



HAL
open science

Conversion chimique des surfaces d'alliages d'aluminium sans chrome hexavalent

Marion Ely

► **To cite this version:**

Marion Ely. Conversion chimique des surfaces d'alliages d'aluminium sans chrome hexavalent. Chimie analytique. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2016. Français. NNT : 2016PA066663 . tel-01591196

HAL Id: tel-01591196

<https://theses.hal.science/tel-01591196>

Submitted on 21 Sep 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**THESE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité

Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris Centre, ED 388

Présentée par

Marion Ely

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse :

**Conversion chimique des surfaces d'alliages d'aluminium sans
chrome hexavalent**

Soutenance le 15 Décembre 2016

devant le jury composé de :

Mme Christine Blanc	Professeur, ENSIACET	Rapporteur
M. Roland Oltra	Directeur de recherche, CNRS	Rapporteur
Mme Claire-Marie Pradier	Directeur de recherche, CNRS	Examineur
M. Philippe Tingaut	Responsable R&D, Socomore	Examineur
Mme Jolanta Swiatowska	Chargé de recherche, CNRS	Encadrante
M. Philippe Marcus	Directeur de recherche, CNRS	Directeur de thèse

**THESE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité

Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris Centre, ED 388

Présentée par

Marion Ely

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse :

**Conversion chimique des surfaces d'alliages d'aluminium sans
chrome hexavalent**

Soutenance le 15 Décembre 2016

devant le jury composé de :

Mme Christine Blanc	Professeur, ENSIACET	Rapporteur
M. Roland Oltra	Directeur de recherche, CNRS	Rapporteur
Mme Claire-Marie Pradier	Directeur de recherche, CNRS	Examineur
M. Philippe Tingaut	Responsable R&D, Socomore	Examineur
Mme Jolanta Swiatowska	Chargé de recherche, CNRS	Encadrante
M. Philippe Marcus	Directeur de recherche, CNRS	Directeur de thèse

"Il faut agir en homme de pensée et penser en homme d'action"

Bergson

Remerciements

Cette thèse a été réalisée entre l'équipe PCS (Physico Chimie des Surfaces) du laboratoire IRCP (Institut de Recherche de Chimie Paris) à Chimie Paristech et l'entreprise Socomore, et a été financée par le dispositif CIFRE.

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse, Philippe Marcus, pour avoir dirigé ces travaux. Je le remercie pour ses nombreux conseils scientifiques ainsi que pour la qualité de ses corrections sur le manuscrit.

Mes remerciements vont aussi aux membres du jury pour avoir accepté d'évaluer ce travail. Je remercie ainsi Mme Christine Blanc et M. Roland Oltra pour leur lecture approfondie de ce manuscrit ainsi que Mme Claire-Marie Pradier pour avoir accepté d'examiner ces travaux.

Je souhaite également remercier Jolanta Swiatowska, pour avoir encadré ma thèse, et pour avoir toujours été disponible pour discuter de mes résultats pendant ces trois ans.

Je remercie chaleureusement Antoine Seyeux, Sandrine Zanna et Dimitri Mercier, sans qui cette thèse n'aurait pas été la même. Je les remercie pour leur disponibilité et leur gentillesse tout au long de cette thèse. Les très nombreuses discussions que nous avons pu avoir sur mes résultats m'auront permis de beaucoup avancer et de définir de nouvelles expériences à réaliser. Je remercie également Lorena Klein pour m'avoir formée aux techniques de polissage et à l'utilisation de l'AFM.

Je voudrais également remercier l'ensemble des personnes du groupe PCS que j'ai pu côtoyer, pour la bonne ambiance qui règne au laboratoire.

Je remercie Grégoire Hervé, qui était mon responsable scientifique chez Socomore au début de cette thèse, et qui a suivi avec attention et en détails l'avancement de ces travaux, en prenant toujours le temps de discuter mes derniers résultats. Je souhaite également remercier Philippe Tingaut, qui a pris le relais en tant que responsable scientifique de cette thèse du côté de Socomore.

Mes remerciements vont aussi à Bernard Le Turdu, pour m'avoir fait confiance et avoir suivi de près l'avancement des travaux tout au long de cette thèse.

Je remercie également tous mes collègues du laboratoire de Socomore pour leurs encouragements, un merci particulier à Clémentine, Nadia et Eléa, qui ont toujours été à l'écoute et qui m'ont permis de rester en lien avec le laboratoire de Socomore. Je remercie également

Lamia pour les essais qu'elle a réalisés pour moi, et pour l'intérêt qu'elle porte à mes travaux. Merci aussi à Annie, qui m'a apporté une aide précieuse dans l'organisation de mes différents déplacements.

Je remercie mes collègues, doctorants et post-doctorants, dont beaucoup seront de vrais amis : Anca, Anne-Ilham, Bingbing, Eléa, Elise, Emna, Hu, Luis, Mohamed, Oumaïma, Pauline, Rémi, Shadi, Slava, Svetlana et Zuzana. Merci pour tous les bons moments passés au laboratoire et en dehors, je me suis toujours sentie très entourée et soutenue en votre compagnie. Merci aussi à ceux qui m'ont apporté une aide précieuse en prenant le temps de scanner ou d'imprimer mes chapitres de thèse, me permettant ainsi de travailler à distance.

Je remercie aussi ma famille et mes amis, qui ont suivi chaque étape de ces péripéties parisiennes et qui m'ont toujours encouragée sans jamais douter du fait que j'arriverai au bout. La plupart d'entre eux sont maintenant capables d'expliquer mon sujet de thèse, avec plus ou moins de précisions.

Finalement, un immense merci à Jérôme, pour m'avoir supportée et encouragée quotidiennement tout au long de ces années de thèse, tout comme lors des années qui précédaient et dans celles, j'en suis sûre, qui vont suivre. Merci de m'avoir toujours poussée à croire que tout finirait par s'arranger, même dans les périodes de doutes.

Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre I. Synthèse bibliographique	3
I.I. Les alliages d'aluminium et leur corrosion	3
I.I.1. Généralités sur l'aluminium	3
I.I.2. Les alliages d'aluminium	3
I.I.3. Corrosion des alliages d'aluminium	4
I.I.4. L'alliage d'aluminium AA 2024-T3	10
I.I.5. Système peinture en aéronautique	14
I.II. Les couches de conversion au chrome hexavalent	15
I.II.1. Mécanisme de formation des CCC.....	15
I.II.2. Structure, composition et morphologie des couches de CCC	19
I.II.3. Résistance à la corrosion des CCC et effet "self-healing" du chrome hexavalent ...	20
I.II.4. Effet du vieillissement de la couche de CCC sur sa résistance à la corrosion	20
I.II.5. Toxicité du chrome hexavalent	21
I.III. Les couches de conversion TCP	22
I.III.1. Composition des solutions de TCP	22
I.III.2. Mécanisme de formation des TCP et suivi <i>in situ</i>	23
I.III.3. Structure, composition et morphologie des TCP	28
I.III.4. Présence de Cr(VI) dans les couches de conversion TCP.....	30
I.III.5. Homogénéité des couches de TCP	34
I.III.6. Effet des prétraitements sur les TCP	36
I.III.7. Résistance à la corrosion des TCP	36
I.III.8. Fissuration des couches de TCP.....	38
I.III.9. Effet d'un vieillissement ou d'un traitement thermique sur les TCP	39
I.IV. Couches de conversion sans chrome.....	40
I.IV.1. Les couches de conversion au molybdate	40
I.IV.2. Les couches de conversion au vanadate	41
I.IV.3. Les couches de conversion au permanganate.....	42
I.IV.4. Les couches de conversion au cobalt	43
I.IV.5. Les couches de conversion au zirconium et zirconium/titane.....	43
I.IV.6. Les couches de conversion au cérium	46
I.V. Conclusions	49
Chapitre II. Techniques expérimentales.....	51
II.I. Préparation des échantillons	51
II.I.1. Polissage mécanique des échantillons.....	51

II.I.2.	Traitement des échantillons.....	52
II.II.	Techniques d'analyse de surface	54
II.II.1.	Spectroscopie de photoélectrons XPS.....	54
II.II.2.	Spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS).....	60
II.II.3.	Microscopie à force atomique (AFM).....	65
II.II.4.	Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	66
II.II.5.	Spectroscopie infrarouge de réflexion-absorption à modulation de phase (PM-IRRAS) 66	
II.II.6.	Caractérisation électrochimique.....	68
Chapitre III.	Prétraitements	71
III.I.	Caractérisation de la surface à l'état de réception	71
III.II.	Caractérisation de la surface polie	76
III.III.	Caractérisation de la surface dégraissée.....	80
III.III.1.	Morphologie de la surface dégraissée	80
III.III.2.	Composition chimique de la surface dégraissée.....	83
III.IV.	Caractérisation de la surface désoxydée	90
III.IV.1.	Morphologie de la surface désoxydée	90
III.IV.2.	Composition chimique de la surface désoxydée.....	92
III.IV.3.	Enrichissement en cuivre.....	96
III.V.	Conclusions.....	99
Chapitre IV.	Couches de conversion TCP	101
IV.I.	Structure et composition des couches de TCP	101
IV.I.1.	Structure en deux couches.....	101
IV.I.2.	Epaisseur des couches de TCP	112
IV.I.3.	Composition des couches de TCP.....	118
IV.II.	Aspect des couches de TCP	138
IV.II.1.	Morphologie des couches de TCP.....	138
IV.II.2.	Fissuration des couches de TCP en fonction de l'épaisseur de la couche.....	141
IV.II.3.	Formation de la couche de TCP dans les cavités.....	156
IV.III.	Effet du pH sur les couches de TCP	158
IV.IV.	Résistance à la corrosion des couches de TCP	162
IV.V.	Conclusions.....	165
Chapitre V.	Couches de conversion ZrCC.....	167
V.I.	Structure et composition d'une couche ZrCC.....	167
V.I.1.	Profils ToF-SIMS	167
V.I.2.	Epaisseur des couches de ZrCC	170
V.I.3.	Composition des couches de ZrCC	171

V.I.4.	Morphologie	177
V.II.	Mécanisme de formation des couches de conversion	179
V.III.	Résistance à la corrosion.....	184
V.IV.	Conclusions.....	186
Chapitre VI.	Effet du post-traitement sur les couches de conversion.....	189
VI.I.	Résistance à la corrosion des couches de conversion	189
VI.II.	Epaisseur, structure et composition des couches de conversion après post-traitement 195	
VI.II.1.	Effet du post-traitement sur l'épaisseur des couches de conversion.....	195
VI.II.2.	Profils en profondeur par analyse ToF-SIMS.....	199
VI.II.3.	Composition de la surface d'un échantillon TCP + post-traitement complet	200
VI.II.4.	Composition en profondeur d'un échantillon TCP + post-traitement complet...	204
VI.III.	Composition des couches de TCP après différents post-traitements	210
VI.IV.	Composition des couches de ZrCC après différents post-traitements	213
VI.V.	Fissuration des couches de conversion après post-traitement.....	214
VI.V.1.	Effet du post-traitement sur l'hydratation des couches de TCP par PM-IRRAS	216
VI.VI.	Effet self-healing du lanthane	221
VI.VII.	Conclusions	224
Conclusions et perspectives		227
Références bibliographiques		233

Introduction générale

L'un des principaux défis de l'industrie chimique aujourd'hui est de remplacer les produits néfastes pour l'environnement et/ou dangereux pour l'homme par des produits chimiques moins toxiques. Cette recherche orientée vers une chimie plus verte se retrouve dans tous les secteurs industriels et est encouragée par des réglementations interdisant l'utilisation de certaines substances dangereuses, notamment la réglementation REACH au niveau européen.

Parmi les composés chimiques que l'on cherche à substituer, le chrome hexavalent fait l'objet d'une attention particulière. Il est en effet utilisé dans de nombreux secteurs industriels tels que la mécanique, l'automobile, l'aéronautique et le militaire [1]. Dans le secteur aéronautique, le chrome hexavalent est utilisé dans plusieurs étapes du traitement de surface des métaux, incluant les procédés de désoxydation, de conversion, d'anodisation et de peinture. Le chrome hexavalent est un excellent inhibiteur de corrosion, possédant un effet d'auto-cicatrisation ("self-healing") et son remplacement dans tous ces procédés, tout en maintenant les performances de résistance à la corrosion recherchées, est un réel défi et fait l'objet de nombreux travaux de recherche, aussi bien universitaires qu'industriels. L'une des pistes envisagées pour remplacer la conversion au chrome hexavalent est l'utilisation de conversion au chrome trivalent, que l'on désigne généralement par l'acronyme TCP (Trivalent Chromium Protection).

Cette thèse avait pour objectif d'étudier un procédé de conversion en deux bains, incluant un bain de TCP et un bain de post-traitement. Le but était de comprendre l'effet des prétraitements sur la chimie et la morphologie de la surface ainsi que l'effet du post-traitement sur la couche de conversion TCP. Les résultats de ces travaux sont exposés en six chapitres.

Un premier chapitre est consacré à une étude bibliographique des alliages d'aluminium et de leur comportement en corrosion ainsi que des différentes couches de conversion. Les couches de conversion au chrome hexavalent sont d'abord détaillées, puis une synthèse de toutes les couches de conversions envisagées pour leur remplacement est proposée, en détaillant tout particulièrement les travaux présents dans la littérature sur les couches de TCP.

Le second chapitre présente la méthode utilisée pour préparer les échantillons ainsi que les techniques expérimentales utilisées dans ces travaux. La composition chimique de la surface est analysée par XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), ToF-SIMS (ToF-SIMS - Time of Flight

Secondary Ion Mass Spectrometry) et PM-IRRAS (Polarisation Modulation Infrared Reflection Absorption Spectroscopy), chacune de ces techniques permettant d'obtenir des informations complémentaires. Le MEB (Microscopie Electronique à Balayage) et l'AFM (Atomic Force Microscopy) ont été utilisés pour étudier l'aspect et la morphologie des surfaces. Enfin, des mesures d'électrochimie (OCP et courbes de polarisation) permettent de caractériser la résistance à la corrosion des différents échantillons.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de l'effet des prétraitements (dégraissage et désoxydation) sur la surface de l'alliage d'aluminium. Au niveau industriel, ces prétraitements sont toujours effectués avant la conversion et il est donc essentiel de comprendre les modifications de la surface engendrées par ces prétraitements avant d'étudier l'étape de conversion en elle-même.

Le quatrième chapitre présente les résultats obtenus sur les couches de TCP, détaillant la structure, la composition, l'épaisseur, l'homogénéité, la morphologie et la résistance à la corrosion des couches formées.

Le cinquième chapitre présente les résultats obtenus sur des couches de conversion sans chrome, appelées ici ZrCC (Zirconium Conversion Coating). Plusieurs travaux ont mis en évidence qu'une très faible quantité de chrome hexavalent pouvait se former sur des couches de TCP en fonction des conditions auxquelles elles sont exposées [2–4]. Les couches de TCP apparaissent donc comme une solution satisfaisante à court terme, mais à long terme, il serait préférable d'utiliser des couches de conversion ne contenant aucun chrome. Les couches de ZrCC sont donc étudiées dans ce chapitre pour servir de base à ces développements à venir.

Enfin, le sixième chapitre présente les résultats obtenus lorsque les couches de conversion (TCP et ZrCC) sont soumises à un post-traitement (le Socosurf PACS). L'objectif est de comprendre comment le post-traitement améliore la résistance à la corrosion des couches de TCP et de comprendre le rôle de chacun des deux constituants de cette solution (peroxyde d'hydrogène et sel de lanthane). Des comparaisons de composition, d'épaisseur et de résistance à la corrosion sont donc présentées entre les couches de TCP avec et sans post-traitement.

Une conclusion générale ainsi que les perspectives de ce travail permettent de clore la présentation de ces travaux de thèse.

Chapitre I. Synthèse bibliographique

I.I. Les alliages d'aluminium et leur corrosion

I.I.1. Généralités sur l'aluminium

L'aluminium est naturellement présent dans la croûte terrestre, mais n'existe pas sous sa forme métallique. L'aluminium métallique est obtenu par réduction de l'alumine, qui est l'un des constituants principaux de la bauxite, contenant également de l'oxyde de fer et de la silice. L'alumine est un oxyde très stable, ce qui rend sa réduction difficile. La découverte de l'aluminium est attribuée à Humprey Davy, qui en obtint pour la première fois en 1809, par électrolyse de sels fondus d'aluminium. Le premier à produire de l'aluminium suffisamment pur pour pouvoir déterminer certaines de ses propriétés fut Wöhler en 1827 [5].

L'aluminium présente de nombreux avantages qui en font un matériau de choix pour une variété d'applications. Les principaux atouts de l'aluminium sont sa légèreté, sa conductivité thermique, sa conductivité électrique, sa tenue à la corrosion, son aptitude aux traitements de surface ainsi que sa facilité de mise en œuvre [5]. De plus, la variété d'alliages d'aluminium et de traitements thermiques permet la fabrication de matériaux correspondant précisément aux attentes de chaque domaine d'application (matériaux de constructions, transports, câbles, emballage...). La production mondiale d'aluminium en 2011 a atteint 43,5 millions de tonnes, faisant de l'aluminium l'alliage métallique le plus utilisé dans le monde après l'acier.

I.I.2. Les alliages d'aluminium

L'aluminium n'est généralement pas utilisé pur, des éléments d'alliages y sont ajoutés en petite quantité (de 1 à 7 % [5]) pour lui donner les propriétés désirées : propriétés mécaniques, aptitude à la mise en forme, tenue à la corrosion, soudabilité... La recherche menée dans ce domaine depuis plus de 100 ans a permis de développer une diversité d'alliages qui répond aux besoins de chaque application. La nomenclature généralement utilisée pour désigner les alliages d'aluminium a été mise en place par l'Aluminium Association en 1970, utilisant une série de

quatre chiffres pour désigner un alliage. Le premier chiffre correspond à l'élément d'alliage principal et permet de regrouper les alliages d'aluminium en familles. Les différentes familles d'alliage d'aluminium ainsi que leur principal élément d'alliage sont présentés dans le Tableau I-1. Plusieurs ouvrages détaillent l'effet de chaque élément d'addition sur les propriétés des alliages d'aluminium ainsi que les traitements thermiques les mieux adaptés pour chacun d'entre eux et leurs domaines d'applications respectifs [5,6].

Famille	Principaux éléments d'alliage
1xxx	Aucun (99.0% d'Al minimum)
2xxx	Cuivre
3xxx	Manganèse
4xxx	Silicium
5xxx	Magnésium
6xxx	Magnésium et Silicium
7xxx	Zinc
8xxx	autres

Tableau I-1 : Principaux éléments d'alliage pour chaque famille d'alliage d'aluminium.

I.I.3. Corrosion des alliages d'aluminium

I.I.3.1. Passivité de l'aluminium

L'aluminium est un métal naturellement passif : lorsqu'il est exposé à un milieu contenant de l'oxygène, une couche d'oxyde d'aluminium protectrice se forme spontanément à sa surface, suivant la Réaction I-1. L'épaisseur de la couche d'alumine formée varie entre 1,5 et 10 nm [5,7–10].



Le film d'alumine qui se forme protège le métal contre la corrosion car il est à la fois résistant à la dissolution et un isolant efficace qui empêche les électrons produits par l'oxydation du métal d'atteindre la surface de l'oxyde [6]. La corrosion de l'aluminium est un processus électrochimique qui implique la dissolution du métal, qui peut donc se produire uniquement lorsque la couche d'oxyde protectrice a été dissoute ou endommagée [6].

La croissance de cet oxyde est modifiée par les impuretés et les éléments d'alliages, et peut être accélérée par une température élevée ainsi que l'humidité de l'environnement auquel l'alliage est exposé. Par exemple, lorsque le magnésium est utilisé comme élément d'alliage, l'oxyde d'aluminium qui se forme en surface contient aussi de l'oxyde de magnésium ce qui confère aux alliages d'aluminium contenant du magnésium (série 5000) une bonne résistance à la corrosion [5]. En revanche, d'autres éléments affaiblissent les propriétés protectrices du film d'oxyde, ce qui est le cas du cuivre contenu dans les alliages de la série 2000.

L'aluminium est amphotère, ce qui signifie que la couche d'oxyde est stable dans les conditions où le pH est neutre, mais soluble en milieu acide ou alcalin. La stabilité thermodynamique de l'oxyde d'aluminium en fonction du pH est présentée sur le diagramme de Pourbaix (ou diagramme d'équilibre potentiel-pH) présenté en Figure I-1 [11]. Ce diagramme permet de déterminer le domaine de stabilité des espèces et le sens des réactions possibles mais il ne permet pas de prévoir la cinétique des réactions de corrosion éventuelles. De plus, le diagramme est calculé pour de l'aluminium pur (et non pour les alliages d'aluminium) dans de l'eau chimiquement pure à 25°C.

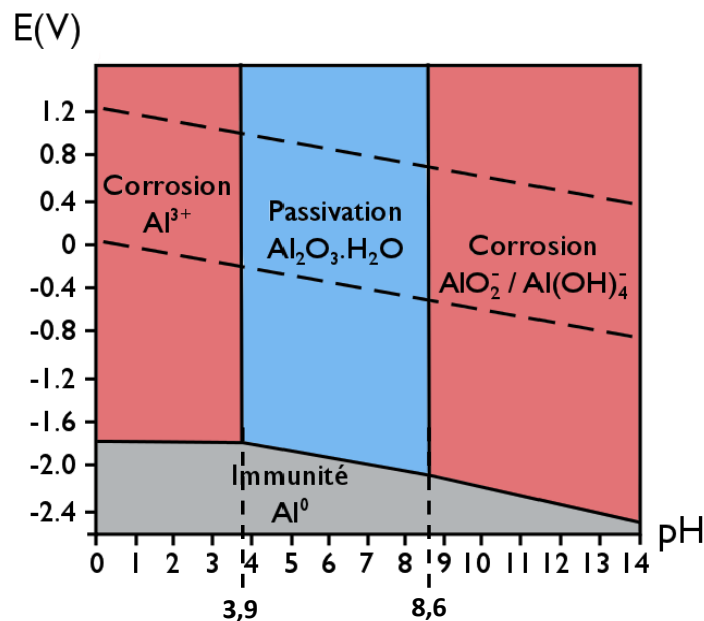
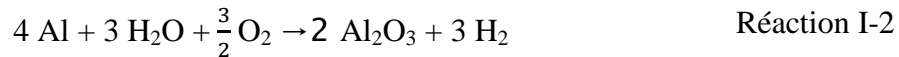


Figure I-1 : Diagramme de Pourbaix de l'aluminium [11].

