent chromium coating on aluminum*, *Appl. Phys. Lett.* 97 (2010) 181908.
- [89] N.-T. Wen, C.-S. Lin, C.-Y. Bai, M.-D. Ger, *Structures and characteristics of Cr(III)-based conversion coatings on electrogalvanized steels*, *Surf. Coat. Technol.* 203 (2008) 317–323.
- [90] P. Carbonini, T. Monetta, D.B. Mitton, F. Bellucci, P. Mastronardi, B. Scatteia, *Degradation behaviour of 6013-T6, 2024-T3 alloys and pure aluminium in different aqueous media*, *J. Appl. Electrochem.* 27 (1997) 1135–1142.
- [91] J. Qi, L. Gao, Y. Li, Z. Wang, G.E. Thompson, P. Skeldon, *An Optimized Trivalent Chromium Conversion Coating Process for AA2024-T351 Alloy*, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) C390–C395.
- [92] C. Cai, X.-Q. Liu, X. Tan, G.-D. Li, H. Wang, J.-M. Li, J.-F. Li, *A Zr- and Cr(III)-containing conversion coating on Al alloy 2024-T3 and its self-repairing behavior*, *Mater. Corros.* (2016) 1–9.
- [93] L. Li, A.L. Desouza, G.M. Swain, *In situ pH measurement during the formation of conversion coatings on an aluminum alloy (AA2024)*, *The Analyst.* 138 (2013) 4398.
- [94] Q. Guo, X. Wu, E.-H. Han, W. Ke, *pH response behaviors and mechanisms of different tungsten/tungsten oxide electrodes for long-term monitoring*, *J. Electroanal. Chem.* 782 (2016) 91–97.
- [95] C. Fenster, A.J. Smith, A. Abts, S. Milenkovic, A.W. Hassel, *Single tungsten nanowires as pH sensitive electrodes*, *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 1125–1128.

- [96] K. Yamamoto, G. Shi, T. Zhou, F. Xu, M. Zhu, M. Liu, T. Kato, J.-Y. Jin, L. Jin, *Solid-state pH ultramicrosensor based on a tungstic oxide film fabricated on a tungsten nanoelectrode and its application to the study of endothelial cells*, *Anal. Chim. Acta.* 480 (2003) 109–117.
- [97] J.-P. LAUDE, P. CHAPON, *Spectrométrie de décharge luminescente (GDOS et GDMS)*, *Tech. Ing.* (2006) 23.
- [98] D. Chidambaram, C.R. Clayton, G.P. Halada, M.W. Kendig, *Surface Pretreatments of Aluminum Alloy AA2024-T3 and Formation of Chromate Conversion Coatings*, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) B605.
- [99] I. Danaee, H.R. Zamanizadeh, M. Fallahi, B. Lotfi, *The effect of surface pre-treatments on corrosion behavior of cerium-based conversion coatings on Al 7075-T6: The effect of surface pre-treatments on corrosion behavior*, *Mater. Corros.* 65 (2014) 815–819.
- [100] Henkel, *Fiche de données de Sécurité Bonderite C-IC SmutGo NC Aero Acid Cleaner*, (2018).
- [101] A. Sarfraz, R. Posner, M.M. Lange, K. Lill, A. Erbe, *Role of Intermetallics and Copper in the Deposition of ZrO₂ Conversion Coatings on AA6014*, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) C509–C516. <http://jes.ecsdl.org/content/161/12/C509.short> (accessed November 15, 2016).
- [102] Y. Liu, M.A. Arenas, S.J. Garcia-Vergara, T. Hashimoto, P. Skeldon, G.E. Thompson, H. Habazaki, P. Bailey, T.C.Q. Noakes, *Behaviour of copper during alkaline corrosion of Al–Cu alloys*, *Corros. Sci.* 50 (2008) 1475–1480.
- [103] Y. Liu, F. Colin, P. Skeldon, G.E. Thompson, X. Zhou, H. Habazaki, K. Shimizu, *Enrichment factors for copper in aluminium alloys following chemical and electrochemical surface treatments*, *Corros. Sci.* 45 (2003) 1539–1544.
- [104] S. Lebouil, J. Tardelli, E. Rocca, P. Volovitch, K. Ogle, *Dealloying of Al₂Cu, Al₇Cu₂Fe, and Al₂CuMg intermetallic phases to form nanoparticulate copper films*, *Mater. Corros.* 65 (2014) 416–424.
- [105] L. Sweet, S.M. Zhu, S.X. Gao, J.A. Taylor, M.A. Easton, *The Effect of Iron Content on the Iron-Containing Intermetallic Phases in a Cast 6060 Aluminum Alloy*, *Metall. Mater. Trans. A.* 42 (2011) 1737–1749.
- [106] M. Dash, M. Makhlof, *Effect of key alloying elements on the feeding characteristics of aluminum–silicon casting alloys*, *J. Light Met.* 1 (2001) 251–265.
- [107] U. Patakham, C. Limmaneevichitr, *Effects of iron on intermetallic compound formation in scandium modified Al–Si–Mg Alloys*, *J. Alloys Compd.* 616 (2014) 198–207.
- [108] Y. Liu, L. Luo, C. Han, L. Ou, J. Wang, C. Liu, *Effect of Fe, Si and Cooling Rate on the Formation of Fe- and Mn-rich Intermetallics in Al–5Mg–0.8Mn Alloy*, *J. Mater. Sci. Technol.* 32 (2016) 305–312.
- [109] R.G. Buchheit, M.A. Martinez, L.P. Montes, *Evidence for Cu Ion Formation by Dissolution and Dealloying the Al₂CuMg Intermetallic Compound in Rotating Ring-Disk Collection Experiments*, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 119–124.
- [110] L. Lacroix, L. Ressler, C. Blanc, G. Mankowski, *Statistical Study of the Corrosion Behavior of Al₂CuMg Intermetallics in AA2024-T351 by SKPFM*, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) C8–C15.
- [111] R. Saillard, *Tenue en corrosion de l’alliage d’aluminium 2024 revêtu d’une couche de conversion au chrome trivalent - Influence de l’état microstructural*, 2018. <http://www.theses.fr/s139801> (accessed December 17, 2018).
- [112] A.K. Mishra, R. Balasubramaniam, *Corrosion inhibition of aluminum alloy AA 2014 by rare earth chlorides*, *Corros. Sci.* 49 (2007) 1027–1044.

