



# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Paul Sabatier – Toulouse III  
Discipline ou spécialité : Science et Génie des Matériaux

---

Présentée et soutenue par *Kévin GIFFARD*  
Le 08/07/15

Titre :  
**Etude des mécanismes de colmatage  
de films anodiques sur alliage d'aluminium aéronautique 2024**

---

### JURY

<i>Juan CREUS</i>	<i>Professeur – Université de La Rochelle, LASIE</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>Carlos MULLER</i>	<i>Professeur – Université de Barcelone</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>Emmanuel ARAGON</i>	<i>Maitre de conférences – Université de Toulon, MAPIEM</i>	<i>Examineur</i>
<i>Pierre CHAMELOT</i>	<i>Professeur – Université de Toulouse, LGC</i>	<i>Examineur</i>
<i>Laurent ARURAUULT</i>	<i>Professeur – Université de Toulouse, CIRIMAT</i>	<i>Directeur de thèse</i>
<i>Christine BLANC</i>	<i>Professeur – Université de Toulouse, CIRIMAT</i>	<i>Directrice de thèse</i>
<i>Benoît FORI</i>	<i>Docteur – Mécaprotec Industries</i>	<i>Invité</i>

---

**Ecole doctorale :** *Sciences de la Matière*  
**Unité de recherche :** *UMR 5085 Institut Carnot CIRIMAT*  
**Directeur(s) de Thèse :** *Laurent ARURAUULT et Christine BLANC*



## Résumé

Les alliages d'aluminium utilisés dans le secteur aéronautique sont sensibles à la corrosion. Une protection de ces pièces peut être assurée grâce à l'élaboration de films anodiques colmatés, le colmatage avec un sel de Cr(VI) garantissant jusqu'à présent les meilleures propriétés de tenue à la corrosion. Toutefois, les composés à base de chrome Cr(VI), classés CMR, sont en passe d'être totalement interdits par la directive environnementale REACH, ce qui conduit les industriels à développer de nouveaux procédés alternatifs. Or, une revue bibliographique a mis en évidence que les procédés existants sont empiriques et qu'il existe des lacunes dans la compréhension des mécanismes de colmatage.

L'objectif de cette thèse a donc consisté à identifier les facteurs conditionnant le colmatage, notamment la pénétration du solvant et des sels dans les pores, en relation avec les caractéristiques chimiques et microstructurales des films anodiques non colmatés.

Les caractéristiques du film anodique non colmaté ont été tout d'abord amplement étudiées, notamment par des techniques innovantes. La tortuosité a ainsi été évaluée pour la première fois quantitativement, par MEB-FEG et BET, en fonction de la nature de l'alliage. Des mesures dynamiques de mouillabilité ont révélé par ailleurs qu'une tortuosité importante peut constituer une limitation pour la pénétration du solvant lors du colmatage. La caractérisation des charges de surface du film anodique non colmaté a indiqué en outre que les interactions avec les cations du bain de colmatage sont défavorables (répulsions) en milieu acide, sauf à un pH donné, pour lequel la charge globale s'annule.

Après différents colmatages, les modifications des revêtements ont été étudiées en termes de composition chimique, de charges superficielles et de morphologie, ce qui a permis de proposer des mécanismes réactionnels. En particulier, pour le nouveau procédé de colmatage, il a été montré que ce n'est qu'à l'issue de la seconde étape de colmatage que le revêtement constitue une barrière à la pénétration d'un électrolyte agressif. Enfin, l'impact des différentes étapes de colmatage a été analysé au regard du comportement en corrosion, en fatigue et en fatigue-corrosion.

Aluminum alloys used in the aeronautic field are subject to corrosion. Sealed anodic films act as an efficient solution for the protection of aircraft parts, sealing using hexavalent chromium salts providing the best anticorrosion behavior so far. However, REACH environmental law leads to totally ban chromium (VI) based compounds which are CMR, thus forcing surface finishers to develop new alternative processes. A review has firstly shown that existing processes are mainly empirical and sealing mechanisms are far from being fully understood. So, this thesis aims at identifying sealing key factors that especially drive solvent and penetration into pores of the porous anodic film. Secondly, chemical and microstructural characteristics of unsealed anodic film have been widely studied, especially using innovative techniques. For instance, tortuosity was quantitatively evaluated for the first time, by FEG-SEM and BET analysis, as a function of the alloy nature, while wettability measurements have revealed that a high tortuosity limits water penetration during sealing. Surface charges characterization has also highlighted that working in acidic conditions has usually an adverse effect on interactions between film and cations, except for a special pH value for which global charge becomes zero. Thirdly chemical composition, superficial charges and morphology modifications of the coatings have been studied at each step of sealing, allowing to propose reactionnal mechanisms. In particular, it is only after the second step of the new sealing process, that the coating becomes an effective barrier against aggressive electrolyte. Finally, the impact of the different sealing treatments on corrosion, fatigue and fatigue-corrosion behaviors has been pointed out.





## Remerciements

Au cours de ces trois années de thèse, j'ai eu l'occasion de travailler et d'interagir avec de nombreuses personnes venant d'horizons variés, allant du monde industriel (Mécaprotec) au milieu académique (CIRIMAT et IMRCP). Nos échanges particulièrement enrichissants ont largement contribué à façonner mon travail de recherche et à faire de moi ce que je suis aujourd'hui. C'est pourquoi je tiens à remercier chaleureusement l'ensemble de ces personnes.

J'aimerais tout d'abord remercier mon directeur de thèse et mentor, **Laurent Arurault** qui m'a immédiatement intégré à son équipe de recherche comme un membre à part entière. J'ai énormément appris à son contact, tant sur le plan scientifique et professionnel, que sur le plan humain. Il a à cœur que chacun de ses thésards devienne un chercheur accompli et met tout en œuvre afin que ses étudiants s'épanouissent dans leur projet. Je le remercie pour sa gentillesse, sa disponibilité et son écoute malgré un emploi du temps très chargé. Merci, pour ces nombreux moments passés ensemble, ces questions qui m'ont poussé à approfondir mes travaux, à me dépasser pour aller toujours plus loin. Je le remercie pour son soutien et sa bienveillance.

Je tiens également à remercier ma codirectrice, Madame **Christine Blanc**, pour ce qu'elle m'a apporté scientifiquement, en particulier j'ai pu acquérir de solides connaissances en corrosion. Je tiens également à la remercier pour sa disponibilité, ses conseils avisés, sa gentillesse et ses encouragements.

Un grand merci aux partenaires académiques, **Dung Dicaprio**, **Grégory Odemer** et **Viviane Turq**, pour votre aide précieuse, nos discussions enrichissantes et tous vos précieux conseils.

Je tiens bien évidemment à remercier **Pierre Barès**, directeur du laboratoire recherche et développement de Mécaprotec, pour m'avoir fait confiance et intégré au sein du projet APACA III et de son équipe. Je remercie également **Benoit Fori** pour avoir permis des échanges privilégiés entre le CIRIMAT et Mécaprotec. Merci également aux autres membres avec qui j'ai pris du plaisir à évoluer en entreprise : **Cédric**, **Magali**, **Caroline**, **Adrien**, **Dominique**, **Florent**.

Mes remerciements à **Pierre Chamelot**, professeur à l'Université de Toulouse, d'avoir accepté de présider le jury lors de ma soutenance de thèse. Je remercie également **Carlos Muller**, professeur à l'Université de Barcelone et **Juan Creus**, professeur à l'Université de La Rochelle, qui ont accepté d'être rapporteurs de ces travaux de thèse. Mes remerciements s'adressent aussi à **Emmanuel Aragon**, maître de conférence à l'Université de Toulon, pour sa participation au jury en tant qu'examineur.

Je tiens à remercier **Florence Ansart**, pour la cohésion et la bonne humeur qu'elle apporte à l'équipe RTS toute l'année, et en particulier, à l'occasion des journées d'équipe, ainsi que la place qu'elle fait à chaque doctorant au sein de l'équipe.

Merci à **Pierre Louis** et **Pierre A.** pour nos discussions passionnantes, autour de sujets aussi divers et variés tels que le potentiel zêta, l'œnologie et Breaking Bad. Merci pour votre humour décapant.

Un grand merci à **Marie-Claire, Barbie, Vincent, Pascal, Stéphane, Pierre G., Marie Christine, Isabelle, Murielle, Maryze, Nabila, Christiane et Sandrine**, pour votre aide, votre disponibilité et votre bonne humeur permanente. Je n'aurais pas été bien loin sans vous.

Je n'oublie pas **Marie-Laetitia** et **Bertrand** qui ont tous deux effectué un stage dans le cadre de mon projet de thèse et qui ont fourni un travail considérable, contribuant significativement à l'avancée des travaux.

Des remerciements tout particuliers à mes amis et membres de la communauté de l'anode : **Eric, Benjamin, Florent, Marion, Christophe** et **Julien**, pour leur joie de vivre, notre complicité et tous les bons moments passés ensemble. Travailler à vos côtés fut un vrai plaisir.

Merci également à tous ceux que j'ai croisé quotidiennement au détour d'un couloir, que j'ai appris à découvrir et avec lesquels j'ai pris beaucoup de plaisir à évoluer durant ces trois années : **Wan-Yu, Léo, Romain, Hoa, Candida, Claire, Guillaume P., Jessica, Sébastien, Aude, Laurent, Yinghui, Lucie, Jean-François, Thomas, Kévin, Elodie, Nicolas, Li, Julien, Pei Hua, Dalhia, Fabien, Yohan, Karim**, sans oublier ceux qui sont partis vers de nouveaux horizons : **Thomas D., Benjamin F., Jean-Baptiste, Soufiane, Mich, Maxime, Jeremy, Olivier, Noé, Alexis, Guillaume S.**

Je remercie également mes amis qui m'ont toujours soutenu dans cette aventure, **Jessica, Mickael, Anne-Lise, Pierre, Julien, Man, Dexter, et Pauline**. Vous m'êtes très chers.

Je remercie finalement mes parents et mes sœurs à qui je dois tout. J'espère vous apporter beaucoup en retour, vous qui m'avez toujours soutenu et encouragé, et donné sans compter.

## Table des matières

<b>Introduction générale .....</b>	<b>11</b>
<b>CHAPITRE I Bibliographie, problématiques et enjeux scientifiques .....</b>	<b>15</b>
Introduction.....	17
<b>I - 1 Les alliages d'aluminium mis en jeu .....</b>	<b>17</b>
I - 1.1 L'alliage d'aluminium 1050 .....	17
I - 1.2 L'alliage d'aluminium 2024 .....	18
<b>I - 2 Anodisation poreuse .....</b>	<b>20</b>
I - 2.1 Mécanismes de croissance des films anodiques .....	20
I - 2.2 Morphologie des films anodiques poreux .....	21
I - 2.2.1 Caractéristiques d'un film anodique idéal.....	21
I - 2.2.2 Caractéristiques d'un film anodique tortueux .....	22
I - 2.3 Composition chimique.....	24
I - 2.3.1 Incorporation des éléments d'alliage.....	24
I - 2.3.2 Incorporation des ions de l'électrolyte .....	25
I - 2.4 Charges de surface.....	26
<b>I - 3 Colmatages .....</b>	<b>27</b>
I - 3.1 Réactions lors du colmatage hydrothermal.....	27
I - 3.2 Réactions lors du colmatage hydrothermal avec sels.....	29
I - 3.3 Profondeur de colmatage .....	31
<b>I - 4 Impacts de l'anodisation et du colmatage sur les propriétés en service.....</b>	<b>33</b>
I - 4.1 Tenue à la corrosion .....	33
I - 4.2 Fatigue et fatigue-corrosion .....	36
<b>I - 5 Problématiques et enjeux scientifiques de la thèse .....</b>	<b>38</b>
Bibliographie du chapitre I .....	40
<b>CHAPITRE II Porosité, tortuosité, charges de surface et mouillabilité .....</b>	<b>45</b>
<b>du film anodique poreux de référence OAS<sub>ref</sub></b>	
Introduction.....	47
<b>II - 1 Elaboration du film anodique de référence (OAS<sub>ref</sub>).....</b>	<b>47</b>
II - 1.1 Alliages et substrats.....	47
II - 1.2 Prétraitements.....	49
II - 1.3 Formation du film anodique de référence OAS <sub>ref</sub> .....	49
<b>II - 2 Porosité et tortuosité du film anodique de référence (OAS<sub>ref</sub>).....</b>	<b>50</b>
II - 2.1 Diamètre et densité de pores, porosité.....	50
II - 2.2 Evaluation de la tortuosité.....	52

<b>II - 3</b>	<b>Composition chimique du film anodique de référence (OAS<sub>ref</sub>)</b> .....	<b>55</b>
<b>II - 4</b>	<b>Charges de surface du film anodique de référence (OAS<sub>ref</sub>)</b> .....	<b>58</b>
II - 4.1	Choix d'un électrolyte adapté.....	58
II - 4.2	Mesure des charges de surface .....	59
II - 4.3	Charges de surface du film anodique de référence.....	60
<b>II - 5</b>	<b>Evaluation de la mouillabilité du film OAS<sub>ref</sub></b> .....	<b>62</b>
II - 5.1	Choix des conditions de mesure .....	62
II - 5.2	Evolution de la mouillabilité sur Film OAS <sub>ref</sub> .....	64
II - 5.2.1	Angle de contact, corde, hauteur et volume de « goutte apparente ».....	65
II - 5.2.2	Bilan volumique et pénétration de l'eau dans la porosité .....	67
II - 5.2.3	Formation du film précurseur .....	69
II - 5.2.4	Influence de l'épaisseur du film sur l'angle de contact.....	71
II - 5.2.5	Discussion autour des modèles d'infiltration existants.....	72
<b>II - 6</b>	<b>Conclusion et perspectives</b> .....	<b>75</b>
	<b>Bibliographie du chapitre II</b> .....	<b>77</b>
<b>CHAPITRE III</b>	<b>Caractéristiques microstructurales, chimiques, de charges de surface</b> .....	<b>81</b>
	<b>des films OAS<sub>ref</sub> colmatés – Mécanismes réactionnels de colmatage</b>	
	Introduction.....	83
<b>III - 1</b>	<b>Procédés de colmatage étudiés</b> .....	<b>83</b>
<b>III - 2</b>	<b>Colmatage hydrothermal</b> .....	<b>84</b>
III - 2.1	Formation de microfissures .....	84
III - 2.2	Morphologie et profondeur de colmatage hydrothermal.....	85
III - 2.3	Composition chimique.....	87
III - 2.4	Charges de surface après colmatage hydrothermal .....	90
<b>III - 3</b>	<b>Colmatage avec bain 1 seul</b> .....	<b>91</b>
III - 3.1	Morphologie et profondeur de colmatage par le bain 1 .....	92
III - 3.2	Composition chimique et incorporation des sels .....	92
III - 3.3	Charges de surface après colmatage par le bain 1 .....	94
<b>III - 4</b>	<b>Colmatage avec bain 1 suivi d'un colmatage hydrothermal classique</b> .....	<b>95</b>
III - 4.1	Morphologie et profondeur de colmatage .....	95
III - 4.2	Composition chimique et incorporation des sels .....	96
III - 4.3	Charges de surface après colmatage .....	98
<b>III - 5</b>	<b>Colmatage avec le bain 1 puis le bain 2</b> .....	<b>99</b>
III - 5.1	Morphologie et profondeur de colmatage par les bains 1 et 2.....	99
III - 5.2	Composition chimique et incorporation des sels .....	100
III - 5.3	Charges de surface après colmatage par les bains 1 et 2 .....	103
<b>III - 6</b>	<b>Conclusion et perspectives</b> .....	<b>104</b>
	<b>Bibliographie du chapitre III</b> .....	<b>106</b>

## **CHAPITRE IV Etudes des propriétés d'usage : comportements en corrosion, ..... 109 fatigue et fatigue-corrosion**

Introduction..... 111

### **IV - 1 Comportement en corrosion..... 112**

IV - 1.1 Evaluation de la tenue en corrosion par les techniques électrochimiques usuelles ..... 112

IV - 1.1.1 Suivi du potentiel libre ..... 112

IV - 1.1.2 Suivi du courant anodique par polarisation potentiodynamique ..... 115

IV - 1.1.3 Mesure de la résistance de polarisation ..... 117

IV - 1.2. Evaluation de la tenue en corrosion par zétamétrie à potentiel d'écoulement..... 120

IV - 1.2.1 Substrats dégraissés ..... 121

IV - 1.2.2 Substrats dégraissés puis décapés ..... 124

IV - 1.2.3 Film OAS<sub>ref</sub> non colmaté ..... 126

IV - 1.2.4 Film OAS<sub>ref</sub> colmaté H<sub>2</sub>O ..... 128

IV - 1.2.5 Film OAS<sub>ref</sub> colmaté bain 1 + bain 2 ..... 130

### **IV - 2 Comportement en fatigue et en fatigue-corrosion..... 133**

IV - 2.1 Microstructure du substrat 2024-T351..... 133

IV - 2.2 Paramètres de chargement ..... 134

IV - 2.3 Evaluation de la tenue en fatigue à l'air ..... 135

IV - 2.4 Evaluation de la tenue en fatigue à l'air après pré-corrosion..... 143

IV - 2.4.1 Pré-corrosion par exposition au brouillard salin neutre. .... 144

IV - 2.4.2 Pré-corrosion par immersion continue. .... 147

IV - 2.5 Evaluation de la tenue en fatigue-corrosion..... 151

### **IV - 3 Conclusion et perspectives ..... 154**

**Bibliographie du chapitre IV ..... 156**

**Conclusion générale et perspectives..... 159**

## **ANNEXES ..... 165**

### **A - 1 Matériels et méthodes expérimentales..... 166**

A - 1.1 Elaboration ..... 166

A - 1.1.1 Prétraitements ..... 166

A - 1.1.2 Anodisation ..... 166

A - 1.1.3 Colmatage ..... 167

A - 1.2 Caractérisations ..... 167

A - 1.2.1 Microstructure des substrats ..... 167

A - 1.2.1.1 Polissages mécanique et électrolytique..... 167

A - 1.2.1.2 Microscopie optique ..... 168

A - 1.2.1.3 Analyse EBSD..... 168

A - 1.2.2 Morphologie et porosité des films anodiques..... 168

A - 1.2.2.1 Observations MEB et MEB-FEG..... 168

A - 1.2.2.2 Analyse BET ..... 168

A - 1.2.3 Composition chimique du film anodique ..... 169

A - 1.2.3.1 Analyse EDS..... 169

A - 1.2.3.2	Analyse GD-OES .....	169
A - 1.2.4	Charges de surface .....	169
A - 1.2.5	Rugosité de surface .....	171
A - 1.2.6	Mouillabilité de surface .....	171
A - 1.2.7	Evaluation de la corrosion .....	171
A - 1.2.8	Fatigue et fatigue-corrosion .....	173
A - 1.2.9	Adhérence .....	174
<b>A - 2</b>	<b>Evolution de l'adhérence du film anodique avec la durée en corrosion .....</b>	<b>174</b>
A - 2.1	Début de la déformation plastique : charge critique 0 (CC0) .....	175
A - 2.2	Fissuration : charge critique 1 (CC1) .....	176
A - 2.3	Délamination : charge critique 2 (CC2) .....	177

## **Introduction générale**

Le développement des alliages d'aluminium dans les années 1920 a permis la construction des avions métalliques, en remplacement du bois et de la toile. Actuellement un avion civil comprend de 50 à 80% massique d'aluminium [1,2], présent sous forme de pièces d'alliage (laminé ou usiné) ou bien de composites métal/métal (ex : ALCLAD) ou métal/fibres de verre (GLARE). En aéronautique, les alliages majoritairement utilisés sont ceux issus des séries 2XXX (Al-Cu) et 7XXX (Al-Zn) car ils associent une faible densité ( $2,77 \text{ g/cm}^3$  pour l'alliage 2024) à des propriétés mécaniques remarquables (résistance à la traction  $> 420 \text{ MPa}$  pour l'alliage 2024) conférées par les éléments d'alliage. En contrepartie, l'ajout des éléments d'alliage a pour conséquence de diminuer significativement la tenue à la corrosion du matériau, la formation de particules intermétalliques (ex:  $\text{S-Al}_2\text{CuMg}$ ,  $\text{Al}_6(\text{Cu,Fe,Mn})$ ,  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  [3] pour l'alliage 2024) se traduisant notamment par une sensibilité accrue à la corrosion localisée (intergranulaire et par piqûres) [3].

Les traitements de surface ont alors pour but de protéger ces alliages contre la corrosion. En particulier, l'oxydation anodique (également dénommée anodisation) permet d'assurer un premier niveau de protection. Actuellement, pour les applications aéronautiques, l'anodisation est usuellement opérée dans un électrolyte d'acide sulfurique, additionné ou non d'acide borique [4] ou d'acide tartrique [5-7]. Toutefois, les films anodiques ainsi obtenus sont toujours poreux, la porosité allant de 3 à 30 % environ. C'est pourquoi un traitement de colmatage, autrement dit d'occlusion des pores, est nécessaire afin de renforcer leurs propriétés en anticorrosion.

Il existe actuellement une grande variété de traitements de colmatage. Le procédé le plus simple est le colmatage hydrothermal, reposant sur l'hydratation du film anodique dans l'eau chaude ( $97\text{-}98^\circ\text{C}$ ), qui mène à l'obturation des pores et à la création d'une barrière physique. Au bain de colmatage hydrothermal, sont souvent ajoutés des sels, habituellement des acétates de nickel ou de cobalt, qui permettent d'améliorer les propriétés du revêtement final. Mais jusqu'à présent les meilleures propriétés inhibitrices de corrosion [8,9] sont obtenues par ajout de sels contenant du chrome hexavalent, tel que le bichromate de potassium. Les films anodiques ainsi colmatés présentent notamment la particularité de s'autocicatriser, répondant au mieux aux spécifications industrielles en matière de tenue à la corrosion.

Cependant, la directive environnementale européenne REACH [10] conduira à l'échéance de septembre 2017 à l'interdiction totale de l'utilisation du chrome hexavalent, élément répertorié cancérigène, mutagène, reprotoxique (CMR). Les acteurs de l'aéronautique doivent en conséquence développer de nouveaux traitements à la fois compétitifs en terme de coûts, exempts de Cr(IV) et menant à des propriétés en anticorrosion égales, ou idéalement supérieures, aux performances

actuelles. L'enjeu est donc de taille puisqu'il inclut une dimension financière et stratégique, liée de façon indissociable à une dimension technique et scientifique.

C'est dans ce contexte, que la société Mecaprotec Industrie, à l'instar d'autres industriels du domaine aéronautique, développe et commercialise des colmatages alternatifs, à l'exemple d'un traitement prometteur comportant deux bains successifs (bain 1 + bain 2). Toutefois, le développement de tous ces procédés repose majoritairement sur une approche empirique, basée sur l'influence des paramètres opératoires d'élaboration (composition, pH, température des bains) sur les propriétés finales en anticorrosion, souvent évaluées par le test normé du brouillard salin [11]. De tels essais mettent en évidence, sans toutefois les expliquer, des tendances et des résultats intéressants, à l'exemple de différences de tenue à la corrosion d'un même film anodique colmaté sur différents alliages d'aluminium (ex : 1050, 2024) ou bien sur un même alliage ayant subi différents procédés de mise en forme (ex : 2024 laminé ou usiné).

A ce jour, les mécanismes réactionnels qui gouvernent le colmatage sont finalement peu connus et plusieurs problématiques scientifiques demeurent en suspens en dépit de la multiplicité des travaux industriels et académiques antérieurs. En effet, le colmatage repose essentiellement sur une hydratation supplémentaire du film anodique et/ou sur la précipitation de cations (Cr, Ni...) issus du bain de colmatage [12,13], c'est-à-dire qu'il dépend d'une part de la pénétration du solvant (ici l'eau) dans les pores du film anodique, et d'autre part de celle des cations. Bien entendu, la pénétration du solvant est une condition nécessaire au transport des cations dans les pores, mais pas suffisante. En effet, l'incorporation et la précipitation des cations sont également dictées par les interactions avec la surface du film anodique, qui a une porosité et une tortuosité, une composition chimique et des charges superficielles spécifiques.

L'objectif principal de ce travail de thèse est de contribuer à mieux comprendre les mécanismes de colmatage d'un film anodique poreux de référence ( $OAS_{ref}$ ) élaboré en milieu sulfurique [14], sur un alliage industriel (2024 laminé ou usiné) en comparaison d'un alliage modèle peu allié (1050 laminé). Les enjeux scientifiques de ce travail sont multiples et visent notamment à déterminer, en développant des techniques de caractérisation innovantes :

- les caractéristiques du film anodique poreux non colmaté, notamment sa tortuosité et ses charges superficielles, afin de déterminer son aptitude au colmatage
- la pénétration du solvant et des cations de colmatage au sein du film anodique poreux, en vue de proposer et de discriminer les mécanismes réactionnels de colmatage,
- les propriétés fonctionnelles (corrosion, fatigue, fatigue-corrosion) en regard des étapes d'élaboration, afin d'améliorer à la fois le procédé et les revêtements.



Les travaux de cette thèse ont été menés au centre interuniversitaire de recherche et d'ingénierie des matériaux (CIRIMAT) [15], en particulier au sein des équipes RTS et MEMO, ainsi que pour partie dans la société Mécaprotec Industries [16]. Le présent manuscrit en présente les résultats, discussions, conclusions et perspectives au travers de quatre chapitres :

- Le **premier chapitre** consiste en une revue bibliographique débutant par une présentation des deux alliages mis en jeu dans l'étude, puis présentant les caractéristiques (morphologie, composition) des films généralement obtenus par anodisation poreuse, en particulier en milieu sulfurique. Les différents colmatages aqueux (avec ou sans additifs) sont abordés en détails et la profondeur résultante de colmatage est ensuite discutée. L'impact des étapes d'élaboration (anodisation et colmatages notamment) sur les propriétés fonctionnelles (en corrosion et fatigue-corrosion) est finalement mis en évidence.
- Le **deuxième chapitre** est consacré à une caractérisation étendue du film anodique  $OAS_{ref}$  non colmaté. En particulier, la porosité est analysée par MEB-FEG et BET, tandis que la tortuosité du film est évaluée pour la première fois quantitativement, notamment en fonction de l'alliage utilisé. Les charges de surface du film anodique sont déterminées à l'aide d'une technique originale d'évaluation du potentiel zêta par mesure du potentiel d'écoulement. La mouillabilité du film est caractérisée par des mesures dynamiques rigoureuses d'angle de contact, permettant de déterminer la pénétration du solvant dans les pores de films de différentes tortuosités.
- Le **troisième chapitre** est focalisé sur l'étude du film anodique  $OAS_{ref}$  après différents colmatages. Les analyses EDX et GD-OES des revêtements permettent ainsi d'obtenir des informations sur la pénétration des différents éléments chimiques, et leurs incidences en termes de morphologie, de composition chimique et de charges superficielles des différents films anodiques colmatés.
- Le **dernier chapitre (Chapitre IV)** aborde l'étude des propriétés fonctionnelles du revêtement. Le comportement en corrosion des différents revêtements est ainsi évalué par des techniques électrochimiques usuelles, mais également par mesure du potentiel zêta de surface, cette approche innovante permettant notamment d'appréhender les interactions entre les espèces agressives et les différents films colmatés. La tenue en fatigue, puis en fatigue-corrosion, des films colmatés et préalablement exposés à un environnement corrosif, est finalement étudiée en vue de discriminer les contributions des différents phénomènes.

- [1] **E.A. Starke, J.T. Staley**, Application of modern aluminum alloys to aircraft. *Prog. Aerospace Sci.* 32, 131–172 (1996).
- [2] **T. Dursun, C. Soutis**, Recent developments in advanced aircraft aluminium alloys. *Materials and Design* 56, 862-871 (2014).
- [3] **A.E. Hughes, N. Birbilis, J.M.C. Mol, S.J. Garcia, X. Zhou, G.E. Thompson**, High Strength Al-alloys: microstructure, corrosion and principles of protection, recent trends in processing and

- degradation of aluminium alloys. Prof. Zaki Ahmad (Ed.) *InTech*, (2011), ISBN: 978-953-307-734-5.
- [4] **N. Du, S.-X. Wang, Q. Zhao, Z.-S. Shao**, Effects of boric acid on microstructure and corrosion resistance of boric/sulfuric acid anodic film on 7050 aluminum alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 22, 1655–1660 (2012).
- [5] **V.R. Capelossi, M. Poelman, I. Recloux, R.P.B. Hernandez, H.G. de Melo, M.G. Olivier**, Corrosion protection of clad 2024 aluminum alloy anodized in tartaric-sulfuric acid bath and protected with hybrid sol–gel coating. *Electrochimica Acta* 124, 69–79 (2014).
- [6] **M. García-Rubio, P. Ocón, M. Curioni, G.E. Thompson, P. Skeldon, A. Lavía, I. García**, Degradation of the corrosion resistance of anodic oxide films through immersion in the anodising electrolyte. *Corrosion Science* 52, 2219–2227 (2010).
- [7] **M. García-Rubio, M.P. de Lara, P. Ocón, S. Diekhoff, M. Beneke, A. Lavía, I. García**, Effect of posttreatment on the corrosion behaviour of tartaric-sulphuric anodic films. *Electrochimica Acta* 54, 4789–4800 (2009).
- [8] **J. Lee, Y. Kim, H. Jang, W. Chung**, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sealing of anodized aluminum alloy by heat treatment. *Surface and Coatings Technology* 243, 34–38 (2014).
- [9] **R. B. Mason, S. Clark, M. Klingenberg, M. Miller, E. Berman, N. Voevodin**, Type II Anodizing Operations: Test Results Hold Promise for Alternatives to Dichromate Sealer. *Metal Finishing* 110, 11–18 (2012).
- [10] <http://echa.europa.eu/fr/addressing-chemicals-of-concern/authorisation/recommendation-for-inclusion-in-the-authorisation-list/authorisation-list>
- [11] **K. Dejun, W. Jinchun**, Salt spray corrosion and electrochemical corrosion properties of anodic oxide film on 7475 aluminum alloy. *Journal of Alloys and Compounds* 632, 286–290 (2015).
- [12] **N. Hu, Xuecheng Dong, Xueying He, James F. Browning, Dale W. Schaefer**, Effect of sealing on the morphology of anodized aluminum oxide. *Corrosion Science* (In press: available online 9 April 2015).
- [13] **R. B. Mason, S. Clark, M. Klingenberg, E. Berman, N. Voevodin**, Alternatives to dichromate sealer in anodizing operations. *Metal Finishing* 109, 25–32 (2011).
- [14] **P. Bares, C. Gazeau, C. Stephan, D. Pedelmas, C. Rossignol, S. Bruet, P. Dedieu, P. Combes, L. Arurault, V. Turq, K. Klepman, J.-J. Rouse**, Procédé d'anodisation de pièces en alliage d'aluminium, Patent WO2013117759A1 (2013).
- [15] <http://www.cirimat.cnrs.fr/>
- [16] <http://www.mecaprotec.fr/>

**Chapitre I**

**Bibliographie, problématiques et enjeux scientifiques**

Introduction.....	17
<b>I - 1 Les alliages d'aluminium mis en jeu .....</b>	<b>17</b>
I - 1.1 L'alliage d'aluminium 1050 .....	17
I - 1.2 L'alliage d'aluminium 2024 .....	18
<b>I - 2 Anodisation poreuse.....</b>	<b>20</b>
I - 2.1 Mécanismes de croissance des films anodiques.....	20
I - 2.2 Morphologie des films anodiques poreux .....	21
I - 2.2.1 Caractéristiques d'un film anodique idéal.....	21
I - 2.2.2 Caractéristiques d'un film anodique tortueux .....	22
I - 2.3 Composition chimique .....	24
I - 2.3.1 Incorporation des éléments d'alliage .....	24
I - 2.3.2 Incorporation des ions de l'électrolyte .....	25
I - 2.4 Charges de surface .....	26
<b>I - 3 Colmatages.....</b>	<b>27</b>
I - 3.1 Réactions lors du colmatage hydrothermal .....	27
I - 3.2 Réactions lors du colmatage hydrothermal avec sels.....	29
I - 3.3 Profondeur de colmatage .....	31
<b>I - 4 Impacts de l'anodisation et du colmatage sur les propriétés en service .....</b>	<b>33</b>
I - 4.1 Tenue à la corrosion.....	33
I - 4.2 Fatigue et fatigue-corrosion.....	36
<b>I - 5 Problématiques et enjeux scientifiques de la thèse .....</b>	<b>38</b>
<b>Bibliographie du chapitre I .....</b>	<b>40</b>

## **Introduction**

Ce premier chapitre a pour but de dresser un état de l'art des connaissances concernant le film anodique avant et après colmatage hydrothermal, incluant ou non des sels.

La première partie (I-2) consistera à décrire les caractéristiques du film anodique poreux non colmaté, susceptibles d'avoir une influence sur le colmatage. Cette partie mettra en évidence en particulier les lacunes bibliographiques concernant certains aspects du film anodique poreux (charges de surface, mouillabilité...) pourtant fondamentaux dans la compréhension des mécanismes ultérieurs de colmatage.

La deuxième partie (I-3) sera consacrée à l'étude des caractéristiques du film anodique colmaté. En particulier, les changements de composition et de morphologie du film qui surviennent à l'issue du colmatage seront mis en évidence. Les mécanismes de colmatage hydrothermal, et plus précisément la pénétration de l'eau dans les pores, seront discutés. D'autres études, concernant les colmatages avec des sels, seront abordées et permettront de discuter de la pénétration des espèces chimiques au sein même du film.

Enfin, les connaissances concernant l'impact des traitements d'anodisation suivi d'un colmatage sur les propriétés en service (tenues en corrosion et en fatigue) seront rassemblées et discutées (I - 4).

### **I - 1 Les alliages d'aluminium mis en jeu**

Deux alliages d'aluminium ont été étudiés dans le cadre de cette thèse. Le premier, l'alliage 1050 est peu allié et sera utilisé ici en tant qu'alliage « modèle », tandis que le second, l'alliage 2024, plus allié et plus complexe, traduira la réalité industrielle. Du point de vue métallurgique, l'alliage 1050 correspond à une nuance sans durcissement structural, contrairement à l'alliage 2024 qui fait partie des alliages à durcissement structural. Leurs microstructures sont très différentes, ce qui, bien entendu, influencera très fortement la croissance des films anodiques, leurs caractéristiques et leurs propriétés. De façon à anticiper ces différences, la microstructure de ces deux alliages d'aluminium est brièvement décrite ci-après.

#### **I - 1.1 L'alliage d'aluminium 1050**

L'alliage 1050 fait partie de la série 1XXX et ne contient que peu d'impuretés (à hauteur de 0,5 % en poids total) sans aucun ajout volontaire d'éléments d'alliage (Tableau I - 1). Les principales impuretés identifiées correspondent au fer et au silicium ; elles conduisent de manière générale à la formation

de différents intermétalliques riches en l'un et/ou l'autre de ces deux éléments. Parmi ces intermétalliques, peuvent être cités  $Al_3Fe$  (phase stable) et  $Al_6Fe$ ,  $Al_2Fe_9$ ,  $\alpha-Al-Fe-Si$ ,  $\beta-AlFe-Si$ ,  $Al_3FeSi$ ,  $Al_4FeSi_2$  (phases métastables). Ces particules intermétalliques, souvent grossières pour ce qui concerne leur taille, génèrent des hétérogénéités du film passif développé à la surface de l'alliage. Il n'en reste pas moins que, de manière générale, l'alliage 1050 est recouvert d'un film passif qui lui offre une excellente protection contre la corrosion. En revanche, les propriétés mécaniques de cet alliage sont peu intéressantes et excluent son emploi pour certaines applications, en particulier en tant que matériau de structure.

% masse	Al	Cu	Mg	Mn	Fe	Si	Zn
<b>1050</b>	99,5	< 0,05	-	< 0,05	< 0,4	< 0,25	< 0,07

**Tableau I - 1 :** Composition nominale massique de l'alliage 1050.

### I - 1.2 L'alliage d'aluminium 2024

Appartenant à la série 2XXX, l'alliage 2024 est un alliage d'aluminium à durcissement structural qui contient, comme éléments d'alliage principaux, du cuivre et du magnésium, mais aussi, dans des proportions plus faibles, du manganèse ainsi que du Fe et Si qui correspondent à des impuretés (Tableau I - 2).

% masse	Al	Cu	Mg	Mn	Fe	Si	Zn
<b>2024</b>	base	3,8 - 4,9	1,2 - 1,8	0,3 - 0,9	< 0,5	< 0,5	< 0,25

**Tableau I - 2 :** Composition nominale massique de l'alliage 2024.

Sa teneur élevée en cuivre (environ 4% en masse), caractéristique des alliages de la série 2XXX, lui confère d'excellentes propriétés mécaniques, obtenues après un traitement de durcissement structural ; Il est utilisé comme matériau de structure pour l'aéronautique.

Notre étude s'intéressera à deux états métallurgiques de l'alliage 2024, correspondant à deux types de post-traitements thermo-mécaniques (2024-T3 et 2024-T351).

Tout d'abord, l'état métallurgique T3, principalement utilisé dans cette étude, est obtenu après mise en solution, trempe, écrouissage et maturation. A la différence de l'alliage 2024-T351, l'alliage 2024-T3 ne subit pas de déformation par traction. Ainsi, le travail à froid réalisé à la suite de la trempe conduit à une densité de dislocations relativement élevée, ce qui accroît encore la sensibilité à la corrosion intergranulaire par rapport à l'alliage 2024-T351 [1]. Une plaque d'alliage d'aluminium 2024-T3 laminé présente une densité d'intermétalliques de  $11,7 \cdot 10^5 \text{cm}^{-2}$  représentant 2,82% de la surface, avec une distribution en taille de  $0,34-114 \mu\text{m}^2$  [1]. L'alliage 2024-T3 correspond à l'état

métallurgique le plus complexe puisque les particules qui contiennent Al, Cu, Mn, Fe, et Si, présentent des variations de composition suivant le lot matière. Certains lots contiennent uniquement la phase S-Al<sub>2</sub>CuMg, tandis que d'autres contiennent à la fois la phase S et la phase  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu. Ainsi, les variations de composition entraînent la formation d'une multitude de particules intermétalliques, qui correspondent à autant d'activités électrochimiques différentes, jouant un rôle dans la corrosion par piqûres.

L'état métallurgique T351 correspond quant à lui à une mise en solution à  $495 \pm 5$  °C, suivie d'une trempe, d'une déformation par traction et enfin d'un traitement de maturation à température ambiante. La maturation permet la décomposition de la solution solide sursaturée obtenue après trempe. A l'état T351, les séquences de précipitation observées s'arrêtent généralement à l'obtention de zones de Guinier-Preston (GP) et de Guinier-Preston-Bagaryatsky (GPB) compte-tenu de la teneur élevée en magnésium de cette nuance. Ces transformations s'intègrent dans les séquences de précipitation suivantes :

Solution solide sursaturée  $\rightarrow$  zone GP  $\rightarrow$   $\theta''$   $\rightarrow$   $\theta'$   $\rightarrow$   $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu.

Solution solide sursaturée  $\rightarrow$  zone GPB  $\rightarrow$  S''  $\rightarrow$  S'  $\rightarrow$  S-Al<sub>2</sub>CuMg [2]

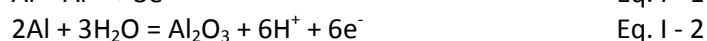
Bien entendu, la nature des précipités durcissants évolue suivant la composition de l'alliage ainsi que les traitements thermomécaniques subis. Toutefois, comme dit précédemment, à l'état T351, seules des zones GP et GPB sont généralement observées dans la matrice. En revanche, des précipités  $\theta$  et S sont généralement observés aux joints de grains de l'alliage où les processus de germination et croissance de ces précipités sont favorisés. L'alliage 2024 se caractérise ainsi par une microstructure très hétérogène qui génère, en particulier, une forte réactivité des joints de grains. Par ailleurs, lors de la solidification de l'alliage, des particules intermétalliques grossières peuvent se former et ne peuvent pas être redissoutes lors des traitements thermomécaniques ultérieurs. Ainsi, à l'état T351 comme dans d'autres états métallurgiques, l'alliage contient également des particules intermétalliques grossières, qui ne participent pas au durcissement structural de l'alliage, mais qui jouent un rôle dans les mécanismes de corrosion localisée, et en particulier de corrosion par piqûres. Ce sont essentiellement des particules de phase S-Al<sub>2</sub>CuMg et des particules riches en Cu, Mn et Fe qui sont observées : elles jouent le rôle de cathodes locales et favorisent ainsi la germination et la propagation de piqûres de corrosion. Enfin, la présence de dispersoïdes peut être également citée. En conséquence, cette microstructure très hétérogène se traduit par une sensibilité à la corrosion localisée (corrosion intergranulaire et corrosion par piqûres notamment), induisant la nécessité de protéger l'alliage 2024. L'anodisation poreuse, traitement couramment utilisé dans le milieu aéronautique, permet d'assurer un premier niveau de protection contre la corrosion. Toutefois, du fait de la microstructure très hétérogène de l'alliage, les films anodiques qui sont développés à sa

surface, présentent souvent de nombreux défauts. Bien entendu, ces films anodiques sont ensuite colmatés pour assurer un deuxième niveau de protection, augmentant leurs propriétés anti-corrosion.

## I - 2 Anodisation poreuse

### I - 2.1 Mécanismes de croissance des films anodiques

L'anodisation est un traitement de surface visant à améliorer la résistance à la corrosion de certains matériaux métalliques et, en particulier, des alliages d'aluminium. C'est un traitement électrochimique qui consiste à faire croître un film épais d'oxyde à la surface du matériau, en l'occurrence ici l'alliage d'aluminium. La pièce à anodiser constitue l'anode et est le siège de plusieurs réactions électrochimiques :



et plusieurs réactions chimiques:



Les protons de l'eau sont eux réduits à la cathode selon la réaction :



La réaction globale peut donc s'écrire :  $2\text{Al} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2$  Eq. I - 6

Les mécanismes de formation et croissance des films anodiques sont encore discutés [3,4]. Néanmoins, il est possible de schématiser la formation du film en plusieurs étapes. La première étape correspond à la formation d'une couche barrière dès l'établissement du courant. La deuxième étape met en jeu le transport des ions  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{O}^{2-}$  au travers de la couche barrière sous l'effet du champ électrique [5]. La croissance du film peut ensuite avoir lieu à l'interface substrat/oxyde ou bien à l'interface oxyde/solution suivant les flux de  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{O}^{2-}$ . Le mécanisme précédent est valable dans un électrolyte qui ne possède pas d'action dissolvante ni sur l'alliage ni sur l'oxyde. En anodisant dans un électrolyte possédant un pouvoir dissolvant, la croissance de l'oxyde sous l'action du courant électrique est en compétition avec sa dissolution, ce qui conduit à l'élaboration d'un film anodique poreux (Fig. I - 1). Dans cette première approche, la porosité résulterait de la simple dissolution chimique du film anodique, dans un électrolyte acide ou alcalin, l'oxyde étant amphotère.



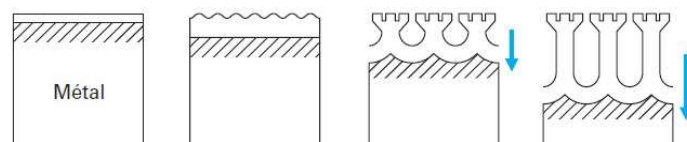


Fig. I - 1 : Représentation schématique de l'initiation et de la croissance d'un film anodique poreux [6]

Hoar et Mott [7] notamment, ont complété ce premier mécanisme en proposant un modèle de formation de la porosité par dissolution assistée à la base des pores où les lignes de champ électrique sont les plus concentrées. Quant à Garcia et al. [8,9], ils ont proposé des mécanismes différents en fonction du type d'électrolyte et ont montré en particulier, que pour un électrolyte d'acide sulfurique, la dissolution assistée par le champ électrique n'intervient pas dans la formation de la porosité. Ils proposent dans ce cas un modèle de flux (*Flow model*) selon lequel la croissance du film génère des contraintes induisant une déformation plastique de la couche barrière, qui flue alors depuis l'interface métal/oxyde pour former finalement les parois de la cellule, au centre de laquelle se trouve le pore (Fig. I - 2) [8].

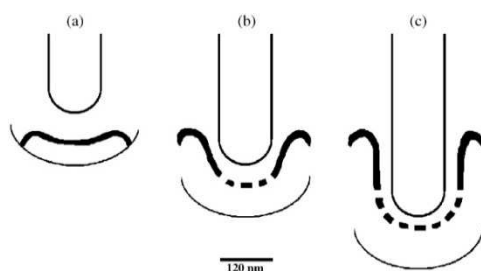


Fig. I - 2 : Représentation schématique du modèle de flux avec utilisation d'un marqueur tungstène [8]

Ainsi, suivant les conditions d'élaboration, les mécanismes décrits ci-dessus vont conduire à un film anodique caractérisé par une morphologie, une composition chimique et des charges de surface, dont découleront par la suite des propriétés anti-corrosion spécifiques.

## I - 2.2 Morphologie des films anodiques poreux

### I - 2.2.1 **Caractéristiques d'un film anodique idéal**

La morphologie d'un film anodique poreux idéal (Fig. I - 3) est caractérisée par son épaisseur ( $e_{\text{film}}$ ), la densité de pores ( $\rho_p$ ) et le diamètre moyen ( $d_p$ ) de pores.

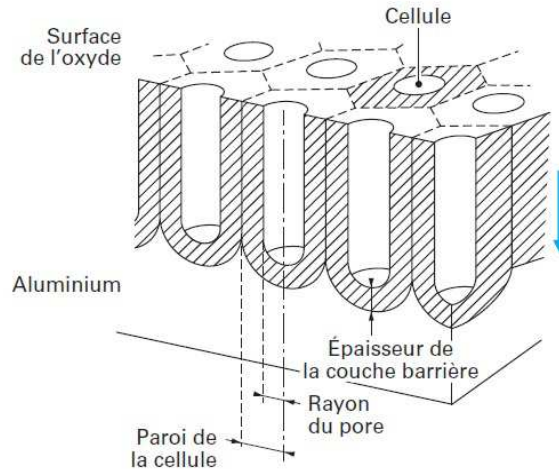


Fig. I - 3 : Morphologie idéale d'un film anodique poreux non colmaté [6]

De ces caractéristiques peut être alors déduit le volume des pores ( $V_p$ ) :

$$\text{avec } V_p = \pi \left( \frac{d_p}{2} \right)^2 * e_{\text{film}} \quad \text{Eq. I - 7}$$

mais également la porosité ( $\alpha$ ), définie par :

$$\alpha = \frac{V_p}{V_0} = \frac{\text{Volume des pores}}{\text{Volume total}} \quad \text{Eq. I - 8}$$

ou bien calculée selon :

$$\alpha = V_p * \rho_p \quad \text{Eq. I - 9}$$

Il est à noter que la porosité varie entre 0 (solide plein) et 1 (volume complètement vide).

Le facteur de forme  $\sigma$  permet également de compléter la description de la porosité :

$$\sigma = \frac{e_{\text{film}}}{d_p} \quad \text{Eq. I - 10}$$

### I - 2.2.2 Caractéristiques d'un film anodique tortueux

Toutes ces caractéristiques morphologiques sont influencées par les différents paramètres opératoires, qui peuvent être regroupés en trois classes :

- celle relative à l'électrolyte (nature, concentration, température et agitation) [10,11]
- celle associée au signal électrique (durée, courant, tension) [12,13]
- celle enfin liée au substrat (nature de l'alliage, microstructure) [14]

En milieu d'acide sulfurique [15,16], l'augmentation de la concentration en acide pour une tension donnée provoque ainsi une augmentation de la porosité du film et du diamètre moyen de pore. De même, lorsque la température augmente pour une tension donnée, la dissolution assistée par le champ électrique augmente, ce qui a pour conséquence de créer une porosité plus importante.

Les éléments d'alliage sont aussi responsables de modifications dans la croissance et donc de la morphologie du film [14]. Par exemple, un film anodique élaboré sur un alliage peu allié (à l'exemple de l'alliage 1050) présente des pores alignés perpendiculaires au substrat, la morphologie étant proche de la morphologie idéale. Par contre, un alliage 2024 (T3 ou T351) va induire dans les mêmes conditions opératoires une porosité généralement complexe, de type spongieuse, avec des pores non unidirectionnels [17]. Ces différences dans la croissance du film sur alliage de la série 2XXX riche en cuivre par rapport au cas de l'aluminium pur, sont dues au fait que des « cellules embryons » (*embryo cells*) se forment tout au long de l'anodisation, ce qui conduit à des changements de direction de croissance des pores [18]. En revanche, dans le cas de l'aluminium pur, les cellules embryons ne sont générées qu'une seule fois au départ, ce qui oriente la croissance des pores de manière unidirectionnelle. En outre, les processus de formation et de dissolution du film sont différents selon qu'ils se déroulent à une échelle locale autour des particules ou bien au niveau de la matrice [14]. Par exemple, la dissolution autour des particules de type  $Al_2Cu$  est favorisée, entraînant une augmentation de la porosité de l'oxyde. De plus, la production d'oxygène, qui contribue à créer une porosité élevée, a lieu au niveau des clusters riches en cuivre formés juste au-dessous du film anodique. D'autres phases contenant du fer (Al-Fe, Al-Fe-Si) inhibent la nucléation et la croissance de l'oxyde [19].

Ces écarts à l'idéalité vont alors nécessiter pour décrire ces porosités spongieuses, de nouveaux paramètres, telle que la tortuosité. La tortuosité est définie comme le rapport entre la longueur effective du pore ( $L_p$ ) et de l'épaisseur ( $e_{film}$ ) du film anodique :

$$\tau = \frac{L_p}{e_{film}} \text{ avec } e_{film} \leq L_p \quad \text{Eq. I - 11}$$

Un autre écart à l'idéalité consiste en la rugosité de surface du film anodique, autre grandeur à considérer pour décrire la morphologie des films anodiques réels ou complexes. En effet, suivant les conditions d'élaboration, la surface des films anodiques peut être plate et lisse, ou présente une rugosité surfacique prononcée avec des cavités et des protubérances. La rugosité initiale du substrat joue un rôle sur la rugosité superficielle du film anodique puisque le film d'oxyde se développe souvent de manière uniforme, en suivant la rugosité initiale de la surface [20]. D'ailleurs, les défauts présents dans le film passif à l'issue du décapage se transmettent à la couche barrière et se retrouvent à un certain degré à la surface du film anodique [21]. De ce point de vue, la dissolution préférentielle des intermétalliques à base de cuivre durant les prétraitements (décapage notamment) des alliages 2XXX, contribue aussi à augmenter la rugosité [22].

Par ailleurs, les éléments d'alliage, en plus de modifier la morphologie du film anodique, possèdent une grande influence sur sa rugosité. Par exemple, la croissance de clusters à l'interface alliage/oxyde mène à la génération de bulles d'oxygène au sein du film anodique. Ce phénomène dépend de l'orientation des grains [23] mais aussi de paramètres liés à l'électrolyte (température et nature) [15]. Il est ainsi possible d'ajouter de l'éthanol dans l'électrolyte lors de l'anodisation, de façon à accélérer la croissance des bulles d'oxygène et provoquer leur départ plus rapidement [24]. Un dégagement gazeux facilité induit généralement une faible rugosité superficielle car les bulles d'oxygène sont usuellement responsables de la formation de fissures [25], qui conduisent à des surfaces fortement rugueuses et peuvent même conduire à la rupture du film [14].

### **I - 2.3 Composition chimique des films anodiques**

Des études antérieures [26,27] ont montré que les films anodiques sont constitués d'un mélange variable d'aluminium hydroxylé  $Al(OH)_3$ , oxy-hydroxylé  $AlO(OH)$  ou oxydé et hydraté  $Al_2O_3 \cdot xH_2O$  sous forme amorphe. Toutefois, la composition chimique du film anodique dépend également :

- d'une part des espèces chimiques provenant de l'alliage,
- et d'autre part des espèces incorporées à partir de l'électrolyte.

#### **I - 2.3.1 Incorporation des éléments d'alliage**

Les éléments d'alliage sont présents dans le substrat à des teneurs très variables ainsi que sous différentes formes. Lors de l'anodisation de l'alliage, ces éléments peuvent être incorporés dans le film anodique. Toutefois, les cinétiques d'oxydation de l'aluminium et des éléments d'alliage sont souvent différentes si bien que, dans un premier temps, une couche enrichie en éléments d'alliage

d'une épaisseur de 1-2 nm peut se former juste en dessous du film anodique à l'interface alliage/oxyde [28]. Ainsi pour un alliage contenant 1-5 %at. d'un élément, la couche enrichie peut contenir 20-50 at.% de ce même élément. Dans le cas d'un alliage Al-Cu, des clusters riches en cuivre vont croître au sein de la couche interfaciale enrichie à 40 at.%Cu [29]. Dans un second temps, les éléments d'alliage peuvent s'oxyder. Ainsi, dans un alliage Al-Cu, l'oxydation des clusters démarre lorsque les conditions critiques, en termes de taille, de forme et de composition sont réunies. De manière générale, d'après Tsangaraki et al. [14], l'oxydation directe des éléments d'alliage se produit quand l'énergie libre de Gibbs est plus basse que celle de l'alumine. L'incorporation des éléments dans le film dépendra ensuite du mécanisme mis en jeu suivant l'électrolyte utilisé, mais également de leur vitesse de migration par rapport à celle de l'aluminium. Ainsi, la teneur en cuivre dans un film anodique est bien inférieure à celle de la couche enrichie car les ions  $\text{Cu}^{2+}$ , qui possèdent une vitesse de migration 3,2 fois supérieure à celle de  $\text{Al}^{3+}$  [28], se retrouvent éjectés à l'interface oxyde / solution [23,29].

### I - 2.3.2 Incorporation des ions de l'électrolyte

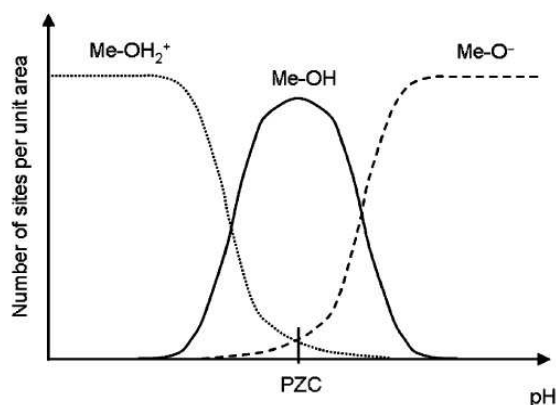
Les anions de l'électrolyte sont incorporés dans des proportions variables, dans la couche barrière et dans les parois des pores. La concentration locale des anions est maximale en bas des pores et décroît jusqu'à leur surface [30]. Dans le cas de l'anodisation sulfurique, ce sont presque exclusivement les ions  $\text{SO}_4^{2-}$  qui sont incorporés sur les parois des pores car les ions  $\text{OH}^-$  possèdent une mobilité bien supérieure ( $2,1 \cdot 10^{11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ ). Ainsi, les ions  $\text{SO}_4^{2-}$  migrent avec un taux égal à 0,62 fois celui des  $\text{O}^{2-}$  [31]. Le taux de migration des anions dans le film en croissance dépend de leur taille et de leur charge ; la mobilité des ions diminue lorsque le rayon de la sphère d'hydratation croît donc lorsque l'enthalpie d'hydratation diminue [30].

De plus, l'incorporation des ions  $\text{SO}_4^{2-}$  est favorisée par une concentration élevée en ions  $\text{Al}^{3+}$  dans la double-couche électrochimique. Les cations issus d'électrolytes du type  $\text{LiHSO}_4$ ,  $\text{NaSO}_4$ ,  $\text{KHSO}_4$ ,  $\text{Mg}(\text{HSO}_4)_2$  ou  $\text{Al}(\text{HSO}_4)_2$  [30], possèdent une mobilité comparable à celle des ions  $\text{Al}^{3+}$ , ce qui permet aux ions  $\text{Al}^{3+}$  de rester en concentration élevée dans la double-couche. Ces cations favorisent donc l'incorporation des ions  $\text{SO}_4^{2-}$  dans le film. A contrario, les cations  $\text{H}^+$ , qui possèdent une mobilité bien supérieure aux ions  $\text{Al}^{3+}$ , sont moins favorables à l'incorporation des anions  $\text{SO}_4^{2-}$ . Par ailleurs, la quantité d'ions incorporés influence la morphologie du film d'oxyde. En effet, la réaction chimique de dissolution des pores par l'électrolyte est inhibée lorsqu'un grand nombre d'anions est incorporé, car la réactivité de l'oxyde devient alors réduite [30].

Ces incorporations de cations (venant du substrat) et d'anions (venant de l'électrolyte) conditionnent la composition chimique et les charges de surface du film anodique, ainsi que, par voie de conséquence, sa réactivité chimique et sa capacité à être colmaté.

#### I - 2.4 Charges de surface

Les films anodiques sont essentiellement constitués d'un mélange variable d'aluminium hydroxylé  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , oxy-hydroxylés  $\text{AlO}(\text{OH})$  ou oxydés et hydratés  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ce sont ces groupements hydroxyles amphotères qui définissent majoritairement la charge de surface du film anodique. Ainsi, suivant le pH du milieu, les groupements  $-\text{OH}$  se protonnent ou se déprotonnent, induisant une charge globale du film positive ou négative, avant et après le point isoélectrique respectivement (Fig. I - 4) [32].



**Fig. I - 4** : Densité de surface des sites neutres ( $\text{Me-OH}$ ), positifs ( $\text{Me-OH}_2^+$ ) et négatifs ( $\text{Me-O}^-$ ) en fonction du pH [32]

Cependant, les espèces chimiques provenant de l'alliage et de l'électrolyte et incorporées dans l'oxyde contribuent également à définir les charges de surface du film anodique. A notre connaissance, il n'existe qu'une seule étude concernant les charges de surface de films anodiques. Pedimonte et al. [33] ont montré que, dans le cas d'un film anodique oxalique, la charge varie en surface suivant la distance aux pores. Selon leur modèle de complexation multi-site (MUSIC), ces différences de charges seraient attribuables à la présence de groupements hydroxyles ( $[\text{Al-OH}]$ ,  $[\text{Al}_2\text{-OH}]$ ,  $[\text{Al}_3\text{-OH}]$  ou  $[\text{Al}_2\text{-OH}_2]$ ), possédant des réactivités acido-basique différentes. Ces charges de surface favoriseraient ou s'opposeraient à l'arrivée en surface, voire l'incorporation, d'ions présents dans la solution de colmatage.

### I - 3 Colmatage

Dans un film anodique poreux non colmaté, la couche compacte constitue véritablement la seule interface protectrice, entre l'environnement extérieur et le métal. Cette couche compacte ne constituant pas une protection suffisante en raison de sa faible épaisseur (< 100 nm), la couche poreuse doit recevoir un traitement de colmatage, destiné à obstruer les pores en vue de renforcer la protection anticorrosion.

Le traitement de colmatage le plus simple à mettre en œuvre est le colmatage hydrothermal. Ce colmatage conduit à l'obturation des pores et à la formation d'une barrière physique contre les espèces agressives. Il est possible d'ajouter des sels dans le bain de colmatage, afin de compléter la protection anticorrosion.

#### I - 3.1 Réactions lors du colmatage hydrothermal

Du point de vue pratique, le colmatage hydrothermal consiste à immerger, durant 20 à 45 minutes, le film anodique dans de l'eau désionisée maintenue à 97-98°C. Dans ces conditions, il est usuel de considérer qu'il y a hydratation de l'alumine qui est alors transformée en boehmite ou en pseudo-boehmite selon la réaction :



Ce colmatage est mis en œuvre à haute température (97-98°C) car la transformation de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en boehmite n'est thermodynamiquement possible qu'à une température supérieure à 80°C [34]. En dessous de 80°C, c'est l'hydroxyde d'aluminium qui est formé [35].

L'augmentation du volume molaire résultant de la formation de boehmite conduit à l'obturation partielle ou complète des pores [36], induisant une diminution de la surface spécifique du film poreux d'un facteur supérieur à 100 [37]. Le mécanisme de colmatage (Fig. I - 5) impliquerait d'abord la pénétration de l'eau dans les pores, puis la dissolution partielle des parois intérieures du film anodique, induisant une légère augmentation du diamètre moyen des pores [38,39]. Il y aurait par la suite formation à partir des parois des pores, d'un gel constitué de boehmite ou d'oxydes hydratés comme la bayerite ou d'autres trihydrates. Le gel subirait enfin un processus d'agglomération, de recristallisation, de densification, menant à la précipitation et la formation d'une structure partiellement cristallisée plus stable.

Dans ces conditions, le pH constitue un paramètre critique [37,40] car il conditionne à la fois l'étape initiale de dissolution des parois des pores [41] et la stabilité de la boehmite formée. Ainsi, Spooner et al. [42] recommandent de se placer à pH compris entre 4 et 8, ce qui correspond au domaine théorique du diagramme de Pourbaix qui minimise la solubilité de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

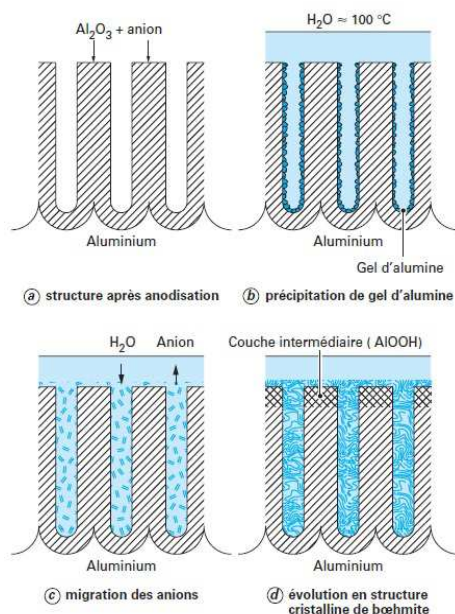


Fig. I - 5 : Mécanisme général du colmatage hydrothermal d'un film anodique [6]

Ces transformations se déroulent sur une échelle de temps importante, Gonzales et al [43] ayant montré par exemple que le film continue à évoluer après plusieurs mois. Un film anodique élaboré en milieu sulfurique et non colmaté, est même capable de s'autocolmater (Fig. I - 6), s'il est placé dans une atmosphère humide [43] ; ce phénomène se produit d'autant plus vite que le film est partiellement colmaté [38,39,43].

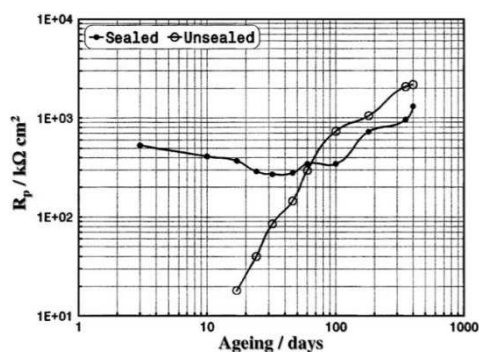


Fig. I - 6 : Résistance de polarisation de films anodiques colmaté et non colmaté en fonction du temps [39]

Les auteurs s'accordent globalement sur les étapes du mécanisme décrites ci-dessus mais des divergences importantes existent, notamment en ce qui concerne les transformations physico-chimiques qui s'opèrent en surface et au cœur des pores. Des modèles [44,45] décrivent la présence en surface d'une couche d'oxyde formée au début du colmatage et qui bloquerait l'entrée des pores (Fig. I - 7).



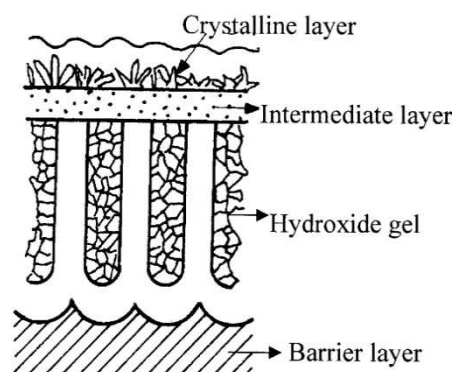


Fig. I - 7 : Représentation schématique de la structure d'un film anodique après colmatage [41]

Hunter et al. [47,48] précisent pour leur part que la fermeture des pores en haut du film empêche l'eau de continuer à pénétrer dans le film. Au contraire, d'autres études [41] rapportent que l'eau est capable de traverser l'oxyde hydraté.

Afin d'évaluer la pénétration de l'eau dans les pores, Pernot [49] a colmaté un film anodique avec un marqueur ( $^{18}\text{O}$ ) et a ensuite montré par SIMS que la pénétration de l'eau s'effectue jusqu'au fond des pores. Récemment [48], il a été montré qu'en fait la pénétration de l'eau dans le film anodique, lors du colmatage, dépend de la teneur initiale en eau dans les pores. Si le film contient de l'eau résiduelle issue de l'anodisation et des rinçages ultérieurs, la solution de colmatage sera en mesure de pénétrer dans les pores. En revanche, si le film anodique a subi un séchage préalable au colmatage, les pores sont remplis d'air et la pénétration de l'eau devient difficile. La couche d'oxyde en surface se forme avant que l'eau n'ait eu le temps de pénétrer dans les pores.

### I - 3.2 Réactions lors du colmatage hydrothermal avec sels

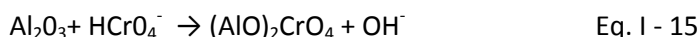
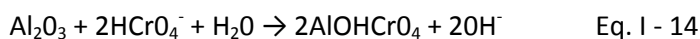
L'addition de **sels d'acétate de nickel ou de cobalt** dans l'eau chaude (97-98°C) de colmatage, permet d'améliorer la qualité du colmatage par rapport à un traitement hydrothermal seul, et cela, en opérant à une température éventuellement légèrement plus basse (à partir de 80°C) et sur une durée de 15 à 25min. En présence d'acétate de nickel (/de cobalt) il y a précipitation de l'hydroxyde de nickel  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  (/de cobalt  $\text{Co}(\text{OH})_2$ ), simultanément avec celle de la boehmite  $\text{AlO}(\text{OH})$  suivant l'équation :



La présence d'hydroxyde de nickel catalyse la réaction d'hydratation de l'oxyde d'aluminium [35]. La synergie entre les deux précipitations permet alors de former une barrière plus efficace en remplissant et en obturant les pores.

Le **colmatage au bichromate de potassium ou de sodium** est largement utilisé depuis plusieurs années dans le domaine de l'aéronautique pour colmater les films anodiques chromique et

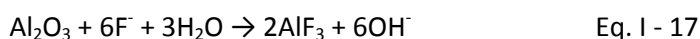
sulfurique [50]. Ce traitement est particulièrement adapté aux alliages d'aluminium contenant du cuivre comme l'alliage 2024 car il leur confère une excellente protection contre la corrosion. Dans ce cas, les ions bichromates conduisent à la formation d'hydroxychromate ( $\text{Al}(\text{OH})\text{CrO}_4$ ) ou d'oxychromate d'aluminium ( $(\text{AlO})_2\text{CrO}_4$ ), suivant les réactions ci-dessous [51], les proportions de chacun de ces composés dépendant du pH.

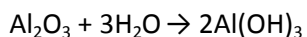


Un colmatage au bichromate nécessite une température élevée (supérieure à 90°C) pour favoriser l'incorporation de chrome (VI). Toutefois, bien que la température soit élevée, très peu d'oxyde d'aluminium est transformé en boehmite lors d'un tel colmatage aux bichromates classique (50 à 100g  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ /L soit 0,08 à 0,17 mol Cr/L, durant 15 minutes). Néanmoins, la conversion de l'oxyde d'aluminium en boehmite est favorisée en utilisant une solution diluée de bichromate (20-200ppm soit  $4 \cdot 10^{-4}$  à  $4 \cdot 10^{-3}$  mol/L, 20 à 25 minutes) [52]. De plus, à pH faible, la formation d'hydroxychromate ( $\text{AlOHCrO}_4$ ) est alors favorisée [35] selon la réaction (Eq. I - 14). En revanche, une augmentation du pH entraîne plutôt la formation d'oxychromate [ $(\text{AlO})_2\text{CrO}_4$ ] (Eq. I - 15). Toutefois, en dépit des excellentes propriétés anticorrosion obtenues, ces traitements précédents, et en particulier le colmatage au bichromate, seront à terme prohibés dans le cadre de la directive européenne REACH, en raison de leurs caractères toxiques pour l'Homme (composé cancérigène, mutagène et reprotoxique) et pour l'environnement.

Une des premières alternatives à l'utilisation du chrome hexavalent, consiste à utiliser des bains de colmatage à base de sels de chrome trivalent, comme décrit dans le brevet déposé par Pearlstein et al [53]. Le traitement de colmatage consiste en l'immersion pendant 5 – 15 minutes dans un premier bain contenant un mélange de  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  ( $6,58 \cdot 10^{-4}$  –  $2,47 \cdot 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>) et  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  ( $5,32 \cdot 10^{-4}$  –  $3,19 \cdot 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>) à pH 4,1 – 4,7, à une température comprise entre 20 et 40°C. Le second bain est un post-traitement dans  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $0,13$  mol.L<sup>-1</sup>) pendant 10 minutes.