Quatre zones apparaissent sur ce diagramme, dont trois sont dans le domaine de stabilité de l'eau (entre les deux lignes pointillées sur la Figure I-1) :

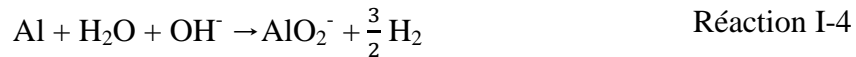
- La zone d'immunité correspond au domaine de stabilité de l'aluminium métallique. Cette zone ne peut pas être atteinte en solution aqueuse, ce qui signifie qu'au contact de l'eau, l'aluminium ne peut pas être sous forme métallique.
- La zone de passivité, pour des pH compris entre 3,9 et 8,6, dans laquelle l'oxyde d'aluminium est stable et se forme selon la Réaction I-2.



- La zone de corrosion à pH < 3,9. En milieu acide, l'aluminium se dissout et forme des ions Al^{3+} selon la Réaction I-3



- La zone de corrosion à pH > 8,6. En milieu alcalin, l'aluminium se dissout et forme des ions AlO_2^- selon la Réaction I-4.



I.I.3.2. Les différentes formes de corrosion de l'aluminium

- La corrosion uniforme

Dans le cas de l'aluminium, la corrosion uniforme est observée essentiellement dans les milieux très acides ou très alcalins dans lesquels l'alumine peut se dissoudre, comme expliqué par le diagramme de Pourbaix présenté ci-dessus. En milieu fortement basique, la vitesse de dissolution peut être réduite en utilisant des inhibiteurs adaptés. Le silicate de soude est par exemple employé pour ralentir la vitesse de dissolution de l'aluminium dans les milieux alcalins [5,12,13]. Enfin, les produits de corrosion de l'aluminium sont incolores, ce qui peut être un critère de choix pour l'aluminium plutôt que d'autres métaux, dans certaines conditions où la corrosion uniforme ne peut être évitée [6].

- La corrosion par piqûres

La corrosion par piqûre est une corrosion localisée qui se caractérise par la formation de cavités à la surface du métal. La profondeur de ces cavités dépend de paramètres propres au métal ainsi

que du milieu auquel il est exposé. Comme tous les métaux passifs, l'aluminium est sensible à la corrosion par piqûres qui résulte d'une rupture locale du film passif.

Le mécanisme de cette corrosion par piqûres est complexe, et certains aspects ne sont pas totalement élucidés. Cependant, il apparaît clairement que ce mécanisme se décompose en deux étapes : l'amorçage puis la propagation [5,14–18].

- Amorçage

La corrosion par piqûre se développe dans des milieux contenant des chlorures. Il y a adsorption des ions Cl^- sur le film d'oxyde au niveau des défauts (inclusions, précipités...) puis les ions agressifs migrent jusqu'à l'interface métal/oxyde, ce qui provoque une rupture dans le film d'alumine et l'amorçage de la piqûre [5,14].

Beaucoup de piqûres sont très rapidement initiées mais se repassivent immédiatement après leur formation. Seule une faible proportion des piqûres amorcées va pouvoir se propager et créer des piqûres stables [17].

- Propagation

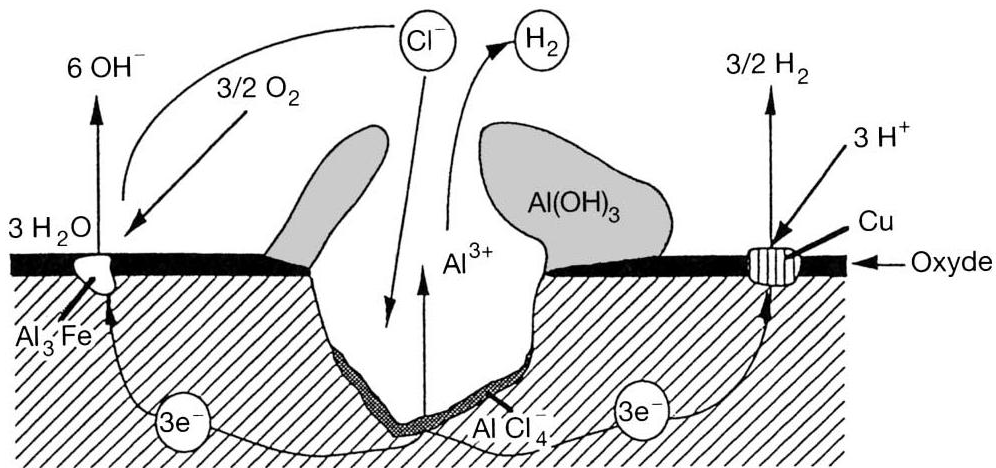


Figure I-2 : Mécanisme de propagation d'une piqûre [5].

La propagation d'une piqûre s'explique par une suite de réactions électrochimiques, représentée sur la Figure I-2. L'intérieur de la cavité agit comme une anode et l'extérieur de la cavité joue le rôle de cathode. L'aluminium au fond de la piqûre s'oxyde alors selon la Réaction I-1.

Simultanément les réductions de l'oxygène (Réaction I-2) et de l'eau (Réaction I-3) ont lieu à l'extérieur de la piqûre.



Suite à l'oxydation de l'aluminium, la concentration en ion Al^{3+} augmente au fond de la cavité. Les ions chlorures sont complexés (Réaction I-4), formant ainsi le complexe AlCl_4^- qui se dépose au fond de la piqûre.

Les ions Al^{3+} et les complexes AlCl_4^- s'hydrolysent ensuite (Réaction I-5) et forment un précipité d'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ libérant ainsi des ions H^+ qui entraînent l'acidification du milieu. La solution au fond de la cavité devient alors acide et riche en chlorure, ce qui rend le milieu très agressif, la propagation de la piqûre peut donc continuer selon la Réaction I-6.



Les microbulles de dihydrogène qui se forment entraînent le précipité d'hydroxyde d'aluminium à la surface de la piqûre où il se dépose sous forme de pustules blanches, ce qui peut obstruer l'entrée de la cavité et ralentir ou arrêter la propagation de la piqûre. La fin du processus de piqûration peut aussi s'expliquer par le fait que la formation de dihydrogène consomme les ions H^+ présents dans la solution et rend le milieu moins agressif.

- La corrosion galvanique

La corrosion galvanique est l'une des formes les plus courantes de corrosion en milieu aqueux. Elle se produit lorsque deux métaux différents sont en contact et sont dans un environnement corrosif conducteur, une pile se forme alors entre les deux métaux et le métal le moins noble se corrode rapidement. La corrosion galvanique provoque la dissolution accélérée de l'élément le moins noble du couple, par polarisation anodique de ce dernier.

- La corrosion caverneuse

La corrosion caverneuse est due à la formation d'une pile d'aération différentielle entre un milieu confiné («crevasse» ou «caverne») et la solution extérieure. La différence de concentration en oxygène entre les deux milieux crée une différence de potentiel local de corrosion qui fait de la zone pauvre en oxygène une anode locale.

- La corrosion filiforme

La corrosion filiforme est une forme de corrosion spécifique aux métaux recouverts d'une peinture. Elle se développe sous forme de filaments étroits de quelques millimètres de longueur qui se propagent à l'interface métal-peinture. L'origine de ce type de corrosion est souvent un défaut ou une rayure mécanique du revêtement. De façon comparable à la corrosion caverneuse, la corrosion filiforme est due à une cellule d'aération différentielle entre la tête anodique qui se développe sous le revêtement et la queue cathodique où l'oxygène est réduit [6].

- La corrosion intergranulaire

La corrosion intergranulaire est due à une différence de potentiel électrochimique entre le grain lui-même et la zone des joints de grains où se trouvent des composés intermétalliques. Les particules riches en cuivre, en précipitant aux joints de grains, ont créé des zones appauvries en cuivre à leurs alentours. Un couplage galvanique se crée entre ces deux zones et la zone appauvrie en cuivre, moins noble, va se dissoudre en suivant un chemin parallèle aux joints de grains [5].

- La corrosion sous contrainte

La corrosion sous contrainte peut se produire lorsqu'un métal est exposé à la fois à un environnement corrosif et à une contrainte mécanique. Dans le cas de l'aluminium, la propagation des fissures de corrosion sous contrainte se fait toujours le long des joints de grains. La corrosion sous contrainte a été largement étudiée, et deux mécanismes sont proposés pour l'expliquer : la propagation électrochimique ou la fragilisation par l'hydrogène [5].

I.I.4. L'alliage d'aluminium AA 2024-T3

I.I.4.1. Structure de l'alliage d'aluminium AA 2024-T3

L'alliage d'aluminium AA 2024-T3 est largement utilisé dans l'industrie aéronautique pour ses bonnes propriétés mécaniques, il a donc été beaucoup étudié et sa microstructure est dorénavant bien connue. La composition générale de l'alliage d'aluminium AA 2024 est donné dans le Tableau I-2 ci-dessous [5].

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

Tableau I-2 : Composition de l'alliage d'aluminium AA 2024-T3.

L'alliage d'aluminium AA 2024-T3 subit un durcissement structural pour lui conférer ses caractéristiques mécaniques maximales, ce traitement thermique appelé T3 comprend les étapes suivantes : [5]

- La mise en solution : L'alliage est chauffé à une température de $495 \pm 5^\circ\text{C}$ pour effectuer la mise en solution des éléments d'alliage dans l'aluminium.
- La trempe : L'alliage est immergé dans l'eau à une température $\leq 40^\circ\text{C}$ pour provoquer un refroidissement très rapide. Cela a pour but de figer la microstructure de l'alliage et de maintenir les éléments d'alliage en solution solide sursaturée dans l'aluminium.
- La maturation : L'alliage est maintenu à température ambiante, autour de 20°C , pendant au moins 4 jours.

Au cours de la phase de maturation, l'alliage durcit progressivement et la solution solide se décompose spontanément pour donner naissance à la formation de petits amas d'atomes, ce qui engendre la précipitation de nombreuses particules. Dans le cas de l'alliage d'aluminium AA 2024-T3, deux séquences de précipitation existent : [19]

Solution solide initiale \rightarrow zones GP $\rightarrow \theta'' \rightarrow \theta' \rightarrow \theta\text{-Al}_2\text{Cu}$

Solution solide initiale \rightarrow zones GP $\rightarrow \text{S}' \rightarrow \text{S-Al}_2\text{CuMg}$

La précipitation débute par la formation des zones de Guignier Preston (GP), qui sont des petits amas d'atomes de soluté cohérents avec la matrice, puis des phases de transition cohérentes (θ'') puis semi-cohérentes se forment (θ' , S') et finalement les phases θ (Al_2Cu) et S (Al_2CuMg), complètement incohérentes avec la matrice, sont formées [16,19]. Ces phases plus ou moins cohérentes avec la matrice freinent le mouvement des dislocations lors de la déformation plastique.

La microstructure obtenue par le processus de durcissement structural est complexe, de nombreux précipités sont créés et les éléments d'alliages peuvent être présents soit dans la solution solide, soit dans les particules intermétalliques, soit dans les deux à la fois [16]. Les nombreuses particules formées peuvent être regroupées en deux catégories :

- Les particules dispersoïdes de quelques nanomètres à 200 nm,
- Les particules intermétalliques dites "grossières" de 1 à 20 μm .

Dans le cas de l'alliage AA 2024-T3, plusieurs études ont indiqué que les particules intermétalliques représentent entre 2 et 4 % de la surface de l'alliage [16,20,21]. Selon Buchheit *et al.* [21], 60% des particules de plus de 0,2 μm sont des phases S, les 40% restant étant des phases contenant Al, Cu, Fe et Mn. Les auteurs n'observent pas de phase θ (Al_2Cu). D'après les travaux de Guillaumin et Mankowski [22], deux types de particules intermétalliques grossières sont présentes : des phases S (Al_2CuMg) qui représentent la majorité des petites particules de forme sphérique et des particules contenant Al, Cu, Fe et Mn ayant une forme indéfinie. Ces auteurs ont également mis en évidence une distribution homogène de dispersoïdes de type $\text{Al}_{20}\text{Mn}_3\text{Cu}_2$ et de longueur moyenne de 200 nm [22]. Hughes *et al.* [23] ont analysé dix lots de AA 2024-T3 et ont observé que la majorité des particules intermétalliques présentes en surface sont : phase S, phase θ , Al-Cu-Fe-Mn-Si et Al-Fe-Si-Mg.

I.I.4.2. Corrosion de l'alliage d'aluminium AA 2024-T3

Les particules intermétalliques présentes dans les alliages d'aluminium, développées pour obtenir les propriétés mécaniques désirées, diminuent de façon significative la résistance à la corrosion localisée de ces alliages. Le comportement des particules intermétalliques dépend essentiellement de la différence de potentiel entre la particule et la matrice d'aluminium. Les phases qui sont plus

nobles que la matrice vont jouer le rôle de cathode, alors que les phases plus actives que la matrice agiront comme des anodes [14]. Ces différences de potentiels provoquent des couplages galvaniques entre les particules intermétalliques et la matrice, que l'on appelle corrosion microgalvanique.

Stoichiometry	Phase	Corrosion potential (mV_{SCE})		
		0.01 M	0.1 M	0.6 M
Al ₃ Fe	B	-493	-539	-566
Al ₂ Cu	θ	-592	-665	-695
Al ₃ Zr	β	-752	-776	-801
Al ₆ Mn	-	-839	-779	-913
Al ₃ Ti	β	-620	-603	-799
Al ₃₂ Zn ₄₉	T'	-1009	-1004	-1063
Mg ₂ Al ₃	β	-1124	-1013	-1162
MgZn ₂	M, η	-1001	-1029	-1095
Mg ₂ Si	β	-1355	-1538	-1536
Al ₇ Cu ₂ Fe	-	-549	-551	-654
Mg(AlCu)	-	-898	-943	-936
Al ₂ CuMg	S	-956	-883	-1061
Al ₂₀ Cu ₂ Mn ₃	-	-550	-565	-617
Al ₁₂ Mn ₃ Si	-	-890	-810	-858
Al-2%Cu	-	-813	-672	-744
Al-4%Cu	-	-750	-602	-642

Tableau I-3 : Potentiels de corrosion pour les particules intermétalliques couramment présentes dans les alliages d'aluminium, dans trois solutions de NaCl de concentration différentes (0.01, 0.1 et 0.6M) [6].

De nombreux travaux de recherche ont été menés afin de comprendre le comportement de chaque type de particule intermétallique lors de la corrosion de l'alliage. Ainsi, en 1995, Buchheit [24] a résumé les valeurs de potentiel de corrosion des particules intermétalliques exposées à une solution de NaCl. Plus récemment, de nombreuses études [25–29] ont mesuré les potentiels de corrosion des particules intermétalliques riches en cuivre et en fer, les résultats sont résumés dans le Tableau I-3 [6].

De nombreuses recherches ont été réalisées afin d'élucider les mécanismes de corrosion localisée des particules intermétalliques [21,22,30–34], notamment concernant la phase S, pour laquelle deux morphologies d'attaques sont observées, comme présenté sur la Figure I-3. Sur cette image, les deux phénomènes de corrosion que peut subir la phase S sont visibles. En effet, certaines particules semblent intactes et la matrice d'aluminium autour d'elles est attaquée ; alors que d'autres particules sont dissoutes et une redéposition de cuivre est observée.

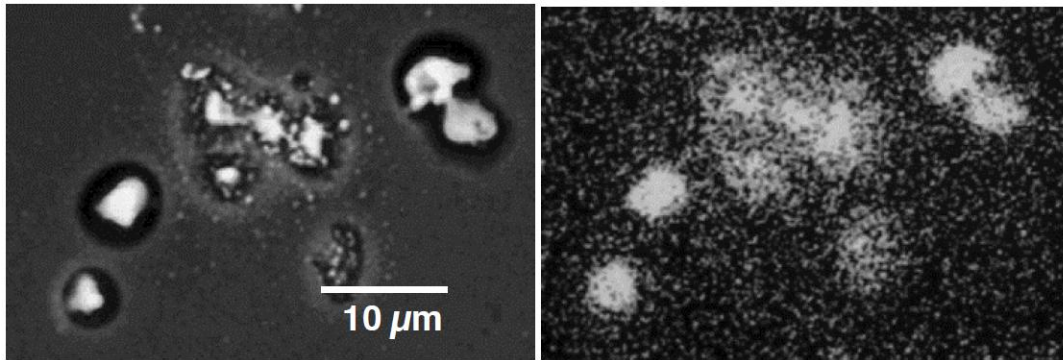


Figure I-3 : (a) Image MEB d'un ensemble de phase S sur un AA 2024-T3 exposé à une solution de 0,1 M NaCl pendant 5 heures. (b) Carte EDS de Cu correspondante. Figure de Buchheit *et al.* [30].

Buchheit *et al.* ont proposé un mécanisme pour expliquer ces deux types d'attaque [21,30]. Les phases S, Al_2CuMg , sont électrochimiquement actives par rapport à la matrice d'aluminium. La phase S subit donc d'abord une dissolution, le Mg et l'Al sont préférentiellement dissout ce qui provoque un enrichissement en cuivre de la particule. Cette particule enrichie en cuivre pourrait ensuite se comporter comme une cathode et induire la dissolution de la matrice d'aluminium adjacente. Buchheit *et al.* discutent aussi la possibilité que des clusters de cuivre de 10 à 100 nm se détachent de la particule et soient transportés plus loin sur la surface, comme détaillé sur la Figure I-4.

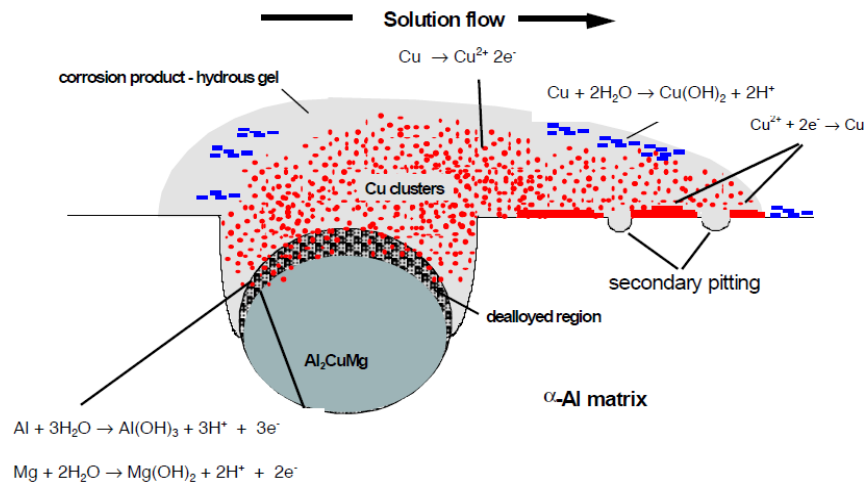


Figure I-4 : Mécanisme proposé par Buchheit *et al.* [30] pour expliquer la dissolution de la phase S provoquant une redéposition du cuivre.

I.I.5. Système peinture en aéronautique

Dans le secteur aéronautique, les alliages les plus utilisés sont ceux qui présentent les meilleures propriétés mécaniques, des séries 2000 et 7000. Malheureusement, ce sont également ceux qui sont les plus susceptibles vis-à-vis des phénomènes de corrosion. Il est donc nécessaire de les protéger contre la corrosion. Le système peinture classique utilisé en aéronautique est illustré sur la Figure I-5.

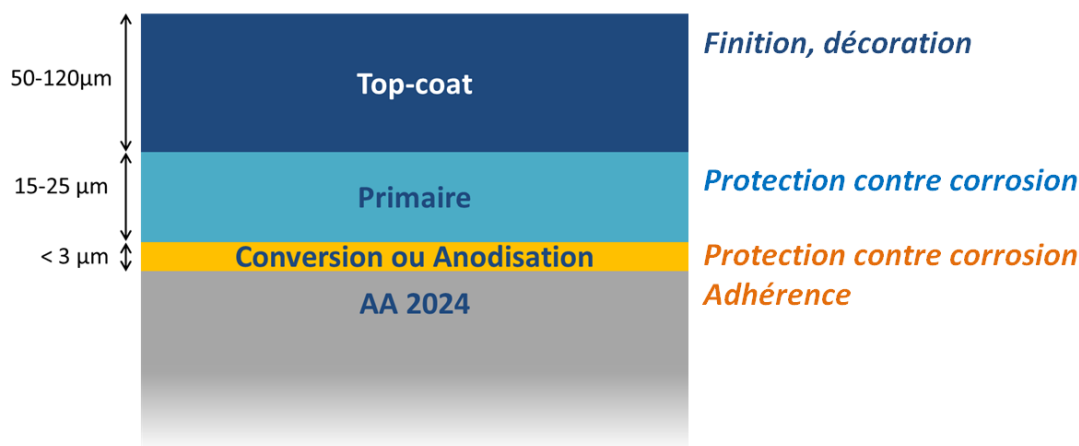


Figure I-5 : Schéma d'un système de protection utilisé dans l'industrie aéronautique. Figure adaptée de Twite *et al.* [35].

La première couche, en contact direct avec le substrat, peut être obtenue soit par anodisation soit par conversion chimique. Le rôle de cette première couche est de protéger de la corrosion et de favoriser l'adhésion entre le substrat et le primaire [35]. Toutes deux contiennent habituellement des chromates, mais de plus en plus de systèmes sans chrome sont développés ou en voie de développement.

L'anodisation permet d'accroître de manière électrochimique l'épaisseur de la couche d'oxyde naturellement présente à la surface des alliages d'aluminium; son épaisseur est en général de quelques micromètres. Le terme de conversion est employé pour désigner les traitements de surface qui "convertissent" l'oxyde naturel présent à la surface de l'aluminium en un oxyde plus protecteur, apportant une meilleure adhérence à la peinture ainsi qu'une résistance à la corrosion améliorée [16]. Les couches de conversion ainsi formées ont généralement une épaisseur de l'ordre d'une centaine de nanomètres [35].

La deuxième couche de ce système est le primaire qui joue un rôle essentiel dans la protection contre la corrosion. Son épaisseur est d'environ 15-25 μm , et il est généralement composé de pigments, chromatisés ou non, inclus dans une résine de type epoxy [35].

La dernière couche est le top-coat, d'une épaisseur variant entre 40 et 70 μm , elle forme une couche barrière qui permet de protéger contre les UV et contre les sollicitations mécaniques et chimiques (grêle, rayure, choc, pluie acide, skydrol...). Ce top-coat permet également de décorer l'avion aux couleurs de la compagnie aérienne et est généralement formulé à partir de résine polyurethane.