Références bibliographiques

- [113] H.-H. Strehblow, C.M. Melliar-Smith, W.M. Augustyniak, *Examination of Aluminum-Copper Films during the Galvanostatic Formation of Anodic Oxide II . Rutherford Backscattering and Depth Profiling*, *J. Electrochem. Soc.* 125 (1978) 915–919.
- [114] M. Ely, J. Światowska, A. Seyeux, S. Zanna, P. Marcus, *Role of Post-Treatment in Improved Corrosion Behavior of Trivalent Chromium Protection (TCP) Coating Deposited on Aluminum Alloy 2024-T3*, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) C276–C284.
- [115] K. Wagatsuma, K. Hirokawa, N. Yamashita, *Detection of fluorine emission lines from Grimm-type glow-discharge plasmas — use of neon as the plasma gas*, *Anal. Chim. Acta.* 324 (1996) 147–154.
- [116] C.A. Matzdorf, W.C. Nickerson, E. Lipnickas, *Evaluation of modified zirconium/trivalent chromium conversion coatings by accelerated corrosion and electrochemical techniques*, in: *Tri-Serv. Corros. Conf., NACE International, Orlando, Florida, U.S.A, 2005*: pp. 1–22.
- [117] R. Gravina, *Durabilité de faisceaux électriques - approche multi-échelle des phénomènes de corrosion associés aux connexions entre câbles en alliage d'aluminium 1370 et éléments de connectique en cuivre*, thesis, Toulouse, INPT, 2016. <http://www.theses.fr/2016INPT0073> (accessed December 17, 2018).
- [118] A. Orsi, D.J. Riley, *Influence of Stress on Aluminum Anodization and Pore Ordering*, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) D10–D12.
- [119] J. Qi, G.E. Thompson, *Comparative studies of thin film growth on aluminium by AFM, TEM and GDOES characterization*, *Appl. Surf. Sci.* 377 (2016) 109–120.