Il est également possible d'opérer un **colmatage avec des fluorures de nickel, à plus basse température** (30 à 40°C). Le bain de colmatage de Dito et al. [54] contient un mélange de  $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , et  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , dont la concentration totale en Nickel varie entre  $2,54$  -  $3,39 \cdot 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup> et celle en fluorures entre  $2,37$  -  $3,42 \cdot 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>. Le traitement de colmatage s'opère à basse température (30 – 40°C) à pH 5,5 – 6,5, sur des durées plus courtes (5-15 minutes) que les colmatages à plus hautes températures [35]. Le mécanisme, qui n'est pas encore totalement compris, reposerait sur un processus de coprécipitation impliquant les réactions suivantes :





Eq. I - 18

Par ailleurs, des procédés de **colmatage à base de molybdène** ont été développés. Par exemple, Spooner [55] a breveté un colmatage contenant du  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $3,70 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ ). Ce traitement consiste en l'immersion des films anodiques pendant 5 – 30 min dans le bain maintenu à pH 6,7 – 7,0 à la température de 98°C. Les ions molybdate sont des inhibiteurs de corrosion qui possèdent une action passivante réparatrice similaire aux ions bichromate [35]. Les colmatages réalisés avec les ions molybdates permettent d'égaliser voir de dépasser les performances obtenues à l'aide d'un colmatage aux acétates de nickel. Néanmoins, les performances obtenues avec ces ions sont en deçà de celles d'un colmatage aux ions Cr(VI) [35].

Il existe également des colmatages à base de terres rares. Par exemple, Dull et al. [56] ont déposé un brevet concernant un traitement à base de sels de cérium et d'yttrium. L'immersion est réalisée pendant 10 - 60 minutes dans un bain contenant des mélanges variables des sels  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , dans la gamme de concentration  $1,0 \cdot 10^{-2} - 3,5 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ , à une température de 60 – 98°C et à pH 3,0 – 9,0. Un autre procédé décrit par Yu [57] implique l'immersion pendant 2 h dans une solution à pH 5 maintenue à 30°C, contenant  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  ( $6,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ),  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $8,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ) et  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ( $8,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ).

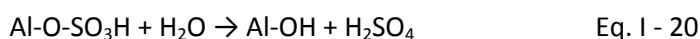
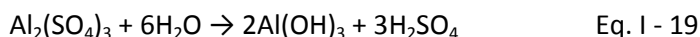
L'utilisation de composés organiques a aussi été explorée mais ne sera pas exposée présentement. En résumé, ces procédés organiques ne permettent pas la conversion de l'alumine en boehmite et donc une obturation des pores ; leur action est en fait basée sur la formation d'un film hydrophobe qui empêche l'accès des pores aux espèces agressives depuis la surface [35].

### I - 3.3 Profondeur de colmatage

Toutefois, les réactions chimiques précédentes ne peuvent s'effectuer que si l'électrolyte de colmatage parvient au contact de la surface du film anodique et en particulier celle des parois des pores. Plusieurs caractéristiques du film anodique restreignent en effet la pénétration du bain de colmatage :

- La porosité du film anodique a tout d'abord une influence sur le colmatage puisque la profondeur de pénétration des sels est dépendante de la forme des pores [58] et du volume poreux du film [16,37,40]. Puis, la tortuosité du film anodique, en particulier lorsqu'elle est élevée comme celle obtenue sur alliage 2XXX, peut mener à une hydratation seulement partielle du film anodique [59]. De même, le facteur de forme ( $\sigma$ ) peut limiter la profondeur de pénétration de l'électrolyte [48].

- La composition chimique des films anodiques influence également le colmatage, au travers de la charge de surface [46] et de la réactivité (dissolution préalable et précipitation ultérieure). Ainsi Wainright et al. [60] ont avancé que le colmatage au chrome (VI) fait intervenir un mécanisme de neutralisation de la charge positive à la surface de l'alumine. Au contraire Rocca et al. [61] ont montré que les réactions d'hydrolyse des sulfates dans les pores provoquent une diminution du pH dans les pores, ce qui induit une augmentation des sites  $\text{OH}_2^+$  à la surface :



Cette augmentation des charges positives à la surface facilite la diffusion et l'adsorption des anions type chromate. A contrario, l'incorporation des cations est inhibée.

Au final, la profondeur de colmatage est variable et toujours soumise à discussion. Ainsi, les ions hydronium ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) seraient capables de traverser l'oxyde hydraté alors que les autres ions de colmatage ne seraient plus en mesure de pénétrer au sein du film une fois les pores bouchés [46], ce qui restreint le colmatage à la seule partie supérieure du film anodique. Spooner et al. [42] ont ainsi montré qu'un colmatage avec de l'acétate de nickel, induit des modifications de la microstructure et de la composition chimique du film, davantage près de sa surface qu'en profondeur. Selon Hao et al. [35], les hydroxydes de nickel sont capables de pénétrer sur une profondeur de 1-6  $\mu\text{m}$  dans la partie supérieure des pores, tandis que les fluorures sont localisés dans les premiers 1-3  $\mu\text{m}$  du haut des pores. D'autres analyses [49] réalisées sur des films anodiques élaborés en milieu sulfurique et colmatés au bichromate de potassium ont mis en évidence la pénétration du chrome jusqu'au fond des pores, cette analyse étant à relativiser puisque l'intensité du signal du chrome est la même dans le film et dans le substrat. Toutefois, des analyses complémentaires à la microsonde de Castaing [49] et par mesures d'impédance électrochimique [46] corroborent la pénétration du chrome dans toute l'épaisseur du film, la teneur en chrome dans le film étant en revanche divisée par deux à partir de 3  $\mu\text{m}$  de profondeur. D'autres analyses par microsonde de Castaing [49], sur films colmatés à l'acétate de cérium ou à partir d'un bain commercial de nickel (Anoseal 1000), ont mis en évidence l'incorporation de cérium dans les deux premiers microns du film, et dans les quatre premiers microns pour le nickel.

Cette revue bibliographique met en évidence la diversité des ions de colmatage employés et des mécanismes réactionnels associés, basés essentiellement d'une part sur le renforcement de l'effet barrière par précipitations de boehmite et d'hydroxydes de cations métalliques, et d'autre part sur l'intégration d'espèces inhibitrices de la corrosion.

## **I - 4 Impacts de l'anodisation et du colmatage sur les propriétés en service**

### **I - 4.1 Tenue à la corrosion**

Les alliages d'aluminium bruts ont un comportement en corrosion différent suivant leurs éléments d'alliage. En particulier, l'alliage 2024 possède une sensibilité élevée à la corrosion localisée [62]. **L'anodisation** permet de conférer une protection anticorrosion supplémentaire, conférée par la couche barrière et la couche poreuse [63]. Cependant, **l'incorporation des éléments d'alliage** (en particulier Cu et Mg) dans le film anodique contribue à diminuer les propriétés anticorrosion du film, car ils contribuent à créer des sites spécifiques qui favorisent l'adsorption des ions chlorures [26] et donc la corrosion par piqûres. Les éléments d'alliage sont également responsables de la création de défauts dans la couche barrière, renforçant la sensibilité du matériau anodisé à cette forme de corrosion.

**L'incorporation des composés provenant de bain d'anodisation** influence également les propriétés d'anti-corrosion du film anodique. Ainsi l'ajout de certains additifs dans un électrolyte d'anodisation constitué d'acide sulfurique, permet d'améliorer la tenue à la corrosion. Par exemple, l'addition de permanganate de potassium [64] ou encore de sels de molybdène  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  [65] dans un bain sulfurique d'anodisation, induit l'incorporation au sein du film d'anions  $\text{MnO}_4^-$  et  $\text{MoO}_4^{2-}$ , jouant le rôle d'inhibiteurs capables de ralentir la dissolution du film [66] et l'adsorption des ions  $\text{Cl}^-$  à l'instar des espèces au chrome (VI). En plus de leur action inhibitrice, ces anions changent aussi la morphologie du film, le rendant plus compact, moins poreux et donc plus résistant à la corrosion. Quant au bain d'anodisation mixte sulfo-tartrique, les ions tartrates peuvent créer des complexes par chélation avec les ions  $\text{Cu}^{2+}$  incorporés dans les parois des pores [67]. La mise en solution de ces complexes lors du colmatage hydrothermal et donc l'élimination du cuivre des parois du film anodique, permet ainsi de réduire l'hétérogénéité de l'oxyde et de ralentir les processus de corrosion. Une amélioration de la tenue à la corrosion a été également observée avec l'addition d'acide borique à l'acide sulfurique [68], voire la préparation d'un mélange d'acides phosphorique, borique et sulfurique [69].

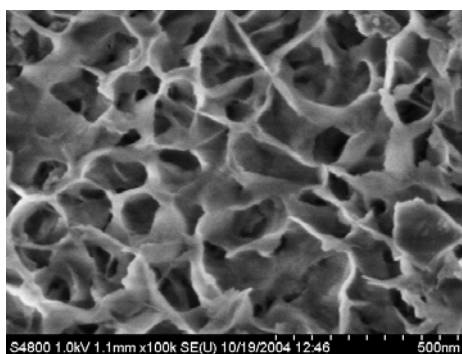
Le retrait des pièces du bain à l'issue de l'anodisation et le rinçage qui suit immédiatement, sont aussi des étapes critiques du point de vue de la tenue ultérieure en corrosion. En effet, Garcia et al. [70] ont montré qu'une gestion peu rigoureuse de ces étapes peut mener à la dégradation de la couche barrière et la génération de défauts locaux sous l'action de l'acide sulfurique résiduel présent dans les pores, diminuant au final la résistance à la corrosion.

L'anodisation des alliages d'aluminium, et en particulier ceux de la série 2XXX, améliore donc leurs propriétés finales de résistance à la corrosion, bien que ces performances soient malgré tout limitées

en raison de la présence des particules intermétalliques grossières. **Le colmatage** peut y remédier, au moins partiellement et de façon variable en fonction du traitement mis en œuvre. Les procédés de colmatage utilisés impliquent en fait deux modes d'actions afin d'améliorer les propriétés anticorrosion :

- l'obturation des pores au sein même du film anodique et/ou seulement à sa surface
- l'apport de composés inhibiteurs de la corrosion

**L'occlusion des pores sur et/ou dans le film anodique** vise à ralentir ou empêcher totalement l'accès des ions agressifs jusqu'au métal. C'est le cas du colmatage hydrothermal seul, ou avec des sels de nickel ou de cobalt. Le colmatage hydrothermal provoque d'ailleurs une modification de la surface du film anodique, qui présente une morphologie dite en « rose des sables » [49, 64] (Fig. I - 8), typique de la croissance d'hydroxyde d'aluminium. Cette morphologie superficielle typique semble constituer une surface poreuse, mais dont les pores du film sont toutefois obturés.

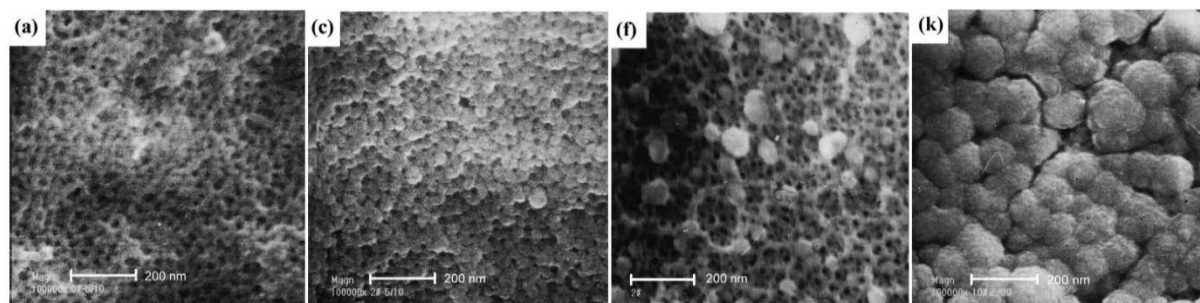


**Fig. I - 8 :** Cliché MEB-FEG de la surface d'un film anodique colmaté à l'eau [49]

Les sels peuvent également précipiter seulement au-dessus du film, comme c'est le cas d'un film élaboré en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $1,9 \text{ mol.L}^{-1}$ ) puis colmaté avec un mélange de nitrate de cérium ( $1,15 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ) et d'eau oxygénée ( $1,47 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ) [71]. Ce film présente une morphologie complètement différente de celle d'un film colmaté à l'eau (Fig. I - 9), et qui évolue tout au long du traitement. Après 5 minutes de colmatage ((Fig. I - 9c), le film est recouvert de grosses particules, qui semblent disparaître pour une durée de 30 minutes (Fig. I - 9f). Finalement, après 180 minutes de colmatage, il y a formation en surface d'une couche dense, néanmoins parcourue par un réseau de microfissures, également observées dans d'autres études [10].

De même, Yu et al. [57] rapportent qu'un film anodique élaboré en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $1,5 \text{ A.dm}^{-2}$  ;  $3,4 \text{ mol.L}^{-1}$ ) sur alliage 2024 colmaté dans un bain contenant  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $6,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ),  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $8,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ) et  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ( $8,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ) exhibe des performances équivalentes au traitement au chrome (VI). Bien que la couche externe de  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  ( $3 - 5 \text{ }\mu\text{m}$  d'épaisseur) perde ses propriétés

anticorrosion au bout de 6h d'immersion dans NaCl, le revêtement n'est pas corrodé avant 60 h, en raison de la présence de cérium au sein des pores.

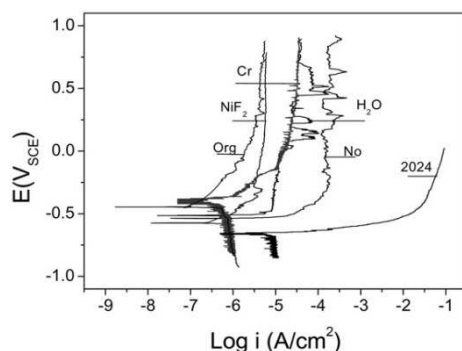


**Fig. I - 9** : Clichés MEB-FEG de la surface d'un film anodique élaboré en milieu sulfurique sur aluminium 6061 et colmaté avec  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 + \text{H}_2\text{O}_2$  pendant différentes durées : (a) non colmaté, (c) 5 minutes, (f) 30 minutes, (k) 180 minutes [57]

Le second mode d'action repose sur les **propriétés inhibitrices de corrosion** de certaines espèces qui vont pouvoir retarder ou inhiber la généralisation de la corrosion.

Par exemple, l'oxychromate d'aluminium, résultant d'un colmatage avec du bichromate, remplit les pores mais ne permet pas de les obturer complètement. Les pores du film anodique constituent plutôt des réservoirs d'espèces oxydantes [60], qui vont permettre la passivation et/ou repassivation des défauts ponctuels de l'oxyde. L'augmentation des propriétés anticorrosion est attribuée dans ce cas aux propriétés inhibitrices de ce composé et à la capacité d'auto-cicatrisation de ces revêtements. Un brevet concernant une formulation à base de sels de chrome trivalent a été déposé par Pearlstein et al [53], qui proclament que le film protecteur obtenu sur l'alliage 2024 serait capable de résister à une exposition au brouillard salin de 2000h [35].

Au-delà de la disparité des traitements d'anodisation et de colmatage, un facteur de disparité des résultats de tenue à la corrosion provient de l'évaluation même de la tenue à la corrosion des revêtements obtenus. Dans la littérature abondante à ce propos, les auteurs ont habituellement recours à des techniques électrochimiques classiques comme la polarisation potentiodynamique (Fig. I - 10) ou la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).



**Fig. I - 10** : Courbes de polarisation dans NaCl (1M) d'un film anodique sulfurique sur alliage 2024 colmaté par différents traitements [72]

Ainsi, Snogan et al. [73] ont montré par étude SIE qu'un film élaboré sur l'alliage 7075 en milieu sulfurique ( $3.8 \text{ mol.L}^{-1}$ ) et colmaté avec des sels d'acétates de nickel et de cobalt ( $9,4.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  de Ni et  $9,4.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  de Co) pendant 20 minutes à  $97^\circ\text{C}$ , possède une résistance à la corrosion plus élevée qu'un revêtement élaboré dans les mêmes conditions sur alliage 2214. Zuo et al. [72] ont montré par polarisation potentiodynamique en milieu NaCl ( $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ ) que le comportement en corrosion des films anodiques colmatés par différents traitements [(H<sub>2</sub>O 30 minutes ;  $98^\circ\text{C}$  ; pH 6 – 7,5) ; (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>  $2,0.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  ; 30 minutes ;  $90 - 95^\circ\text{C}$  ; pH 6 – 7) ; (NiF<sub>2</sub>  $1,2.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  ; 20 minutes ;  $25^\circ\text{C}$  ; pH 6 puis H<sub>2</sub>O 15 minutes ;  $60^\circ\text{C}$ )], est également différent selon le pH du milieu. Par exemple, un film colmaté au bichromate de potassium ( $2,0.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ) présente une bonne résistance à la corrosion dans un milieu NaCl à pH acide, mais sa résistance à la corrosion diminue dans un milieu NaCl basique ou neutre.

En conclusion, il est en fait difficile de comparer tous ces résultats issus de différentes techniques et différents milieux, et surtout de les comparer avec le test industriel normé, nommé « test au brouillard salin » ( $35 \pm 2^\circ\text{C}$  ; pH 6,5 – 7,2 ; [NaCl] =  $8,6 \pm 0,8.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ ), car les échelles de temps et les processus de corrosion eux-mêmes peuvent être différents. Ces techniques restent tout de même intéressantes à titre comparatif, pour mettre en évidence l'impact de certains paramètres opératoires sur la corrosion.

#### **I - 4.2 Fatigue et fatigue-corrosion**

Des études [74,75] ont montré que les modifications, voire les dégradations de surface sur les alliages d'aluminium anodisés, ont un impact significatif sur les propriétés finales en fatigue des alliages ainsi traités. Effectivement, lors de l'élaboration du film anodique, mais aussi lors de l'étape préalable de décapage, les particules intermétalliques grossières se dissolvent, ce qui entraîne la création de défauts à partir desquels les fissures de fatigue peuvent s'initier. Chaussurier et al. [76] ont d'ailleurs développé un modèle numérique, basé sur des caractéristiques topographiques après décapage, afin de prédire le comportement en fatigue des alliages décapés puis anodisés. Néanmoins, les résultats sont parfois contradictoires et semblent dépendre de la nature de l'alliage d'aluminium (2XXX ou 7XXX). En effet, Shahzad et al. ont rapporté que les prétraitements (dégraissage et décapage : [H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>] =  $6,1.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  ; 5 minutes ;  $45^\circ\text{C}$ ) n'ont pas d'impact sur la durée de vie en fatigue de l'alliage 2214-T6 anodisé [77], alors qu'ils en auraient sur l'alliage 7050 anodisé [76]. Par ailleurs, l'anodisation en milieu sulfurique a tendance à diminuer les performances en fatigue de l'alliage 7075-T6 [78] et de l'alliage 2214-T6 [77] (Fig. I - 11). L'abaissement des performances a été attribué à la nature poreuse et à la microstructure hétérogène du film d'oxyde [78,79]. La dissolution des particules intermétalliques grossières lors des étapes de décapage et/ou



d'anodisation [77] pourrait induire la présence de piqûres de corrosion, qui sont des sites préférentiels pour l'amorçage des fissures de fatigue.

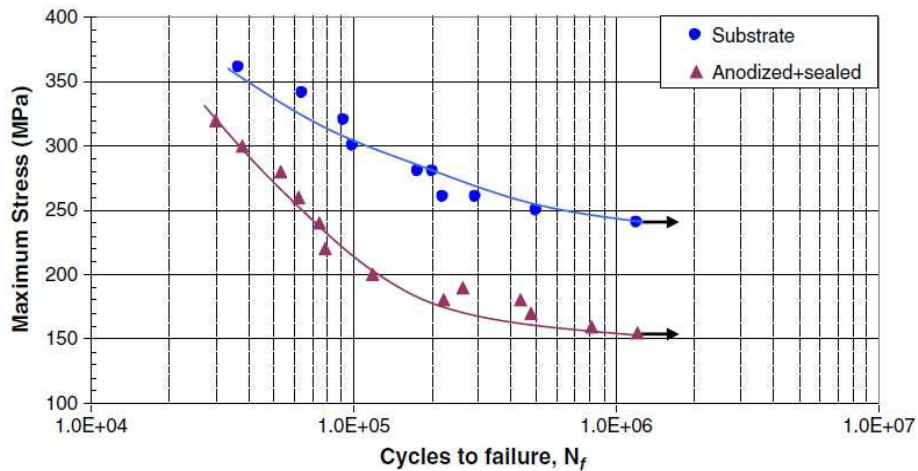


Fig. I - 11 : Courbes S-N pour l'alliage 2214-T6 brut et anodisé-colmaté à un rapport de contraintes  $R = 0,1$  [77]

Dans cette optique, certains auteurs ont étudié l'impact d'une **pré-corrosion sur le comportement en fatigue d'éprouvettes anodisées**. Il apparaît que la durée de vie en fatigue est significativement affectée par le traitement de précorrosion, les défauts de corrosion, en particulier les piqûres, servant de sites d'initiation des fissures de fatigue. Par ailleurs, Genel et al. [80] ont réalisé des essais de fatigue-corrosion pour un alliage 7075-T6 anodisé. Dans ce cas, l'analyse des résultats est plus complexe et dépend notamment du chargement en fatigue car il faut alors considérer non seulement l'existence de défauts pré-existants dans le film anodique du fait des étapes de décapage et d'anodisation, mais aussi le caractère protecteur vis-à-vis de la corrosion de ce film anodique. De façon a priori surprenante, un meilleur comportement en fatigue-corrosion a parfois été observé sur alliage anodisé en comparaison de l'alliage nu ; ces résultats ont été expliqués par le fait que le film anodique protège l'alliage métallique contre la corrosion et ralentit la cinétique d'amorçage des défauts de corrosion, et donc finalement l'amorçage des fissures de fatigue à partir de ces sites. L'impact de l'étape finale de colmatage a également été étudié au regard de la durée de vie en fatigue des alliages ainsi traités. Ainsi, un colmatage à l'acétate de nickel (20 minutes ;  $98^\circ\text{C}$ ) d'un film anodique sulfurique ( $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$  ; 25 minutes ;  $18^\circ\text{C}$ ) sur alliage 2214-T6 [77] induit un réseau de microfissures, qui pénètrent jusqu'au substrat, entraînant une nette dégradation des performances en fatigue.

## **I - 5 Problématiques et enjeux scientifiques de la thèse**

Tenant compte du contexte industriel spécifique à Mécaprotec, ce premier chapitre s'est restreint à une revue bibliographique concernant l'alliage d'aluminium « modèle » 1050 et l'alliage « industriel » 2024 (T3 ou T351), puis concernant l'anodisation en bain d'acide sulfurique et ses variantes, et enfin les colmatages associés et leurs incidences sur les propriétés d'usage. A l'issue de cette revue bibliographique, les problématiques et enjeux scientifiques de la thèse concernent successivement :

- le film anodique poreux non colmaté,
- le film anodique colmaté,
- l'impact sur les propriétés fonctionnelles (corrosion, fatigue, fatigue-corrosion)

**Concernant le film anodique poreux non colmaté**, il est apparu tout d'abord que la porosité dépend de nombreux paramètres opératoires liés à l'électrolyte d'anodisation, aux signaux électriques et à l'alliage d'aluminium lui-même. Ainsi, la porosité est quasi-idéale sur substrat peu allié (de type 1050) et beaucoup plus spongieuse sur un substrat multiphasé, tel que l'alliage 2024. Dans ce second cas, les études n'apportent au mieux que des caractéristiques morphologiques statistiques (diamètre moyen et densité de pores) issues d'analyses d'images MEB-FEG, présentant certaines limitations.

- **Le premier enjeu du chapitre II (§ II.1) sera donc d'évaluer la porosité du film anodique sulfurique de référence (film OAS<sub>ref</sub>) tout d'abord par observations MEB-FEG, et de confronter les résultats avec ceux plus originaux issus de la technique B.E.T. Il conviendra ensuite d'évaluer pour la première fois la tortuosité des films anodiques obtenus sur les différents alliages 1050 et 2024.**

Ensuite les études antérieures ont montré que le film anodique non colmaté possède une composition chimique complexe, incluant des oxy-hydroxydes d'aluminium hydratés, des éléments d'alliage provenant du substrat métallique, ainsi que des composés issus du bain d'anodisation. Cette composition conditionne au final les charges de surface du film anodique, dont dépendra ensuite l'attraction ou la répulsion des ions de colmatage.

- **Le deuxième objectif (§ II.2) concernera donc la caractérisation des charges de surface du film OAS<sub>ref</sub> à l'aide d'une technique originale de détermination du potentiel zêta par mesure du potentiel d'écoulement.**

La mouillabilité des films anodiques par le solvant de colmatage (ici l'eau) a été très peu étudiée auparavant, probablement car il s'agit d'une caractéristique en fait tributaire de nombreux

paramètres opératoires associés au film lui-même (porosité, tortuosité), au liquide déposé et à l'environnement gazeux.

- **Le troisième enjeu (§ II.3) consistera à effectuer des mesures rigoureuses de la mouillabilité (notamment d'angles de contact) afin de mieux comprendre l'éventuelle limitation du colmatage ultérieur, c'est-à-dire notamment la pénétration d'une part du solvant (l'eau) et d'autre part du soluté (les ions de colmatage).**

**Concernant le film anodique après colmatage**, les études antérieures ont ensuite montré la diversité des ions de colmatage employés et des mécanismes réactionnels associés, basés essentiellement d'une part sur le renforcement de l'effet barrière par précipitations de boehmite et d'hydroxydes de cations métalliques, et d'autre part par intégration d'espèces inhibitrices de la corrosion. Par ailleurs, le colmatage ne s'opère le plus souvent qu'à la surface du film anodique ou au maximum dans ses tous premiers microns en surface.

- **L'objectif du chapitre III consistera donc à étudier la pénétration des différents éléments chimiques lors de chaque traitement de colmatage (eau, bain 1, bain 1 + bain 2), puis de mettre en évidence les modifications induites en termes de charges, de composition et de morphologie, en vue idéalement d'établir les mécanismes réactionnels.**

**Concernant l'impact des traitements** (anodisation et colmatage) **sur les propriétés d'anticorrosion**, il paraît en fait difficile de comparer les résultats antérieurs issus de différentes techniques électrochimiques (polarisation, SIE...) et différents milieux, et surtout de les comparer avec le test industriel normé, nommé « test au brouillard salin », car les échelles de temps et les processus de corrosion eux-mêmes peuvent être différents.

- **Le comportement en corrosion (§ IV.1) sera d'abord étudié à l'aide des techniques électrochimiques conventionnelles, mais surtout à l'aide de l'approche innovante des charges de surface, qui apportera de nouveaux éléments concernant les interactions des espèces agressives avec les différents films colmatés.**

Enfin, concernant la fatigue et la fatigue-corrosion, les résultats sont parfois contradictoires et semblent dépendre de la nature de l'alliage d'aluminium et des traitements de décapage et d'anodisation effectués. La dissolution des particules intermétalliques grossières lors des étapes de décapage et/ou d'anodisation pourrait notamment induire la présence de piqûres de corrosion, sites préférentiels pour l'amorçage des fissures de fatigue.

- **Le dernier enjeu (§ IV.2) consistera donc en l'étude de l'impact des différents colmatages au regard de la tenue en fatigue, en particulier en précorrodant l'échantillon, voire en couplant fatigue et corrosion.**

## Bibliographie

- [1] **A.E. Hughes, N. Birbilis, J.M.C. Mol, S.J. Garcia, X. Zhou, G.E. Thompson**, High Strength Al-alloys: microstructure, corrosion and principles of protection, recent trends in processing and degradation of aluminium alloys. Prof. Zaki Ahmad (Ed.) *InTech*, (2011), ISBN: 978-953-307-734-5.
- [2] **C. Augustin**, Préviation des cinétiques de propagation de défauts de corrosion affectant les structures en alliage d'aluminium 2024. Thèse de doctorat de l'Université de Toulouse, (2008).
- [3] **F. Keller, M.S. Hunter, D.L. Robinson**, Structural features of oxide coatings on aluminium. *Journal of the Electrochemical Society* 100, 411 – 19 (1953).
- [4] **G. Patermarakis, P. Lenas, C. Karavassilis, G. Papayiannis**, Kinetics of growth of porous anodic Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films on Al metal. *Electrochimica Acta* 3, 709 – 725 (1991).
- [5] **J. Siejka, C. Ortega**, An O<sup>18</sup> study of field-assisted pore formation in compact anodic oxide films on aluminum. *Journal of the Electrochemical Society* 124, 883 (1977).
- [6] **J.S. Safrany**, Anodisation de l'aluminium et de ses alliages. *Techniques de l'ingénieur* M1630, (2008).
- [7] **T.P. Hoar, N.F. Mott**, A mechanism for the formation of porous anodic oxide films on aluminium. *Journal of Physical Chemistry of Solids* 9, 97 – 99 (1959).
- [8] **S. J. Garcia-Vergara, P. Skeldon, G. E. Thompson, H. Habazaki**, A flow model of porous anodic film growth on aluminium. *Electrochimica Acta* 52, 681 – 687 (2006).
- [9] **S. J. Garcia-Vergara, P. Skeldon, G. E. Thompson, H. Habazaki**. Pore development in anodic alumina in sulphuric acid and borax electrolytes. *Corrosion Science* 49, 3696 – 3704 (2007).
- [10] **W. Liu, Y. Zuo, S. Chen, X. Zhao, J. Zhao**, The effects of sealing on cracking tendency of anodic films on 2024 aluminium alloy after heating up to 300°C. *Surface and Coatings Technology* 203, 1244 – 1251 (2009).
- [11] **T. Aerts, J.B. Jorcin, I. De Graeve, H. Terryn**, Comparison between the influence of applied electrode and electrolyte temperatures on porous anodizing of aluminium. *Electrochimica Acta* 55, 3957 – 3965 (2010).
- [12] **F. Le Coz**, Elaboration et caractérisations de films anodiques hautement ordonnés, obtenus à partir de substrats d'aluminium. Thèse de doctorat de l'Université de Toulouse, (2007).
- [13] **G.D. Sulka, W.J. Stepniowski**, Structural features of self-organized nanopore arrays formed by anodization of aluminum in oxalic acid at relatively high temperatures. *Electrochimica Acta* 54, 3683 – 3691 (2009).
- [14] **I. Tsangaraki-Kaplanoglou, S. Theohari, T. Dimogerontakis, Y.-M. Wang, H.-H Kuo, S. Kia**, Effect of alloy types on the anodizing process of aluminum. *Surface and Coatings Technology* 200, 2634 – 2641 (2006).
- [15] **G.D. Sulka, K.G. Parkoła**, Temperature influence on well-ordered nanopore structures grown by anodization of aluminium in sulphuric acid. *Electrochimica Acta* 52, 1880 – 1888 (2007).

- [16] **Y. Goueffon**, Etude et simulation des mécanismes de dégradation de revêtements anodiques noirs sur alliage d'aluminium pour applications en environnement spatial. Thèse de doctorat de l'Université de Toulouse, (2009).
- [17] **J.P. Dasquet, D. Caillard, E. Conforto, J.P. Bonino, R. Bes**, Investigation of the anodic oxide layer on 1050 and 2024T3 aluminium alloy by electron microscopy and electrochemical impedance spectroscopy. *Thin Solid Films* 371, 183 – 190 (2000).
- [18] **L. Iglesias-Rubianes, S.J. Garcia-Vergara, P. Skeldon, G.E. Thompson, J. Ferguson, M. Beneke**, Cyclic oxidation processes during anodizing of Al–Cu alloys. *Electrochimica Acta* 52, 7148 – 7157 (2007).
- [19] **A.K. Mukhopadhyay, A.K. Sharma**, Influence of Fe-bearing particles and nature of electrolyte on the hard anodizing behaviour of AA 7075 extrusion products. *Surface and Coatings Technology* 92, 212 – 220 (1997).
- [20] **J.M. Montero-Moreno, M. Sarret, C. Müller**, Influence of the aluminum surface on the final results of a two-step anodizing. *Surface and Coatings Technology* 201, 6352 – 6357 (2007).
- [21] **S. Feliu, M.J. Bartolomé, J.A. González, V. López**, Passivating oxide film and growing characteristics of anodic coatings on aluminium alloys. *Applied Surface Science* 254, 2755 – 2762 (2008).
- [22] **M. Song, L. Peng, Z. Hai-hui, F. Chao-peng, K. Ya-fei**, Preparation of anodic films on 2024 aluminum alloy in boric acid-containing mixed electrolyte. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 18, 825 – 830 (2008).
- [23] **X. Zhou, G.E. Thompson, P. Skeldon, G.C. Wood, K. Shimizu, H. Habazaki**, Anodic oxidation of an Al-2 wt% Cu alloy : effect of grain orientation. *Corrosion Science* 41, 1089 – 1094 (1999).
- [24] **X. Qin, J. Zhang, X. Meng, L. Wang, C. Deng, G. Ding, H. Zeng, X. Xu**, Effect of ethanol on the fabrication of porous anodic alumina in sulfuric acid. *Surface and Coatings Technology* 254, 398 – 401 (2014).
- [25] **P. Skeldon, G.E. Thompson, G.C. Wood, X. Zhou, H. Habazaki, K. Shimizu**, Interactions of alloying elements during anodizing of dilute Al-Au-Cu and Al-W-Zn alloys and consequences for film growth. *Corrosion Science* 41, 291 – 304 (1998).
- [26] **G.E. Thompson**, Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications. *Thin Solid Films* 297, 192 – 201 (1997).
- [27] **C.A. Melendres, S. Van Gils, H. Terryn**, Toward a quantitative description of the anodic oxide films on aluminum. *Electrochem. Commun.* 3, 737 – 741 (2001).
- [28] **H. Habazaki, X. Zhou, K. Shimizu, P. Skeldon, G.E. Thompson, G.C. Wood**, Mobility of copper ions in anodic alumina films. *Electrochimica Acta* 42, 2627 – 2635 (1997).
- [29] **X. Zhou, G.E. Thompson, H. Habazaki, K. Shimizu, P. Skeldon, G.C. Wood**, Copper enrichment in Al-Cu alloys due to electropolishing and anodic oxidation. *Thin Solid Films* 293, 327 – 332 (1997).
- [30] **G. Patermarakis, J. Chandrinos, K. Moussoutzanis**, Interface physicochemical processes controlling sulphate anion incorporation in porous anodic alumina and their dependence on the thermodynamic and transport properties of cations. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 510, 59 – 66 (2001).
- [31] **K. Shimizu, H. Habazaki, P. Skeldon, G.E. Thompson, G.C. Wood**, Migration of sulphate ions in anodic alumina. *Electrochimica Acta* 45, 1805 – 1809 (2000).
- [32] **G.V. Franks, Y. Gan**, Charging behavior at the alumina–water interface and implications for ceramic processing. *Journal of the American Ceramic Society* 90, 3373 – 3388 (2007).

- [33] **B.J. Pedimonte, T. Moest, T. Luxbacher, C. von Wilmowsky, T. Fey, K. Schlegel, P. Greil**, Morphological zeta-potential variation of nanoporous anodic alumina layers and cell adherence. *Acta Biomaterialia* 10, 968 – 974 (2014).
- [34] **T.P. Hoar, G.C. Wood**, The sealing of porous anodic oxide films on aluminium. *Electrochimica Acta* 7, 333 – 353 (1962).
- [35] **L. Hao, B.R. Cheng**, Sealing processes of anodic coatings - past, present and future. *Metal Finishing*, 8 – 18 (2000).
- [36] **V. Lopez, E. Otero, E. Escudero, J.A. Gonzalez**, Nanostructural changes in porous anodic films on aluminum during aging. *Surface and Coatings Technology* 154, 34 – 41 (2002).
- [37] **K. Wefers**, The mechanism of sealing of anodic oxide coatings on aluminium Part 2. *Aluminium* 49, 622 – 624 (1973).
- [38] **V. Lopez, E. Otero, A. Bautista, J.A. Gonzalez**, Sealing of anodic films obtained in oxalic acid baths. *Surface and Coatings Technology* 124, 76 – 84 (2000).
- [39] **M.J. Bartolomé, V. López, E. Escudero, G. Caruana, J.A. González**, Changes in the specific surface area of porous aluminium oxide films during sealing. *Surface and Coatings Technology* 200, 4530 – 4537 (2006).
- [40] **K. Wefers**, The mechanism of sealing of anodic oxide coatings on aluminium Part 1. *Aluminium* 49, 553 – 561 (1973).
- [41] **A. Bautista, J.A. Gonzalez, V. Lopez**, Influence of triethanolamine additions on the sealing mechanism of anodised aluminium. *Surface and Coatings Technology* 154, 49 – 54 (2002).
- [42] **R.C. Spooner, D.J. Forsyth**, X-ray emission spectroscopic study of the sealing of sulfuric acid anodic films on aluminium. *Plating* 55, 336 – 344 (1968).
- [43] **J.A. Gonzalez, V. Lopez, E. Otero, A. Bautista, R. Lizarbe, C. Barba, J.L. Baldonado**, Overaging of sealed and unsealed aluminium oxide films. *Corrosion Science* 39, 1109 – 1118 (1997).
- [44] **G. Boisier, A. Lamure, N. Pébère, N. Portail, M. Villatte**, Corrosion protection of AA2024 sealed anodic layers using the hydrophobic properties of carboxylic acids. *Surface and Coatings Technology* 203, 3420 – 3426 (2009).
- [45] **A. Hakimzad, K. Raeissi, F. Ashrafzadeh**, A comparative study of corrosion performance of sealed anodized layers of conventionally colored and interference-colored aluminium. *Surface and Coatings Technology* 206, 4628 – 4633 (2012).
- [46] **G.C. Wood, V.J.J. Marron**, Studies of the sealing of anodized aluminium using AC impedance techniques and electron probe microanalysis: Part I- Sealing in typical salt solutions. *Transactions of the Institute of Metal Finishing* 45, 17 – 26 (1967).
- [47] **M.S. Hunter, R.P. Towner, D.L. Robinson**, Hydration of anodic oxide films. *Proc. Amer. Electropl. Soc. 46<sup>th</sup> ann. Conf.*, 3-8 (1959).
- [48] **J. Lee, U. Jung, W. Kim, W. Chung**, Effects of residual water in the pores of aluminum anodic oxide layers prior to sealing on corrosion resistance. *Applied Surface Science* 283, 941 – 946 (2013).
- [49] **A. Pernot-Gehin**, Etude des procédés de colmatage d'alliages d'aluminium anodisé. Thèse de doctorat de l'université de Nancy, (2007).
- [50] **S. Wernick, R. Pinner**, Les traitements de surface et la finition de l'aluminium et de ses alliages. *Ed. Eyrolles*, (1962).
- [51] **B.R. Cheng, L. Hao**, Comparative study of the effects of sealing processes on the wear resistance and the sealing quality of hard anodic coatings. *Metal Finishing*, 48 – 55 (2000).
- [52] **Y. Moji**, Method for sealing an aluminium oxide film. US Patent 4504325, (1985).

- [53] **F. Pearlstein, S. Vinod, Agarwala.** Immersion in an aqueous acidic solution free of hexavalent chromium and containing a trivalent chromium compound and an alkaline reagent ; oxidation aftertreatment. US Patent 5374347 (1994).
- [54] **A. Dito, F. Tegiacci,** Cold sealing of anodized aluminium with nickel salt solution. *Plating and Surface Finishing* 72, 72 – 78 (1985).
- [55] **R.C. Spooner,** Methods of sealing anodic aluminium. US Patent 2899368A, (1959).
- [56] **D.L. Dull, F.B. Mansfeld,** Sealing solution consisting of a dilute solution of cerium and yttrium salts ; nontoxic ; paint adhesion ; corrosion resistance ; aerospace. US Patent 6248184B1, (2001).
- [57] **X. Yu, C. Cao,** Electrochemical study of the corrosion behavior of Ce sealing of anodized 2024 aluminum alloy. *Thin Solid Films* 423, 252 – 256 (2003).
- [58] **G. Patermarakis, N. Papandreadis,** Effect of the structure of porous anodic Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films on the mechanism of their hydration and pore closure during hydrothermal treatment. *Electrochimica Acta* 38, 1413 – 1420 (1993).
- [59] **L. Domingues, J.C.S. Fernandes, M. Da Cunha Belo, M.G.S. Ferreira, L. Guerra-Rosa,** Anodising of Al 2024-T3 in a modified sulphuric acid/boric acid bath for aeronautical applications. *Corrosion Science* 45, 149 – 160 (2003).
- [60] **J.S. Wainright, O. Murphy, M.R. Antonio,** The oxidation state and coordination environment of chromium in a sealed anodic aluminium oxide film by X-ray absorption spectroscopy. *Corrosion Science* 33, 281 – 293 (1992).
- [61] **E. Rocca, D. Vantelon, S. Reguer, F. Mirambet,** Structural evolution in nanoporous anodic aluminium oxide. *Materials Chemistry and Physics* 134, 905 – 911 (2012).
- [62] **V. Guillaumin, G. Mankowski,** Localized corrosion of 2024 T351 aluminium alloy in chloride media. *Corrosion Science* 41, 421 – 438 (1999).
- [63] **M.B. Spoelstra, E.P.M. van Westing, J.H.W. de Wit,** Characterisation of unsealed anodic oxide layers on aluminium. *Materials and Corrosion* 52, 661 – 666 (2001).
- [64] **V. Moutarlier, M.P. Gigandet, L. Ricq, J. Pagetti,** Electrochemical characterisation of anodic oxidation films formed in presence of corrosion inhibitors. *Applied Surface Science* 183, 1 – 9 (2001).
- [65] **V. Moutarlier, M.P. Gigandet, J. Pagetti,** Characterisation of pitting corrosion in sealed anodic films formed in sulfuric, sulfuric/molybdate and chromic media. *Applied Surface Science* 206, 237 – 249 (2003).
- [66] **V. Moutarlier, M.P. Gigandet, J. Pagetti, S. Linget,** Influence of molybdate species added to sulphuric acid on composition and morphology of the anodic layers formed on 2024 aluminium alloy. *Thin Solid Films* 483, 197 – 204 (2005).
- [67] **M.A. Arenas, A. Conde, J.J. de Damborenea,** Effect of acid traces on hydrothermal sealing of anodising layers on 2024 aluminium alloy. *Electrochimica Acta* 55, 8704 – 8708 (2010).
- [68] **N. Du, S. Wang, Q. Zhao, Z. Shao,** Effects of boric acid on microstructure and corrosion resistance of boric/sulfuric acid anodic film on 7050 aluminum alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 22, 1655 – 1660 (2012).
- [69] **J. Zhang, X. Zhao, Y. Zuo, J. Xiong,** The bonding strength and corrosion resistance of aluminum alloy by anodizing treatment in a phosphoric acid modified boric acid/sulfuric acid bath. *Surface and Coatings Technology* 202, 3149 – 3156 (2008).

- [70] **M. García-Rubio, P. Ocón, M. Curioni, G.E. Thompson, P. Skeldon, A. Lavía, I. García,** Degradation of the corrosion resistance of anodic oxide films through immersion in the anodising electrolyte. *Corrosion Science* 52, 2219 – 2227 (2010).
- [71] **X. Yu, C. Yan, C. Cao,** Study on the rare earth sealing procedure of the porous film of anodized Al6061/SiC<sub>p</sub>. *Materials Chemistry and Physics* 76, 228 – 235 (2002).
- [72] **Y. Zuo, P.-H Zhao, J.-M Zhao,** The influences of sealing methods on corrosion behavior of anodized aluminium alloys in NaCl solutions. *Surface and Coatings Technology* 166, 237 – 242 (2003).
- [73] **F. Snogan, C. Blanc, G. Mankowski, N. Pébère,** Characterisation of sealed anodic films on 7050 T74 and 2214 T6 aluminium alloys. *Surface and Coatings Technology* 154, 94 – 103 (2002).
- [74] **S.I. Rokhlin, J.Y. Kim, H. Nagy, B. Zoofan,** Effect of pitting on fatigue crack initiation and fatigue life. *Eng. Fract. Mech.* 62, 425 – 44 (1998).
- [75] **R.G. Rateick, R.J. Griffith, D.A. Hall, K.A. Thompson,** Relationship of microstructure to fatigue strength loss in anodized aluminium–copper alloys. *Mater Sci. Technol.* 21, 1227–1235 (2005).
- [76] **M. Chaussumier, C. Mabru, M. Shahzad, R. Chieragatti, F. Rezai-Aria,** A predictive fatigue life model for anodized 7050 aluminium alloy. *International Journal of Fatigue* 48, 205 – 213 (2013).
- [77] **M. Shahzad, M. Chaussumier, R. Chieragatti, C. Mabru, F. Rezai-Aria,** Effect of sealed anodic film on fatigue performance of 2214-T6 aluminum alloy. *Surface and Coatings Technology* 206, 2733 – 2739 (2012).
- [78] **E. Cirik, K. Genel,** Effect of anodic oxidation on fatigue performance of 7075-T6 alloy. *Surface and Coatings Technology* 202, 5190 – 5201 (2008).
- [79] **L. Hemmouche, C. Fares, M.A. Belouchrani,** Influence of heat treatments and anodization on fatigue life of 2017A alloy. *Engineering Failure Analysis* 35, 554 – 561 (2013).
- [80] **K. Genel,** Environmental effect on the fatigue performance of bare and oxide coated 7075-T6 alloy. *Engineering Failure Analysis* 32, 248 – 260 (2013).



**Chapitre II**

**Porosité, tortuosité, charges de surface et mouillabilité  
du film anodique poreux de référence  $OAS_{ref}$**

Introduction.....	47
<b>II - 1 Elaboration du film anodique de référence (<math>OAS_{ref}</math>).....</b>	<b>47</b>
II - 1.1 Alliages et substrats .....	47
II - 1.2 Prétraitements .....	49
II - 1.3 Formation du film anodique de référence $OAS_{ref}$ .....	49
<b>II - 2 Porosité et tortuosité du film anodique de référence (<math>OAS_{ref}</math>).....</b>	<b>50</b>
II - 2.1 Diamètre et densité de pores, porosité .....	50
II - 2.2 Evaluation de la tortuosité.....	52
<b>II - 3 Composition chimique du film anodique de référence (<math>OAS_{ref}</math>) .....</b>	<b>55</b>
<b>II - 4 Charges de surface du film anodique de référence (<math>OAS_{ref}</math>).....</b>	<b>58</b>
II - 4.1 Choix d'un électrolyte adapté .....	58
II - 4.2 Mesure des charges de surface.....	59
II - 4.3 Charges de surface du film anodique de référence .....	60
<b>II - 5 Evaluation de la mouillabilité du film <math>OAS_{ref}</math>.....</b>	<b>62</b>
II - 5.1 Choix des conditions de mesure .....	62
II - 5.2 Evolution de la mouillabilité sur Film $OAS_{ref}$ .....	64
II - 5.2.1 Angle de contact, corde, hauteur et volume de « goutte apparente ».....	65
II - 5.2.2 Bilan volumique et pénétration de l'eau dans la porosité .....	67
II - 5.2.3 Formation du film précurseur .....	69
II - 5.2.4 Influence de l'épaisseur du film sur l'angle de contact.....	71
II - 5.2.5 Discussion autour des modèles d'infiltration existants.....	72
<b>II - 6 Conclusion et perspectives.....</b>	<b>75</b>
<b>Bibliographie du chapitre II .....</b>	<b>77</b>

## **Introduction**

L'étude bibliographique précédente (Chapitre I) a mis en évidence la complexité du film anodique poreux non colmaté, en termes de microstructure et de composition. Or, la compréhension des mécanismes de colmatage ultérieur suppose une connaissance préalable poussée de l'ensemble des caractéristiques du film anodique avant colmatage. Par exemple, la mouillabilité, qui conditionne la pénétration du bain de colmatage dans les pores du film anodique, dépend notamment de sa porosité et de ses charges de surface. En conséquence, l'objectif principal de ce **deuxième chapitre** est d'évaluer les caractéristiques du film anodique modèle poreux, avant colmatage.

- Le chapitre débutera (§ II.1) par la présentation des différents substrats (1050 laminé, 2024 laminé et 2024 usiné) utilisés dans cette étude, puis de leurs prétraitements et du traitement d'anodisation.
- La porosité et la tortuosité des films seront ensuite étudiées (§ II.2) sur les trois substrats à l'aide de deux techniques différentes (MEB-FEG, BET krypton), tandis que la composition chimique sera abordée par analyse EDX (§ II.3) et les charges de surface seront caractérisées (§ II.4) par mesure du potentiel d'écoulement. Enfin, la mouillabilité sera évaluée (§ II.5) en vue d'expliquer en particulier les colmatages superficiels généralement observés.

## **II - 1 Elaboration du film anodique de référence (OAS<sub>ref</sub>)**

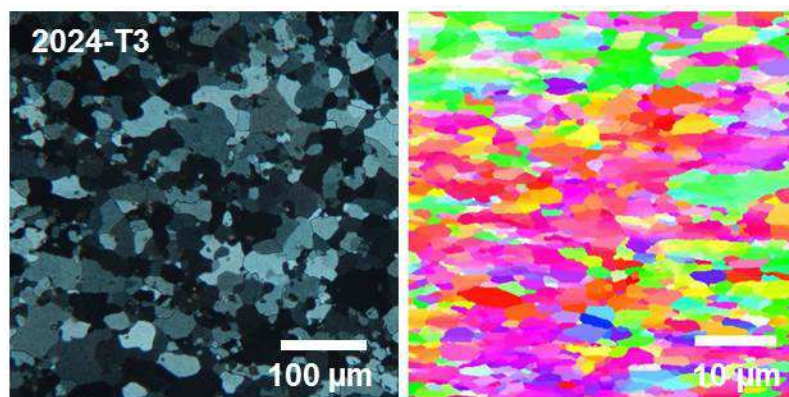
### **II - 1.1 Alliages et substrats**

Deux alliages ont été utilisés dans cette étude : les alliages 1050 et 2024 (cf § I-1.). L'alliage 1050 a été utilisé en tant qu'alliage « modèle » permettant une première approche dans la compréhension des mécanismes de colmatage, tandis que l'alliage 2024, plus complexe, traduit la réalité industrielle. En considérant les traitements thermomécaniques subis par ces alliages et les préparations de surface, quatre types de substrats ont été utilisés : 1050 (laminé 1 mm), 2024 T3 (laminé 1 mm), 2024 T3 (usiné 3 mm) et 2024 T351 (laminé 60 mm). Ce dernier substrat, étant destiné spécifiquement à l'élaboration des éprouvettes de fatigue et fatigue-corrosion, ne sera abordé que dans le Chapitre IV.

Des observations au microscope optique (MO) de la microstructure du substrat 2024-T3 (laminé 1 mm) ont été effectuées après polissage mécanique et traitement électrolytique préalables (cf A-1.2.1). La Figure II - 1 révèle des grains plus ou moins équiaxes de diamètre compris entre 5 et 80  $\mu\text{m}$ , comportant des particules intermétalliques grossières principalement localisées aux joints de grains. Ces particules intermétalliques sont globalement sphériques et possèdent des diamètres allant de

2,4 à 8,8  $\mu\text{m}$ , avec un diamètre moyen égal à  $5 \pm 2 \mu\text{m}$  ; leur forme et leur taille indiquent que ces particules pourraient correspondre à la phase S- $\text{Al}_2\text{CuMg}$ , en accord avec Augustin et al. [1]. En revanche, leur densité est de l'ordre de  $7,7 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$ , soit 2,1% de la surface, ce qui correspond au double de la fraction surfacique (1%) rapportée par Guillaumin et al. [2]. Quant aux particules de type Al-Cu-Mn-Fe, habituellement de formes irrégulières et possédant une taille moyenne de 20 – 30  $\mu\text{m}$  [2,3], elles sembleraient ne pas être observées ici à moins qu'elles ne soient, dans cet alliage, plus petites et aient été confondues avec les particules de phase S. Enfin, les dispersoïdes  $\text{Al}_{20}\text{Mn}_3\text{Cu}$ , souvent observés dans cette nuance, ne peuvent pas être mis en évidence par microscopie optique, car ils sont sous forme de plaquettes de 10 à 100 nm.

La préparation métallographique du substrat 1050 diffère un peu (cf A-1.2.1) de celle du substrat 2024-T3 (laminé 1 mm). Après cette étape de préparation, la morphologie des grains de l'alliage 1050 a été caractérisée par diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD : *electron backscatter diffraction* (cf A-1.2.1)), révélant des grains organisés suivant des orientations cristallographiques multiples. Les grains du substrat 1050 sont allongés dans le sens de laminage et présentent des longueurs variant entre 0,4 et 8,2  $\mu\text{m}$ , avec une moyenne à  $3 \pm 2 \mu\text{m}$ . Les particules intermétalliques AlFeSi habituellement présentes n'ont pas été observées sur les clichés EBSD obtenus.



**Fig. II - 1** : Observation des microstructures du substrat 2024 T3 (laminé 1 mm) et du substrat 1050 (laminé 1 mm), par microscopie optique et EBSD respectivement

Les échantillons (50x50x1mm de surface traitée) subissent deux prétraitements de surface (un dégraissage suivi par un décapage) et une oxydation anodique (/anodisation) en milieu d'acide sulfurique (OAS) avant colmatage. Ces prétraitements sont réalisés au laboratoire dans des conditions rigoureusement identiques (hormis le prédégraissage) à celles des chaînes industrielles.

### II - 1.2 Prétraitements

Le **dégraissage** débute par un pré-dégraissage à l'aide d'acétone (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, destiné à ôter la plus grosse partie des graisses et autres composés organiques présents à l'issue de la mise en forme (laminage et découpe) et du stockage. Les plaques sont ensuite immergées pendant 20 min. dans un bain (pH ≈ 9 ; 60 ± 2°C) composé de tripolyphosphate Na<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub> (40 g.L<sup>-1</sup>) et de tétraborate de sodium (borax) Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>.10H<sub>2</sub>O (40 g.L<sup>-1</sup>). Le traitement de dégraissage est immédiatement suivi par un rinçage à l'eau désionisée, puis par un traitement de décapage. Le traitement de décapage consiste en une immersion de 5 min. dans une solution sulfo-nitro-ferrique à pH ≈ 2, maintenue à la température de 25 ± 5°C. Ce traitement possède une action de décapage modérée. En effet, l'enlèvement de matière est beaucoup plus faible (0,1-0,2µm/h) qu'un décapage sodique par exemple (1-3 µm/min) puisque ce traitement a été développé pour décaper seulement le film passif (d'environ 15 nm) et déchausser les particules intermétalliques de petites dimensions (de type Al<sub>2</sub>CuMg) insérées dans la matrice de l'alliage 2024, dans le but de diminuer sa sensibilité à la corrosion. Les particules intermétalliques riches en cuivre sont en effet facilement déchaussées puisqu'elles possèdent un comportement cathodique vis-à-vis de la matrice, entraînant la dissolution de la matrice adjacente. La surface est ensuite rincée à l'eau désionisée, à température ambiante.

### II - 1.3 Formation du film anodique référence (OAS<sub>ref</sub>)

A l'issue de l'étape de décapage, l'anodisation est réalisée dans une cellule double-enveloppe (Fig. II - 2) comportant l'échantillon (l'anode) et une plaque de plomb (56x56x1mm de surface immergée) comme contre-électrode (/la cathode).

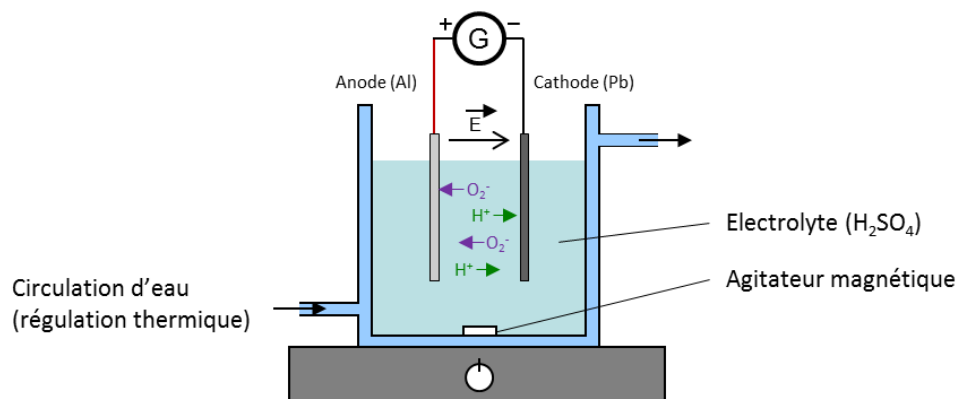


Fig. II - 2 : Schéma du montage d'anodisation

L'échantillon est anodisé (générateur TDK lambda GEN 300-S) à une tension nominale comprise entre 14-16V, en imposant une rampe initiale d'environ 3V/min. Seule la durée de polarisation à la tension nominale diffère en fonction de l'alliage utilisé, c'est-à-dire 10min. et 15min. pour les alliages 1050 et 2024 respectivement.

L'électrolyte est constitué d'une solution aqueuse d'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) à 180-220 g.L<sup>-1</sup> (c.à.d 1,84-2,24 mol.L<sup>-1</sup>), dont la température est régulée par un cryostat (HUBER Polystat CC2) assurant une circulation d'eau dans les parois de la cellule double-enveloppe. L'agitation, réglée à 200 rotations/min, est également un paramètre-clef ayant pour but de dissiper la chaleur produite durant l'anodisation. La température de l'électrolyte est comprise entre 18-20 ± 0,5°C pour le film sur alliages 1050 et 2024 (et les deux types de substrats correspondants). Les échantillons sont abondamment rincés à l'eau distillée après l'étape d'anodisation.

Dans ces conditions opératoires, quel que soit le substrat, le film anodique de référence (OAS<sub>ref</sub>) obtenu, possède une épaisseur typique de 5,0 ± 0,5 µm, ce qui est conforme au cahier des charges industriel et au brevet correspondant [4]. Il convient maintenant d'en étudier et décrire plus précisément la porosité et la tortuosité, la composition chimique, les charges de surface et la mouillabilité, afin de préparer au mieux l'étape ultérieure de colmatage et d'améliorer les propriétés finales en anti-corrosion.

## II - 2 Porosité et tortuosité du film anodique de référence (OAS<sub>ref</sub>)

### II - 2.1. Diamètre et densité de pores, porosité

Le film anodique OAS de référence (OAS<sub>ref</sub>) non colmaté a été élaboré sur substrats 1050 (1mm) et 2024 (1 et 3 mm) puis caractérisé au MEB-FEG (Fig. II - 3). L'exploitation des clichés MEB-FEG à l'aide du logiciel imageJ a permis tout d'abord d'obtenir les graphiques de répartition des diamètres de pores en fonction du substrat utilisé (Fig. II - 4). Ainsi, le film anodique sur alliage 1050, ayant des pores de diamètre compris entre 6 et 18 nm (Fig. II - 4a), possède une distribution en taille de pore légèrement plus large que les films sur substrat 2024 (Fig. II - 4b et II - 4c), dont les diamètres vont de 4 à 14 nm.

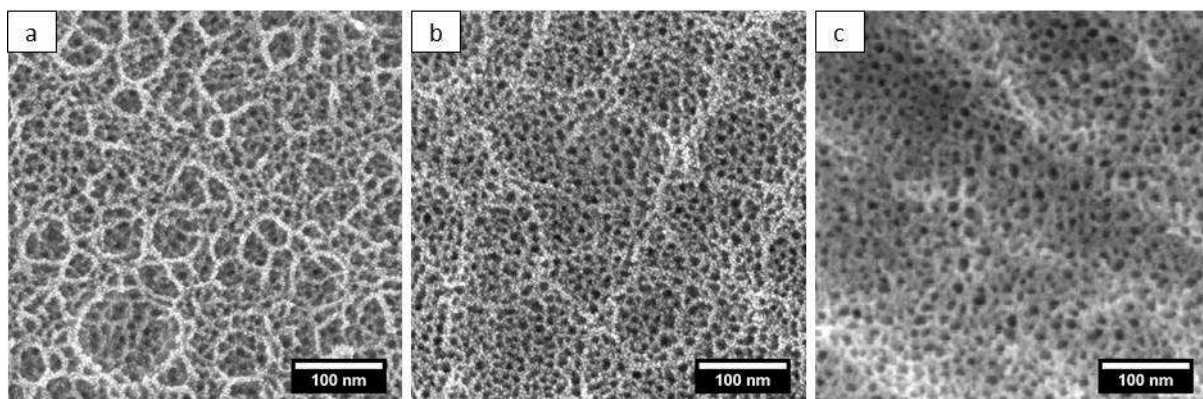
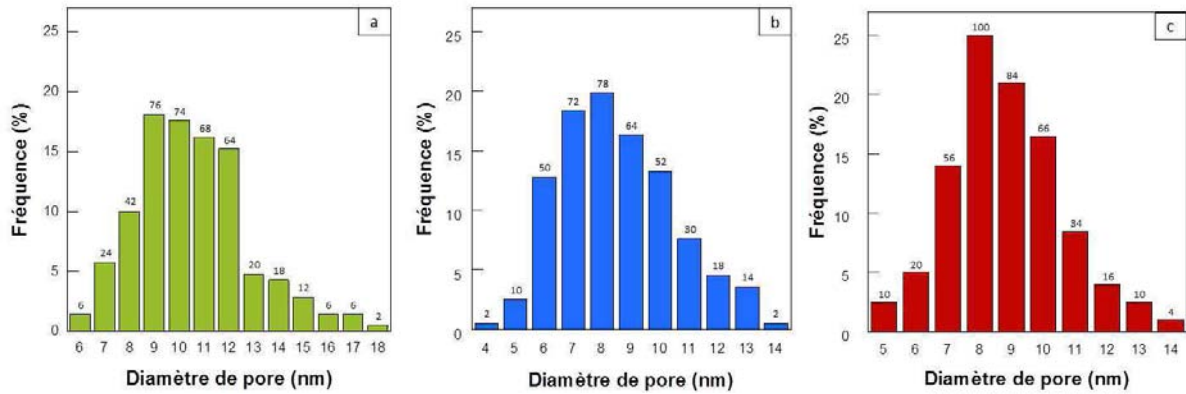


Fig. II - 3 : Clichés MEB-FEG surfaciques (plan L-TL des tôles) du film OAS<sub>ref</sub> sur substrats (a) 1050 laminé 1 mm, (b) 2024T3 laminé 1 mm, (c) 2024T3 usiné 3 mm



**Fig. II - 4 :** Diagrammes de distribution des diamètres de pore sur substrats (a) 1050 laminé 1 mm, (b) 2024T3 laminé 1 mm, (c) 2024T3 usiné 3 mm

Le Tableau II-1 montre par ailleurs les caractéristiques morphologiques du film anodique telles que le diamètre moyen de pores (cf. A - 1.2.2), la densité de pores et la porosité résultant, pour chacun des substrats.

Substrat	1050	2024	2024
	laminé 1 mm	laminé 1 mm	usiné 3 mm
Diamètre pores (nm)	6 - 18	4 - 14	5 - 14
Diamètre moyen pores (nm)	10	8	8
Écart-type (nm)	4	2	2
Densité de pores (cm <sup>-2</sup> )	1,8.10 <sup>11</sup>	2,5.10 <sup>11</sup>	3,2.10 <sup>11</sup>
Porosité (%)	15 ± 3	15 ± 3	17 ± 3

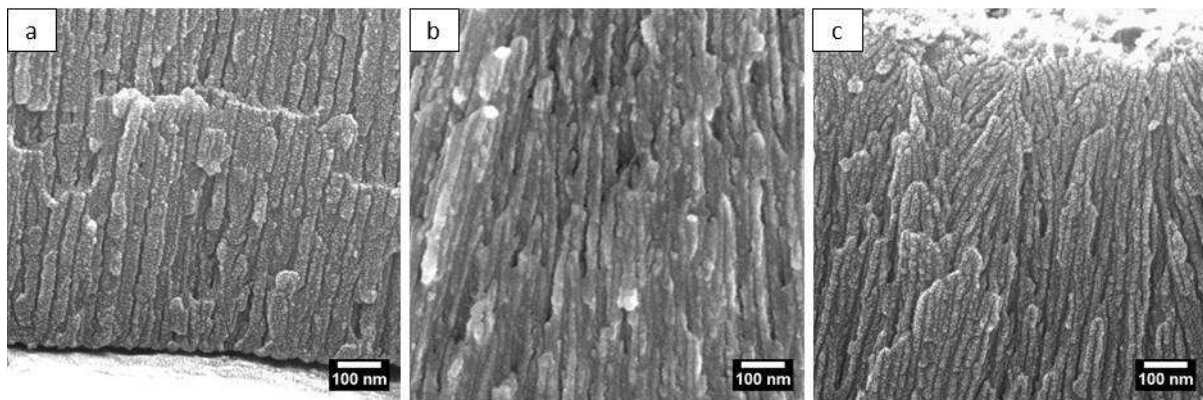
**Tableau II - 1 :** Caractéristiques morphologiques des films anodiques élaborés sur substrats 1050 (laminé 1 mm), 2024-T3 (laminé 1 mm) et 2024-T3 (usiné 3 mm)

Le diamètre moyen de pores pour le film sur alliage 1050 est égal à 10 nm, tandis que les films sur substrats 2024 (1 et 3mm) possèdent un diamètre moyen de pores de 8 nm. Cependant au vu des écarts-types, ces diamètres moyens ne peuvent être considérés comme significativement différents. Pour comparaison, Moutarlier et al. [5] ont réalisé une anodisation galvanostatique (1mA/cm<sup>2</sup>, 20min., 20°C) et obtenu des films anodiques d'une épaisseur moyenne de 3,2µm et ayant un diamètre moyen de pores estimé à environ 20 nm. Le Tableau II-1 montre en outre que les densités de pores sur les deux substrats 2024T3 semblent supérieures à celle du film anodique sur alliage 1050. Toutefois, quel que soit le substrat considéré, la porosité semble finalement inchangée, ayant

pour valeur de  $15 \text{ à } 17 \pm 3\%$ . En résumé, les vues surfaciques MEB-FEG et leurs analyses ultérieures ont ainsi mis en évidence une porosité comparable pour les films anodiques élaborés sur les trois types de substrats. Il convient de relativiser ce résultat en considérant que, soit les porosités sont effectivement équivalentes, soit cette approche expérimentale (basée sur les observations surfaciques MEB-FEG) n'est pas suffisante ou satisfaisante pour évaluer les caractéristiques, en particulier la porosité, de ces films anodiques. En conséquence, l'étude a été poursuivie par l'évaluation de la surface spécifique des films anodiques OAS<sub>ref</sub>, ainsi que d'une autre caractéristique structurale, en l'occurrence la tortuosité (cf. § I-2.2.2.), qui jusqu'à présent n'a jamais été évaluée, à notre connaissance, pour des films anodiques.

## II - 2.2 Evaluation de la tortuosité

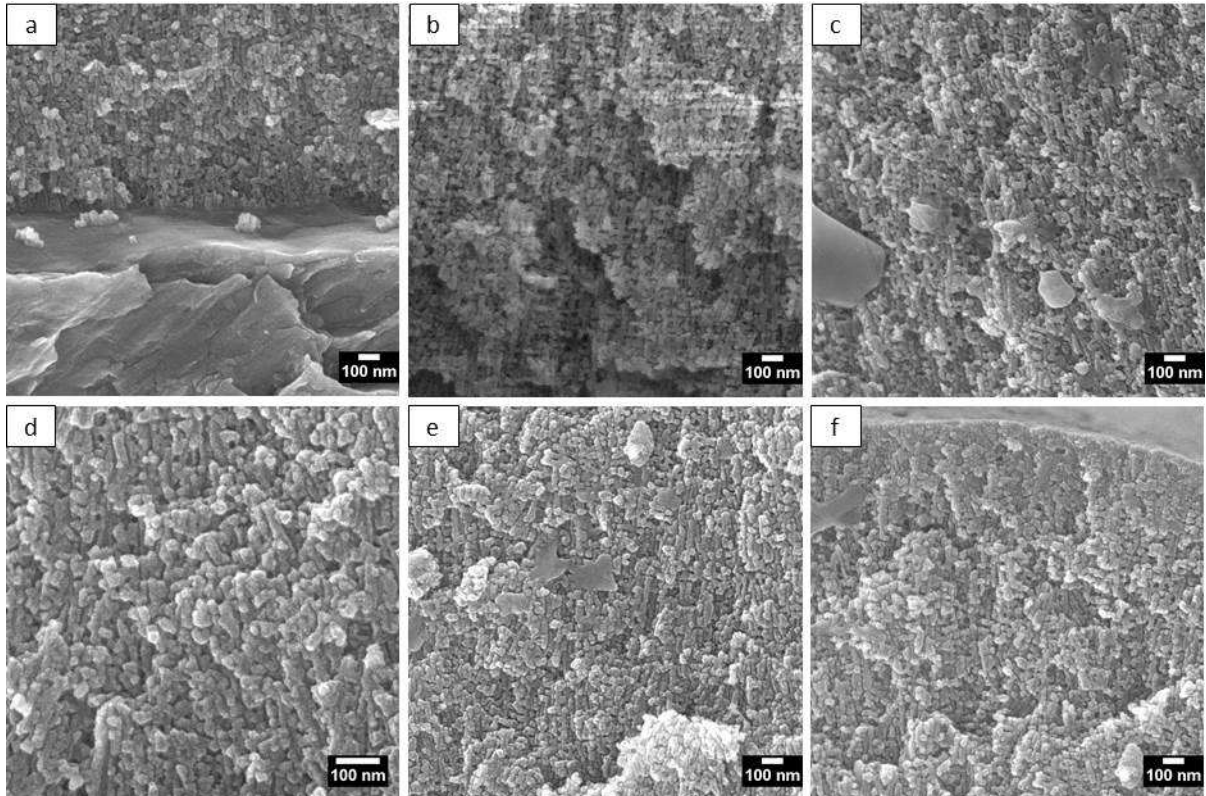
Les films anodiques (OAS<sub>ref</sub>) ont été élaborés sur les trois substrats (1050 et 2024 (1mm) et sur 2024 (3mm)) puis leurs coupes transversales respectives ont été observées par MEB-FEG (Fig. II - 5 et II - 6). La Figure II - 5 montre en particulier que, sur substrat 1050, les pores forment des colonnes disposées perpendiculairement au substrat en bas du film (Fig. II - 5a). En haut du film, l'orientation des pores change et leur organisation devient plus complexe (Fig. II - 5c).