I.II. Les couches de conversion au chrome hexavalent

Les couches de conversion au chrome hexavalent (Cr(VI)) sont très largement utilisées en aéronautique, mais compte tenu de la toxicité du chrome hexavalent, des solutions de remplacement sont actuellement étudiées. Afin de trouver une alternative aux couches de conversion au chrome hexavalent, il est nécessaire de comprendre leur mode de formation ainsi que les mécanismes impliqués dans la protection contre la corrosion apportée par ces revêtements. Ainsi, de nombreux travaux de recherche ont été menés, et ont permis d'avoir une connaissance approfondie de ces couches de conversion au chrome hexavalent, appelée Chromate Conversion Coating (CCC) en anglais. Dans une première partie, le mécanisme de formation des couches de CCC est présenté, les deux parties suivantes détaillent la composition et la résistance à la corrosion de ces couches. Une quatrième partie présente l'effet du vieillissement de la couche de CCC sur sa résistance à la corrosion. Enfin, une dernière partie se concentre sur la toxicité du chrome hexavalent.

I.II.1. Mécanisme de formation des CCC

Pour créer une couche de conversion au chrome hexavalent, les pièces d'aluminium sont immergées dans une solution de conversion. La solution la plus largement utilisée pour former des CCC est l'Alodine 1200 S de Henkel, dont la composition est détaillée dans le Tableau I-4, le pH de la solution étant compris entre 1,3 et 1,6 [36–38].

Alodine 1200 S	% masse
CrO ₃	30–60 %
KBF ₄	10–30 %
K ₃ [Fe(CN) ₆]	10–30 %
K ₂ ZrF ₆	5–10 %
NaF	5–10 %

Tableau I-4 : Composition de la solution Alodine 1200 S (en % en masse), d'après la fiche de sécurité du produit [38].

De nombreuses études ont été réalisées et ont permis de comprendre le rôle de chaque composant de la solution. Le Cr(VI) apporté par CrO₃ est utilisé comme inhibiteur de corrosion [36]; son mécanisme est détaillé plus loin. Les ions fluorures apportés par KBF₄ et NaF servent d'activateur, les fluorures attaquent et amincissent la couche d'alumine, ce qui permet l'effet tunnel des électrons [16,39–42]. Le ferricyanure K₃Fe(CN)₆ est utilisé comme accélérateur, plusieurs auteurs ont constaté que pour un temps d'immersion égal, les solutions contenant le ferricyanure formaient des couches de conversion plus épaisses que celles sans ferricyanure [37,43–45]. Xia *et al.* [43] ont montré que Fe(CN)₆³⁻ est capable d'oxyder rapidement l'aluminium, et que Fe(CN)₆⁴⁻ réduit rapidement le Cr(VI), selon eux le ferricyanure a donc un rôle d'intermédiaire dans la réaction d'oxydoréduction à l'origine de la formation du CCC, qui accélère de façon significative la réduction du Cr(VI) en Cr(III) à la surface de l'alliage. Chidambaram *et al.* [36] ont consacré un article à l'étude du rôle de K₂ZrF₆ dans la formation des couches de conversion au chrome hexavalent et mettent en évidence la diminution de la tension interfaciale lorsque l'hexafluorozirconate est présent dans la solution. K₂ZrF₆ aurait donc pour rôle d'améliorer la mouillabilité de la surface, ce qui favoriserait la formation d'une couche de conversion uniforme. Les fluorures contenus dans K₂ZrF₆ ne seraient pas impliqués dans l'amincissement de la couche d'oxyde par les fluorures. Chidambaram *et al.* [36] proposent un schéma qui résume le rôle de chacun des constituants du bain de conversion dans la formation de la couche de CCC présenté en Figure I-6.

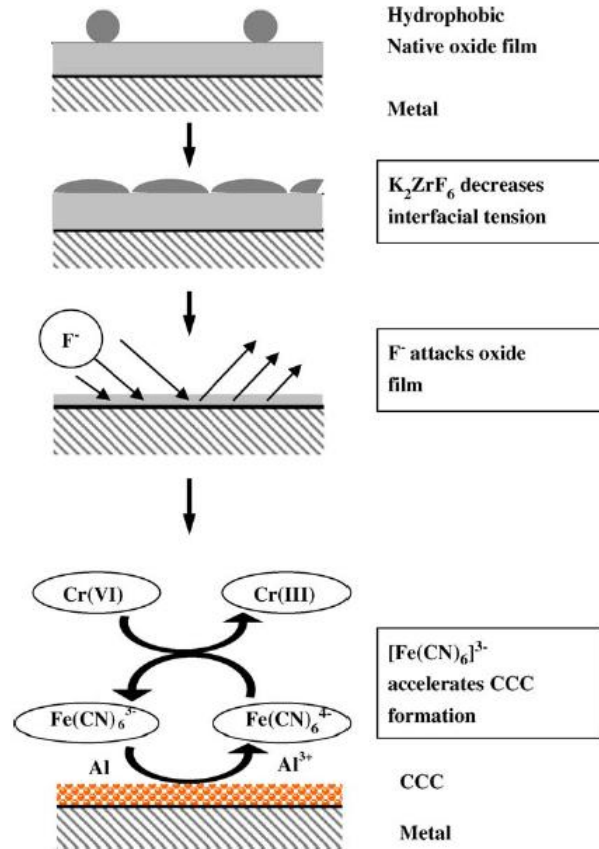
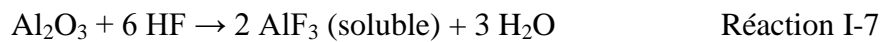


Figure I-6 : Schéma proposé par Chidambaram *et al.* [36] pour expliquer la formation d'une couche de CCC sur un alliage d'aluminium.

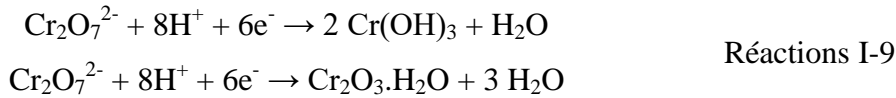
Le mécanisme de formation des CCC peut donc être décomposé en plusieurs étapes [36,37,46]: Les ions F⁻ attaquent la surface de l'alliage d'aluminium et dissolvent (partiellement ou totalement) la couche naturelle d'alumine (Réaction I-7).



Il semble que tous les auteurs ne soient pas totalement d'accord sur ce point. Pour certains auteurs, les fluorures affinent la couche d'alumine permettant le passage des électrons par effet tunnel [16,39–42]. Alors que selon d'autres auteurs, la couche d'alumine est totalement dissoute par les fluorures et l'aluminium métallique est en contact direct avec la solution [32,33,42]

Puis les réactions d'oxydation de l'aluminium (Réaction I-8) et de réduction des Cr(VI) en Cr(III) (Réactions I-9) ont lieu simultanément, formant un film hydraté protecteur sur la surface. Cette réaction est accélérée par la présence d'un catalyseur K₃Fe(CN)₆, comme détaillé précédemment.





La réaction globale de formation d'une couche de CCC est donc une réaction d'oxydoréduction entre le substrat d'aluminium et les ions chromates en solution, qui peut s'écrire selon la Réaction I-10.



Sur de l'aluminium pur, Brown *et al.* [47–49] ont montré que la formation de la couche de CCC débute au niveau des défauts présents à la surface, tels que des dislocations et des joints de grains. Ces défauts sont les lieux d'accumulation des impuretés, ce qui les rend cathodiques par rapport à la matrice.

McGovern *et al.* [50] ont étudié la formation d'une couche de CCC sur un alliage d'aluminium AA 2024-T3 et ont proposé le mécanisme présenté en Figure I-7. Selon eux, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ s'adsorbe préférentiellement sur les particules intermétalliques riches en cuivre ou en fer, ce qui réduit le transfert des électrons entre la surface et les espèces $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ présentes en solution, ralentissant la réduction du Cr(VI) en Cr(III) et la formation de la couche de CCC. La formation de la couche de conversion est donc ralentie au niveau des particules intermétalliques ce qui conduit à la formation d'une couche de CCC localement plus fine. Les résultats obtenus par Hagans *et al.* [51] mettent également en évidence une vitesse de formation des couches de CCC plus élevée sur la matrice d'aluminium que sur les particules intermétalliques.

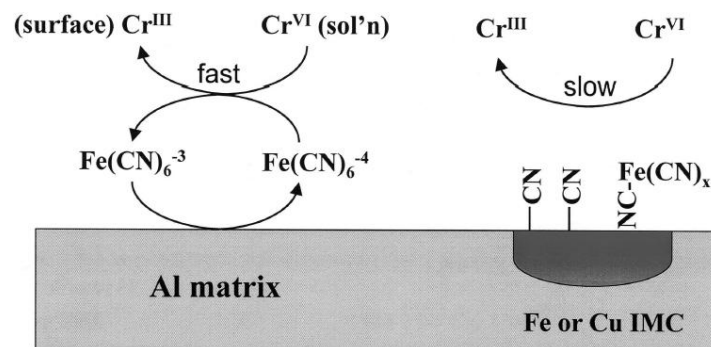


Figure I-7 : Formation de la couche de CCC sur la matrice d'aluminium et sur les particules intermétalliques. Figure de McGovern *et al.*[50].

I.II.2. Structure, composition et morphologie des couches de CCC

L'épaisseur moyenne de la couche de CCC obtenue après 5 minutes d'immersion dans une solution de conversion contenant un accélérateur a été publiée. Elle est de l'ordre de 400 nm, pouvant varier entre 100 nm et 1 μm en fonction de la composition de la solution, de son pH ainsi que du type d'aluminium converti. Plusieurs travaux ont indiqué que la couche de CCC est plus épaisse sur de l'aluminium pur que sur un alliage d'aluminium contenant du cuivre [16].

La composition chimique des CCC a été largement étudiée [37,43,52–55]. Ces études ont montré que la couche de CCC est composée d'oxyde de chrome, de composants du bain (fluorures et ferricyanures) et de composants du substrat. Le chrome présent dans les CCC est présent sous forme d'oxyde mixte hydraté de Cr(III) et de Cr(VI), le Cr(VI) représentant 1/3 du chrome total [54,55] et étant présent essentiellement dans la partie externe de la couche [37,52]. Il est généralement admis que la couche de CCC consiste en une couche d'oxyde hydratée de Cr(III) sur laquelle le Cr(VI) s'adsorbe [43,53,54].

Les couches de conversion au chrome hexavalent ont été décrites comme amorphes [56], formant un film constitué de particules sphériques. La taille des particules variant entre 2 et 4 μm selon Arrowsmith *et al.* [57] ou entre 10 et 60 nm de diamètre selon Treverton *et al.* [58] et Waldrop *et al.* [59]. La Figure I-8 présente l'image AFM obtenue par Waldrop *et al.* [59] sur une surface de AA 2024-T3 polie puis exposée à une solution de CCC et montre la taille des particules entre 10 et 60 nm de diamètre.

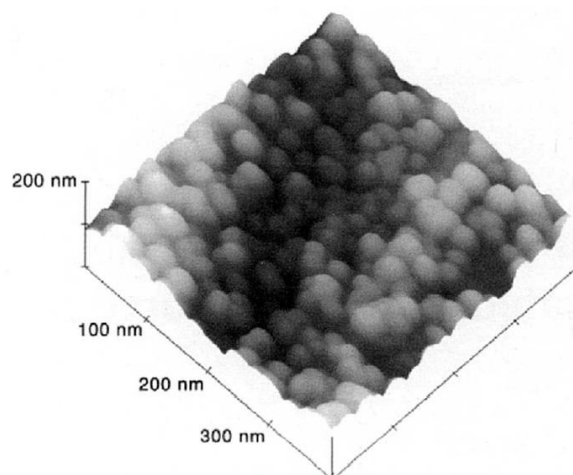


Figure I-8 : Image AFM de Waldrop *et al.* d'une surface de AA 2024-T3 polie puis exposée à une solution de CCC pendant 1 seconde [59].

I.II.3. Résistance à la corrosion des CCC et effet "self-healing" du chrome hexavalent

Les nombreux travaux réalisés sur les couches de conversion CCC ont mis en évidence que la protection contre la corrosion apportée par ces couches est liée à une combinaison de facteurs [60] :

- La couche d'oxyde de Cr(III) est insoluble en milieu aqueux et agit comme une barrière, protégeant l'alliage d'aluminium sous-jacent.
- Le Cr(VI) adsorbé à la surface empêche l'adsorption des anions tels que Cl^-
- La protection active est apportée par l'effet "self-healing" du chrome hexavalent

Le mécanisme proposé pour expliquer l'effet self-healing du chrome hexavalent est le suivant [46,54,55,61–63] :

- Le Cr(VI) est libéré dans l'environnement corrosif sous forme d'ion soluble en solution, HCrO_4^- ou CrO_4^{2-} , en fonction du pH.
- Le Cr(VI) est transporté (à travers le milieu aqueux) jusqu'à la zone non recouverte ou endommagée.
- Le Cr(VI) soluble est réduit sur la surface métallique et forme un hydroxyde de Cr(III) insoluble et protecteur.

I.II.4. Effet du vieillissement de la couche de CCC sur sa résistance à la corrosion

Plusieurs auteurs se sont intéressés à l'effet du vieillissement sur la composition d'un CCC et sur ses propriétés anticorrosion. Les résultats obtenus par Zhao *et al.* ont mis en évidence que la quantité Cr(VI) libérée de la couche de conversion diminue avec le temps de séchage à l'air [64]. La couche de conversion qui a subi un vieillissement à l'air est moins protectrice (courant de corrosion i_{corr} plus élevé), ce qui peut s'expliquer par l'apparition de fissures dans la couche de conversion, ainsi que par une mobilité réduite du chrome hexavalent [37]. Zhang *et al.* [46] confirment l'effet de ces deux facteurs et attribuent la diminution de la résistance à la corrosion des CCC au cours du temps à la fois à la fissuration de la couche due à une déshydratation et à une perte de mobilité des Cr(VI).

Laget *et al.* [65] ont consacré un article à l'étude de l'effet de la déshydratation de la couche de CCC sur ses propriétés de résistance à la corrosion. Leurs résultats confirment que la déshydratation est à l'origine de la perte de résistance à la corrosion observée après un vieillissement à température ambiante ou après un traitement thermique à basse température ($< 150^{\circ}\text{C}$). Selon eux, la déshydratation provoque un raccourcissement des liaisons Cr(III)-Cr(III), ce qui est interprété comme une consolidation de la structure $\text{Cr}(\text{OH})_3$ du CCC, conduisant à une fissuration et à la perte de mobilité des Cr(VI). La Figure I-9 présente les images obtenues au MEB environnemental, permettant de suivre l'évolution de la fissuration de la couche de CCC. L'échantillon introduit dans le MEB est fraîchement préparé et encore humide. Les conditions utilisées permettent à l'eau de rester sous forme liquide au début de l'analyse, puis la température et la pression sont ajustées pour provoquer le passage de l'eau sous forme vapeur de façon contrôlée pour suivre un séchage lent de la couche de conversion. Ainsi, on constate que la surface est initialement non fissurée. Les premières fissures semblent d'abord être fines et superficielles avant de s'élargir pour former un réseau interconnecté de fissures.

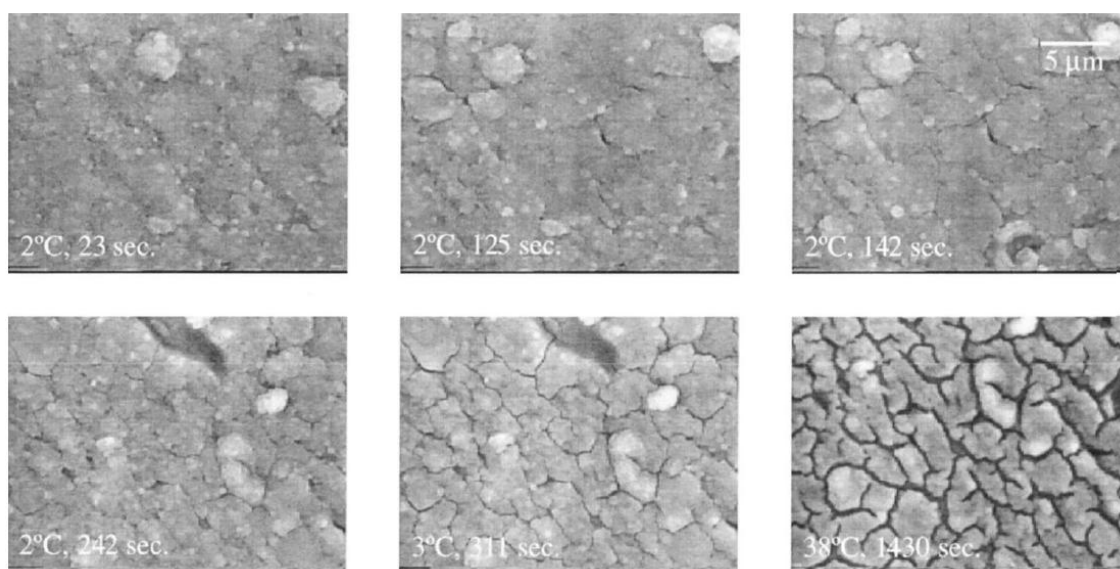


Figure I-9 : Formation de fissures lors du séchage de la couche de CCC observé par MEB environnemental. La température et le temps cumulé d'exposition sont indiqués sur chaque image. Figure de Laget *et al.* [65].

I.II.5. Toxicité du chrome hexavalent

Le chrome hexavalent a fait l'objet de nombreuses études qui ont démontré sa toxicité [66,67]. Le chrome VI est classé cancérigène certain pour l'Homme depuis 1990 (groupe 1 du CIRC (Centre

International de la Recherche sur le Cancer)). Le cancer lui étant principalement associé est celui des poumons mais certains travaux lui attribuent aussi une augmentation des cancers nasaux et des sinus [68].

L'utilisation de chrome hexavalent est donc strictement réglementée. Aux Etats-Unis, le texte du ministère du travail intitulé "Occupational Exposure to Hexavalent Chromium" paru en 2006 a pour but d'encadrer l'utilisation du chrome hexavalent [69]. En Europe, le chrome hexavalent est listé dans la directive européenne RoHS (Restriction of Hazardous Substances), aussi appelée directive 2002/95/EC qui vise à limiter l'utilisation de six substances dangereuses [70]. Le chrome hexavalent fait également partie de l'annexe XIV de la réglementation européenne REACH (Registration, Evaluation and Authorisation of Chemicals) et son utilisation devait être soumise à autorisation à partir de Septembre 2017 [71]. Un nouveau délai a été accordé en juin 2016 par la réglementation européenne REACH et cette date limite de septembre 2017 a été reportée de 7 ans, soit jusqu'à septembre 2024.

I.III. Les couches de conversion TCP

Pour remplacer les couches de conversion chromatées, des couches de conversion à base de chrome trivalent ont été développées. Les premiers travaux sur des couches de conversion à base de Cr(III) ont été réalisés par Agawarla et Paerlstein en 1994 [72]. Ces auteurs ont étudié des couches formées par immersion dans une solution contenant uniquement du sulfate de chrome(III) et des fluorures. Cependant, la majorité des couches de conversion à base de chrome trivalent étudiée aujourd'hui contiennent aussi un sel de zirconium, qui représente l'élément principal de la couche de conversion. Ces couches sont généralement désignées par l'acronyme TCP (correspondant à Trivalent Chromium Protection), et ont été développées et brevetées par NAVAIR en 2002 [73].

I.III.1. Composition des solutions de TCP

Plusieurs solutions commerciales de TCP sont disponibles sur le marché, la composition variant légèrement d'une solution à l'autre. Le Tableau I-5 détaille la composition des différentes solutions étudiées dans certains travaux académiques ou industriels.

Nom commercial	Composition	Référence
Metalast	BF_4^- , Zr_4^+ , F^- , Cr^{3+}	[74]
Alodine T5900	K_2ZrF_6 , SO_4^{2-} , HBF_4 , Cr^{3+}	[3]
SurTec 650	Cr(III) et zirconium	[2]
Bain formulé par Chen <i>et al.</i>	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ (0.01M), K_2ZrF_6 (0.02M), NaF (0.01M)	[75,76]

Tableau I-5 : Composition des différents bains de TCP.

Chen *et al.* [76] ont étudié l'impact de la concentration en chrome dans la solution TCP sur la morphologie des couches de TCP formée. En évaluant des solutions sans chrome et avec 0,01M ou 0,02M de Cr(III), ils observent que les couches contenant du chrome sont plus denses que celles contenant seulement du zirconium, et qu'une couche de conversion moins uniforme et légèrement craquelée est obtenue avec une concentration en Cr(III) trop élevée. Leur conclusion est donc que pour un bain contenant 0,02M de K_2ZrF_6 , la concentration optimale en $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ est de 0,01M.

I.III.2. Mécanisme de formation des TCP et suivi *in situ*

Le mécanisme de formation des couches de conversion à base de chrome trivalent est totalement différent de celui des couches de conversion chromatées puisque la force motrice de la réaction de formation du TCP est l'augmentation du pH et non une réaction d'oxydoréduction entre les ions en solution et le substrat métallique comme c'est le cas pour les couches au chrome hexavalent [77].

Le mécanisme de formation d'une couche de conversion TCP peut être décomposé en plusieurs étapes. La première étape est la dissolution de la couche d'oxyde natif du substrat provoquée par les ions fluorures présents dans la solution et facilitée par l'acidité du milieu [3,74,78]. Les ions F^- augmentent la solubilité d' Al^{3+} et empêchent la formation de Al_2O_3 [66,79]. De la même façon que pour les couches de CCC, certains auteurs indiquent une dissolution complète de la couche d'alumine qui exposerait l'aluminium métallique [3] alors que d'autres travaux indiquent un affinement de cette couche d'oxyde sans qu'elle ne soit complètement dissoute [78].

Dardona *et al.* ont suivi la formation d'une couche de TCP *in situ* par spectroscopie ellipsométrique [78]. Selon eux, la première étape de formation du TCP n'est pas une dissolution complète de la couche d'oxyde, mais un affinement de cette couche. Ils précisent que cet amincissement de la couche d'oxyde est nécessaire pour que la couche de TCP puisse se former.