Liste des figures

Liste des figures

Figure 1 : Cartographie par microsonde de Castaing (Electron probe microanalysis (EPMA)) d'un alliage 2024-T3 étudié par Boag et al. [16]	11
Figure 2 : Image MEB d'un groupe de particules de phase S sur un alliage 2024-T3 après exposition en milieu NaCl 0,1M durant 5 heures. [27]	12
Figure 3 : Mécanisme de dissolution de la phase S provoquant une redéposition du cuivre proposé par Buchheit et al. [13,27]	12
Figure 4 : Mécanisme de formation de l'oxyde de bore en milieu alcalin (0,5M KOH + 5mM Borax) [35]	14
Figure 5 : (a) Diagramme E-pH pour le système Al-Mg en milieu aqueux et profil de concentration AES de l'alliage 7075-T6 non-traité (b) et dégraissé (5% _{wt} Turco 4215 NC-LT, Henkel Corp.) (c) [44]	16
Figure 6 : Profil XPS du pic Cu2p rapporté par Moffitt et al. [49] sur l'alliage 2024-T3 à réception (a) et après dégraissage Turco Products 4215S (b)	16
Figure 7 : Voltamétrie cyclique (a et b) et taux de recouvrement par le cuivre (c) calculé par Jakab et al. sur l'alliage d'aluminium 2024-T3 exposé à NaOH (1,5 g.l ⁻¹) [12]	17
Figure 8 : Observations MEB de l'attaque autour de particules intermétalliques Mg(AlCu) _x (a) et (Fe,Mn)Cu _x Al _y (b) et spectres EDX associés après prétraitement dans une solution 0,3 % _{wt} NaOH [53]	18
Figure 9 : Cartographie AFM 50 x 50 μm d'une surface d'alliage d'aluminium dégraissée (Sococlean A3432, pH ≈ 9) (a) et profils de rugosité correspondants (b) [54]	18
Figure 10 : Imagerie MEB (a) électrons rétrodiffusés et (b) électrons secondaires de l'alliage 2214 après 20 h d'immersion dans la solution Socosurf A1858-A1806 [59]	20
Figure 11 : « Scalloped surface » d'un alliage d'aluminium 2024-T3 après décapage acide (HBrO ₃ + HNO ₃ , 60°C) [60]	21
Figure 12 : Profils de concentration en fonction du temps de pulvérisation de l'alliage 2024-T3 réalisés à partir des pics XPS O1s, Mg2p, Al2p et Cu2p pour différents traitements de surface [49]	22
Figure 13 : Profil en profondeur des ions négatifs par analyse ToF-SIMS d'un alliage d'aluminium 2024-T3 décapé [54]	23
Figure 14 : Résultats de Harvey et al. présentant (a) des analyses EELS (O : bleu, Al : vert et Cu : rouge) (observation en tranche) et (b) des images MEB de surfaces d'alliage 2024-T3 ayant subi un traitement de désoxydation dans une solution de HNO ₃ /NaBrO ₃ pendant 10 minutes à 20 et 60°C [60]	24

Figure 15 : Réflectométrie des rayons X (a) et profil de densités de longueurs de diffusion SLD (b) d'une couche de conversion à base de chrome trivalent formée par immersion (3 minutes) sur un alliage 2024 [72]	25
Figure 16 : Cartographie HAADF d'une couche de conversion formée par immersion (60 secondes) sur l'alliage d'aluminium 2024-T351 [77]	26
Figure 17 : Profils en profondeur des ions négatifs obtenus par analyse ToF-SIMS d'une couche de conversion à base de chrome trivalent (Socosurf TCS, Socomore) sur AA2024-T3 après 10 minutes d'immersion [54]	27
Figure 18 : Courbes de polarisation en milieu Na_2SO_4 0,5M de l'alliage 2024-T3 traité ou non rapportées par Li et al. (5200, Henkel Corp. : conversion à base de zirconium sans chrome ; 5900, Henkel Corp. : conversion à base de chrome trivalent) [73]	28
Figure 19 : OCP de l'aluminium durant une conversion chimique en solution SurTec 650 chromitAL contenant 0, 0,05 et 0,5 g.L^{-1} de CuSO_4 [47]	30
Figure 20 : a) Taux de recouvrement par le cuivre (Voltamétrie cyclique) après chaque étape de préparation de surface pour l'alliage 2024 à l'état T3 et après différentes durées de revenu à 190°C, (b) Taux de recouvrement par le cuivre mesuré après décapage acide en fonction de la durée de revenu à 190°C	31
Figure 21 : Spectre Raman de couche de conversion au Cr^{III} vieillie (a) à l'air et (b) sous vide. Les spectres sont acquis dans une zone corrodée.[86]	33
Figure 22 : OCP en fonction du temps pendant la formation de la couche de conversion à base de chrome trivalent sur aluminium pur en présence d'oxygène dissous (courbe noire, O_2) ou non (courbe bleue, N_2) [76]	34
Figure 23 : Signal EDS du zirconium sur la matrice (droite) et les particules de phase S (gauche) de l'alliage d'aluminium 2024-T351 au cours de l'immersion dans la solution de conversion chimique au chrome trivalent [77]	36
Figure 24 : Sens de prélèvement des tôles d'alliage d'aluminium 2024	41
Figure 25 : Gamme industrielle de traitement de conversion chimique des alliages d'aluminium	42
Figure 26 : Montage à trois électrodes utilisé pour les essais de polarisation potentiodynamique	44
Figure 27 : Cellule à trois électrodes utilisée pour les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique	45
Figure 28 : Circuits équivalents utilisés pour l'exploitation des données de spectroscopie d'impédance électrochimique sur substrat décapé (a) et après traitement de conversion TCS et TCS-PACS (b)	46
Figure 29 : Sonde de pH local fabriquée à partir d'un fil de tungstène de 100 μm de diamètre	48