**Fig. II - 5 :** Clichés MEB-FEG (a) en bas, (b) au milieu, (c) en haut de la coupe transversale du film anodique OAS<sub>ref</sub> sur substrat 1050 laminé 1 mm

Concernant les deux substrats 2024 (1 et 3mm), les films anodiques possèdent tous deux une structure spongieuse avec des pores présentant une tortuosité importante (Fig. II - 6). Dans le cas du film sur substrat 2024 (1mm), la tortuosité paraît homogène sur l'ensemble de l'épaisseur. En revanche, le film anodique sur substrat 2024 (3mm) paraît présenter une structure plus dense en haut (Fig. II - 6f) qu'au milieu du film (Fig. II - 6e).





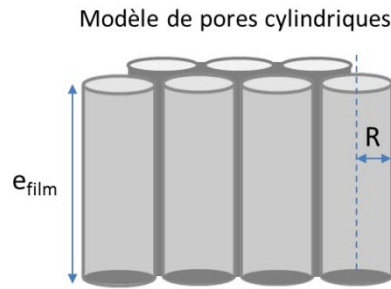
**Fig. II - 6** : Clichés MEB-FEG (a) en bas, (b) au milieu, (c) en haut de la coupe transversale du film anodique OAS<sub>ref</sub> sur substrat 2024T3 (laminé 1 mm), et (d) en bas, (e) au milieu, (f) en haut de la coupe transversale du film anodique OAS<sub>ref</sub> sur substrat 2024T3 (usiné 3mm)

Cependant, il est clair que toutes ces observations demeurent pour partie subjectives et qualitatives, ce qui a motivé l'utilisation d'une autre approche expérimentale basée sur la technique B.E.T. Cette technique a été mise en œuvre afin de quantifier tout d'abord la surface « spécifique » réelle ( $S_{BET}$ ) des films anodiques élaborés sur les trois substrats. Dans ce cas, la surface spécifique n'est pas exprimée en  $m^2.g^{-1}$  pour deux raisons : la première réside dans le fait que, lors de la mesure BET, le film anodique est toujours supporté sur le substrat, tandis que la seconde se base sur la difficulté à connaître exactement la masse du film anodique [6-9] en raison de sa composition complexe, en réalité un mélange de  $Al_2O_3$  hydraté,  $Al(O)OH$  et  $Al(OH)_3$ , avec inclusions d'éléments provenant de l'alliage d'aluminium et d'anions provenant de l'électrolyte. La surface obtenue par analyse BET sera donc exprimée par unité de surface de film ( $m^2.cm^{-2}$ ), et non  $m^2.g^{-1}$ . Par ailleurs, les données issues de l'analyse des clichés MEB-FEG de surface ont permis d'en déduire une surface spécifique calculée ( $S_{FEG}$ ) en supposant un modèle de pores cylindriques (Fig. II-7) et en utilisant les équations II-1 et II-2.

$$S_{FEG} = \rho \cdot S_{pore} + S_{ext} \quad \text{Eq. II - 1}$$

avec 
$$S_{pore} = 2\pi \cdot R \cdot e_{film} + \pi \cdot R^2 \quad \text{Eq. II - 2}$$

et  $S_{ext}$  : aire de la surface entre les pores.



**Fig. II - 7** : Schéma représentant le modèle de pores cylindriques utilisé pour calculer  $S_{FEG}$

Le Tableau II - 2 permet alors de comparer les surfaces spécifiques mesurées par B.E.T. ( $S_{BET}$ ) avec celles calculées à l'aide du modèle ( $S_{FEG}$ ) pour trois valeurs de diamètre moyen de pores pour chacun des trois substrats. Dans le cas du substrat 1050, les deux valeurs de surface spécifique sont proches ( $S_{BET} = 2,74$  et  $S_{FEG} = 2,86 \text{ m}^2.\text{cm}^{-2}$ ) pour un diamètre de pores de l'ordre de 10 nm. En revanche, un écart significatif a été mis en évidence ( $S_{BET} \approx 1,4.S_{FEG}$ ) dans le cas du film sur substrat 2024 (1mm). Cet écart a été attribué à la tortuosité, dont la contribution n'est pas prise en compte pour le calcul de  $S_{FEG}$ , les pores étant considérés comme cylindriques. L'écart s'accroît encore dans le cas du film sur substrat 2024 (3mm), qui possède une surface spécifique significativement plus importante que sur substrat 2024 (1mm) (5,95 et 4,06  $\text{m}^2.\text{cm}^{-2}$  respectivement).

	1050			2024			2024		
	laminé 1 mm			laminé 1 mm			usiné 3 mm		
<b><math>(S_{BET} \pm 0.02).10^{-2} (\text{m}^2.\text{cm}^{-2})</math></b>	<b>2,74</b>			<b>4,06</b>			<b>5,95</b>		
Diamètre pore $\pm 1$ (nm)	9	10	11	7	8	9	7	8	9
Densité de pores ( $n^{bre}/\text{cm}^2$ )	1,8.10 <sup>11</sup>			2,5.10 <sup>11</sup>			3,2.10 <sup>11</sup>		
<b><math>S_{FEG} .10^{-2} (\text{m}^2.\text{cm}^{-2})</math></b>	2,57	<b>2,86</b>	3,14	2,47	<b>2,83</b>	3,18	3,17	<b>3,62</b>	4,07
Tortuosité	<b>0,96</b>			<b>1,43</b>			<b>1,64</b>		

**Tableau II - 2** : Comparaison de la tortuosité et des surfaces spécifiques mesurée ( $S_{BET}$ ) et calculée ( $S_{FEG}$ ) pour trois diamètres de pores

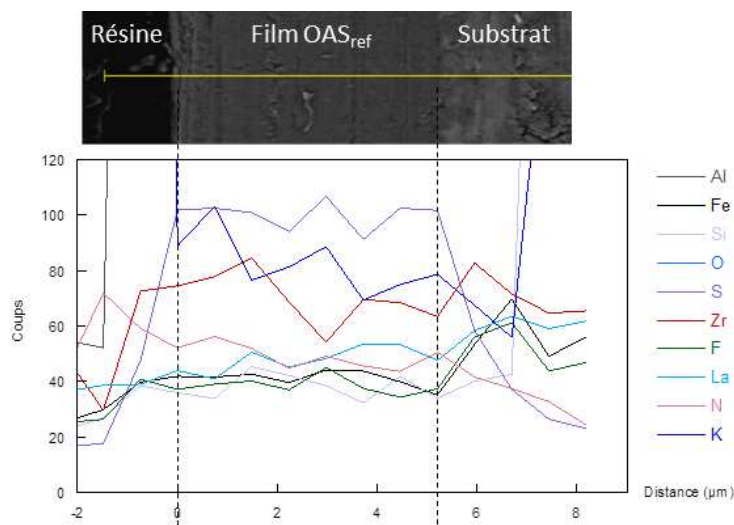
En effet, la surface calculée avec le diamètre de pore de 8 nm fourni par les données MEB-FEG, vaut  $3,62.10^{-2}m^2.cm^{-2}$ , valeur qui est loin de correspondre à la valeur mesurée par B.E.T. ( $5,95.10^{-2}m^2.cm^{-2}$ ). Encore une fois, cette différence est attribuée à la tortuosité, dont le Tableau II-2 reporte pour la première fois des valeurs pour chacun des trois substrats, c'est-à-dire 0,96 (1050 1mm), 1,43 (2024 1mm), 1,64 (2024 3mm). Ces résultats montrent, en particulier, que cette approche expérimentale permettrait de distinguer différents types de porosité, en particulier spongieuse, ce qui n'avait jamais été fait auparavant et de mettre en évidence l'influence du substrat (ici 2024 laminé 1mm ou 2024 usiné 3mm) sur la porosité, en dépit de traitements de surface strictement identiques.

### II - 3 Composition chimique du film anodique de référence (OAS<sub>ref</sub>)

Des analyses EDX (Fig. II - 8) ont été réalisées sur le film OAS<sub>ref</sub> sur alliage 1050 dans le but d'évaluer :

- l'incorporation dans le film anodique des éléments d'alliage (Fe, Si),
- l'incorporation des éléments (O, S) provenant du bain d'anodisation d'acide sulfurique.

Les autres éléments analysés (Cr, Zr, F, La, N, K) correspondent aux éléments inclus dans les différents bains de colmatage. Ils fournissent un « blanc », qui servira de référence pour étudier l'incorporation des sels de colmatage dans le chapitre III. Il convient donc de considérer que leur teneur est nulle dans le film anodique OAS<sub>ref</sub> (non colmaté).



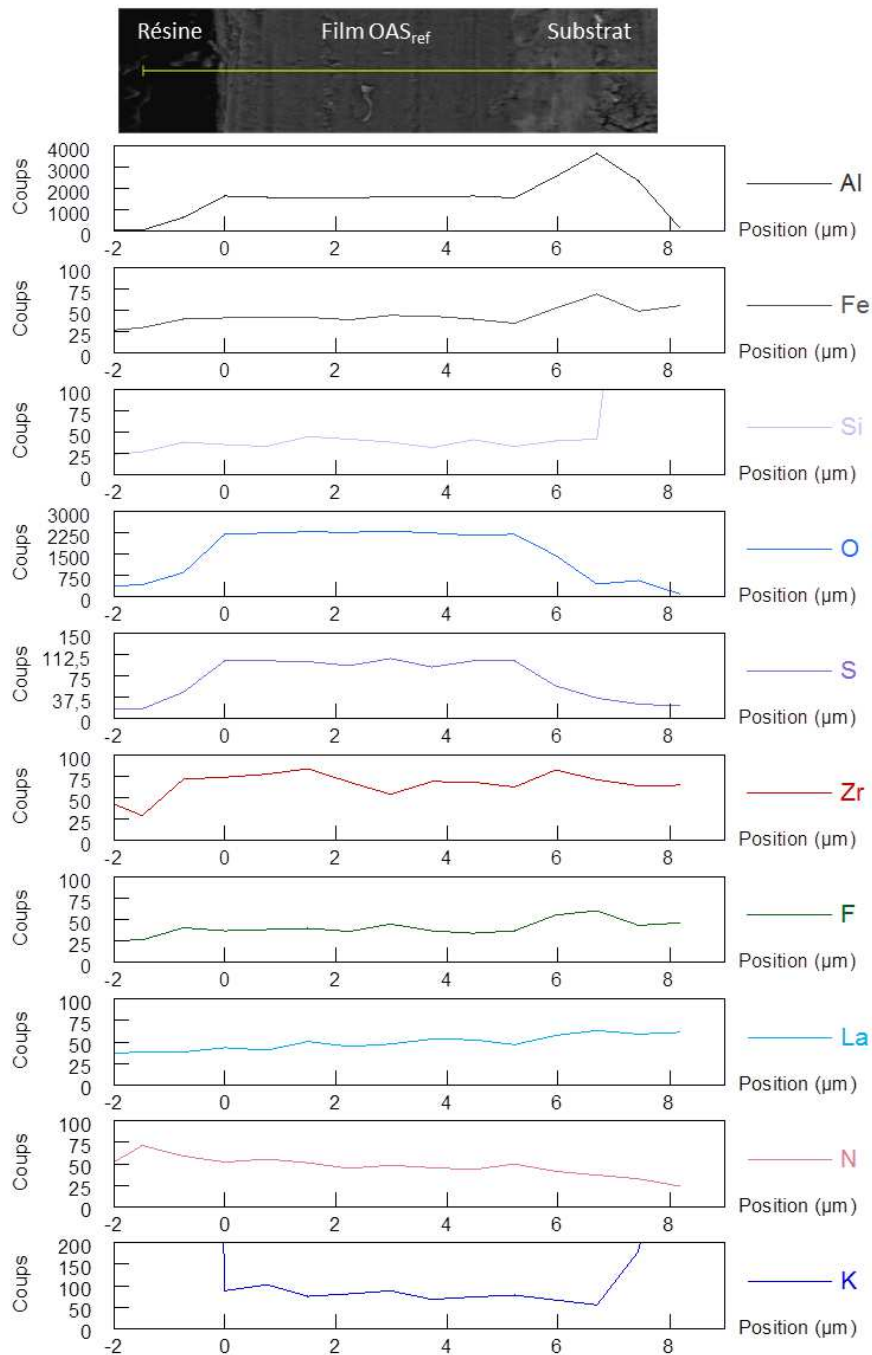
**Fig. II - 8 :** Profils EDX obtenus sur une coupe transversale d'un film OAS<sub>ref</sub> non colmaté, sur alliage 1050

Le signal de l'aluminium permet de délimiter d'une part l'interface alliage/film, le nombre de coups passant de 3700 à 1700, et d'autre part l'interface film/résine (1700 à 0 coups) (Fig. II - 9). Ces deux interfaces permettent ensuite de mettre en évidence une incorporation du fer et du silicium dans l'ensemble de l'épaisseur du film anodique, en accord avec les travaux antérieurs [10].

L'oxygène possède pour sa part un signal très intense, et ce dans la totalité de l'épaisseur du film OAS<sub>ref</sub>. De même, le signal du soufre semble mettre en évidence la présence de sulfates dans

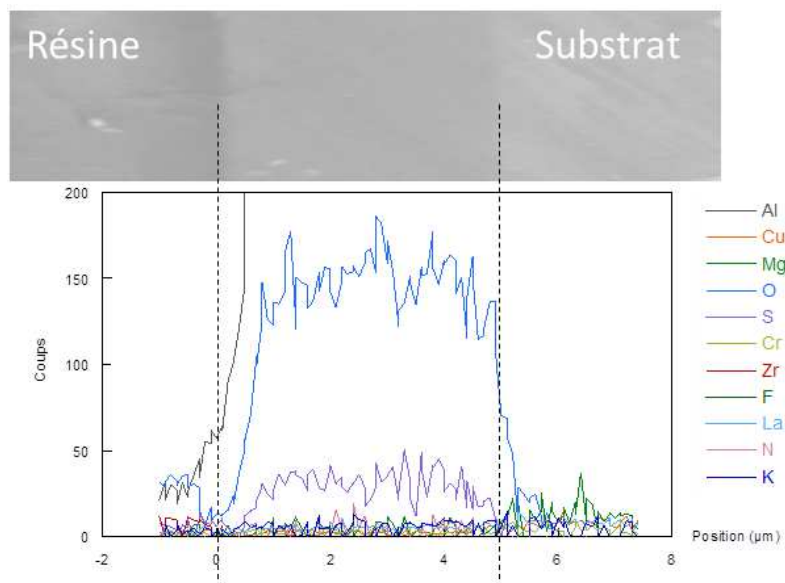
l'ensemble de l'épaisseur du film anodique, Goueffon [11] ayant estimé quantitativement par microsonde Castaing la teneur en soufre à une valeur de 3% atomique dans un film anodique sulfurique (1,25 A.dm<sup>-2</sup> ; 20°C ; 150 g.L<sup>-1</sup>).

Enfin, les éléments (Cr, Zr, F, La, N, K) qui seront issus spécifiquement des sels de colmatage sont logiquement absents, car leurs signaux sont très faibles et globalement constants, à l'exception de celui du chrome, en raison d'une interférence de mesure (à 0,52 kev) avec celui de l'oxygène.

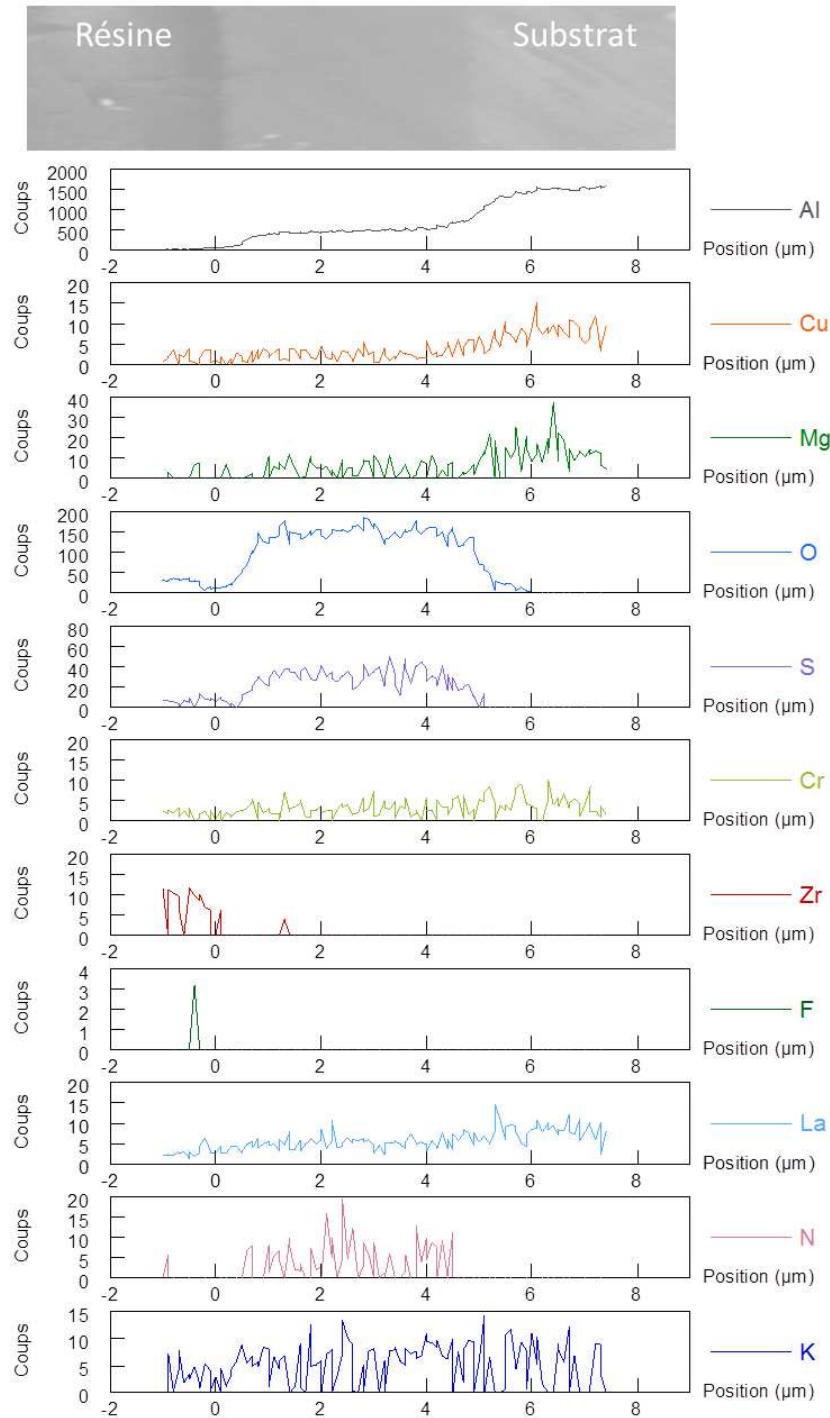


**Fig. II - 9** : Profils EDX de différents éléments chimiques, obtenus sur une coupe transversale d'un film OAS<sub>ref</sub> non colmaté, sur substrat 1050

Les analyses EDX réalisées sur film OAS<sub>ref</sub> sur substrat 2024 laminé (1 mm) (Fig. II - 10 et II - 11) révèlent des signaux tout à fait comparables à ceux sur film OAS<sub>ref</sub> sur substrat 1050 laminé (1mm), le signal de l'aluminium délimitant clairement les interfaces résine/film et film/substrat. L'oxygène et le soufre possèdent des signaux très intenses et sont présents dans l'ensemble de l'épaisseur du film. En ce qui concerne les éléments d'alliage, les profils révèlent une incorporation plus importante de cuivre et de magnésium à l'interface film/ substrat.



**Fig. II - 10** : Profils EDX obtenus sur une coupe transversale d'un film OAS<sub>ref</sub> non colmaté, sur substrat 2024 laminé (1 mm)



**Fig. II - 11** : Profils EDX de différents éléments chimiques, obtenus sur une coupe transversale d'un film OAS<sub>ref</sub> non colmaté, sur substrat 2024 laminé (1 mm)

## II - 4 Charges de surface du film anodique de référence (OAS<sub>ref</sub>)

### II - 4.1 Choix d'un électrolyte adapté

Les études antérieures [12-14] de mesure de charges de surface par potentiel d'écoulement sur des surfaces de polymère ou d'oxyde (SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ont pour la plupart été réalisées avec un

électrolyte contenant du chlorure de sodium ou de potassium. Toutefois, des mesures préliminaires sur l'alliage d'aluminium 1050 dégraissé à l'acétone ont mené à des résultats erratiques, montrant que l'utilisation de chlorures n'est pas adaptée pour ce type d'échantillon en raison de phénomènes de corrosion se produisant durant la mesure des charges de surface.

Le choix s'est donc porté sur une solution de nitrate de potassium KNO<sub>3</sub> à une concentration égale à 10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>. La solution est préparée juste avant la mesure à partir d'eau ultrapure et elle subit un barbotage avec N<sub>2</sub>, ce qui permet de dégazer le CO<sub>2</sub> dissous sous forme de carbonates, afin de travailler chaque fois au même pH de départ. Dans ces conditions, lors de la mesure du potentiel d'écoulement sur film anodique OAS<sub>ref</sub> sur substrat 1050 laminé 1mm, des droites sont obtenues (Fig. II - 12) conformément à l'équation de Helmholtz-Smoluchowski [15], permettant l'obtention de valeurs exploitables du potentiel zêta de surface.

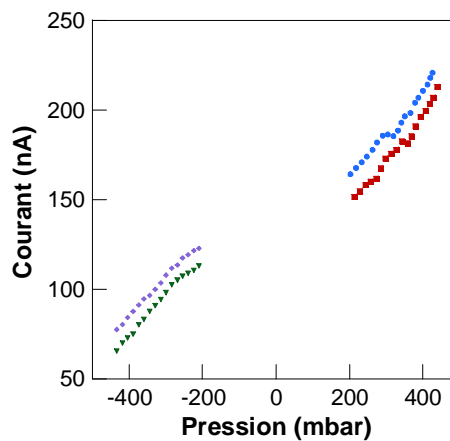


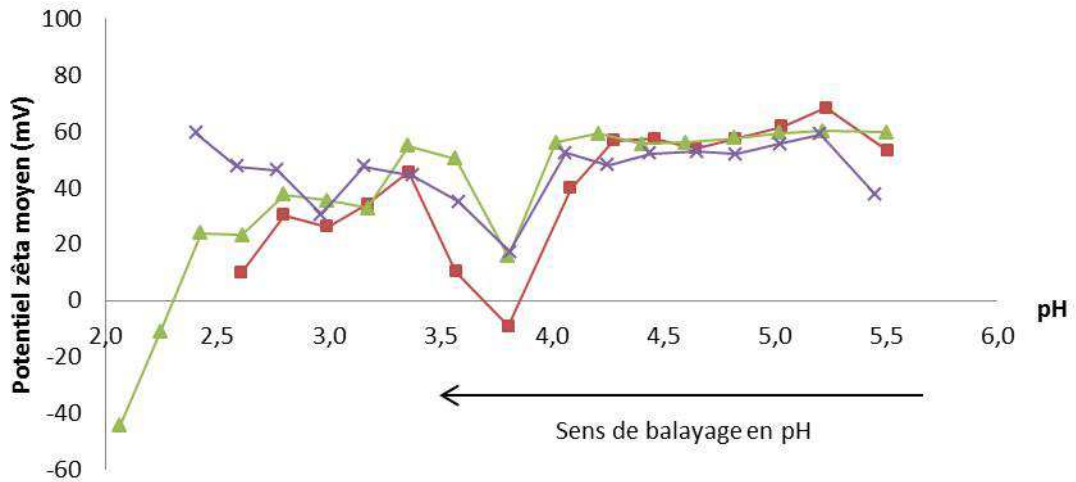
Fig. II - 12 : Mesure du potentiel d'écoulement sur film OAS<sub>ref</sub> sur substrat 1050 (laminé 1mm) dans un électrolyte de KNO<sub>3</sub> à 10<sup>-3</sup> M

#### II - 4.2 Mesures des charges de surface

La caractérisation des charges de surface par la mesure du potentiel zêta a été réalisée avec une solution de nitrate de potassium (10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>; pH = 5,8 ± 0,2) sur un film anodique OAS<sub>ref</sub> non colmaté, élaboré sur substrats 1050 laminé 1 mm et 2024-T3 laminé 1 mm. Quel que soit le substrat, le film anodique OAS<sub>ref</sub> possède un potentiel zêta d'environ +50 mV. La charge globale de surface est donc positive, ce qui peut à priori gêner les interactions avec les cations lors du colmatage. La suite de l'étude a donc consisté à étudier le potentiel zêta en fonction du pH afin d'identifier les conditions les plus favorables à l'incorporation des cations issus du colmatage, dans le film anodique. Compte tenu des pH de précipitation des sels de colmatage et de dissolution du film anodique, le choix de la gamme d'étude du potentiel zêta s'est porté sur 2,5 < pH < 5,5, le balayage en pH étant réalisé des pH les plus neutres aux pH les plus acides afin d'obtenir la courbe complète (Fig. II - 13). Trois mesures sur trois échantillons différents ont été réalisées dans les mêmes conditions pour tester la



répétabilité. La figure II - 13 est un exemple des résultats obtenus pour le film OAS<sub>ref</sub> élaboré sur substrat 2024-T3 (laminé 1 mm). Quel que soit le substrat, les résultats obtenus sont répétables.

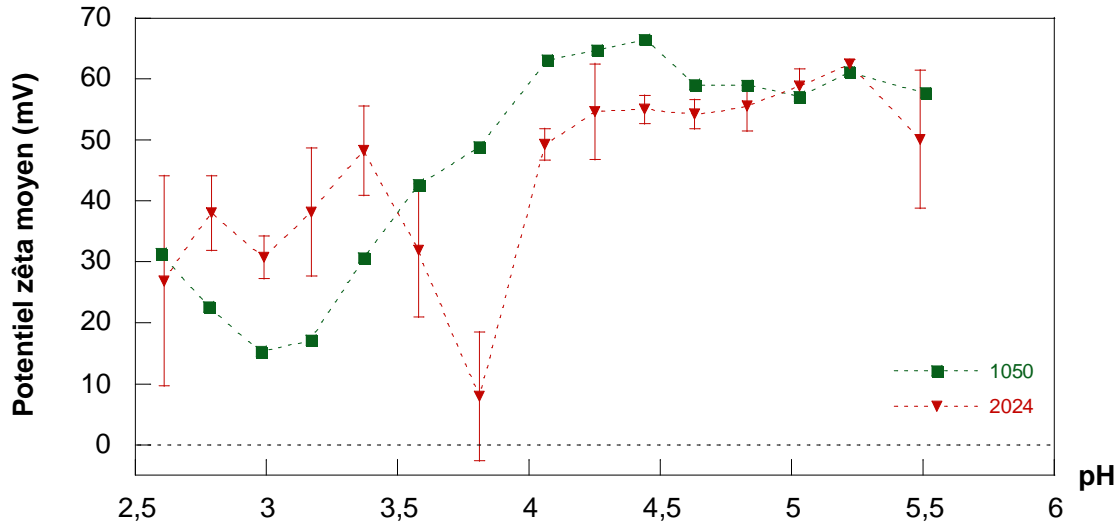


**Fig. II - 13** : Représentation graphique du potentiel zêta moyen (3 balayages) en fonction du pH pour le film OAS<sub>ref</sub> sur substrat 2024-T3 (laminé 1 mm)

#### II - 4.3 Charges de surface du film anodique de référence

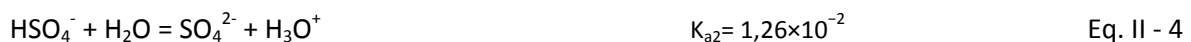
Le film anodique OAS<sub>ref</sub> possède un potentiel zêta de départ égal à +50 mV, équivalent sur les substrats 1050 et 2024-T3 (1mm) (Fig. II - 14). Pour le film OAS<sub>ref</sub> sur alliage 1050, le potentiel zêta augmente jusqu'à pH = 4,5, ce qui correspondrait à une protonation des fonctions M-OH en M-OH<sub>2</sub> au fur et à mesure de l'acidification du milieu [16]. Par la suite, le potentiel zêta se stabilise, puis chute à partir de pH = 4. Pour le film OAS<sub>ref</sub> sur substrat 2024 (1mm), une évolution similaire est observée : le potentiel zêta reste stable jusqu'à pH= 4 puis chute brutalement. Par ailleurs, la courbe présente un minimum à pH égal à 3 dans le cas du film sur substrat 1050 et à pH=3,7 dans le cas du film sur substrat 2024 (laminé 1 mm). Ce minimum peut être attribué à la pénétration de l'électrolyte dans les pores. Au-dessus de pH = 4, l'électrolyte circulerait le long de la surface des pores et ne serait pas en mesure d'accéder à l'intérieur des pores. La contribution de la dissolution de la surface du film devient ensuite plus importante en-dessous de pH = 4 (cf Fig. II - 14), permettant une pénétration plus aisée de l'électrolyte dans les pores et induisant une diminution du potentiel zêta. A un pH de 3,0 ou 3,7 selon le substrat, la dissolution provoquerait l'ouverture des pores, qui deviendraient accessibles à l'électrolyte.





**Fig. II - 14** : Evolution du potentiel zêta en fonction du pH, des films anodiques sur substrats 1050 (laminé 1 mm) et 2024-T3 (laminé 1 mm)

Ces résultats sont en accord avec les travaux antérieurs de Pedimonte et al. [17] qui avaient montré que, dans le cas d'un film anodique oxalique, la charge de surface variait suivant la distance aux pores. Selon leur modèle de complexation multi-site (MUSIC), ces différences de charges avaient été attribuées à la présence de groupements hydroxyles ( $[Al-OH]$ ,  $[Al_2-OH]$ ,  $[Al_3-OH]$  ou  $[Al_2-OH_2]$ ), possédant des réactivités acido-basique différentes. D'après nos résultats, les groupements dans les pores possèderaient de même une capacité supérieure à se coordonner avec des protons, en comparaison de celle des groupements sulfates ( $Al_2(SO_4)_3$  ou  $Al-O-SO_3H$  [18]) présents en surface du film. Ces groupements sulfates semblent en effet posséder une faible capacité à se protoner (Eq. II - 3 et II - 4), ce qui expliquerait la relative stabilité du potentiel au début de la mesure.



Une fois les pores accessibles à l'électrolyte à partir de pH = 3,0 ou 3,7, les groupements dans les pores se protonnent et le potentiel zêta croît. Les éléments d'alliage (Fe, Si, Mn, Cu, Mg) peuvent également être responsables de différences de charges car leur incorporation n'est pas la même en surface et au cœur du film anodique.

En résumé, quel que soit le substrat, le film anodique possède un potentiel zêta positif relativement élevé (de +30 à +50 mV) sur l'ensemble de la gamme de pH considérée (2,5 à 5,5), excepté à une valeur de pH de 3,0 ou 3,7 pour respectivement les substrats 1050 et 2024 laminés 1 mm, pour laquelle le potentiel zêta est minimum et proche de 0 mV. Dans le cas où le potentiel zêta est élevé, les charges à la surface du film anodique sont globalement positives et les interactions avec les cations de colmatage sont défavorables, puisqu'étant répulsives. Au contraire, lorsque le potentiel

zêta est proche de 0, comme à pH = 3,0 ou 3,7, les interactions électrostatiques entre film anodique et cations seraient plus favorables. Il est alors à noter que le pH de 3,7 pour lequel le potentiel zêta est ici minimum pour le substrat 2024 laminé 1 mm, correspond au pH du bain 1 de colmatage Mécaprotec optimisé expérimentalement pour le même substrat au début du projet APACA sur la base des essais au brouillard salin.

## II - 5 Evaluation de la mouillabilité du film OAS<sub>ref</sub>

### II - 5.1 Choix des conditions de mesure

La mouillabilité du film anodique de référence OAS<sub>ref</sub> par l'eau a ensuite été évaluée. La mesure de la mouillabilité par mesure de l'angle de contact (cf A-1.2.6) est en fait complexe car elle dépend de plusieurs paramètres opératoires [19,20]. En effet, la forme adoptée par une goutte de solvant déposée sur un substrat résulte d'un équilibre entre les interactions intermoléculaires présentes aux trois interfaces : solide – liquide, liquide – gaz et gaz – solide. Ainsi, pour ce qui concerne le substrat solide, l'angle de contact est influencé par sa rugosité, sa porosité et l'air éventuellement piégé dans les pores, sa nature chimique et son hydratation, ses charges de surface, sa température. Par ailleurs, la nature, les charges et la température du liquide d'une part et la nature, les charges et la température du gaz d'autre part, influencent également l'angle de contact.

Peu d'études ont été consacrées à la caractérisation de la mouillabilité de films anodiques poreux, et ces rares travaux [21-23] ne considèrent l'influence que de quelques paramètres à la fois. Par ailleurs, hormis les récents travaux de Leese et al. [24] qui ont essayé de discriminer les influences respectives de la structure du film et de sa nature chimique, les contributions des facteurs opératoires affectant la mouillabilité sont habituellement étudiées de façon couplée. La plupart des études de mouillabilité sur films anodiques mettent en œuvre des mesures statiques d'angle de contact à l'aide d'un goniomètre. Une goutte de solvant est déposée et la mesure de l'angle de contact au point triple est réalisée dès que le liquide entre en contact avec la surface (Fig. II - 15). La loi d'Young (Eq. II - 5) relie alors l'angle de contact ( $\theta$ ) aux tensions de surface ( $\gamma$ ) aux trois interfaces solide / liquide, liquide / gaz et solide / gaz. Cependant, cette loi est valable dans le cas d'un mouillage partiel et suppose que les énergies aux trois interfaces soient en équilibre thermodynamique, la deuxième condition n'étant réalisée que dans le cas d'un solide parfait, dépourvu de rugosité.

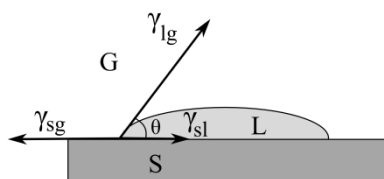


Fig. II - 15 : Schéma d'une goutte de liquide L en équilibre avec une surface solide S et une phase gazeuse G

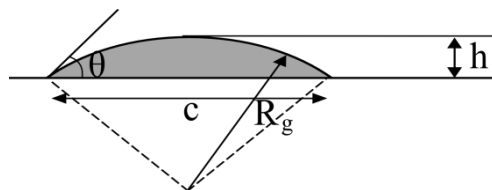
avec :

- $\theta$  = angle de contact statique
- $\gamma_{sg}$  = tension superficielle à l'interface solide / gaz
- $\gamma_{lg}$  = tension superficielle à l'interface liquide / gaz
- $\gamma_{sl}$  = tension superficielle à l'interface solide / liquide

Loi d'Young :

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cos \theta \quad \text{Eq. II - 5}$$

Un film anodique n'étant pas parfait ne serait ce qu'en raison de sa porosité, le mode statique paraît donc peu adapté ici, car la goutte n'est pas en équilibre et une partie de l'information serait par conséquent perdue. La technique de Washburn pallie en partie cet inconvénient puisqu'elle consiste à enregistrer au cours du temps la perte de masse d'une goutte déposée sur un substrat. La technique employée dans la présente étude est tout d'abord novatrice, puisque intermédiaire entre la méthode goniométrique et la méthode de Washburn : elle consiste à déposer une goutte et à relever l'angle de contact au cours du temps. Il est ainsi possible de suivre les interactions du solvant avec la surface et notamment dans les premiers instants, avant que la goutte ne soit en « équilibre » avec la surface. Par cette méthode, non seulement l'angle de contact est accessible, mais l'analyse des images à un instant (t) donné permet de mesurer la corde (c) ainsi que la hauteur de goutte (h), traduisant son étalement sur la surface (Fig. II - 16). Le volume de la goutte au cours du temps est également accessible, en utilisant les mesures de corde et de hauteur et en calculant le rayon de la sphère ( $R_g$ ) formée par la goutte. L'ensemble de ces paramètres permettra de suivre la pénétration du solvant dans le film anodique poreux.



**Fig. II - 16** : Schéma représentant les longueurs caractéristiques d'une goutte envisagée comme calotte sphérique

Devant la multiplicité des paramètres opératoires influents, il a tout d'abord été décidé d'en restreindre le nombre, en faisant le choix de paramètres invariants.

**Concernant le liquide déposé** tout d'abord, le choix s'est porté sur l'eau car il s'agit du solvant utilisé pour les bains de colmatage. L'eau possède une constante diélectrique  $\epsilon$  et un moment dipolaire  $\mu$  élevés ( $\epsilon = 80$  ;  $\mu = 1,85$  Debye) mais une tension de surface  $\gamma$  haute ( $\gamma_{\text{eau}} = 73 \text{ mN.m}^{-1}$ ), ce qui est défavorable aux interactions avec l'alumine et se traduit par des angles de contact habituellement élevés ( $80^\circ$  [21],  $85^\circ$  [25]).

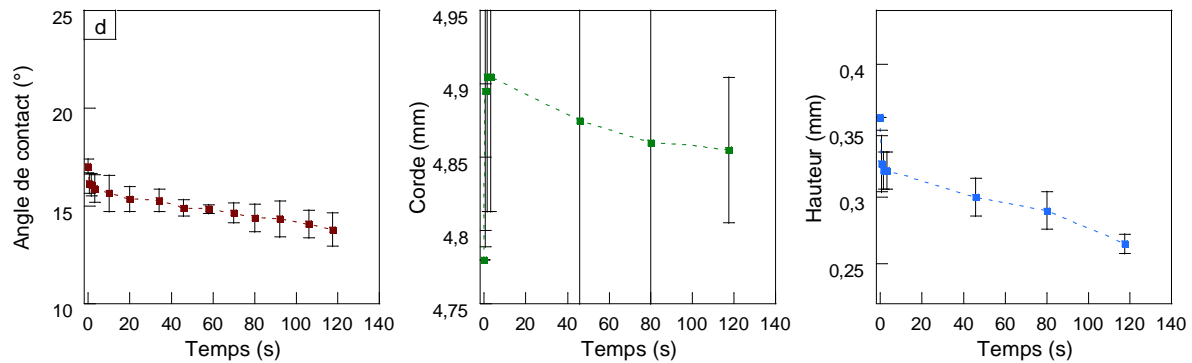
**Concernant l'environnement gazeux**, il faut idéalement en contrôler rigoureusement les différentes caractéristiques. Sobczak et al. [26] ont ainsi souligné l'influence de la nature de l'environnement gazeux, sa pression partielle en l'oxygène notamment pouvant conduire à l'oxydation du substrat ou de la goutte à haute température. Song et al. [20] ont travaillé dans une chambre à atmosphère contrôlée ( $25 \pm 1^\circ\text{C}$  et  $33 \pm 1\%$ ) et ont mis en évidence en outre l'importance du maintien de la température ainsi que de l'humidité relative de l'air ambiant. En effet, le volume de liquide transféré en phase vapeur ( $V_{\text{evap}}$ ), c'est-à-dire le volume qui s'évapore dans le gaz environnant, dépend de ses conditions de température, de pression et d'hygrométrie. Le liquide aura tendance à s'évaporer d'autant plus facilement que sa pression partielle contenue dans le gaz est faible, autrement dit, dans le cas de l'eau et de l'air, que l'humidité relative est basse ou que l'air est « sec ». Le contrôle de ces paramètres est indispensable pour garder l'évaporation de goutte constante et mesurer des angles de contact de façon répétable. Mais ces paramètres sont en fait difficiles à contrôler en pratique, à moins de travailler dans une enceinte close. Dans notre étude, les mesures n'ont pas été réalisées dans une enceinte confinée, mais dans une pièce climatisée. Dans ces conditions, la température et le taux d'humidité sont restés relativement constants d'une série de mesures à l'autre, entre  $21$  à  $23^\circ\text{C}$  et entre  $45$  et  $60\%$  respectivement.

**Concernant le film anodique**, une attention particulière a été apportée au séchage préalable du film, qui revêt une importance particulière car influençant significativement la mouillabilité des films [27]. En effet, la pénétration du liquide (ici l'eau) sera modifiée suivant que les pores soient initialement remplis avec de l'eau ou de l'air. Les films anodiques élaborés dans la littérature sont généralement séchés sous flux d'azote [23,24] ou encore placés à l'étuve pendant 1-6h de  $70^\circ\text{C}$  à  $100^\circ\text{C}$  [19,21]. Dans la présente étude, les films sont placés dans un dessiccateur relié à une pompe à vide primaire durant 15 min, puis dans une étuve à  $60^\circ\text{C}$  pendant 30 min. Cette procédure permet une déshydratation d'une partie de l'eau physisorbée, tout en évitant un éventuel colmatage qui pourrait survenir dans une étuve à  $100^\circ\text{C}$ .

## **II - 5.2 Evolution de la mouillabilité sur film OAS<sub>ref</sub>**

Des vérifications préliminaires ont permis de s'assurer que les mesures étaient réalisées dans des conditions satisfaisantes. En particulier, il a été vérifié que la seringue dépose de façon répétable des gouttes possédant chaque fois le volume correct, ce qui permet de dresser des bilans volumiques pertinents. De plus, la goutte n'est pas déformée (le nombre de Bond  $B_0$  est inférieur à 1) et la direction d'observation, selon le sens de laminage du substrat ou perpendiculairement, n'a pas d'influence sur l'angle de contact, bien que l'ensemble des mesures aient été réalisées dans la direction perpendiculaire.

### II - 5.2.1 Angle de contact, corde, hauteur et volume de « goutte apparente »

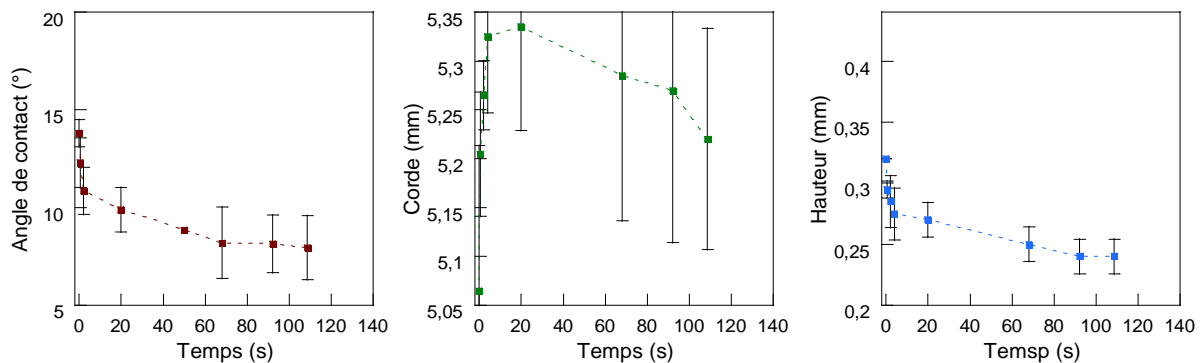


**Fig. II - 17 :** Evolution de l'angle de contact, de la corde et de la hauteur en fonction du temps sur film anodique OAS<sub>ref</sub> sur alliage 1050

L'angle de contact sur film anodique OAS<sub>ref</sub> sur alliage 1050, est initialement égal à 17° (Fig. II - 17) puis décroît de façon monotone jusqu'à 14°. La valeur de corde, initialement égale à 4,8 mm, augmente brutalement dans les quatre premières secondes pour atteindre un maximum de 4,9 mm, indiquant un étalement conséquent. Après 4 s, une diminution de la corde est observée, cette période étant dénommée phase de reculée.

La figure II - 18 montre que l'évolution de la mouillabilité sur film OAS<sub>ref</sub> sur alliage 2024 (laminé 1mm) est similaire, avec une corde maximale néanmoins légèrement plus grande (5,3 mm), et une diminution de la corde à partir de 20 s. Deux hypothèses peuvent être alors émises pour expliquer cette diminution de la corde :

- soit elle est associée à un phénomène d'évaporation,
- soit elle résulte de la pénétration du liquide dans les pores.



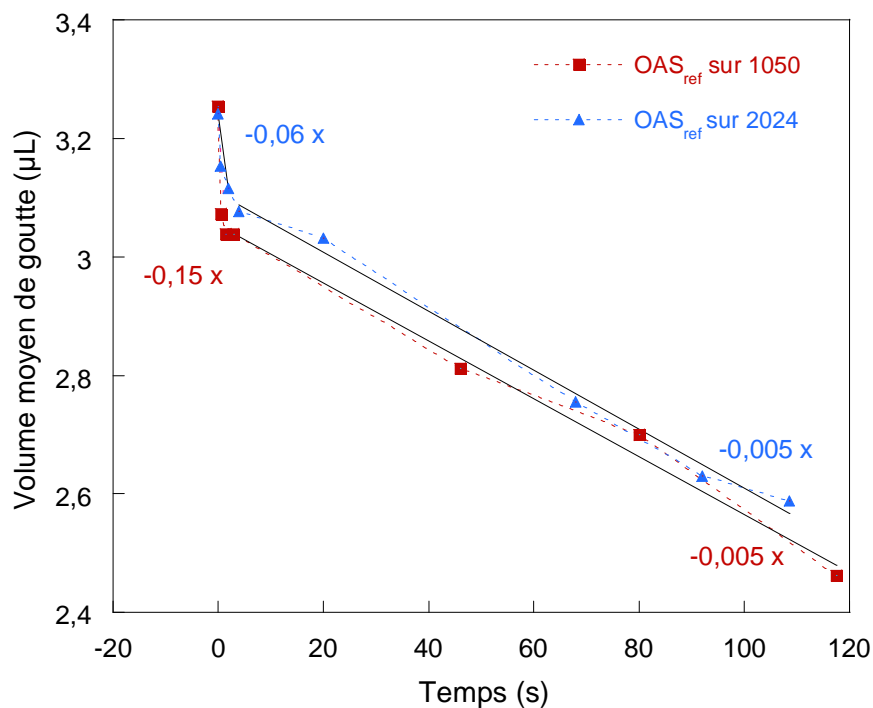
**Fig. II - 18 :** Evolution de l'angle de contact, de la corde et de la hauteur en fonction du temps sur substrat 2024 (laminé 1 mm)

Le volume de « goutte apparente », c'est-à-dire de la « calotte sphérique » demeurant apparente sur le film anodique figure II - 16, est calculé à l'aide des équations Eq. II - 6 et Eq. II - 7. Son évolution en fonction du temps est reportée dans la figure II - 19.

$$V = \frac{\pi}{3} h^2 (3R_g - h) \quad \text{Eq. II - 6}$$

$$R_g = \frac{c^2}{8h} + \frac{h}{2} \quad \text{Eq. II - 7}$$

avec V = volume de la goutte, h = hauteur de la goutte, c = corde de la goutte et R<sub>g</sub> = rayon de la sphère formée par la goutte.



**Fig. II - 19 :** Evolution du volume moyen de « goutte apparente » en fonction du temps sur film OAS<sub>ref</sub> sur substrats 1050 et 2024 laminés 1mm

La courbe correspondant au film anodique OAS<sub>ref</sub> sur substrat 1050 (Fig. II - 19) présente une rupture de pente indiquant deux régimes de diminution de la « goutte apparente ». Le premier régime correspond à une disparition rapide (0,15 µL/s) et importante du volume, tandis que le second régime est associé à une pente beaucoup plus faible (0,005 µL/s). Ces observations traduiraient la pénétration du solvant dans le film anodique (premier régime), alors que le second régime correspondrait pour sa part à un phénomène d'évaporation. Ainsi, sur les 4 µL du volume de goutte de départ, il reste environ 2,5 µL au bout de 120 s, c'est-à-dire à l'issue de la mesure. Sur les 1,5 µL de « diminution », 1 µL serait associé à la pénétration du solvant dans le film, se partageant entre 0,7 µL (soit 70% du volume qui diminue) dès que la goutte entre en contact avec le film anodique et le

reste durant la première seconde. La cinétique de pénétration de l'eau dans le film semble donc très rapide, puisque la rupture de pente survient dès  $t = 1$  s, conduisant au second régime (évaporation) durant lequel disparaît  $0,5 \mu\text{L}$ .

La courbe correspondant au film anodique OAS<sub>ref</sub> sur substrat 2024 (laminé 1mm) (Fig. II - 19) présente une allure tout à fait similaire à celle correspondant au substrat 1050. La pente du second régime est ainsi identique ( $0,005 \mu\text{L/s}$ ) à celle précédemment obtenue, tandis que la pente correspondant au premier régime est par contre plus faible ( $0,06 \mu\text{L/s}$  au lieu de  $0,15 \mu\text{L/s}$ ). Il y aurait donc une différence quant à la pénétration du solvant dans le film anodique (premier régime), alors que le second régime correspondant au phénomène d'évaporation demeurerait bien inchangé.

### II - 5.2.2 Bilan volumique et pénétration de l'eau dans la porosité

Un bilan volumique complémentaire permet de quantifier plus précisément la diminution de volume du solvant, en considérant que le volume de « goutte apparente » au cours du temps est défini par (Eq. II - 8) :

$$V_{(t)} = V_0 - V_{\text{evap}(t)} - V_{\text{dim}(t)} \quad \text{Eq. II - 8}$$

avec :

$V_0$  = volume de goutte initial ( $4 \mu\text{L}$ )

$V_{\text{evap}}$  = volume transféré à la phase vapeur (ici l'air) par l'évaporation

$V_{\text{dim}}$  = diminution du volume de goutte

Ainsi, la diminution de volume ( $V_{\text{dim}}$ ), autrement dit le volume qui pénétrerait à priori dans le film anodique, est donnée par l'équation :

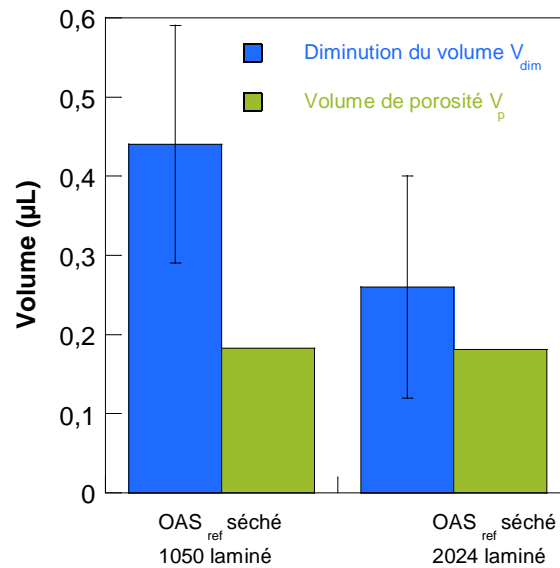
$$V_{\text{dim}(t)} = V_0 - V_{\text{evap}(t)} - V_{(t)} \quad \text{Eq. II - 9}$$

Une étude statistique a alors été réalisée en déposant une goutte sur des films anodiques sur substrats 1050 et 2024 laminés 1mm. Pour chaque type de film, la mesure a été répétée dix fois sur deux échantillons différents, en éloignant suffisamment les gouttes pour éviter les interactions inter-gouttes, ce qui a fourni le volume moyen de perte à  $t = 2$ s (en considérant la part de l'évaporation négligeable devant la pénétration vu l'échelle de temps). De plus, le volume de vide présent dans le film, accessible à la goutte d'eau a été évalué, en considérant un modèle de pores cylindriques et en considérant dans un premier temps que l'eau peut uniquement accéder au volume de porosité présent directement sous la goutte. Pour ce faire, l'aire de l'interface goutte / film anodique a été calculée à partir des cordes de gouttes, selon l'équation II - 10.

$$A_s = \pi.(C/2)^2 \quad \text{Eq. II - 10}$$

La figure II - 20 permet alors de comparer le volume de solvant qui pénètre à priori dans le film anodique par rapport au volume de porosité disponible sous la goutte, pour des films élaborés sur les deux substrats considérés. Ainsi, le volume moyen de diminution associé au film OAS<sub>ref</sub> sur substrat 1050 (laminé 1mm) est égal à  $0,44 \pm 0,15 \mu\text{L}$ , tandis qu'il est égal à  $0,26 \pm 0,14 \mu\text{L}$  sur film anodique

sur substrat 2024 (laminé 1mm) pour un volume calculé de porosité  $V_p$  identique (0,18  $\mu\text{L}$ ) sous l'aire de la goutte.



**Fig. II - 20 :** Diminution moyenne du volume de goutte  $V_{dim}$  à  $t = 2\text{s}$  sur film anodique sur substrats 1050 et 2024 laminés 1 mm. Comparaison avec le volume de porosité disponible dans le film  $V_p$  sous l'aire de la goutte

Dans les deux cas, de façon à priori surprenante, le volume de solvant qui pénétrerait dans le film anodique est supérieur au volume de porosité disponible sous la goutte. De plus, bien que les volumes moyens de porosité disponibles sous la goutte soient identiques sur alliages 1050 et 2024 (sur la base d'un modèle de pores cylindriques), la pénétration semble plus importante dans le cas du film sur alliage 1050 car la diminution du volume y est plus importante (0,44 ± 0,15  $\mu\text{L}$  contre 0,26 ± 0,14  $\mu\text{L}$ ).

Le tableau II-3 rappelle tout d'abord que les charges de surfaces sont identiques (de l'ordre de +50mV) au pH de la goutte (eau ultrapure, pH = 5,3) pour les films anodiques sur substrats 1050 et 2024 laminés 1mm.

Type de substrat	1050 laminé 1mm	2024 laminé 1mm
Potentiel zêta à pH 5,3 (mV)	50 ± 1	50 ± 3
Rugosité Ra ( $\mu\text{m}$ )	0,33 ± 0,03	0,34 ± 0,12
Corde max. (mm)	4,9	5,3
Porosité	15 ± 3	15 ± 3
Tortuosité	0,96	1,43

**Tableau II - 3 :** Potentiel zêta, rugosité, corde de la goutte, porosité et tortuosité des films OAS<sub>ref</sub> sur substrats 1050 et 2024 laminés 1mm

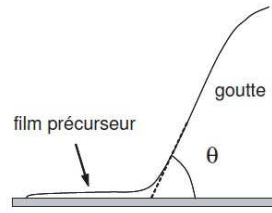


De plus, le tableau II – 3 montre que les rugosités des films sur les deux alliages sont proches et que les cordes maximum (et donc l'étalement maximum) sont similaires, à l'instar de la porosité ( $15 \pm 3\%$ ). Par contre, les valeurs de tortuosité pourraient expliquer les différences de pénétration, puisqu'en prenant en compte ce paramètre, le volume disponible sous la goutte est plus élevé qu'avec le modèle de pores cylindriques. De plus, la tortuosité est plus importante pour le substrat 2024 laminé (1mm) que pour le substrat 1050 laminé (1 mm) (1,43 au lieu de 0,96 respectivement). La différence de porosité disponible sous la goutte due à la tortuosité peut donc être un premier élément d'explication, mais ne saurait expliquer totalement pourquoi, dans les deux cas et surtout dans le cas du substrat 1050, le volume de solvant qui pénétrerait dans le film anodique est supérieur au volume de porosité disponible sous la goutte. En effet, la pénétration dans le film OAS<sub>ref</sub> sur substrat 2024 laminé (1mm) est moindre alors que le film possède une tortuosité plus importante. Il convient donc de rechercher d'autres phénomènes possibles, à l'exemple de la formation d'un film précurseur.

### II - 5.2.3 Formation du film précurseur

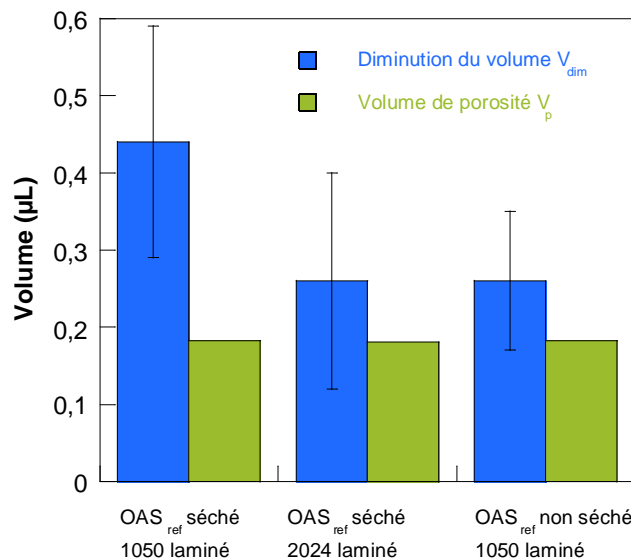
Une première hypothèse pourrait être basée sur le fait que l'eau pénètre dans le film anodique et occupe l'intégralité du volume disponible sous la goutte, aussi bien dans le film sur substrat 1050 que dans le film sur substrat 2024 (laminé 1mm). Cette hypothèse paraît peu vraisemblable dans la mesure où il existe un excédent de volume supérieur ( $0,44 \pm 0,15 \mu\text{L}$ ) dans le film sur substrat 1050 en comparaison de celui sur substrat 2024 ( $0,26 \pm 0,14 \mu\text{L}$ ), alors que le premier film possède des pores cylindriques et une tortuosité (et donc un volume de vide) inférieurs à ceux du film sur substrat 2024.

Si le solvant pénètre bien l'intégralité du volume disponible sous la goutte dans le film sur alliage 1050, l'hypothèse suivante consisterait en un étalement supplémentaire jusqu'à présent non pris en compte. W. B. Hardy [28] a ainsi montré que le dépôt d'une goutte sur une surface peut donner lieu à la formation d'un film précurseur invisible de liquide qui s'étale rapidement dans toutes les directions (Fig. II - 21), en induisant une chute de tension de surface. S'il est difficile d'accéder ici à la tension de surface, Hardy a prouvé l'existence de ce film en réalisant des mesures de coefficient de friction statique [28]. Par la suite, Bormashenko et al. [29] ont prouvé l'existence de la formation d'un tel film à partir de la ligne triple de la goutte, sur une surface rugueuse, en réalisant des observations au MEB environnemental. Dans notre étude, la création d'un film d'eau de ce type sur le film anodique permettrait vraisemblablement d'expliquer que (notamment sur substrat 1050) la diminution du volume de goutte observée ( $0,44 \pm 0,15 \mu\text{L}$ ) soit supérieure au volume de porosité disponible ( $0,18 \mu\text{L}$ ) sous la goutte.



**Fig. II - 21** : Formation d'un film précurseur devant la ligne de contact macroscopique [30]

Des mesures complémentaires ont été entreprises afin de mettre en évidence l'existence possible de l'étalement d'un tel film précurseur. Jusqu'à présent, l'ensemble des mesures a été réalisé sur des films anodiques préalablement séchés, suivant une procédure mentionnée précédemment (cf § II-5.1. Choix des conditions de mesure). Cette fois-ci, ces mesures complémentaires ont été effectuées sur un film anodique élaboré sur substrat 1050 laminé, non séché, c'est-à-dire en d'autres termes sur un film pour lequel la porosité est déjà remplie d'eau.



**Fig. II - 22** : Diminution moyenne du volume de goutte  $V_{dim}$  à  $t = 2s$  sur film anodique séché sur substrats 1050 et 2024 laminés 1 mm et sur film non séché sur substrat 1050 laminé 1 mm. Comparaison avec le volume de porosité disponible dans le film  $V_p$  sous l'aire de la goutte

La figure II - 22 montre que le volume moyen de diminution de liquide ( $0,26 \pm 0,14 \mu\text{L}$ ) sur film non séché correspond exactement à l'excédent de volume ( $0,44 - 0,18 = 0,26 \mu\text{L}$ ) qui n'a pas pénétré sur le film sur alliage 1050 séché. La porosité du film anodique non séché étant a priori remplie d'eau, cette diminution de volume (de l'ordre de 65%) pourrait donc être associée à l'étalement d'un film précurseur. Ces résultats montrent également que l'influence de la tortuosité est négligeable pour le film OAS<sub>ref</sub> sur substrat 1050 laminé (1mm), contrairement au cas du film OAS<sub>ref</sub> sur substrat 2024 laminé (1 mm).

Par ailleurs, la figure II - 22 montre également que les volumes moyens de perte sur films sur substrat 2024 séché et sur substrat 1050 non séché, sont égaux. Il serait donc envisageable que la perte de solvant sur film sur alliage 2024 soit elle aussi uniquement associée à la création et l'étalement de ce film invisible. Cette situation est d'autant plus plausible que les deux films ont des charges et des rugosités similaires (Tableau II - 3) ; en revanche, la tortuosité du film sur substrat 2024 est la plus élevée (1,43) des deux, ce qui limite probablement encore plus la pénétration de l'eau dans le cas de ce substrat, en comparaison du substrat 1050.

Le calcul de l'épaisseur du film précurseur, en considérant que le volume excédentaire (0,26  $\mu\text{L}$ ) se répartit sur l'ensemble de la surface de l'échantillon (25  $\text{cm}^2$ ), fournit une valeur de 100 nm. Ce résultat semble pertinent avec le fait que ce film précurseur soit invisible.

#### II - 5.2.4 Influence de l'épaisseur du film sur l'angle de contact

Ran et al. [22] ont élaboré des films en une étape dans  $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , suivi par un traitement d'ouverture des pores dans  $\text{H}_3\text{PO}_4$  pendant différentes durées. Ils ont notamment rapporté qu'à partir de 1,7  $\mu\text{m}$ , l'épaisseur du film anodique possède très peu d'influence sur l'angle de contact. Au contraire, Buijnsters et al. [21], ont mis en évidence une évolution de l'angle de contact pour des films anodiques ayant une épaisseur supérieure à 5  $\mu\text{m}$ , élaborés en deux étapes en milieu  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , suivi par un traitement d'ouverture dans  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Devant cette contradiction et afin de vérifier l'incorporation de l'eau pour des facteurs de forme ( $\sigma$ ) variables, des mesures d'angle de contact ont été réalisées en fonction du temps (0-100s) sur des films OAS, d'épaisseur comprise entre 2 et 15  $\mu\text{m}$  (Fig. II - 23) élaborés sur substrat 1050 laminé 1mm, puis préalablement séchés. La figure II - 24 met en évidence une évolution quasi-linéaire de l'angle de contact initial ( $t=0$ ) avec l'épaisseur du film anodique. Sur ces films, élaborés à partir du même lot matière et caractérisés le même jour, seule l'épaisseur change, donc seul le volume de porosité disponible évolue (0,07  $\mu\text{L}$  ( $e_{\text{film}} = 2 \mu\text{m}$ ) ; 0,18  $\mu\text{L}$  ( $e_{\text{film}} = 5 \mu\text{m}$ ) ; 0,55  $\mu\text{L}$  ( $e_{\text{film}} = 15 \mu\text{m}$ )). Ainsi, la diminution de l'angle de contact (à  $t = 0$ ) observée (25° ( $e_{\text{film}} = 2 \mu\text{m}$ ) ; 21° ( $e_{\text{film}} = 5 \mu\text{m}$ ) ; 14° ( $e_{\text{film}} = 15 \mu\text{m}$ )) peut donc être uniquement attribuée à la pénétration de la goutte dans le film anodique de plus en plus épais (de 2 à 15  $\mu\text{m}$ ). En effet, la rugosité, la porosité et la nature chimique étant les mêmes pour les trois films, le film précurseur serait a priori identique dans chaque cas ; la diminution de l'angle de contact traduirait donc un volume d'eau incorporée qui irait croissant avec l'épaisseur du film anodique, et donc le volume de vide disponible sous la goutte.

Quant aux diminutions ultérieures (jusqu'à 23° ( $e_{\text{film}} = 2 \mu\text{m}$ ) , 18° ( $e_{\text{film}} = 5 \mu\text{m}$ ), 12° ( $e_{\text{film}} = 15 \mu\text{m}$ ) au bout de 100s) en fonction du temps (Fig. II - 23), elles correspondent dans chacun des cas au

phénomène d'évaporation, qui varie sensiblement en fonction du volume de goutte et les variabilités de température (21 à 23°C) et du taux d'humidité (45 à 60 %) de la pièce climatisée.

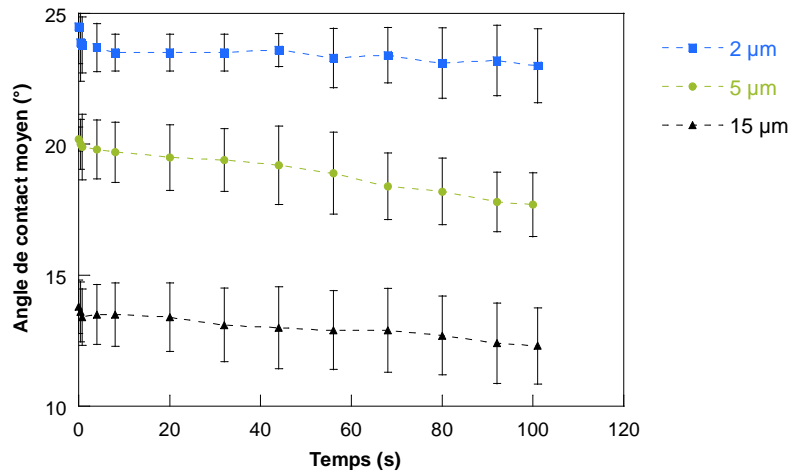


Fig. II - 23 : Evolution de l'angle de contact en fonction du temps sur films OAS, séchés et d'épaisseur variable, élaborés sur substrat 1050

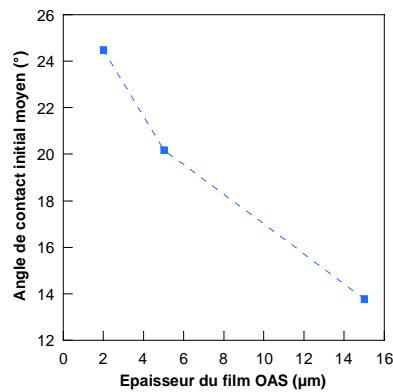


Fig. II - 24 : Evolution de l'angle de contact initial en fonction de l'épaisseur du film OAS

### II - 5.2.5 Discussion autour des modèles d'infiltration existants

La mouillabilité des matériaux poreux est habituellement modélisée à l'aide des équations de Wenzel ou de Cassie-Baxter. L'équation de **Wenzel** tout d'abord intègre l'effet de la rugosité de surface par rapport à l'angle de contact d'Young ( $\theta_Y$ ) via un facteur  $r$  (Eq. II - 11). Ce modèle (Fig. II - 25 a), dans lequel le solvant épouse les rugosités, semblerait adapté pour décrire le cas où la pénétration du solvant dans les pores est complète [23]. Au contraire, le **modèle de Cassie-Baxter** (Fig. II - 25 b) est plus approprié pour décrire le cas où le solvant ne pénètre pas dans les aspérités ou la porosité du solide, mais repose sur la surface. Ce dernier considère l'effet de l'hétérogénéité chimique de la surface et prévoit un angle de contact global correspondant à la combinaison des contributions des angles de contact sur chaque surface pure A ou B sur la figure II - 25 b (Eq. II - 12).

$$\cos \theta_W = r \cos \theta_Y \quad \text{Eq. II - 11}$$

$$\cos \theta_{CB} = f(\cos \theta_Y + 1) - 1 \quad \text{Eq. II - 12}$$

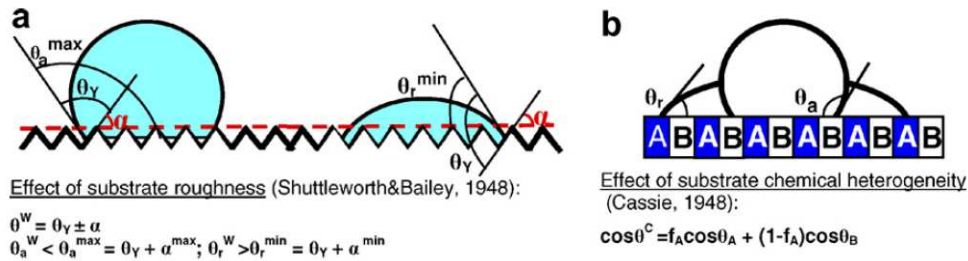


Fig. II - 25 : Schéma illustrant les modèles de (a) Wenzel et de (b) Cassie-Baxter [26]

Pour notre étude, le modèle de Wenzel semblerait adapté pour décrire la mouillabilité du film anodique élaboré sur substrat 1050, les résultats ayant mis en évidence une pénétration complète de l'eau dans la porosité. Par contre, le modèle de Cassie-Baxter quant à lui pourrait paraître plus approprié pour décrire la mouillabilité du film sur substrat 2024 laminé 1mm.

Raspal et al. [23] ont pour leur part suivi l'évolution de l'angle de contact en fonction du diamètre de pore, et ont cherché à modéliser leurs données expérimentales à l'aide de ces deux modèles. Ils ont mis en évidence que le modèle de Wenzel impliquait une pénétration du liquide (eau, éthylène glycol, aniline) surestimée, tandis que le modèle de Cassie-Baxter sous-estimait la pénétration du liquide. Leurs résultats montrent au final que les modèles de Cassie-Baxter et de Wenzel deviennent très vite limités, notamment lorsqu'il s'agit de décrire des cas intermédiaires impliquant une pénétration incomplète du liquide dans les pores.