L'affinement de la couche d'alumine implique une augmentation à la fois de l'effet tunnel des électrons et du champ électrique à travers la couche d'oxyde, permettant la migration des ions aluminium [78]. Il semble qu'aucune preuve de la dissolution complète de la couche d'oxyde par les fluorures n'ait été apportée. Le mécanisme le plus précisément décrit est celui d'un affinement de la couche d'oxyde, sans la dissoudre complètement. Ce mécanisme d'affinement de la couche semble donc le plus vraisemblable.

La réaction d'oxydation de l'aluminium s'accompagne d'une réduction de l'oxygène dissout et éventuellement d'une formation d'hydrogène, qui consomment des protons et provoquent donc une augmentation locale du pH à l'interface entre le métal et la solution [3,74,78,80]. L'augmentation du pH entraîne la précipitation d'oxyde et d'hydroxydes de Cr^{3+} et Zr^{4+} à la surface [77].

Dong *et al.* [74] ont apporté des précisions à ce mécanisme général, permettant d'expliquer la structure en deux couches des TCP observée par la plupart des auteurs (détaillée dans le paragraphe suivant). Le mécanisme qu'ils proposent est une adaptation de celui proposé par Wen *et al.* en 2008 [80]. La couche interne se forme lors de l'augmentation rapide du pH à l'interface. Les ions Cr^{3+} et Zr^{4+} présents en concentration importante forment des cations $\text{Cr}(\text{OH})_x^{(3-x)+}$ et $\text{Zr}(\text{OH})_x^{(4-x)+}$ qui migrent vers les régions cathodiques à la surface du métal, où ils sont complètement hydrolysés et forment ainsi une couche dense. Cette première couche formée ralentit les réactions d'oxydation du métal et de réduction des protons qui avaient lieu à la surface du métal. La réduction des protons a alors lieu au niveau des zones cathodiques qui se forment transitoirement, entraînant une augmentation du pH et une précipitation du zirconium et du chrome. Une fois ces zones recouvertes, la réduction des protons se déplace et a lieu sur une autre zone de la surface, créant de nouveaux lieux de précipitation. Ces précipitations localisées fluctuantes conduisent à la formation d'une couche irrégulière, contenant des défauts qui correspondent à la couche supérieure des TCP [74].

Li *et al.* [3] ont également proposé une explication pour la structure en deux couches observée sur les couches de TCP. Selon eux, une fois que la couche d'oxyde est dissoute, l'aluminium exposé subit une oxydation dans le milieu riche en fluorure de la solution (provenant de l'hydrolyse de

l'hexafluorozirconate et de HBF_4), formant des ions AlF_6^{3-} ce qui conduit à la formation d'une couche interfaciale composée de fluoroaluminates.

L'augmentation locale du pH à l'origine de la formation des couches de conversion a été mesurée par Li *et al.* en 2013 [81]. En utilisant une microélectrode en tungstène, ils ont démontré que le pH proche de la surface de l'alliage d'aluminium AA 2024 augmente lorsque la surface de l'alliage est exposée à la solution de conversion. Leurs expériences ont permis de mesurer une augmentation de pH de 3,9 à 4,8 dans une solution de TCP (Alodine T5900), et de 2,5 à 6,9 dans une solution de conversion à base de titane (Alodine 5200). L'augmentation du pH est attribuée aux réactions cathodiques consommant des protons qui ont lieu à la surface de l'alliage d'aluminium après la dissolution de l'oxyde natif : dégagement d'hydrogène et réduction de l'oxygène. Le pH élevé provoque l'hydrolyse des espèces présentes en solution, qui précipitent et forment une couche hydratée d'oxyde.

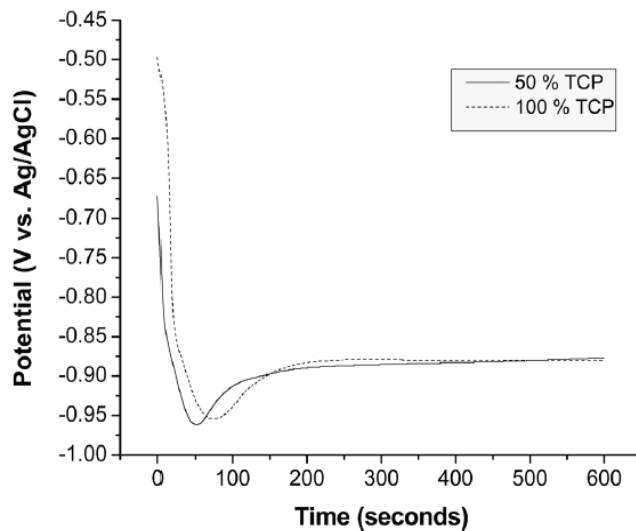


Figure I-10 : OCP en fonction du temps pendant la formation du TCP sur AA2024. Deux solutions étudiées : Alodine 5900 RTU non diluée et diluée à 50%. Figure de Li *et al.* [3].

Plusieurs auteurs [2,3,75] ont étudié le mécanisme de formation de la couche de conversion en suivant l'évolution *in situ* de l'OCP (Open Circuit Potential, potentiel à circuit ouvert) lorsque le substrat est mis en contact avec la solution de TCP. Ce type d'expérience avait déjà été réalisé avec des conversions au chrome hexavalent. La Figure I-10 présente la courbe d'OCP en fonction

du temps obtenue par Li *et al.* [3] lors de l'immersion d'un échantillon de AA 2024 dans une solution de TCP. Trois zones se distinguent et correspondent aux étapes de formation d'une couche de TCP :

- Entre 0 et 50-75 sec : chute de potentiel correspondant à l'attaque de la couche d'alumine par les ions fluorures présents dans la solution. L'OCP atteint son minimum après 50-75 secondes d'immersion dans la solution.
- Entre 50-75 et 100-200 sec : augmentation légère du potentiel, correspondant à la formation de la couche de TCP.
- Entre 100-200 et 600 sec : stabilisation du potentiel jusqu'à la fin de la mesure.

Qi *et al.* [2] ont réalisé le même type d'expérience et obtiennent un résultat comparable, avec un potentiel stable final de -1.51 V/ECS. Ils mentionnent que cette valeur de potentiel est largement inférieure au potentiel d'équilibre Cr(III)/Cr(VI) qui est de -1 V/ECS [11,82], ce qui indique que l'oxydation directe du Cr(III) sur le substrat d'aluminium ne devrait pas se produire.

Dardona *et al.* [78] ont suivi la formation d'une couche de TCP in-situ par spectroscopie ellipsométrique et ont observé une croissance de la couche en trois étapes. Après une période d'environ 100 secondes au cours de laquelle il n'y a pas de croissance significative (période qu'ils attribuent à dissolution de l'oxyde natif), la couche de TCP se forme dans un premier temps de façon linéaire (0,4 nm/sec jusqu'à 300 sec d'immersion) puis dans un second temps de façon logarithmique pour atteindre une épaisseur finale de 125 nm après 880 secondes d'immersion.

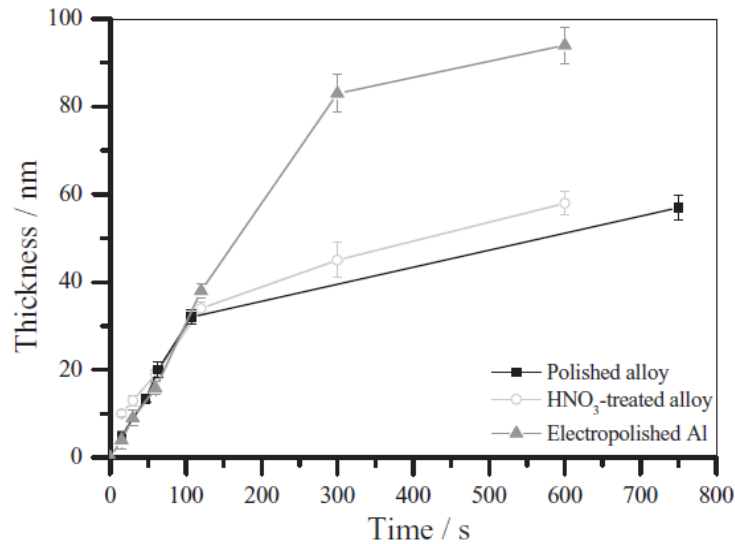


Figure I-11 : Epaisseur de la couche de conversion en fonction du temps d'immersion dans la solution de TCP. Comparaison des résultats obtenus sur aluminium pur (Electropolished Al), et sur un alliage AA 2024-T351 poli (Polished alloy) ou désoxydé dans l'acide nitrique (HNO₃-treated alloy). Figure de Qi *et al.* [83].

Qi *et al.* [83] ont aussi étudié la vitesse de formation d'une couche de TCP. D'après leurs résultats sur aluminium pur (appelé "Electropolished Al" sur la Figure I-11), la vitesse de croissance de la couche est de $\approx 0,27$ nm/s jusqu'à 300 secondes d'immersion, puis de $\approx 0,08$ nm/s entre 300 et 600 secondes d'immersion. Ces résultats sont présentés sur la Figure I-11 ci-dessus et sont comparables à ceux reportés par Dardona *et al.* [78]. Deux hypothèses sont formulées pour expliquer la réduction de la vitesse de croissance de la couche après 300 secondes d'immersion : Soit la couche de conversion devenue plus épaisse gêne le transport des espèces jusqu'à la surface de l'aluminium; soit des changements dans l'épaisseur et la composition de la couche d'alumine interfaciale peuvent se produire et réduire l'effet tunnel des électrons qui réduit la vitesse de la réaction cathodique et de la déposition du revêtement [83].

De nombreux articles consacrés à l'étude des TCP mesurent l'épaisseur des couches de conversion par différentes méthodes. Ainsi Li *et al.* ont reporté une épaisseur d'environ 90 nm pour un TCP formé sur du AA 2024, mesurée par ellipsométrie [81], et entre 50 et 120 nm pour les mesures par MET [3]. Guo *et al.* ont également observé par MET une coupe FIB d'un échantillon de AA 2024 recouvert d'un TCP et ont conclu à une épaisseur entre 40 et

120 nm [77]. De la même manière, Chen *et al.*[76] ont mesuré une épaisseur de 90 nm pour un TCP formé sur l'alliage d'aluminium AA 5052.

Li *et al.* et Qi *et al.* ont réalisés des mesures d'épaisseur de TCP formés sur différents alliages d'aluminium. Ainsi, Li *et al.* estiment que pour un TCP formé dans les mêmes conditions expérimentales, la couche formée sur un alliage AA 6061 est deux fois plus épaisse que celle formée sur un alliage AA 2024, et que l'épaisseur d'un TCP sur un alliage AA 7075 est similaire à celle sur un alliage AA 2024 [84]. Qi *et al.* [83] ont montré que l'épaisseur d'un TCP formé sur aluminium pur est environ deux fois plus importante que celle d'un TCP formé sur un alliage AA 2024, comme illustré sur la Figure I-11.

I.III.3. Structure, composition et morphologie des TCP

Les premiers auteurs ayant étudié la composition et la structure d'un TCP sont Dong *et al.* en 2010 [74], leur étude compare les couches de conversion TCP formées par immersion à celles formées par électrodéposition. En utilisant la réflectométrie neutronique et la réflectométrie des rayons X, ils ont déterminé la composition du TCP comme étant $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot i\text{H}_2\text{O} \cdot x(\text{ZrO}_2 \cdot j\text{H}_2\text{O})$ avec $i=2,10 \pm 0,55$, $j=1,60 \pm 0,45$ et $x = 0,85 \pm 0,14$.

En comparant leurs résultats à d'autres travaux sur les TCP, ils constatent qu'il y a moins de chrome dans les TCP formés par immersion que par électrodéposition. Cela s'explique par le fait que d'après le diagramme de Pourbaix, le Zr(IV) précipite avant le Cr(III), or dans les TCP formés par immersion, le gradient de pH est déterminé par la vitesse de dissolution de l'aluminium, qui diminue une fois que la couche de conversion se forme. Le gradient de pH devient donc plus faible, favorisant la précipitation du Zr par rapport à celle du Cr, jusqu'à ce que finalement seulement le zirconium précipite. Au contraire, lors de l'électrodéposition, le gradient de pH est plus important et est maintenu constant grâce à la polarisation, ce qui explique pourquoi le chrome est détecté en plus grande quantité dans les couches formées par électrodéposition [74]. Dong *et al.* constatent que le TCP formé par immersion est composé de deux couches, avec une couche interne plus dense que la couche externe [74].

Li *et al.* [3] ont observé par diffraction des rayons X une structure biphasée pour les TCP, avec une couche externe composée de zircon hydraté ($\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et une couche interne de

fluoroaluminate (K_xAlF_{3+x}). Le ratio O/Zr observé par spectroscopie Auger est proche de 2/1, ce qui est cohérent avec la formation de ZrO_2 .

D'après les analyses XPS réalisées par Chen *et al.* [76], la couche de TCP est composée de Cr_2O_3 , $Cr(OH)_3$, Al_2O_3 , $Al(OH)_3$, ZrO_2 , $Zr(OH)_4$, AlF_3 et ZrF_4 . Leur article de 2012 présente des profils SIMS en profondeur, ils décrivent le TCP formé sur un alliage d'aluminium AA 5052 par une structure en deux couches, avec une couche interne riche en zirconium et une couche externe riche en chrome [75]. Guo *et al.* [77] montrent par leurs analyses EDS sur une coupe observée au MET que le TCP contient les éléments Zr, Cr, O, Al, F et que le Zirconium représente 40% de la couche de conversion. Ils observent un enrichissement en F à l'interface entre le substrat et la couche de TCP et proposent une structure en deux couches pour les TCP avec une couche d'oxyde de zirconium et de chrome en surface et une couche interfaciale composée d'oxyde d'aluminium et d'oxyfluorures. Ils indiquent également que la quantité de chrome dans la couche est quatre fois inférieure à celle de zirconium et leurs résultats XPS révèlent que le chrome est présent sous la forme de Cr_2O_3 et de $Cr(OH)_3$.

Qi *et al.* [2] proposent une structure en deux couches pour un TCP formée sur de l'aluminium pur : la couche interne de quelques nanomètres d'épaisseur, qui contient des quantités négligeables de Zr et Cr, dont l'épaisseur n'évolue pas avec le temps d'immersion et la couche externe, plus épaisse, qui croît avec le temps d'immersion et qui est composée de zirconium et de chrome. Les profils réalisés par GDOES montrent que les éléments Zr, Cr, C et S sont présents dans la couche de conversion. Les analyses EDS révèlent un enrichissement en fluor à l'interface entre TCP et substrat. Leurs résultats montrent également que le ratio atomique Zr/Cr ne change pas de façon significative avec le temps d'immersion, la valeur moyenne du rapport Cr/Zr (déterminé par RBS) étant de $0,46 \pm 0,03$ pour un TCP formé sur aluminium pur.

Leurs travaux sur TCP formés sur un alliage d'aluminium AA 2024 [83] montrent une valeur de Cr/Zr de $0,45 \pm 0,03$, comparable au résultat obtenu sur aluminium pur. Ils précisent également que la valeur de 0,45 déterminée par RBS est légèrement différente de celle de 0,31 obtenue par XPS.

Qi *et al.* [83] proposent une structure en trois couches pour décrire la couche de TCP formée sur un alliage d'aluminium AA 2024, avec une couche externe riche en aluminium, une couche intermédiaire contenant le zirconium et le chrome et une couche interne riche en aluminium. La

couche externe riche en aluminium est observée pour des échantillons traités 60 ou 120 secondes, mais n'est pas détectée dans le cas de couches de conversion formées en 30 ou 300 secondes d'immersion. Ils évoquent une formation transitoire de cette couche qui pourrait être due aux différences de pH et de concentration en Al^{3+} dans la solution. De plus, les travaux de Qi *et al.* [83] mettent en évidence un enrichissement en cuivre sous la couche interfaciale riche en fluoroaluminates du TCP formé sur un alliage AA 2024. Leurs images MET montrent que l'épaisseur de cette couche de cuivre est d'environ 2 nm. Sur leurs images MET, Qi *et al.* [83] observent des zones plus claires que le reste de la couche, qui se forment dans la couche interne du TCP et sont épaisses de quelques nanomètres. Après s'être assurés que ces zones ne sont pas créées par la procédure de préparation de l'échantillon, ils les attribuent à une corrosion localisée qui se produirait pendant la croissance de la couche de conversion.

La densité moyenne d'une couche de TCP a été estimée par Qi *et al.* en se servant de l'épaisseur de la couche ainsi que de sa composition et est évaluée à $2,8 \pm 0,4 \text{ g/cm}^3$ [2] pour un TCP formé sur un alliage d'aluminium AA 2024 et à $2,5 \text{ g/cm}^3$ [2] pour un TCP formé sur de l'aluminium pur. Il est généralement admis que les TCP présentent une structure amorphe [2,75]. Li *et al.* [3] ont observé la morphologie des couches de TCP par AFM et ont décrit une structure nodulaire, ainsi qu'une couche de conversion qui se conforme à la morphologie du substrat puisque la rugosité (RMS) mesurée sur l'échantillon converti est de 21,3 nm, ce qui est très proche de la rugosité de 20,9 nm mesurée sur l'échantillon avant d'être immergé dans la solution de TCP [3]. Les travaux de Guo *et al.* [77] confirment la structure nodulaire de la couche de TCP puisqu'ils ont observé par MEB la formation de particules rondes d'environ 500 nm de diamètre qui se regroupent pour former un film compact. Ils précisent que cette morphologie de surface est similaire à celle observée pour les CCC.

I.III.4. Présence de Cr(VI) dans les couches de conversion TCP

Les couches de conversion TCP ont été développées pour que le chrome soit présent uniquement sous la forme de Cr(III), dans les bains de conversion et sur les pièces converties. La présence de Cr(VI) dans la solution de conversion n'a jamais été observée, et il semble généralement admis que la solution contient du chrome uniquement sous la forme de Cr(III) [85]. Cependant, différentes études [2–4,77,83,85,86] ont montré la présence de Cr(VI) dans les couches de

conversion de TCP ayant subi un vieillissement à l'air ou une immersion dans une solution de NaCl.

Pour étudier la présence de Cr(VI), des tests utilisant le 1,5-Diphenylcarbazide (abrégé DPC) peuvent être utilisés. En effet, le DPC (CAS 140-22-7) est utilisé comme réactif pour un test colorimétrique qui révèle la présence de Cr(VI). Le DPC réagit avec le chrome hexavalent à pH acide pour former un complexe de couleur rouge-violet et ne réagit pas avec le chrome trivalent. Pour détecter les légers changements de couleur de la solution qui apparaissent en cas de faible concentration en Cr(VI), l'absorbance de la solution est mesurée par un spectromètre UV-Visible. Cette méthode peut être quantitative si on utilise le spectromètre UV-Visible et si une courbe d'étalonnage est réalisée avec des solutions de concentration en Cr(VI) connues. Le test au diphenylcarbazide est en général utilisé pour révéler la présence de chrome hexavalent dans une solution. Cette méthode est aussi utilisée pour tester la présence de Cr(VI) sur des pièces, comme expliqué dans l'article de Rochester *et al.* [86]. Les pièces recouvertes de TCP sont placées au dessus d'un cristalliseur, le tout est introduit dans le brouillard salin. L'eau récupérée après 24 heures d'exposition au BS est ensuite acidifiée et testée au DPC pour étudier la présence de Cr(VI). Dans ce même article, les auteurs précisent que cette méthode est proche des tests décrits dans les normes GMW3034 et ISO 3616.

I.III.4.1. Vieillessement du TCP à l'air

Iyer *et al.* [85] ont utilisé la méthode du DPC et montrent qu'un TCP fraîchement préparé ne contient pas de Cr(VI). Ils valident leur méthode de test en l'utilisant pour détecter le Cr(VI) sur des échantillons convertis par Alodine 1200S. Guo *et al.* [77] analysent une couche de conversion TCP formée sur un alliage d'aluminium AA 2024-T3 par XPS et présentent le spectre du Cr2p obtenu, indiquant que le chrome est présent seulement au degré d'oxydation +III, sous la forme d'oxyde (Cr_2O_3) et d'hydroxyde ($\text{Cr}(\text{OH})_3$).

A l'inverse, les analyses XPS et Raman réalisées par Qi *et al.* [2] sur des couches de TCP formées sur de l'aluminium pur et analysés 1 H après la formation du TCP révèlent la présence de Cr(VI). Les auteurs supposent que le Cr(VI) est produit pendant la formation de la couche de conversion. Ils prouvent le rôle de l'oxygène dans la formation du Cr(VI) en montrant que lorsque le bain de

TCP est désaéré, il n'y a pas de Cr(VI) détecté sur les TCP. Une analyse XPS est réalisée pour quantifier le Cr(VI) présent dans la couche de conversion TCP et indique que le niveau de Cr(VI) est proche de la limite de détection de l'XPS, et que le CrF_3 interfère avec le signal du Cr(VI), ce qui rend difficile la quantification. Ils estiment finalement que le Cr(VI) représenterait entre 0,1 et 1% du poids de la couche de TCP.

Les mêmes auteurs [83] ont réalisés une analyse XPS d'un TCP formé sur un alliage d'aluminium AA02024 et concluent qu'il est possible qu'une petite quantité de Cr(VI) soit présente dans les TCP.

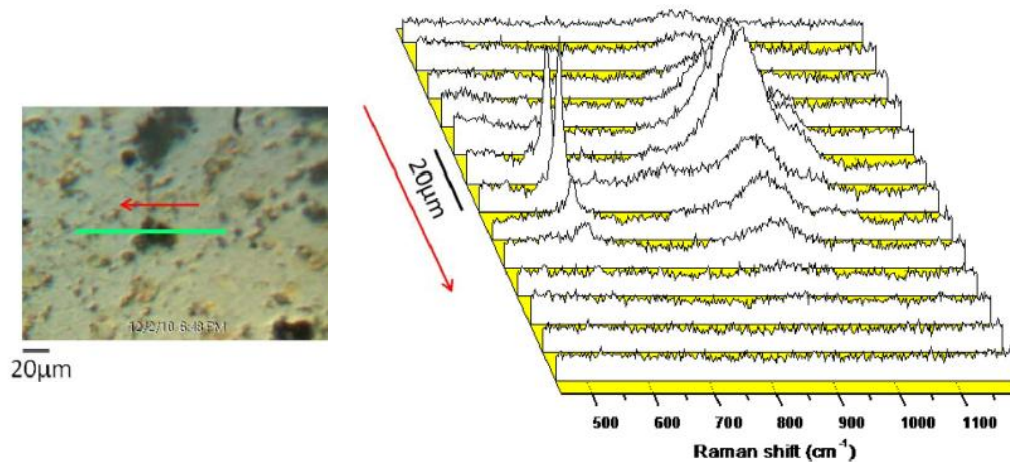


Figure I-12 : Image optique et spectre Raman *ex situ* correspondant, enregistré sur une ligne de 100 μm traversant un précipité dans un trou sur un TCP formé sur AA2024. Figure de Li *et al.* [3].