Liste des figures

Figure 30 : OCP de la microélectrode de pH dans des solutions de TCS à différents pH et courbe d'étalonnage résultante de la microélectrode de pH.	48
Figure 31 : MEB-FEG JEOL JSM6700F de la plateforme Raimond Castaing, Toulouse	49
Figure 32 : MEB-FIB FEI HELIOS 600i (a) et lame MET préparée au FIB (b)	50
Figure 33 : Schéma de principe de l'AFM	51
Figure 34 : Schéma de principe de la lampe de Grimm employée en spectroscopie de décharge lumineuse [97]	52
Figure 35 : GD-profiler 2 de marque Horiba (a) et éléments analysables prédéfinis (b) par les polychromateurs	53
Figure 36 : Enceinte de corrosion accélérée sous brouillard salin neutre	54
Figure 37 : Micrographies MEB-FEG de la surface de l'alliage 2024-T3 $A_{\text{laminé}}$ après différents décapages acide : (a, b) décapage SNF ; (c, d) décapage Bonderite C-IC SmutGo NC Aero (HENKEL) ; (e, f) décapage Socosurf A1858-11806 (Socomore) (flèches vertes : impuretés et résidus ; flèches oranges : particules intermétalliques non dissoutes)	59
Figure 38 : Polarisation anodique de l'alliage 2024-T3 $A_{\text{laminé}}$ en milieu Na_2SO_4 0,1M après exposition à différents décapages acides	61
Figure 39 : Taux de recouvrement par le cuivre en surface de l'alliage 2024-T3 $A_{\text{laminé}}$ avant préparation et après exposition à différents bains de décapage acide	62
Figure 40 : Résultat de l'exposition au brouillard salin neutre du substrat 2024T3 $A_{\text{laminé}}$ après traitement de surface TCS-PACS pour trois solutions de décapage différentes (Socosurf, Bonderite, SNF) utilisées durant la préparation de surface	63
Figure 41 : Micrographies MEB-FEG de la surface de différents lots d'alliages d'aluminium 2024, analysés pour différents- états de surface initiaux (poli et brut de laminage) ((a, b, c) $A_{\text{laminé}}$; (d, e, f) A_{poli} ; (g, h, i) B_{poli} et (j, k, l) C_{poli}) après chaque étape de la préparation de surface (a, d, g, j) échantillons rincés à l'acétone ; (b, e, h, k) échantillons dégraissés et (c, f, i, l) échantillons dégraissés et décapés SNF	65
Figure 42 : Nature des particules intermétalliques en surface des alliages d'aluminium 2024 étudiés (a) avant préparation de surface et (b) après dégraissage alcalin	68
Figure 43 : Courbes de polarisation anodique tracées en milieu Na_2SO_4 0,1M après chaque étape de la préparation de surface pour les alliages d'aluminium 2024 étudiés	70