D'autres modèles ont donc été développés. En particulier, le **modèle de Laplace** permet d'aborder le cas des remplissages partiels des pores d'un film anodique initialement vide (dans notre cas préalablement séché) et d'évaluer en particulier la hauteur  $h$  de liquide qui s'est infiltré dans les pores (Eq. II - 13). Ce modèle repose sur un fondement physique, en intégrant la force de capillarité (Eq. II - 14) qui contrebalance la force de pression exercée par l'air dans les pores, qui constitue un réel frein à la pénétration du solvant dans les pores, la force gravitationnelle impliquant le poids de la goutte étant considérée négligeable car  $B_0 < 1$ . Néanmoins Raspal et al. [23] ont rapporté que, de la même façon que le modèle de Wenzel, le modèle de Laplace surestime le taux de pénétration, en particulier pour les faibles diamètres de pores, pour lesquels la contribution de la force de capillarité l'emporte. Sur la base du modèle de Laplace, il a alors été possible d'évaluer quantitativement la pénétration de l'eau dans le film anodique supporté sur substrat 1050. En effet, le modèle (Eq. II-

13 et II - 14) prévoit une pénétration (h) de l'ordre de 97% de la longueur des pores (avec  $e = 5 \mu\text{m}$ ,  $d = 10 \text{ nm}$ ), ce qui indiquerait une pénétration complète du solvant dans ce cas.

$$h = \frac{4L\gamma \cos \theta}{P_0 d + 4\gamma \cos \theta} \quad \text{Eq. II - 13}$$

$$F_c = \pi\gamma d \cos \theta \quad \text{Eq. II - 14}$$

avec :  $\gamma$  : tension de surface de l'eau  
 $d$  : diamètre de pore  
 $\theta$  : angle de contact d'Young  
 $L$  : longueur de pore (c'est-à-dire,  $e_{\text{film}}$  : épaisseur du film)  
 $P_0$  : pression atmosphérique

Hilpert et Ben David [31] ont proposé pour leur part un modèle d'infiltration en trois phases d'une goutte reposant sur un milieu poreux idéal, constitué de tubes vides, rectilignes non interconnectés (Fig. II - 26) :

- La première phase (*Increasing Drawing Area (IDA)*) implique l'augmentation de la corde et la diminution de l'angle de contact jusqu'à  $t = t_a$  (Fig. II - 27a). Les données expérimentales sur films sur alliages 1050 et 2024 sont en accord avec ces premiers événements, qui surviennent jusqu'à  $t = 4 \text{ s}$  (Fig. II - 17). En effet, la corde augmente, passant de 4,78 à 4,91 mm sur film sur alliage 1050 et de 5,07 à 5,33 mm sur film sur alliage 2024. L'angle de contact diminue également jusqu'à  $t = 4 \text{ s}$  sur les deux films.
- Durant la deuxième phase (*Constant Drawing Area (CDA)*), la corde est constante alors que la hauteur et l'angle de contact diminuent (Fig. II - 27b). Nos données expérimentales mettent effectivement en évidence une diminution de l'angle de contact associée à une diminution de la hauteur de goutte, qui passe de 0,33 à 0,27 mm sur film sur alliage 1050, et de 0,27 à 0,24 mm sur film sur alliage 2024. De plus, à l'instar du modèle, la corde expérimentale sur films anodiques semble constante, aux incertitudes de mesure près.
- Finalement, la troisième phase (*Decreasing Drawing Area (DDA)*) implique la diminution de la corde et de la hauteur jusqu'à la disparition complète de la goutte. La durée d'acquisition maximale de l'expérience (120 s) n'a pas permis d'enregistrer la totalité de cette troisième phase.

Les évolutions de l'angle de contact, de la corde et de la hauteur observées expérimentalement semblent donc conformes au modèle phénoménologique de Hilpert et Ben David [31]. La phase IDA correspondrait à l'étalement du film précurseur et surtout à la pénétration (quasi-totale dans le film sur substrat 1050 (1mm) et faible sur substrat 2024T3 (1mm)) de l'eau dans la porosité présente sous

la goutte initiale. Quant aux phases CDA et DDA, elles seraient associées à l'évaporation de la calotte sphérique résiduelle présente sur le film anodique.

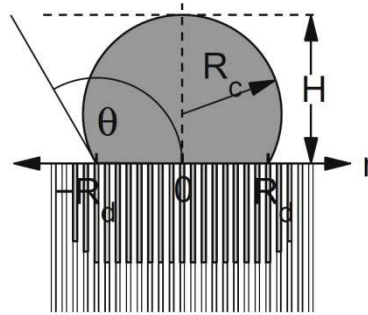


Fig. II - 26 : Géométrie d'une goutte reposant sur une surface poreuse [31]

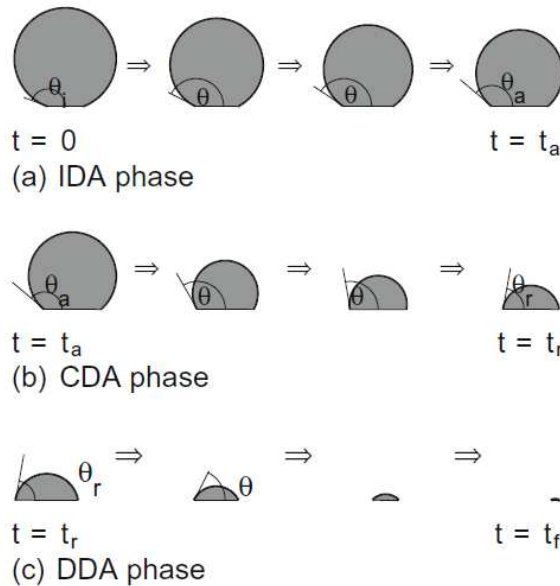


Fig. II - 27 : Modèle d'infiltration en trois phases [31]

## II - 6 Conclusion et perspectives

Au cours de ce deuxième chapitre, les caractéristiques du film anodique poreux de référence OAS<sub>ref</sub>, ont été étudiées (avant colmatage) à l'aide de caractérisations conventionnelles et d'autres tout à fait innovantes.

- Des observations MEB-FEG ont tout d'abord mis en évidence des porosités de films différentes selon les substrats d'aluminium, c'est-à-dire relativement ordonnée sur 1050 (1mm) et spongieuse sur substrats 2024T3 (1 et 3mm). Toutefois, quel que soit le substrat considéré, la **porosité** semble finalement inchangée, ayant pour **valeur de 15 à 17 ± 3%**, ce

qui a montré les limites de cette première approche expérimentale usuelle. En conséquence, l'étude a été poursuivie par l'évaluation par mesure BET de la tortuosité, grandeur qui jusqu'à présent n'avait jamais été évaluée, à notre connaissance, pour des films anodiques. Les résultats de tortuosité (0,96 (sur substrat 1050 1mm), 1,43 (2024 1mm), 1,64 (2024 3mm)) montrent en particulier, que cette approche innovante permettrait de distinguer différents types de porosité, en particulier spongieuse, et ce en dépit de traitements de surface strictement identiques.

- La composition chimique du film anodique sur substrat 1050 et 2024-T3 (laminés 1mm) a ensuite été évaluée par analyse EDX. Une **incorporation des éléments d'alliage, ainsi que de sulfates (provenant du bain d'anodisation), ont été mise en évidence dans l'ensemble de l'épaisseur du film anodique**. En complément, il pourrait être intéressant de réaliser une analyse cette fois quantitative des éléments chimiques présents dans le film anodique, par microsonde de Castaing ou par spectroscopie à décharge lumineuse (SDL).
- Puis, les **charges de surfaces du film anodique** ont été évaluées **par mesure du potentiel d'écoulement**, en vue de déterminer les conditions favorables à l'intégration ultérieure des cations de colmatage. Le **film anodique possède un potentiel zêta positif relativement élevé (de +30 à +50 mV) sur l'ensemble de la gamme de pH considérée (2,5 à 5,5), excepté à une valeur de pH de 3,0 et 3,7 sur substrat 1050 et 2024 laminé (1mm) respectivement, pour laquelle le potentiel zêta est minimum et proche de 0 mV**. Dans le cas où le potentiel zêta est élevé, les charges à la surface du film anodique sont donc globalement positives et les interactions avec les cations de colmatage seraient défavorables, puisqu'étant répulsives. Au contraire, **lorsque le potentiel zêta est proche de 0, les interactions électrostatiques entre film anodique et les cations seraient plus favorables**. Il est alors à noter que le pH de 3,7 pour le substrat 2024 laminé (1mm) pour lequel le potentiel zêta est ici minimum, correspond au pH du bain 1 de colmatage Mécaprotec optimisé expérimentalement sur le même type de substrat au début du projet APACA sur la base des essais au brouillard salin.
- **La mouillabilité d'un film anodique poreux est une caractéristique à la fois complexe et jusqu'alors très peu étudiée**. Dans notre étude, elle a été étudiée par une **méthode innovante** (intermédiaire entre la méthode goniométrique et la méthode de Washburn), consistant en des **mesures de l'angle de contact en fonction du temps, dans des conditions opératoires rigoureuses**. Les résultats montrent que l'eau pénétrerait rapidement dans l'intégralité (97% selon le modèle de Laplace) du volume de porosité ordonnée disponible dans le film élaboré sur substrat 1050 laminé 1 mm et préalablement séché. En revanche, la pénétration de l'eau semblerait limitée dans le film anodique élaboré sur substrat 2024 laminé 1 mm et préalablement séché. La tortuosité importante (1,43) serait en cause dans ce



cas, en empêchant l'évacuation de l'air piégé dans les pores. L'analyse détaillée de tous les résultats montre qu'il y aurait **tout d'abord formation d'un film précurseur** (d'environ 100nm d'épaisseur), puis **incorporation de l'eau** dans la porosité (dans le cas du substrat 1050 et non celui du substrat 2024 laminé 1mm), et enfin une **évaporation progressive de la calotte sphérique d'eau résiduelle superficielle**, ces résultats étant en accord avec le modèle phénoménologique proposé précédemment par Hilpert et Ben David. Une perspective intéressante consisterait à employer à l'avenir, non pas de l'eau mais un liquide de basse énergie comme le diméthylformamide (DMF) ( $\gamma_{\text{DMF}} = 25 \text{ mN.m}^{-1}$ ), dont l'interaction avec l'alumine est énergétiquement plus favorable qu'avec l'eau ( $\gamma_{\text{eau}} = 73 \text{ mN.m}^{-1}$ ). Il serait également intéressant de réaliser des mesures de coefficient de friction statique afin de corroborer l'existence du film précurseur sur le film anodique poreux OAS<sub>ref</sub>.

## Bibliographie

- [1] **C. Augustin**, Prévion des cinétiques de propagation de défauts de corrosion affectant les structures en alliage d'aluminium 2024. Thèse de doctorat de l'Université de Toulouse, (2008).
- [2] **V. Guillaumin**, Etude comparative de la sensibilité à la corrosion localisée des alliages d'aluminium 2024 et 6056. Thèse de doctorat de l'Université de Toulouse, (1998).
- [3] **A. Boag, D. McCulloch, D. Jamieson, S. Hearne, A. Hughes, C. Ryan, S. Toh**, Combined nuclear microprobe and TEM study of corrosion pit nucleation by intermetallics in aerospace aluminium alloys. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 231, 457 – 462 (2005).
- [4] **P. Bares, C. Gazeau, C. Stephan, D. Pedelmas, C. Rossignol, S. Bruet, O. Brucelle, P. Dedieu, P. Combes, L. Arurault, V. Turq**, Procédé d'anodisation de pièces en alliage d'aluminium. Brevet WO2013117759A1 (2013).
- [5] **V. Moutarlier, M.P. Gigandet, J. Pagetti, S. Linget**, Influence of molybdate species added to sulphuric acid on composition and morphology of the anodic layers formed on 2024 aluminium alloy. *Thin Solid Films* 483, 197 – 204 (2005).
- [6] **G.E. Thompson**, Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications. *Thin Solid Films* 297, 192 – 201 (1997).
- [7] **C.A. Melendres, S. Van Gils, H. Terryn**, Toward a quantitative description of the anodic oxide films on aluminum. *Electrochem. Commun.* 3, 737 – 741 (2001).
- [8] **H. Habazaki, X. Zhou, K. Shimizu, P. Skeldon, G.E. Thompson, G.C. Wood**, Mobility of copper ions in anodic alumina films. *Electrochimica Acta* 42, 2627 – 2635 (1997).
- [9] **X. Zhou, G.E. Thompson, H. Habazaki, K. Shimizu, P. Skeldon, G.C. Wood**, Copper enrichment in Al-Cu alloys due to electropolishing and anodic oxidation. *Thin Solid Films* 293, 327 – 332 (1997).
- [10] **P. Skeldon, G.E. Thompson, G.C. Wood, X. Zhou, H. Habazaki, K. Shimizu**, Interactions of alloying elements during anodizing of dilute Al-Au-Cu and Al-W-Zn alloys and consequences for film growth. *Corrosion Science* 41, 291 – 304 (1998).

- [11] **Y. Goueffon**, Etude et simulation des mécanismes de dégradation de revêtements anodiques noirs sur alliage d'aluminium pour applications en environnement spatial. Thèse de doctorat de l'Université de Toulouse, (2009).
- [12] **R. Malaisamy, L. Lepak, M. Spencer, K. L. Jones**, Surface modification of porous alumina membranes by collagen layers: Performance and characterization. *Sep. Purif. Technol.* 115, 114–122 (2013).
- [13] **B. Winkler, R.E. Baltus**, Modification of the surface characteristics of anodic alumina membranes using sol-gel precursor. *Journal of Membrane Science* 226, 75–84 (2003).
- [14] **L. Bousse, S. Mostarshed, B. Van der Shoot, N.F. De Rooij, P. Gimmel, W. Gopel**, Zeta potential measurements of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and SiO<sub>2</sub> thin films. *Journal of Colloid and Interface Science* 147, 22 (1991).
- [15] **A. V. Delgado, F. Gonzales, R. J. Hunter, L. K. Koopal, J. Lyklema**, Measurement and interpretation of electrokinetic. *Pure Appl. Chem.* 77, 1753–1805 (2005).
- [16] **G. V. Franks, L. Meagher**, The isoelectric points of sapphire crystals and alpha-alumina powder. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 214, 99–110 (2003).
- [17] **B. J. Pedimonte, T. Moest, T. Luxbacher, C. von Wilmowsky, T. Fey, K. A. Schlegel, P. Greil**, Morphological zeta-potential variation of nanoporous anodic alumina layers and cell adherence. *Acta Biomater.* 10, 968–974 (2014).
- [18] **E. Rocca, D. Vantelon, S. Reguer, F. Mirambet**, Structural evolution in nanoporous anodic aluminium oxide. *Materials Chemistry and Physics* 134, 905 – 911 (2012).
- [19] **R. Redón, A. Vázquez-Olmos, M. E. Mata-Zamora, A. Ordóñez-Medrano, F. Rivera-Torres, J. M. Saniger**, Contact angle studies on anodic porous alumina. *J. Colloid Interface Sci.* 287, 664–670 (2005).
- [20] **H. Song, Y. Lee, S. Jin, H.-Y. Kim, J. Y. Yoo**, Prediction of sessile drop evaporation considering surface wettability. *Microelectron. Eng.* 88, 3249–3255 (2011).
- [21] **J. G. Buijnsters, R. Zhong, N. Tsyntsar, J.-P. Celis**, Surface Wettability of Macroporous Anodized Aluminum Oxide. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5, 3224–3233 (2013).
- [22] **C. Ran, G. Ding, W. Liu, Y. Deng, W. Hou**, Wetting on Nanoporous Alumina Surface: Transition between Wenzel and Cassie States Controlled by Surface Structure. *Langmuir* 24, 9952–9955 (2008).
- [23] **V. Raspal, K. O. Awitor, C. Massard, E. Feschet-Chassot, R. S. P. Bokalawela, M. B. Johnson**, Nanoporous Surface Wetting Behavior: The Line Tension Influence. *Langmuir* 28, 11064–11071 (2012).
- [24] **H. Leese, V. Bhurtun, K. P. Lee, D. Mattia**, Wetting behaviour of hydrophilic and hydrophobic nanostructured porous anodic alumina. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 420, 53–58 (2013).
- [25] **L. Yao, M. Zheng, L. Ma, W. Li, M. Li, W. Shen**, Self-assembly of diverse alumina architectures and their morphology-dependent wettability. *Mater. Res. Bull.* 46, 1403–1408 (2011).
- [26] **N. Sobczak, M. Singh, R. Asthana**, High-temperature wettability measurements in metal/ceramic systems – Some methodological issues. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 9, 241–253 (2005).
- [27] **J. Lee, U. Jung, W. Kim, W. Chung**, Effects of residual water in the pores of aluminum anodic oxide layers prior to sealing on corrosion resistance. *Applied Surface Science* 283, 941–946 (2013).

- [28] **W.B. Hardy**, The spreading of fluids on glass. *The London, Edinburgh and Dublin Phil. Mag. And Journ. Of Science* 38, 49–55 (1840).
- [29] **E. Bormashenko, Y. Bormashenko, T. Stein, G. Whyman, R. Pogreb, Z. Barkay**, Environmental scanning electron microscopy study of the fine structure of the triple line and cassie-wenzel wetting transition for sessile drops deposited on rough polymer substrates. *Langmuir* 23, 4378–4382 (2007).
- [30] **A. Tay**, Dynamique du mouillage et du séchage d'une goutte d'eau sur un film de polymère hydrosoluble. Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, (2009).
- [31] **M. Hilpert, B.-D. Avishai**, Infiltration of liquid droplets into porous media: Effects of dynamic contact angle and contact angle hysteresis. *International Journ. Of Multiphase Flow* 35, 205–208 (2009).



**Chapitre III**  
**Caractéristiques microstructurales, chimiques, de charges de surface**  
**des films OAS<sub>ref</sub> colmatés**  
**- Mécanismes réactionnels de colmatage**

Introduction.....	83
<b>III - 1 Procédés de colmatage étudiés.....</b>	<b>83</b>
<b>III - 2 Colmatage hydrothermal .....</b>	<b>84</b>
III - 2.1 Formation de microfissures .....	84
III - 2.2 Morphologie et profondeur de colmatage hydrothermal .....	85
III - 2.3 Composition chimique .....	87
III - 2.4 Charges de surface après colmatage hydrothermal .....	90
<b>III - 3 Colmatage avec bain 1 seul.....</b>	<b>91</b>
III - 3.1 Morphologie et profondeur de colmatage par le bain 1 .....	92
III - 3.2 Composition chimique et incorporation des sels.....	92
III - 3.3 Charges de surface après colmatage par le bain 1.....	94
<b>III - 4 Colmatage avec bain 1 suivi d'un colmatage hydrothermal classique.....</b>	<b>95</b>
III - 4.1 Morphologie et profondeur de colmatage .....	95
III - 4.2 Composition chimique et incorporation des sels.....	96
III - 4.3 Charges de surface après colmatage .....	98
<b>III - 5 Colmatage avec le bain 1 puis le bain 2 .....</b>	<b>99</b>
III - 5.1 Morphologie et profondeur de colmatage par les bains 1 et 2 .....	99
III - 5.2 Composition chimique et incorporation des sels.....	100
III - 5.3 Charges de surface après colmatage par les bains 1 et 2 .....	103
<b>III - 6 Conclusion et perspectives.....</b>	<b>104</b>
<b>Bibliographie du chapitre III.....</b>	<b>106</b>

## Introduction

Le chapitre précédent (Chap. II) a permis de mieux connaître les caractéristiques du film anodique référence OAS<sub>ref</sub> sur différents substrats (1050 et 2024-T3 (laminé 1mm)). L'objectif de ce **troisième chapitre** sera de caractériser en détail les modifications du film à l'issue de différents colmatages, afin d'étudier en particulier la profondeur de colmatage et l'incorporation des différents éléments des bains de colmatage. Différents colmatages seront retenus, les uns comprenant un seul bain, les autres deux. Une originalité de l'étude consistera à étudier séparément chaque étape des procédés de colmatage. La morphologie des films sera étudiée par MEB-FEG, tandis que la pénétration de chaque élément des bains de colmatage dans le film anodique sera évaluée par deux techniques complémentaires (EDX et GD-OES), alors qu'enfin, la mesure des charges de surface fournira les premiers éléments quant à la qualité du colmatage. Ce chapitre III sera centré sur l'étude de films élaborés sur substrat 2024 laminé (1mm), des films anodiques de référence élaborés sur substrat 1050 laminé (1mm) étant parfois utilisés en guise de comparaison.

### III - 1 Procédés de colmatage étudiés

Trois procédés de colmatage seront successivement étudiés et comparés (Fig. III - 1) :

- Le colmatage hydrothermal classique constituera le premier procédé.
- Le deuxième procédé consistera à immerger le film anodique non colmaté dans un premier bain industriel (bain 1) développé par Mécaprotec, suivi ou non d'un colmatage hydrothermal classique.
- Le troisième procédé reposera sur l'immersion dans le bain 1, suivi par un traitement dans le second bain industriel (bain 2).

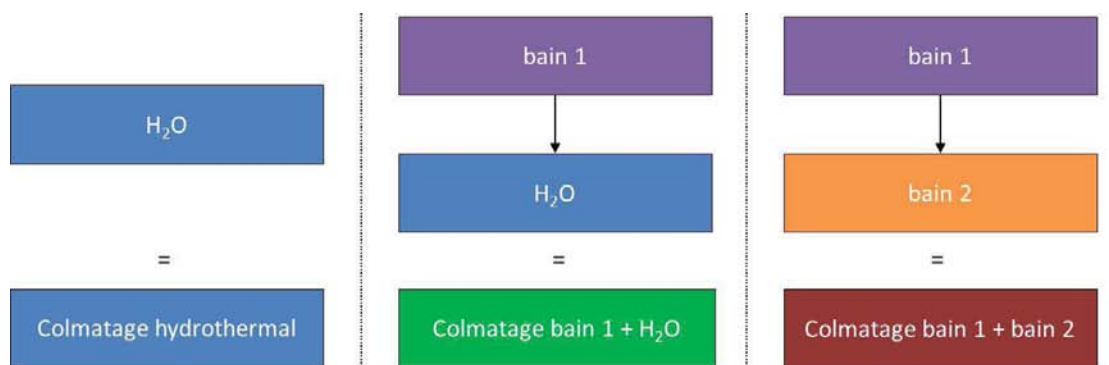


Fig. III - 1 : Schéma illustrant les différentes étapes des trois types de colmatage étudiés

En pratique, une fois élaboré, le film anodique poreux OAS<sub>ref</sub> est rincé à l'eau distillée puis immédiatement immergé dans le premier (/unique) bain de colmatage, afin de limiter les

phénomènes spontanés d'autocolmatage ou au contraire de séchage, dont les influences sont particulièrement néfastes. A l'issue du premier bain, le film anodique est simplement rincé à l'eau distillée et immédiatement immergé dans le second bain de colmatage. Les conditions expérimentales des différents colmatages sont détaillées dans le Tableau III - 1. En fin de colmatage, les échantillons sont rincés à l'eau distillée puis laissés à l'air libre pour séchage.

	Colmatage hydrothermal	Bain 1 (SOCOSURF TCS)	Bain 2 (SOCOSURF PACS)
Composition	H <sub>2</sub> O	sel de fluorozirconate sel de Cr(III)	La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , 6 H <sub>2</sub> O H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Temps d'immersion (min)	40	20	5
Température (°C)	> 97	40 ± 2	25 ± 3
pH	5,9 à 6,2	3,5	3,9
Agitation (rpm)	200	200	200

Tableau III - 1 Compositions et conditions opératoires des procédés de colmatage utilisés

### III - 2 Colmatage hydrothermal

Le colmatage hydrothermal sera étudié sur film anodique de référence (OAS<sub>ref</sub>) élaboré sur substrats 1050 ou 2024-T3 laminés 1mm, dans des conditions opératoires classiques (par immersion dans de l'eau désionisée à 98°C durant 40min.) ou bien dans des conditions alternatives exposées à la suite.

#### III - 2.1 Formation de microfissures

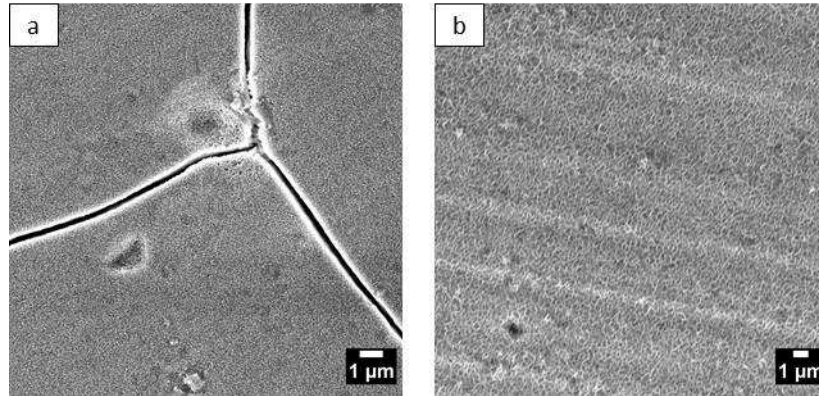
La figure III - 2a est une vue surfacique MEB d'un film OAS<sub>ref</sub> sur substrat 2024 laminé (1mm) ayant subi un colmatage hydrothermal classique. Ce cliché révèle principalement qu'il existerait à l'échelle macroscopique des fissures, phénomène déjà répertorié dans des études antérieures [1,2]. En revanche, un film strictement identique (c.-à-d. élaboré dans les mêmes conditions opératoires), caractérisé cette fois au MEB environnemental (Fig. III - 2b) ne présente aucun phénomène de faïençage. Ces résultats font apparaître que le phénomène de fissuration est lié, dans ces conditions expérimentales, non pas aux conditions d'élaboration et aux caractéristiques du film lui-même, mais à la préparation et l'observation microscopique de l'échantillon.

En effet, le chapitre I a rappelé que le colmatage hydrothermal conduirait à l'hydratation de l'alumine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, alors transformée en boehmite  $\gamma$ -AlO(OH) ou en pseudo-boehmite Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O (avec 1,0 < x < 2,0), l'augmentation résultante du volume molaire entraînant l'obturation partielle ou complète des pores [3], mais également des contraintes internes au sein du film [4].

Lors de l'observation à l'aide d'un MEB classique, la pression qui règne dans l'enceinte est de seulement 10<sup>-4</sup> Pa, alors que la pression dans l'enceinte du MEB environnemental est de 666 Pa. De plus, la platine Pelletier du MEB environnemental permet de conserver une hydratation inchangée



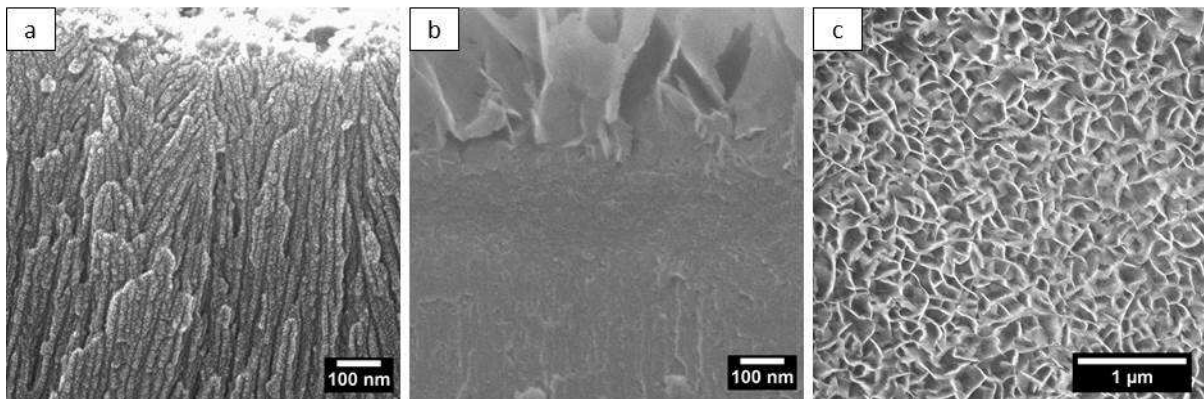
du film anodique colmaté. Ainsi, la désorption brutale de l'eau physisorbée dans le film colmaté, lors de la mise sous vide poussé dans l'enceinte du MEB classique semble être à l'origine de la formation, dans ces conditions opératoires du réseau de fissures. Cette interprétation est corroborée par le fait qu'aucune microfissure n'est détectée lors de l'observation par MEB classique du film anodique référence OAS<sub>ref</sub> non colmaté, qui est à la fois moins hydraté et inclut moins de contraintes internes.



**Fig. III - 2 :** Clichés surfaciques réalisés par (a) MEB et (b) MEB environnemental, d'un film anodique OAS<sub>ref</sub> sur substrat 2024 laminé (1 mm) après colmatage hydrothermal classique

### III - 2.2 Morphologie et profondeur de colmatage hydrothermal

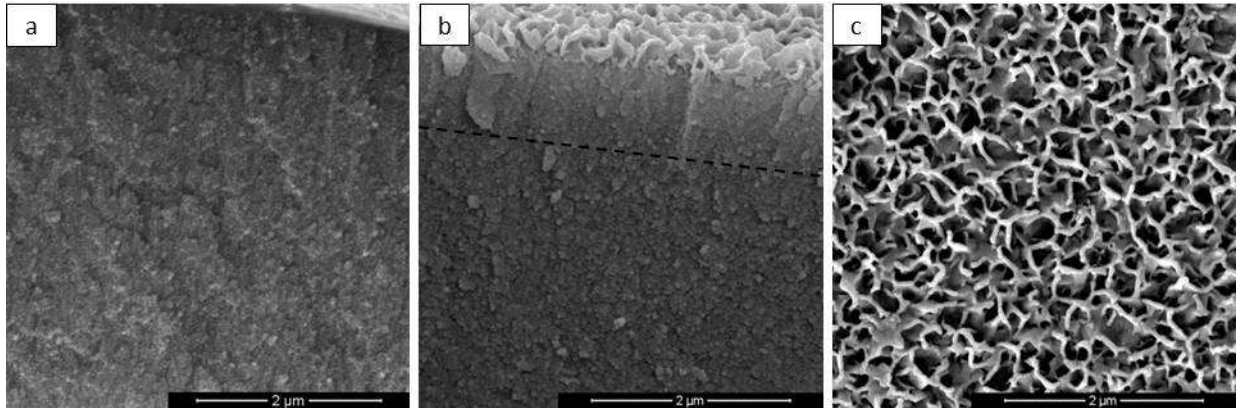
Les observations surfaciques réalisées cette fois par MEB-FEG sur film OAS<sub>ref</sub> supporté sur substrat 1050 (1mm) et colmaté hydrothermalement (Fig. III - 3c) mettent en évidence une morphologie superficielle typique dite en « rose des sables » [5], résultant de la précipitation des oxy-hydroxydes d'aluminium. L'observation en contraste chimique de la coupe transversale (Fig. III - 3b) révélerait dans ce cas un comblement de la porosité sur l'ensemble de l'épaisseur du film OAS<sub>ref</sub>.



**Fig. III - 3 :** Clichés MEB-FEG de la coupe transversale d'un film OAS<sub>ref</sub> sur substrat 1050 laminé (1mm) (a) non colmaté et (b) après colmatage hydrothermal classique, ainsi que (c) le cliché MEB-FEG surfacique d'un film OAS<sub>ref</sub> sur le même substrat après colmatage hydrothermal classique

Les observations MEB-FEG surfaciques réalisées cette fois sur film OAS<sub>ref</sub> supporté sur alliage 2024 (laminé 1mm) et ayant subi un colmatage hydrothermal classique (Fig. III - 4c) révèlent également une morphologie superficielle de type « rose des sables », tandis que l'observation en contraste

chimique de la coupe transversale (Fig. III - 4b) indiquerait que le colmatage aurait plutôt lieu en surface, sur environ un micron.



**Fig. III - 4 :** Clichés MEB-FEG de la coupe transversale d'un film OAS<sub>ref</sub> sur substrat 2024 laminé (1mm) (a) non colmaté et (b) après colmatage hydrothermal classique, ainsi que (c) le cliché MEB-FEG surfacique d'un film OAS<sub>ref</sub> sur le même substrat après colmatage hydrothermal classique

En résumé, le colmatage serait plus superficiel dans le cas du film OAS<sub>ref</sub> sur substrat 2024-T3 que dans celui du substrat 1050, ce qui pourrait être associé à une limitation de la pénétration de l'eau dans le premier cas en raison d'une tortuosité plus importante (cf Chapitre II). Dans cette optique, des colmatages hydrothermaux ont été opérés dans des conditions expérimentales alternatives afin d'améliorer la profondeur de colmatage hydrothermal sur film OAS<sub>ref</sub> tortueux supporté sur substrat 2024-T3 :

- Le premier colmatage hydrothermal alternatif consiste en une immersion dans de l'eau désionisée, mais avec une rampe de température de 25 à 98°C pour une durée totale de trois heures (rampe 0,4°C/min.), puis un palier de 20 min. à T > 98°C.
- Le second est réalisé en phase vapeur dans une autoclave : de 23°C à 120°C en 1h (rampe 1,6 °C/min.), puis un palier de 60 min. à 120°C. Le colmatage à la vapeur d'eau est connu [6] pour apporter au film des propriétés en tenue à la corrosion supérieures à celles d'un film colmaté en conditions hydrothermales classique en phase liquide.

Dans les deux cas, les vues MEB-FEG surfaciques mettent en évidence une morphologie en « rose des sables » similaire à celle obtenue à l'issue du colmatage hydrothermal classique. De plus, les observations par contraste chimique sur coupes transversales des films ainsi colmatés ne font pas apparaître de différences significatives par rapport au colmatage hydrothermal classique. Ces résultats suggèrent que :

- soit les films colmatés sont effectivement similaires et il n'y a donc pas d'influence de différentes conditions opératoires mises en œuvre.
- soit les observations MEB-FEG, avec ou sans contraste chimique, sont inadaptées pour évaluer la profondeur de colmatage hydrothermal.

Dans le second cas, il conviendrait d'utiliser des caractérisations alternatives ou complémentaires, à l'exemple de la spectroscopie d'impédance électrochimique, de l'analyse gravimétrique ou de la diffraction des rayons X [7,8].

### III - 2.3 Composition chimique

Les figures III - 5 et III - 6 correspondent à des analyses EDX dans l'épaisseur du film colmaté hydrothermalement sur substrat 2024-T3 laminé 1mm. Le signal EDX de l'aluminium décroît dans l'épaisseur du film, à partir de l'interface substrat/film, le signal associé au magnésium ayant une allure tout à fait similaire mais pour une intensité moindre. Par contre, le cuivre ne semble pas être significativement détecté dans le film, au contraire de l'oxygène, qui y est très présent mais qui présente également une décroissance régulière vers la surface externe du film. Quant au soufre, son évolution paraît se conformer à celle de l'oxygène. En résumé, ces profils sont très similaires à ceux observés avant colmatage (Fig. II - 9), à la différence près que les profils du soufre et de l'oxygène montrent après colmatage hydrothermal une décroissance en surface du film.

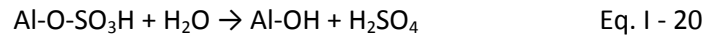
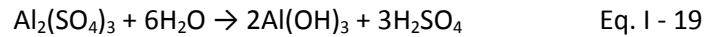
L'analyse GD-OES (Fig. III - 7) du film colmaté sur substrat 1050, mène aux mêmes tendances concernant les éléments Aluminium et Soufre. Par contre, le substrat étant différent, les éléments Cu et Mg sont substitués par les éléments Fe et Si, qui sont répartis de manière uniforme dans le film, à l'exception notable d'une surconcentration du silicium en extrême surface du film. Enfin, contrairement à l'analyse EDX précédente, le profil de l'oxygène croît dans le film, en allant du substrat vers la surface externe du film, tout comme le profil du groupe hydroxyle, dont l'analyse est spécifique à la technique GD-OES.

Ces résultats montrent tout d'abord que, conformément aux données bibliographiques, les deux films colmatés hydrothermalement sont constitués d'un mélange complexe (des points de vue chimique et de la répartition dans l'épaisseur), constitués d'oxy-hydroxydes d'aluminium, et incorporent des éléments provenant des bains d'anodisation et de colmatage, et d'autres issus du substrat métallique.

**Dans le film sur substrat 1050, les groupements hydroxydes**, indicateurs de la présence de (pseudo)boehmite  $\text{AlO}(\text{OH})$ , semblent particulièrement présents en surface, ce qui serait moins significatif avec le substrat 2024-T3. Il conviendrait cependant de réaliser une analyse GD-OES sur le film colmaté sur ce second substrat afin de connaître le profil réel des groupements hydroxydes.

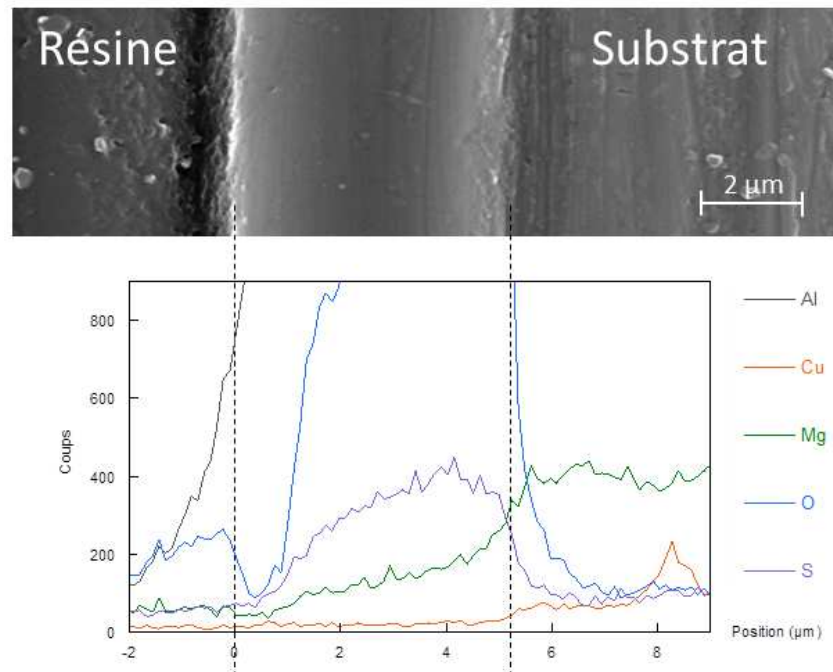
Dans les deux cas, il existe un **appauvrissement en soufre** sur les premiers microns en surface des films colmatés. Le soufre provient dans ce cas du bain d'anodisation et est incorporé dans toute l'épaisseur du film à l'issue de l'anodisation (cf (Fig. II - 9 et II - 11)). Il est présent dans le film sous

forme de composés  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  ou  $\text{Al-O-SO}_3\text{H}$ , qui sont en partie hydrolysés durant le colmatage hydrothermal, selon :

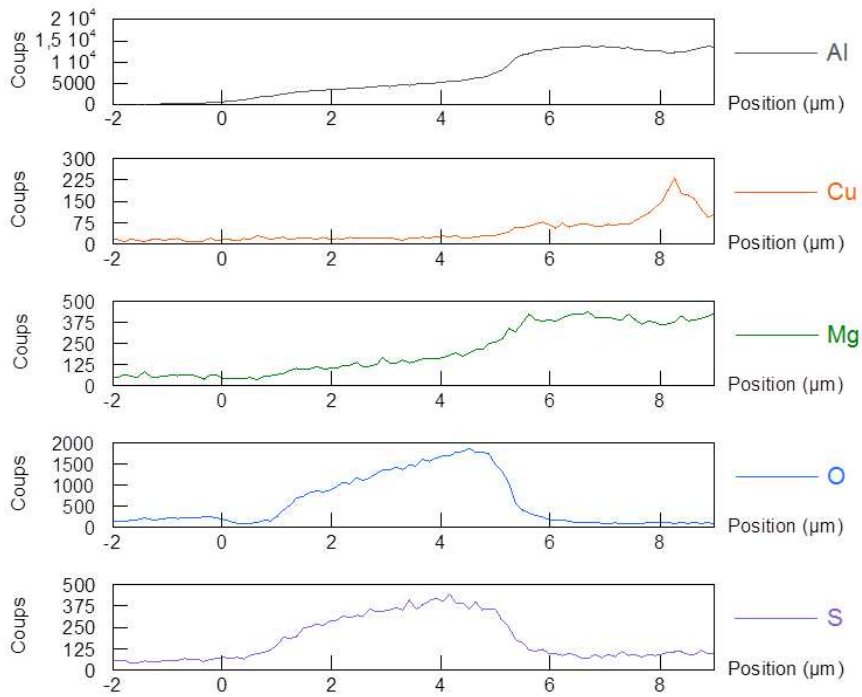


Ces réactions d'hydrolyse peuvent s'expliquer par les valeurs des produits de solubilités 69,2 et  $4,6 \cdot 10^{-33}$  associés respectivement au sulfate d'aluminium  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  et au trihydroxyde d'aluminium  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Ces hydrolyses induisent d'une part une remise en solution des composés soufrés lors de l'étape de colmatage [9] et d'autre part une augmentation des sites  $\text{OH}_2^+$  à la surface du film [10], donc un accroissement de la réactivité superficielle du film.

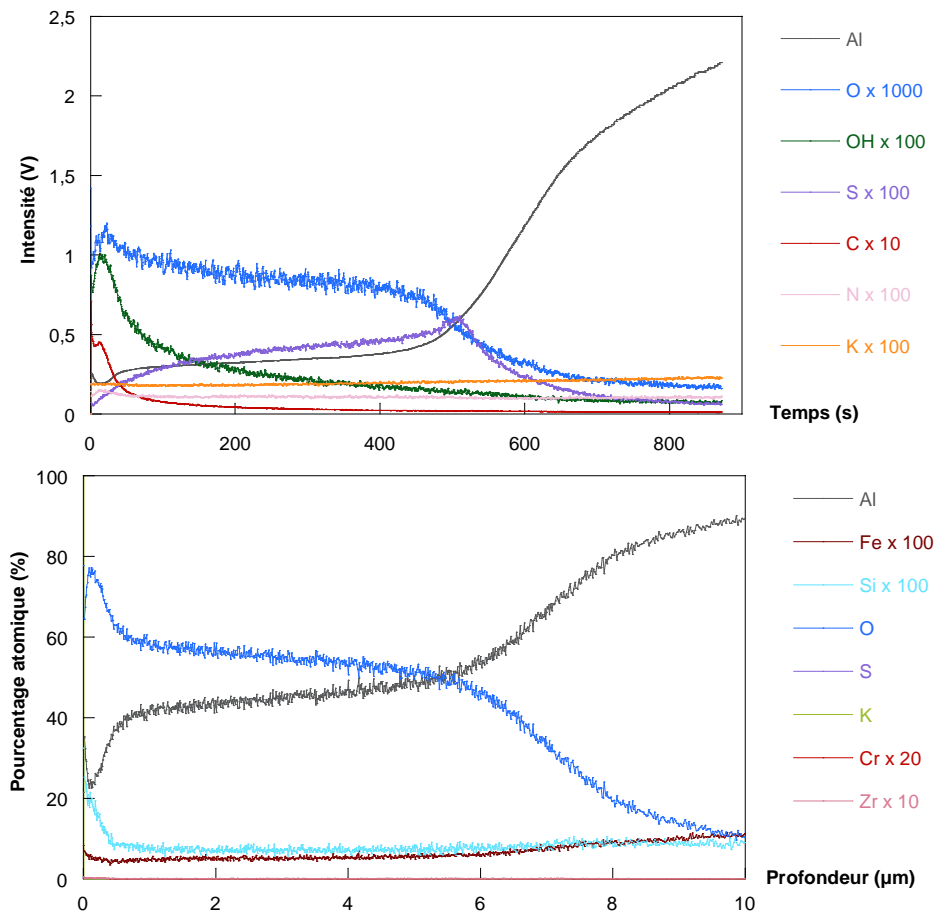
En ce qui concerne **les éléments issus du substrat 2024-T3**, l'analyse EDX (Fig. III - 5 et 6) ne met pas en évidence une incorporation significative de cuivre dans le film colmaté et particulièrement à l'interface film/substrat, contrairement à ce qui est reporté précédemment par Habazaki et al. [11] et Zhou et al. [12]. Cependant, ces études antérieures mettaient en œuvre de la spectroscopie de fluorescence aux rayons X [13] et de la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford [11,12] qui ont des résolutions d'analyse beaucoup plus importantes que les quelques  $\mu\text{m}^3$  de la « poire d'analyse » associée à la technique EDX.



**Fig. III - 5** : Profils EDX obtenus sur la coupe transversale d'un film OAS<sub>ref</sub> sur substrat 2024 laminé (1 mm) après colmatage hydrothermal classique



**Fig. III - 6 :** Détails des profils EDX obtenus sur la coupe transversale d'un film OAS<sub>ref</sub> sur substrat 2024 laminé (1 mm) après colmatage hydrothermal classique



**Fig. III - 7 :** Profils GD-OES (intensité lumineuse et pourcentage atomique) en fonction respectivement du temps et de la profondeur dans un film OAS<sub>ref</sub> élaboré sur substrat 1050 laminé (1 mm) et colmaté hydrothermalement

### III - 2.4 Charges de surface après colmatage hydrothermal

Les charges de surfaces du film anodique OAS<sub>ref</sub> après colmatage hydrothermal classique sur substrats 1050 et 2024-T3 laminés 1mm ont ensuite été caractérisées via la mesure du potentiel zêta par potentiel d'écoulement.

La courbe de potentiel zêta du film colmaté supporté **sur substrat 1050** (Fig. III - 8) présente un pallier (potentiel zêta  $\approx 0$  mV) pour un pH compris entre 5,5 et 4,0, puis chute régulièrement à partir de pH égal à 4,0 pour atteindre -80mV à pH égal à 2,8.

Le colmatage hydrothermal, c'est-à-dire l'hydratation de l'alumine pour former de la (pseudo) boehmite (Eq. I - 12) devrait conduire à une augmentation de la densité de fonctions OH. Par conséquent, dans la gamme de pH considérée ici ( $2,8 < \text{pH} < 5,5$ ), le comportement attendu consisterait en la protonation de ces fonctions OH induisant une augmentation du potentiel zêta après colmatage. Or, la comparaison avec la courbe du film OAS<sub>ref</sub> non colmaté indique au contraire une diminution de potentiel zêta jusqu'à atteindre une différence de potentiel allant de 60 à 100 mV après colmatage. Cette diminution de potentiel zêta traduirait une diminution du nombre de sites protonables OH à l'occasion du colmatage hydrothermal, et ce malgré la conversion de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en  $\text{AlO}(\text{OH})$ .

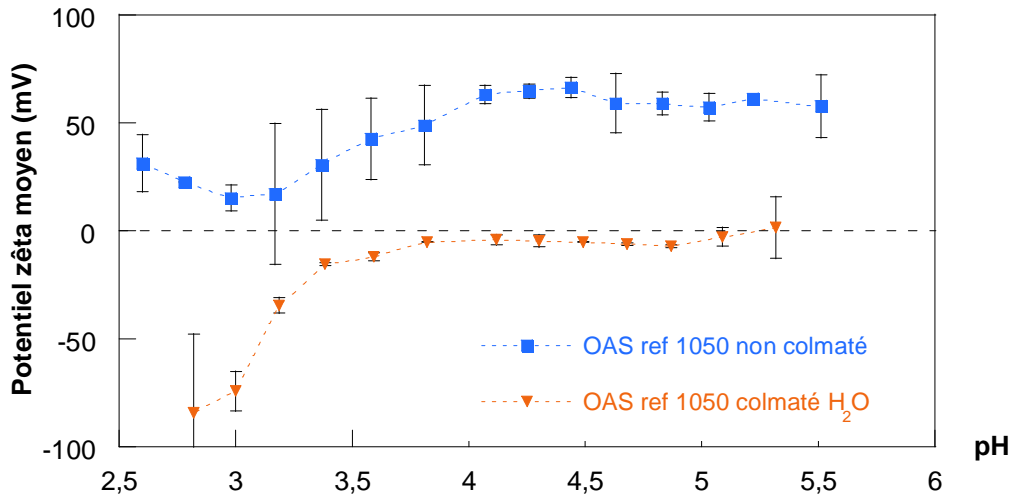
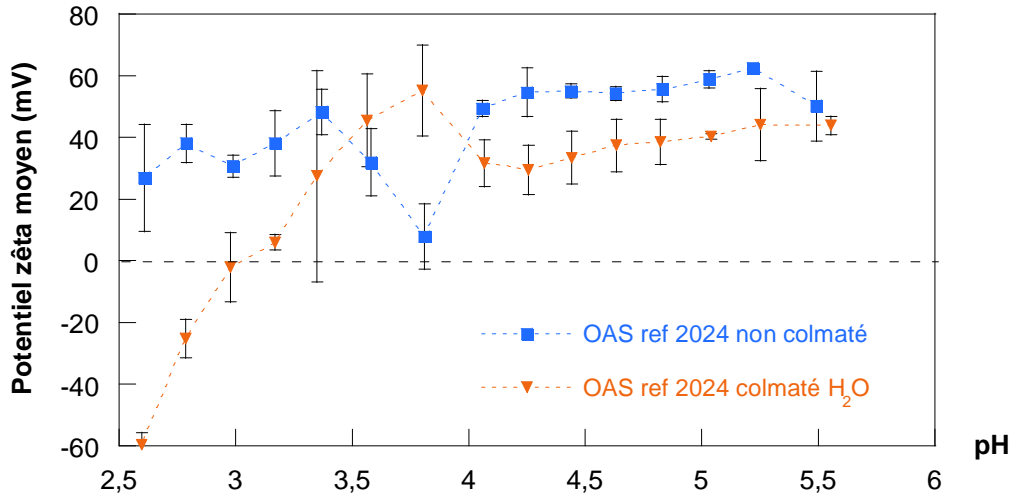


Fig. III - 8 : Comparaison du potentiel zêta moyen en fonction du pH d'un film OAS<sub>ref</sub>, non colmaté ou colmaté hydrothermalement, supporté sur substrat 1050 laminé (1 mm)

La courbe de potentiel zêta du film colmaté H<sub>2</sub>O **sur alliage 2024** (Fig. III - 9) présente elle aussi un pallier jusqu'à un pH égal à 4, mais la valeur du potentiel zêta moyen est de l'ordre de +40mV, contrairement à la valeur quasi-nulle sur film colmaté sur substrat 1050. Elle reste néanmoins inférieure à la valeur du potentiel zêta pour le film non colmaté, comme pour l'alliage 1050. Puis, pour des valeurs de pH inférieures à 4,0, le potentiel zêta chute continuellement. Il est à noter

en outre que le minimum présent vers pH égal à 3,8 sur la courbe du film OAS<sub>ref</sub> non colmaté, disparaît à l'issue du colmatage hydrothermal classique. Cette observation confirmerait avant colmatage, l'accès de l'électrolyte aux pores à ce pH spécifique, tandis qu'au contraire, une fois le colmatage réalisé, les pores seraient bouchés et l'électrolyte ne serait plus en mesure d'y accéder.



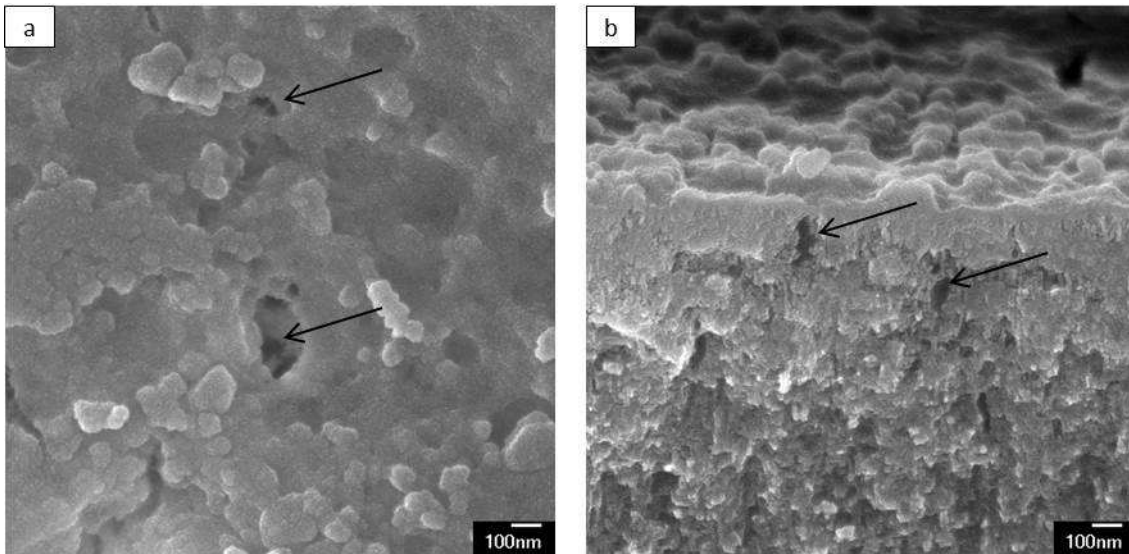
**Fig. III - 9 :** Comparaison du potentiel zêta moyen en fonction du pH d'un film OAS<sub>ref</sub>, non colmaté ou colmaté hydrothermalement, supporté sur substrat 2024-T3 laminé (1 mm)

En résumé, le colmatage hydrothermal classique conduirait à une modification chimique de la surface du film anodique en changeant les proportions respectives entre les sulfates d'aluminium ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  ou  $\text{Al-O-SO}_3\text{H}$ ) et les oxy-hydroxydes d'aluminium ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{AlO}(\text{OH})$ ) en faveur de ces derniers composés, comme l'ont précédemment montré les analyses EDX et GD-OES. Que ce soit sur substrat 1050 ou sur substrat 2024, la diminution du potentiel zêta pour des valeurs de pH inférieures à 3,5 semble mettre en évidence une augmentation de la dissolution du film après colmatage, en particulier des oxy-hydroxydes d'aluminium particulièrement présents en surface après colmatage hydrothermal, d'autant qu'ils se présentent à la surface sous forme de « roses des sables », c'est-à-dire qu'ils ont une surface active importante.

### III - 3 Colmatage avec bain 1 seul

Pour rappel, le « bain 1 », développé par Mécaprotec et dénommé commercialement SOCOSURF TCS comprend (cf Tableau III - 1) les éléments chimiques suivants : K, Zr, F, Cr, S, O (sous forme de sel de fluorozirconate et de sel de Cr(III)) ; le colmatage est opéré à une température de  $40 \pm 2^\circ\text{C}$  et à un pH de 3,5. Il n'est pas utilisé seul, et est usuellement suivi d'un colmatage hydrothermal ou bien d'une immersion complémentaire dans un bain 2 également développé par Mécaprotec. Par contre, il sera intéressant ici de l'étudier individuellement afin de bien comprendre les compositions intermédiaire et finale du film colmaté.

### III - 3.1 Morphologie et profondeur de colmatage par le bain 1



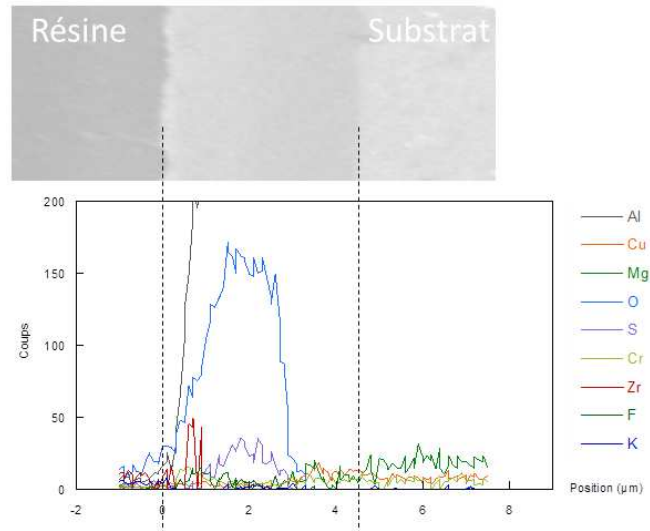
**Fig. III - 10** : Clichés MEB-FEG en vue (a) surfacique et (b) transversale d'un film anodique OAS<sub>ref</sub> sur substrat 2024 laminé (1 mm) après colmatage bain 1 seul

La caractérisation de la surface du film OAS<sub>ref</sub> sur alliage 2024-T3 (laminé 1mm) colmaté avec le bain 1 (Fig. III - 10a) révèle une morphologie différente de la morphologie en « rose des sables » obtenue précédemment après colmatage hydrothermal (Fig. III - 4c). La vue en coupe transversale (Fig. III - 10b) montre par ailleurs que la surface du film est recouverte d'une couche de 150 nm d'épaisseur, constituée pour partie de particules sphériques réparties de façon inhomogène. La présence de « trous » (cf flèches - Fig. III - 10) dans cette couche laisse percevoir sous-jacents les pores du film anodique. Ainsi, à l'issue du traitement avec le bain 1 seul, les pores du film anodique ne sont pas « bouchés », et la couche superficielle formée ne semble pas constituer une barrière imperméable.

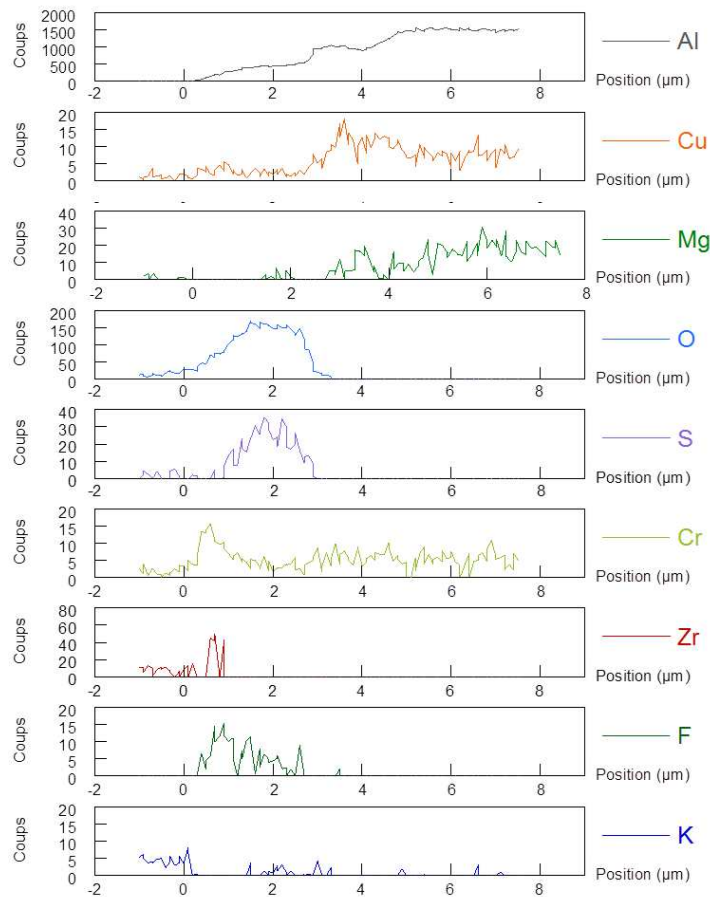
### III - 3.2 Composition chimique et incorporation des sels

Les Figures III - 11 et III - 12 correspondent à des analyses EDX dans l'épaisseur du film colmaté par le bain 1, supporté sur substrat 2024-T3 laminé 1mm. En comparaison des profils EDX sur film OAS<sub>ref</sub> non colmaté (Fig. II - 9) et après colmatage hydrothermal classique (Fig. III - 5) sur le même substrat, les signaux EDX de l'aluminium et du magnésium sont comparables et décroissent dans l'épaisseur du film, à partir de l'interface substrat/film, tandis que le cuivre est semble-t-il peu présent. Par contre, il y a une diminution significative et similaire de l'oxygène et du soufre spécifiquement après colmatage par le bain 1, notamment en surface du film mais aussi à l'interface film / substrat. Les éléments Cr et Zr sont quant à eux incorporés essentiellement dans le premier micron en surface du film, alors que le fluor paraît s'étendre jusqu'à 4 microns environ. Enfin, le potassium n'est pas significativement détecté.



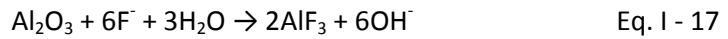
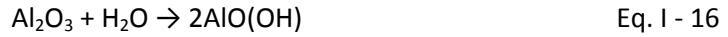


**Fig. III - 11** : Profils EDX obtenus sur la coupe transversale d'un film OAS<sub>ref</sub> sur substrat 2024 laminé (1 mm) après colmatage par le bain 1



**Fig. III - 12** : Détails des profils EDX obtenus sur la coupe transversale d'un film OAS<sub>ref</sub> sur substrat 2024 laminé (1 mm) après colmatage par le bain 1

Le bain 1 est constitué d'un sel de fluorozirconate et d'un sel de chrome trivalent, le bain étant régulé à une température de  $40 \pm 2^\circ\text{C}$  et à un pH de 3,5. Dans ces conditions, plusieurs co-précipitations seraient envisageables, à commencer par celles associées à la présence de fluorures, à l'instar du colmatage à basse température avec du fluorure de nickel (cf I-3.2 Réactions lors du colmatage hydrothermal avec sels) :



En présence de cation  $\text{Cr}^{3+}$  et  $\text{Zr}^{4+}$ , les réactions suivantes sont également envisageables :



voire la formation des oxydes correspondants  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\text{ZrO}_2$ , ou bien d'oxy-hydroxydes mixtes.

Les profils EDX du soufre et de l'oxygène semble montrer respectivement que les composés du soufre sont à nouveau hydrolysés et que l'oxygène serait en partie substitué par le fluor dont l'électronégativité est très importante (3,98 au lieu de 3,44 pour l'oxygène). Au final, à la vue des produits de solubilité, il y aurait donc dans les tous premiers microns en surface du film OAS<sub>ref</sub>, des co-précipitations de fluorures et/ou d'hydroxydes de Zr(IV) et Cr(III). Dans ce second cas, l'incorporation du Cr(III) serait d'autant plus limitée qu'en solution cet élément serait présent sous forme de complexe positif  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  [14], ce qui serait a priori défavorable à son imprégnation dans le film anodique chargé positivement ( $\approx +30\text{mV}$  à pH de 3,5 – cf Fig. II - 14).

Par ailleurs, la formation de (pseudo)boehmite (Eq. I - 16) serait très limitée en raison de la température du bain ( $40 \pm 2^\circ\text{C}$ ), c'est-à-dire inférieure à  $80^\circ\text{C}$ , ce qui favoriserait la précipitation de l'hydroxyde d'aluminium  $\text{Al}(\text{OH})_3$  selon l'équation I – 18 [15,16].

### III - 3.3 Charges de surface après colmatage par le bain 1

Les charges de surface du film OAS<sub>ref</sub> sur alliage 2024 colmaté au bain 1 ont été caractérisées. Le potentiel zêta (Fig. III - 13) est relativement stable dans la gamme de pH considéré (2,5 à 5,5), la courbe présentant néanmoins un minimum, similaire à celui présent sur celle du film anodique avant colmatage (Fig. III - 9). La présence de ce minimum conforte les observations précédentes (Fig. III-10) mettant en évidence qu'à l'issue du bain 1, la couche superficielle n'est pas couvrante et que l'électrolyte de mesure serait toujours en mesure d'accéder aux pores du film anodique.

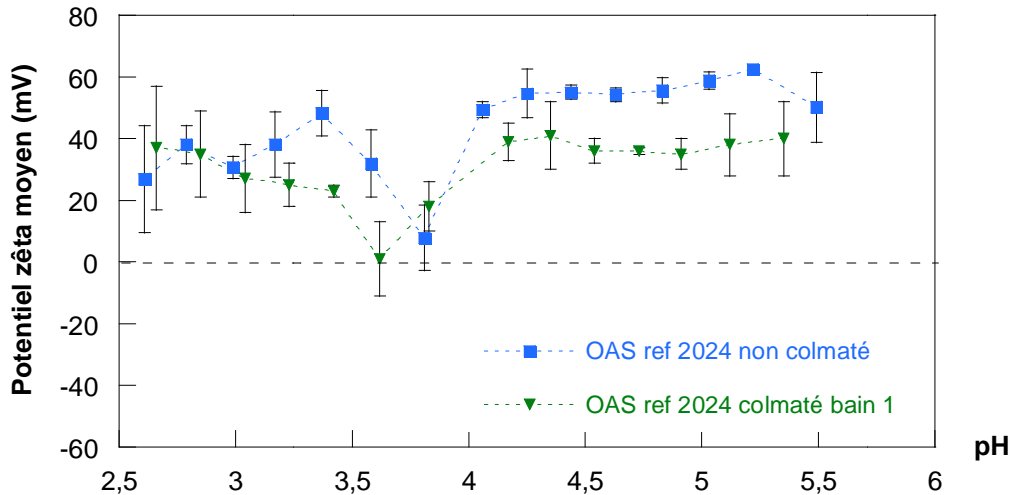


Fig. III - 13 : Comparaison du potentiel zêta moyen en fonction du pH d'un film OAS<sub>ref</sub> sur substrat 2024 laminé (1 mm) avant et après colmatage par le bain 1

### III - 4 Colmatage avec bain 1 suivi d'un colmatage hydrothermal classique

L'étude s'est poursuivie par traitement dans le bain 1, suivi par un colmatage hydrothermal classique, c'est-à-dire une immersion dans de l'eau désionisée à 98°C durant 40min.

#### III - 4.1 Morphologie et profondeur de colmatage

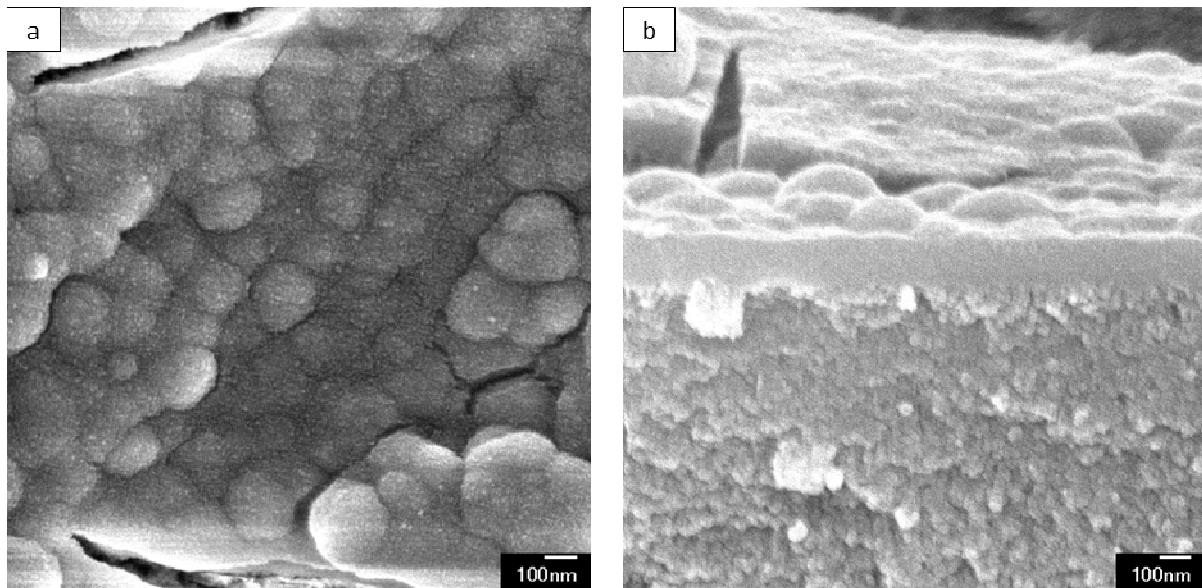


Fig. III - 14 : Clichés MEB-FEG en vue (a) surfacique et (b) transversale d'un film anodique OAS<sub>ref</sub> sur substrat 2024 laminé (1 mm) après imprégnation bain 1 puis colmatage hydrothermal classique

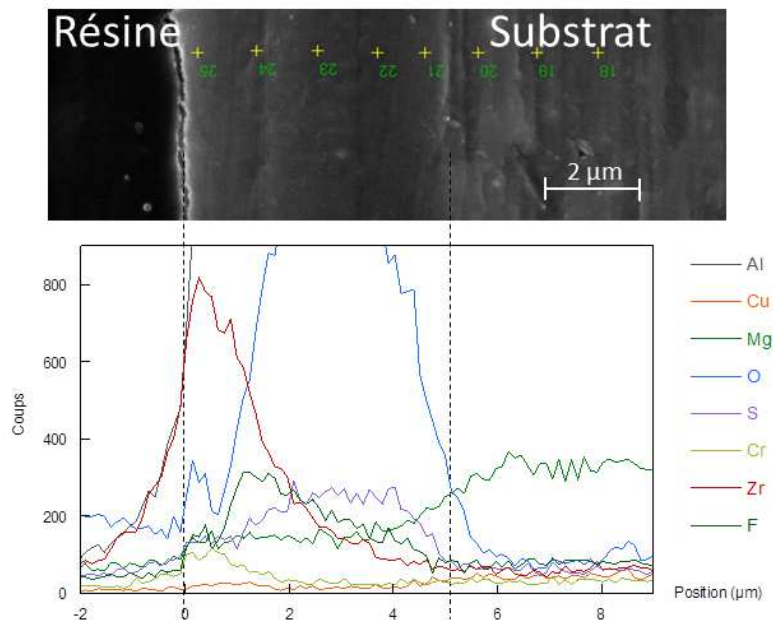
La caractérisation de la surface du film OAS<sub>ref</sub> sur alliage 2024-T3 (1mm) imprégné dans le bain 1, suivi d'un colmatage hydrothermal (Fig. III - 14a) révèle une morphologie similaire à la morphologie obtenue après traitement dans le bain 1 seul. Néanmoins, la vue en coupe transversale (Fig. III - 14b) met en évidence que le post-traitement hydrothermal a induit la densification de la couche formée dans le bain 1. Les pores ne sont plus directement visibles, la couche résultante semblant couvrante.

De même, les trous précédemment présents en vue surfacique sur film OAS<sub>ref</sub> colmaté bain 1 seul (cf Figure III - 10) ne sont plus observables.