Li *et al.* [3,4] ont aussi démontré la présence de Cr(VI) sur un TCP par spectroscopie Raman. Leurs résultats présentés sur la Figure I-12 montrent que la bande à 880 cm^{-1} est détectée seulement au-dessus de la particule intermétallique. Cette bande correspond à la liaison Cr(VI)-O qui est attendue à une longueur d'onde de $840\text{-}904\text{ cm}^{-1}$, et ne peut être confondue avec des bandes de Cr(III)-O qui sont à une longueur d'onde de $520\text{-}580\text{ cm}^{-1}$ [3]. Dans un autre article consacré à l'étude de la formation du Cr(VI) sur les TCP [4], Li *et al.* détaillent ces résultats et confirment que le Cr(VI) est détecté uniquement sur le TCP formé au-dessus des intermétalliques qui contiennent du cuivre. Ils ne détectent pas de Cr(VI) sur les intermétalliques sans cuivre, ni sur la matrice d'aluminium.

I.III.4.2. Exposition du TCP à une solution de NaCl

Rochester *et al.* [86] ont été les premiers à rapporter la formation de chrome hexavalent sur des couches de conversion au chrome trivalent. Ils ont adapté la méthode de test au DPC pour pouvoir l'appliquer à la détection du Cr(VI) sur les pièces converties, comme mentionné au début de ce paragraphe. Leur conclusion est que du Cr(VI) est formé pendant la corrosion des pièces recouvertes de TCP.

En utilisant une méthode similaire, Iyer *et al.* [85] concluent qu'il n'y a pas de Cr(VI) détecté sur un TCP exposé à une solution de NaCl. Ils admettent une possible formation de Cr(VI) temporaire qui ne serait pas détectable par leur méthode. Ils admettent aussi que, dans des conditions oxydantes très sévère, du Cr(VI) peut probablement se former, mais que cela n'a pas été démontré, et que ces conditions ne sont pas représentatives des conditions réelles auxquelles un TCP est amené à être exposé.

Li *et al.* [4] ont réalisé des mesures de spectroscopie Raman sur des échantillons de AA 2024 recouverts de TCP puis immergés dans une solution à 0,5 mol/L de NaCl pendant 3 jours. Les résultats indiquent que le Cr(VI) est détecté partout sur la surface de l'échantillon et non uniquement au dessus des intermétalliques contenant du cuivre, comme c'était le cas pour un vieillissement à l'air.

I.III.4.3. Mécanisme de formation du Cr(VI) dans les couches de TCP

Plusieurs études ont montré que dans des milieux sans oxygène, le Cr(III) des TCP ne s'oxyde pas en Cr(VI) [2,4], la présence d'oxygène semble donc être une condition nécessaire à la formation de Cr(VI).

Rochester *et al.* [86] concluent que l'environnement du brouillard salin est suffisamment oxydant pour transformer du Cr(III) en Cr(VI), probablement à cause de l'oxygène présent dans l'atmosphère, sans proposer de mécanisme pour expliquer comment l'oxygène peut oxyder le Cr(III).

L'article de Li *et al.* [4] présente de nombreux résultats sur la présence ou non de Cr(VI) avec ou sans exposition à l'air et après des expositions à H₂O₂. Leur étude approfondie et leurs analyses de la composition des TCP à un niveau local leur permet de proposer un mécanisme résumé sur la Figure I-13.

Le mécanisme en deux étapes proposé est le suivant [4]:

- L'oxygène diffuse à travers la couche hydratée de TCP pour atteindre les intermétalliques riches en cuivre où il peut être réduit et former du H_2O_2 localement.
- Le peroxyde d'hydrogène produit est un oxydant puissant et peut oxyder localement le Cr(III) du TCP en Cr(VI).

Sur les échantillons vieillis à l'air, la formation de Cr(VI) est localisée au niveau des particules intermétalliques riches en cuivre où le H_2O_2 est formé. Lorsque le TCP est immergé, le H_2O_2 produit localement peut diffuser au delà de la périphérie des particules intermétalliques riches en cuivre et cela expliquerait pourquoi du Cr(VI) est détecté partout sur l'échantillon après immersion dans NaCl [4].

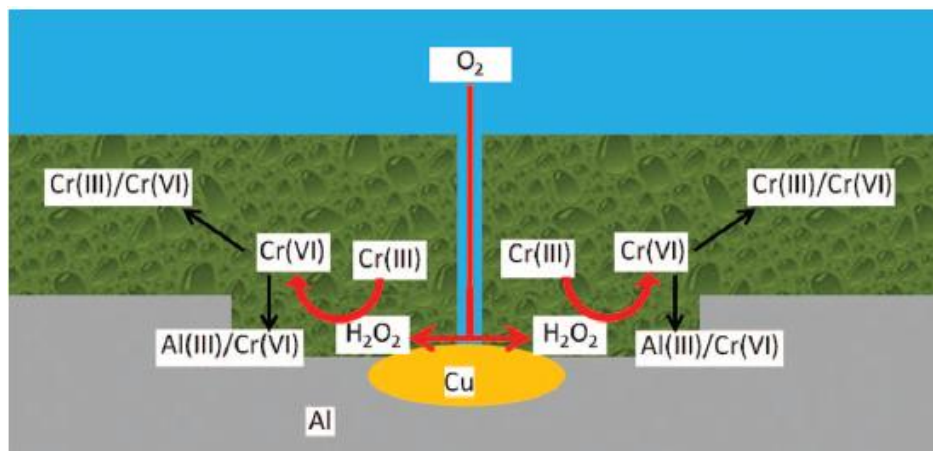


Figure I-13 : Mécanisme proposé par Li *et al.* [4] pour expliquer la formation de Cr(VI) dans une couche de TCP lors d'une immersion dans une solution aérée.

I.III.5. Homogénéité des couches de TCP

Plusieurs études ont porté sur la question de l'homogénéité des couches de conversion de TCP, pour déterminer si la couche de conversion se forme de la même manière sur les particules intermétalliques présentes à la surface des alliages d'aluminium que sur le reste de la matrice d'aluminium.

Li *et al.*[3] ont montré par une analyse EDS que la couche de TCP se forme sur la majorité de la surface de l'aluminium mais pas sur tous les intermétalliques contenant du cuivre. En effet, certaines particules intermétalliques contenant du cuivre semblent ne pas être recouvertes par la couche de conversion. Leurs résultats ont aussi mis en évidence que la distribution du chrome n'est pas homogène dans le revêtement, une quantité plus importante de chrome est détecté autour

des trous (EDS et Raman). Un écart de pH plus important existe à ces endroits pendant la formation du revêtement, ce qui peut expliquer la formation d'oxyde de Cr(III).

Li *et al.* [87] suggèrent que le TCP contient plus de défauts au dessus et aux alentours des particules intermétalliques contenant du cuivre à la surface des alliages AA 2024 et AA 7075, alors que la couche de conversion paraît plus lisse au dessus des particules intermétalliques contenant du fer sur les alliages AA 6061 et AA 7075. L'article conclut que les particules intermétalliques contenant du cuivre présentent une topographie irrégulière, et ne sont donc pas totalement recouvertes par le TCP.

Li *et al.* [88] ont également consacré un article à l'effet des prétraitements sur les couches de conversion TCP. La Figure I-14 ci-dessous présente leurs conclusions, ils ont étudié des surfaces peu rugueuses (obtenues par prétraitement dans NaOH) représentées sur la Figure I-14 A et des surfaces très rugueuses présentant de nombreux trous (obtenues par désoxydation dans la solution Smut-Go) représentées sur la Figure I-14 B. Ils montrent que les zones présentant une forte rugosité, telles que les trous profonds formés lors de la désoxydation, ne sont pas recouvertes par le TCP, alors qu'une couche de conversion plus homogène est formée sur les surfaces plus lisses. Ils expliquent que plus la surface est attaquée par le prétraitement, moins le TCP recouvre la surface.

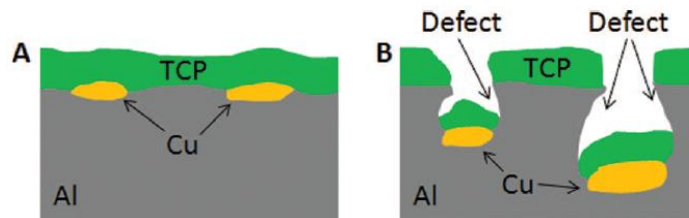


Figure I-14 : Structure du TCP sur (A) un alliage prétraité pour présenter une faible rugosité (B) un alliage prétraité pour présenter une rugosité importante et des trous. Figure de Li *et al.* [88].

D'après les résultats obtenus par Qi *et al.* [83], le TCP se forme préférentiellement sur les particules intermétalliques, la formation initiale du TCP est favorisée au niveau des phases S. Ils évaluent l'épaisseur locale du TCP au dessus des particules intermétalliques en fonction de l'intensité du signal de zirconium détecté par EDS. Après 15 secondes d'immersion dans le bain de Surtec 650, le zirconium est détecté de façon significative uniquement au dessus des phases S.

L'épaisseur plus importante du TCP au dessus des phases S suggère une augmentation du pH plus importante à ces endroits lors de la formation du TCP.

I.III.6. Effet des prétraitements sur les TCP

Comme cela a été discuté dans le paragraphe précédent, Li *et al.* [88] ont montré que le TCP se forme de façon homogène sur une surface peu rugueuse telle qu'une surface qui a subi un prétraitement alcalin, alors que la formation est moins homogène sur une surface présentant de nombreux trous, puisque les parois des trous ne sont pas recouvertes par le TCP. Ces zones non couvertes sont probablement les endroits où la corrosion va commencer et initier la dégradation de la couche de conversion. La meilleure protection contre la corrosion est obtenue pour les échantillons ayant subi le prétraitement dans NaOH, ce qu'ils attribuent à la surface moins rugueuse obtenue par ce type de prétraitement qui provoque une dissolution plus homogène de l'alliage d'aluminium. La couche de conversion plus homogène formée sur ce type de surface protège mieux contre la corrosion (E_{pit} plus noble et R_p multiplié par 10). Ils attribuent également l'amélioration de la résistance à la corrosion à la formation d'oxydes sur les particules intermétalliques contenant du cuivre qui restreint la chimisorption de l'oxygène dissout et donc sa réduction.

Guo *et al.* [77] ont étudié l'effet des silicates sur la formation des couches de TCP. En effet, après un dégraissage contenant des silicates, ceux-ci peuvent se déposer sur la surface et empêcher la formation des couches de conversion. Guo *et al.* ont étudié deux types de dégraissage, l'un contenant des silicates et l'autre non, mais n'ont pas remarqué de différence de morphologie ni de résistance à la corrosion des TCP formés sur ces surfaces.

I.III.7. Résistance à la corrosion des TCP

Les résultats d'impédance électrochimique à basse fréquence présentés par Guo *et al.* [77] révèlent qu'une valeur de R_p 10 fois plus importante est mesurée sur une surface avec TCP que sur un AA 2024-T3 avant conversion.

D'après Li *et al.* [3] la couche de TCP apporte une protection anodique et cathodique aux alliages d'aluminium. La protection anodique s'explique par un blocage physique des sites riches en aluminium et la protection cathodique par un blocage physique des particules intermétalliques

riches en cuivre. La protection anodique est mise en évidence par un potentiel à l'OCP légèrement plus noble mesuré sur un TCP que sur un AA 2024 nu dans une solution de 0,5 M Na₂SO₄. La résistance à la corrosion apportée par le TCP est aussi confirmée par une valeur de R_p (résistance de polarisation) 10 fois plus importante pour un AA 2024 recouvert d'un TCP que pour un AA 2024 nu ainsi que par la suppression des courants anodiques et cathodiques, observée autour de l'OCP sur des courbes de polarisation potentiodynamique réalisée dans Na₂SO₄.

Li *et al.* [87] ont également comparé la protection contre la corrosion apportée par le TCP formé sur différents alliages. Ainsi, la protection est principalement cathodique sur l'alliage AA 6061 alors qu'elle est à la fois cathodique et anodique sur l'alliage AA 7075. La couche de TCP protège également de la corrosion en présence d'ions chlorures puisque sur AA 6061, il n'y a pas de piqûration observée jusqu'à 0,4 V vs. Ag/AgCl (1.2 V vs OCP) et sur 7075 E_{pit} est décalé de 400 mV vers les valeurs positives par rapport à un aluminium nu. Les paramètres électrochimiques ont été utilisés pour calculer une porosité apparente du TCP [87], et les résultats obtenus ont permis de comparer la porosité des couches de TCP formées sur les alliages AA 2024, AA 7075 et AA 6061. Ainsi une couche de TCP plus poreuse se forme sur l'alliage AA 2024 que sur les autres alliages et la couche de TCP formée sur le AA 6061 présente la plus faible porosité. Ces auteurs ont aussi montré que la sensibilité à la piqûration pour les alliages convertis décroît dans le même ordre que la porosité de la couche, ainsi l'alliage AA 2024 est le plus sensible à la piqûration alors que l'alliage AA 6061 est mieux protégé par le TCP. Li *et al.* [87] proposent ainsi un modèle décrivant la couche de conversion comme une couche partiellement bloquante contenant des canaux hydratés ("hydrated channels" en anglais) ainsi que des défauts à travers lesquels les ions présents en solution et l'oxygène dissout peuvent atteindre une faible portion de la surface métallique sous-jacente.

Selon Li *et al.* [3,84], les TCP ne forment pas une barrière imperméable à la surface de l'alliage, leur conclusion vient du fait que R_p = 10⁵-10⁶ ohm.cm² (dans 0.5M Na₂SO₄) alors qu'on l'on attend une valeur supérieure à 10⁶ ohm.cm² pour une barrière imperméable. Ils supposent que la couche de conversion contient des défauts à travers lesquels l'oxygène dissout peut diffuser pour atteindre la surface métallique, ce qui conduit à une corrosion localisée de la surface convertie.

Les résultats de spectroscopie d'impédance électrochimique présentés par Qi *et al.* [2] suggèrent que la protection contre la corrosion des TCP est principalement apportée par la partie interne de la couche de conversion, riche en aluminium. La faible résistance du TCP indique sa perméabilité, qui permet l'accès de l'électrolyte au substrat à travers les pores et les fissures. Le TCP le plus hétérogène est celui après 600 s d'immersion, ce qui est en accord avec leurs observations MEB qui montraient le plus de fissures et de détachement sur cet échantillon.

I.III.8. Fissuration des couches de TCP

Il est généralement admis que les fissures observées sur les couches de conversion se forment pendant le séchage du revêtement et sont dues aux tensions créées par la déshydratation [65,80]. D'après les travaux de Guo *et al.* [77], qui ont étudié les couches de conversion à l'aide d'un MEB environnemental, un TCP fraîchement préparé n'est pas craquelé. Les fissures apparaissent lorsque la température est augmentée ou lorsque la pression d'eau est diminuée dans le MEB environnemental. Selon eux, les fissures observées au MEB sur un TCP fraîchement préparé (moins de 24H) sont des artefacts de mesure, les fissures étant provoquées par une déshydratation accélérée des couches de conversion sous le vide poussé dans le MEB. Cependant, des fissures sont observées avec le MEB environnemental sur un TCP laissé vieillir 48 H à l'air. Cela suggère que le TCP sèche aussi sous condition atmosphérique, mais de façon beaucoup plus lente que dans le MEB.

Qi *et al.* [2] évoquent le détachement de certaines parties de la couche de TCP, qu'ils observent sur leurs images MEB. Selon leurs observations, ce détachement est plus important lorsque le temps d'immersion dans le bain est plus long. Mais ils mentionnent aussi que certains TCP épais ne présentent pas ce type de détachement lorsqu'ils n'ont pas été rincés dans l'eau distillée après le traitement de conversion. Ils suggèrent donc que le détachement de larges parties de la couche de conversion pourrait être liée à la procédure de rinçage. De plus, ils mentionnent que les fissures observées au MEB pour les revêtements les plus épais sont probablement initiées par des tensions liées au séchage de la couche de conversion.

Chen *et al.* [75] ont aussi observé que les couches de conversion plus épaisses fissurent plus facilement sous vide. Ils ont constaté que des couches formées par une immersion de 30 à 300

secondes présentait un aspect uniforme, alors que les couches TCP formées pendant des temps d'immersion plus longs présentaient des défauts et des fissures visibles au MEB. Chen *et al.* [76] ont réalisé des courbes de polarisation sur des TCP formés après différents temps d'immersion et concluent que les meilleures propriétés de résistance à la corrosion sont obtenues avec une immersion de 5 minutes. Ils expliquent la moins bonne résistance à la corrosion du TCP plus épais (10 min d'immersion) par la présence de défauts et fissures.

I.III.9. Effet d'un vieillissement ou d'un traitement thermique sur les TCP

Guo *et al.* [77] ont constaté par MEB environnemental que des petites fissures se forment dans la couche de conversion après 48 H de vieillissement à l'air, alors qu'elles ne sont pas présentes sur des couches de conversion laissées à l'air pendant 12 ou 24 H. Leur conclusion est que la couche de TCP sèche lentement sous condition atmosphérique, et que le TCP doit être couvert rapidement (dans les 24 H) pour éviter une fissuration sévère.

Li *et al.* [89] ont consacré un article à l'effet du vieillissement sur les propriétés de résistance à la corrosion des TCP. Le TCP forme une couche partiellement bloquante à la surface de l'alliage d'aluminium AA 2024, avec des défauts et des canaux hydratés. L'hypothèse qu'ils cherchent à vérifier est que ces pores hydratés pourraient se refermer, et que le nombre de défauts dans le TCP pourrait diminuer par l'effet d'un traitement thermique ou d'un vieillissement à l'air du TCP, ce qui améliorerait leur résistance à la corrosion. L'amélioration des propriétés de résistance à la corrosion par un vieillissement des échantillons à l'air n'a été observée que pour 30% des essais réalisés [3,84]. Leurs travaux montrent qu'un étuvage à haute température (55 et 100°C) provoque une déshydratation et un affinement de la couche de conversion, ce qui améliore la résistance à la corrosion du TCP (résistance de transfert de charge x2). Alors qu'un étuvage à 150°C provoque une déshydratation excessive du revêtement, conduisant à une fissuration importante et à un détachement du TCP. Ils ont aussi étudié l'effet d'un vieillissement à l'air à température ambiante (1 à 7 jours) et ont observé que cela ne provoque pas d'affinement de la couche de conversion mais une amélioration de la résistance à la corrosion a été observée pour les longs vieillissements à l'air, attestée par une résistance de transfert de charge multipliée par 4. D'après leurs résultats, l'étuvage à des températures jusqu'à 100°C ainsi qu'un vieillissement à

l'air augmentent l'hydrophobicité du revêtement, ce qu'ils attribuent à une modification chimique (et non physique) de la surface.

I.IV. Couches de conversion sans chrome

La toxicité du chrome hexavalent et les réglementations encadrant son utilisation ont favorisé le développement de nouvelles solutions sans chrome hexavalent pour une large variété de produits. Plusieurs alternatives ont ainsi été proposées pour remplacer les couches de conversion chromatées, parmi lesquelles des couches de conversion mais aussi d'autres types de solutions comme les sol-gels [35].

De nombreuses recherches ont été effectuées pour étudier les solutions de remplacement potentielles des couches de conversion au chrome hexavalent. Les candidats les plus prometteurs sont listés ci-dessous, et pour chacun d'entre eux les aspects essentiels sont détaillés [16,35,90]. Les métaux de transitions Mo, V et Mn sont solubles dans l'eau au degré d'oxydation hexavalent et peuvent être réduits, ils présentent donc plusieurs points communs avec le chrome et ont été étudiés pour former des couches de conversion [66].

I.IV.1. Les couches de conversion au molybdate

Le Molybdène se trouve dans la même colonne du tableau périodique que le Chrome et les molybdates (MoO_4^{2-}) présentent la même structure électronique que les chromates (CrO_4^{2-}), un comportement similaire au niveau de la réactivité peut donc être attendu [91]. Les molybdates ont également été envisagés comme remplaçants des chromates grâce à leur pouvoir oxydant et à la stabilité de leurs oxydes [35,66]. Les molybdates sont des inhibiteurs anodiques [92], Emregul *et al.* [93] expliquent l'efficacité des ions molybdate par une adsorption compétitive entre les ions Cl^- et MoO_4^{2-} au niveau des défauts, où les ions molybdates précipitent ensuite et forment un oxyde protecteur sur ces défauts. Breslin *et al.* [94] ont comparé la résistance à la corrosion apportée par les molybdates à celle des chromates. Ils suggèrent que MoO_4^{2-} et CrO_4^{2-} agissent par des mécanismes similaires, en précipitant au niveau des défauts de la couche d'oxyde, mais que le pouvoir oxydant limité ainsi que la taille plus importante des ions MoO_4^{2-} limitent leur efficacité par rapport au CrO_4^{2-} . Selon Monticelli *et al.* [95], les molybdates agissent comme des inhibiteurs oxydants, dont le principal effet inhibiteur est lié à la formation d'une couche adsorbée

qui fait barrière aux ions chlorures. Shaw *et al.* [96] ont montré que lorsque du molybdate est incorporé dans la couche passive de l'aluminium, la résistance à la corrosion par piqûre est améliorée.

Les couches de conversion aux molybdates ont essentiellement été étudiées sur des substrats de zinc et de magnésium [97,98]. Yong *et al.* [97] ont utilisé une couche de conversion molybdate/phosphate sur du magnésium, leurs résultats suggèrent que la résistance à la corrosion obtenue serait similaire à celle obtenue avec les CCC.

En revanche, les travaux de Magalhaes *et al.* [98] sur des couches de conversion formées par immersion d'une surface de zinc dans une solution acide contenant uniquement du molybdate de sodium ont révélé que les performances de ces couches sont inférieures à celles des couches chromatées, même si les mécanismes de protection impliqués sont similaires.

Sur un substrat d'aluminium AA 8021, Liang *et al.* [99] ont indiqué que les couches de conversion aux molybdates présentent une meilleure résistance à la corrosion que l'aluminium non couvert, et que la couche de conversion se compose essentiellement de MoO_3 , $(\text{MoO}_3)_x(\text{P}_2\text{O}_5)_y$ et $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$.