Figure 44 : Taux de recouvrement par le cuivre après chaque étape de préparation de surface pour les alliages (a) $A_{\text{laminé}}$, (b) A_{poli} , (c) B_{poli} et (d) C_{poli}	72
Figure 45 : Courbes de polarisation anodique tracées en milieu NaCl 0,5M pour les différents alliages 2024 étudiés après traitement de conversion chimique	74
Figure 46 : Résultats de l'exposition au brouillard salin neutre des différents lots d'alliage 2024-T3 et T351 étudiés	75
Figure 47 : Micrographie MEB-FEG de la couche de conversion TCS (traitement TCS 10 minutes) réalisée sur le substrat A_{poli}	82
Figure 48 : Micrographie MEB-FEG à différents grossissements de la couche de TCS après post-traitement PACS sur substrat A_{poli}	82
Figure 49 : Micrographie MET en champ clair de la couche de TCS formée sur substrat A_{poli} (lame FIB)	83
Figure 50 : Coupe transverse de la couche de conversion TCS formée sur le substrat A_{poli} (MEB-FIB) (tilt 52°) avant (a) et après (b) post-traitement PACS.	83
Figure 51 : Image (en champ clair) et cartographies MET-EDS de la couche de conversion TCS sur substrat A_{poli}	85
Figure 52 : Image (en champ sombre) et cartographies MET-EDS de la couche de conversion après post-traitement PACS (substrat A_{poli})	86
Figure 53 : Profils de concentration GD-OES de la couche de TCS sur le substrat A_{poli}	87
Figure 54 : Profils de concentration XPS des éléments constitutifs majeurs de la couche de conversion TCS (substrat A_{poli})	87
Figure 55 : Variation de l'OCP en milieu NaCl 0,5M du substrat A_{poli} traité TCS et TCS-PACS	89
Figure 56 : Courbes de polarisation anodique du substrat A_{poli} à différentes étapes du procédé de conversion chimique (après décapage acide, après conversion TCS et après traitement complet)	89
Figure 57 : (a) Variation de potentiel en circuit ouvert avant SIE, (b) Diagramme de Bode et (c) représentation de Nyquist d'un alliage d'aluminium 2024 traité TCS après 1 heure et 14 jours d'immersion en solution corrosive Na_2SO_4 0,1M	91
Figure 58 : Diagrammes de Bode du substrat A_{poli} après différentes étapes du procédé de conversion chimique après 1 heure et 14 jours d'immersion dans une solution de Na_2SO_4 0,1 M ($R_e = 65 \pm 5 \text{ Ohm.cm}^2$)	92

Liste des figures

<i>Figure 59 : Diagrammes de Bode tracés après 1 heure et 14 jours d’immersion dans une solution de NaCl 0,5 M pour le substrat A_{poli} après différentes étapes du procédé de conversion chimique ($R_e = 65 \pm 5 \text{ Ohm.cm}^2$)</i>	95
<i>Figure 60 : Evolution des paramètres extraits de la modélisation par circuits équivalents des diagrammes de SIE obtenus sur substrat A_{poli} durant l’immersion dans une solution de NaCl 0,5M ($R_e = 65 \pm 5 \text{ Ohm.cm}^2$)</i>	97
<i>Figure 61 : Micrographies MEB-FEG des substrats $A_{laminé}$ (a, b) et A_{poli} (c, d) après conversion chimique TCS</i>	99
<i>Figure 62 : Micrographies MEB-FEG des substrats $A_{laminé}$ (a, b) et A_{poli} (c, d) après traitement de conversion TCS-PACS complet</i>	99
<i>Figure 63 : Micrographie MET de la couche de conversion TCS formée sur le substrat $A_{laminé}$</i>	100
<i>Figure 64 : Coupe transverse de la couche de conversion TCS sur le substrat $A_{laminé}$ (a) dans une zone de croissance hétérogène et (b) dans une zone de croissance homogène (tilt 52°)</i>	101
<i>Figure 65 : Cartographies MET-EDS de la couche de conversion TCS formée sur le substrat $A_{laminé}$</i>	102
<i>Figure 66 : Courbes de polarisation anodique du substrat $A_{laminé}$ après différentes étapes du traitement de conversion chimique</i>	103
<i>Figure 67 : Diagrammes de Bode tracés en milieu NaCl 0,5M pour le substrat $A_{laminé}$ après différentes étapes de conversion chimique ($R_e = 65 \pm 5 \text{ Ohm.cm}^2$)</i>	105
<i>Figure 68 : Micrographies MEB-FEG des substrats B_{poli} (a, b) et A_{poli} (c,d) après conversion chimique TCS</i>	107
<i>Figure 69 : Micrographies MEB-FEG des substrats B_{poli} (a,b) et A_{poli} (c, d) après traitement de conversion chimique TCS-PACS</i>	108
<i>Figure 70 : Image MET de la couche de conversion TCS sur substrat B_{poli}</i>	109
<i>Figure 71 : Cartographies MET-EDX de la couche de conversion TCS formée sur le substrat B_{poli}</i>	110
<i>Figure 72 : Profils GD-OES des principaux éléments constitutifs de la couche de conversion TCS et de l’alliage pour le substrat B_{poli}</i>	111
<i>Figure 73 : Courbes de polarisation anodique tracées en milieu NaCl 0,5M pour le substrat B_{poli} à différentes étapes du traitement de conversion</i>	112
<i>Figure 74 : Diagrammes de Bode obtenus en milieu NaCl 0,5M pour le substrat B poli après différentes étapes de conversion chimique ($R_e = 65 \pm 5 \text{ Ohm.cm}^2$)</i>	113
<i>Figure 75 : Micrographies MEB-FEG des substrats C_{poli} (a,b) et A_{poli} (c, d) après conversion chimique TCS</i>	116