### III - 4.2 Composition chimique et incorporation des sels

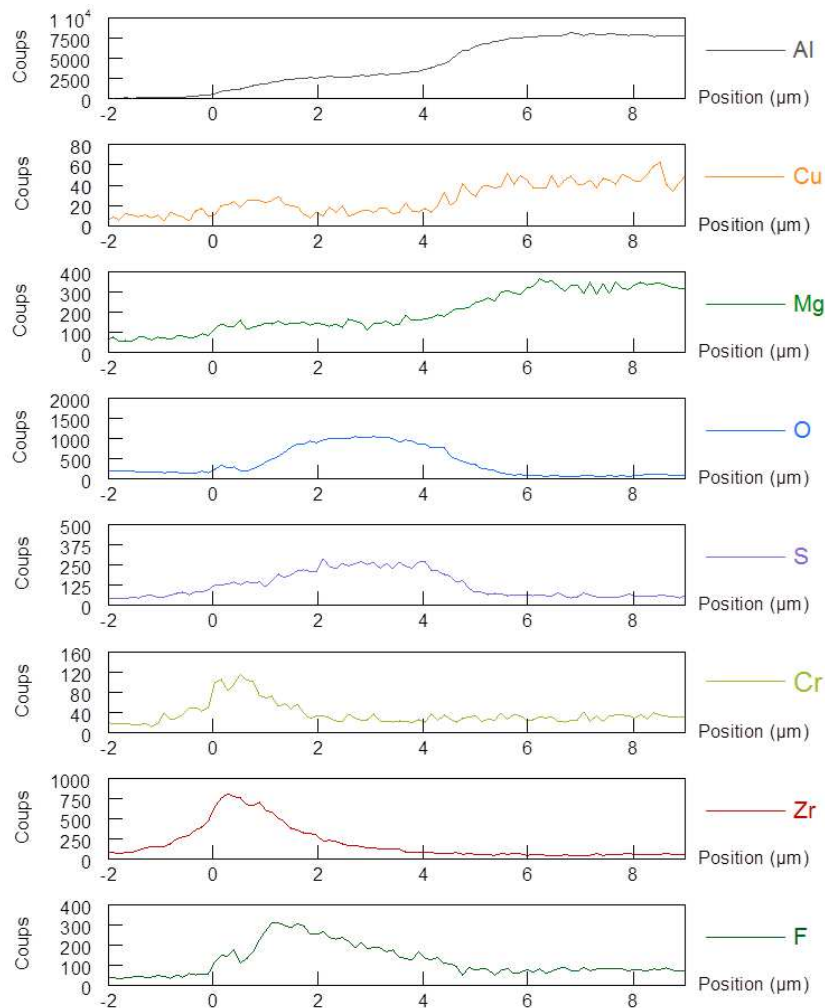
Les figures III - 15 et III - 16 présentent les profils EDX de différents éléments chimiques, dans l'épaisseur du film OAS<sub>ref</sub> sur alliage 2024-T3 (1mm) imprégné dans le bain 1 puis colmaté hydrothermalement.

En ce qui concerne les éléments (Al, Cu, Mg) provenant de l'alliage 2024-T3, les profils de l'aluminium et du magnésium ont des allures similaires à celles des profils observés après colmatage hydrothermal classique (Figures III - 5 et III - 6) ou colmatage avec le bain 1 seul (Figures III - 11 et III - 12), c'est-à-dire qu'ils présentent une décroissance dans l'épaisseur du film, à partir de l'interface substrat/film, les intensités relatives apparaissant toutefois plus faibles. Quant à l'élément cuivre, il n'est à nouveau pas détecté de façon significative. Les profils associés à l'oxygène et au soufre (provenant pour partie du bain d'anodisation) présentent également des allures comparables à ceux après colmatage avec le bain 1 seul (Figures III - 11 et III - 12), mais qui diffèrent en partie de ceux après colmatage hydrothermal (Figures III - 5 et III - 6), qui avaient révélé une plus forte teneur de l'oxygène comme du soufre à l'interface film / substrat.



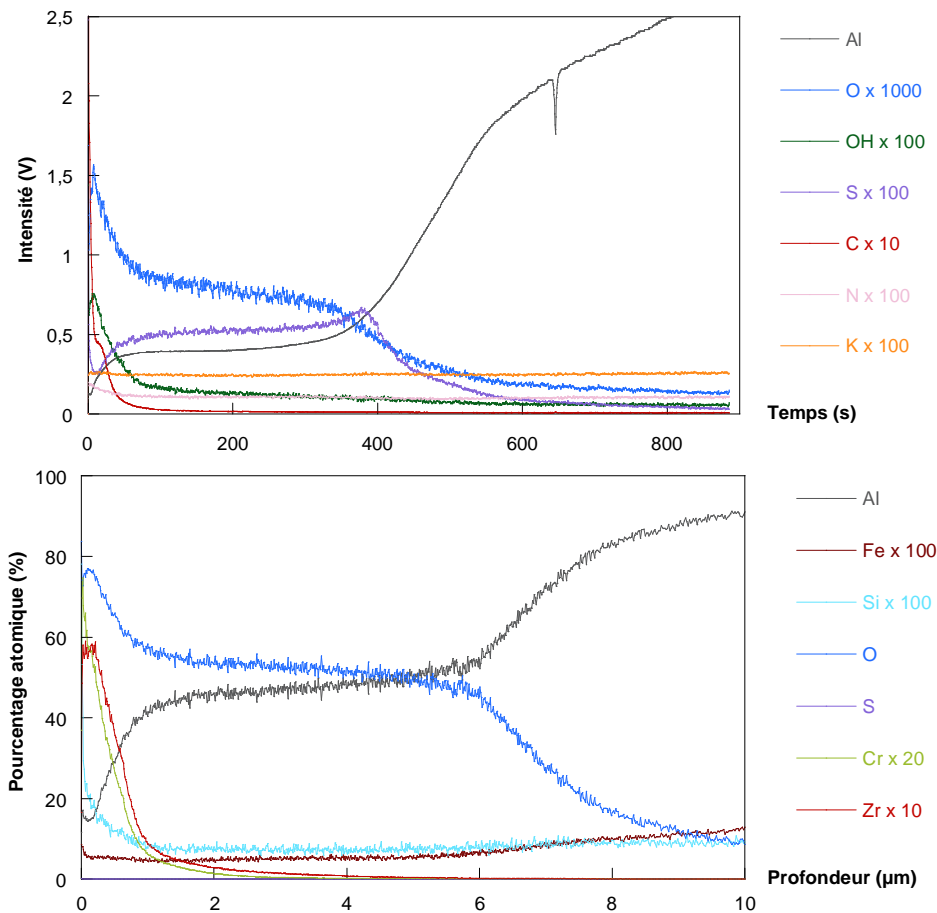
**Fig. III - 15 :** Profils EDX obtenus sur la coupe transversale d'un film OAS<sub>ref</sub> sur substrat 2024 laminé (1 mm) après imprégnation par le bain 1 et colmatage hydrothermal classique

En ce qui concerne l'incorporation spécifique des éléments du bain 1 (K, Zr, F, Cr, S, O), comme précédemment (Figures III - 11 et III - 12), le chrome et le zirconium se trouvent localisés essentiellement en surface du film, jusqu'à 2 µm de profondeur environ. Pour sa part, le fluor semble présent dans l'ensemble du film, en faible quantité et avec une répartition inhomogène, sa teneur augmentant depuis la surface jusqu'à 2 µm de profondeur, puis diminuant jusqu'à 5 µm, c'est-à-dire l'interface film / substrat.



**Fig. III - 16** : Détails des profils EDX obtenus sur la coupe transversale d'un film OAS<sub>ref</sub> sur substrat 2024 laminé (1 mm) après imprégnation par le bain 1 et colmatage hydrothermal classique. Des analyses complémentaires ont été ensuite réalisées par GD-OES sur film OAS<sub>ref</sub> supporté sur substrat 1050, imprégné dans le bain 1 et colmaté hydrothermalement (Fig. III - 17). La figure III - 17 montre des profils associés à l'aluminium, au fer et au silicium similaires avec ceux de la Figure III - 7 après colmatage hydrothermal. Toutefois, l'appauvrissement en aluminium en surface du film semble ici plus important, puisque s'étendant dans le premier micron du film anodique. Par contre, il apparaît de nouveau une surconcentration du silicium en extrême surface du film. Enfin, contrairement à l'analyse GD-OES sur film OAS<sub>ref</sub> après colmatage hydrothermal classique (Fig. III - 7), les profils de l'oxygène et du groupe hydroxyle montrent tous deux une augmentation de la teneur

en ces deux éléments dans le film, en allant du substrat vers la surface externe du film, la spécificité étant par contre que le rapport O/OH est ici plus important qu'après colmatage hydrothermal seul. Ces résultats tendent à montrer qu'un colmatage hydrothermal après le bain 1 n'induirait que peu de modification chimique, hormis en surface où se produit la transformation de l'hydroxyde de l'aluminium  $\text{Al}(\text{OH})_3$  en (pseudo)boehmite  $\text{AlO}(\text{OH}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$  en raison de l'augmentation de la température entre le bain 1 ( $40 \pm 2^\circ\text{C}$ ) et celui du colmatage hydrothermal ( $> 97^\circ\text{C}$ ). Le colmatage hydrothermal complémentaire a probablement peu d'influence sur les fluorures et/ou les hydroxydes simples ou mixtes de Zr(IV) et Cr(III), hormis peut-être de favoriser l'évolution des hydroxydes vers les oxydes correspondants  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\text{ZrO}_2$ .

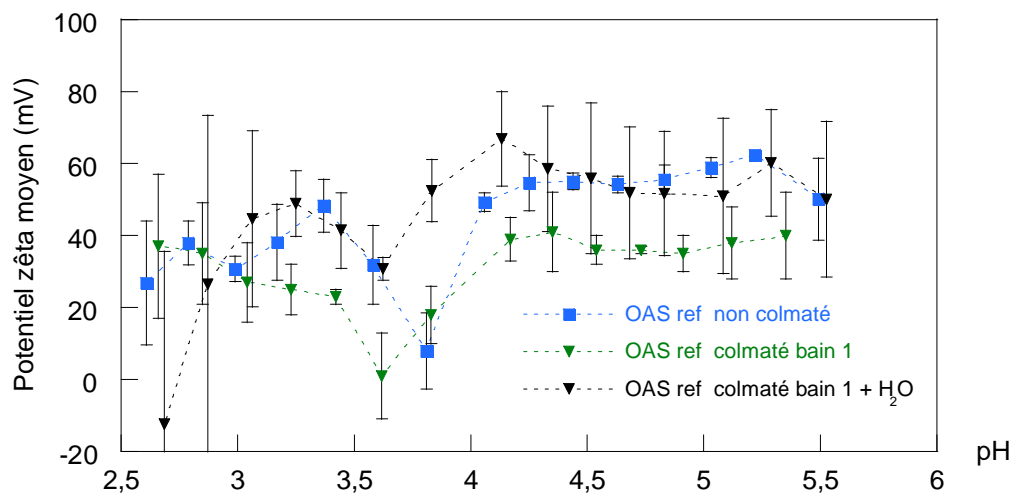


**Fig. III - 17 :** Profils GD-OES (intensité lumineuse et pourcentage atomique) en fonction respectivement du temps et de la profondeur dans un film OAS<sub>ref</sub> élaboré sur substrat 1050 laminé (1 mm), après imprégnation par le bain 1 et colmatage hydrothermal classique

### III - 4.3 Charges de surface après colmatage

Le potentiel zêta a été mesuré sur film OAS<sub>ref</sub> supporté sur alliage 2024, après imprégnation par le bain 1 puis colmatage hydrothermal (Fig. III - 18). La courbe présente un plateau pour des pH compris entre 4,0 et 5,5, le potentiel zêta étant tout à fait similaire (+50 à +55mV) à celui du film anodique non colmaté et supérieur à celui ( $\approx +40\text{mV}$ ) du film imprégné par le bain 1 seul. De même, il existe un

minimum du potentiel zêta observé à un pH d'environ 3,7 comme c'était le cas précédemment sur film seulement imprégné de bain 1 (Fig. III - 18). La présence de ce minimum suggère que l'électrolyte serait toujours en mesure d'accéder aux pores, et ce, malgré les observations MEB-FEG de surface (Fig. III - 14) qui révélaient apparemment une couche de colmatage couvrante et l'absence de trous ou de pores visibles. Pour des valeurs de pH inférieures à 3,2 il y a une diminution régulière du potentiel zêta à l'instar de la courbe sur film colmaté hydrothermalement (Fig. III - 9), sans que cette fois sa valeur ne devienne négative. Le post-traitement de colmatage hydrothermal après le bain 1, n'induit donc que peu de modifications au niveau des charges de surface, voire même induirait une augmentation de la dissolution du film pour les pH les plus faibles (2,5 à 3,2). Il serait intéressant pour compléter cette partie d'effectuer des analyses par plasma couplé par induction (ICP : *Inductively Coupled Plasma*) afin d'étudier et de quantifier la possible mise en solution durant le colmatage hydrothermal (étape n°2) des éléments (Al, Cr, Zr, S) inclus dans le film à l'issue de la première étape d'imprégnation dans le bain 1.



**Fig. III - 18 :** Comparaison du potentiel zêta moyen en fonction du pH d'un film OAS<sub>ref</sub> sur substrat 2024 laminé (1 mm) avant et après colmatage par le bain 1 seul, puis après imprégnation par le bain 1 et colmatage hydrothermal classique

### III - 5 Colmatage avec le bain 1 puis le bain 2

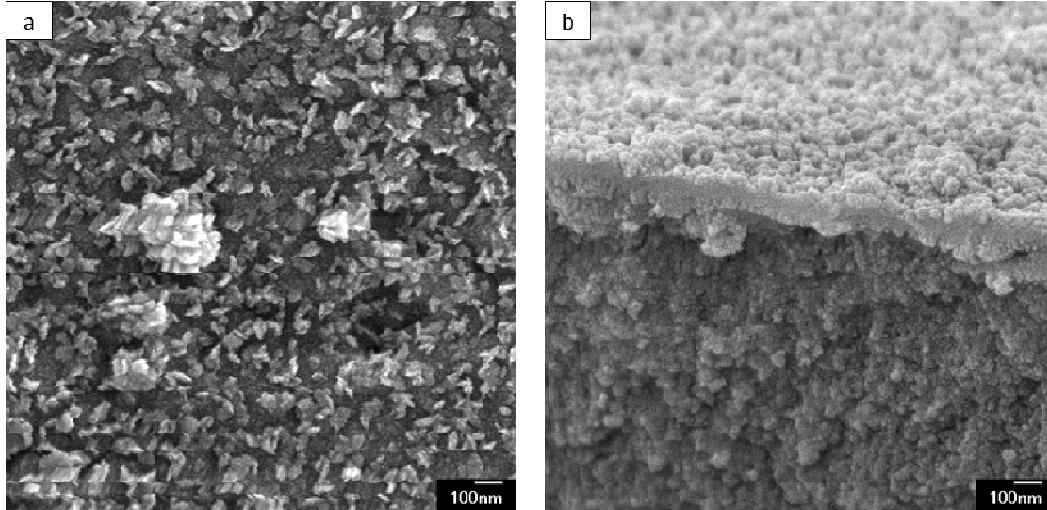
Pour rappel, le « bain 2 », développé par Mécaprotec et dénommé commercialement SOCOSURF PACS, comprend les éléments chimiques suivants : La, N, O, H, sous forme d'un sel La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> et d'un oxydant (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Le bain 2 n'est pas utilisé seul, et est toujours utilisé à la suite du « bain 1 » comportant les éléments K, Zr, F, Cr, S, O, H (cf Tableau III - 1).

#### III - 5.1 Morphologie et profondeur de colmatage par les bains 1 et 2

La figure III - 19 présente une vue MEB-FEG surfacique du film OAS<sub>ref</sub> sur alliage 2024 colmaté bain 1 puis bain 2. La morphologie de la couche est radicalement modifiée par rapport à la couche formée à



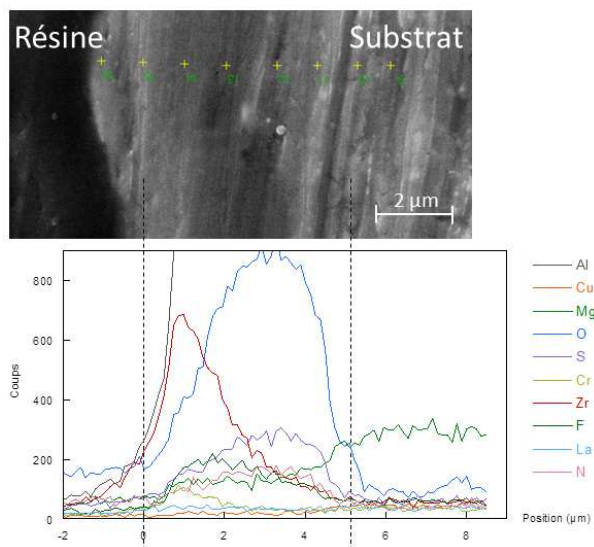
l'issue du bain 1 colmaté ou non hydrothermalement (Figures III - 10 et III - 14), révélant l'impact significatif du post-traitement avec le bain 2. La couche formée, particulièrement fine (100-150 nm) et dense, est constituée de grains de petites tailles (Fig. III - 19), et semble recouvrir de façon homogène le film anodique, aucun pore n'étant visible.



**Fig. III - 19** : Clichés MEB-FEG en vue (a) surfacique et (b) transversale d'un film anodique OAS<sub>ref</sub> sur substrat 2024 laminé (1 mm) après colmatage avec le bain 1 puis le bain 2

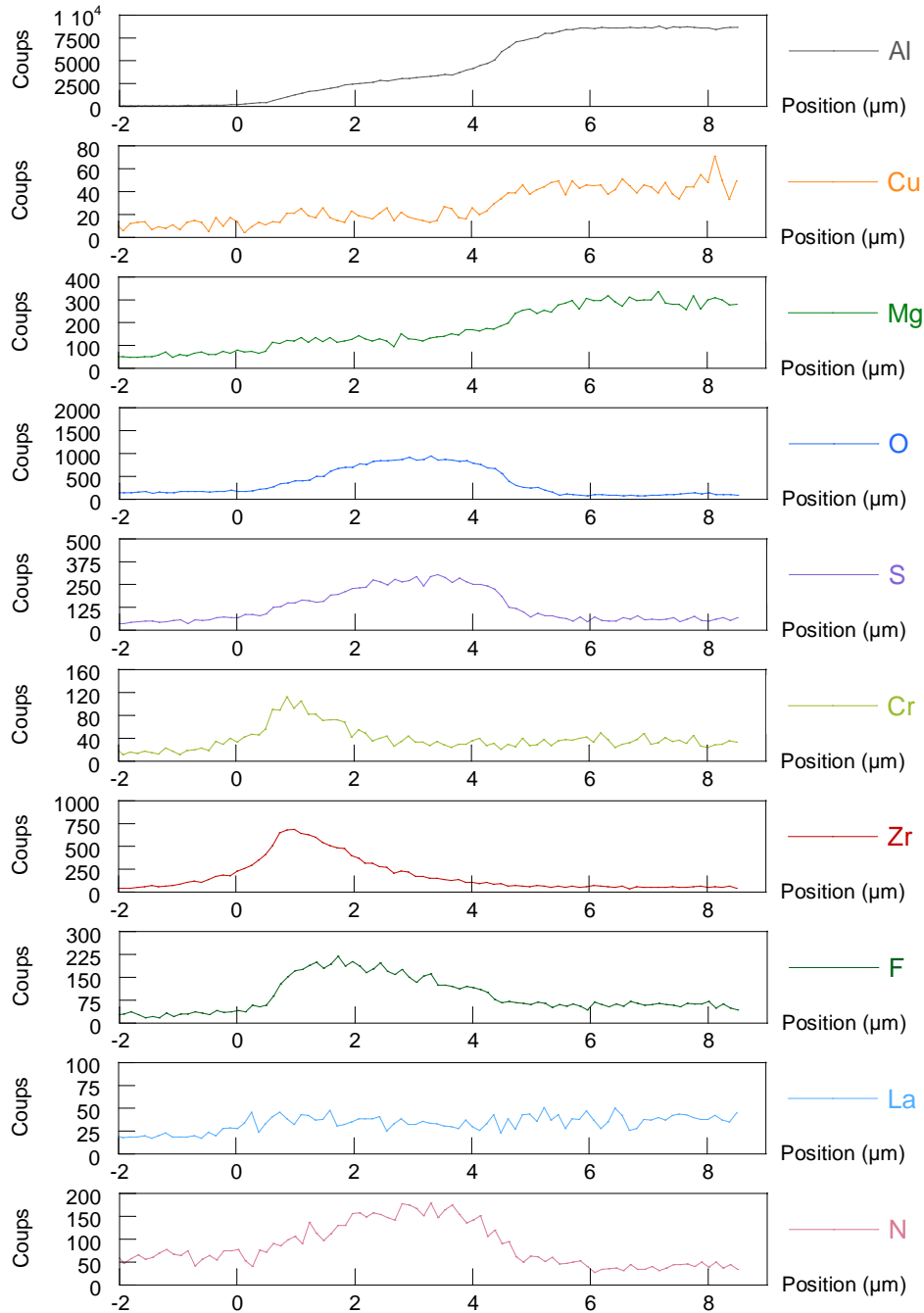
### III - 5.2 Composition chimique et incorporation des sels

Sur film OAS<sub>ref</sub> sur substrat 2024 laminé (1mm), les figures III - 20 et III - 21 mettent en évidence que les profils EDX associés aux éléments d'alliage (Al, Cu, Mg), à ceux du bain d'anodisation (S, O), ainsi que ceux du bain 1 (K, Zr, F, Cr, S, O, H) sont très similaires à ceux observés précédemment (Figures III - 15 et III - 16) après imprégnation par le bain 1 suivi d'un colmatage hydrothermal classique.



**Fig. III - 20** : Profils EDX obtenus sur la coupe transversale d'un film OAS<sub>ref</sub> sur substrat 2024 laminé (1 mm) après colmatage avec le bain 1 puis le bain 2

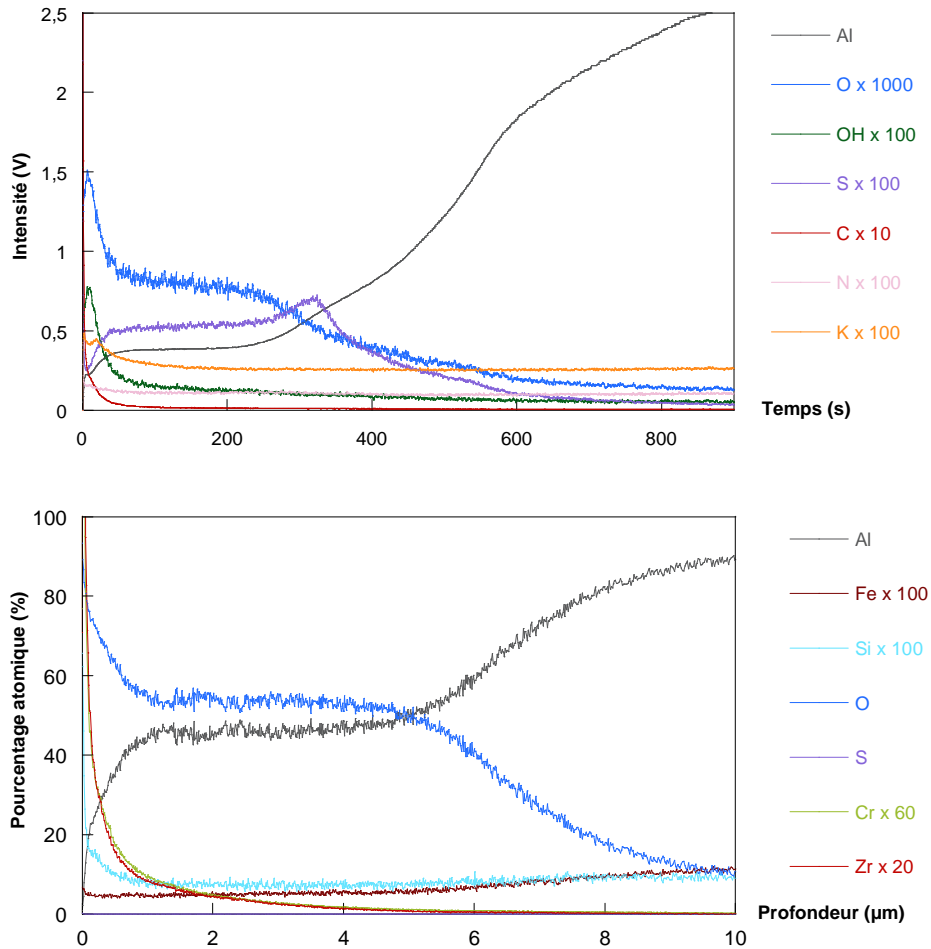




**Fig. III - 21 :** Détails des profils EDX obtenus sur la coupe transversale d'un film OAS<sub>ref</sub> sur substrat 2024 laminé (1 mm) après colmatage avec le bain 1 puis le bain 2

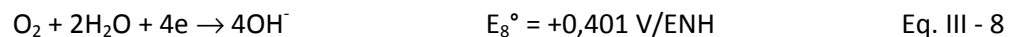
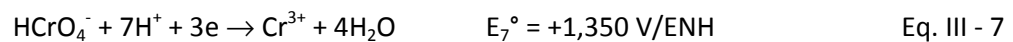
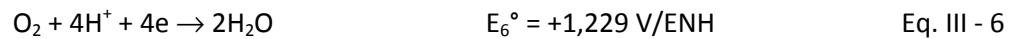
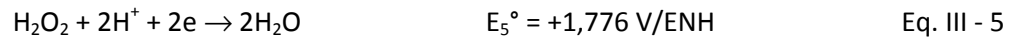
Il est à noter toutefois des pics notamment sur les profils GD-OES (% atomique) du zirconium et du chrome, en extrême surface du film sur alliage 1050 colmaté (Fig. III - 22).

En ce qui concerne les éléments corrélés avec le bain 2 (La, N, O, H), le lanthane n'est pas significativement détecté par analyse EDX, dans l'épaisseur du film sur substrat 2024 laminé (1mm) (Fig. III - 21), alors que l'azote y serait faiblement incorporé (Fig. III - 21). Si le bain 2 ne modifie pas ou peu l'incorporation antérieure des éléments du bain 1, il semble entraîner un accroissement de la teneur en oxygène en extrême surface.



**Fig. III - 22 :** Profils GD-OES (intensité lumineuse et pourcentage atomique) en fonction respectivement du temps et de la profondeur dans un film OAS<sub>ref</sub> élaboré sur substrat 1050 laminé (1 mm), après colmatage avec le bain 1 puis le bain 2

Considérant la température du bain 2 ( $25 \pm 3^\circ\text{C}$ ), ce traitement 2 ne favorise pas la formation de (pseudo)boehmite. Par contre, la présence d'eau oxygénée ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) peut induire des réactions d'oxydation, dépendant des potentiels-standards des couples électrochimiques potentiellement en présence dans le film après imprégnation dans le bain 1 :

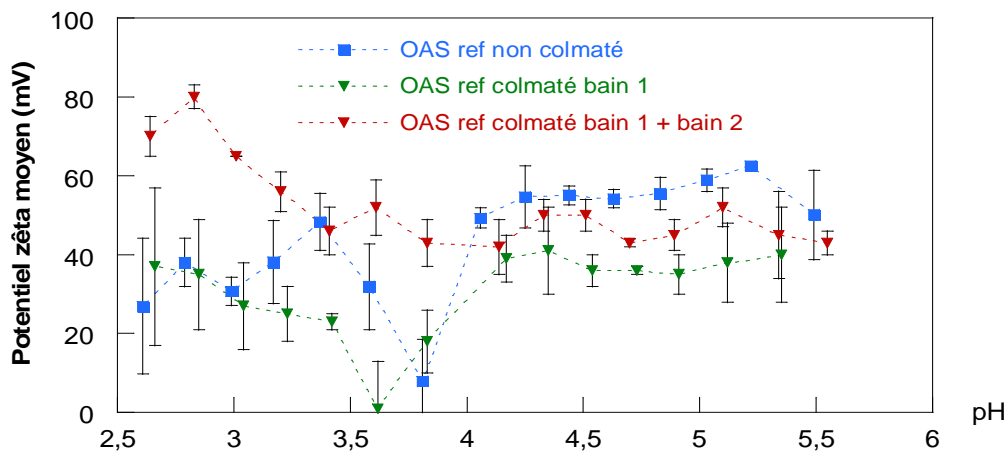


Dans ces conditions, l'eau oxygénée peut se dégrader spontanément (en  $\text{O}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ ), ou bien oxyder partiellement le Cr(III) en chromate (Cr(VI)), ou bien réagir avec les hydroxydes ou les groupes hydroxyles en favorisant la formation d'oxydes,  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  par exemple, et dans une moindre mesure  $\text{CrO}_3$ .

Quant à l'élément Lanthane, son absence dans et surtout en extrême surface du film, semble indiquer qu'il participerait peu au colmatage lui-même, en dépit de produits de solubilité faibles ( $10^{-20}$  et  $3,26 \cdot 10^{-21}$  [17]) de l'hydroxyde  $\text{La}(\text{OH})_3$  et du fluorure  $\text{LaF}_3$  correspondants. Son rôle majeur consisterait peut-être plutôt à agir comme inhibiteur de corrosion [18].

### III - 5.3 Charges de surface après colmatage par les bains 1 et 2

Le potentiel zêta a été mesuré sur film OAS<sub>ref</sub> supporté sur alliage 2024, colmaté par le bain 1 puis le bain 2 (Fig. III - 23). Comme précédemment, la courbe présente un plateau pour des pH compris entre 4,0 et 5,5. Dans cette gamme de pH, le potentiel zêta est alors de l'ordre de +45mV, c'est-à-dire inférieur au potentiel zêta (+50 à +55mV) du film anodique non colmaté et supérieur à celui ( $\approx$  +40mV) du film imprégné par le bain 1 seul. Par contre, à l'issue du traitement de colmatage (bain 1 + bain 2), il n'y a plus de minimum du potentiel zêta observé à un pH d'environ 3,7 comme c'était le cas sur film non colmaté ou seulement imprégné de bain 1 (Fig. III - 23). Ce résultat signifierait que, en accord avec les observations MEB-FEG, la couche formée à l'issue du colmatage (bain 1 + bain 2) constituerait donc un revêtement couvrant, bloquant l'accès aux pores à l'électrolyte de mesure. Il est enfin à noter que de façon inédite, le potentiel zêta croît de façon significative (jusqu'à environ +75mV) lorsque le pH décroît de 3,5 à 2,5. La seconde étape de colmatage dans le bain 2 induirait donc une résistance à la dissolution de la couche superficielle de colmatage qui deviendrait alors en mesure de se protoner.



**Fig. III - 23 :** Comparaison du potentiel zêta moyen en fonction du pH d'un film OAS<sub>ref</sub> sur substrat 2024 laminé (1 mm) avant et après colmatage par le bain 1 seul, puis après colmatage par le bain 1 puis le bain 2

### III - 6 Conclusion et perspectives

Au cours de ce troisième chapitre, les caractéristiques du film anodique poreux de référence OAS<sub>ref</sub>, ont été étudiées **après différents colmatages** :

- **hydrothermal classique,**
- **bain 1, suivi ou non d'un colmatage hydrothermal,**
- **bain 1 puis bain 2.**

Les bains de colmatage industriels 1 et 2 ont été développés empiriquement par Mécaprotec. Une originalité de la présente étude a consisté à étudier séparément chaque étape de ces procédés de colmatage. La morphologie des films a été étudiée par MEB-FEG, tandis que la pénétration de chaque élément des bains de colmatage dans le film anodique a été évaluée par deux techniques complémentaires (EDX et GD-OES), alors qu'enfin, les charges de surface ont été évaluées par mesure du potentiel zêta par potentiel d'écoulement. Cette conclusion présentera tout d'abord les résultats communs à ces différents colmatages, puis les spécificités de chacun d'entre eux.

Tout d'abord, les analyses EDX et GD-OES montrent que **les éléments d'alliage (Al, Fe, Si et Al, Cu, Mg) issus des substrats 1050 ou 2024-T3** respectivement, sont incorporés dans le film anodique, dans des proportions variables. Quel que soit le colmatage mis en œuvre, les spécificités sont les suivantes :

- dans le cas du substrat 2024 laminé (1mm) les éléments Aluminium et Magnésium ont des profils comparables, décroissant dans l'épaisseur du film, à partir de l'interface substrat/film.
- L'incorporation du cuivre dans le film colmaté n'est pas mise en évidence par EDX, en particulier à l'interface film/substrat. Une perspective consisterait alors à mettre en œuvre pour l'analyse de cet élément, la spectroscopie de fluorescence aux rayons X ou la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford.
- dans le cas du substrat 1050 laminé (1mm), les analyses GD-OES ont montré que les éléments Fe et Si sont présents à des teneurs constantes dans les films colmatés, à l'exception notable d'une surconcentration du silicium en extrême surface du film.

Puis, dans tous les cas de colmatages étudiés, il existe un **appauvrissement en soufre** sur les premiers microns en surface des films colmatés. Le soufre provient essentiellement du bain d'anodisation et est incorporé à l'issue de l'anodisation dans toute l'épaisseur du film sous forme de composés  $Al_2(SO_4)_3$  ou  $Al-O-SO_3H$ , qui sont hydrolysés durant les colmatages étudiés, en particulier durant le colmatage hydrothermal. Ces hydrolyses induisent d'une part une remise en solution des composés soufrés lors de l'étape de colmatage et d'autre part une augmentation des sites  $OH_2^+$  à la surface du film, donc un accroissement de la réactivité superficielle du film. Il serait intéressant pour compléter cette étude d'effectuer des analyses par plasma couplé par induction (ICP : *Inductively*

*Coupled Plasma*) afin de confirmer et de quantifier la mise en solution du soufre durant les différents colmatages.

Conformément à la bibliographie, le **colmatage hydrothermal** classique mène à l'hydratation de l'alumine en (pseudo-)boehmite  $\text{AlO}(\text{OH})_x\text{H}_2\text{O}$ , ayant une morphologie typique en « rose des sables ». Le colmatage serait plus superficiel dans le cas du film OAS<sub>ref</sub> sur substrat 2024-T3 que dans celui du substrat 1050, ce qui pourrait être associé à une limitation de la pénétration de l'eau dans le premier cas en raison d'une tortuosité plus importante.

Le **bain 1** est constitué d'un sel de fluorozirconate et d'un sel de chrome trivalent. Dans ces conditions, les profils EDX du soufre et de l'oxygène semblent montrer que les composés du soufre sont à nouveau hydrolysés et que l'oxygène serait en partie substitué par le fluor jusqu'à 4 microns environ. Par ailleurs, les éléments Cr et Zr sont quant à eux incorporés essentiellement dans le premier micron en surface du film, ce qui mènerait aux possibles co-précipitations de fluorures et/ou d'hydroxydes, simples ou mixtes, de Zr(IV) et Cr(III), voire la formation des oxydes correspondants  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\text{ZrO}_2$ . Par ailleurs, la formation de (pseudo)boehmite serait dans ce cas très limitée, au profit de l'hydroxyde d'aluminium  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , en raison de la température du bain 1 ( $40 \pm 2^\circ\text{C}$ ). Un **post-traitement de colmatage hydrothermal après l'imprégnation dans le bain 1**, n'apporte globalement que peu de modifications, hormis une apparente densification de la couche formée dans le bain 1, qui pourrait résulter d'une transformation de l'hydroxyde de l'aluminium  $\text{Al}(\text{OH})_3$  en (pseudo)boehmite  $\text{AlO}(\text{OH})_x\text{H}_2\text{O}$  en raison de l'augmentation de la température entre le bain 1 ( $40 \pm 2^\circ\text{C}$ ) et celui du colmatage hydrothermal ( $> 97^\circ\text{C}$ ).

Enfin, le **bain 2** modifie significativement la morphologie de la couche superficielle (100 à 150nm) formée à l'issue du bain 1. Le bain 2 contient un sel  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  et un oxydant ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), la température étant de  $25 \pm 3^\circ\text{C}$ , ce qui ne favorise pas la formation de (pseudo)boehmite. Par contre, dans ces conditions, l'eau oxygénée peut se dégrader spontanément (en  $\text{O}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ ), ou bien oxyder partiellement le Cr(III) en chromate (Cr(VI)), ou bien réagir avec les hydroxydes ou les groupes hydroxyles en favorisant la formation d'oxydes,  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  par exemple, et dans une moindre mesure  $\text{CrO}_3$ . Quant à l'élément Lanthane, il ne participerait en fait pas directement aux mécanismes de colmatage mais pourrait jouer un rôle d'inhibiteur de corrosion.

Afin de compléter l'étude des composés formés après chacun des bains de colmatage, il pourrait être intéressant d'effectuer des analyses :

- par spectrométrie des rayons X à faible angle afin de mettre en évidence d'éventuelles phases cristallisées,

- ou bien par spectroscopie des photoélectrons X ou ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*) permettant d'obtenir la composition chimique en extrême surface (de 1 nm à 10 nm), sous réserves de limitations liées à la rugosité et à l'éventuelle porosité.

**Les charges de surfaces** ont été évaluées, essentiellement pour le substrat 2024-T3 (laminé 1mm), par mesure du potentiel zêta par potentiel d'écoulement, après chacun des différents colmatages. **Après colmatage hydrothermal**, la diminution du potentiel zêta pour des valeurs de pH inférieures à 3,5 semble mettre en évidence une augmentation de la dissolution du film après colmatage, en particulier des oxy-hydroxydes d'aluminium particulièrement présents en surface. **Après colmatage par le bain 1**, Le potentiel zêta est relativement stable dans la gamme de pH considéré (2,5 à 5,5), la courbe présentant néanmoins un minimum, similaire à celui présent sur celle du film anodique avant colmatage, ce qui confirme que la couche superficielle n'est pas couvrante ni protectrice. Le **post-traitement de colmatage hydrothermal après le bain 1**, n'induit peu de modifications au niveau des charges de surface. Par contre, à l'issue du **colmatage bains 1 et 2**, il n'y a plus de minimum du potentiel zêta comme observé précédemment, ce qui signifierait que le revêtement est à présent couvrant, constituant dès lors une barrière à la pénétration d'un électrolyte, éventuellement agressif en terme de corrosion.

### Bibliographie

- [1] : **W. Liu, Y. Zuo, S. Chen, X. Zhao, J. Zhao**, The effects of sealing on cracking tendency of anodic films on 2024 aluminium alloy after heating up to 300°C. *Surface and Coatings Technology* 203, 1244-1251 (2009)
- [2] : **Y. Goueffon, L. Arurault, C. Mabru, C. Tonon, P. Guigne**, Black anodic coatings for space applications: Study of the process parameters, characteristics and mechanical properties. *Journal of Materials Processing Technology* 209, 5145-5151 (2009)
- [3] : **V. Lopez, E. Otero, E. Escudero, J.A. Gonzalez**, Nanostructural changes in porous anodic films on aluminum during aging. *Surface and Coatings Technology* 154, 34 – 41 (2002).
- [4] : **Y. Goueffon**, Etude et simulation des mécanismes de dégradation de revêtements anodiques noirs sur alliage d'aluminium pour applications en environnement spatial. Thèse de doctorat de l'Université de Toulouse, (2009).
- [5] : **V. Moutarlier, M. P. Gigandet, L. Ricq, J. Pagetti**, Electrochemical characterisation of anodic oxidation films formed in presence of corrosion inhibitors. *Appl. Surf. Sci.* 183, 1–9 (2001).
- [6] : **J. S. Safrany**, Anodisation de l'aluminium et de ses alliages. *Tech. Ing.* M1630V2 (2008).
- [7] : **A. Bautista, J.A. Gonzalez, V. Lopez**, Influence of triethanolamine additions on the sealing mechanism of anodised aluminium. *Surface and Coatings Technology* 154, 49 – 54 (2002).
- [8] : **M.J. Bartolomé, V. López, E. Escudero, G. Caruana, J.A. González**, Changes in the specific surface area of porous aluminium oxide films during sealing. *Surface and Coatings Technology* 200, 4530 – 4537 (2006).

- [9] : **J.W. Diggle, T.C. Downie, C.W. Goulding**, Anodic oxide films on aluminium. *Chem. Rev.* 69, 365-405 (1969).
- [10] : **E. Rocca, D. Vantelon, S. Reguer, F. Mirambet**, Structural evolution in nanoporous anodic aluminium oxide. *Materials Chemistry and Physics* 134, 905 – 911 (2012).
- [11] : **H. Habazaki, X. Zhou, K. Shimizu, P. Skeldon, GE Thompson, G.C. Wood**, Mobility of copper ions in anodic alumina films. *Electrochimica Acta* 42, 2627-2635 (1997).
- [12] : **X. Zhou, G.E.Thompson, H. Habazaki, K. Shimizu, P. Skeldon, G.C. Wood**, Copper enrichment in Al-Cu alloys due to electropolishing and anodic oxidation. *Thin Solid Films* 293, 327-332 (1997).
- [13] : **I. Tsangaraki-Kaplanoglou, S. Theohari, T. Dimogerontakis, Y.-M. Wang, H.-H Kuo, S. Kia**, Effect of alloy types on the anodizing process of aluminum. *Surface and Coatings Technology* 200, 2634 – 2641 (2006).
- [14] : **M.J. Avena, C.E. Giacomelli, C.P. De Pauli**, Formation of Cr(III) hydroxides from chrome alun solutions. *Journal of Colloid and Interface Science* 180, 428-435 (1996).
- [15] : **T.P. Hoar, G.C. Wood**, The sealing of porous anodic oxide films on aluminium. *Electrochimica Acta* 7, 333 – 353 (1962).
- [16] : **L. Hao, B.R. Cheng**, Sealing processes of anodic coatings - past, present and future. *Metal Finishing*, 8 – 18 (2000).
- [17] : **H. Itoh, H. Hachiya, M. Tsuchiya, Y. Suzuki, Y. Asano**, Determination of solubility products of rare earth fluorides by fluoride ion-selective electrode. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 57, 1689-1690 (1984).
- [18]: **G. Kong, L. Liu, J. Lu, C. Che, Z. Zhong**, Corrosion behavior of lanthanum-based conversion coating modified with citric acid on hot dip galvanized steel in aerated 1 M NaCl solution. *Corrosion Science* 53, 1621-1626 (2011).





**Chapitre IV**  
**Etude des propriétés d'usage :**  
**comportements en corrosion, fatigue et fatigue-corrosion**

Introduction.....	111
<b>IV - 1 Comportement en corrosion.....</b>	<b>112</b>
IV - 1.1 Evaluation de la tenue en corrosion par les techniques électrochimiques usuelles .	112
IV - 1.1.1 Suivi du potentiel libre.....	112
IV - 1.1.2 Suivi du courant anodique par polarisation potentiodynamique .....	115
IV - 1.1.3 Mesure de la résistance de polarisation.....	117
IV - 1.2. Evaluation de la tenue en corrosion par zêtamétrie à potentiel d'écoulement.....	120
IV - 1.2.1 Substrats dégraissés .....	121
IV - 1.2.2 Substrats dégraissés puis décapés .....	124
IV - 1.2.3 Film OAS <sub>ref</sub> non colmaté .....	126
IV - 1.2.4 Film OAS <sub>ref</sub> colmaté H <sub>2</sub> O .....	128
IV - 1.2.5 Film OAS <sub>ref</sub> colmaté bain 1 + bain 2 .....	130
<b>IV - 2 Comportement en fatigue et en fatigue-corrosion.....</b>	<b>133</b>
IV - 2.1 Microstructure du substrat 2024-T351 .....	133
IV - 2.2 Paramètres de chargement.....	134
IV - 2.3 Evaluation de la tenue en fatigue à l'air.....	135
IV - 2.4 Evaluation de la tenue en fatigue à l'air après pré-corrosion.....	143
IV - 2.4.1 Pré-corrosion par exposition au brouillard salin neutre. ....	144
IV - 2.4.2 Pré-corrosion par immersion continue. ....	147
IV - 2.5 Evaluation de la tenue en fatigue-corrosion.....	151
<b>IV - 3 Conclusion et perspectives.....</b>	<b>154</b>
<b>Bibliographie du chapitre IV.....</b>	<b>156</b>

## Introduction

Il existe un grand nombre d'études comparant et évaluant les propriétés inhibitrices de corrosion de divers sels de colmatage. Ces études sont basées sur des techniques électrochimiques comme le suivi du potentiel libre [1,2], la spectroscopie d'impédance [1-3], ou encore la polarisation potentiodynamique [1,4-6]. Le comportement électrochimique de l'alliage 2024 sera caractérisé aux différents stades d'élaboration du film  $OAS_{ref}$  à l'aide de ces techniques électrochimiques, en vue de comprendre et de comparer les résultats ainsi obtenus dans notre étude avec les performances anti-corrosion évaluées pour le film  $OAS_{ref}$  via le test industriel du brouillard salin.

L'originalité de l'étude consistera par la suite à dresser un bilan des charges de surface du film  $OAS_{ref}$  aux différentes étapes d'élaboration en analysant les résultats d'un point de vue du comportement en corrosion. La réactivité de surface et les interactions avec les sels de corrosion seront notamment mises en évidence. En complément, il sera possible de suivre l'évolution des charges de surface des films  $OAS_{ref}$  non colmatés et colmatés, ayant été soumis à une exposition au BS pendant différentes durées de pré-corrosion. Ainsi, des renseignements seront obtenus concernant les modifications subies par le film, en termes de morphologie et de composition, après interaction avec les sels de corrosion. En particulier la dégradation du film colmaté ainsi que sa capacité à résister à la corrosion pourront être estimées en fonction du traitement de colmatage utilisé.

L'impact des différentes étapes d'élaboration du film  $OAS_{ref}$  sur le comportement en fatigue de l'alliage 2024 sera par la suite étudié par des essais de fatigue à l'air. Cette démarche permettra en particulier d'identifier les paramètres métallurgiques clefs en lien avec les différents traitements de surface induisant un abatement significatif de la durée de vie en fatigue. Des essais de fatigue sur échantillons pré-corrodés par deux modes d'exposition (brouillard salin et immersion continue) seront réalisés afin d'évaluer plus précisément l'apport des traitements de colmatage sur le comportement en fatigue via l'amélioration de la résistance à la corrosion du matériau. Finalement, des essais de fatigue-corrosion seront effectués pour mettre en évidence ou non le couplage entre fatigue et corrosion.

## IV - 1 Comportement en corrosion

### IV - 1.1 Evaluation de la tenue en corrosion par les techniques électrochimiques usuelles

Plusieurs techniques électrochimiques sont couramment utilisées dans la littérature dans le but d'évaluer le comportement en corrosion des matériaux, notamment quand ils sont anodisés. En particulier, le suivi du potentiel à l'abandon, la polarisation potentiodynamique et la mesure de la résistance de polarisation, qui permettent d'accéder à des informations concernant les phénomènes de corrosion, ont d'abord été mises en œuvre dans cette étude.

#### IV - 1.1.1 Suivi du potentiel libre

Le comportement en corrosion d'un métal en solution est caractérisé par son potentiel de corrosion ou potentiel libre  $E_{\text{libre}}$ . Il s'agit du potentiel pris par le substrat en contact avec une solution d'électrolyte, lorsqu'aucun courant n'est appliqué. Cette grandeur permet de caractériser les réactions qui se déroulent à l'interface substrat /électrolyte et d'apprécier les modifications de la surface de l'échantillon en fonction du temps d'immersion dans le milieu [7]. Le potentiel libre dépend de la nature des ions de l'électrolyte, de leur concentration ainsi que de la température de la solution. Ainsi, l'ensemble des mesures a été réalisé dans un milieu NaCl 0,51 M (pH = 6). La figure IV - 1 présente les courbes moyennes montrant la variation du potentiel libre en fonction du temps pour le substrat 2024T3 laminé 1mm aux différentes étapes d'élaboration ; les courbes moyennes ont été tracées sur la base d'essais réalisés dans chaque cas pour trois échantillons différents. Il est à noter que les dénominations des colmatages à la suite correspondent à celles définies à la Figure III-1 (Cf § III-1 procédés de colmatage étudiés).

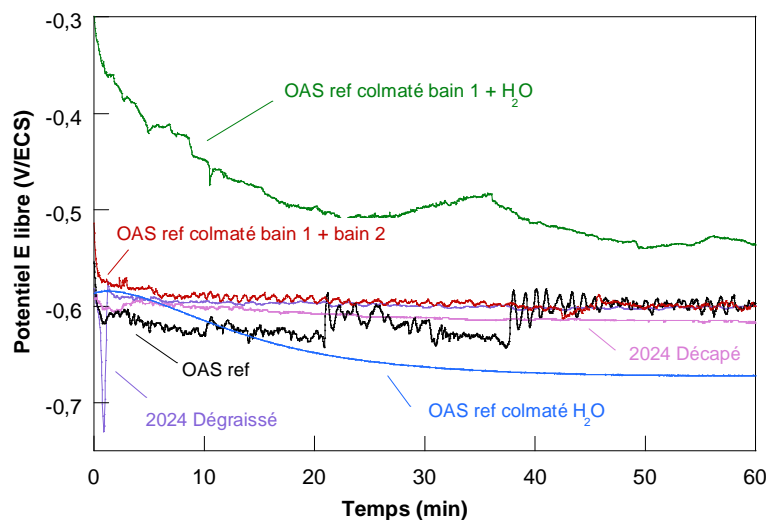


Fig. IV - 1 : Evolution du potentiel libre dans NaCl 0,51 M (pH 6) sur substrat 2024T3 laminé 1mm aux différents stades d'élaboration du film anodique  $OAS_{\text{ref}}$  colmaté ou non

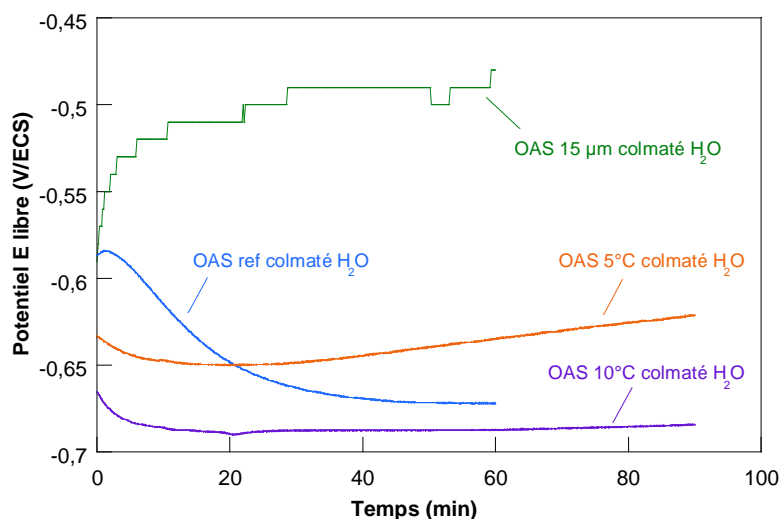
Dès que le substrat 2024T3 dégraissé est mis en contact avec le milieu corrosif, son potentiel  $E_{\text{libre}}$  diminue brusquement de 1,5 V, ce qui montre qu'il subit une dégradation. Néanmoins,  $E_{\text{libre}}$  se stabilise rapidement ( $t = 3$  min) à une valeur égale à -0,58 V/ECS, la remontée du potentiel témoignant d'une repassivation de l'alliage. Le potentiel  $E_{\text{libre}}$  de l'échantillon dégraissé puis décapé diminue très légèrement au départ, puis finit par se stabiliser rapidement à un potentiel proche de l'alliage dégraissé (-0,60V/ECS). La réactivité de l'alliage a diminué, ce qui semble mettre en évidence l'action du décapage sur le film passif et le déchaussement des particules intermétalliques de type S-Al<sub>2</sub>CuMg moins nobles que la matrice [8]. En revanche, le décapage ne semble pas attaquer les particules Al-Cu-Mn-Fe.

Ainsi, à l'issue des prétraitements (dégraissage, décapage), même si l'alliage semble initialement réactif vis-à-vis du milieu considéré, la stabilisation rapide du potentiel  $E_{\text{libre}}$  autour de -0,60 V/ECS met en évidence une faible évolution de la surface sur l'ensemble de la durée de l'expérience (60 min).

Le potentiel libre du substrat 2024T3 (laminé 1mm) recouvert du film anodique OAS<sub>ref</sub> non colmaté ne varie pas de façon monotone, ce qui pourrait mettre en évidence une alternance de phases de dégradation du film suivies de phases de repassivation du matériau (à  $t = 20$  ; 40 min). Après 40 min, le potentiel  $E_{\text{libre}}$  de l'échantillon anodisé finit par se stabiliser à une valeur proche de celui seulement dégraissé (-0,60 V/ECS). Cette observation serait à corrélérer avec une rupture locale du film d'oxyde qui provoquerait la mise à nu du métal.

Le potentiel  $E_{\text{libre}}$  du film anodique OAS<sub>ref</sub> colmaté H<sub>2</sub>O chute jusqu'à -0,65 V/ECS puis se stabilise au bout de 30 min. Le substrat 2024T3 recouvert d'un film anodique colmaté (bain 1 + H<sub>2</sub>O) possède un potentiel de départ élevé égal à -0,30 V/ECS. Cette valeur décroît par la suite pour tomber à -0,54 V/ECS, ce qui reste néanmoins la valeur la plus noble par rapport aux autres types de films. Enfin, le substrat recouvert du film colmaté (bain 1 + bain 2) possède un comportement similaire au substrat dégraissé, avec une stabilisation rapide du potentiel libre à -0,60 V/ECS. La chute du potentiel libre dans les premiers instants pourrait correspondre à une dégradation de la couche colmatée de 100 - 150 nm d'épaisseur qui précipite en surface du film anodique (cf Fig III - 19).

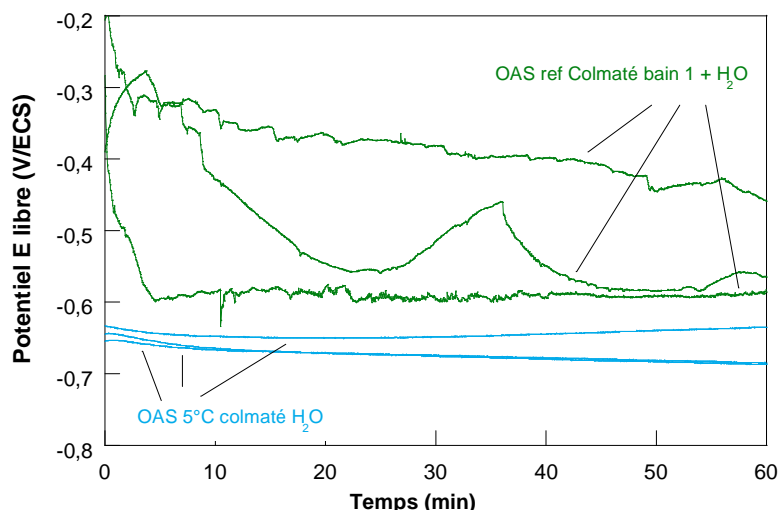
Ces essais ont été complétés par des suivis de potentiel libre réalisés pour le substrat 2024T3 (laminé 1mm) couvert de films anodiques élaborés à plus basse température (5°C et 10°C) que le film OAS<sub>ref</sub> (20°C), mais possédant la même épaisseur que le film OAS<sub>ref</sub> (5µm)(Fig. IV - 2). Comme pour le film de référence OAS<sub>ref</sub>, les films formés à plus basse température ont ensuite subi un colmatage hydrothermal classique.



**Fig. IV - 2 :** Evolution du potentiel libre en fonction du temps pour les films anodiques élaborés sur substrat 2024T3 (1mm), à plus faible température (5, 10°C) ou plus épais (15 µm) que le film de référence (20°C, 5 µm). La mesure réalisée pour le film de référence OAS<sub>ref</sub> est reportée pour comparaison

Ces expériences ont été inspirées par les travaux de Goueffon et al. [9], qui avaient mis en évidence l'influence de la température d'élaboration sur la porosité du film anodique. En particulier, des températures d'élaboration inférieures à 15°C permettraient de limiter les fissures générées au sein du film à l'issue du colmatage hydrothermal classique. La figure IV - 2 montre que le substrat 2024T3 anodisé à  $T = 5^{\circ}\text{C}$  possède un potentiel plus noble que ce même substrat anodisé à  $T = 10^{\circ}\text{C}$ , mais proche du film OAS<sub>ref</sub> élaboré à 20°C (-0,65 V/ECS). En revanche, lorsque le film anodique est trois fois plus épais (15 µm) que le film OAS<sub>ref</sub>, son potentiel libre atteint une valeur de -0,5 V/ECS, plus noble que tous les autres traitements.

En conclusion, la mesure du potentiel  $E_{\text{libre}}$  fournit des indications sur le comportement électrochimique et la réactivité du matériau aux différentes étapes du traitement de surface. En revanche, cette technique est clairement insuffisante pour établir un classement des différents traitements de colmatage en terme de protection anticorrosion. Par exemple, l'alliage recouvert du film anodique colmaté H<sub>2</sub>O possède un potentiel libre moins noble que l'alliage brut alors que les essais de brouillard salin montrent que ce film apporte une protection significative contre la corrosion. De même, le potentiel du substrat recouvert du film colmaté (bain 1 + bain 2) n'est pas plus noble que celui de substrat brut. En réalité, le déplacement du potentiel vers des valeurs plus ou moins nobles n'est pas toujours corrélé avec une augmentation ou une diminution de la tenue en corrosion. De plus, certains types d'échantillons conduisent à des mesures répétables ; c'est le cas pour du film élaboré à 5°C et colmaté H<sub>2</sub>O (Fig. IV - 3). En revanche, dans le cas du film OAS<sub>ref</sub> colmaté (bain 1 + H<sub>2</sub>O), la dispersion des résultats est importante.



**Fig. IV - 3 :** Evolution du potentiel libre en fonction du temps du substrat 2024T3 (1mm) recouvert du film OAS<sub>ref</sub> colmaté (H<sub>2</sub>O) ou (bain 1 + H<sub>2</sub>O)

En complément des mesures de  $E_{libre}$ , il paraît donc indispensable de réaliser d'autres mesures pour évaluer la protection anticorrosion apportée par les différents films anodiques. Le paragraphe suivant concerne l'évaluation du courant de corrosion via des mesures de polarisation potentiodynamique.

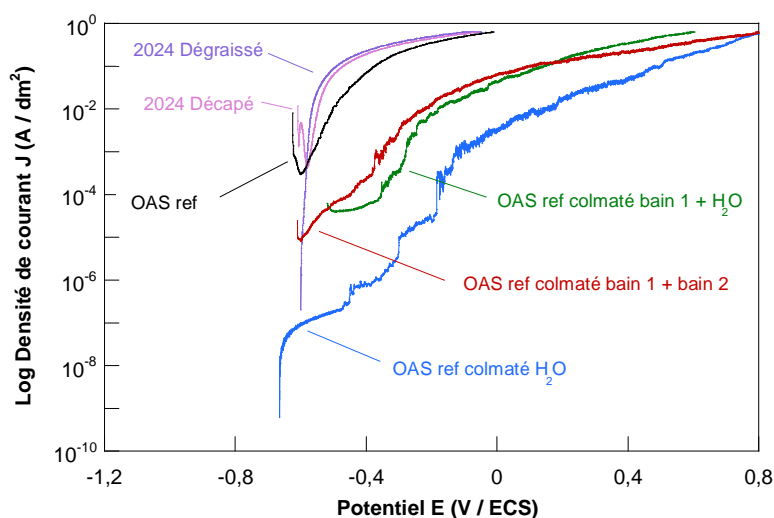
#### IV - 1.1.2 Suivi du courant anodique par polarisation potentiodynamique

La figure IV - 4 présente les courbes de polarisation dans le domaine anodique du substrat 2024T3 laminé (1 mm) aux différents stades du traitement de surface. Sur l'ensemble des courbes, les brusques sauts de densité de courant reflètent l'apparition de piqures [6]. Dans ce qui suit concernant la partie polarisation, la densité de courant anodique fait référence à la densité de courant au début de la branche anodique (intervalle compris entre  $E_{libre}$  à  $E_{libre} + 400$  mV). Il est possible de classer les traitements en raisonnant à partir de cette densité de courant anodique. En effet, dans une faible gamme de potentiels après  $E_{libre}$ , la densité de courant anodique est liée au courant de corrosion. Au-delà, la densité de courant n'est plus liée uniquement à la corrosion, mais d'autres phénomènes, comme l'électrolyse de l'eau, peuvent intervenir.

Les échantillons dégraissés et dégraissés-décapés possèdent logiquement la densité de courant anodique la plus élevée ( $10^{-1}$  A/dm<sup>2</sup> à -0,5 V/ECS). La densité de courant anodique du film OAS<sub>ref</sub> non colmaté est légèrement inférieure comparativement au substrat dégraissé ou dégraissé + décapé, ce qui reflète une amélioration de la protection contre la corrosion.

Pour ce qui concerne les films anodiques colmatés (bain 1 + H<sub>2</sub>O) ou (bain 1 + bain 2), la densité de courant anodique diminue d'un facteur 100 par rapport au film non colmaté. Néanmoins, le traitement de colmatage (bain 1 + H<sub>2</sub>O) semble offrir une protection anticorrosion légèrement

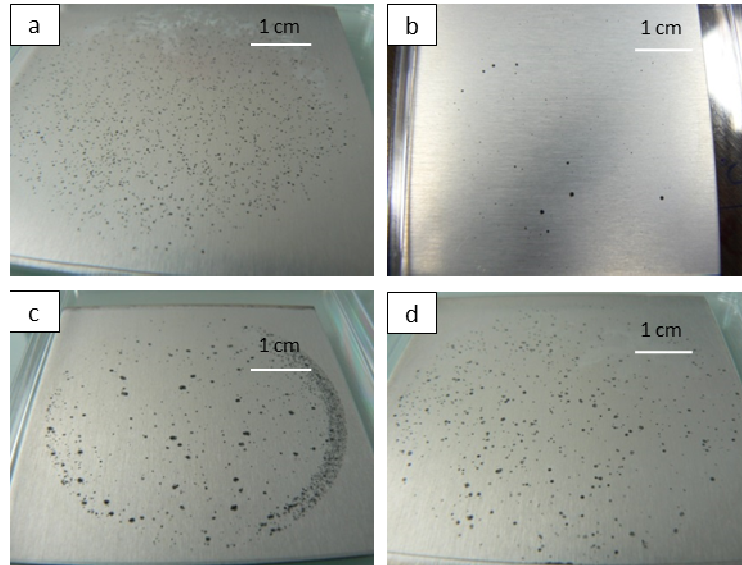
supérieure comme le montre le potentiel de corrosion plus noble (-0,3 V/ECS), en accord avec les suivis de potentiel libre (Fig. IV - 1). De plus, la courbe correspondant au film colmaté (bain 1 + H<sub>2</sub>O) présente un palier de passivité de -0,50 à -0,35 V/ECS. Une sensible diminution des densités de courant anodique est observée dans le cas du film OAS<sub>ref</sub> colmaté H<sub>2</sub>O (jusqu'à un facteur 10<sup>3</sup> inférieure à celle des films colmatés avec les autres traitements). De plus, la courbe correspondante possède un premier palier de passivité situé à 10<sup>-7</sup> A/dm<sup>2</sup>, c'est-à-dire des valeurs très basses révélant un très bon comportement en corrosion de l'alliage 2024 anodisé et colmaté H<sub>2</sub>O.



**Fig. IV - 4** : Courbes de polarisation du film OAS<sub>ref</sub> aux différents stades d'élaboration dans NaCl 0,51 M (pH 6)

La figure IV - 5 présente les clichés des échantillons à l'issue des tests de polarisation potentiodynamique. Ces clichés mettent clairement en évidence une bonne corrélation entre les densités de piqûres observées et les densités de courant anodique mesurées (fig. IV - 4). En effet, le film qui présente la densité de piqûres la plus élevée est le film OAS<sub>ref</sub> non colmaté, tandis que le film OAS<sub>ref</sub> colmaté H<sub>2</sub>O possède une densité de piqûres particulièrement faible.



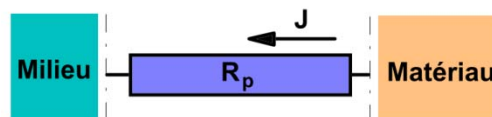


**Fig. IV - 5 :** Vues surfaciques après polarisation potentiodynamique du film anodique  $OAS_{ref}$  :

- (a) : non colmaté
- (b) : colmaté  $H_2O$
- (c) : colmaté (bain 1 +  $H_2O$ )
- (d) : colmaté (bain 1 + bain 2)

#### IV - 1.1.3 Mesure de la résistance de polarisation

Par analogie avec la loi d'Ohm, il est possible de définir une résistance de polarisation  $R_p$  qui représente la "résistance" au passage du courant de corrosion à l'interface matériau – milieu (Fig. IV - 6) [10-11]:



**Fig. IV - 6 :** Représentation physique de la résistance de polarisation [11]

La résistance de polarisation est inversement proportionnelle à la vitesse de corrosion. Ainsi, plus la résistance de polarisation est élevée et plus l'intensité du courant de corrosion sera faible, autrement dit plus la vitesse de corrosion du matériau sera basse.

Puisque la résistance de polarisation correspond à l'inverse de la dérivée du courant par rapport à la tension d'électrode :

$$R_p(E) = \frac{1}{di/dE} \quad \text{Eq. IV-1}$$

dériver l'expression de Stern :

$$I = I_{cor} \left( e^{\frac{E-E_{cor}}{b_a}} - e^{-\frac{E-E_{cor}}{b_c}} \right) \quad \text{Eq. IV-2}$$

conduit ainsi à l'équation de Stern-Geary permettant la détermination de la résistance de polarisation connaissant les coefficients de Tafel  $b_a$  et  $b_c$  déterminés expérimentalement :

$$R_p (E_{cor}) = \frac{1}{2,303} \frac{b_a b_c}{b_a + b_c} \frac{1}{i_{cor}} \quad \text{Eq. IV-3}$$

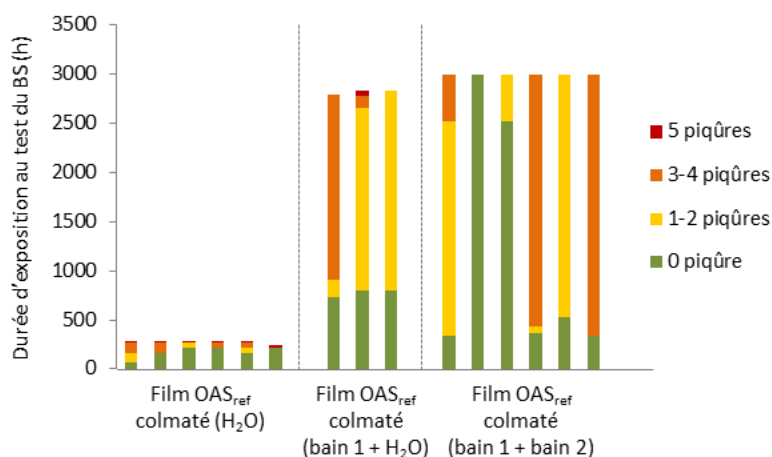
En pratique, pour déterminer la résistance de polarisation, une faible surtension de l'ordre de 20 mV est appliquée autour du potentiel de corrosion. Pendant la polarisation d'une électrode, l'intensité du courant est contrôlée par les cinétiques de réaction et la diffusion des réactants vers et en direction opposée à l'électrode. La vitesse de balayage, la résistance de la solution et la surface d'analyse constituent des paramètres clefs. Ainsi, les mesures de résistance de polarisation ont été réalisées avec une vitesse de balayage égale à  $0,8 \text{ mV.s}^{-1}$ , dans un milieu NaCl ( $0,51 \text{ mol.L}^{-1}$ , pH = 6), sur une surface fixée à  $17,3 \text{ cm}^2$ . Le milieu est non agité de façon à se placer en mode de diffusion pure. Les valeurs de résistance de polarisation du substrat 2024T3 (laminé 1mm) aux différentes étapes d'élaboration du film  $OAS_{ref}$  colmaté ou non, ont pu être extraites après 5 min dans le milieu et sont reportées dans le tableau IV - 1.

	$R_p (\Omega/\text{dm}^2) (5 \text{ min})$	$R_p (\Omega/\text{dm}^2) (60 \text{ min})$
<b>2024T3 dégraissé - décapé</b>	<b><math>5,90.10^2</math></b>	<b><math>4,22.10^0</math></b>
<b><math>OAS_{ref}</math></b>	<b><math>3,73.10^4</math></b>	<b><math>2,48.10^2</math></b>
<b><math>OAS_{ref} + H_2O</math></b>	<b><math>2,40.10^6</math></b>	<b><math>4,72.10^4</math></b>
<b><math>OAS_{ref} + \text{bain 1} + H_2O</math></b>	<b><math>2,73.10^5</math></b>	<b><math>2,69.10^4</math></b>
<b><math>OAS_{ref} + \text{bain 1} + \text{bain 2}</math></b>	<b><math>1,73.10^5</math></b>	<b><math>1,27.10^4</math></b>

**Tableau. IV - 1 :** Résistances de polarisation après 5 min et 60 min dans NaCl 0,51 M (pH 6)

Les valeurs obtenues après 5 minutes en milieu NaCl sont cohérentes avec les résultats observés lors des essais de polarisation potentiodynamique. Le substrat dégraissé-décapé possède la résistance la plus faible tandis que le traitement d'anodisation permet de gagner un facteur 100. Les traitements de colmatage conduisent à l'augmentation de la résistance d'un facteur 10 à 100 supplémentaire. Le colmatage hydrothermal semble encore une fois assurer la meilleure protection. La résistance de polarisation a également été mesurée à l'issue d'un temps plus long (60 min). La résistance de polarisation du substrat brut, du film OAS<sub>ref</sub> non colmaté ainsi que du film colmaté H<sub>2</sub>O diminue d'un facteur 100 au bout de 60 min. En revanche, la résistance avec les traitements de colmatage (bain 1 + H<sub>2</sub>O) et (bain 1 + bain 2) ne chute que d'un facteur 10. En perspectives, il serait intéressant de réaliser de nouvelles mesures sur des temps plus longs. Il est possible d'imaginer que la valeur de résistance du film colmaté (H<sub>2</sub>O) diminue encore, tandis que celles des traitements industriels restent stables.