I.IV.2. Les couches de conversion au vanadate

De nombreux travaux ont porté sur les vanadates en tant qu'inhibiteurs de corrosion [100–102] ainsi qu'en tant que couche de conversion [103,104]. La chimie des vanadates en milieu aqueux est complexe, et de nombreuses formes stables du vanadate existent en fonction du pH et de la concentration, comme illustré sur la Figure I-15 [101]. Ralston *et al.* [101] ont étudié le pouvoir inhibiteur des différentes formes du vanadate et ont montré que les vanadates sont de bons inhibiteurs de corrosion lorsque le pH est alcalin et que le vanadate est présent sous sa forme tétraédrale. En revanche, aucune inhibition de la corrosion de l'aluminium n'a été observée lorsque les vanadates sont présents sous forme octaédrale, à pH plus acide. En tant qu'inhibiteur de corrosion, les vanadates apportent une protection anodique assez faible mais une très forte protection cathodique aux alliages d'aluminium [101]. Certains auteurs ont aussi suggéré un effet self-healing des vanadates, comparable à celui des chromates [103,105] .

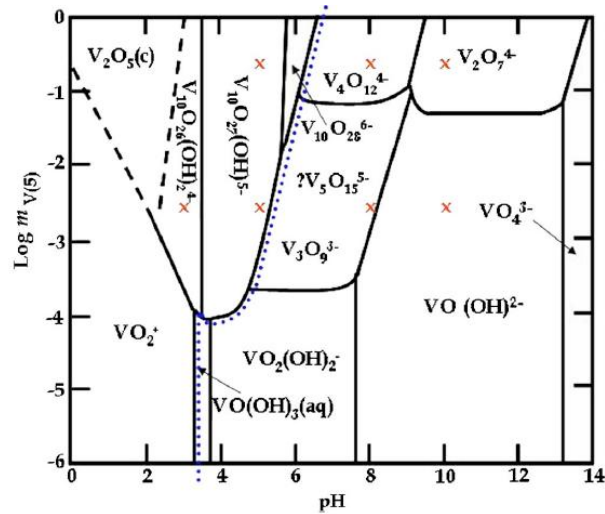


Figure I-15 : Diagramme de prédominance du V(V) en fonction de la concentration et du pH. La ligne pointillée indique la délimitation entre les vanadates en coordination octaédrale (à gauche de la ligne) et tétraédrale (à droite de la ligne). Figure de Ralston *et al.* [101].

Les oxydes de vanadium sont stables à pH élevés. Selon Kendig *et al.* [66] les oxydes de vanadate seuls ne sont pas aussi stables que les oxydes de Cr(III), mais ils peuvent être couplés à d'autres éléments tels que le tungstate pour former des oxydes plus stables. Des couches de conversion au vanadate peuvent être obtenues par immersion d'une surface d'aluminium dans une solution contenant NaVO_3 , $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ comme accélérateur et NaF comme activateur, à un pH compris entre 1,5 et 2,0 [103]. La couche ainsi formée contient des oxydes de vanadium à différents degrés d'oxydation, et présente une épaisseur de 300-500 nm. Guan *et al.* concluent que les couches de conversion au vanadate présentent une excellente résistance à la corrosion [103].

I.IV.3. Les couches de conversion au permanganate

Certains travaux ont montré que le permanganate utilisé comme inhibiteur en solution apportait une protection contre la corrosion à l'aluminium [106]. Les travaux de Bibber *et al.* [107,108] montrent que les couches de conversion à base de permanganate apportent une protection contre la corrosion comparable à celle des chromates, et plusieurs brevets ont été déposés par l'auteur décrivant ces couches de conversion au permanganate [109]. L'un des brevets déposés par Bibber [110] indique que pour obtenir la résistance à la corrosion demandée en aéronautique et passer les tests au brouillard salin sur pièce non peinte, une étape de "sealing" est nécessaire. Une fois la couche de conversion au permanganate formée, la pièce doit donc être immergée dans un bain

organique puis séchée [110,111]. Hughes *et al.* [111] ont également étudié les couches de conversion à base de permanganate formées par immersion dans un bain acide (pH entre 2,5 et 4,0) contenant $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ et KMnO_4 à une température entre 60 et 65°C. Ils ont indiqué que la couche de conversion formée, d'une épaisseur de 50-70 nm, est principalement composée de MnO_2 et de Al_2O_3 avec une couche externe riche en oxyde de manganèse et une couche interne enrichie en oxyde d'aluminium.

I.IV.4. Les couches de conversion au cobalt

Les couches de conversion au cobalt ont été développées et brevetées par Schriever *et al.* [112,113], pour des applications aéronautiques, cependant même si la toxicité du cobalt est inférieure à celle du chrome hexavalent, le cobalt présente un risque pour la santé et est inclus dans la liste des substances pouvant bientôt être interdites par la réglementation européenne REACH. Le cobalt ne représente donc pas une solution idéale pour remplacer le chrome hexavalent. Hughes *et al.* [114] ont étudié les couches de conversion à base de cobalt, selon eux la couche formée est poreuse et présente une épaisseur entre 120 et 300 nm. Pour renforcer les propriétés de résistance à la corrosion de cette couche de conversion au cobalt, l'utilisation d'un post-traitement au vanadate ou au tungstate est recommandée [113,114].

I.IV.5. Les couches de conversion au zirconium et zirconium/titane

Les couches de conversion à base de zirconium sont utilisées essentiellement dans le secteur automobile, aussi bien pour le remplacement des couches de conversion au chrome hexavalent que des phosphates [115,116]. La phosphatation est utilisée dans le secteur automobile pour apporter une excellente résistance à la corrosion et à l'abrasion; les couches de conversion formées sont insolubles, isolantes et fortement adhérentes [117]. Cependant, les couches de conversion au phosphate présentent plusieurs inconvénients, aussi bien d'un point de vue environnemental (pollution de l'eau aux phosphates) qu'au niveau de l'énergie que requiert le procédé [116]. Les couches de conversion à base de zirconium ou d'un mélange zirconium/titane sont l'une des pistes les plus étudiées pour le remplacement de la phosphatation. Le principal secteur concerné étant l'automobile, les matériaux étudiés ne se limitent pas aux alliages d'aluminium, mais s'intéressent également aux aciers galvanisés ou non, au zinc et au magnésium.

Les résultats d'ellipsométrie spectroscopique présentés par Laha *et al.* [118] révèlent que des couches de conversion Zr/Ti formées sur des substrats d'aluminium ont une épaisseur comprise entre 20 et 100 nm. Leur étude montre aussi que ces couches sont composées d'oxyfluorures hydratés de Zr/Ti/Al.

Le mécanisme de formation des couches Zr ou Zr/Ti est le même que celui des TCP : une fois le métal immergé dans la solution de conversion, la couche d'oxyde présente à la surface est dissoute par les ions fluorures, puis la précipitation du zirconium est provoquée par une augmentation locale du pH à la surface due aux réactions de réduction de l'oxygène [81,119]. L'état de la surface avant la conversion peut avoir un rôle majeur dans la formation de la couche de conversion. Sur les alliages d'aluminium, la formation des couches de conversion de Zr et de Zr/Ti débute au voisinage des particules intermétalliques cathodiques présentes à la surface des alliages, la couche se forme ensuite sur le reste de la surface par croissance latérale [119–123]. Une fois que la couche est formée sur la toute la surface, l'épaisseur augmente avec le temps d'immersion [123,124]. Verdier *et al.* [124,125] ont étudié l'influence du pH et de la concentration en fluorures dans la solution, pour des couches de conversion Zr/Ti formées sur un alliage de magnésium AM60. Ils ont indiqué que la couche de conversion se forme plus facilement lorsque le pH de la solution est plus élevé et ont observé qu'une concentration en fluorure trop élevée empêchait la formation de la couche.

Cerezo *et al.* [115,119,126] ont étudié les couches de conversion formées dans un bain de conversion contenant H_2ZrF_6 (Zr < 200mg/L) ainsi qu'une faible quantité de cuivre (< 50 mg/L) dont le pH est ajusté à 4. Leurs résultats suggèrent qu'un fort taux d'hydroxyde présent à la surface de l'alliage d'aluminium avant conversion favorise la dissolution de la couche d'oxyde et a un impact significatif sur la composition de la couche de conversion obtenue [126]. Ils ont également étudié l'impact de différents prétraitements sur la formation des couches de conversion au zirconium et ont conclu que le cuivre redéposé à la surface de l'alliage d'aluminium lors du prétraitement joue un rôle fondamental dans la croissance des couches de conversion au Zr. En effet, le cuivre contenu dans la solution de conversion s'agglomère sur le cuivre présent à la surface de l'alliage et entraîne la formation d'une couche de conversion localement plus épaisse [119]. Une couche de conversion localement plus épaisse au niveau des particules intermétalliques riches en cuivre a également été observée par Sarfraz *et al.* [123] dans le cadre de

leurs travaux sur un alliage d'aluminium AA 6014 converti dans une solution d'hexafluorure de zirconium contenant du cuivre. Cerezo *et al.*[115] ont étudié le mécanisme de formation des couches de conversion à base de zirconium sur différents substrats : alliage d'aluminium AA 6014, acier laminé à froid et acier galvanisé à chaud. Leurs résultats mettent en évidence que le mécanisme de formation des couches est similaire sur les différents substrats mais que les vitesses de formation sont très différentes.

Adhikari *et al.* [116] ont étudié la formation des couche de conversion à base de zirconium sur des substrats en zinc, fer et aluminium pur et ont démontré que l'ajout de cuivre dans la solution de conversion accélérât la formation de la couche de conversion. Selon eux, cela est dû à la déposition du cuivre sur les surfaces, qui forment de nouvelles cathodes et donc de nouveaux sites d'alcalinisation conduisant à la précipitation de l'oxyde de Zr.

Enfin, les couches de conversion à base de Zr ou de Zr/Ti sont incolores [118], ce qui rend leur détection difficile à l'échelle industrielle. Il semble donc intéressant de mentionner les travaux de Yi *et al.* [127], qui ont ajouté de l'acide tannique aux bains de conversion Zr/Ti pour former une couche de conversion de couleur dorée. Selon eux, l'acide tannique permet également d'améliorer la résistance à la corrosion des couches de conversion.

Les résultats de spectroscopie d'impédance électrochimique présentés par Adhikari *et al.* [116] pour un acier recouvert d'une couche de conversion au zirconium indiquent une protection contre la corrosion similaire à celle obtenue après phosphatation.

Les résultats SKPFM présentés par Andreatta *et al.* [122] sur des couches de conversion Zr/Ti formées sur un alliage d'aluminium AA6016 ont révélé que l'écart de potentiel entre les particules intermétalliques et la matrice d'aluminium était réduit au cours de la formation de la couche de conversion. Ils ont constaté qu'il n'y avait plus d'écart de potentiel après des temps d'immersion longs, et que cela était associé à une amélioration de la résistance à la corrosion de l'alliage AA 6016 recouvert de Zr/Ti.

Selon les travaux de Lunder *et al.* [121], les couches de conversion Zr/Ti formées sur un aluminium AA6060 n'améliorent pas de façon significative la résistance à la corrosion de l'alliage en milieu NaCl, seule une légère diminution de l'activité cathodique associée aux particules Al(Fe, Mn)Si est observée.

I.IV.6. Les couches de conversion au cérium

Plusieurs centaines d'articles ont étudié les terres rares en tant qu'inhibiteurs de corrosion pour les alliages d'aluminium. La revue publiée par Harvey en 2013 [90] permet d'avoir une vision globale des résultats obtenus par ces études concernant les couches de conversion au cérium. Les terres rares (Ce, Sm, La, Nd, Pr, Y, Gd, et Tb) sont des inhibiteurs cathodiques, plusieurs études suggèrent que le cérium serait le plus efficace des terres rares pour protéger l'aluminium contre la corrosion [90]. Le cérium est également le plus abondant dans la nature, donc moins coûteux, et il est le seul élément parmi les terres rares à avoir deux états d'oxydation stables (Ce(III) et Ce(IV)) en solution aqueuse et formant un hydroxyde insoluble dans l'eau. Le cérium a donc été choisi pour former des couches de conversion, abrégées CeCC pour "Cerium Conversion Coating".

I.IV.6.1. Mécanisme de formation, composition et structure des CeCC

Les couches de conversion au cérium sont formées par simple immersion dans une solution acide (pH=2) contenant un sel de Ce(III), généralement CeCl_3 , et du peroxyde d'hydrogène. Ces solutions peuvent également contenir d'autres éléments chimiques servant d'accélérateurs, tels que NaClO_4 [128], ZnCl_2 [104] ou $\text{Cu}(\text{glycinate})_2$ [129]. La couche de CeCC formée est une couche d'oxyde mixte d'aluminium et de Ce(III)/Ce(IV) hydratée [90,128–130], le cérium étant principalement présent sous la forme Ce(IV) [128,129].

Deux mécanismes ont été proposés pour expliquer la formation des CeCC, et sont détaillés ci-dessous: [129,130]

- La réduction de l'oxygène dissout à la surface de l'alliage provoque une augmentation locale du pH, qui permet la précipitation de $\text{Ce}(\text{OH})_3$ à la surface de l'alliage. $\text{Ce}(\text{OH})_3$ s'oxyde ensuite pour former CeO_2 [131,132].
- Le Ce^{3+} s'oxyde en Ce^{4+} dans la solution, et l'augmentation locale du pH provoquée par la réduction d' O_2 à la surface de l'alliage entraîne la précipitation de Ce(IV) sous forme de CeO_2 [133].

D'après la revue de Harvey, le deuxième mécanisme semble être le mieux accepté, avec l'oxydation du cérium précédant sa précipitation [90].

Les premières couches de conversion au cérium étaient formées après plusieurs jours d'immersion dans une solution contenant uniquement CeCl_3 . L'ajout de peroxyde d'hydrogène a été proposé et breveté par Wilson et Hinton [134] pour accélérer la formation de la couche de conversion, passant ainsi d'un temps d'immersion de quelques jours à 10 minutes. L'accélération produite par le peroxyde d'hydrogène s'explique de deux manières : D'une part la réduction de H_2O_2 à la surface de l'alliage, provoque une augmentation rapide du pH qui entraîne la précipitation de l'oxyde/hydroxyde de cérium; d'autre part H_2O_2 peut également oxyder les ions Ce^{3+} en Ce^{4+} en solution.

Il est généralement admis que les particules intermétalliques cathodiques jouent un rôle essentiel dans la nucléation des couches de CeCC [90]. Plusieurs travaux ont montré une précipitation préférentielle du CeCC au niveau des particules intermétalliques [133,135] et ont suggéré que la formation de la couche de conversion commence au niveau des cathodes présentes à la surface de l'alliage, et continue *via* un mécanisme de "island growth". Les travaux de Campestrini *et al.* [129] suggèrent qu'une redéposition de cuivre à la surface est une condition nécessaire pour former une couche épaisse de CeCC. Leurs travaux montrent également que ce dépôt de cuivre diminue l'adhérence de la couche de conversion à l'alliage d'aluminium.

Les couches de CeCC sont amorphes et constituées de sphères de 5 à 500 nm de diamètre qui s'agglomèrent pour former la couche de conversion. Les couches de CeCC ont été décrites comme présentant des fissures de type "cracked mud". Ces fissures sont dues au séchage de la couche de conversion qui a été largement observé par MEB mais aussi par microscope optique [90].

I.IV.6.2. Résistance à la corrosion des CeCC

Les résultats obtenus par différents auteurs montrent que les couches de conversion CeCC ne fonctionnent pas comme des couches barrières, mais apportent une protection essentiellement cathodique, l'oxyde de cérium formant un précipité insoluble sur les sites cathodiques de la surface et empêchant les réactions de réduction de l'oxygène au niveau des particules intermétalliques [90,130,133].

Cependant la protection anticorrosion apportée par une couche de CeCC n'est généralement pas suffisante pour passer les tests industriels tels que le brouillard salin. Plusieurs types de post-

traitement ont été étudiés pour renforcer les couches de CeCC, à base d'eau chaude, de silicate ou de phosphate.

Un possible effet self-healing a également été discuté dans la littérature. Selon Hinton *et al.* [136] et Dabala *et al.*[137] le cérium n'est pas libéré de la couche de CeCC, et aucun effet self-healing du cérium n'est observé. En revanche, les résultats de Palomino *et al.* [138] suggèrent que le cérium est capable de se libérer d'une couche de CeCC et de se déposer sur les particules intermétalliques d'un alliage d'aluminium exposé dans la même solution de NaCl. Les preuves d'un effet self-healing du cérium sont donc limitées, même si la libération de Ce(III) a été observée dans le cas d'hydrotalcites, bentonites et nanoparticules [90,139].

Pour améliorer la résistance à la corrosion de ces couches de conversion, certains auteurs ont étudié un post-traitement contenant des phosphates pour renforcer la couche de CeCC [140]. D'après leurs résultats, le post-traitement à base de phosphate permet de réduire le nombre de microfissures formées sur la couche de CeCC. Cela est mis en évidence sur la Figure I-16, qui montre les images MEB d'une couche de CeCC sans post-traitement présentant des microfissures (Figure I-16 a) et celle d'une couche de CeCC après le post-traitement au phosphate sur laquelle les microfissures sont à peine visibles (Figure I-16 b).

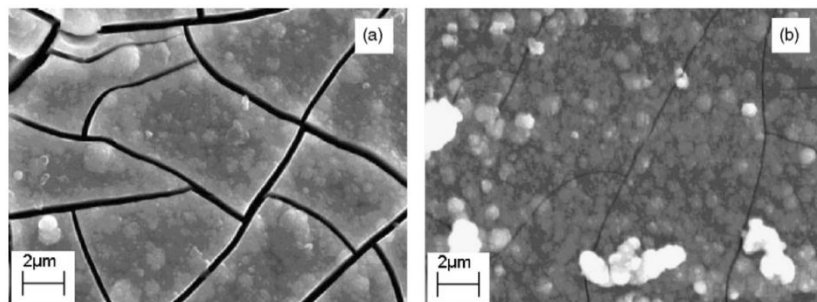


Figure I-16 Images MEB présentant la morphologie d'une couche de CeCC sans post-traitement (a) et après post-traitement au phosphate (b). Figure de Zhang *et al.* [140].

Les couches ayant subi un post-traitement au phosphate sont plus résistantes à la corrosion en milieu NaCl que les CeCC sans post-traitement. L'amélioration de la résistance à la corrosion est attribuée à la diminution de la fissuration des CeCC ainsi qu'à la transformation d'hydroxydes de cérium en CePO_4 [140].

I.V. Conclusions

Ce chapitre a permis d'exposer certaines généralités sur les alliages d'aluminium et leur corrosion, nécessaires pour pouvoir ensuite étudier les couches de conversion formées à la surface de ces alliages. La structure et le comportement en corrosion de l'alliage AA 2024-T3, utilisé dans ces travaux de thèse, ont été décrits en détails. La seconde partie de ce chapitre a permis de synthétiser les nombreux travaux réalisés sur les couches de conversion au chrome hexavalent, que l'on cherche à remplacer, permettant ainsi de comprendre le mécanisme de formation de ces couches, ainsi que de détailler leur résistance à la corrosion. Un point consacré à la toxicité du chrome hexavalent permet également de comprendre les raisons de l'interdiction d'utiliser ce composé et l'intérêt de développer de nouvelles solutions moins toxiques. Enfin, une revue de toutes les couches de conversion proposées pour remplacer celles au chrome hexavalent a été réalisée et met en avant la diversité des solutions envisagées. Les couches de conversion à base de cérium ou de chrome trivalent sont les deux solutions les plus prometteuses, et les plus largement étudiées. La partie de ce chapitre consacrée au TCP présente les résultats obtenus sur ces couches de conversion et met notamment en évidence qu'il y a très peu de variation dans la composition des bains de TCP étudiés par les différents auteurs. Il apparaît également que le mécanisme de formation de ces couches est globalement bien compris, et différent de celui des couches au chrome hexavalent. La composition des couches formées varie légèrement d'une étude à l'autre, mais met toujours en évidence la concentration importante de zirconium dans ces couches et tous les travaux sur les couches de TCP montrent une structure en deux couches. Dans certaines conditions de vieillissement, plusieurs auteurs ont montré que du Cr(VI) pouvait se former à la surface des couches de TCP. Enfin, les résultats de résistance à la corrosion présentés dans ces travaux mettent en évidence que la couche de TCP apporte une protection contre la corrosion à un aluminium nu, mais ne permettent pas d'égaliser les performances des couches contenant des chromates.

Ces travaux de thèse se concentrent sur l'étude d'un traitement de surface en deux bains, le premier bain étant un bain de TCP et le second un bain de post-traitement. L'objectif global est de comprendre ce qui se passe à la surface de l'alliage d'aluminium AA 2024-T3 après chaque étape du traitement (dégraissage, désoxydation, TCP et post-traitement). L'étude a également pour objectif de comprendre pourquoi les couches de TCP n'apportent pas une protection contre la

corrosion aussi efficace que les couches de CCC et de comprendre comment le post-traitement permet d'améliorer la résistance à la corrosion des couches de TCP. Les couches de conversion TCP semblent actuellement être la seule technologie permettant de respecter la réglementation sur l'interdiction des Cr(VI) tout en apportant une protection contre la corrosion acceptable. Mais, à plus long terme, une solution ne contenant aucun chrome serait idéale et permettrait d'avoir la certitude qu'aucun chrome hexavalent ne peut se former sur les surfaces. Cette étude inclut donc également une partie sur des couches de conversion contenant uniquement du zirconium (appelée ZrCC - Zirconium Conversion Coating). L'objectif étant d'évaluer la possibilité de former une couche de conversion en couplant le zirconium avec un autre inhibiteur de corrosion que le chrome.

Chapitre II. Techniques expérimentales

II.I. Préparation des échantillons

II.I.1. Polissage mécanique des échantillons

Tous les travaux présentés dans cette thèse ont été réalisés avec des échantillons d'alliage d'aluminium AA 2024-T3 provenant d'un unique lot du fournisseur Rocholl GmbH. Les plaques d'environ 1 mm d'épaisseur ont été découpées en carrés de 1 cm de côté et percées dans l'un des angles afin de pouvoir les suspendre dans les différentes solutions de traitement par la suite.