Figure 76 : Micrographies MEB-FEG des substrats C_{poli} (a,b) et A_{poli} (c, d) après traitement de conversion chimique TCS-PACS complet	116
Figure 77 : Image MET de la couche de conversion TCS sur substrat C_{poli}	117
Figure 78 : Cartographies MET-EDX de la couche de conversion TCS formée sur le substrat C_{poli}	118
Figure 79 : Profils GD-OES des principaux éléments constitutifs de la couche de conversion TCS et de l'alliage sur le substrat C_{poli}	119
Figure 80 : Profils de concentration XPS des éléments constitutifs majeurs de la couche de conversion TCS (substrat C_{poli})	119
Figure 81 : Courbes de polarisation anodique tracées en milieu NaCl 0,5M pour le substrat C_{poli} à différentes étapes du traitement de conversion TCS-PACS	120
Figure 82 : Diagrammes de Bode obtenus en milieu NaCl 0,5M pour le substrat C_{poli} après différentes étapes de conversion chimique ($R_e = 65 \pm 5 \text{ Ohm.cm}^2$)	121
Figure 83 : Défauts de croissance observés en surface de l'alliage C_{poli} après conversion TCS et coupe transverse au niveau du défaut (tilt 52°)	123
Figure 84 : Potentiel à circuit ouvert de l'alliage d'aluminium 2024-T3 A_{poli} dans la solution de conversion chimique TCS. Les zones rouge, verte et bleu correspondent à la définition des différentes étapes de croissance de la couche.	130
Figure 85 : Potentiel à circuit ouvert de l'alliage d'aluminium 2024-T3 A_{poli} dans la solution de conversion TCS et position sur la courbe des zones de potentiel étudiées	130
Figure 86 : Variation du pH local à l'interface alliage/solution et OCP du substrat A_{poli} dans la solution de conversion chimique TCS	131
Figure 87 : Micrographies MEB-FEG du substrat A_{poli} après conversion chimique durant (a) 3 et (b) 13 secondes	132
Figure 88 : Cartographie AFM de la surface de l'alliage A_{poli} après (a) 3 et (b) 13 secondes de traitement de conversion	133
Figure 89 : Micrographies MEB-FEG de la surface du substrat A_{poli} après 1 seconde d'immersion dans la solution de conversion chimique TCS	133

Liste des figures

- Figure 90 : Micrographie (a) STEM et (b) MET en champ sombre de la couche de conversion formée sur le substrat A_{poli} après 3 secondes d'immersion (les flèches blanches sur la micrographie (a) ainsi que les marques rouges sur la micrographie (b) indiquent la couche de conversion) _____ 134
- Figure 91 : Micrographie (a) STEM en champ sombre et (b) MET en champ clair de la couche de conversion formée sur le substrat A_{poli} après 13 secondes d'immersion. Les flèches blanches indiquent la couche de conversion. _____ 135
- Figure 92 : Micrographie MEB-FIB de la tranche de la couche formée sur le substrat A_{poli} après (a) 3 secondes et (b) 13 secondes d'immersion _____ 135
- Figure 93 : Micrographies MEB-FEG du substrat A_{poli} après conversion chimique durant (a) 15 et (b) 45 secondes _____ 136
- Figure 94 : Cartographies AFM de la surface de l'alliage A_{poli} après (a) 15 et (b) 45 secondes de traitement de conversion. _____ 136
- Figure 95 : Micrographies MEB-FIB de la tranche de la couche formée sur le substrat A_{poli} après (a) 15 secondes et (b) 45 secondes d'immersion _____ 137
- Figure 96 : Micrographies MEB-FEG du substrat A_{poli} après conversion chimique durant (a) 300 et (b) 600 secondes _____ 137
- Figure 97 : Cartographies AFM de la surface de l'alliage A_{poli} après (a) 300 et (b) 600 secondes de traitement de conversion _____ 138
- Figure 98 : Micrographies MEB-FIB de la tranche de la couche formée sur le substrat A_{poli} après (a) 300 secondes et (b) 600 secondes d'immersion dans la solution de conversion _____ 138
- Figure 99 : (a) OCP et vitesse de croissance instantanée de la couche de conversion, (b) Diamètre apparent des nodules et épaisseur de la couche de conversion en fonction du temps d'immersion du substrat A_{poli} dans la solution de conversion TCS _____ 139
- Figure 100 : Cartographies EDS obtenues avec un microscope électronique à balayage par transmission (MEBT-EDS) de la couche formée sur le substrat A_{poli} après 3 secondes d'immersion _____ 141
- Figure 101 : Profils d'intensité GD-OES des couches de conversion formées sur le substrat A_{poli} après (a) 3 et (b) 13, (c) 15, (d) 45, (e) 300 et (f) 600 secondes d'immersion dans la solution de conversion TCS _____ 143
- Figure 102 : Profils de concentration XPS des couches de conversion formées sur le substrat A_{poli} après (a, b) 3 et (c, d) 13 secondes d'immersion dans la solution de conversion TCS. La zone grisée correspond à la zone polluée par le carbone atmosphérique. _____ 144