Il est alors intéressant de comparer les résultats obtenus avec les techniques électrochimiques classiques et les résultats de brouillard salin neutre (BS) obtenus par Mécaprotec (Fig. IV - 7). Les résultats ci-dessus indiquent que le traitement de colmatage hydrothermal seul apporte la meilleure tenue à la corrosion. Au contraire, les résultats de brouillard salin obtenus par Mécaprotec montrent que le film OAS<sub>ref</sub> colmaté (H<sub>2</sub>O) résiste à une durée d'exposition de 240h en moyenne tandis qu'il résiste à 1500h avec le colmatage (bain 1 + bain 2). De manière générale, l'ensemble des résultats obtenus a mis en évidence le fait qu'il n'existe aucune corrélation entre les méthodes électrochimiques usuelles et les méthodes industrielles, en l'occurrence le brouillard salin neutre, dans la détermination des performances anti-corrosion. Les contradictions observées ne paraissent pas forcément surprenantes dans la mesure où le test du BS et les techniques électrochimiques n'impliquent pas le même mode d'exposition. Dans le cas du BS, l'échantillon est soumis à un brouillard, tandis qu'il est immergé dans les autres techniques, voire soumis à une différence de potentiel. Les mécanismes de corrosion, voire les cinétiques de corrosion, sont donc très différents. De plus, le BS est basé sur la détection des piqures macroscopiques tandis que les techniques électrochimiques permettent de déceler la formation de la corrosion bien avant la formation des piqures observables à l'œil nu.



**Fig. IV - 7 :** Résultats au test du brouillard salin pour les films OAS<sub>ref</sub> sur substrat 2024T3 laminé (1 mm) colmaté (H<sub>2</sub>O), (bain 1 + H<sub>2</sub>O) et (bain 1 + bain 2)

Ainsi, l'enjeu de ce chapitre va donc consister par la suite à mettre en œuvre des moyens originaux permettant d'aller plus loin dans la compréhension des mécanismes de corrosion, afin d'être en mesure d'expliquer les performances observées industriellement.

#### **IV - 1.2 Evaluation de la tenue en corrosion par zétamétrie à potentiel d'écoulement**

Des mesures des charges de surface sur les substrats prétraités (dégraissé et dégraissé-décapé) ont d'abord été réalisées dans le but de caractériser la réactivité de surface et son comportement en corrosion en fonction du pH avant anodisation.

Par la suite, des mesures de potentiel zêta par potentiel d'écoulement ont été réalisées sur le film anodique colmaté ou pas, après exposition au brouillard salin. Les résultats obtenus ont été comparés aux courbes de potentiel zêta du film anodique colmaté ou non sans exposition au BS (Cf. Fig. II - 14, III - 9,13,18,23), afin d'étudier l'évolution des charges de surface et d'évaluer les effets d'une exposition à un milieu agressif. Ainsi, les films anodiques OAS<sub>ref</sub> colmatés avec les traitements de référence ((H<sub>2</sub>O) et (bain 1 + bain 2)) ont été exposés au brouillard salin neutre pendant différentes durées. Les durées d'exposition au BS sélectionnées correspondent aux temps de corrosion critiques de généralisation de la piquuration pour le film OAS<sub>ref</sub> non colmaté (24h) et pour le film OAS<sub>ref</sub> colmaté (H<sub>2</sub>O) (240h). Une durée de 240h correspond à l'apparition des premières piqûres pour le film OAS<sub>ref</sub> colmaté (bain 1 + bain 2).

L'objectif de cette étude des charges de surface du film anodique colmaté aux différents stades de son élaboration, avant et après pré-corrosion est de mettre en évidence les interactions entre le film anodique et les sels de corrosion. Pour mieux comprendre les résultats, difficiles à interpréter pour l'alliage 2024 qui présente une microstructure et un comportement en corrosion complexes, les mêmes essais ont été réalisés pour l'alliage 1050 et les résultats comparés à ceux de l'alliage 2024.

### IV - 1.2.1 Substrats dégraissés

#### IV - 1.2.1.1 Substrat 1050 dégraissé avec $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$

La figure IV - 8 présente le potentiel zêta en fonction du pH de substrat 1050 dégraissé à l'acétone, ce dégraissage constituant un traitement de référence ; les mesures sont réalisées en commençant à pH voisin de 5,5 et en acidifiant progressivement le milieu. L'échantillon dégraissé possède initialement un potentiel zêta positif de 30 mV. Les charges de surfaces positives caractérisées au départ sont celles du film passif d'oxyde (5-15 nm) naturellement présent à la surface de l'alliage. Ce film passif évolue au cours de la mesure suivant des équilibres de protonation/ dissociation et de dissolution / repassivation. Au fur et à mesure de l'acidification du milieu, le potentiel zêta commence à chuter vers pH 4 car le film devient instable et la dissolution finit par l'emporter sur la repassivation. Le potentiel zêta devient finalement négatif en-dessous de pH 3 quand le film d'oxyde est dissout dans son intégralité. Un décalage par rapport au diagramme de Pourbaix (Fig. IV - 9) est observé car celui-ci prédit le passage complet de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en  $\text{Al}^{3+}$  dès pH 4. Il convient de garder à l'esprit que ce genre de diagramme est uniquement basé sur des considérations thermodynamiques et établi pour des concentrations ioniques données. Ce décalage peut être attribué à la présence des ions  $\text{Al}^{3+}$  issus de la dissolution du film et relargués dans l'électrolyte de mesure. Les ions  $\text{Al}^{3+}$  perturberaient la mesure en s'insérant dans la double couche. En plus de la dissolution du film passif, l'aluminium du substrat est également une source importante d'ions  $\text{Al}^{3+}$ , car en dessous d'un certain pH, la corrosion est favorisée par les ions  $\text{H}^+$  :

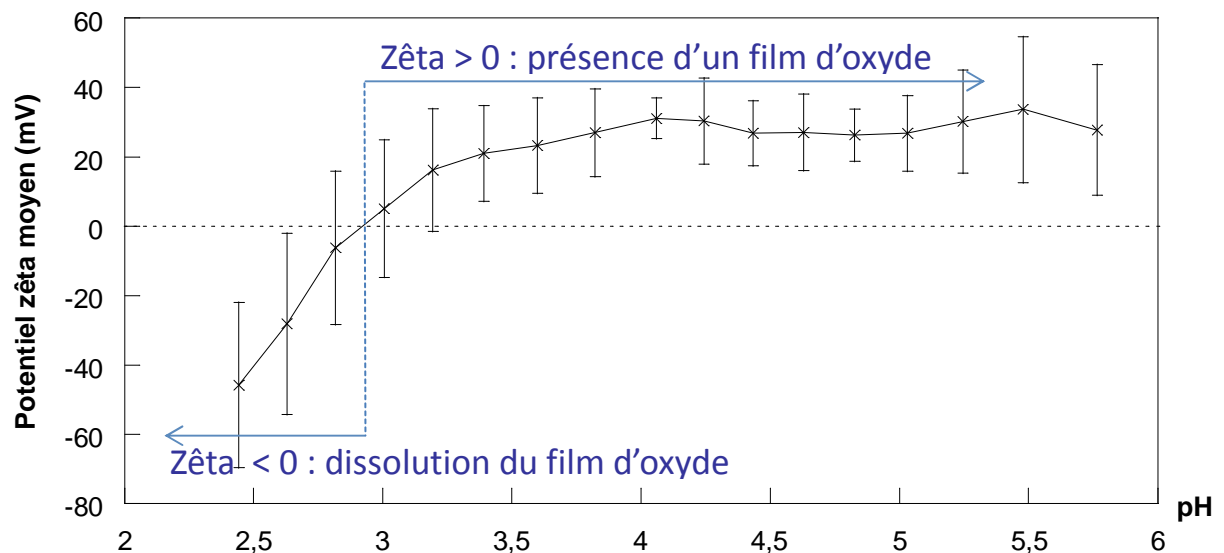


Fig. IV - 8 : Potentiel zêta en fonction du pH de l'alliage 1050 dégraissé à l'acétone

Réduction des H<sup>+</sup> en milieu acide



Oxydation de l'aluminium



**BILAN:**

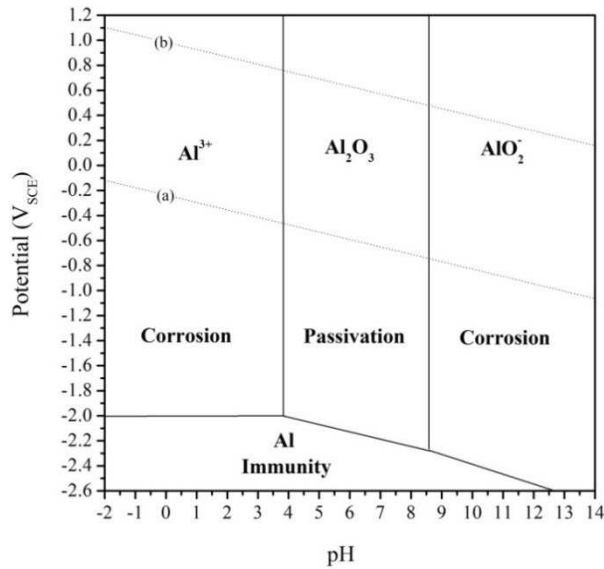
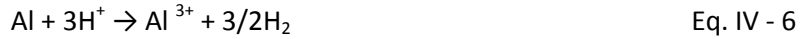


Fig. IV - 9 : Diagramme de Pourbaix de l'aluminium

**IV - 1.2.1.2 Substrats 1050 et 2024 laminés (1mm) et dégraissés.**

La courbe de potentiel zêta du substrat 1050 dégraissé avec le dégraissage alcalin (tripolyphosphate et borax ; pH = 9) possède une allure similaire à celle du substrat 1050 dégraissé à l'acétone (Fig. IV - 10). Néanmoins, le potentiel zêta chute plus rapidement à partir de pH 3,7 dans le cas de l'échantillon dégraissé selon le protocole industriel. Cette chute plus marquée semble mettre en évidence les propriétés décapantes du dégraissage vis-à-vis du film passif. D'ailleurs, Boulangé et al. [12] ont effectivement mis en évidence une influence des traitements de dégraissage (EtOH, KNO<sub>3</sub>, tensioactifs) sur les charges de surface. Pham et al. [13] rapportent que l'adsorption d'un tensioactif (dodécylsulfate de sodium) à la surface d'une membrane en alumine suivie de sa désorption entraîne une augmentation de la fixation des protons.

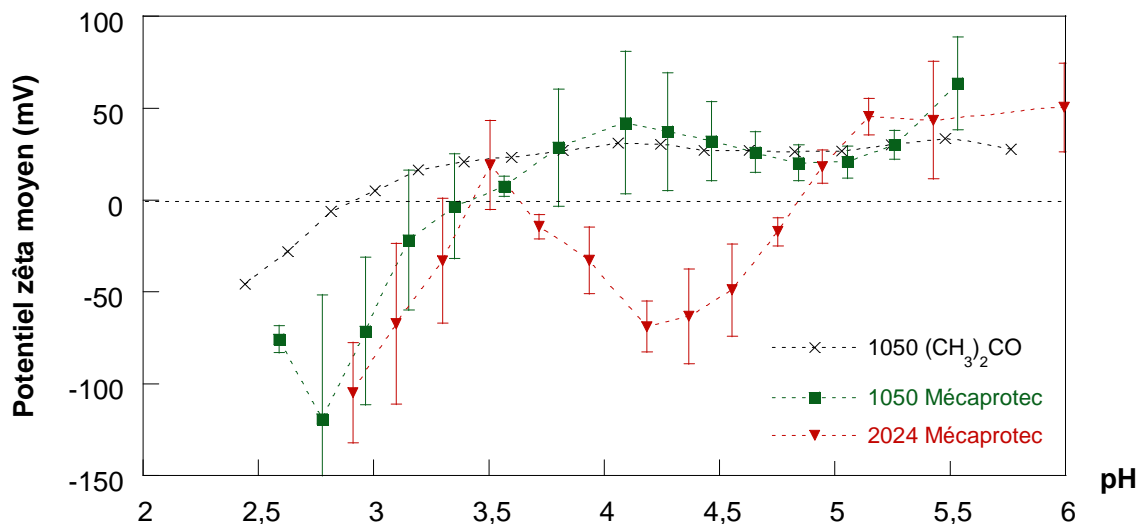


Fig. IV - 10 : Potentiel zêta en fonction du pH des alliages 1050 et 2024 dégraissés

La courbe de potentiel zêta du substrat 2024T3 (laminé 1mm) dégraissé présente une allure différente de celle du substrat 1050. En effet, bien que le potentiel démarre à une valeur proche de celle du substrat 1050 (30 - 40 mV), il chute et devient négatif en-dessous de pH 5, ce qui témoigne de la dissolution du film passif à partir de ce pH, en désaccord avec le diagramme de Pourbaix, dont les calculs sont basés sur l'aluminium pur. Une repassivation à partir de pH 4,2 est ensuite observée, le potentiel passant de -70 mV à +30 mV. Finalement, l'allure de la courbe redevient identique à celle sur substrat 1050 dans la gamme  $2,5 < \text{pH} < 3,5$ . Plusieurs hypothèses permettent d'expliquer les différences observées en terme de charges de surface entre ces deux substrats. Il est probable que le traitement de dégraissage possède une réactivité plus importante sur alliage 2024, comme en témoigne la coloration marron brune observée à l'issue du dégraissage sur alliage 2024, probablement issue de la réprécipitation en hydroxydes, et absente sur alliage 1050. Il est également possible que le film passif formé sur alliage 1050 soit plus résistant que le film passif formé sur alliage 2024. Enfin, il convient de garder à l'esprit que les ions  $\text{NO}_3^-$  provenant de l'électrolyte de mesure possèdent une action oxydante [14], probablement plus importante vis-à-vis de l'alliage 2024 que pour l'alliage 1050 [15]. Ces différences de réactivité pourraient être attribuées à la présence d'intermétalliques à la surface de l'alliage 2024.

Par ailleurs, l'oxygène dissous dans l'électrolyte possède également une action oxydante. Les mesures préliminaires de rampes en pH réalisées sur substrat 2024T3 (1mm) avaient donné des courbes avec une forte hystérèse entre allers et retours (Fig. IV - 11a). Les courbes en pointillés sur la figure IV - 11 correspondent aux deux allers et retours, tandis que la courbe verte représente la moyenne. Juste avant la mesure, le barbotage d'un flux de  $\text{N}_2$  au sein de la solution d'électrolyte pendant 10 min conduit à une nette diminution de cette hystérèse (Fig. IV - 11b). Ce barbotage, qui

permet de dégazer l'oxygène dissout dans l'électrolyte, met en évidence le rôle de O<sub>2</sub> dans la corrosion de l'alliage 2024. En effet, la réaction (Eq. IV - 9) met en évidence que l'oxygène dissout contribue à modifier la surface et à perturber la mesure en produisant des ions Al<sup>3+</sup> qui peuvent s'adsorber dans la double-couche :

Réduction de l'O<sub>2</sub> dissout



Oxydation de l'aluminium



**BILAN**

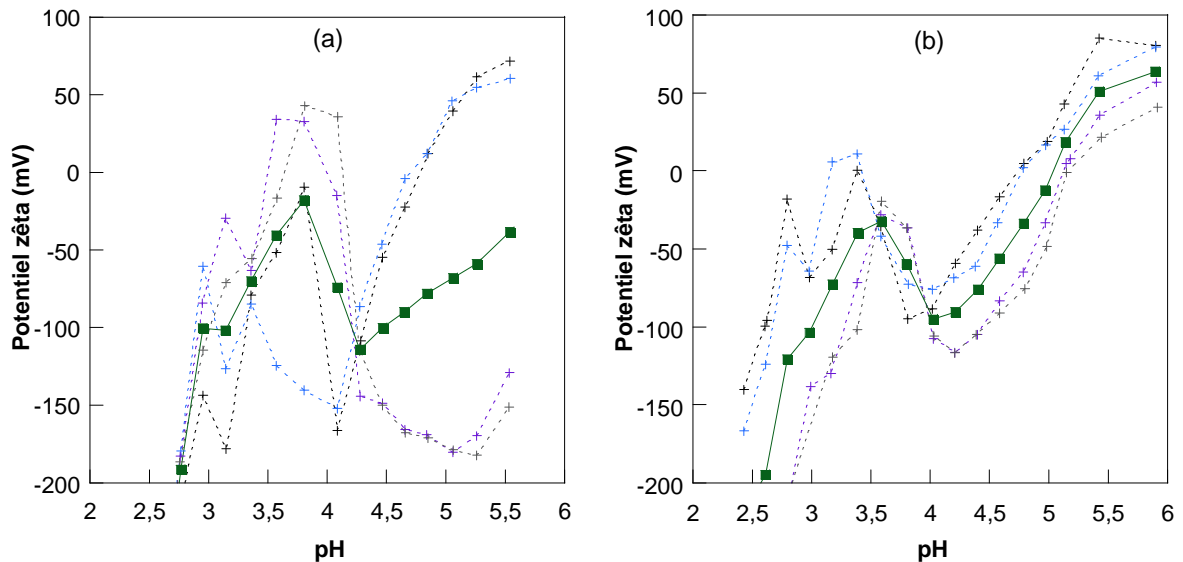
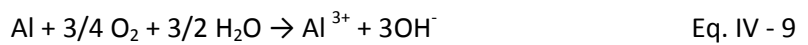


Fig. IV - 11 : Potentiel zêta en fonction du pH mesuré sans (a) et avec (b) barbotage au N<sub>2</sub>

Ainsi, le barbotage permet une nette amélioration de la mesure en évacuant l'oxygène dissout dans le milieu. Néanmoins, la contribution des ions NO<sub>3</sub><sup>-</sup> demeure, car ceux-ci possèdent une action oxydante sur l'alliage.

**IV - 1.2.2 Substrats 1050 et 2024T3 dégraissés puis décapés**

A l'instar du traitement de dégraissage, Malaisamy et al. [16] ont montré par des mesures de potentiel d'écoulement que le décapage entraîne aussi des modifications des charges de surface. En particulier, Bellmann et al. [17,18] ont mis en évidence que le temps de traitement et la nature du décapage, ainsi que sa réactivité vis-à-vis d'une surface donnée, induisent des variations sur le potentiel zêta de surface (Fig. IV - 12).



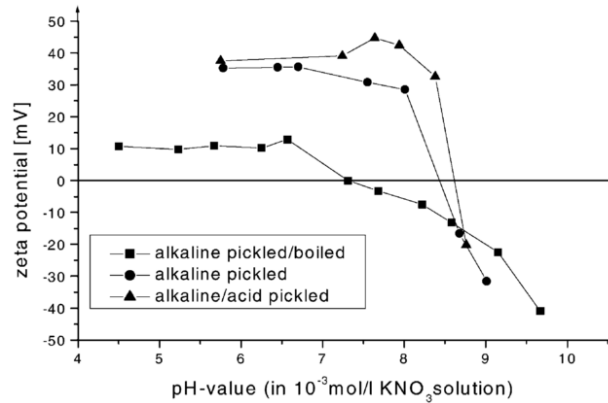


Fig. IV - 12 : Influence du traitement de décapage sur le potentiel zêta de plaques Al/Mg [17]

La figure IV - 13 présente le potentiel zêta en fonction du pH des substrats 1050 et 2024 laminés (1 mm) ayant reçu le traitement de décapage en plus du traitement de dégraissage étudié précédemment. Pour les deux types de substrats, l'influence du décapage est évidente puisque le potentiel zêta devient négatif en-dessous de pH 5,5, synonyme de dissolution rapide du film passif. Le décapage joue son rôle en dissolvant l'« ancien » film passif dont les charges sont encore positives jusqu'à pH 4 à l'étape de dégraissage dans le cas de l'alliage 1050 (Fig. IV - 10). Pour ce qui concerne les substrats décapés (1050 et 2024), le potentiel non nul au début de la mesure est attribué au « nouveau » film d'oxyde s'étant formé instantanément à l'air à l'issue du décapage. Ce film est néanmoins beaucoup moins résistant que celui qui existait avant décapage car les charges adoptent une valeur négative beaucoup plus tôt par rapport aux échantillons dégraissés. Par la suite, le potentiel zêta du substrat 1050 parvient à se stabiliser puis à remonter vers 0 mV indiquant une légère repassivation de l'alliage. Cependant, le film d'oxyde se redissout finalement à partir de pH 4 en accord avec le diagramme de Pourbaix. Le substrat 2024T3 ne possède quant à lui plus aucune aptitude à la repassivation après le décapage, le potentiel zêta ne cessant de chuter dès le début de la mesure. Le minimum présent sur la courbe du substrat 2024T3 dégraissé a disparu sur échantillon décapé. Ce phénomène pourrait traduire la disparition des particules intermétalliques à l'issue du décapage.

A noter que les barres d'erreurs deviennent relativement importantes vers les pH faibles. En effet, une fois le film passif totalement dissous, l'aluminium n'est plus protégé et une quantité de plus en plus importante d'ions  $Al^{3+}$  issus de l'oxydation du substrat est relarguée dans l'électrolyte, ce qui a pour effet de perturber la mesure.

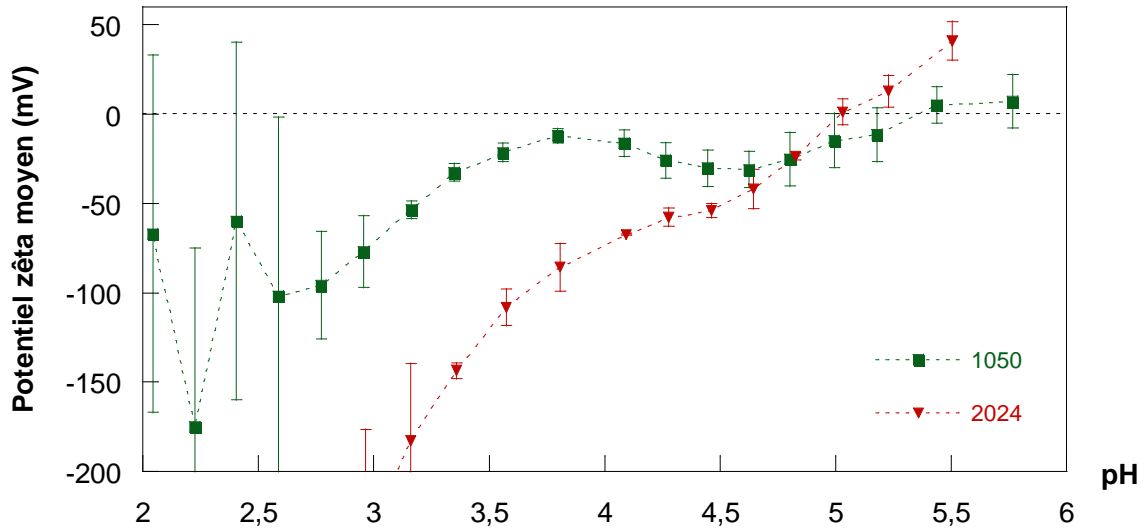


Fig. IV - 13 : Potentiel zêta en fonction du pH des substrats 1050 et 2024T3 laminés 1mm, dégraissés puis décapés

#### IV - 1.2.3 Film OAS<sub>ref</sub> non colmaté

La figure IV - 14 concerne le cas du substrat 2024 laminé (1mm) recouvert d'un film anodique OAS<sub>ref</sub> non colmaté avant et après exposition au brouillard salin (film pré-corrodé). La courbe du film pré-corrodé présente un palier vers 40 mV, similaire à la courbe du film non pré-corrodé jusqu'à pH 4. En revanche, une modification des charges de surface est observée dès 24 h de corrosion puisque le minimum de charges présent à pH 3,8 sur la courbe du film OAS<sub>ref</sub> non pré-corrodé a disparu sur la courbe du film pré-corrodé. La figure IV - 15 montre qu'il existe une corrélation entre potentiel zêta et mesures au brouillard salin étant donné que le temps d'apparition de la première piqure (24 h) coïncide avec la modification des charges, en l'occurrence la disparition du minimum. Pour rappel, ce minimum avait été attribué dans le chapitre 2 à la pénétration de l'électrolyte dans les pores du film anodique (dissolution et ouverture des pores à partir de pH 4). La disparition du minimum semble donc indiquer que, dès 24 h de pré-corrosion, l'électrolyte ne serait plus en mesure d'accéder aux pores d'où l'impossibilité de mesurer les charges. Ces observations permettent de penser que les ions Cl<sup>-</sup> obstruent l'entrée des pores. Etant donné que la charge globale du film ne diminue pas, les chlorures ne sont à priori pas incorporés dans le film sous forme de Cl<sup>-</sup>. Il aurait été intéressant de réaliser des mesures sur des échantillons passés au brouillard salin pour des durées plus courtes que 24 heures de façon à vérifier si, en absence de piqûres de corrosion, le minimum de charges est toujours observé.

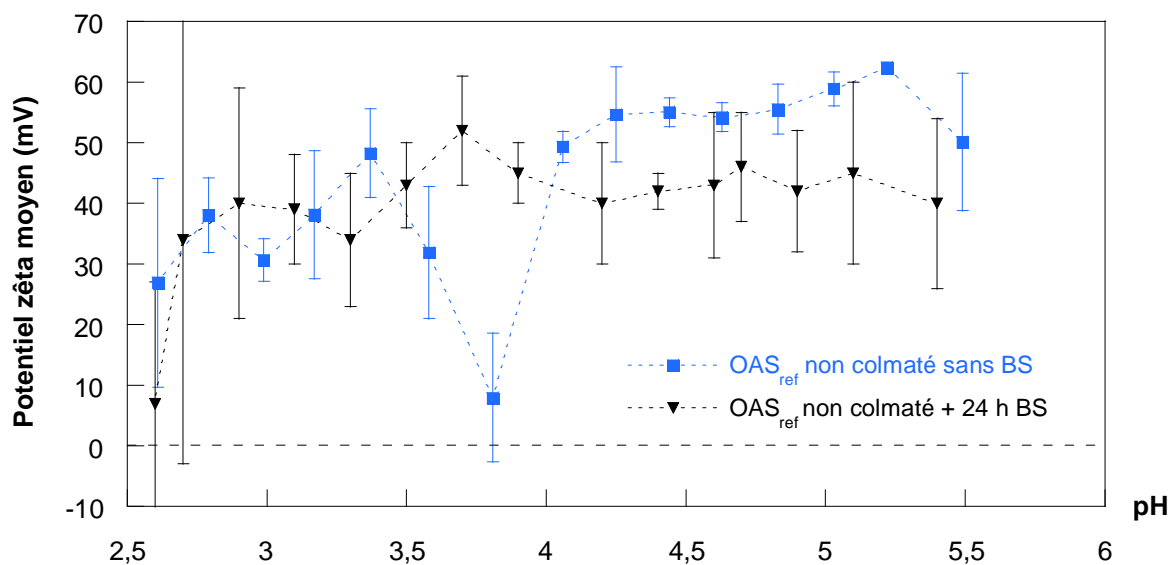


Fig. IV - 14 : Potentiel zêta en fonction du pH du film  $OAS_{ref}$  non colmaté sans BS et exposé à 24 h de BS

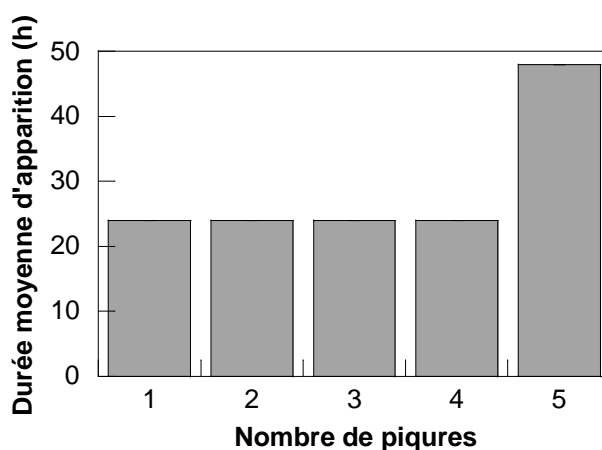


Fig. IV - 15 : Durée moyenne d'apparition des piqûres de corrosion sur le film  $OAS_{ref}$  non colmaté exposé au BS

L'épaisseur moyenne du film  $OAS_{ref}$  non colmaté (sur substrat 2024 laminé 1mm) a été mesurée avant et après exposition à 24 h de BS ainsi qu'avant et après balayage du potentiel zêta de pH 5,5 jusqu'à pH 2,5 (Fig. IV - 16). Avant passage au zétamètre, l'épaisseur du film est constante avec et sans pré-corrosion. Si des espèces précipitent effectivement à l'issue de la pré-corrosion, la précipitation a lieu soit dans le haut des pores soit sous forme de couche très fine de l'ordre de la centaine de nm. Après mesure au zétamètre, l'épaisseur a diminué (de 4,40 à 4,00 $\mu$ m) mais elle est restée identique pour les films non-exposé et exposé à la pré-corrosion. Ainsi, si la pré-corrosion entraîne l'obstruction des pores, elle ne semble pas pour autant renforcer les propriétés de résistance à la dissolution du film  $OAS_{ref}$  non colmaté. Il est tout simplement possible de penser, comme dit précédemment, à la présence d'ions  $Cl^-$  à l'entrée des pores qui empêcheraient la pénétration de l'électrolyte lors de la mesure du potentiel zêta qui se fait avec un balayage assez

rapide. Ralentir le débit de l'électrolyte (en augmentant la distance entre les deux plaques) lors de ces mesures permettrait de mieux comprendre les résultats obtenus.

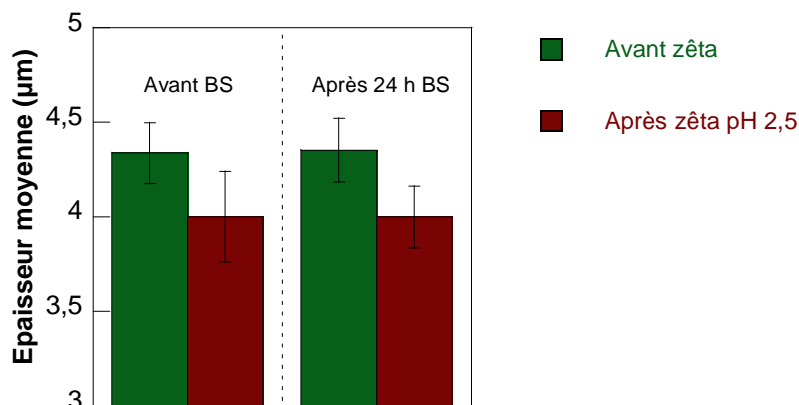


Fig. IV - 16 : Epaisseur moyenne du film OAS<sub>ref</sub> non colmaté (sur substrat 2024 laminé 1mm) avant et après exposition au BS pendant 24h et avant et après mesure du potentiel zêta jusqu'à pH 2,5

#### IV - 1.2.4 Film OAS<sub>ref</sub> colmaté H<sub>2</sub>O

La figure IV - 17 permet de suivre l'évolution du potentiel zêta du film anodique colmaté (H<sub>2</sub>O) sur substrat 2024 laminé (1mm) en fonction du pH. Les résultats sont donnés pour le film non pré-corrodé et après 24 h et 240 h de pré-corrosion au BS. Sur la gamme 4,0 < pH < 5,5, aucune modification des charges de surface n'est observée après 24 h de pré-corrosion par rapport à l'échantillon non pré-corrodé. En revanche, une diminution du potentiel zêta de 10 mV est mise en évidence à l'issue de 240 h d'exposition au BS. Ceci pourrait traduire une dégradation du film au cours de l'exposition au brouillard salin.

Pour le film non pré-corrodé, la courbe ne présente pas de minimum, en accord avec l'obstruction des pores lors du colmatage. En revanche, un minimum est observable vers pH 3,6 dès 24 h de BS, et il est également présent sur la courbe du film OAS<sub>ref</sub> exposé à 240 h de pré-corrosion. Ce minimum se situe dans la même zone que celui observé sur la courbe du film OAS<sub>ref</sub> non colmaté et non pré-corrodé (Cf. Fig. IV - 14 et II - 14). Il est probable que les ions chlorures aient dégradé le film colmaté, compromettant l'intégrité du colmatage de surface visant à obturer les pores. L'attaque par les ions Cl<sup>-</sup> entrainerait ainsi la réouverture des pores alors que, quand le film n'est pas colmaté, les ions Cl<sup>-</sup> « obstruent » en quelque sorte les pores. Par conséquent, pour le film colmaté pré-corrodé, l'électrolyte serait à même de remplir le haut des pores ce qui générerait un signal proche de celui observé dans le cas du film non colmaté.

La figure IV - 18, qui montre la durée d'apparition de la corrosion au BS, indique que la première piqure visible à l'œil nu apparaît au bout de 200 h. Ainsi, les charges de surface évoluent bien avant l'apparition de la première piqure. En provoquant l'ouverture des pores, la corrosion du film serait

donc significative dès 24 h d'exposition aux ions chlorures, ce que ne permet pas de mettre en évidence le comptage des piqûres macroscopiques au BS.

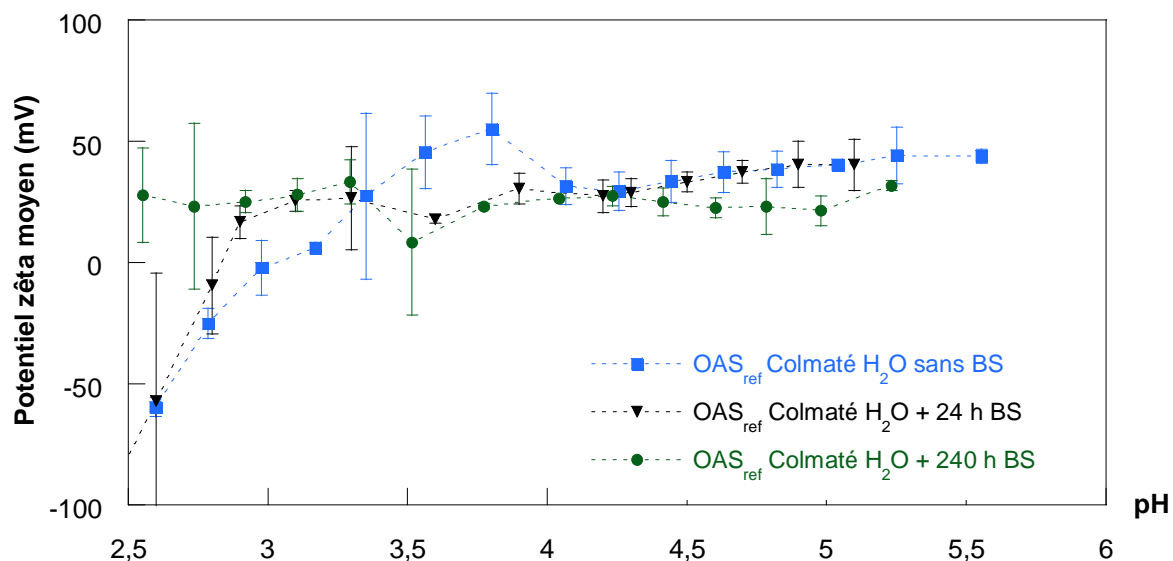


Fig. IV - 17 : Potentiel zêta en fonction du pH du film OAS<sub>ref</sub> colmaté (H<sub>2</sub>O) sans BS et exposé à 24 h et 240 h de BS

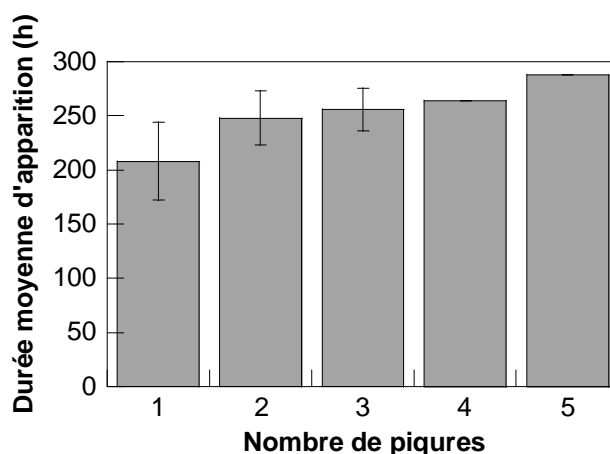
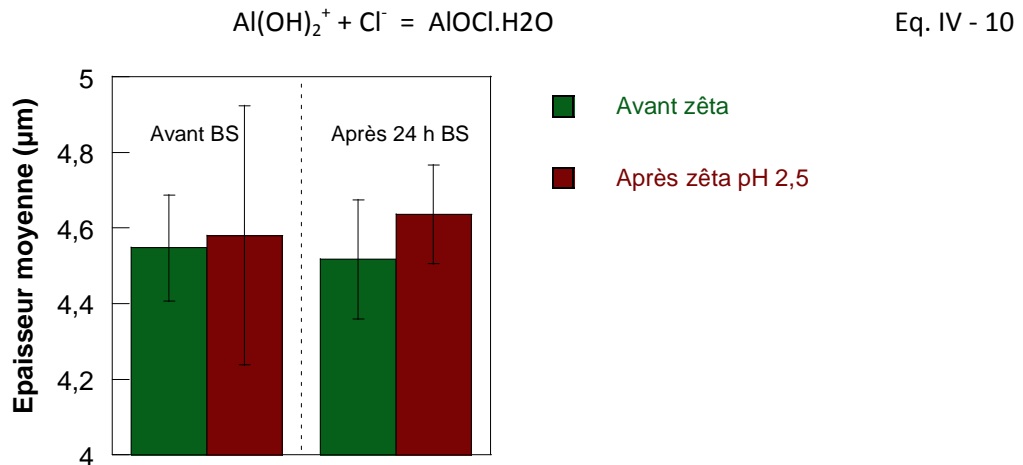


Fig. IV - 18 : Durée moyenne d'apparition des piqûres de corrosion sur le film OAS<sub>ref</sub> colmaté (H<sub>2</sub>O) exposé au BS

L'épaisseur moyenne du film OAS<sub>ref</sub> colmaté (H<sub>2</sub>O) sur substrat 2024 laminé (1mm) a été mesurée avant et après exposition à 24h de BS, ainsi qu'avant et après balayage du potentiel zêta de pH 5,5 jusqu'à pH 2,5 (Fig. IV - 19). Ici les incertitudes sont trop élevées pour pouvoir tirer des conclusions. Néanmoins, il est possible de comparer les données obtenues avec celles de la figure IV - 17. Après mesure au zêtamètre jusqu'à pH 2,5, l'épaisseur du film anodique colmaté H<sub>2</sub>O ayant été exposé à 24h de BS semble avoir augmenté (de 4,50 à 4,65  $\mu$ m). De plus, la figure IV - 17 montre que le potentiel zêta semble stabilisé pour  $2,8 < \text{pH} < 3,3$ , contrairement au film non exposé au BS, dont le potentiel zêta diminue. Il est possible que l'exposition au BS provoque une augmentation de la résistance à la dissolution du film colmaté (H<sub>2</sub>O). Un temps d'exposition plus long (240h) semble

même conduire à une stabilisation accrue du potentiel zêta en deçà de pH 2,8. Des ions chlorures provenant de l'exposition au BS semblent vraisemblablement adsorbés à la surface de l'alumine chargée positivement en milieu acide (Eq. IV - 10). Diggle et al. [19] considèrent ainsi que les ions  $\text{Cl}^-$  adsorbés entrent en compétition avec les protons  $\text{H}^+$ , responsables de la dissolution. En effet, les ions  $\text{Cl}^-$  adsorbés en surface diminueraient le taux de dissolution en réduisant l'aire disponible pour la dissolution.



**Fig. IV - 19** : Epaisseur moyenne du film  $\text{OAS}_{\text{ref}}$  colmaté  $\text{H}_2\text{O}$  avant et après exposition au BS et avant et après mesure du potentiel zêta jusqu'à pH 2,5

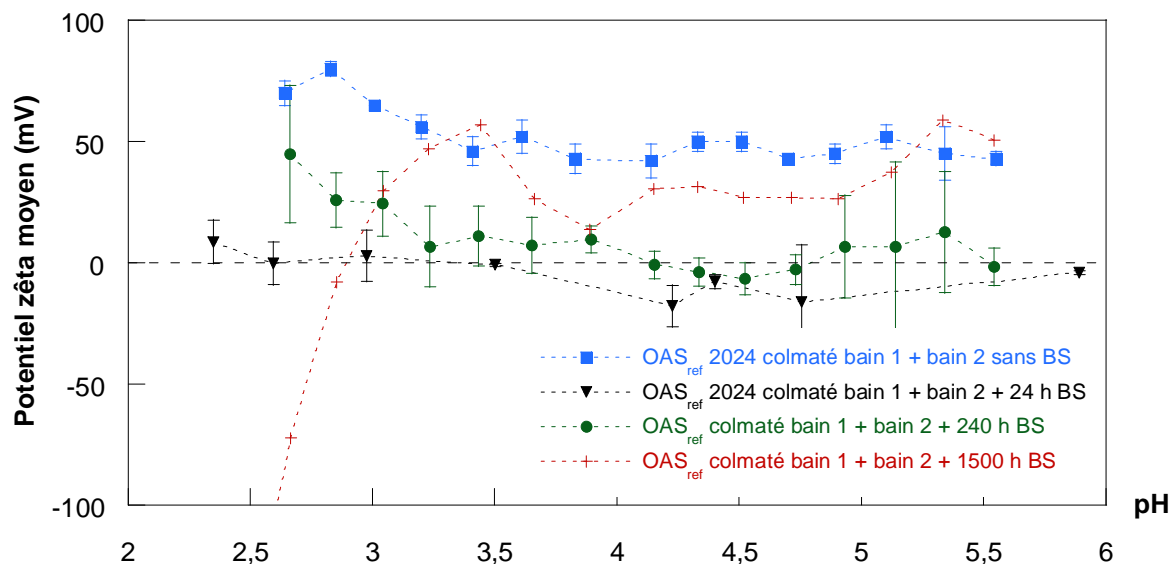
#### IV - 1.2.5 Film $\text{OAS}_{\text{ref}}$ colmaté (bain 1 + bain 2)

La figure IV - 20 a été obtenue en mesurant le potentiel zêta en fonction du pH de films  $\text{OAS}_{\text{ref}}$  colmaté (bain 1 + bain 2) (sur substrat 2024 laminé 1mm) non pré-corrodé et exposés à 24 h, 240 h et 1500 h de pré-corrosion au BS.

La courbe de référence du film  $\text{OAS}_{\text{ref}}$  colmaté (bain 1 + bain 2) et non exposé au brouillard salin est monotone et présente un potentiel zêta autour de +50 mV. Une modification significative des charges de surface est observée dès 24 h de pré-corrosion puisque le potentiel zêta chute de +50 mV pour se retrouver aux alentours de 0 mV. A noter qu'après 240 h d'exposition, le potentiel zêta a peu évolué, la majeure partie du changement de charges ayant lieu au bout de quelques heures seulement. D'ailleurs, de la même manière que pour le film colmaté ( $\text{H}_2\text{O}$ ), les charges de surface évoluent (24h) bien avant le temps d'apparition de la première pique au BS (1800h) (Fig. IV - 21).

Le fait que le potentiel zêta chute pour se situer autour de 0 mV pourrait constituer une observation fondamentale pour expliquer les performances anti-corrosion du colmatage (bain 1 + bain 2) par rapport au colmatage hydrothermal. En effet, une charge de surface globale nulle minimiserait les interactions avec les anions, en particulier les ions chlorures, principaux acteurs de la corrosion. Les résultats semblent donc mettre en évidence que quelques ions  $\text{Cl}^-$  seulement seraient rapidement

incorporés en surface du film anodique, ce qui pourrait considérablement réduire la dégradation en prévenant l'adsorption d'autres ions  $\text{Cl}^-$ . L'incorporation de quelques ions  $\text{Cl}^-$  permettrait ainsi de réduire l'accessibilité de la surface aux autres ions  $\text{Cl}^-$ . La vitesse de corrosion, proportionnelle à la densité des ions  $\text{Cl}^-$  incorporés dans le film serait ainsi réduite.



**Fig. IV - 20** : Potentiel zêta en fonction du pH du film OAS<sub>ref</sub> colmaté (bain 1 + bain 2) sans BS et exposé à 24 h, 240 h et 1500 h de BS

Après 240 h d'exposition, une croissance du potentiel zêta du film anodique colmaté (bain 1 + bain 2) est mise en évidence à partir de pH 3,5. Une stabilisation du film anodique après réaction des ions chlorures avec les espèces chimiques introduites par le colmatage permettrait d'expliquer ce phénomène. La nouvelle couche ainsi formée par la réaction avec les ions  $\text{Cl}^-$  serait résistante à la dissolution puisque le potentiel zêta ne diminue pas comme observé dans le cas du film OAS<sub>ref</sub> non colmaté. Au contraire, ici, l'augmentation du potentiel zêta traduit la fonctionnalisation de la nouvelle couche par les protons  $\text{H}^+$ . La figure IV - 22 permet d'ailleurs de constater que l'épaisseur du film exposé à 240 h de pré-corrosion a augmenté (de 4,00 à 4,50  $\mu\text{m}$ ) à l'issue de la mesure au zêtamètre jusqu'à pH 2,5. Cette observation met en évidence la résistance à la dissolution de la couche. De plus, elle renforce l'hypothèse d'un changement de chimie de la couche de colmatage après réactions avec les ions chlorures. A noter que, sans exposition à la corrosion, l'épaisseur reste constante (4,25  $\mu\text{m}$ ) révélant la résistance à la dissolution de la couche de colmatage naturelle.

Un temps d'exposition de 1500 h (Fig. IV - 20) entraîne une modification importante des charges de surface du film OAS<sub>ref</sub> colmaté (bain 1 + bain 2). En effet, la pré-corrosion a conduit à une augmentation du potentiel zêta de telle sorte que la courbe présente une allure similaire à la courbe du film OAS<sub>ref</sub> non colmaté (Fig. IV - 14) ou encore à celle du film OAS<sub>ref</sub> colmaté à l'eau après 240 h de BS (Fig. IV - 17). Ce résultat montre qu'il est probable qu'une exposition de 1500 h ait entraîné la

dégradation complète de la couche formée par le colmatage (bain 1 + bain 2) (observée sur la figure III - 18). Le minimum vers pH 3,8 est alors de nouveau observé puisque l'électrolyte est à nouveau en mesure de circuler dans le haut des pores. Etant donné que le film n'est plus protégé par la couche de colmatage, la dissolution du film anodique ne peut plus être prévenue, comme en témoigne la chute du potentiel zêta à partir de pH 3,5.

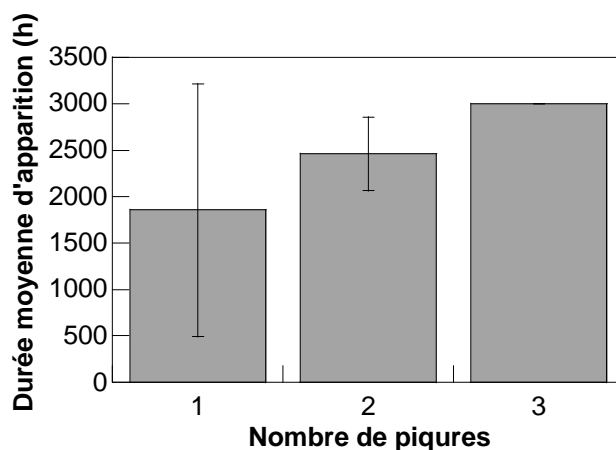


Fig. IV - 21 : Durée moyenne d'apparition des piqures de corrosion sur le film OAS<sub>ref</sub> colmaté (bain 1 + bain 2) exposé au BS

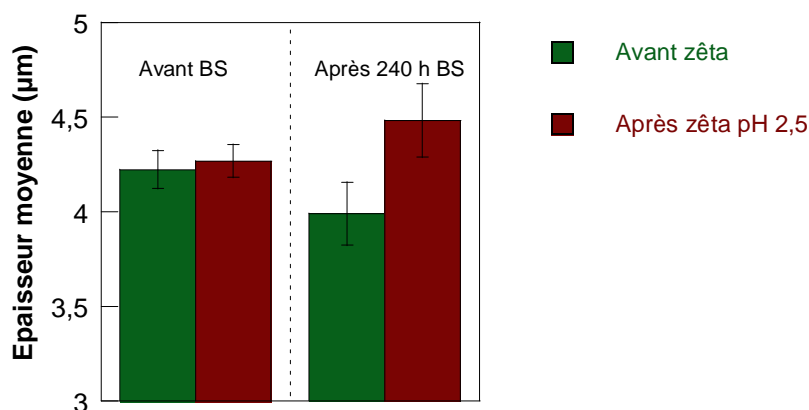


Fig. IV - 22 : Epaisseur moyenne du film OAS<sub>ref</sub> colmaté (bain 1 + bain 2) avant et après exposition au BS et avant et après mesure du potentiel zêta jusqu'à pH 2,5

En perspectives, des observations en tranche au MEB-FEG pourraient être réalisées dans le but d'obtenir des mesures d'épaisseurs permettant de quantifier plus précisément la dissolution de la couche de colmatage. De plus, de observations en surface au MEB-FEG permettraient éventuellement de mettre en évidence la réouverture des pores après exposition à la pré-corrosion et de clarifier les réactions de précipitation qui pourraient se produire en surface du film ou dans les pores. La chimie de la couche pourrait notamment être précisée via des mesures quantitatives par spectroscopie à décharge lumineuse (SDL) et XPS.



## **IV - 2 Comportement en fatigue et en fatigue-corrosion**

L'entreprise Mécaprotec cherche à optimiser les performances anticorrosion des traitements de surface qu'ils développent et, dans le cadre de ce travail, l'effort porte sur le colmatage. Ceci dit, il est important que le nouveau colmatage n'induisse pas un abattement de la tenue en fatigue plus fort que celui observé avec les traitements habituels. Par exemple, Shahzad et al. [20] ont mis en évidence un abattement du niveau de contrainte maximum de l'ordre de 35% pour une durée de vie de  $10^6$  cycles, concernant un film anodique sulfurique ( $200\text{g.L}^{-1}$  ;  $18^\circ\text{C}$  ; 20 min) sur alliage 2214-T6 colmaté avec un sel d'acétate de Nickel ( $98^\circ\text{C}$  ; 20 min). En particulier, il est possible d'espérer améliorer la tenue à la corrosion des pièces avec ce nouveau traitement de colmatage, mais en limitant la diminution des performances en fatigue par rapport à un colmatage classique. Ainsi, le paragraphe suivant a pour but d'évaluer le comportement en fatigue, et par la suite, en fatigue-corrosion de l'alliage 2024 recouvert du film  $\text{OAS}_{\text{ref}}$ . Des essais de fatigue à l'air ont été réalisés pour des éprouvettes d'alliage 2024 aux différentes étapes du procédé d'élaboration du film anodique de façon à discriminer la contribution de chaque étape d'élaboration sur l'abattement en fatigue, en particulier, la contribution du traitement de colmatage industriel. Le stade du dégraissage seul n'a pas été étudié, Chaussurier et al. [21] ayant montré qu'un traitement de dégraissage identique ( $\text{Na}_2\text{P}_3\text{O}_4 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  ;  $60^\circ\text{C}$  ;  $\text{pH} = 9$  ; 10-30 min) à celui utilisé dans cette étude n'induisait aucun abattement en fatigue.

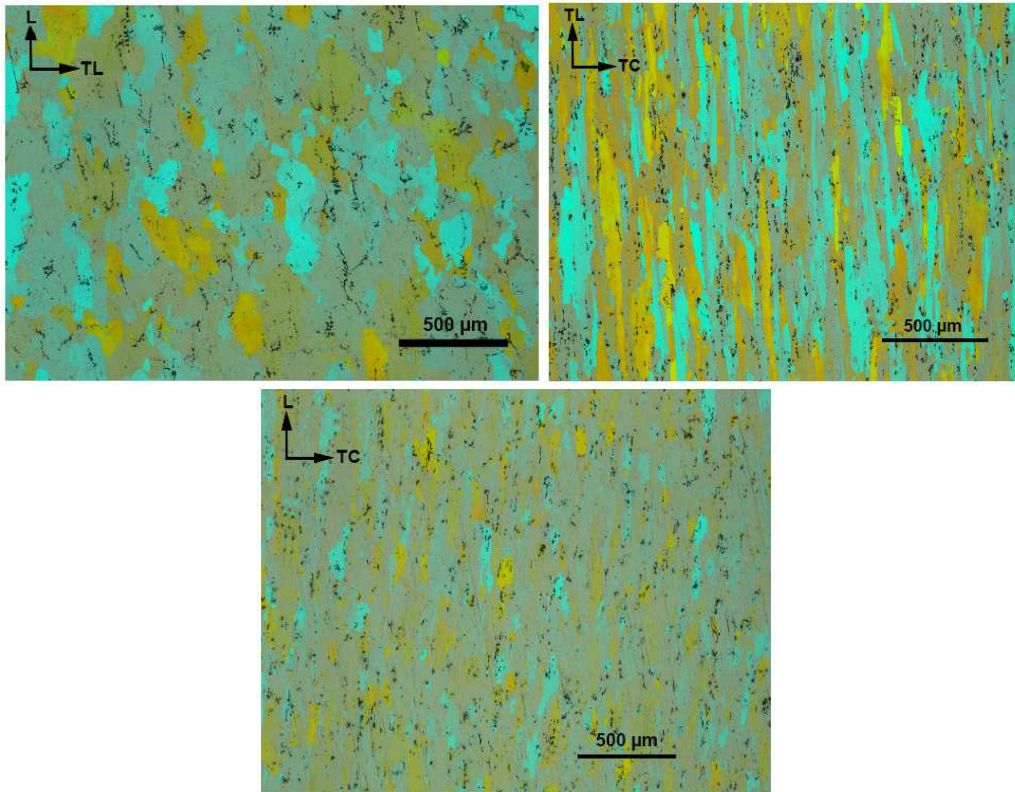
L'impact de la corrosion sur la durée de vie en fatigue a pu être étudié en soumettant les échantillons à un milieu corrosif selon deux modes d'exposition (brouillard salin neutre (BS) et immersion continue (IC) en milieu NaCl) préalablement aux essais de fatigue à l'air. Enfin, des tests de fatigue en milieu corrosif ont été effectués afin d'identifier un éventuel couplage entre fatigue et corrosion. Le travail décrit ici correspond à une étude préliminaire effectuée dans le cadre du stage M2 MSAS réalisé par Bertrand Priet. Le nombre d'essais d'endurance n'est pas suffisant pour émettre des conclusions définitives, mais les tendances qui ont émergé semblent cohérentes avec les résultats de corrosion et méritent donc d'être discutées plus en détails.

### **IV - 2.1 Microstructure du substrat 2024-T351**

Les éprouvettes de fatigue ont été usinées à partir d'une tôle laminée d'alliage 2024-T351 de 60 mm d'épaisseur, dont la microstructure a été caractérisée au préalable plan par plan au microscope optique (MO) après attaque métallographique (attaque électrochimique dans une solution de  $\text{HBF}_4$   $2 \times 40$  s à 20 V) (Fig. IV - 23).

Les clichés obtenus sur les différents plans caractéristiques de la tôle ont révélé des morphologies de grains différentes selon les plans considérés (Tableau IV - 2). Les précipités intermétalliques grossiers

(intra et intergranulaires) de types Al-Cu, Al-Cu-Mg, Al-Cu-Mn-Fe sont clairement observés conformément aux travaux de la littérature [22].



**Fig. IV - 23** : Observation par microscopie optique de la microstructure du 2024 T351 après attaque électrochimique

Plan	L-TL	TL-TC	L-TC
Longueur moyennes des grains ( $\mu\text{m}$ )	$260 \pm 126$	$245 \pm 141$	$85 \pm 30$
Largeur moyennes des grains ( $\mu\text{m}$ )	$166 \pm 78$	$68 \pm 32$	$64 \pm 25$
Facteur d'élanement	1,5	3,6	1,5

**Tableau IV - 2** : Dimensions moyennes des grains selon les différents plans

Une fois usinées, les éprouvettes de fatigue ont été polies avant essais ou traitements de surface sur papiers SiC (grades 600>1200>2400>4000) de manière à présenter une rugosité comparable à celle du substrat 2024 T3 laminé (1 mm) utilisées dans le reste de l'étude, c'est-à-dire  $0,3 < Ra < 0,4 \mu\text{m}$ . Ceci est valable pour le substrat brut mais aussi pour le film anodique puisque il est usuellement considéré que la croissance du film anodique est linéaire et induit de fait une translation de la rugosité initiale du substrat avant anodisation à la surface finale du film anodique.

#### **IV - 2.2 Paramètres de chargement**

Les paramètres de chargement mécanique lors des essais de fatigue ont une influence directe sur la durée de vie du matériau. Les choix du rapport de charge et des niveaux de contraintes ne sont donc pas anodins. Afin de pouvoir comparer les résultats de cette étude à la plupart de ceux de la

littérature, un rapport de charge  $R=0,1$  et une fréquence  $f=20$  Hz ont été classiquement choisis. En ce qui concerne les niveaux de chargement, ceux-ci ont été préalablement évalués à partir d'essais de traction sur éprouvettes brutes et anodisées (on suppose ici que le colmatage n'a pas d'influence majeure sur le comportement en traction). Le dépouillement des courbes de traction a ainsi permis de connaître les caractéristiques du système (alliage + film anodique) et de déterminer les valeurs des niveaux de contrainte maximale à ne pas dépasser durant les essais de fatigue, afin de rester sous le seuil d'élasticité macroscopique. Ces niveaux de contrainte seront donc donnés dans ce travail en pourcentage de la limite d'élasticité afin de pouvoir comparer les échantillons entre eux. Les résultats sont présentés dans le tableau IV - 3.

Matériau	$Re_{0,2}$ (MPa)	$R_m$ (MPa)	A %
Brut	$250 \pm 7$	$410 \pm 10$	$9,8 \pm 2$
Anodisé	$246 \pm 9$	$408 \pm 12$	$9,5 \pm 3$

**Tableau IV - 3 :** Caractéristiques du substrat 2024-T351 déterminées expérimentalement

Les propriétés mécaniques en traction des échantillons bruts et anodisés sont quasiment similaires. La très faible diminution de la résistance maximale et de la limite d'élasticité pourrait être rattachée à une diminution de section portante due à la présence d'un film anodique externe fragile d'environ  $5 \mu\text{m}$ . Quant aux valeurs de déformation à rupture, celles-ci ne peuvent être raisonnablement différenciées du fait qu'elles ont été déterminées à partir du déplacement de la traverse et non sur la base d'une mesure précise par extensométrie. Ainsi les niveaux de contraintes ont été fixés à 90 %  $Re_{0,2}$  (225 MPa), 80 %  $Re_{0,2}$  (200MPa), 70 %  $Re_{0,2}$  (175 MPa), 65 %  $Re_{0,2}$  (163 MPa) et 60 %  $Re_{0,2}$  (150 MPa).

#### **IV - 2.3 Evaluation de la tenue en fatigue à l'air**

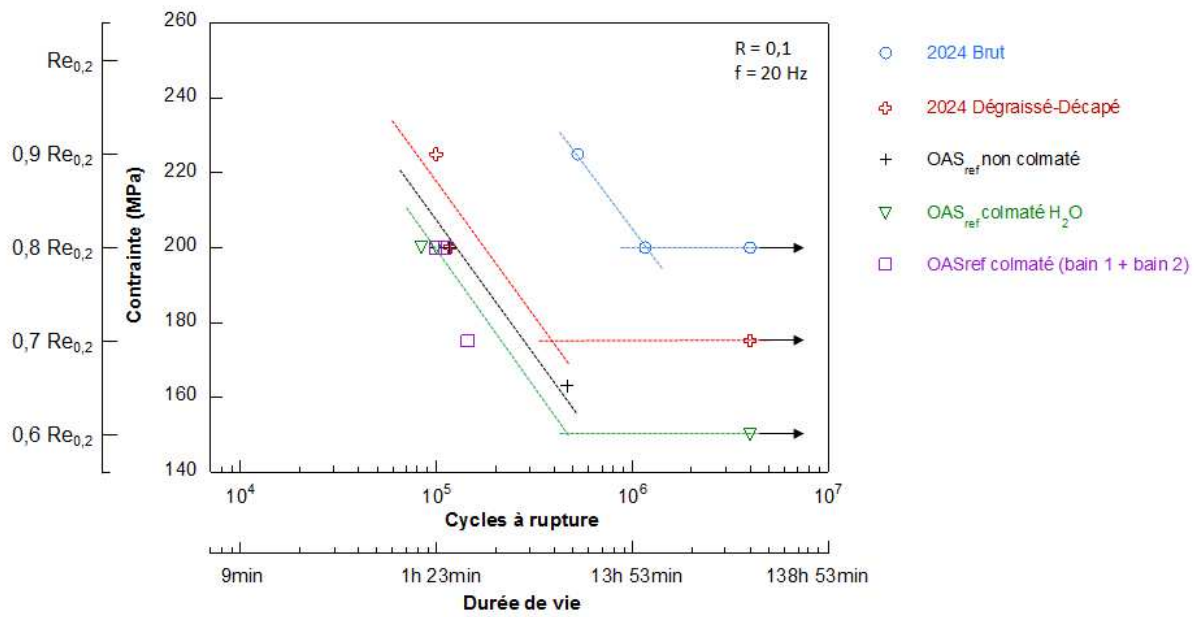
La figure IV - 24 présente les courbes d'endurance à l'air des éprouvettes d'alliage 2024-T351 aux différents stades d'élaboration du film anodique.

##### **- *Matériau brut :***

En ce qui concerne l'état métallurgique de référence c'est-à-dire brut sans traitement de surface, il est observé une réduction logique de la durée de vie en fatigue avec l'augmentation du niveau de contrainte. La limite d'endurance se situe aux alentours de 200 MPa soit 80 %  $Re_{0,2}$ .

Les faciès de rupture correspondant à ces essais ont été observés au microscope électronique à balayage (Fig. IV - 25). Ces observations ont permis d'identifier les mécanismes de rupture mis en jeu

pour l'alliage 2024 brut. Les micrographies mettent en évidence la présence d'une zone d'amorçage/propagation et d'une zone d'arrachement final quel que soit le niveau de chargement. La figure IV - 25 b correspond à une vue à fort grossissement de la zone de propagation, et présente une topographie typique dite "en rivière" qui traduit une propagation transgranulaire cristallographique par clivage. Les rivières se forment soit par l'interaction du plan de clivage et de dislocation vis soit par jonction de deux plans de clivage voisins et convergeant vers la direction du sens de propagation de la fissure.



**Fig. IV - 24 :** Courbes d'endurance à l'air de l'alliage 2024T351 aux différentes étapes d'élaboration du film OAS<sub>ref</sub> colmaté

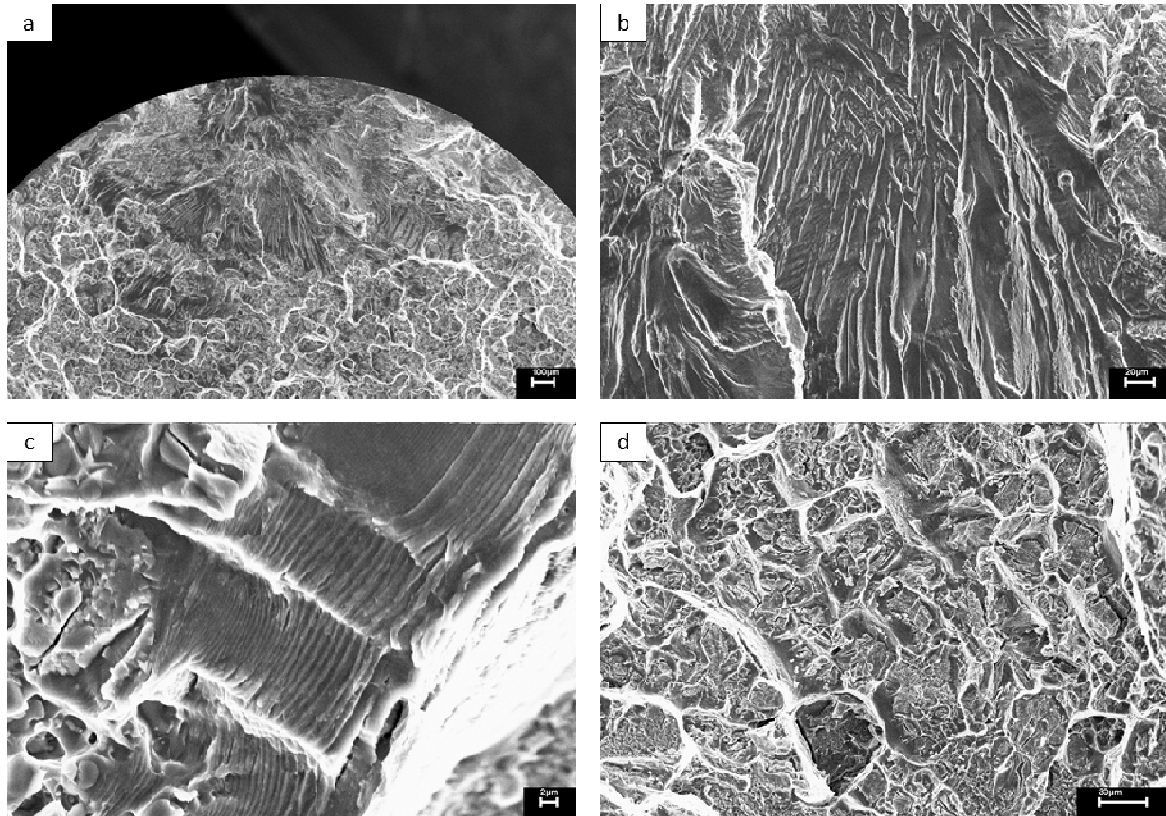


Fig. IV - 25 : Observations au MEB du faciès de rupture d'une éprouvette brute ( $\sigma_{\max}=165$  MPa)

Toujours dans la zone de propagation, la figure IV - 25 c montre la présence de stries de fatigue pour un niveau de chargement de 165 MPa, permettant d'estimer la vitesse de propagation de la fissure à environ  $\frac{da}{dN} \approx 1.10^{-6}$  m/cycle, ce qui correspond, si l'on se réfère aux résultats de la thèse de G. Odemer [23], à une propagation stable correspondant au domaine de Paris. La loi de Paris (Eq. IV - 11), est une loi expérimentale qui permet de relier la vitesse de propagation d'une fissure à l'amplitude du facteur d'intensité de contraintes, et où C et m sont des facteurs propres au matériau. Bien qu'empirique, cette loi se vérifie pour de nombreux matériaux en particulier pour les alliages d'aluminium de la série 2xxx [24].

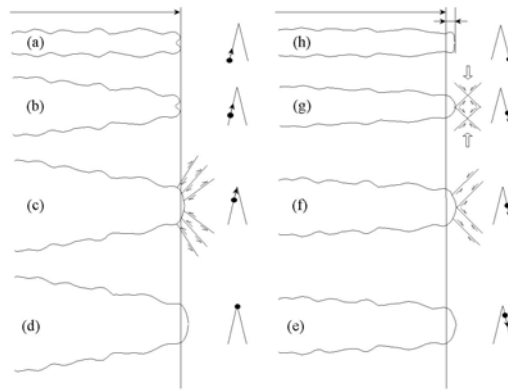
$$\frac{da}{dN} = C \cdot \Delta K^m \quad \text{Eq. IV - 11}$$

Deux mécanismes ont été avancés pour expliquer la formation de ces stries de fatigue. Le premier basé sur une propagation géométrique liée à la plasticité en pointe de défaut et le second sur le principe de déviation du plan de propagation.

*Propagation par émoussement plastique :*

Le mécanisme de formation des stries de fatigue (Fig. IV - 26) est essentiellement géométrique lorsque la déformation plastique à l'extrémité de la fissure est homogène c'est-à-dire lorsque le

nombre de systèmes de glissement activés dans le matériau est important [25]. La fissure, sollicitée en mode I, s'ouvre sous l'effet des contraintes appliquées (a), et s'é moussse au fur et à mesure que le niveau de contrainte augmente (d). L'é mousssement plastique correspond à un allongement dans la direction normale au plan de la fissure et une contraction dans la direction de propagation. Lors de la décharge, la fissure se referme (e-f). Comme les champs semi-lointains sont élastiques, à charge nulle, la déformation imposée à la zone plastique est aussi nulle. L'extrémité de la fissure subit donc une déformation plastique en retour. Cependant cette déformation plastique en retour se produit en bas du cycle de fatigue lorsque la fissure est presque refermée et ne peut pas compenser exactement la déformation plastique à l'aller qui s'était produite lorsque la fissure était largement ouverte. La fissure s'est donc propagée d'une longueur approximativement égale au rayon d'é mousssement.