Les échantillons utilisés pour les expériences d'électrochimie sont polis uniquement avec des papiers abrasifs SiC de granulométrie 1200 et 2400 (standard FEPA) alors que les échantillons utilisés pour les analyses de surface sont polis "miroir". Plusieurs façons de polir les échantillons ont été évaluées et la procédure sélectionnée est détaillée dans le Tableau II-1. Les premières étapes de polissage se font sur papier abrasif SiC à l'eau sur plan incliné sans rotation mécanique. Les étapes suivantes sont effectuées manuellement avec des suspensions d'alumines de granulométrie allant de 3 à 0,3 μm sur une polisseuse mécanique (Figure II-1). Les échantillons sont rincés à l'eau entre chaque étape de polissage. Une fois le polissage terminé, les échantillons sont nettoyés aux ultrasons durant deux minutes dans des bains successifs d'eau ultra pure, d'isopropanol et d'éthanol.

Type de polissage	Durée du polissage
Papier abrasif SiC 1200	10 minutes
Papier abrasif SiC 2400	10 minutes
Drap ALD Escil + Suspension d'alumine 3 μm	30 minutes
Drap ALD Escil + Suspension d'alumine 1 μm	30 minutes
Drap ALD Escil + Suspension d'alumine 0,3 μm	2 minutes

Tableau II-1 : Procédure utilisée pour le polissage miroir des échantillons.



Figure II-1 : Polisseuse utilisée pour le polissage mécanique avec des suspensions d'alumine.

II.I.2. Traitement des échantillons

La procédure de traitement de surface des échantillons comprend plusieurs étapes, qui sont représentées sur la Figure II-2. Ces étapes sont celles utilisées industriellement pour former la couche de conversion TCP. Dans le cadre de cette étude, les échantillons de 1 cm² sont suspendus à l'aide d'un fil de téflon dans les différents bains de traitement. Les béchers utilisés pour les immersions sont des béchers de 100 mL et les bains utilisés sont toujours des bains neufs.

La séquence de traitement de surface utilisée est composée des étapes suivantes :

- Dégraissage dans une solution de Sococlean A3432 à 10% en volume pendant 20 minutes à 55°C. Le Sococlean A3432 est un dégraissant de Socomore avec un pH proche de 9 ne contenant pas de silicates.
- Rinçage par immersion une minute dans de l'eau ultra-pure puis rinçage à la pissette.
- Désoxydation dans une solution de Socosurf A1858/A1806 pendant 5 minutes à 50°C. Le Socosurf A1858/A1806 est un désoxydant acide (pH inférieur à 1) contenant de l'acide nitrique, de l'acide sulfurique et un sel de fer.
- Rinçage par immersion une minute dans de l'eau ultra-pure puis rinçage à la pissette.

L'ensemble de ces deux premières étapes de dégraissage et de désoxydation est appelé prétraitement.

- Conversion TCP dans une solution de TCP pendant 2, 5 ou 10 minutes à 40°C.
- Rinçage par immersion une minute dans de l'eau ultra-pure puis rinçage à la pissette.
- Post-traitement dans une solution à 25°C pendant 5 minutes. La solution de post-traitement est formulée au laboratoire et contient un sel de lanthane et du peroxyde

d'hydrogène, son pH est ajusté entre 4,2 et 5,3. Cette solution de post-traitement correspond à la solution commerciale Socosurf PACS. Afin de comprendre le mode d'action de ce post-traitement, deux autres solutions ont été formulées et utilisées comme post-traitement : l'une contenant uniquement le sel de lanthane et l'autre contenant uniquement le peroxyde d'hydrogène.

Une fois traités, les échantillons sont laissés une nuit dans un dessiccateur avant toute analyse.

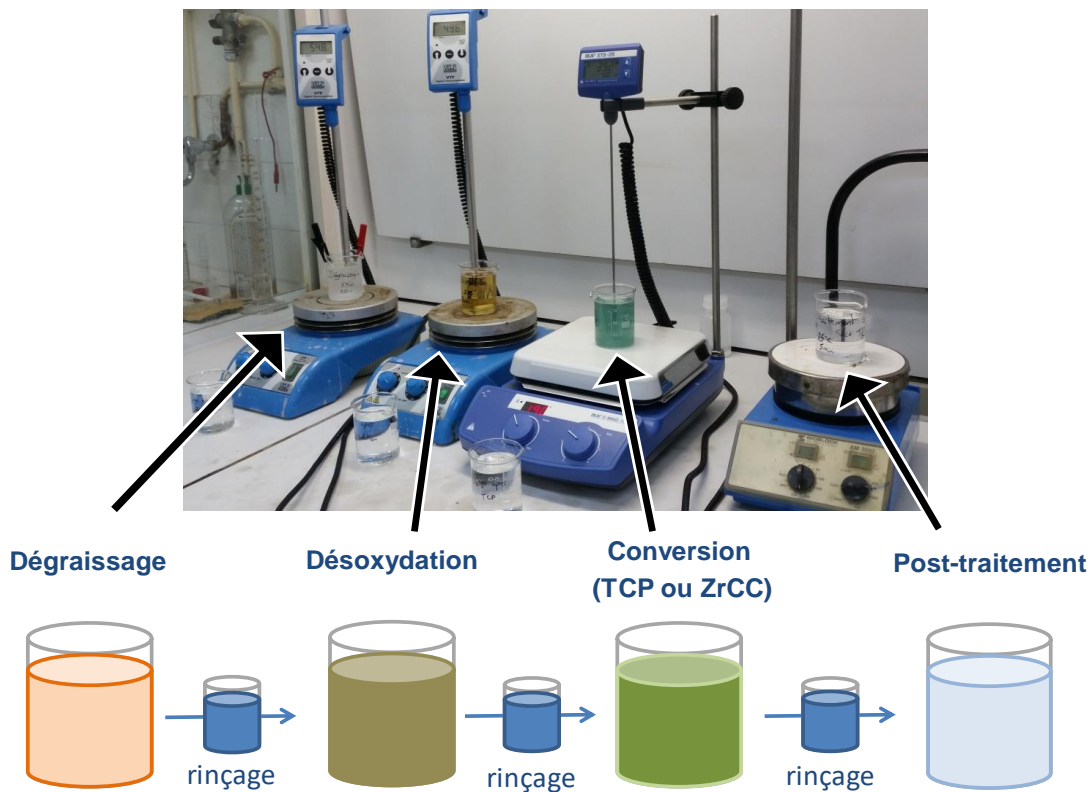


Figure II-2 : Photo et schéma de la ligne de traitement de surface utilisée.

Il est à noter que dans le cas de la conversion TCP, le temps d'immersion utilisé industriellement est de 10 minutes, mais dans le cadre de cette étude, des essais ont été réalisés avec des temps d'immersion plus courts. La solution de TCP est formulée au laboratoire et contient un sel de K_2ZrF_6 et un sel de $KCr(SO_4)_2$, elle correspond à la solution commerciale Socosurf TCS. Le pH de cette solution est classiquement ajusté entre 3,8 et 4,0. Certains essais ont été réalisés à un pH plus acide, proche de 3 qui est le pH naturel de la solution de TCP lorsqu'il n'est pas ajusté. La grande majorité des couches de conversion ont été formées dans des bains de concentration "3C". Cette concentration "3C" correspond à la concentration d'utilisation préconisée pour les

applications industrielles au début de ces travaux de thèse. Au cours de ce travail, la concentration d'utilisation préconisée de cette solution a été divisée par trois et la solution utilisée actuellement est une solution de concentration "1C". Certains essais complémentaires ont donc été réalisés à la concentration "1C".

D'autres tests ont été réalisés dans des bains de conversion sans chrome, appelés ZrCC pour "Zirconium Conversion Coating". Ces bains de ZrCC contiennent uniquement un sel de K_2ZrF_6 à la même concentration que celle utilisée dans le bain de TCP 3C, et leur pH est ajusté entre 3,8 et 4,0.

Le pH des bains de conversion est ajusté avec une solution d'acide sulfurique dilué à 10%v ou avec une solution d'ammoniaque diluée à 10%v. Cette solution d'ammoniaque est également utilisée pour augmenter le pH des bains de post-traitement, et une solution d'acide nitrique diluée à 10%v est utilisée lorsque le pH de la solution de post-traitement doit être abaissé.

II.II. Techniques d'analyse de surface

II.II.1. Spectroscopie de photoélectrons XPS

La spectroscopie des photoélectrons XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) est une technique d'analyse de surface, auparavant appelée spectroscopie d'électron pour l'analyse chimique (ESCA - Electron Spectroscopy for Chemical Analysis). Cette technique permet une analyse d'extrême surface de l'échantillon, pouvant aller jusqu'à une profondeur 10 nm. Il est possible de déterminer de façon quantitative la composition chimique de la surface ainsi que l'environnement chimique de chaque élément et de calculer l'épaisseur des couches d'oxydes (≤ 10 nm). L'analyse XPS ne permet cependant pas d'obtenir d'information moléculaire et sa limite de détection est de l'ordre de 1%at. ce qui ne permet pas de détecter des éléments présents en quantité de traces.

II.II.1.1. Principe de l'XPS

L'analyse XPS est basée sur l'analyse des électrons émis lors de l'interaction d'un rayon X avec la matière. Le principe de cette interaction est présentée sur la Figure II-3. Un faisceau de rayon X monochromatique, possédant une énergie $h\nu$, est projeté sur la surface de l'échantillon. En absorbant un photon, l'atome reçoit une quantité d'énergie $h\nu$ (où h est la constante de Planck et ν la fréquence de radiation). Il émet alors un électron, afin de retrouver son état de stabilité initial.

Cet électron émis, appelé photoélectron, est collecté dans l'analyseur où son énergie cinétique (E_c) est déterminée [141].

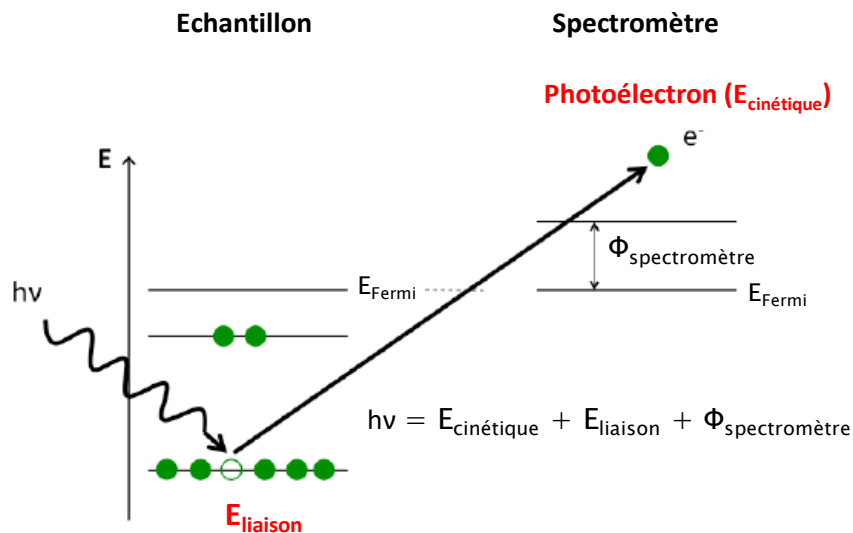


Figure II-3 : Schéma de principe de l'XPS.

L'énergie cinétique de ce photoélectron permet de calculer son énergie de liaison, en utilisant la relation de conservation de l'énergie (II-1).

$$h\nu = E_{cinétique} + E_{liaison} + \Phi_{spectromètre} \quad (II-1)$$

L'énergie du faisceau de rayons X ($h\nu$) incident et le travail de sortie de l'électron du spectromètre ($\Phi_{spectromètre}$) étant connus, l'énergie cinétique ($E_{cinétique}$) du photoélectron mesurée par l'analyseur permet donc de calculer l'énergie de liaison ($E_{liaison}$) de l'électron.

L'analyse XPS permet d'obtenir un spectre du nombre d'électrons détectés en fonction de leur énergie de liaison. Chaque élément émet un ensemble de pic XPS présentant des énergies de liaisons caractéristiques. L'analyse XPS permet d'obtenir des informations sur la nature de l'élément, sur son environnement chimique ainsi que sur son degré d'oxydation. Ces informations sont obtenues en étudiant le déplacement chimique, qui est la modification de l'énergie de liaison des photoélectrons émis, provoqué par la charge de l'atome associé dans la liaison chimique.

Le nombre d'électrons détecté pour chaque énergie de liaison est directement relié à la concentration de cet élément sur la surface analysée, ces informations permettent de déterminer la composition des surfaces analysées ainsi que l'épaisseur des couches d'oxydes lorsqu'elles sont inférieures à 10 nm.

II.II.1.2. Instrumentation

L'appareil utilisé est un spectromètre ESCALAB 250, de marque Thermo Electron Corporation, présenté sur la Figure II-4. Celui-ci se compose de 4 chambres principales :

- Un sas d'introduction, qui permet le passage rapide de la pression atmosphérique à un vide de l'ordre de 10^{-6} mbar.
- Une première chambre de préparation, sous une pression de 10^{-9} mbar, à laquelle est connecté un spectromètre de masse.
- Une seconde chambre de préparation à laquelle est connectée une boîte à gant.
- Une chambre d'analyse, sous ultravide (10^{-9} à 10^{-10} mbar).

La source de rayons X utilisée est une source Al $K\alpha$ monochromatique, d'énergie 1486,6 eV. L'angle entre la surface de l'échantillon et la direction dans laquelle les photoélectrons sont collectés est de 90° .

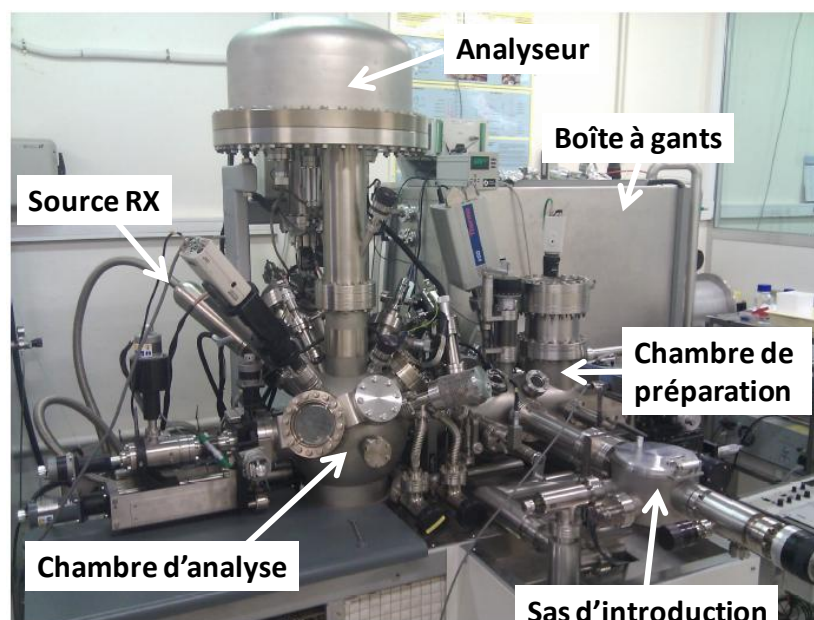


Figure II-4 : Spectromètre Thermo Escalab 250 utilisé pour les analyses XPS.

II.II.1.3. Traitement des spectres XPS

Pour chaque analyse, un spectre général est acquis sur une gamme d'énergie de liaison comprise entre 0 et 1200 eV. Les spectres généraux ont été obtenus avec une énergie de passage de 100 eV,

ils permettent l'identification des éléments présents à la surface des échantillons. Des spectres "haute résolution", obtenus avec une énergie de passage de 20 eV, ont ensuite été enregistrés aux énergies de liaison correspondant aux éléments identifiés sur le spectre général.

Pour obtenir des informations quantitatives précises, le spectre XPS est décomposé en une somme de contributions élémentaires, correspondant chacune à un état chimique de l'élément considéré. La difficulté de la décomposition des spectres est que plusieurs phénomènes d'interaction rayonnement-matière interviennent lors de l'excitation par le rayonnement X et viennent ainsi perturber le spectre. Ces phénomènes peuvent être:

- Les raies provenant des électrons de désexcitation Auger. Elles sont indépendantes du rayonnement incident et possèdent une énergie cinétique propre,
- Les électrons affectés par des pertes inélastiques d'énergie à la sortie de l'échantillon analysé qui donnent lieu au fond continu et aux satellites de type shake-up et shake-off,
- Les électrons émis par la radiation de Bremsstrahlung qui contribuent au fond continu : lorsqu'un électron passe au voisinage du noyau, il subit une accélération qui peut causer l'émission d'un photon, c'est le rayonnement de freinage.

Pour soustraire le bruit de fond, la méthode de Shirley a été utilisée dans le cadre de ces travaux. Une fois le bruit de fond soustrait, il devient possible de décomposer les différents signaux XPS en une somme de pics individuels. Cette décomposition spectrale est effectuée via le logiciel Advantage (Thermo Fisher Scientific). Chaque pic est modélisé en fonction de type Gaussien-Lorentzien, en imposant un mélange L/G = 30%. Les pics sont caractérisés par leur énergie de liaison et leur largeur à mi-hauteur. Des paramètres supplémentaires (Tail mix et Tail exp) peuvent être utilisés pour donner une asymétrie au pic, par exemple dans le cas des pics attribués aux métaux.

II.II.1.4. Profondeur de l'analyse XPS

L'intensité de chaque pic est proportionnelle à son aire, et suit une loi d'atténuation exponentielle de type Beer-Lambert, indiquée par l'équation (II-2) où I est l'intensité, z la profondeur, θ l'angle d'émergence et λ le libre parcours moyen inélastique des électrons.

$$\frac{I}{I_0} = \exp\left(\frac{-z}{\lambda \sin\theta}\right) \quad (\text{II-2})$$

Le libre parcours moyen inélastique des électrons (λ) représente la distance moyenne parcourue par un photoélectron entre deux collisions inélastiques, et dépend de l'énergie cinétique de l'électron et de la nature du matériau [10]. Cette distance est généralement de l'ordre de 3 nm. Il est possible, pour une profondeur donnée d'émission (d), de calculer la probabilité (P) que l'électron émis arrive en surface. Le graphe présenté sur la Figure II-5 montre l'évolution de cette probabilité en fonction de la profondeur d [142].

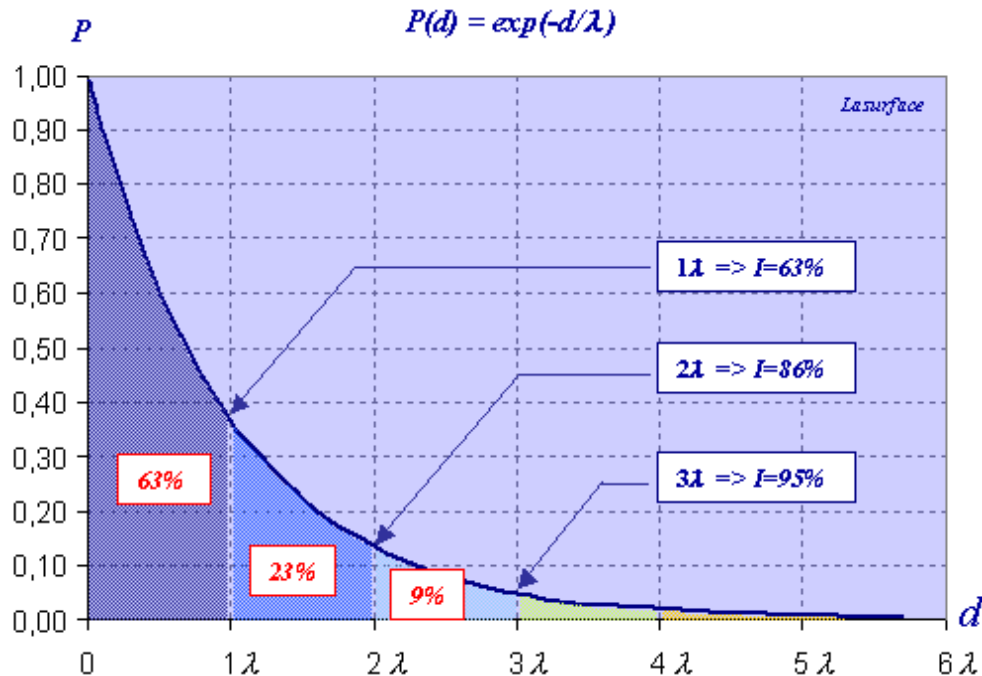


Figure II-5: Probabilité que l'électron arrive en surface de l'échantillon en fonction de sa profondeur d'émission (d). 95% des électrons analysés par XPS proviennent d'une profondeur $\leq 3 \lambda$.

D'après cette loi d'atténuation exponentielle, les atomes proches de la surface vont contribuer majoritairement à l'intensité, alors que ceux qui sont loin de la surface auront une contribution beaucoup plus faible. En utilisant un angle d'émergence de 90° , 95 % du signal XPS provient de photoélectrons émis provenant d'une profondeur inférieure à 3λ (Figure II-5), ce qui correspond à une profondeur analysée de l'ordre de 10 nm. C'est ce principe qui fait de l'XPS une technique adaptée à l'analyse de surface.

II.II.1.5. Détermination de l'épaisseur d'une couche d'oxyde

Les résultats de l'analyse XPS permettent de déterminer l'épaisseur de la couche d'oxyde formée à la surface d'un métal. Nous détaillons ici les équations permettant de calculer l'épaisseur de la

couche d'oxyde d'aluminium formée à la surface de l'aluminium métallique. Le modèle utilisé est présenté sur la Figure II-6 et est basé sur l'hypothèse d'une couche d'oxyde de composition homogène et d'épaisseur (d) uniforme recouvrant la totalité de la surface du métal.

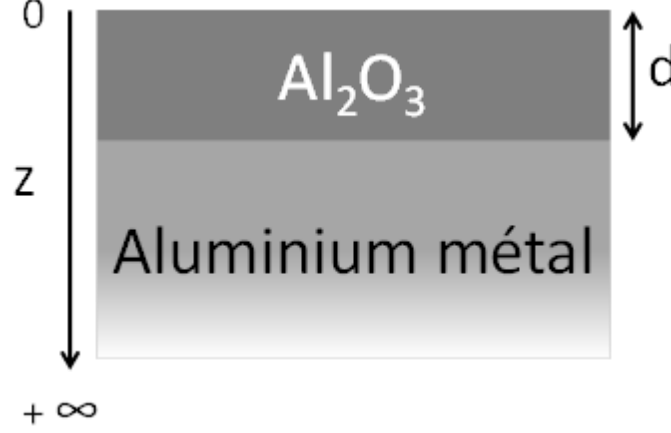


Figure II-6 : Modèle utilisé pour le calcul de l'épaisseur d.