Figure 103 : Profils de concentration XPS des couches de conversion formées sur le substrat A_{poli} après (a, b) 15 et (c, d) 45 secondes d'immersion dans la solution de conversion TCS _____146

Figure 104 : Profils de concentration XPS des couches de conversion formées sur le substrat A_{poli} après (a, b) 300 et (c, d) 600 secondes d'immersion dans la solution de conversion TCS. La zone grisée correspond à la zone polluée par le carbone atmosphérique _____147

Figure 105 : Diagrammes de Bode de la couche de conversion TCS formée sur le substrat A_{poli} pour différents temps de traitement en bain de TCS après (a, b) 1 heure et (c, d) 14 jours d'immersion dans une solution de NaCl 0,5M ($R_e = 65 \pm 5 \text{ Ohm.cm}^2$) _____149

Figure 106 : Diagrammes de Bode tracés pour les échantillons du substrat A_{poli} recouverts de la couche de conversion TCS après différents temps de traitement et post-traités PACS après (a, b) 1 heure et (c, d) 14 jours d'immersion dans une solution de NaCl 0,5M ($R_e = 65 \pm 5 \text{ Ohm.cm}^2$) _____153

Figure 107 : Schéma de principe de la formation de la couche de conversion durant la chute de potentiel initiale (phase 1) _____156

Figure 108 : Schéma de principe de la formation de la couche de conversion durant l'augmentation de potentiel (phase 2), en orange la couche de conversion « précurseur », en violet la perméation du fluor à travers la couche précurseur pour former une couche interne riche en aluminium et fluor, en vert précipitation des espèces riches en Zr et Cr pour former la sous couche externe _____157

Figure 109 : Schéma de principe de la formation de la couche de conversion durant la stabilisation du potentiel (phase 3) _____158

Liste des tableaux

Tableau 1 : Familles d'alliage d'aluminium	8
Tableau 2 : Désignation des états métallurgiques des alliages d'aluminium [3]	8
Tableau 3 : Intervalle de composition des alliages 2024	9
Tableau 4 : Composition générale des alliages d'aluminium 2024 étudiés (en pourcentage massique)	41
Tableau 5 : Etats de surface étudiés pour les différents lots d'alliage d'aluminium 2024. X = poli, laminé, usiné.	41
Tableau 6 : Paramètres de classement des particules intermétalliques par rapport à la composition moyenne de la matrice. X = composition moyenne de la matrice pour l'élément X.	50
Tableau 7 : Paramètres de fonctionnement de l'enceinte de corrosion	54
Tableau 8 : Vitesse d'attaque moyenne ($\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$) mesurée après 6 heures d'immersion dans différents bains de décapage acide sur l'alliage 2024-T3 $A_{\text{laminé}}$	58
Tableau 9 : Fraction surfacique de particules intermétalliques grossières et de cavités en surface de l'alliage après décapage acide sur alliage 2024 T3 $A_{\text{laminé}}$	60
Tableau 10 : Fraction surfacique des particules intermétalliques grossières ($\phi > 2 \mu\text{m}$) et des cavités en surface des alliages d'aluminium 2024 calculée par analyse d'images MEB et étudiée au cours de la préparation de surface	67
Tableau 11 : Potentiel de corrosion, potentiel d'initiation des piqûres et courant de corrosion pour les différents substrats en milieu NaCl 0,5M	73
Tableau 12 : Potentiel de corrosion, potentiel d'initiation des piqûres et courant de corrosion pour le substrat A_{poli} à différentes étapes du traitement de conversion chimique	90
Tableau 13 : Paramètres extraits de la modélisation des diagrammes d'impédance présentés en Figure 57 en considérant les circuits électriques équivalents décrits dans le chapitre 2.	94
Tableau 14 : Potentiel de corrosion, potentiel d'initiation des piqûres et courant de corrosion pour le substrat $A_{\text{laminé}}$ à différentes étapes du traitement de conversion chimique	104
Tableau 15 : Paramètres électrochimiques caractéristiques extraits de la simulation par circuit équivalent des mesures de SIE présentées sur la figure 20 pour le substrat $A_{\text{laminé}}$	106
Tableau 16 : Potentiel de corrosion, potentiel d'initiation des piqûres et courant de corrosion pour le substrat B_{poli} à différentes étapes du traitement de conversion chimique	112