**Fig. IV - 26** : Mécanisme de formation des stries de fatigue selon Laird [25]

#### *Déviatiion du plan de propagation :*

Ce mécanisme de propagation en mode I a été expliqué par McMillan et Pelloux [26], puis par Laird et Neumann [27]. Lorsque le nombre de systèmes de glissement actifs est faible à l'extrémité de la fissure, soit du fait du faible niveau de contrainte appliqué, soit du fait de la structure du cristal, la fissure peut néanmoins se propager en mode I. Elle glisse alternativement (Fig. IV - 27) sur un système puis un autre [27] lors de l'ouverture. Une branche de fissure se forme sur chaque plan de glissement. A la décharge, une déformation plastique en retour se produit, mais les nouvelles surfaces, exposées à l'environnement externe lors de l'ouverture de la fissure, ne se résorbent pas lors de la décharge. La fissure s'est donc étendue d'une longueur qui dépend du cosinus de l'angle entre la direction de glissement et le plan de la fissure. La propagation provient donc d'une composante du glissement dans la direction de propagation. La fissure se propage alors, sur un plan moyen à l'intersection des deux systèmes de glissement actifs et laisse de nombreuses branches secondaires de part et d'autre de ce plan.

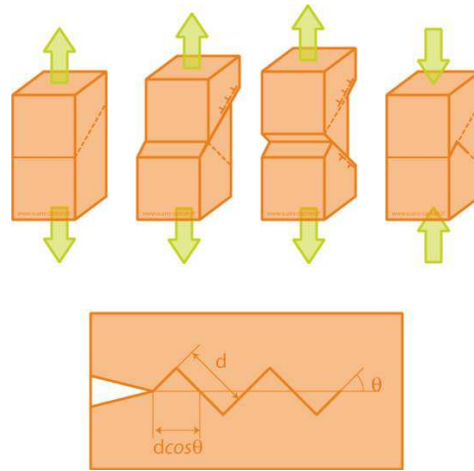


Fig. IV - 27 : Mécanisme de formation des stries de fatigue selon Neumann [27]

Pour finir, la figure IV - 25 d montre que le reste du faciès présente une topographie typique d'un arrachement brutal ductile à cupules en lien avec les très fortes déformations se localisant autour des précipités intermétalliques et diverses inclusions.

**- Matériau dégraissé et décapé :**

Un abattement de la durée de vie d'environ un ordre de grandeur par rapport au substrat brut est observé, et ce, pour les deux niveaux de contraintes testés à savoir 80 %  $Re_{0,2}$  (200 MPa) et 90 %  $Re_{0,2}$  (225 MPa). Ainsi, il semblerait que le décapage induise un fort abattement en fatigue, évalué à 90 % par rapport aux propriétés de l'alliage brut. Plusieurs auteurs rapportent effectivement que, pour des alliages 7010-T7451 [21,28] 7050-T7451 [29,30], et 7050-T7651 [31], le traitement de décapage affecte significativement la durée de vie en fatigue. Chaussumier et al. [30] rapportent que le décapage entraîne un phénomène de corrosion galvanique se traduisant par la dissolution des particules intermétalliques en surface ou bien par la dissolution de la matrice d'aluminium entourant les particules (Fig. IV - 28). Les défauts ainsi formés agissent comme concentrateurs de contraintes responsables d'un amorçage précoce de fissures de fatigue.

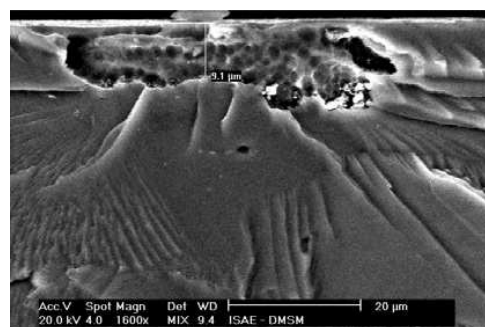
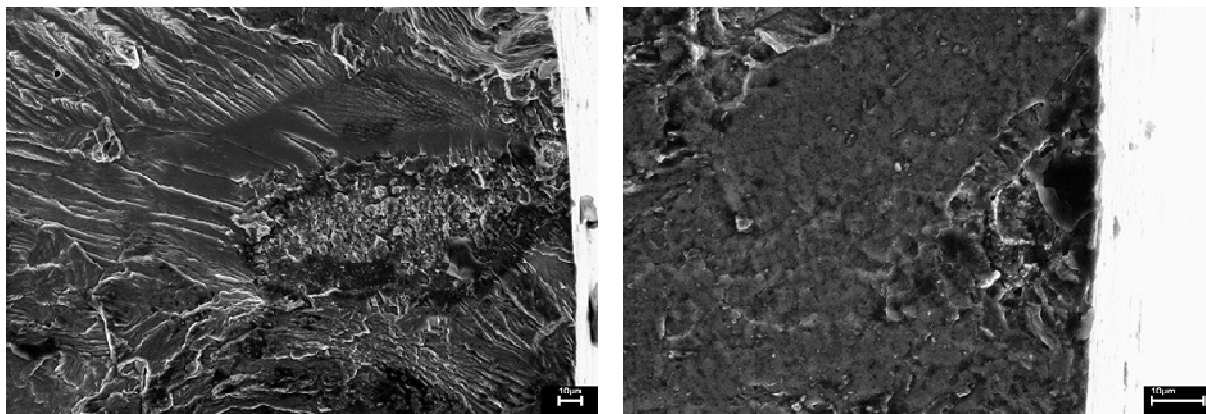


Fig. IV - 28 : Observations au MEB-FEG du faciès de rupture d'une éprouvette d'alliage 7050 T-7451 dégraissée et décapée [30]

La taille de ces défauts est directement liée à la taille des particules intermétalliques présentes en surface du matériau. Ce type de corrosion localisée induite par le décapage a également été observé sur les faciès de rupture de l'alliage 2024 dégraissé-décapé de l'étude (Fig. IV - 29). La morphologie des défauts s'apparente à des crevasses remplies de produits de corrosion. Ces crevasses peuvent atteindre une taille d'environ 30  $\mu\text{m}$  de large et 150  $\mu\text{m}$  de profondeur.



**Fig. IV - 29** : Observations au MEB-FEG du faciès de rupture d'une éprouvette d'alliage 2024 dégraissée et décapée ( $\sigma_{\text{max}}=200$  MPa)

Il apparaît paradoxal que l'étape de décapage induise la création de tels défauts de corrosion localisée. En effet, le décapage industriel sulfo-nitro-ferreux utilisé a été spécifiquement développé pour posséder une action modérée (vitesse de décapage de 0,1 - 0,2  $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ ), permettant de dissoudre seulement la couche passive et d'entraîner le déchaussement des particules intermétalliques. Par comparaison, les traitements de décapage de la littérature possèdent des vitesses de décapage bien plus élevées, comme le traitement à base de soude [31] (1 - 3  $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ ), d'anhydride chromique (7  $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ ) [32] et d'acide sulfurique [33], d'un mélange sulfo-chromique (2  $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ ) ou encore d'acide nitrique [29]. Il est probable que l'action du décapage soit différente selon que l'alliage 2024 ait été laminé (état pour lequel le décapage a été développé et optimisé), ou bien usiné puis poli, comme c'est le cas pour les éprouvettes de fatigue. En effet, le polissage agit préférentiellement sur la matrice d'aluminium tendre mais peu sur les particules intermétalliques dures, contribuant ainsi à en déchausser certaines et à en mettre d'autres « en relief », ce qui renforcerait leur réactivité vis-à-vis du traitement de décapage. La réactivité des particules en fonction de l'état de surface pourrait être étudiée par AFM/KFM (Atomic Force Microscopy / Kelvin probe Force Microscopy) comme cela avait été fait par Lacroix [34]. Cet effet de rugosité de surface relativement fine, associé à la présence ou au déchaussement de particules intermétalliques, est à rapprocher des résultats de Shahzad et al. [33], qui ont étudié l'influence de la rugosité sur le comportement en fatigue en utilisant deux types d'éprouvettes ( $Ra_1 = 0,6$   $\mu\text{m}$  et  $Ra_2 = 3,2$   $\mu\text{m}$ ). Plus



précisément, les auteurs ont mis en évidence que l'action du décapage est renforcée sur l'éprouvette ayant la plus faible rugosité, entraînant un abattement en fatigue plus important. Une autre hypothèse consisterait à penser que même si les plaques et les éprouvettes possèdent un Ra moyen identique, leur état de surface peut être localement différent. En effet, la rugosité moyenne arithmétique Ra est un paramètre insuffisant pour caractériser l'intégralité de l'état de surface, en particulier pour décrire le motif des stries, signatures du type de mise en forme (laminage, tournage, fraisage). En perspectives, il pourrait par exemple être intéressant de caractériser plus précisément l'état de surface des éprouvettes en mesurant par exemple la rugosité maximale Rz. En conclusion, un compromis est à priori à trouver, qui consiste à minimiser les pics de rugosité qui facilitent l'amorçage de la fatigue, tout en ayant un Ra modéré pour ne pas renforcer l'action du décapage. De plus, il faut noter que Shahzad et al. [20] rapportent qu'un traitement de décapage à l'acide phosphorique ( $60\text{g.L}^{-1}$ ;  $45^\circ\text{C}$ ; 5min) n'entraîne aucun phénomène de corrosion localisée et donc aucun abattement en fatigue sur l'alliage 2214-T6, dont la composition et la nature des particules intermétalliques sont proches de l'alliage 2024.

Finalement, les mécanismes de propagation et de rupture finale demeurent inchangés à ceux déjà observés sur les échantillons bruts.

**- Matériau dégraissé/décapé puis anodisé:**

La figure IV - 24 met en évidence que le traitement d'anodisation accentue encore l'abattement en fatigue par comparaison au matériau seulement dégraissé et décapé. En revanche, l'effet du traitement d'anodisation sur les propriétés en fatigue est moins significatif que celui du traitement de décapage qui a lui seul, génère environ 90 % de l'abattement des durées de vie en fatigue. Une extrapolation des données indique néanmoins un abattement supplémentaire de la durée de vie par rapport au décapage de 10 % pour un niveau de contrainte de 90%  $Re_{0,2}$  (225 MPa) (Tableau IV - 4). La figure IV - 30 révèle que le faciès des échantillons anodisés présente une nouvelle fois des zones d'amorçage localisées sur les défauts de corrosion induits par le décapage, se trouvant donc sous le film anodique.

L'étude de Shahzad et al. [20] sur alliage 2214-T6 discutée plus haut dans laquelle l'influence du décapage est nulle, a montré que l'initiation des fissures a lieu à partir des défauts présents en surface ou via des cavités présentes dans le film anodique. Dans cette étude, le film anodique est responsable d'un abattement en durée de vie à hauteur de 35 %.

Dans notre étude, aucune trace d'amorçage en lien avec la présence d'un film  $OAS_{ref}$  n'a pu être démontrée. Une autre explication peut être avancée pour tenter d'expliquer le fait que l'anodisation accentue l'abattement de 10 %. Lors des premiers instants d'anodisation, lorsque l'éprouvette est plongée dans l'électrolyte, il a été observé que le courant ne s'établissait pas systématiquement

immédiatement, mais seulement au bout de 1 min 30 s. Ceci a bien évidemment des conséquences puisque l'éprouvette peut être alors attaquée par l'électrolyte d'anodisation constitué d'acide sulfurique (180-220g/L, 18-20°C), ce qui pourrait renforcer la corrosion initiée lors du décapage. Une étude plus précise des zones d'amorçage sur les faciès des échantillons simplement décapés et décapés puis anodisés a confirmé que l'étape d'anodisation augmentait bien le nombre de défauts de corrosion sous le film anodique et favorisait ainsi un multi-amorçage de fatigue, ce qui pourrait expliquer l'incrément d'abatement en durée de vie observé sur les courbes d'endurance (Fig. IV - 31). Les mécanismes de propagation et de rupture finale demeurent inchangés à ceux déjà observés sur les échantillons bruts ou bien dégraissés/décapés.

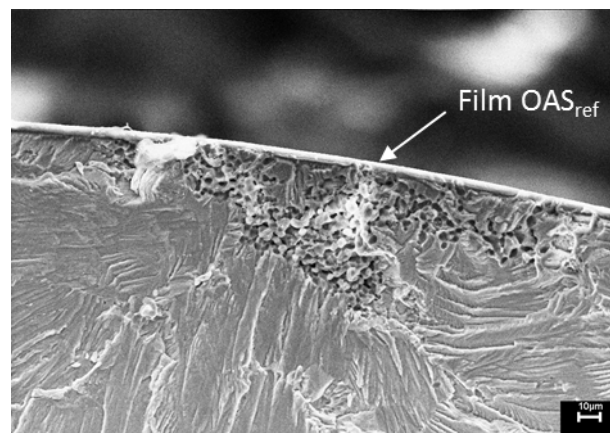


Fig. IV - 30 : Observations au MEB-FEG du faciès de rupture d'une éprouvette anodisée ( $\sigma_{\max}=200$  MPa)

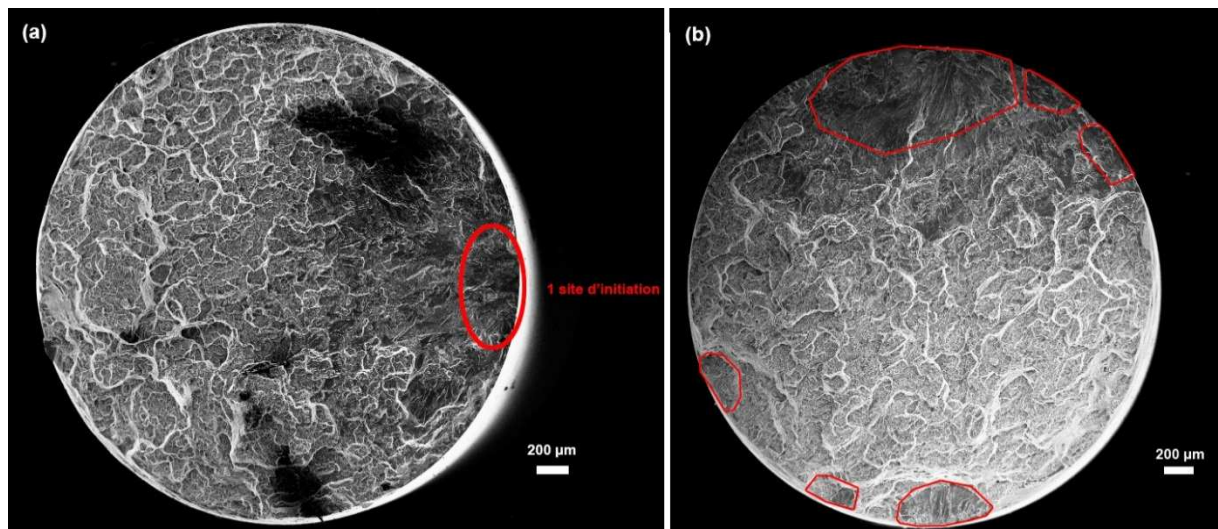
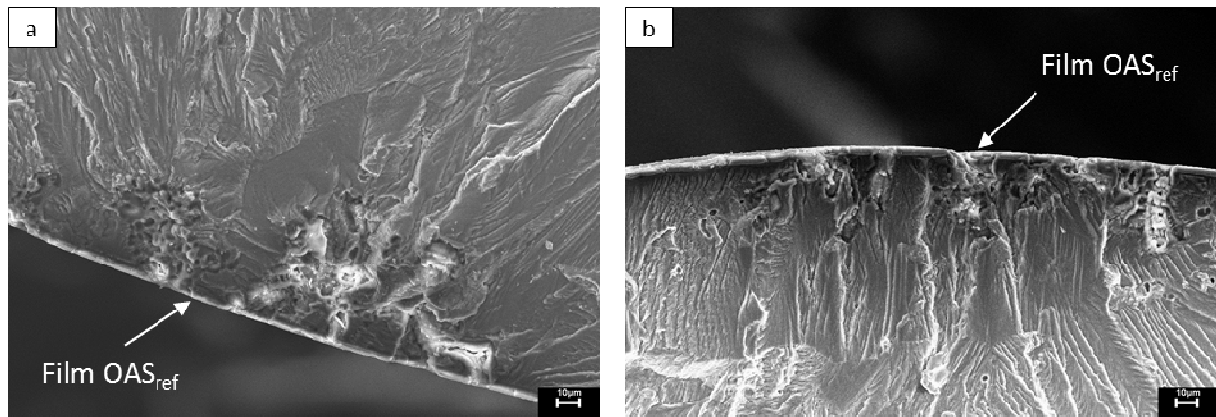


Fig. IV - 31 : Vue générale des faciès de rupture d'une éprouvette (a) décapée et (b) décapée puis anodisée ( $\sigma_{\max}=165$  MPa)

**- Matériau dégraissé/décapé/anodisé puis colmaté:**

La figure IV - 24 montre que les traitements de colmatage n'induisent pas d'abattement supplémentaire de la durée de vie, que ce soit le colmatage hydrothermal ou bien le traitement (bain 1 + bain 2). De la même manière que pour les éprouvettes décapées et anodisées, les zones d'amorçage sont localisées sur les défauts de corrosion apparus durant l'étape de décapage et la phase d'anodisation (Fig. IV - 32). Un multi-amorçage est d'ailleurs bien visible à l'instar des échantillons uniquement anodisés. Les mécanismes de propagation et de rupture finale demeurent inchangés à ceux déjà observés sur les échantillons bruts, dégraissés/décapés et anodisés.



**Fig. IV - 32 :** Observations au MEB-FEG du faciès de rupture d'une éprouvette anodisée puis colmatée (H<sub>2</sub>O) (a) ou colmatée (bain 1 + bain 2) (b) ( $\sigma_{max}=200$  MPa)

Le tableau IV - 4 présente un récapitulatif de l'abattement en fatigue par rapport à l'alliage brut induit par les différentes étapes d'élaboration du film OAS<sub>ref</sub> pour deux niveaux de contrainte (200 MPa et 225 MPa).

Type d'éprouvette	Brute	Dégraissée-Décapée	Anodisée	Colmatée (H <sub>2</sub> O)	Colmatée (bain 1 + bain 2)
Cycles à rupture à 200 MPa	1,16.10 <sup>6</sup>	1,17.10 <sup>5</sup>	1,08.10 <sup>5</sup>	9,17.10 <sup>4</sup>	1,04.10 <sup>5</sup>
Abattement de la durée de vie	-	90 %	91 %	92 %	91 %
Cycles à rupture 225 MPa	5,27.10 <sup>5</sup>	9,96.10 <sup>4</sup>	5,00.10 <sup>4</sup>		
Abattement de la durée de vie	-	81 %	91 %		

**Tableau IV - 4 :** Nombre de cycles à rupture et abattement de la durée de vie en fatigue d'éprouvettes aux différentes étapes d'élaboration du film OAS<sub>ref</sub> pour deux niveaux de contrainte (200 MPa et 225 MPa) – comparaison avec une éprouvette brute

**IV - 2.4 Evaluation de la tenue en fatigue à l'air après pré-corrosion**

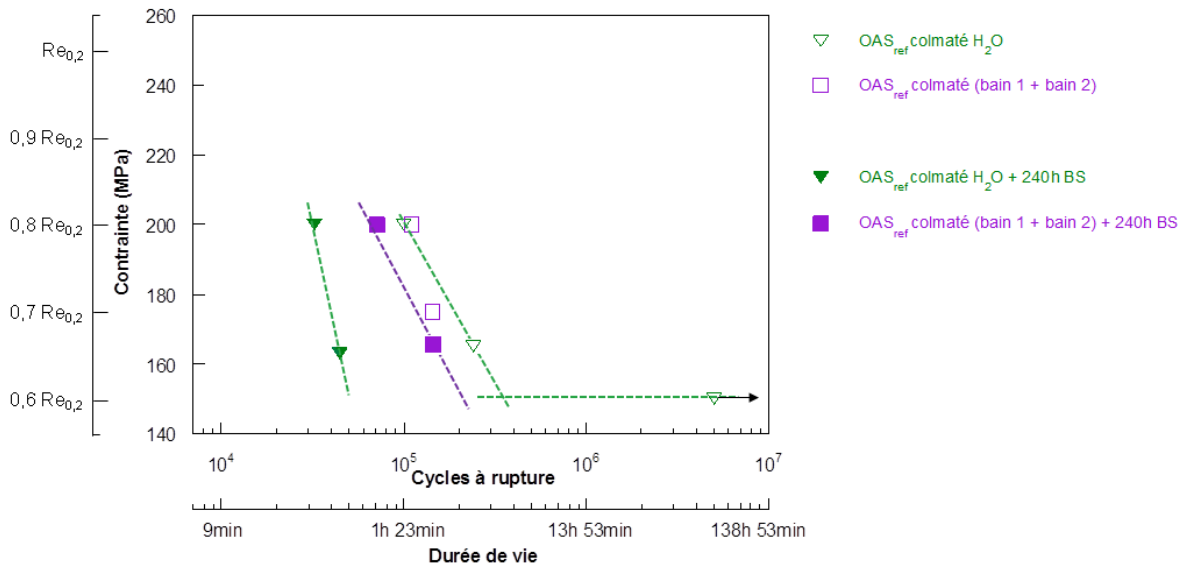
L'étude du comportement en fatigue à l'air dans le paragraphe précédent a permis d'obtenir les courbes de référence pour le substrat 2024T351 aux différents stades d'élaboration du film anodique

colmaté. L'étape suivante a consisté à pré-corroder des échantillons en les exposant à un milieu corrosif selon deux modes d'exposition à savoir au brouillard salin neutre ou à une immersion continue en milieu NaCl avant de les tester en fatigue. L'objectif était de déterminer l'impact de la corrosion, et en particulier du type de pré-corrosion, sur la tenue en fatigue de l'alliage 2024 aux différents stades d'élaboration du film anodique colmaté. L'une des questions est en particulier de déterminer si la création de défauts de corrosion en surface du film anodique colmaté induit un abattement en fatigue supplémentaire. A ce stade, il est d'ores et déjà évident que les résultats précédents vont singulièrement compliquer les conclusions du fait que l'étape de décapage engendre à elle-seule une corrosion non négligeable sous le film anodique.

#### **IV - 2.4.1 Pré-corrosion par exposition au brouillard salin neutre.**

A l'instar des mesures de potentiel zêta, les temps d'exposition au brouillard salin ont été choisis pour correspondre à l'apparition des piqûres (240 h pour le film OAS<sub>ref</sub> colmaté (H<sub>2</sub>O) et 1500 h pour le film OAS<sub>ref</sub> colmaté (bain 1 + bain 2)). Malheureusement, suite à un problème technique chez l'industriel, les essais à 1500 h pour le film OAS<sub>ref</sub> colmaté (bain 1 + bain 2) n'ont pu être menés à terme.

La figure IV - 33 montre que, pour un niveau de contrainte égal à 65% Re<sub>0,2</sub> (163 MPa), la durée de vie des éprouvettes recouvertes des films colmatés avec les deux types de traitement et pré-corrodées pendant 240 heures au BS, est identique, avec un abattement d'un demi-ordre de grandeur environ par rapport aux éprouvettes recouvertes des films colmatés non pré-corrodés. Lorsque le niveau de contrainte augmente, c'est-à-dire devient égal à 80% Re<sub>0,2</sub> (200 MPa), l'abattement de la durée de vie en fatigue reste constant pour le film OAS<sub>ref</sub> colmaté (H<sub>2</sub>O). En revanche, l'abattement de la durée de vie en fatigue est moindre pour le film OAS<sub>ref</sub> colmaté (bain 1 + bain 2), la durée de vie de l'alliage 2024T351 étant, dans ce cas, plus proche de celle de l'alliage recouvert de films anodiques non pré-corrodés. Il semblerait ainsi qu'il faille atteindre un certain niveau de contrainte pour pouvoir mettre en avant que le colmatage (bain 1 + bain 2) conduit à une meilleure tenue en fatigue (Tableau IV - 5). Ceci pourrait s'expliquer par le fait qu'à faible niveau de contrainte, l'amorçage des fissures de fatigue se fait préférentiellement sur les défauts de corrosion générés par le décapage mais qu'à haut niveau de chargement, l'amorçage se fait aussi sur les piqûres de corrosion induites par le BS. La meilleure protection du colmatage (bain 1 + bain 2) est alors visible. Le fait que la durée de vie en fatigue pour ce colmatage soit inférieure après BS par comparaison au comportement de la même éprouvette non pré-corrodée suggère également qu'il doit y avoir, après exposition au BS, présence de petites piqûres non visibles à l'œil nu qui sont néanmoins suffisamment larges pour induire un abattement.



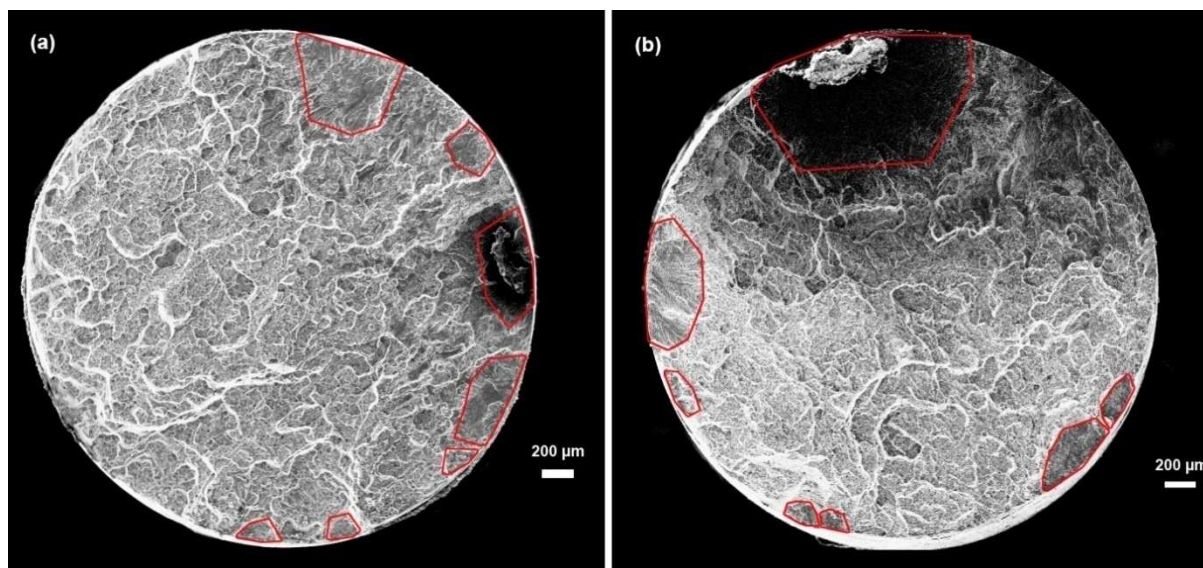
**Fig. IV - 33 :** Courbes d'endurance à l'air du film OAS<sub>ref</sub> colmaté (H<sub>2</sub>O) ou colmaté (bain 1 + bain 2) avant et après exposition au BS pendant 240h

Type d'éprouvette	Anodisée	Colmatée (H <sub>2</sub> O) + BS	Colmatée (bain 1 + bain 2) + BS
Cycles à rupture à 200 MPa	1,08.10 <sup>5</sup>	3,23.10 <sup>4</sup>	7,10.10 <sup>4</sup>
Abattement de la durée de vie	-	93 %	34 %
Cycles à rupture 163 MPa	4,65.10 <sup>5</sup>	4,44.10 <sup>4</sup>	3,77.10 <sup>4</sup>
Abattement de la durée de vie	-	90 %	92 %

**Tableau IV - 5 :** Nombre de cycles à rupture et abattement de la durée de vie en fatigue d'éprouvettes anodisées / colmatées et exposées au BS pour deux niveaux de contrainte (163 MPa et 200 MPa) - comparaison avec une éprouvette anodisée et non exposée au BS

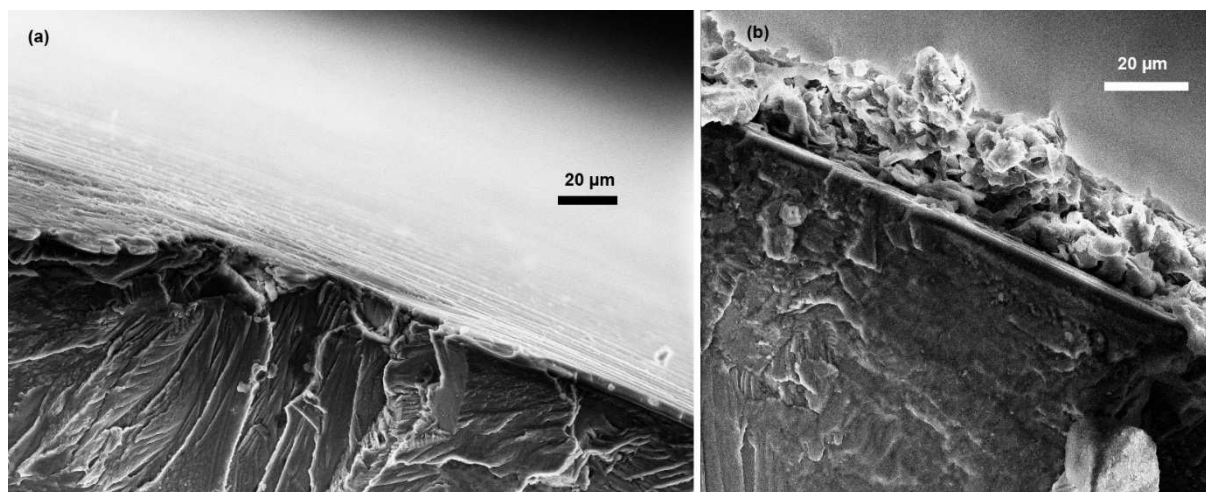
Les observations des faciès correspondants sont présentées sur la figure IV - 34. Les vues globales confirment une nouvelle fois le rôle néfaste des étapes de décapage/anodisation quant à l'apparition de défauts de corrosion sous le film anodique et le rôle prépondérant de ces défauts sur l'amorçage des fissures de fatigue en raison de leur taille bien plus conséquente que les potentielles piqûres apparues en surface du film anodique après exposition au BS (Fig. IV - 34 a et b).





**Fig. IV - 34** : Vue générale des faciès de rupture de fatigue des échantillons anodisés et a) colmatés (H<sub>2</sub>O) et b) colmatés (bain 1 + bain 2) ( $\sigma_{\max}$  =165 MPa)

Une observation à plus fort grossissement de la surface des échantillons est présentée sur la figure IV - 35. La présence de piqûres macroscopiques n'est logiquement pas observée après colmatage (bain 1 + bain 2) (Fig. IV - 35 b) du fait d'un temps d'exposition inférieur à 1500 h, au contraire du colmatage hydrothermal classique (Fig. IV - 35 a) qui semble induire quelques amorçages de fissures sur des piqûres en surface du film anodique. Néanmoins, il est difficile de faire une différence formelle au niveau des clichés MEB entre un amorçage sur ou sous le film anodique, qui, dans les deux cas, doit être détruit au moment de l'amorçage et/ou de la rupture finale.

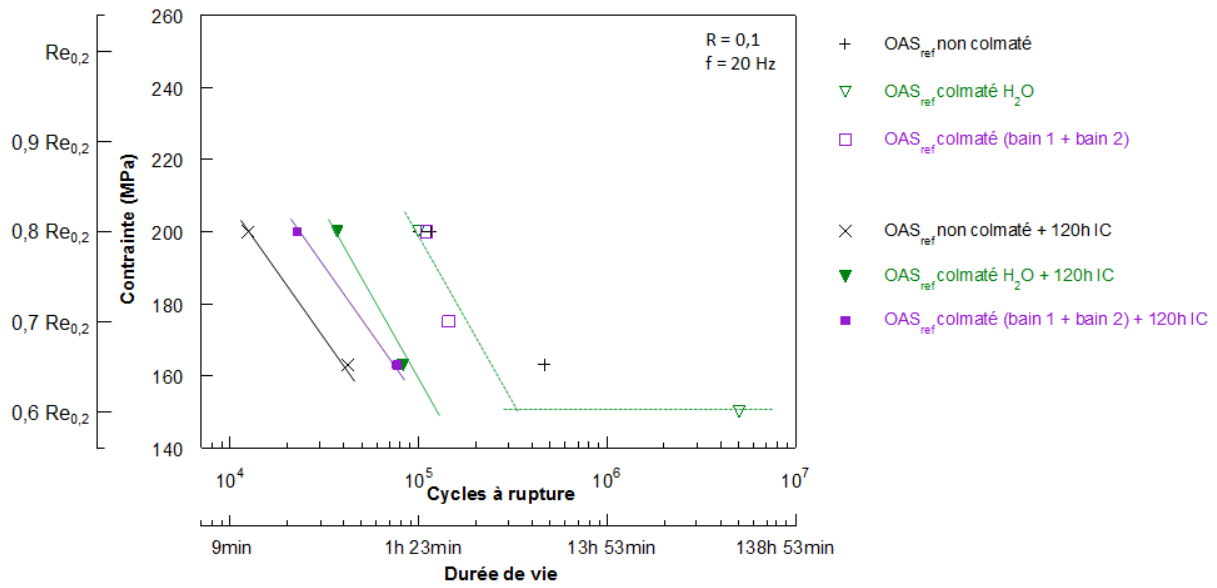


**Fig. IV - 35** : Vue détaillée du film anodique après essais de fatigue sur échantillons anodisés et a) colmatés (H<sub>2</sub>O) et b) colmatés (bain 1 + bain 2) ( $\sigma_{\max}$  =200 MPa)

Finalement, les deux traitements de colmatage ( $H_2O$ ) et (bain 1 + bain 2) sont efficaces puisqu'ils réduisent l'abatement en durée de vie par comparaison aux éprouvettes anodisées mais non colmatées et confirment donc qu'il existe bien un rôle néfaste des piqûres apparaissant en surface du film anodique durant le bouillard salin lorsque la plasticité est suffisamment importante.

#### **IV - 2.4.2 Pré-corrosion par immersion continue.**

A l'issue de la pré-corrosion par immersion continue (IC) pendant 120h dans le même milieu que la solution saline utilisée pour les essais BS (0,85 mol/L), les éprouvettes anodisées non colmatées présentent une durée de vie plus faible que les éprouvettes colmatées, mettant en avant l'effet bénéfique du colmatage sur le comportement en fatigue du film  $OAS_{ref}$ , certainement en relation avec une meilleure tenue à la corrosion. Les deux traitements de colmatage semblent efficaces puisqu'ils réduisent l'abatement en durée de vie par comparaison aux éprouvettes anodisées mais non colmatées et confirment donc qu'il existe bien un rôle néfaste des piqûres apparaissant en surface du film anodique durant l'immersion continue lorsque la plasticité est suffisamment importante (Tableau IV - 6). De plus, les éprouvettes anodisées et colmatées avec les deux types de traitement ( $H_2O$ ) et (bain 1 + bain 2) présentent un abatement en fatigue similaire au faible niveau de chargement, mais sensiblement différent pour le niveau le plus haut. Les mêmes remarques que celles faites pour les essais BS peuvent être avancées, à savoir que l'amorçage sur des défauts de corrosion sous le film anodique prédomine à un faible niveau de contrainte et atténue ainsi sur les courbes d'endurance le fait que le colmatage (bain 1 + bain 2) soit sensiblement meilleur que le colmatage ( $H_2O$ ) (Fig. IV - 36). En revanche, cette fois, il semblerait que le colmatage ( $H_2O$ ) conduise à une meilleure tenue en fatigue pour le chargement le plus élevé pour des expositions par immersion continue. Ce résultat confirme bien toute la difficulté de comparer les résultats obtenus après BS et IC, qui impliquent des conditions d'exposition différentes, et de conclure sur les capacités de protection de tel ou tel colmatage. Il semblerait que le colmatage (bain 1 + bain 2) soit le plus adapté aux expositions BS, tandis-que le colmatage  $H_2O$  est le plus protecteur lors des essais IC.



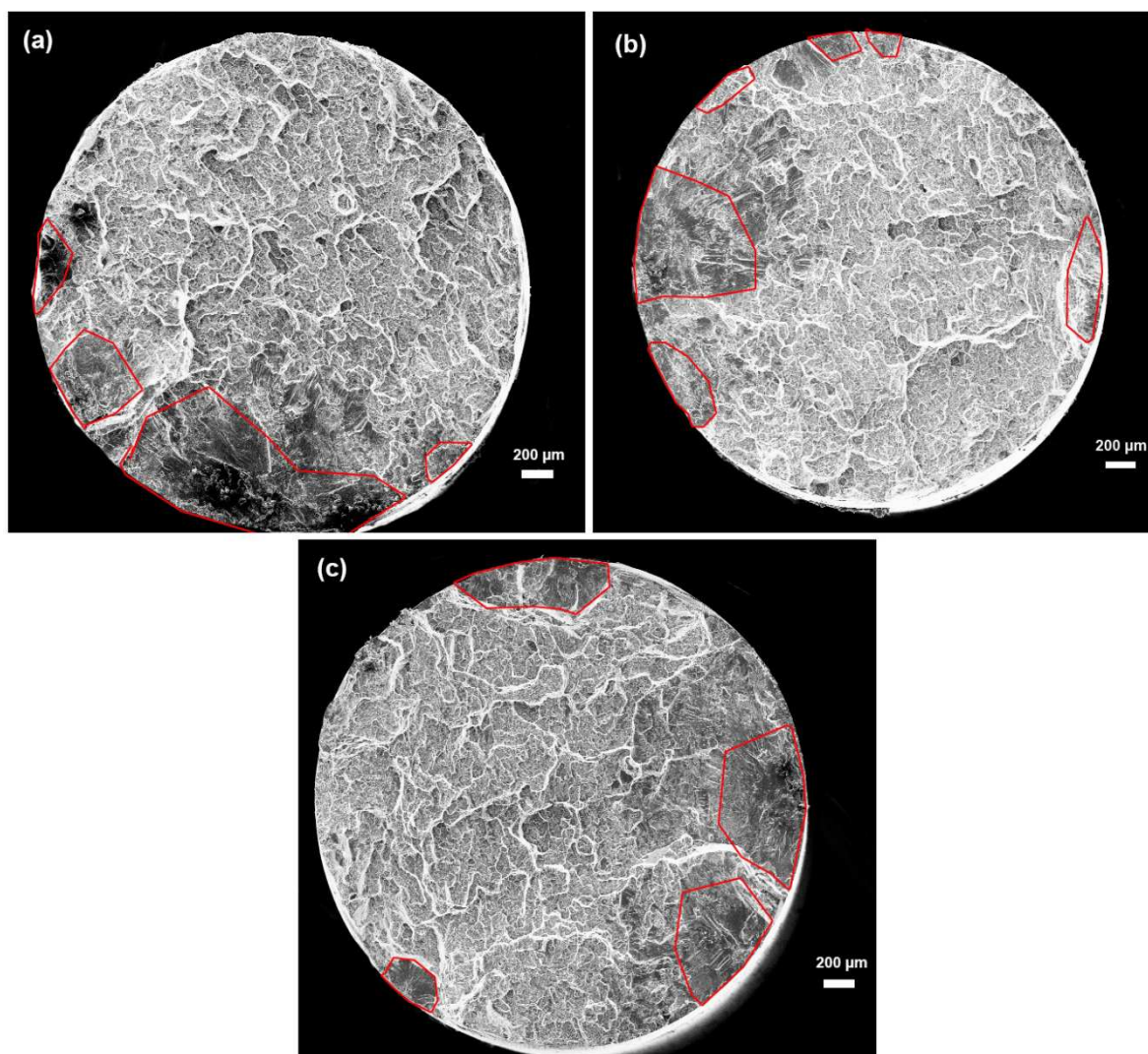
**Fig. IV - 36 :** Courbes d'endurance à l'air du film OAS<sub>ref</sub> colmaté (H<sub>2</sub>O) ou colmaté (bain 1 + bain 2), avant et après immersion continue pendant 120h

Type d'éprouvette	Anodisée	Anodisée + IC	Colmatée (H <sub>2</sub> O) + IC	Colmatée (bain 1 + bain 2) + IC
Cycles à rupture à 200 MPa	1,08.10 <sup>5</sup>	1,24.10 <sup>4</sup>	3,70.10 <sup>4</sup>	2,27.10 <sup>4</sup>
Abattement de la durée de vie	-	89 %	66 %	79 %
Cycles à rupture 163 MPa	4,65.10 <sup>5</sup>	4,20.10 <sup>4</sup>	8,29.10 <sup>4</sup>	7,60.10 <sup>4</sup>
Abattement de la durée de vie	-	91 %	82 %	84 %

**Tableau IV - 6 :** Nombre de cycles à rupture et abattement de la durée de vie en fatigue d'éprouvettes anodisées / colmatées et testées en IC, pour deux niveaux de contrainte (163 MPa et 200 MPa) – comparaison avec une éprouvette anodisée non exposée en précorrosion

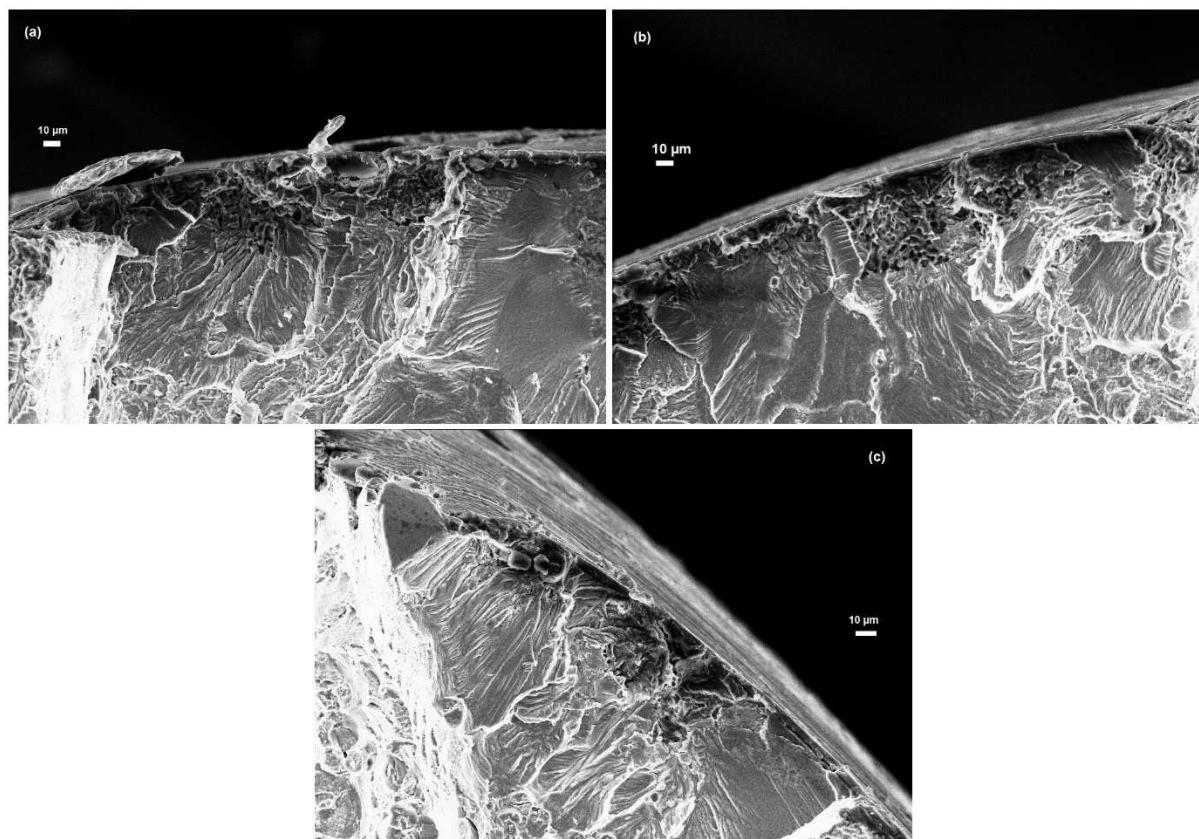
Les observations au MEB des différents faciès sont présentées sur la figure IV - 37. Les vues globales confirment une nouvelle fois le rôle néfaste des étapes de décapage/anodisation quant à l'amorçage de fissures à faible niveau de chargement sur les défauts de corrosion se trouvant sous le film anodique.





**Fig. IV - 37 :** Vue générale des faciès de rupture de fatigue des échantillons anodisés précorrodés 120h par immersion continue a) non colmaté b) colmaté ( $H_2O$ ) et c) colmaté (bain 1 + bain 2) ( $\sigma_{max}=165$  MPa)

Une observation à plus fort grossissement de la surface des échantillons est présentée sur la figure IV - 38. Il semblerait qu'il existe également un amorçage sur des piqures en surface du film anodique à haut niveau de chargement, que le film soit colmaté ou non, et y compris pour le colmatage (bain 1 + bain 2) confirmant ainsi qu'une immersion continue demeure un essai différent de celui du BS et que les capacités protectrices des colmatages peuvent être différentes selon le mode d'exposition choisi.



**Fig. IV - 38** : Vue détaillée du film anodique après essais fatigue sur échantillons anodisés précorrodés 120h par immersion continue a) non colmatés b) colmatés ( $H_2O$ ) et c) colmatés bain 1 + bain 2 ( $\sigma_{max} = 200$  MPa)

Ainsi, il semblerait que, pour les essais de fatigue sur éprouvettes précorrodées par IC, l'amorçage sur des défauts de corrosion présents sous le film anodique prédomine à un faible niveau de contrainte comme c'était le cas pour les essais sur éprouvettes précorrodées par BS. En revanche, cette fois, il semblerait que le colmatage hydrothermal conduise à une meilleure tenue en fatigue pour le chargement le plus élevé. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que les colmatages ont été développés pour présenter une bonne protection à la corrosion générée par BS et non par immersion continue. Ainsi, si l'on se réfère aux résultats de la partie « électrochimie », ceci est bien confirmé puisqu'il a été montré que le colmatage hydrothermal était meilleur que le colmatage (bain 1 + bain 2) pour des conditions d'immersion continue. Ainsi le colmatage (bain 1 + bain 2) présenterait un abattement en durée de vie plus important que le colmatage hydrothermal pour des niveaux de chargement suffisamment élevés en relation avec un amorçage des fissures de fatigue sur les piqûres de corrosion induites par l'étape de pré-corrosion et une moins bonne tenue à la corrosion dans des conditions d'immersion continue.

#### IV - 2.5 Evaluation de la tenue en fatigue-corrosion

Finalement, le comportement en fatigue-corrosion (FC) de l'alliage 2024T351 pour différents stades d'élaboration du film anodique colmaté a été étudié : les résultats sont présentés en figure IV - 39. Comme précédemment, le tableau IV - 7 récapitule l'abattement de la durée de vie par rapport à la référence à l'air, c'est-à-dire, l'éprouvette anodisée sans précorrosion. Pour un niveau de contraintes égal à 65%  $Re_{0,2}$  (163 MPa), les échantillons recouverts des films  $OAS_{ref}$  non colmaté, colmaté ( $H_2O$ ) ou colmaté (bain 1 + bain 2) présentent un abattement en fatigue d'un ordre de grandeur par rapport aux références à l'air sans pré-corrosion et leur durée de vie en fatigue est équivalente. Pour un niveau de contrainte égal à 80%  $Re_{0,2}$  (200 MPa), les échantillons recouverts des films non colmaté et colmaté (bain 1 + bain 2) possèdent un abattement inférieur à celui du film colmaté ( $H_2O$ ). Si l'on compare ces essais à ceux sur éprouvettes précorrodées 120 h par IC, on se rend compte que les temps de séjour dans le milieu sont extrêmement faibles ce qui laisse suspecter une interaction entre les mécanismes de fatigue et de corrosion pour les niveaux de chargement les plus élevés.

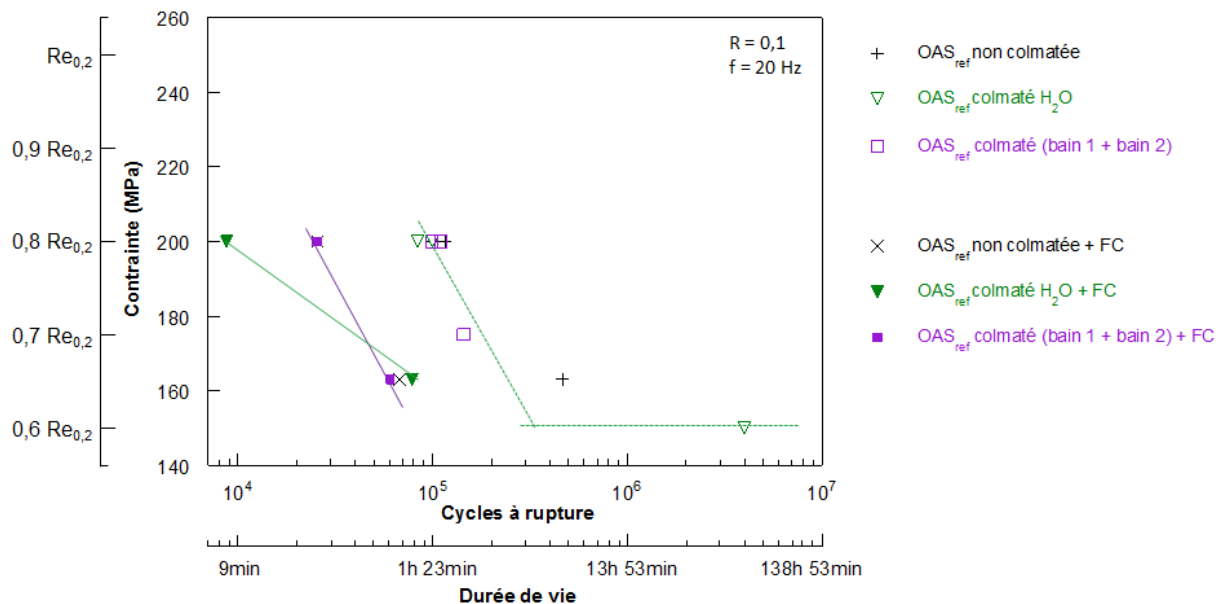


Fig. IV - 39 : Courbes d'endurance en milieu corrosif NaCl (0,51 M ; pH 6) du film  $OAS_{ref}$  colmaté ( $H_2O$ ) ou colmaté (bain 1 + bain 2)

En effet, à faible niveau de contrainte, l'amorçage a préférentiellement lieu sur les défauts de corrosion présents sous le film d'oxyde et formés lors du décapage, ce qui explique le fait qu'il n'y ait pas de différence entre le film  $OAS_{ref}$  non colmaté, colmaté ( $H_2O$ ) et colmaté (bain 1 + bain 2) et qu'il n'y ait pas de différence en terme d'abattement des durées de vie entre essais sur éprouvettes précorrodées par IC et testées en FC.

Type d'éprouvette	Anodisée	Anodisée + FC	Colmatée (H <sub>2</sub> O) + FC	Colmatée (bain 1 + bain 2) + FC
Cycles à rupture à 200 MPa	1,08.10 <sup>5</sup>	2,56.10 <sup>4</sup>	8,72.10 <sup>3</sup>	2,54.10 <sup>4</sup>
Abattement de la durée de vie	-	76 %	92 %	76 %
Cycles à rupture 163 MPa	4,65.10 <sup>5</sup>	6,80.10 <sup>4</sup>	7,83.10 <sup>4</sup>	6,02.10 <sup>4</sup>
Abattement de la durée de vie	-	85 %	83 %	87 %

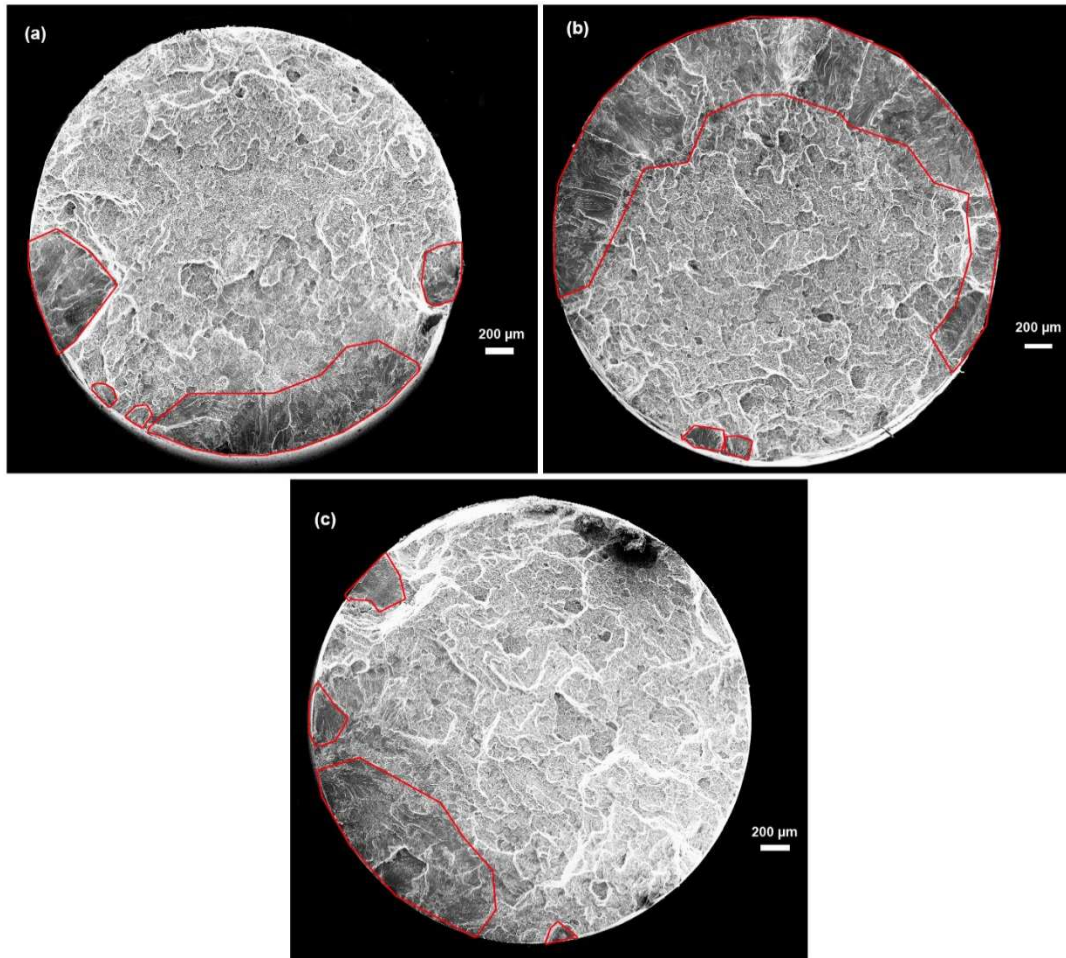
**Tableau IV - 7 :** Nombre de cycles à rupture et abattement de la durée de vie en fatigue d'éprouvettes anodisées / colmatées et testées en FC, pour deux niveaux de contrainte (163 MPa et 200 MPa) - comparaison avec une éprouvette anodisée

En revanche, pour le niveau de contrainte le plus élevé, les abattements entre essais de FC et essais de fatigue après IC sont sensiblement les mêmes pour le film non colmaté et le film colmaté (bain 1 + bain 2) mais pour des temps d'exposition beaucoup plus courts (16 minutes contre 120 heures). Pour le film colmaté (H<sub>2</sub>O), l'abattement est très fort pour un temps passé dans le milieu corrosif extrêmement faible (7 minutes). Ces résultats pourraient s'expliquer de deux façons différentes :

- soit il n'y a pas d'interaction entre fatigue et corrosion, et les piqûres en surface des films anodiques s'amorcent très rapidement et atteignent très rapidement une taille suffisante pour induire un amorçage de fissure de fatigue pour des niveaux de contrainte élevés. Les essais électrochimiques ont d'ailleurs montré une rapide réactivité du matériau anodisé et colmaté. Cependant cela n'explique pas pourquoi le colmatage (H<sub>2</sub>O) induit, dans le cadre de ces essais, le plus fort abattement en fatigue alors que c'est celui qui est le plus protecteur en conditions d'immersion continue.
- Soit il y a bien une interaction entre les deux modes d'endommagement, fatigue et corrosion, et la fatigue « aide » la corrosion par piqûres à se mettre en place extrêmement rapidement en surface du film anodique colmaté ou non. La sollicitation mécanique pourrait engendrer de nombreuses ruptures ou défauts dans le film anodique et ainsi favoriser l'apparition de piqûres. Cela voudrait alors dire que le film colmaté (H<sub>2</sub>O) est plus fragile mécaniquement que celui colmaté (bain 1 + bain 2).

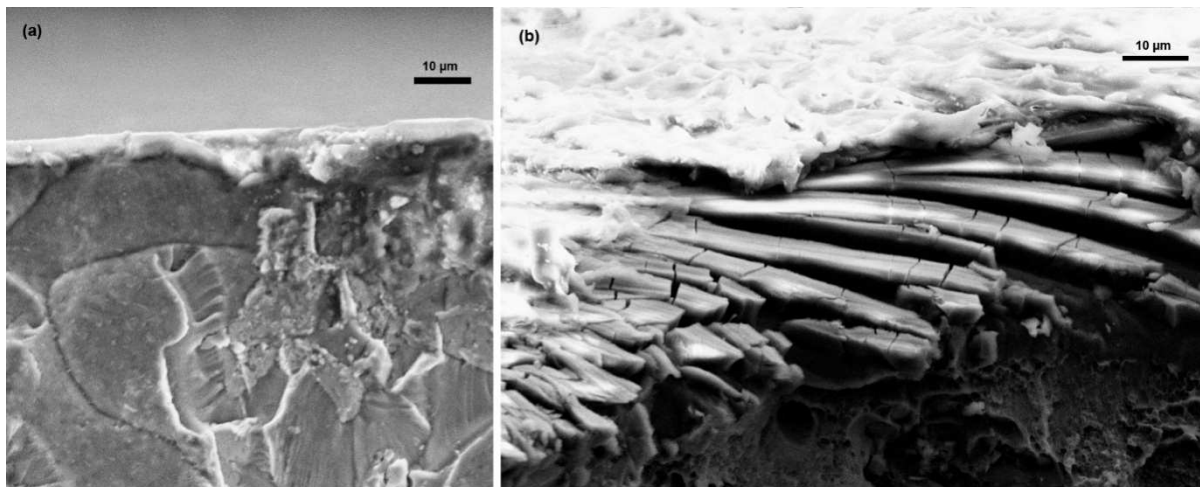
Les observations au MEB des différents faciès sont présentées sur la figure IV - 40 pour le niveau de contrainte le plus élevé puisqu'il correspond à un abattement anormalement élevé et une possible interaction entre mécanique et corrosion. En accord avec les résultats d'endurance, les éprouvettes anodisées non colmatées et colmatées (bain 1 + bain 2) présentent des faciès proches de ceux vus sur éprouvettes précorrodées par IC. En revanche l'éprouvette colmatée (H<sub>2</sub>O) présente une densité de défauts de corrosion très élevée et donc un multi-amorçage généralisé aux 2/3 de l'éprouvette qui explique le fort abattement observé en durée de vie.





**Fig. IV - 40** : Vue générale des faciès de rupture de fatigue des échantillons anodisés testés en fatigue-corrosion : a) non colmaté b) colmaté eau et c) colmaté (bain 1 + bain 2) ( $\sigma_{\max} = 200$  MPa)

Afin de mieux comprendre les possibles effets de la fatigue sur la tenue mécanique du film d'oxyde, des vues détaillées ont été réalisées pour les films anodiques colmatés (bain 1 + bain 2) et ( $H_2O$ ) (Fig. IV - 41)



**Fig. IV - 41** : Vue détaillée du film anodique après essais de fatigue-corrosion sur échantillons anodisés puis a) colmatés (bain 1 + bain 2), ou b) colmatés ( $H_2O$ ) ( $\sigma_{\max} = 200$  MPa)

Les images mettent en évidence que le film anodique colmatée ( $H_2O$ ) est beaucoup plus dégradé que le film colmaté (bain 1 + bain 2), ce qui est de nouveau logique avec les vues plus globales des faciès et avec les résultats des essais d'endurance. Il semblerait donc bien que, pour des chargements élevés, la fatigue endommage plus sévèrement le film anodique colmatée ( $H_2O$ ) favorisant ainsi la corrosion du substrat sous-jacent. Néanmoins, le faible temps passé dans l'électrolyte suggère aussi que la corrosion est très active dès les premières minutes d'immersion à la vue du très grand nombre de défauts observés sur les faciès. Une étude plus poussée sur le comportement mécanique des films anodiques colmatés serait nécessaire pour mieux comprendre les modes d'endommagement en lien avec la sollicitation de fatigue.

### **IV - 3 Conclusion et perspectives**

Le film  $OAS_{ref}$  colmaté élaboré sur substrat 2024T3 (laminé 1mm) a été caractérisé aux différentes étapes d'élaboration via des techniques électrochimiques classiques telles que le suivi du potentiel libre, la polarisation potentiodynamique, ou la mesure de la résistance de polarisation. Les résultats obtenus sont en contradiction avec les résultats de brouillard salin. En effet, les techniques usuelles indiquent par exemple que le film  $OAS_{ref}$  colmaté ( $H_2O$ ) présente les meilleures performances de tenue en corrosion, au contraire des essais en brouillard salin neutre (BS) qui montrent que c'est le film  $OAS_{ref}$  colmaté (bain 1 + bain 2) qui serait le plus performant.

Le suivi de l'évolution des charges de surface en fonction de la durée de pré-corrosion par des mesures de potentiel zêta à l'aide d'un zêtamètre à potentiel d'écoulement a permis d'obtenir des renseignements concernant les modifications subies par le film après interaction avec les sels de corrosion.

Dès 24h d'exposition au BS, durée correspondant à l'apparition de la première piqure, les charges de surface du film  **$OAS_{ref}$  non colmaté** évoluent significativement. Les ions chlorures semblent réagir avec le film anodique non colmaté, ce qui mène à l'obstruction des pores. En revanche, des mesures d'épaisseur ont mis en évidence une dissolution en milieu acide (pH 2,5) identique pour le film exposé à la pré-corrosion et le film non exposé. Pour ce qui concerne le film  **$OAS_{ref}$  colmaté ( $H_2O$ )**, l'action de la corrosion sur les charges de surface semble significative dès 24h. En effet, la courbe de potentiel zêta est alors similaire à celle du film  $OAS_{ref}$  non colmaté non exposé à la corrosion. Il semblerait que les ions chlorures provoquent une dégradation suffisante de la partie colmatée du haut du film pour entraîner la réouverture des pores et permettre le passage de l'électrolyte dans le film.

Après 24h d'exposition à la pré-corrosion, le potentiel zêta du film  **$OAS_{ref}$  colmaté (bain 1 + bain 2)** chute de +50 mV pour se situer vers 0 mV, probablement après l'incorporation d'une faible quantité

d'ions chlorures, restant en surface. La création d'une charge nulle permettrait de diminuer considérablement les interactions avec les sels de corrosion qui possèdent une charge négative. Ainsi, l'incorporation d'une quantité plus importante d'ions chlorures peut être prévenue et par conséquent la vitesse de corrosion est fortement diminuée. Au bout de 240h d'exposition, la fonctionnalisation par les ions  $H^+$ , entraînant l'augmentation du potentiel zêta à partir de pH 3,3, montre que le film colmaté (bain 1 + bain2) présente même une résistance à la dissolution. Finalement, une exposition à 1500h de pré-corrosion conduit à une dégradation du film ainsi colmaté, comme en témoigne la courbe montrant l'évolution du potentiel zêta en fonction du pH qui est similaire à celle du film  $OAS_{ref}$  non colmaté.

Les **essais de fatigue à l'air** sur éprouvettes 2024T351 ont mis en évidence que le **traitement de décapage** induit un fort abattement de la durée de vie en fatigue, évalué à 90 % par rapport aux propriétés de l'alliage brut. L'étape de décapage entraîne un phénomène de corrosion galvanique se traduisant par la dissolution des particules intermétalliques. Les défauts ainsi formés agissent comme concentrateurs de contraintes responsables d'un amorçage précoce de fissures de fatigue. Ces défauts s'apparentent à des crevasses remplies de produits de corrosion qui peuvent atteindre une taille de 30  $\mu m$  de large et 150  $\mu m$  de profondeur. L'état de surface apparaît déterminant puisqu'un polissage des éprouvettes semble renforcer la réactivité de l'alliage vis-à-vis du décapage. Des mesures par microscopie à force atomique et à sonde de force Kelvin (AFM/KFM) sont à envisager pour étudier la réactivité des intermétalliques en fonction de l'état de surface.

**L'étape d'anodisation** accentue encore l'abattement de la durée de vie en fatigue de 10 % par rapport au matériau simplement décapé. L'établissement du courant lors de l'anodisation n'est pas immédiat et l'éprouvette se corrode en milieu  $H_2SO_4$ , ce qui pourrait aggraver la corrosion initiée lors du décapage. Une étude plus précise des zones d'amorçage sur les faciès des échantillons décapés et décapés puis anodisés a confirmé que l'étape d'anodisation augmentait bien le nombre de défauts de corrosion sous le film anodique et favorisait ainsi un multi-amorçage de fatigue.

Les observations des faciès de fatigue sur échantillons anodisés et colmatés puis corrodés au brouillard salin ont montré que le **colmatage (bain 1 + bain 2)** était logiquement (compte-tenu de la tenue en corrosion évaluée via les essais BS) plus protecteur que le colmatage ( $H_2O$ ) en termes d'apparition de défauts de corrosion de surface. Cependant l'atout du colmatage (bain 1 + bain 2) est atténué sur les courbes d'endurance à faible niveau de contrainte par le fait qu'il existe de nombreux défauts de corrosion sous le film anodique issus des étapes de décapage et d'anodisation qui conduisent à un amorçage précoce. En revanche à plus haut niveau de contrainte, ce colmatage induit un plus faible abattement en fatigue que le colmatage ( $H_2O$ ) laissant suggérer que l'amorçage

s'effectue également sur les piqûres de corrosion induits par le BS. La meilleure protection du colmatage (bain 1 + bain 2) est alors visible.

Pour les **essais de fatigue sur éprouvettes précorrodées par IC**, il semblerait que l'amorçage sur des défauts de corrosion présents sous le film anodique prédomine à un faible niveau de contrainte comme c'était le cas pour les essais sur éprouvettes précorrodées par BS. En revanche, cette fois, il semblerait que le colmatage (H<sub>2</sub>O) conduise à une meilleure tenue en fatigue que le colmatage (bain 1 + bain 2) pour le chargement le plus élevé. Ces résultats sont en accord avec les tests électrochimiques de polarisation de la partie IV - 1.1., indiquant une densité de piqûres inférieure sur film colmaté (H<sub>2</sub>O). Le matériau anodisé et colmaté (bain 1 + bain 2) présente un abatement en durée de vie plus important que le colmatage (H<sub>2</sub>O) pour des niveaux de chargement suffisamment élevés pour induire un amorçage de surface sur les piqûres. La confrontation des résultats obtenus par pré-corrosion en BS et par immersion continue suggère donc que les propriétés anti-corrosion des colmatages (H<sub>2</sub>O) et (bain 1 + bain 2) sont fortement dépendantes des conditions d'exposition et de la nature du milieu agressif ce qui pose la question de la représentativité des tests de corrosion.

Les **essais en fatigue-corrosion (FC)** ont mis en évidence qu'à faible niveau de contrainte, l'amorçage a préférentiellement lieu sur les défauts de corrosion présents sous la couche d'oxyde ce qui rend logique le fait qu'il n'y ait pas de différence entre film OAS<sub>ref</sub> non colmaté, colmaté (H<sub>2</sub>O) et colmaté (bain 1 + bain 2) et qu'il n'y ait pas de différence en terme d'abatement des durées de vie entre essais sur éprouvettes précorrodées par IC et testées en FC. A un niveau de contrainte plus élevé, l'abatement en fatigue du film colmaté (H<sub>2</sub>O) est plus important que pour le film colmaté (bain 1 + bain 2). Les observations des faciès montrent en effet que la fatigue endommage plus sévèrement le film anodique colmaté (H<sub>2</sub>O), favorisant la corrosion du substrat sous-jacent. Une interaction entre les deux modes d'endommagement est possible : la fatigue assisterait la corrosion par piqûres à se mettre en place extrêmement rapidement en surface du film anodique colmaté en engendrant de nombreuses ruptures dans le film anodique et ainsi favoriser l'apparition de piqûres. Cela voudrait alors dire que le film colmaté (H<sub>2</sub>O) est plus fragile mécaniquement que celui colmaté (bain 1 + bain 2) sous sollicitation cyclique.

## Bibliographie

- [1] **V. Moutarlier, M. P. Gigandet, L. Ricq, J. Pagetti**, Electrochemical characterisation of anodic oxidation films formed in presence of corrosion inhibitors. *Appl. Surf. Sci.* 183, 1–9 (2001).
- [2] **M. García-Rubio, M. P. de Lara, P. Ocón, S. Diekhoff, M. Beneke, A. Lavía, I. García**, Effect of posttreatment on the corrosion behaviour of tartaric–sulphuric anodic films. *Electrochimica Acta* 54, 4789–4800 (2009).