Liste des Tableaux

<i>Tableau 17 : Paramètres de régression extraits des mesures de SIE présentées à la figure 27 pour le substrat B_{poli}</i>	<i>114</i>
<i>Tableau 18 : Potentiel de corrosion, potentiel d'initiation des piqûres et courant de corrosion pour le substrat C_{poli} à différentes étapes du traitement de conversion chimique</i>	<i>120</i>
<i>Tableau 19 : Paramètres de régression extraits des mesures de SIE présentées à la figure 35 pour le substrat C_{poli}</i>	<i>122</i>
<i>Tableau 20 : Paramètres extraits de l'analyse par circuits électriques équivalents des diagrammes de Bode présentés sur la figure 103 pour différents temps de conversion chimique du substrat A_{poli}</i>	<i>151</i>
<i>Tableau 21 : Paramètres extraits de la simulation des diagrammes de Bode présentés à la figure 104 pour différents temps de conversion chimique du substrat A_{poli}</i>	<i>155</i>

Résumé de la thèse

Composants principaux des couches de conversion chimique sur le marché, les composés à base de chrome hexavalent vont être interdits par la réglementation européenne REACH à partir de l'année 2024. Depuis plusieurs années, les industriels du secteur aéronautique développent donc des solutions de substitution basées sur le chrome trivalent, moins toxique et moins néfaste pour l'environnement que le chrome hexavalent, tout en conférant des propriétés anticorrosion prometteuses aux alliages d'aluminium. Le déploiement des solutions de conversion chimique à base de Cr^{III} à l'échelle industrielle a mis en évidence une sensibilité forte de ces procédés aux propriétés de surface des alliages d'aluminium. Ce projet de thèse vise à améliorer la robustesse du procédé de conversion au chrome trivalent en identifiant les paramètres de premier ordre contrôlant les performances anticorrosion des couches. Pour cela, des éléments de compréhension concernant les modifications de surface causées par la préparation de surface et les mécanismes de croissance de la couche ont été apportés. Les travaux de thèse ont été réalisés sur l'alliage d'aluminium 2024 largement employé dans le domaine aéronautique. Différents lots d'alliage, états de surface et états métallurgiques ont été considérés afin de déterminer l'impact de la métallurgie de l'alliage sur les propriétés de surface après préparation de surface ainsi que sur les propriétés anticorrosion de la couche formée. L'étude de la réactivité de l'alliage dans le bain de conversion chimique a ensuite permis de mettre en évidence les mécanismes de nucléation et croissance de la couche de conversion. Un modèle de formation de la couche en surface de l'alliage 2024-T3 a ainsi été proposé.

Mots clés : Alliage d'aluminium, AA 2024, chrome trivalent, conversion chimique, corrosion

Thesis Abstract

Hexavalent chromium, one of the main components of the chemical conversion coatings on the market, will be banned by European REACH regulations from 2024. From several years, manufacturers in the aeronautical sector have been developing substitution solutions based on trivalent chromium. These solutions with promising anti-corrosion properties as compared to hexavalent chromium are less toxic and less harmful to the environment than hexavalent chromium. However, the deployment of the Cr^{III} conversion coatings to the industrial scale highlighted a higher sensitivity of these processes, as compared to the Cr^{VI} solutions, to the surface properties of the aluminium alloys. This work aims at improving the robustness of the trivalent chromium conversion process of the aluminium alloys by identifying the first order parameters controlling the anticorrosion performances of the conversion coatings. For that purpose, elements of understanding concerning the surface modifications caused by the surface preparation as well as data on the mechanisms of growth of the coating were brought. The thesis work was carried out on aluminium alloy 2024, which is widely used in the aeronautical field. Various alloy batches, surface states and metallurgical states were considered in order to determine the impact of alloy metallurgy on the surface properties after surface preparation as well as on the anticorrosive properties of the coating. The study of the reactivity of the alloy in the chemical conversion bath gave relevant data on the mechanisms of nucleation and growth of the conversion layer. As a result, a model for the formation of the conversion coating for 2024-T3 alloy was proposed.

Key Words: aluminium alloy, AA 2024, trivalent chromium, chemical conversion, corrosion, conversion coating