- [3] **M. Saeedikhani, M. Javidi, A. Yazdani**, Anodizing of 2024-T3 aluminum alloy in sulfuric-boric-phosphoric acids and its corrosion behavior. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 23, 2551–2559 (2013).
- [4] **S. Sato, Y Itoi, A. Hasumi**, Evaluation of corrosion resistance of aluminium anodic oxide film by Hunter's highly sensitive method. *Electrochimica Acta* 26, 1303–1309 (1981).
- [5] **X. Yu, C. Yan, C. Cao**, Study on the rare earth sealing procedure of the porous film of anodized Al6061/ SiCp. *Materials Chemistry and Physics* 76, 228–335 (2002).
- [6] **Y. Zuo, P.-H. Zhao, J.-M. Zhao**, The influence of sealing methods on corrosion behavior of anodized aluminum alloys in NaCl solutions. *Surface and Coatings Technology* 166, 237–242 (2003).
- [7] **B. Grogogeat, P. Colon**, La Corrosion. at <[http://www.topcours.info/i\\_30778.pdf](http://www.topcours.info/i_30778.pdf)>, consulté le 10/01/15.
- [8] **S. Payan**, Comportement à la corrosion galvanique de matériaux composites à matrice d'alliage d'aluminium renforcée par des fibres de carbone haut-module. Thèse de doctorat de l'Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2001.
- [9] **Y. Goueffon, C. Mabru, M. Labarrère, L. Arurault, C. Tonon, P. Guigue**, Mechanical behavior of black anodic films on 7175 aluminium alloy for space applications. *Surf. Coat. Technol.* 204, 1013–1017 (2009).
- [10] **CEFRACOR**, Introduction à la métallurgie et à la corrosion, Aspects Electrochimiques de la corrosion 33–51, [www.cefracor.org/doc/cours03.pdf](http://www.cefracor.org/doc/cours03.pdf), consulté le 11-01-15.
- [11] **CEFRACOR**, Introduction à la métallurgie et à la corrosion, Les différentes formes de corrosion aqueuse 58–86, [www.cefracor.org/doc/cours04.pdf](http://www.cefracor.org/doc/cours04.pdf), consulté le 11-01-15.
- [12] **Boulangé, Doren, Baroux, Bellon**, Zeta potential measurements on passive metals. *Journal of Colloid and Interface Science* 171, 179 – 186 (1995).
- [13] **T. D. Pham, M. Kobayashi, Y. Adachi**, Interfacial characterization of  $\alpha$ -alumina with small surface area by streaming potential and chromatography. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 436, 148–157 (2013).
- [14] **W.J. Rudd, J.C. Scully**, The function of the repassivation process in the inhibition of pitting corrosion on aluminium. *Corrosion Science* 20, 611–631 (1980).
- [15] **C. Blanc, S. Gastaud, G. Mankowski**, Mechanistic Studies of the Corrosion of 2024 Aluminum Alloy in Nitrate Solutions. *J. Electrochem. Soc.* 150, B396 (2003).
- [16] **R. Malaisamy, L. Lepak, M. Spencer, K. L. Jones**, Surface modification of porous alumina membranes by collagen layers: Performance and characterization. *Sep. Purif. Technol.* 115, 114–122 (2013).
- [17] **C. Bellmann, A. Opfermann, H.-J. Jacobasch, H.-J. Adler**, Characterisation of pure or coated metal surfaces with streaming potential measurements. *Fresenius J. Anal. Chem.* 358, 255–258 (1997).
- [18] **C. Bellmann, Klinger, Opfermann, Bohme, Adler**, Evaluation of surface modification by electrokinetic measurements. *Progress in Organic Coatings* 44, 93 – 98 (2002).
- [19] **J.W. Diggle, T.C. Downie, C.W. Goulding**, The dissolution of porous oxide films on aluminium. *Electrochimica Acta* 15, 1079 – 1093 (1970).
- [20] **M. Shahzad, M. Chaussumier, R. Chieragatti, C. Mabru, F. Rezai-Aria**, Effect of sealed anodic film on fatigue performance of 2214-T6 aluminum alloy. *Surf. Coat. Technol.* 206, 2733–2739 (2012).

- [21] **M. Chaussumier, M. Shahzad, C. Mabru, R. Chieragatti, F. Rezaï-Aria**, A fatigue multi-site cracks model using coalescence, short and long crack growth laws, for anodized aluminum alloys. *Procedia Eng.* 2, 995–1004 (2010).
- [22] **C. Augustin**, Prédiction des cinétiques de propagation de défauts de corrosion affectant les structures en alliage d'aluminium 2024. Thèse de doctorat de l'Université de Toulouse, 2008.
- [23] **G. Odemer**, Tolérance au dommage avec prise en compte des interactions fatigue-fluage de l'alliage d'aluminium 2650-T6. Thèse de doctorat de l'Université de Poitiers, 2005.
- [24] **M. T. Lindley**, Identification des mécanismes de fissuration dans un alliage d'aluminium sollicité en fretting et en fatigue. Thèse de doctorat de l'insa de Lyon, 2005.
- [25] **C Laird**, Fatigue crack propagation. *American Society for Testing and Materials* 415, 170 (1967).
- [26] **R.M.N. Pelloux**, Corrosion-fatigue crack propagation. *American Society for Testing and Materials* 62, 281 (1969).
- [27] **P. Neumann**, Coarses slip model of fatigue, *Acta Metallurgica* 17, 1219 (1969).
- [28] **M. Shahzad, M. Chaussumier, R. Chieragatti, C. Mabru, F. Rezaï Aria**, Influence of surface treatments on fatigue life of Al 7010 alloy. *J. Mater. Process. Technol.* 210, 1821–1826 (2010).
- [29] **M. Shahzad, M. Chaussumier, R. Chieragatti, C. Mabru, F. Rezaï-Aria**, Surface characterization and influence of anodizing process on fatigue life of Al 7050 alloy. *Mater. Des.* 32, 3328–3335 (2011).
- [30] **M. Chaussumier, C. Mabru, M. Shahzad, R. Chieragatti & F. Rezaï-Aria**, A predictive fatigue life model for anodized 7050 aluminium alloy. *Int. J. Fatigue* 48, 205–213 (2013).
- [31] **M. Chaussumier, C. Mabru, R. Chieragatti & M. Shahzad**, Fatigue Life Model for 7050 Chromic Anodized Aluminium Alloy. *Procedia Eng.* 66, 300–312 (2013).
- [32] **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).
- [33] **M. Shahzad, M. Chaussumier, R. Chieragatti, C. Mabru & F. Rezaï-Aria**, Influence of anodizing process on fatigue life of machined aluminium alloy. *Procedia Eng.* 2, 1015–1024 (2010).
- [34] **L. Lacroix**, Mécanismes de corrosion localisée de l'alliage d'aluminium 2024. Apport de la microscopie à force atomique (AFM) couplée au mode Kelvin (KFM) et des alliages modèles. Thèse de doctorat de l'Université de Toulouse, 2008.

L'objectif général de ces travaux de thèse a consisté en **l'étude, la compréhension et la maîtrise des mécanismes de colmatage, exempt de toutes espèces CMR, d'un film anodique poreux de référence (OAS<sub>ref</sub>) élaboré en milieu sulfurique, sur un alliage d'aluminium aéronautique (2024 laminé ou usiné) en vue d'en améliorer au final la résistance à la corrosion et à la fatigue.**

L'étude bibliographique (**Chapitre I**) a été restreinte à l'alliage d'aluminium de référence 1050 et à l'alliage « industriel » 2024 (T3 ou T351), puis à l'anodisation en bain d'acide sulfurique et ses variantes, et enfin aux colmatages associés et leurs incidences sur les propriétés d'usage. Concernant le film anodique poreux non colmaté, il est apparu tout d'abord que la porosité dépend de nombreux paramètres opératoires (substrats, électrolytes, paramètres opératoires), les études n'apportant au mieux, à propos des films anodiques tortueux sur alliage 2024, que des caractéristiques morphologiques statistiques (diamètre moyen et densité de pores) issues d'analyses d'images MEB-FEG, présentant en outre certaines limitations. Les études antérieures ont montré par ailleurs que les films anodiques non colmatés possèdent une composition chimique complexe, incluant des oxy-hydroxydes d'aluminium hydratés, des éléments d'alliage provenant du substrat métallique, ainsi que des composés issus du bain d'anodisation, tandis que la mouillabilité des films anodiques par l'eau a été peu étudiée. Il existe par ailleurs une grande diversité au niveau des ions de colmatage employés, le colmatage ne s'opérant toutefois dans tous les cas qu'à la surface du film anodique ou au maximum dans ses tous premiers microns en surface. Quant à l'impact des traitements d'élaboration sur les propriétés d'anticorrosion, il paraît difficile de comparer les résultats antérieurs issus de différentes techniques électrochimiques (polarisation, SIE...) et surtout de les comparer avec le test industriel normé, nommé « test au brouillard salin ». Enfin, concernant la fatigue et la fatigue-corrosion, les résultats sont parfois contradictoires et semblent dépendre beaucoup de la nature de l'alliage d'aluminium et des traitements de décapage et d'anodisation effectués.

Suite à cette étude bibliographique, les enjeux scientifiques de cette thèse ont alors consisté tour à tour:

- à **étudier en détail les caractéristiques (morphologie, composition chimique, charges, mouillabilité) du film anodique poreux non colmaté, développé sur l'alliage 2024 en particulier, afin de déterminer son aptitude au colmatage,**
- à **évaluer la pénétration du solvant et des cations de colmatage au sein du film anodique poreux, ainsi que les modifications consécutives aux différents colmatages, afin d'établir les mécanismes réactionnels de colmatage,**
- à **caractériser l'impact des différentes étapes des traitements d'élaboration sur les propriétés d'usage (corrosion, fatigue, et fatigue-corrosion), afin d'améliorer à la fois le procédé et les revêtements.**

La partie expérimentale a débuté (**chapitre II**) par une étude étendue des **caractéristiques du film anodique OAS<sub>ref</sub> non colmaté**, à l'aide de caractérisations conventionnelles et d'autres tout à fait innovantes. L'anodisation en milieu sulfurique de trois types de substrats différents (1050 laminé 1mm, 2024T3 laminé 1 mm et 2024T351 usiné 3mm) conduit à des films anodiques poreux, possédant une **épaisseur identique ( $5,0 \pm 0,5 \mu\text{m}$ )** et une **porosité similaire (15 à  $17 \pm 3\%$ )**. Cependant, l'évaluation (par BET) de la surface spécifique des films a mis en évidence des différences significatives de la **tortuosité (0,96 (sur substrat 1050 1mm), 1,43 (2024T3 1mm), 1,64 (2024T3 3mm))**, **grandeur qui jusqu'à présent n'avait jamais été évaluée quantitativement** pour des films anodiques poreux. Les résultats montrent en particulier, que cette approche innovante permettrait de distinguer différents types de porosité, et ce en dépit de traitements de surface strictement identiques. L'étude de la composition chimique (par EDX) du film anodique non colmaté a ensuite révélé classiquement une incorporation d'éléments d'alliages ainsi que de sulfates (provenant du bain d'anodisation) dans l'ensemble de l'épaisseur du film. Puis, les charges de surfaces du film anodique ont été évaluées par mesure du potentiel d'écoulement. Le film anodique possède un **potentiel zêta positif relativement élevé (+30 à +50 mV) sur l'ensemble de la gamme de pH considérée (2,5 à 5,5), excepté à une valeur de pH de 3,0 et 3,7 sur substrats 1050 et 2024 (laminés 1mm) respectivement, pour laquelle le potentiel zêta est proche de 0**. Les interactions électrostatiques entre les cations de colmatage et le film seraient donc favorables uniquement à ce pH, c'est-à-dire lorsque la charge globale du film est proche de 0, tandis qu'elles seraient répulsives pour les cations de colmatage dans le reste de la gamme de pH. Par ailleurs, la mouillabilité du film anodique OAS<sub>ref</sub> non colmaté et préalablement séché, a été étudiée par une méthode innovante, consistant en des **mesures dynamiques de l'angle de contact en fonction du temps**. Les résultats ont révélé qu'une **tortuosité importante (1,43) serait à l'origine d'une infiltration limitée de l'eau** dans la porosité du film sur substrat 2024T3, en empêchant l'évacuation de l'air piégé dans les pores. Au contraire, la pénétration de l'eau serait quasi-totale (97%) dans la porosité ordonnée (tortuosité : 0,96) du film sur substrat 1050. Sur la base des modèles existants dans la littérature, un **mécanisme phénoménologique (étalement, pénétration, évaporation de l'eau)** a été finalement proposé et discuté notamment au regard de la tortuosité et du séchage préalable des films anodiques poreux.

Le **chapitre III** a ensuite permis d'étudier les **modifications du film anodique à l'issue de différents colmatages : hydrothermal classique ; bain 1 suivi ou non d'un colmatage hydrothermal ; bain 1 puis bain 2**, ces deux derniers bains ayant été développés empiriquement par Mécaprotec. Pour tous les colmatages étudiés, un appauvrissement en soufre a été mis en évidence sur les premiers microns en surface des films colmatés. Cet appauvrissement en soufre a été expliqué par **l'hydrolyse lors des**

**colmatages des composés soufrés ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  ou  $\text{Al-O-SO}_3\text{H}$ )**, ce qui induit une **augmentation de la réactivité superficielle du film** de par l'augmentation de la densité des sites  $\text{OH}_2^+$ .

Le **colmatage hydrothermal** mènerait comme attendu à une transformation de l'alumine en (pseudo-)boehmite. Cette modification serait plus superficielle dans le cas du film sur substrat 2024T3 que pour celui sur substrat 1050, en raison de la possible limitation de la pénétration de l'eau associée à une tortuosité importante (1,43 au lieu de 0,96).

A l'issue du **colmatage au bain 1**, contenant les sels de fluorozirconate et Cr(III), les analyses EDX révèlent que l'oxygène serait en partie substitué par le fluor jusqu'à 4 microns de profondeur. Les éléments Cr et Zr sont quant à eux incorporés uniquement dans le premier micron en surface du film, signifiant les possibles co-précipitations de fluorures et/ou d'hydroxydes, simples ou mixtes, de Zr(IV) et Cr(III), voire la formation des oxydes correspondants  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\text{ZrO}_2$ .

Le **colmatage au bain 2**, contenant un sel  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  et un oxydant ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), conduit à une modification significative de la morphologie de la couche superficielle (100 à 150nm). Plusieurs réactions sont envisageables, notamment l'oxydation (par  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) du Cr(III) en chromate Cr(VI), ou bien la réaction des groupes hydroxyles pour former les oxydes  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CrO}_3$  et  $\text{ZrO}_2$ . Par ailleurs, les températures du bain1 (40°C) et du bain2 (25°C) favoriseraient plutôt la formation de l'hydroxyde d'aluminium  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , contrairement au post-traitement de colmatage hydrothermal (97-98°C), conduisant lui plutôt à la formation de (pseudo)boehmite  $\text{AlO}(\text{OH})_x\text{H}_2\text{O}$ . Quant au Lanthane, il ne participerait en fait pas directement aux mécanismes de colmatage mais pourrait jouer un rôle d'inhibiteur de corrosion.

L'étude des **charges de surface** (par potentiel d'écoulement) a révélé en outre que les courbes charge – pH des films colmatés (bain1) ou (bain1 +  $\text{H}_2\text{O}$ ) présentent un minimum similaire à celui présent sur la courbe du film non colmaté. Ce n'est qu'après l'étape de colmatage avec le bain 2 que le revêtement devient réellement couvrant et protecteur, constituant une barrière à la pénétration d'un électrolyte agressif en terme de corrosion.

Le **chapitre IV** a été consacré à l'**évaluation des propriétés fonctionnelles** (corrosion, fatigue et fatigue-corrosion) **du film OAS<sub>ref</sub> colmaté, élaboré sur substrat 2024T3 (laminé 1mm)**. Concernant la corrosion tout d'abord, les techniques électrochimiques classiques (suivi du potentiel libre, polarisation potentiodynamique, mesure de la résistance de polarisation) ont mené à des résultats variables et en contradiction avec les résultats de brouillard salin (BS). Devant les limites des techniques électrochimiques classiques, le **comportement en corrosion a été caractérisé de façon innovante, au travers de la mesure du potentiel zêta** du film anodique **après différents temps d'exposition au brouillard salin**. Les charges de surface d'un film colmaté hydrothermalement évoluent ainsi significativement dès 24h d'exposition, les ions chlorures menant à la dégradation du

revêtement jusqu'à réouverture des pores. Quant au film colmaté (bain 1 + bain 2), ses charges de surface chutent à 0 mV après 24h d'interaction avec les ions chlorures, ce qui semblerait prévenir l'incorporation d'autres espèces agressives et améliorerait significativement la protection anticorrosion jusqu'à 1500h, ce résultat étant en accord avec les résultats BS.

Les **essais de fatigue à l'air** sur éprouvettes 2024T351 ont mis en évidence que le décapage est responsable de 90% de l'abatement de la durée de vie par rapport à l'alliage brut. Le décapage provoque en fait un déchaussement des intermétalliques (S-Al<sub>2</sub>CuMg), ce qui induit des crevasses (30µm de large et 150µm de profondeur) remplies de produit de corrosion, qui constituent des sites préférentiels d'amorçage de fissures. Le traitement d'anodisation quant à lui induit 10% d'abatement supplémentaire en augmentant le nombre de défauts de corrosion sous le film, favorisant ainsi un multi-amorçage de fissures de fatigue. Notre étude a par ailleurs mis en évidence que le comportement en fatigue associés aux colmatages (H<sub>2</sub>O) et (bain 1 + bain 2) dépend fortement du mode d'exposition en pré-corrosion (brouillard salin ou immersion continue). Au final, le film colmaté (bain 1 + bain 2) limiterait la création de défauts de corrosion en surface du film et induirait donc un abatement de la durée de vie en fatigue plus faible que le film colmaté (H<sub>2</sub>O). De même, l'étude en fatigue-corrosion, montre que la sollicitation mécanique engendre de nombreuses ruptures, en particulier dans le cas du film colmaté H<sub>2</sub>O, qui serait mécaniquement plus fragile sous sollicitation cyclique, que le film colmaté (bain 1 + bain 2).

A ce jour, les perspectives de ce travail sont les suivantes :

La **charge de surface** élevée (+30 à +50 mV) du film anodique constitue donc un premier verrou au colmatage, en créant à priori des répulsions électrostatiques entre les cations de colmatage et les pores du film anodique ; plusieurs stratégies sont alors envisageables afin de favoriser l'incorporation des cations dans les pores :

- on peut imaginer **modifier les charges superficielles du film anodique** par adsorption d'espèces anioniques, afin de conduire à une diminution du potentiel zêta du film ;
- il est également envisageable de **modifier les charges des espèces chimiques** : la formation de complexes de Cr(III) chargés négativement, en utilisant par exemple un agent complexant comme l'EDTA, ce qui permettrait éventuellement l'insertion du cation jusqu'au fond des pores, à l'instar des ions Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> ;
- Une autre perspective pourrait consister à **polariser le film anodique**, de manière à ce que ce champ électrique supplante le champ de répulsions électrostatiques ;

L'autre verrou au colmatage concerne la **tortuosité du film anodique poreux élaboré sur alliage 2024**. Afin de confirmer que cette caractéristique limite effectivement la pénétration de l'eau dans les pores en empêchant l'évacuation de l'air piégé, il serait intéressant de réaliser, si possible, des mesures d'angle de contact sur membrane anodique tortueuse, c'est-à-dire après dissolution du substrat métallique 2024T3 et de sa couche compacte.

Concernant les analyses des films colmatés ou non, les techniques (EDX, GD-OES) mises en œuvre dans cette étude pour suivre l'incorporation des sels dans les pores, sont au mieux semi-quantitatives. Il paraîtrait donc intéressant de réaliser des analyses complémentaires à la microsonde de Castaing (*electron probe microanalyser* (EPMA)) pour obtenir des informations quantitatives concernant l'incorporation des éléments de colmatage. En parallèle, les bains issus des colmatages pourraient également être analysés par spectrométrie plasma couplé par induction (*inductively coupled plasma mass spectrometry* (ICP-MS)), qui fournirait des informations quantitatives quant aux espèces qui sont incorporées dans le film et celles qui sont mises en solution par dissolution partielle du film anodique lors du colmatage.

Les transformations cristallographiques et morphologiques en surface du film, pourraient être précisément étudiées, à l'issue des différentes étapes de colmatage, par diffusion des rayons-X aux très petits angles (*ultra-small-angle X-ray scattering* (USAXS)). L'étude des composés formés pourrait par ailleurs être complétée par spectroscopie des photoélectrons X ou ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*) permettant d'obtenir la composition chimique en extrême surface (de 1 nm à 10 nm). Finalement, la réactivité des intermétalliques des alliages pourrait utilement être étudiée par des mesures AFM / KFM (*atomic force microscopy / Kelvin probe force microscopy*) pouvant apporter des informations supplémentaires quant à l'origine des différences observées pour ce qui concerne la tenue à la corrosion des films colmatés, notamment en fonction de la nature de l'alliage.





## ANNEXES

<b>A - 1</b>	<b>Matériels et méthodes expérimentales.....</b>	<b>166</b>
A - 1.1	Elaboration .....	166
A - 1.1.1	Prétraitements .....	166
A - 1.1.2	Anodisation .....	166
A - 1.1.3	Colmatage .....	167
A - 1.2	Caractérisations .....	167
A - 1.2.1	Microstructure des substrats .....	167
A - 1.2.1.1	Polissages mécanique et électrolytique.....	167
A - 1.2.1.2	Microscopie optique .....	168
A - 1.2.1.3	Analyse EBSD.....	168
A - 1.2.2	Morphologie et porosité des films anodiques.....	168
A - 1.2.2.1	Observations MEB et MEB-FEG.....	168
A - 1.2.2.2	Analyse BET .....	168
A - 1.2.3	Composition chimique du film anodique .....	169
A - 1.2.3.1	Analyse EDS.....	169
A - 1.2.3.2	Analyse GD-OES .....	169
A - 1.2.4	Charges de surface .....	169
A - 1.2.5	Rugosité de surface .....	171
A - 1.2.6	Mouillabilité de surface.....	171
A - 1.2.7	Evaluation de la corrosion .....	171
A - 1.2.8	Fatigue et fatigue-corrosion .....	173
A - 1.2.9	Adhérence .....	174
<b>A - 2</b>	<b>Evolution de l'adhérence du film anodique avec la durée en corrosion .....</b>	<b>174</b>
A - 2.1	Début de la déformation plastique : charge critique 0 (CC0).....	175
A - 2.2	Fissuration : charge critique 1 (CC1).....	176
A - 2.3	Délamination : charge critique 2 (CC2) .....	177

## A - 1 Matériels et méthodes expérimentales

### A - 1.1 Elaboration

Le procédé d'élaboration a impliqué quatre étapes successives : dégraissage, décapage, anodisation et enfin colmatage.

#### A - 1.1.1 Prétraitements

Les plaques d'aluminium (50x50x1mm de surface traitée) ont d'abord été dégraissées à l'acétone ( $\text{CH}_3)_2\text{CO}$  puis immergées pendant 20 min dans une solution aqueuse ( $\text{pH} \approx 9$  ;  $60 \pm 2^\circ\text{C}$ ) contenant du tripolyphosphate de sodium  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  ( $40 \text{ g.L}^{-1}$ ) et du tétraborate de sodium (borax)  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7, 10\text{H}_2\text{O}$  ( $40 \text{ g.L}^{-1}$ ). Elles ont ensuite été décapées dans une solution aqueuse sulfo-nitro-ferrique ( $\text{pH} \approx 2$  ;  $25 \pm 5^\circ\text{C}$ ) pendant 5 minutes. Les échantillons ont été immédiatement rincés à l'eau distillée à température ambiante après chaque étape.

#### A - 1.1.2 Anodisation

Les plaques ont ensuite été utilisées en tant qu'anode, une plaque de plomb (56x56x1mm de surface immergée) servant de cathode. La cellule électrochimique utilisée (Fig. A - 1), contenait une solution aqueuse d'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) agitée ( $200 \text{ tours.min}^{-1}$  ;  $180\text{-}220 \text{ g.L}^{-1}$ , c.à.d  $1,84\text{-}2,24 \text{ mol.L}^{-1}$ ), thermostatée, à l'aide d'un cryostat (Polystat CC2 Huber), à  $18,0\text{-}20,0^\circ\text{C} \pm 0,5^\circ\text{C}$  pour les alliages 1050 et 2024. Les échantillons ont été anodisés (générateur TDK lambda GEN 300-S) à une tension nominale de 14-16V, en imposant une rampe initiale d'environ 3V/min. Seule la durée de polarisation à la tension nominale différait en fonction de l'alliage utilisé, c'est-à-dire 10min. et 15min. pour les alliages 1050 et 2024 respectivement. Les échantillons ont été abondamment rincés à l'eau distillée après l'étape d'anodisation.

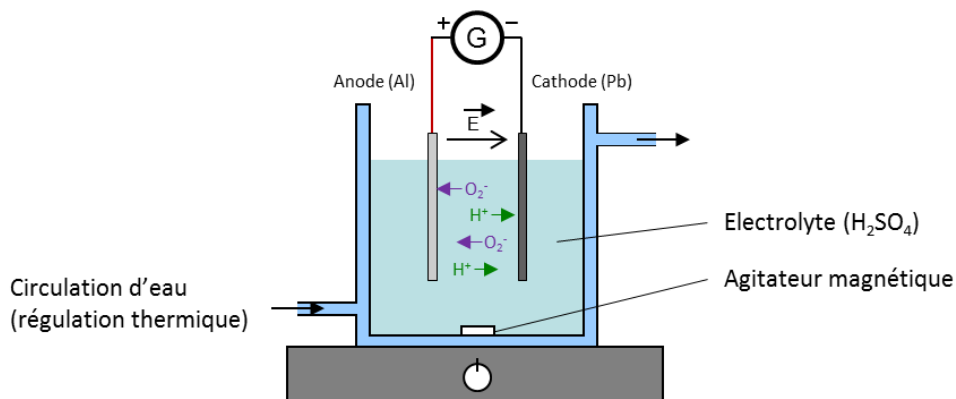


Fig. A - 1 : Schéma du montage d'anodisation

### A - 1.1.3 Colmatage

Après anodisation, les échantillons ont subi différents traitements de colmatage :

- Le colmatage hydrothermal classique ( $> 98^{\circ}\text{C}$ , 40 minutes) constituait le premier procédé.
- Le deuxième procédé consistait à immerger le film anodique non colmaté dans un premier bain industriel (bain 1 ;  $40 \pm 2^{\circ}\text{C}$ , 20 minutes) développé par Mécaprotec, suivi ou non d'un colmatage hydrothermal classique.
- Le troisième procédé reposait sur l'immersion dans le bain 1, suivi par un traitement dans le second bain industriel (bain 2 ;  $25 \pm 5^{\circ}\text{C}$ , 5 minutes).

Le bain 1 contient les éléments Cr(III), Zr, F, S, K, O, H, tandis que le bain 2 contient les éléments La, N, O, H.

### A - 1.2 Caractérisations

#### A - 1.2.1 Microstructure des substrats

##### A - 1.2.1.1 Polissages mécanique et électrolytique

La préparation de surface des substrats 2024-T3 laminé 1 mm et 2024-T351 laminé 50 mm peut être décrite en plusieurs étapes :

- Un pré-polissage manuel à l'aide de papiers SiC Struers dans l'ordre de granulométrie suivant : 320, 600, 1000, 1200, 2400, 4000, en rinçant les échantillons à l'eau distillée à l'issue de chaque étape.
- Un polissage manuel sur une feutrine MD Dac Struers recouverte de pâte diamantée  $3 \mu\text{m}$ , mise en suspension avec de l'eau distillée, à l'issue duquel les substrats ont été rincés dans un bécher contenant 20 mL d'éthanol dans un bain à ultrason pendant 1 min et séchés sous courant d'air pulsé.
- Un autre polissage manuel sur une feutrine Magnet ALD ESCIL recouverte de pâte diamantée  $1 \mu\text{m}$  avec de l'eau distillée, à l'issue duquel les substrats ont été rincés et séchés suivant la même procédure que pour la pâte  $3 \mu\text{m}$ .
- Un électro-polissage dans un mélange de 93,6 mL  $\text{H}_2\text{O}$  + 3,5mL  $\text{HBF}_4$ , sous une différence de potentiel de 20 V pendant deux périodes de 40s espacées de 10 s à l'air. Les substrats ont ensuite immédiatement été caractérisés au microscope optique.

Le substrat 1050 laminé 1 mm a d'abord été poli automatiquement sur un papier SiC 1000 lubrifié à l'eau, en rotation (150 tr/min) avec une force de 5 N pendant 5 min afin d'obtenir la planéité. La même procédure a été répétée avec un papier SiC 4000. Le substrat, de surface égale à  $0,5 \text{ cm}^2$ , a ensuite subi un traitement électrolytique sous une tension de 12 V dans un électrolyte Struers A2 pendant 40 s avec un flux égal à 14.

### **A - 1.2.1.2 Microscopie optique**

Les observations en microscopie optique (MO) ont été réalisées en lumière polarisée sur un microscope Olympus PGM3.

### **A - 1.2.1.3 Analyse EBSD**

Les analyses par diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD : *Electron BackScatter Diffraction*) ont été effectuées à l'École Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Tarbes, par le Professeur J. Alexis à l'aide d'un microscope électronique à balayage à effet de champ (MEB-FEG) de modèle JEOL 7000F équipé d'une caméra Nordlys II F+, sous une tension d'accélération de 15 kV. Les données relatives à l'orientation cristallographique de la tôle ont été post-traitées à l'aide du logiciel Oxford Channel 5.

## **A - 1.2.2 Morphologie et Porosité des films anodiques**

### **A - 1.2.2.1 Observations MEB et MEB-FEG**

Les observations des films anodiques ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) JSM6510LV – JEOL, après métallisation préalable à l'or (30s, 1Pa) à l'aide d'un dispositif Cressington 108 automatique.

Les caractérisations à plus fort grandissement ont été réalisées sur un microscope électronique à balayage à effet de champ (MEB-FEG) JEOL JSM 6700F-EDS après une métallisation au platine pendant 30s réalisée à l'aide d'un métalliseur JEOL JFC-2300HR. La plupart des images ont été réalisées en mode électrons secondaires (SEI : *Secondary Electron Imaging*) sous une tension d'accélération de 10 - 15 kV. Certaines images ont été obtenues par contraste chimique en mode électrons rétrodiffusés (BSE : *Back-Scattered Electrons*). C'est le cas notamment des vues en coupe transversale pour caractériser la partie supérieure des films colmatés.

Les clichés en mode environnemental ont été réalisés sur un MEB ESEM Quanta 250 FEG équipé d'une platine Peltier, en travaillant avec une tension d'accélération de 10 kV à une pression égale à 696 Pa.

Enfin, les faciès de rupture des éprouvettes obtenus après les essais de fatigue ont été observés à l'ENSICET au moyen d'un microscope électronique à balayage (MEB) LEO 435VP.

### **A - 1.2.2.2 Analyse BET**

La surface des pores du film OAS<sub>ref</sub> a été mesurée par analyse B.E.T. (Brunauer–Emmett–Teller) au krypton avec un appareil ASAP 2010 Micromeritics. L'enceinte de mesure, contenant 20 cm<sup>2</sup> de plaques anodisées sur une face, a été préalablement dégazée à une température de 110°C et une

pression de  $10^{-2}$  Pa pendant 12h. Le film anodique étant encore supporté sur le substrat, la surface obtenue est exprimée par unité de surface de film ( $\text{m}^2.\text{cm}^{-2}$ ), et non en  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ .

### A - 1.2.3 Composition chimique du film anodique

#### A - 1.2.3.1 Analyse EDS

Les analyses EDX (*Energy Dispersive X-ray*) permettant de déterminer la composition chimique dans l'épaisseur du film ont été réalisées à l'aide d'un MEB-FEG JEOL JSM 7000F-EDS et d'un MEB-FEG JEOL 7800F. Deux films anodiques ont préalablement été collés en vis-à-vis à l'aide d'une résine époxy G1 avec durcisseur de "GATAN" puis séchés à l'étuve à 50°C pendant 15h. Cette résine a l'avantage d'entraîner un retrait quasiment inexistant (Fig. A - 2) par rapport à une résine Epofix Struers. Une découpe a ensuite été réalisée à l'aide d'une scie à fil refroidie à l'eau distillée. Enfin, un polissage a été effectué à la main à l'aide d'un « diskgrinder » Gatan sur un papier SiC 1000 puis sur un papier SiC 4000 lubrifiés à l'eau distillée (dix allers retours à chaque fois).

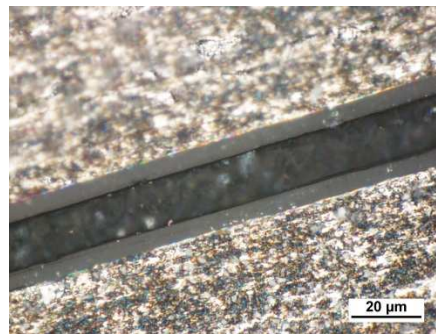


Fig. A - 2 : Observation en coupe transversale de films anodiques OAS<sub>ref</sub> collés à l'aide de la résine G1 Gatan

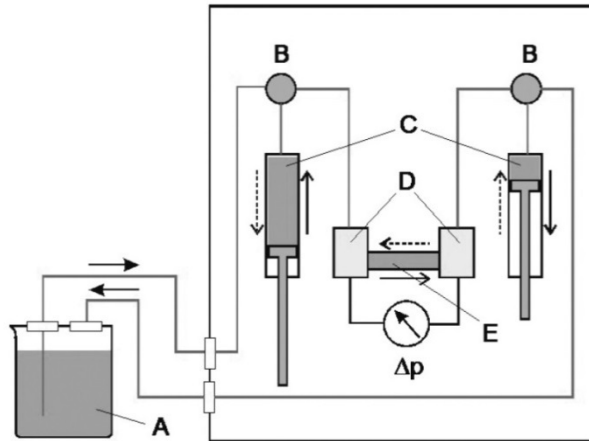
#### A - 1.2.3.2 Analyse GD-OES

Les analyses GD-OES (*Glow Discharge – Optical Emission Spectrometry*) permettant de déterminer les profils de composition des éléments chimiques dans le film anodique, ont été effectuées par l'entreprise Science et Surface (Ecully), en utilisant un spectromètre GDS-750A de LECO. L'abrasion du film a été faite suivant une ligne partant du haut du film jusqu'au substrat, le diamètre de l'aire analysée étant égal à 4 mm.

### A - 1.2.4 Charges de surface

La mesure des charges de surface du film anodique aux différents stades d'élaboration a été faite par zétamétrie à potentiel d'écoulement via un analyseur électrocinétique pour analyse de la surface des solides (SurPASS de la marque Anton Paar). L'électrolyte de mesure a été préparé par dissolution de  $\text{KNO}_3$  à  $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  dans de l'eau ultrapure ( $\text{pH}_{\text{solution}} \approx 6$ ). La solution, de volume 500 mL, a été

systématiquement soumise à un barbotage de  $N_2$  pendant 10 min, de façon à évacuer l'oxygène et le gaz carbonique dissous. Deux seringues, pilotées par le logiciel Visiolab pour Surpass, sont chargées de prélever l'électrolyte dans le bécher de solution mère, et de le faire circuler au travers de la cellule contenant l'échantillon (Fig. A - 3). La cellule à gap ajustable utilisée (Fig. A - 4), permet de mesurer le potentiel d'écoulement le long de plaques disposées en vis-à-vis. Il est possible de faire varier le débit de l'électrolyte en ajustant l'entrefer, c'est-à-dire la distance entre les deux plaques. Néanmoins, dans l'ensemble des manipulations réalisées, l'entrefer a toujours été fixé à  $100 \pm 10 \mu\text{m}$ .



**Fig. A - 3 :** Schéma illustrant la circulation de la solution d'électrolyte dans le zétamètre SurPASS

- A : Bécher externe contenant la solution d'électrolyte ;
- B : Valves trois voies ;
- C : Seringues gauche et droite de 100 mL pour le transport de l'électrolyte ;
- D : Têtes de mesure gauche et droite équipées de capteur de pression et d'électrodes ;
- E : Cellule de mesure contenant l'échantillon

Chaque mesure a été programmée pour être la moyenne de deux allers-retours. La rampe en pression pour les allers et les retours a été paramétrée de  $2,0 \cdot 10^4$  à  $4,5 \cdot 10^4$  Pa, le courant en fonction de la pression n'étant pas linéaire pour de plus faibles pressions. Les mesures de rampes en pH ont impliqué des ajouts de  $\text{HNO}_3$  à  $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  par pas de 0,01 mL jusqu'à faire varier le pH de 0,2 unités entre chaque point. Entre chaque point de pH, le programme de rinçage a été paramétré pour réaliser de multiples cycles d'allers-retours jusqu'à  $3,0 \cdot 10^4$  Pa, pendant une durée totale de 150 s.



**Fig. A - 4 :** Schéma de la cellule à gap ajustable

### A - 1.2.5 Rugosité de surface

La rugosité arithmétique moyenne (Ra) a été mesurée à partir d'un interféromètre optique Zygo® monté sur une table à coussin d'air, et piloté par le logiciel Metropro 7.12.0 associé à l'application microscope. L'objectif X10 a été utilisé et la longueur de balayage de mise au point a été définie sur 20 µm (14 s). Pour ce qui concerne les mesures sur échantillons réfléchissant comme des substrats non anodisés, le paramètre « min mod » a été réglé à 3%. Pour les échantillons peu réfléchissants comme les films anodiques colmatés ou non, le paramètre « min mod » a été réglé sur 0,01 %. Chaque valeur de Ra correspond à la moyenne de 15 mesures.

### A - 1.2.6 Mouillabilité de surface

Les mesures d'angle de contact ont été réalisées en utilisant un appareil DIGIDROP Fast 60 GBX. De l'eau ultrapure possédant une résistivité proche de 18 MΩ a été utilisée comme solvant dans l'ensemble des mesures. Des seringues en verre GBX avec une aiguille en téflon de 0,71 mm de diamètre ont assuré le dépôt des gouttes. L'appareil a été piloté par le logiciel WinDrop ++ pour déposer des gouttes de volume contrôlé ( $4,1 \pm 0,3 \mu\text{L}$ ) et réaliser l'acquisition des images par pas de 40 ms.

### A - 1.2.7 Evaluation de la corrosion

Les échantillons ont parfois été pré-corrodés par exposition au brouillard salin (BS) neutre (Tableau A - 1) avant mesure du potentiel zêta ou avant les essais de fatigue.

[NaCl]	pH	Température	Pression	Débit
50 g.L <sup>-1</sup> (0,85 mol.L <sup>-1</sup> )	6,5 - 7,2	35 ± 2°C	1 bar	1 - 2 mL.h <sup>-1</sup>

**Tableau A - 1 :** Paramètres du brouillard salin neutre

Certaines éprouvettes de fatigue ont également été pré-corrodées par immersion continue dans une solution possédant la même concentration que la solution saline utilisée pour le BS, sa température étant toutefois de  $25 \pm 2 \text{ °C}$  dans ce cas. Ce type de pré-corrosion a consisté en des cycles d'immersion-émersion de 8h / 16h respectivement, sur une durée totale de 120 h.

Pour ce qui concerne les essais de fatigue-corrosion, une cellule de corrosion en PMMA a été montée autour de la ligne de force de la machine de fatigue utilisée, avec une circulation continue de la solution saline thermostatée à  $25 \pm 2 \text{ °C}$ .

L'électrolyte utilisé pour les trois techniques d'analyses électrochimiques (potentiel libre, polarisation potentiodynamique et résistance de polarisation) est une solution aqueuse de NaCl à 0,51 mol.L<sup>-1</sup>.

Une même cellule de corrosion, représentée en Fig. A - 5, a été utilisée pour les trois techniques d'analyses électrochimiques. Dans cette cellule, l'électrode de référence au calomel saturée et la

contre-électrode en plomb sont équidistantes de 2 cm de l'échantillon qui constitue l'électrode de travail. La surface d'échantillon analysée, autrement dit la surface en contact avec le milieu, est constante ( $17,3 \text{ cm}^2$ ) dans l'ensemble des expériences réalisées.

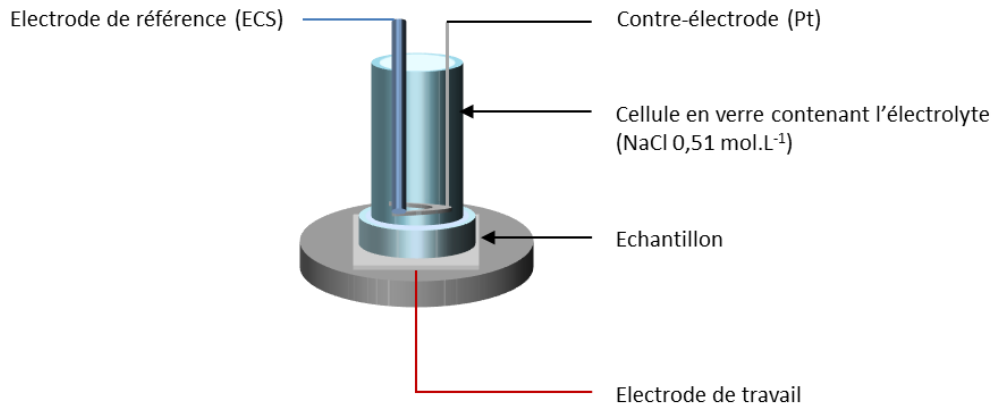


Fig. A - 5 : Schéma de la cellule de corrosion

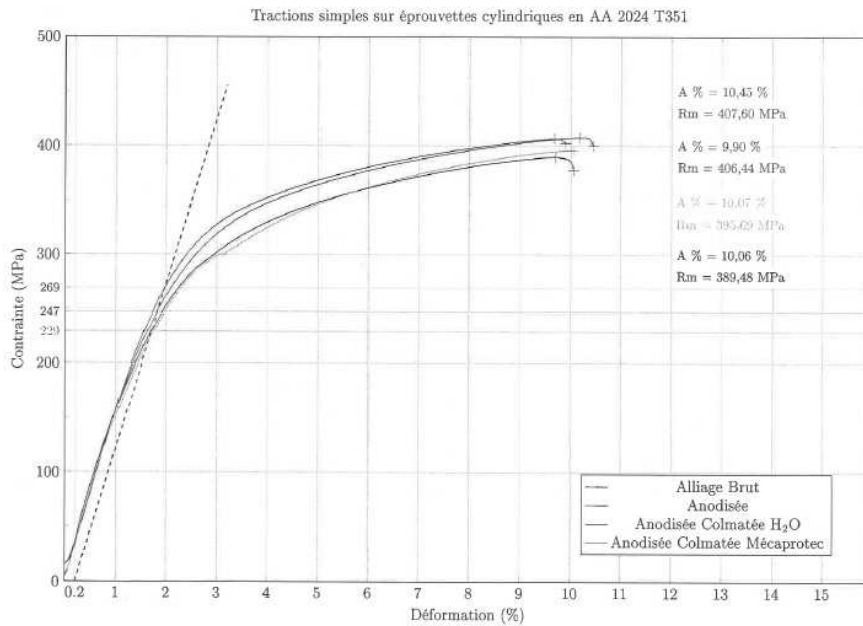
Les mesures de **potentiel libre**  $E_{\text{libre}}$  ont été effectuées dans la cellule de corrosion, en utilisant uniquement un montage à deux électrodes, c'est-à-dire en ne gardant que l'électrode de travail, constituée par l'échantillon, et l'électrode de référence au calomel saturée. Les mesures ont été réalisées pendant une durée de deux heures, dans un milieu à la température de  $22 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  sans agitation. L'acquisition des résultats a été faite par le logiciel PCLink via un potentiomètre ITC – 580 sur le calibre  $\mu\text{A}$ .

Les expériences de **polarisation potentiodynamique** ont été réalisées dans la même cellule de corrosion, dans un milieu à  $22 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ , sans agitation. Après stabilisation du potentiel libre pendant une durée de 1h dans le milieu, l'échantillon a été polarisé dans le domaine anodique, en imposant une différence de potentiel entre l'électrode de travail et la contre-électrode en plomb. Le balayage en potentiel a été piloté par un appareil  $\mu\text{autolab}$  type III associé au logiciel GPES (General Purpose Electrochemical System) version 4.9.005. La vitesse de balayage a été fixée à  $0,28 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Afin de déterminer la **résistance de polarisation**, le balayage en potentiel a été piloté par un appareil  $\mu\text{autolab}$  type III associé au logiciel GPES (General Purpose Electrochemical System) version 4.9.005. Une différence de potentiel de 20 mV a été appliquée autour du potentiel libre, dans le domaine anodique ou cathodique, suivant une vitesse de balayage de  $0,80 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Pour chaque type d'échantillon, l'expérience a été réalisée après un temps d'immersion de 5 min, et après un temps d'immersion de 60 min. Un nouvel échantillon a été utilisé pour chaque temps d'immersion.







**Fig. A - 7 :** Courbes de traction simple sur éprouvettes cylindriques aux différents stades d'élaboration

Les tests de fatigue ont été réalisés sur une machine électromécanique BOSE ELECTROFORCE 3330. Les contraintes cycliques appliquées par la machine ont suivi un trajet sinusoïdal. Le rapport de charge a été fixé à 0,1 et la fréquence appliquée à 20 Hz.

### A - 1.2.9 Adhérence

La détermination des propriétés d'adhérence, de fissuration et de déformation a été effectuée à l'aide d'un nanoscratch tester ST instruments. Un indenteur sphérique en diamant (rayon = 5  $\mu\text{m}$ ) avec un levier standard a été utilisé. Une force croissante allant de 3 mN à 1 N a été appliquée, avec une vitesse de rayure de 1  $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$  et une longueur de rayure de 1 mm. Trois rayures, dans le sens perpendiculaire au sens de laminage, ont été réalisées sur trois échantillons différents (9 essais au total), ce qui a permis l'obtention d'un début de tendance statistique.

## A - 2 Evolution de l'adhérence du film anodique avec la durée en corrosion

En complément de l'étude des comportements en corrosion, en fatigue et en fatigue-corrosion, une étude a été menée dans le cadre du stage M2 de Marie-Laetitia De Bonfils, dans le but de caractériser les propriétés d'adhérence des films anodiques colmatés, et d'observer en particulier :

- La charge critique de début de déformation plastique
- La transition de comportement ductile à fragile
- La délamination (désolidarisation du revêtement au substrat).

Cette étude a été réalisée par nanorayure sur le substrat 2024-T3 laminé 1 mm.

Différentes propriétés mécaniques de surface telles que l'adhérence, la fissuration ou la déformation peuvent être caractérisées via des mesures par nanorayure. Pour repérer ces trois événements, trois charges critiques ont été définies (CC0, CC1 et CC2).

### A - 2.1 Début de la déformation plastique : charge critique 0 (CC0)

La charge critique 0 (CC0) représente le début de la déformation plastique du revêtement, en l'occurrence du film anodique. Cette charge permet de caractériser le passage d'un comportement élastique (sans aucune déformation permanente) à un comportement plastique (déformation irréversible). Elle se caractérise par l'apparition d'une déformation résiduelle révélée par la courbe d'enfoncement. La Fig. A - 8 représente la profondeur d'enfoncement de l'indenteur en fonction de la charge appliquée lors du déplacement de celui-ci.

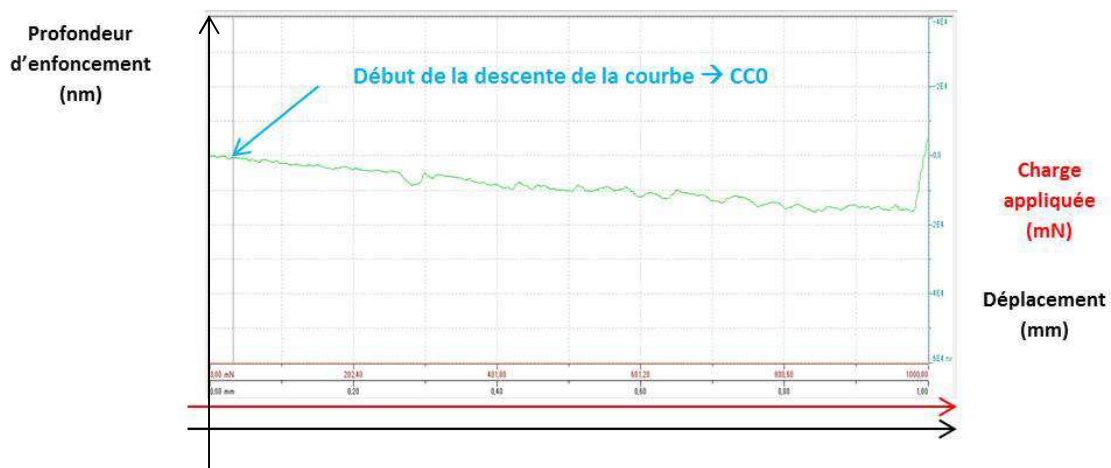
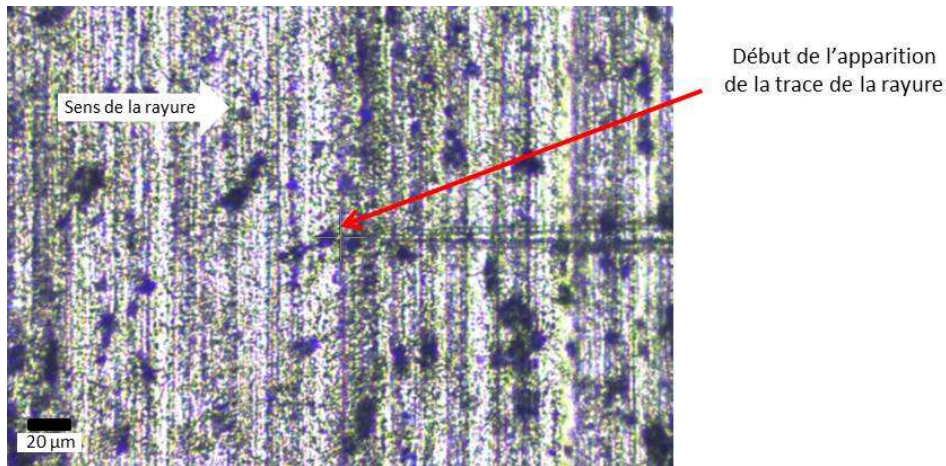


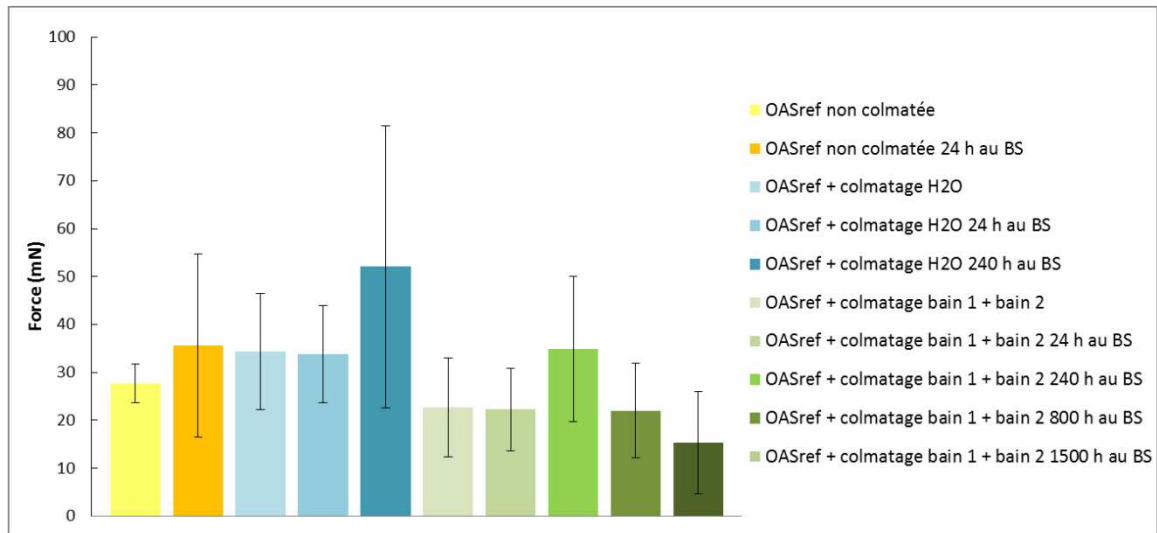
Fig. A - 8 : Courbe d'enfoncement

La charge critique CC0 correspond à la charge appliquée au début de la descente de la courbe. Cependant, cette courbe présente parfois des perturbations et il est alors difficile de déterminer avec exactitude la charge critique CC0. C'est pourquoi, cette analyse des courbes d'enfoncement est couplée à une analyse optique réalisée par l'opérateur (Fig. A - 9). Il n'en reste pas moins que cette charge critique est très difficile à mesurer et dépend de manière relativement importante de l'appréciation de l'opérateur réalisant les mesures.



**Fig. A - 9 :** Observation au microscope optique révélant le début de la déformation plastique

Les moyennes des mesures statistiques de CC0 sont résumées dans la Fig. A - 10.



**Fig. A - 10 :** Comparaison des charges critiques CC0 obtenues suivant les traitements

La Fig. A - 10 révèle qu'aucune tendance ne se dégage concernant les CC0. En effet, en tenant compte de l'importance des barres d'erreurs, il n'est pas possible de conclure de manière significative sur les différentes valeurs d'apparition de la déformation plastique, que ce soit suivant le type de traitement (non colmaté, colmaté), ou suivant la durée d'exposition au brouillard salin.

Ainsi, ces résultats semblent mettre en évidence que la corrosion ou le type de traitement n'aurait pas d'influence sur la capacité du film OAS<sub>ref</sub> à se déformer plastiquement.

### **A - 2.2 Fissuration : charge critique 1 (CC1)**

La deuxième charge critique représentative des caractéristiques intrinsèques du film OAS<sub>ref</sub> est la fissuration ou charge critique 1 (CC1). Elle représente le début de la fissuration continue du revêtement. Cet évènement est déterminé de manière purement optique (Fig. A - 11). En fait, la charge critique CC1 caractérise la transition ductile-fragile du matériau.

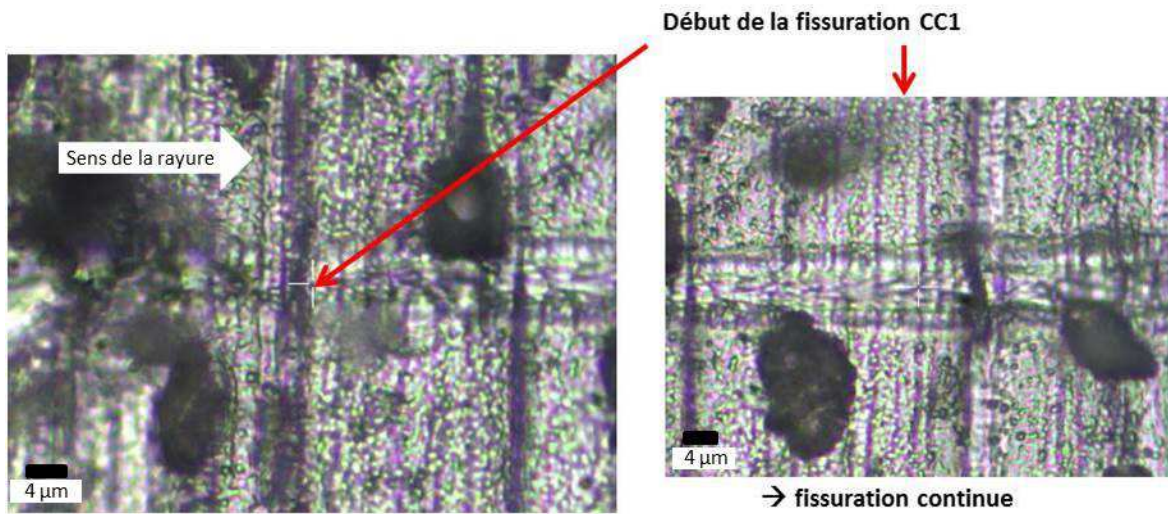


Fig. A - 11 : Observation au microscope optique révélant le début de la fissuration

De la même façon que pour la charge critique précédente, la Fig. A - 12 met en évidence qu'aucune tendance significative ne se dégage clairement concernant CC1. Ainsi, la corrosion n'aurait à priori pas d'influence sur la fragilité, la transition ductile-fragile du film anodique  $OAS_{ref}$ .

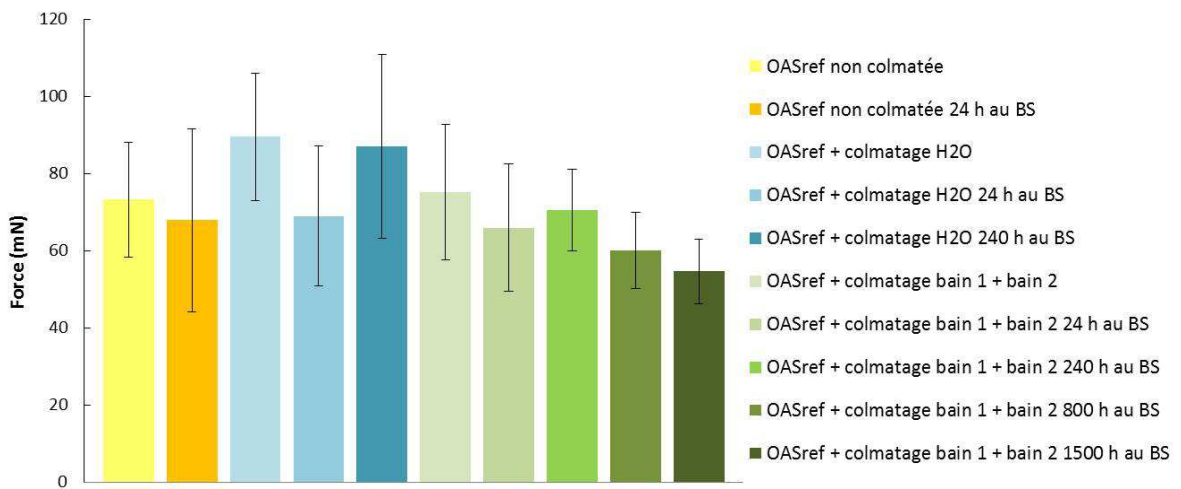
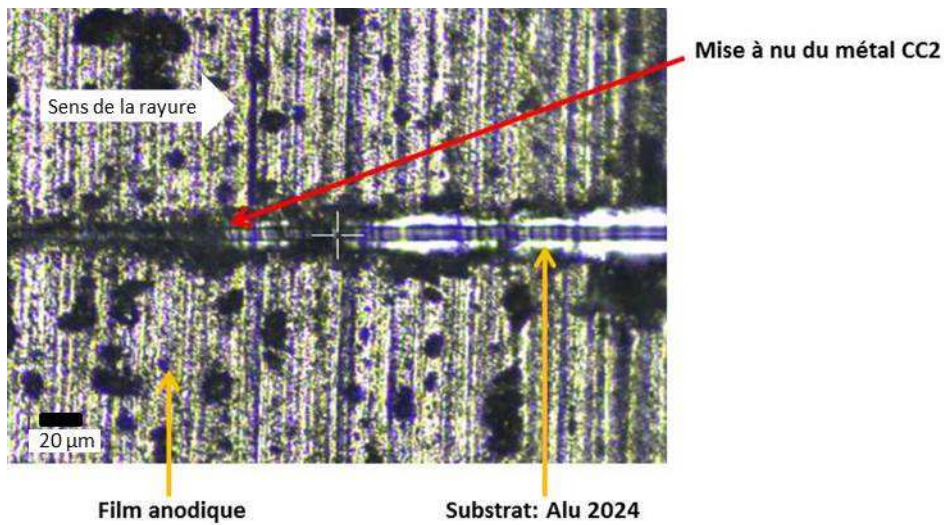


Fig. A - 12 : Comparaison des charges critiques 1 obtenues suivant les traitements

### A - 2.3 Délamination : charge critique 2 (CC2)

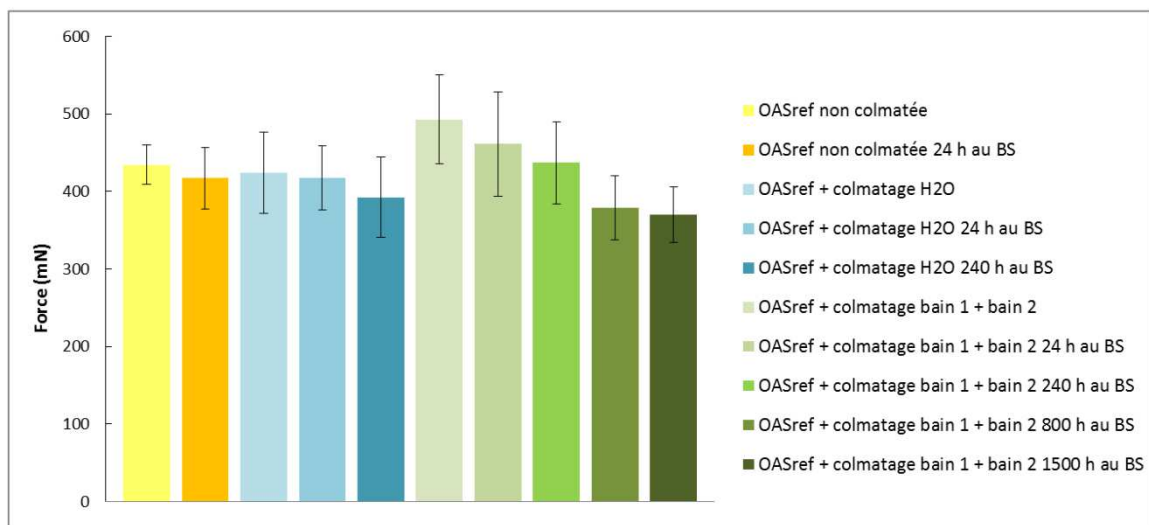
La dernière charge critique étudiée (CC2) constitue l'évènement de référence lorsqu'il s'agit d'évaluer les propriétés d'adhérence de différents revêtements et d'établir un classement. La charge critique CC2 représente la charge à partir de laquelle la mise à nu du substrat (ou la délamination) est observable. Elle est déterminée principalement par analyse optique (Fig. A - 13).





**Fig. A - 13** : Observation au microscope optique révélant le début de la mise à nu du métal

La Fig. A - 14 met en évidence qu'il n'y a pas d'évolution de l'adhérence après 24h de corrosion au BS dans le cas du film OAS<sub>ref</sub> non colmaté. De la même façon, aucune diminution significative de l'adhérence après 240h d'exposition au BS n'est observée dans le cas du film OAS<sub>ref</sub> colmaté à l'eau. En revanche, une tendance semble apparaître en ce qui concerne le film OAS<sub>ref</sub> colmaté (bain1 + bain2). En effet, les propriétés d'adhérence du film semblent se dégrader pour des temps d'exposition au milieu corrosif de plus en plus importants. Une stabilisation est finalement observée à partir de 800 h d'exposition au BS. A noter que l'adhérence initiale sans pré-corrosion du film colmaté (bain1 + bain2) (500 mN) semble supérieure par rapport au film non colmaté ou encore au film colmaté H<sub>2</sub>O (410 mN). Des analyses optiques ont par ailleurs mis en évidence que la rupture du revêtement s'effectuait à l'interface revêtement-substrat.



**Fig. A - 14** : Comparaison des charges critiques 2 obtenues suivant les traitements



## Résumé

Les alliages d'aluminium utilisés dans le secteur aéronautique sont sensibles à la corrosion. Une protection de ces pièces peut être assurée grâce à l'élaboration de films anodiques colmatés, le colmatage avec un sel de Cr(VI) garantissant jusqu'à présent les meilleures propriétés de tenue à la corrosion. Toutefois, les composés à base de chrome Cr(VI), classés CMR, sont en passe d'être totalement interdits par la directive environnementale REACH, ce qui conduit les industriels à développer de nouveaux procédés alternatifs. Or, une revue bibliographique a mis en évidence que les procédés existants sont empiriques et qu'il existe des lacunes dans la compréhension des mécanismes de colmatage.

L'objectif de cette thèse a donc consisté à identifier les facteurs conditionnant le colmatage, notamment la pénétration du solvant et des sels dans les pores, en relation avec les caractéristiques chimiques et microstructurales des films anodiques non colmatés.

Les caractéristiques du film anodique non colmaté ont été tout d'abord amplement étudiées, notamment par des techniques innovantes. La tortuosité a ainsi été évaluée pour la première fois quantitativement, par MEB-FEG et BET, en fonction de la nature de l'alliage. Des mesures dynamiques de mouillabilité ont révélé par ailleurs qu'une tortuosité importante peut constituer une limitation pour la pénétration du solvant lors du colmatage. La caractérisation des charges de surface du film anodique non colmaté a indiqué en outre que les interactions avec les cations du bain de colmatage sont défavorables (répulsions) en milieu acide, sauf à un pH donné, pour lequel la charge globale s'annule.

Après différents colmatages, les modifications des revêtements ont été étudiées en termes de composition chimique, de charges superficielles et de morphologie, ce qui a permis de proposer des mécanismes réactionnels. En particulier, pour le nouveau procédé de colmatage, il a été montré que ce n'est qu'à l'issue de la seconde étape de colmatage que le revêtement constitue une barrière à la pénétration d'un électrolyte agressif. Enfin, l'impact des différentes étapes de colmatage a été analysé au regard du comportement en corrosion, en fatigue et en fatigue-corrosion.

Aluminum alloys used in the aeronautic field are subject to corrosion. Sealed anodic films act as an efficient solution for the protection of aircraft parts, sealing using hexavalent chromium salts providing the best anticorrosion behavior so far. However, REACH environmental law leads to totally ban chromium (VI) based compounds which are CMR, thus forcing surface finishers to develop new alternative processes. A review has firstly shown that existing processes are mainly empirical and sealing mechanisms are far from being fully understood. So, this thesis aims at identifying sealing key factors that especially drive solvent and penetration into pores of the porous anodic film. Secondly, chemical and microstructural characteristics of unsealed anodic film have been widely studied, especially using innovative techniques. For instance, tortuosity was quantitatively evaluated for the first time, by FEG-SEM and BET analysis, as a function of the alloy nature, while wettability measurements have revealed that a high tortuosity limits water penetration during sealing. Surface charges characterization has also highlighted that working in acidic conditions has usually an adverse effect on interactions between film and cations, except for a special pH value for which global charge becomes zero. Thirdly chemical composition, superficial charges and morphology modifications of the coatings have been studied at each step of sealing, allowing to propose reactionnal mechanisms. In particular, it is only after the second step of the new sealing process, that the coating becomes an effective barrier against aggressive electrolyte. Finally, the impact of the different sealing treatments on corrosion, fatigue and fatigue-corrosion behaviors has been pointed out.



## Résumé

Les alliages d'aluminium utilisés dans le secteur aéronautique sont sensibles à la corrosion. Une protection de ces pièces peut être assurée grâce à l'élaboration de films anodiques colmatés, le colmatage avec un sel de Cr(VI) garantissant jusqu'à présent les meilleures propriétés de tenue à la corrosion. Toutefois, les composés à base de chrome Cr(VI), classés CMR, sont en passe d'être totalement interdits par la directive environnementale REACH, ce qui conduit les industriels à développer de nouveaux procédés alternatifs. Or, une revue bibliographique a mis en évidence que les procédés existants sont empiriques et qu'il existe des lacunes dans la compréhension des mécanismes de colmatage.

L'objectif de cette thèse a donc consisté à identifier les facteurs conditionnant le colmatage, notamment la pénétration du solvant et des sels dans les pores, en relation avec les caractéristiques chimiques et microstructurales des films anodiques non colmatés.

Les caractéristiques du film anodique non colmaté ont été tout d'abord amplement étudiées, notamment par des techniques innovantes. La tortuosité a ainsi été évaluée pour la première fois quantitativement, par MEB-FEG et BET, en fonction de la nature de l'alliage. Des mesures dynamiques de mouillabilité ont révélé par ailleurs qu'une tortuosité importante peut constituer une limitation pour la pénétration du solvant lors du colmatage. La caractérisation des charges de surface du film anodique non colmaté a indiqué en outre que les interactions avec les cations du bain de colmatage sont défavorables (répulsions) en milieu acide, sauf à un pH donné, pour lequel la charge globale s'annule.

Après différents colmatages, les modifications des revêtements ont été étudiées en termes de composition chimique, de charges superficielles et de morphologie, ce qui a permis de proposer des mécanismes réactionnels. En particulier, pour le nouveau procédé de colmatage, il a été montré que ce n'est qu'à l'issue de la seconde étape de colmatage que le revêtement constitue une barrière à la pénétration d'un électrolyte agressif. Enfin, l'impact des différentes étapes de colmatage a été analysé au regard du comportement en corrosion, en fatigue et en fatigue-corrosion.

Aluminum alloys used in the aeronautic field are subject to corrosion. Sealed anodic films act as an efficient solution for the protection of aircraft parts, sealing using hexavalent chromium salts providing the best anticorrosion behavior so far. However, REACH environmental law leads to totally ban chromium (VI) based compounds which are CMR, thus forcing surface finishers to develop new alternative processes. A review has firstly shown that existing processes are mainly empirical and sealing mechanisms are far from being fully understood. So, this thesis aims at identifying sealing key factors that especially drive solvent and penetration into pores of the porous anodic film. Secondly, chemical and microstructural characteristics of unsealed anodic film have been widely studied, especially using innovative techniques. For instance, tortuosity was quantitatively evaluated for the first time, by FEG-SEM and BET analysis, as a function of the alloy nature, while wettability measurements have revealed that a high tortuosity limits water penetration during sealing. Surface charges characterization has also highlighted that working in acidic conditions has usually an adverse effect on interactions between film and cations, except for a special pH value for which global charge becomes zero. Thirdly chemical composition, superficial charges and morphology modifications of the coatings have been studied at each step of sealing, allowing to propose reactionnal mechanisms. In particular, it is only after the second step of the new sealing process, that the coating becomes an effective barrier against aggressive electrolyte. Finally, the impact of the different sealing treatments on corrosion, fatigue and fatigue-corrosion behaviors has been pointed out.