Dans ce cas, l'expression générale de l'intensité d'un élément X dans la matrice M, I_X^M , est donné par l'équation (II-3).

$$I_X^M = k \cdot D_X^M \cdot \sigma_X \cdot T(E_c) \cdot \int \exp\left(\frac{-z}{\lambda_X^M \cdot \sin \theta}\right) \cdot dz \quad (\text{II-3})$$

Dans laquelle k est une constante, D_X^M est la densité des éléments x dans la matrice M, σ_x la section efficace de photoionisation, $T(E_c)$ le facteur de transmission dans l'analyseur, λ_X^M le libre parcours moyen de l'élément x dans la matrice M, θ l'angle d'émergence de 90° dans le cas présent.

Dans le cas considéré ici, les intensités des pics d'aluminium provenant de l'oxyde et du métal s'écrivent :

$$I_{Al}^{Al_2O_3} = k \cdot D_{Al}^{Al_2O_3} \cdot \sigma_{Al} \cdot T(E_c) \cdot \int_0^d \exp\left(\frac{-z}{\lambda_{Al}^{Al_2O_3} \cdot \sin \theta}\right) \cdot dz$$

$$\text{Soit } I_{Al}^{Al_2O_3} = k \cdot D_{Al}^{Al_2O_3} \cdot \sigma_{Al} \cdot T(E_c) \cdot \lambda_{Al}^{Al_2O_3} \cdot \sin \theta \cdot \left[1 - \exp\left(\frac{-d}{\lambda_{Al}^{Al_2O_3}}\right)\right]$$

$$\text{et } I_{Al}^{Al, \text{métal}} = k \cdot D_{Al}^{Al, \text{métal}} \cdot \sigma_{Al} \cdot T(E_c) \cdot \lambda_{Al}^{Al, \text{métal}} \cdot \sin \theta \cdot \exp\left(\frac{-d}{\lambda_{Al}^{Al, \text{métal}}}\right)$$

En faisant le rapport de ces deux équations, on peut exprimer l'épaisseur d selon l'équation (II-4).

$$d = \lambda_{Al}^{Al_2O_3} \cdot \sin\theta \cdot \ln \left(1 + \frac{I_{Al}^{Al_2O_3} \cdot \lambda_{Al}^{Al, métal} \cdot D_{Al}^{Al, métal}}{I_{Al}^{Al, métal} \cdot \lambda_{Al}^{Al_2O_3} \cdot D_{Al}^{Al_2O_3}} \right) \quad (II-4)$$

Les valeurs du libre parcours moyen de l'aluminium $\lambda_{Al}^{Al_2O_3}$ et $\lambda_{Al}^{Al, métal}$ ont été calculées à partir des valeurs mesurées par Marcus *et al.*[10]. Ces auteurs ont mesuré le libre parcours moyen de l'aluminium à travers l'aluminium métallique ($\lambda_{Al}^{Al, métal} = 18 \text{ \AA}$) et à travers l'alumine ($\lambda_{Al}^{Al_2O_3} = 20 \text{ \AA}$) en utilisant une source de rayon X de magnésium. Afin d'obtenir les valeurs du libre parcours moyen correspondantes pour la source de rayon X Al K α , l'équation (II-6) est utilisée. Cette équation repose sur la méthode de calcul du libre parcours moyen proposée par Seah et Dench, indiquant que le libre parcours moyen est proportionnel à la racine carrée de l'énergie cinétique.

$$\lambda_{Al, excité par Al}^{Al_2O_3} = \lambda_{Al, excité par Mg}^{Al_2O_3} \cdot \frac{\sqrt{E_c \text{ de Al excité par Al}}}{\sqrt{E_c \text{ de Al excité par Mg}}} \quad (II-5)$$

$$\text{Soit } \lambda_{Al, excité par Al}^{Al_2O_3} = 20 \cdot \frac{\sqrt{1413}}{\sqrt{1180}} = 21,9 \text{ \AA}$$

Ainsi, pour la source de rayon X d'aluminium, les valeurs du libre parcours moyen sont :

- pour Al2p : $\lambda_{Al}^{Al_2O_3} = 21,9 \text{ \AA}$ et $\lambda_{Al}^{Al, métal} = 19,7 \text{ \AA}$,
- et pour Al2s : $\lambda_{Al}^{Al_2O_3} = 21,6 \text{ \AA}$ et $\lambda_{Al}^{Al, métal} = 19,4 \text{ \AA}$.

II.II.2. Spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS)

La spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS - Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry) est une technique d'analyse extrêmement sensible à la surface permettant d'effectuer des analyses élémentaires, isotopiques et moléculaires des échantillons. La limite de détection de cette technique est de l'ordre du ppb (part per billion- partie par milliard) et permet donc de détecter des éléments présents en quantité de traces. Le ToF-SIMS présente également une bonne résolution latérale et permet de réaliser des cartographies chimiques de la surface. Cette technique ne peut généralement pas être utilisée pour effectuer des analyses quantitatives sans étalonnage préalable.

II.II.2.1. Principe du SIMS

Le ToF-SIMS est un spectromètre de masse d'ions secondaire (SIMS) équipé d'un analyseur de masse à temps de vol. Son principe de fonctionnement est donc celui d'un SIMS classique et est présenté sur la Figure II-7.

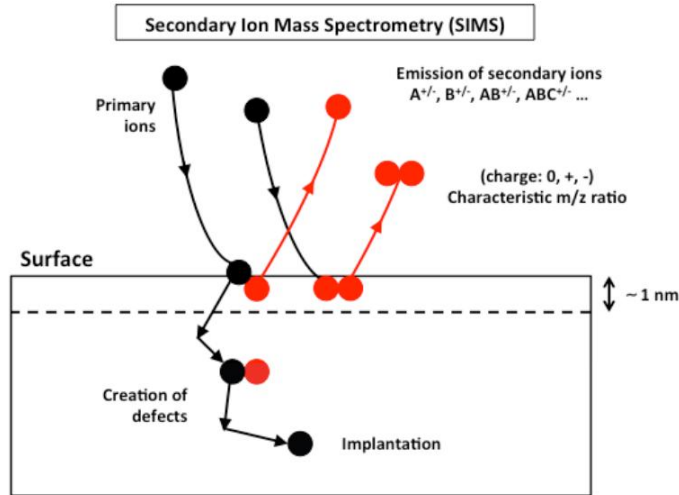


Figure II-7 : Schéma de principe de l'émission d'ions secondaires.

En SIMS, un faisceau d'ion primaire est utilisé pour bombarder la surface de l'échantillon, ce bombardement émet des particules secondaires. De nombreux types de particules secondaires sont émis, incluant des électrons, des espèces neutres et des espèces chargés, aussi appelées ions secondaires [143]. Ces ions secondaires sont les seules particules qui peuvent être analysées par le SIMS. Le rendement d'ionisation d'un élément dépend de nombreux paramètres, en particulier de la matrice d'où provient l'ion secondaire, ce qui rend l'analyse quantitative difficile. En utilisant des étalons de matrices similaires, de concentrations connues, et des conditions d'analyses spécifiques, il est toutefois possible de déterminer la concentration d'un élément par analyse SIMS. Lorsque le faisceau d'ion primaire bombarde la surface, cela produit une cascade de collisions et des particules sont émises depuis la surface de l'échantillon (entre 1 et 3 monocouches) sur une épaisseur d'environ 1 nm (Figure II-7).

L'analyse permet d'obtenir un spectre de masse qui révèle les espèces chimiques présentes à la surface. Des fragments moléculaires complets peuvent également être ionisés, ce qui permet de réaliser une analyse moléculaire de la surface, et non uniquement une analyse élémentaire.

II.II.2.2. Principe de l'analyseur à temps de vol (ToF)

L'analyseur à temps de vol (ToF - Time of Flight) permet d'analyser tous les ions secondaires émis simultanément, contrairement à d'autres types d'analyseurs qui fonctionnent en analysant une seule masse à la fois.

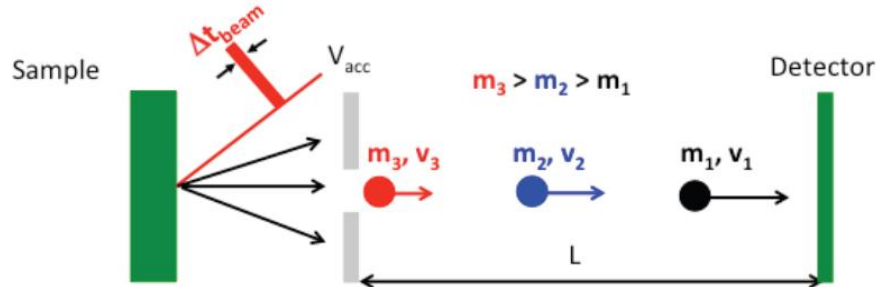


Figure II-8 : Principe de l'analyseur à temps de vol (ToF).

Le principe de cet analyseur est présenté sur la Figure II-8. Les ions secondaires provenant de l'échantillon sont accélérés dans le spectromètre par l'application d'un champ électrique (V_{acc}), puis entrent dans l'analyseur ToF où ils sont analysés en masse grâce au temps nécessaire pour voyager de l'entrée de l'analyseur jusqu'au détecteur (Figure II-8). L'énergie cinétique E de chaque ion dans l'analyseur s'exprimant suivant l'équation (II-6), et comme cette énergie satisfait également la relation (II-7), alors la mesure du temps de vol est liée à la masse de l'ion considéré suivant la relation (II-8).

$$E = q \times V_{acc} \quad (II-6)$$

Avec

q : charge de l'ion secondaire

V_{acc} : Tension d'accélération

m : masse de l'ion secondaire

v : vitesse de l'ion secondaire

L : longueur de l'analyseur ToF

$$E = \frac{1}{2} \times m \times v^2 \quad (II-7)$$

$$\text{Donc } t = \frac{L}{v} = L \sqrt{\frac{m}{2 q V_{acc}}} \quad (II-8)$$

Ainsi, pour une charge donnée, les ions plus légers arrivent au détecteur plus rapidement que les ions plus lourds, l'analyseur ToF permet donc de séparer les ions en fonction de leur ratio masse/charge.

II.II.2.3. Instrumentation

Dans le cadre de cette étude, les analyses ToF-SIMS ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre ToF-SIMS 5 de ION-TOF GmbH, dont une photo est présentée sur la Figure II-9. La pression résiduelle dans la chambre d'analyse est de 10^{-10} mbar.

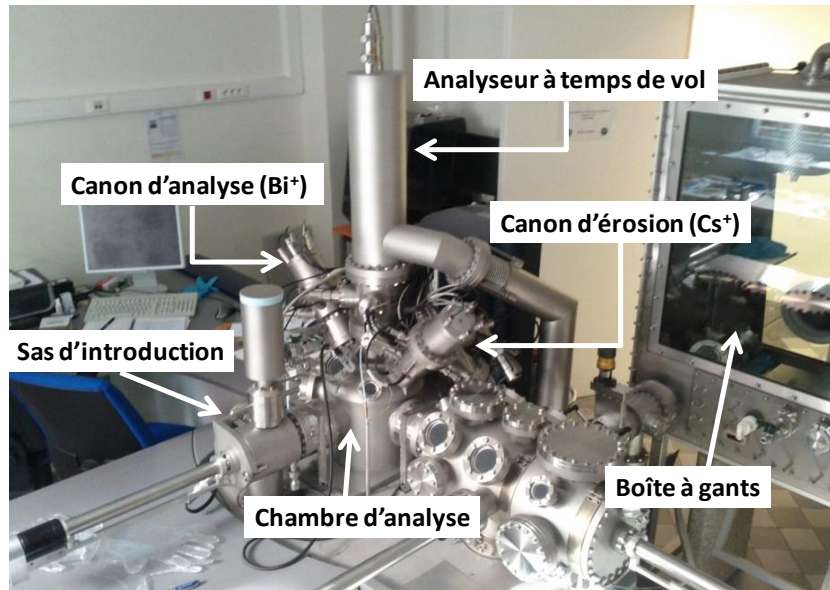


Figure II-9 : Spectromètre ToF-SIMS.

L'analyse ToF-SIMS peut être réalisée en utilisant trois modes distincts, permettant d'obtenir des informations différentes:

- Le mode spectroscopie pour lequel la résolution en masse très élevée ($\frac{\Delta m}{m} > 10\,000$) permet une analyse isotopique ou élémentaire des espèces présentes en surface.
- Le mode image qui permet de réaliser une cartographie chimique de la surface avec une résolution latérale de l'ordre de 150 nm, et qui implique une résolution en masse dégradée par rapport au mode spectroscopie [144].
- Le mode profil pour lequel un canon d'ion Cs^+ est utilisé pour décaper la surface. Des cycles analyses (canon Bi^+)/Erosion (Canon Cs^+) sont réalisés pour obtenir un profil en profondeur de l'échantillon (Figure II-10). Le canon d'érosion permet de créer un cratère à la surface de l'échantillon, et le canon d'analyse permet d'analyser progressivement le fond de ce cratère. Les spectres de masses obtenus à chaque profondeur permettent de reconstruire un profil en profondeur de l'échantillon, présentant l'intensité de chaque ion

en fonction du temps de décapage. A la fin de la mesure, la profondeur totale du cratère est mesurée par profilométrie mécanique, ce qui permet de convertir le temps de décapage en profondeur (nm).

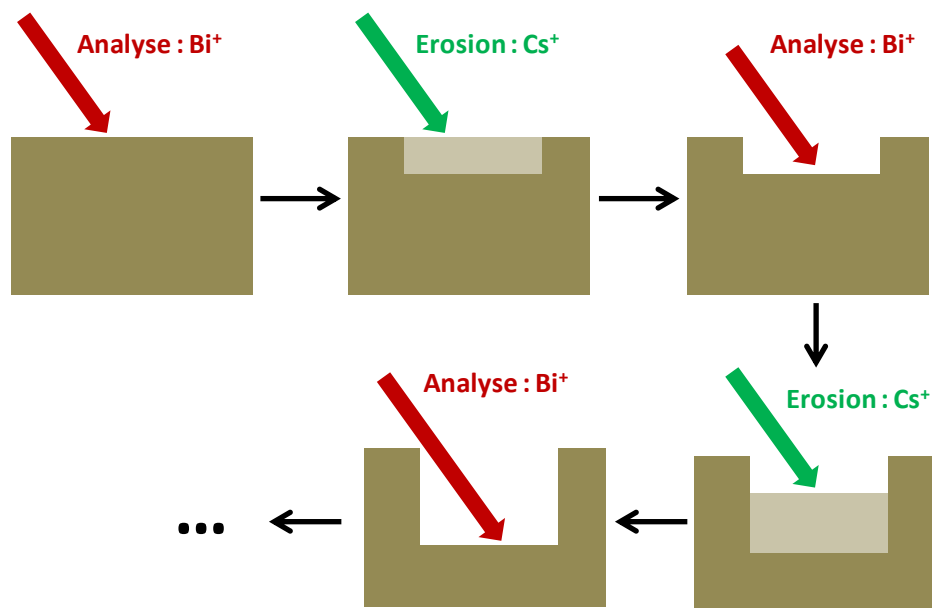


Figure II-10 : Cycles analyse/érosion utilisé pour réaliser des profils en profondeur.

Dans le cadre de cette étude, les paramètres expérimentaux utilisés pour réaliser les profils en profondeurs sont résumés dans le Tableau II-2. Le flux total d'ions primaires est inférieur à 10^{12} ions.cm⁻², pour assurer des conditions statiques, et l'angle entre chaque faisceau d'ions et la surface de l'échantillon est de 45°.

	Canon d'analyse Bi ⁺	Canon d'érosion Cs ⁺
Energie	25 keV	2 keV
Courant	1,2 pA	100 nA
Surface	100x100 μm ²	400x400 μm ²

Tableau II-2 : Paramètres ToF-SIMS utilisés pour réaliser les profils.

Lors d'une expérience spécifique (présentée dans le chapitre VI) le ToF-SIMS a été utilisé dans des conditions particulières pour créer des cratères à la surface d'un échantillon, les paramètres du faisceau Cs⁺ était alors légèrement différents (2 keV, 135 nA, 1000x1000 μm²) et ceux du Bi⁺ étaient inchangés par rapport à ceux présentés dans le Tableau II-2.

II.II.3. Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM - Atomic Force Microscopy) est basée sur la mesure des forces atomiques attractives ou répulsives entre deux atomes. Son principe consiste à cartographier, par balayage, la force d'interaction mesurée localement entre un agrégat atomique (la pointe) et la surface de l'échantillon pour reconstituer un profil morphologique de la surface. La Figure II-11 présente le principe de l'interaction entre la pointe de l'AFM et la surface analysée.

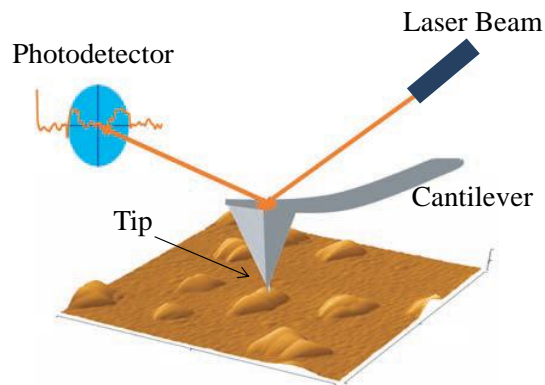


Figure II-11 : Schéma de principe de l'interaction entre la pointe de l'AFM et l'échantillon [145].

L'AFM peut être utilisé selon deux modes : le mode contact ou le mode contact intermittent, aussi appelé "tapping". Dans le cadre de cette thèse, le mode tapping a été utilisé.

Le bras de levier (cantilever) oscille près de sa fréquence de résonance (une centaine de KHz) et interagit avec la surface de l'échantillon de façon intermittente. La flexion du bras de levier est mesurée par déflexion d'un faisceau laser réfléchi à l'arrière de celui-ci. La hauteur entre la pointe et la surface est contrôlée en maintenant l'amplitude des oscillations constante selon le balayage en x et y. L'avantage de ce mode tapping est que les forces appliquées sont faibles et provoquent moins de dommages sur les échantillons que le mode contact.

Dans cette étude, les mesures ont été réalisées à l'air avec l'AFM Agilent Technologies (Modèle 5100). Des bras de levier (cantilever) en silicium fournis par Applied NanoStructures sont utilisés avec une force constante de $13\text{-}77\text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ et une fréquence de résonance comprise entre 200 et 400 kHz. Le rayon de courbure de l'extrémité des pointes est inférieur à 10 nm. Le logiciel utilisé permettant de contrôler le microscope, d'enregistrer et de traiter les données est le PicoView 1.10.4 (Agilent Technologies).

II.II.4. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique très fréquemment utilisée dans l'analyse des surfaces. Elle permet d'analyser la morphologie de la surface et, lorsqu'elle est couplée à une analyse EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy), permet également de déterminer la composition chimique des échantillons. Cette technique a la particularité d'offrir une très grande profondeur de champ (plusieurs centaines de microns) et permet d'obtenir des images en haute résolution des surfaces étudiées.

L'analyse MEB consiste à projeter un faisceau d'électrons primaires sur la surface de l'échantillon, qui vont interagir avec l'échantillon et émettre des électrons (secondaires et rétrodiffusés) qui sont analysés. Les deux types d'électrons émis correspondent aux deux modes d'utilisation du MEB. L'interaction entre les électrons primaires et la matière produit également des rayons X qui sont analysés dans le cas d'une analyse EDS et renseignent sur la nature chimique de la surface.

Dans le cadre de cette thèse, les images MEB ont été réalisées au laboratoire LISE (Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques) avec un MEB équipé d'un canon à effet de champ (FEG - Field Emission Gun) ZEISS Ultra-55 (FE-SEM, Allemagne).

II.II.5. Spectroscopie infrarouge de réflexion-absorption à modulation de phase (PM-IRRAS)

La spectroscopie infrarouge est basée sur l'interaction d'un rayonnement électromagnétique ayant une longueur d'onde dans la gamme de l'infrarouge moyen ($4000 > \lambda > 400 \text{ cm}^{-1}$) avec un matériau. Le champ électrique induit par l'onde électromagnétique peut interagir avec le moment dipolaire d'une molécule présente dans le matériau. Lorsque la fréquence de l'onde incidente coïncide avec la fréquence de vibration d'un mode propre de la molécule, l'interaction créée engendre la vibration de certaines liaisons et l'absorption d'énergie. La fréquence à laquelle est absorbé le rayonnement dépend de la nature des liaisons, de la masse des atomes concernés et de l'environnement proche du groupement considéré [146]. Le spectre infrarouge d'un échantillon est établi en faisant passer un faisceau de lumière infrarouge au travers de l'échantillon. L'examen de la lumière transmise indique la quantité d'énergie absorbée à chaque longueur d'onde. Les longueurs d'ondes pour lesquelles des phénomènes d'absorption sont observés permettent de

caractériser la nature des liaisons chimiques et d'identifier des groupements fonctionnels, et l'intensité des pics d'absorption est proportionnelle à la concentration de ces groupements fonctionnels.

De nombreuses techniques d'analyses sont basées sur la spectroscopie infrarouge. L'utilisation de spectromètres à transformée de Fourier (FT-IR pour Fourier Transform InfraRed Spectroscopy) permet d'augmenter la sensibilité de la technique et la spectroscopie par réflexion-absorption (IRRAS pour InfRared Reflection Absorption Spectroscopy et PM-IRRAS pour Polarisation Modulation IRRAS) permet d'augmenter la sensibilité à la surface.

La Figure II-12 présente le principe du PM-IRRAS. Le faisceau infrarouge traverse le polariseur qui a pour rôle de sélectionner un plan de polarisation en éliminant tous les autres. Ensuite, le faisceau ainsi polarisé traverse le modulateur de phase, permettant une rotation rapide (quelques KHz) du plan de polarisation entre 0 et 90°. Le faisceau modulé est ensuite dirigé avec un angle d'incidence θ vers l'échantillon. Après absorption à certaines longueurs d'ondes dépendant de la phase et de l'orientation des liaisons, une partie du faisceau est réfléchi et dirigé vers le détecteur. Le signal est ensuite démodulé.

Le PM-IRRAS est basé sur la règle de sélection de surface. Au voisinage de la surface, les molécules ayant une transition de leur moment dipolaire perpendiculaire au plan de réflexion développent une forte sensibilité. Ainsi la polarisation p (qui est dans le plan perpendiculaire à la surface) est exacerbée par rapport à la polarisation s.

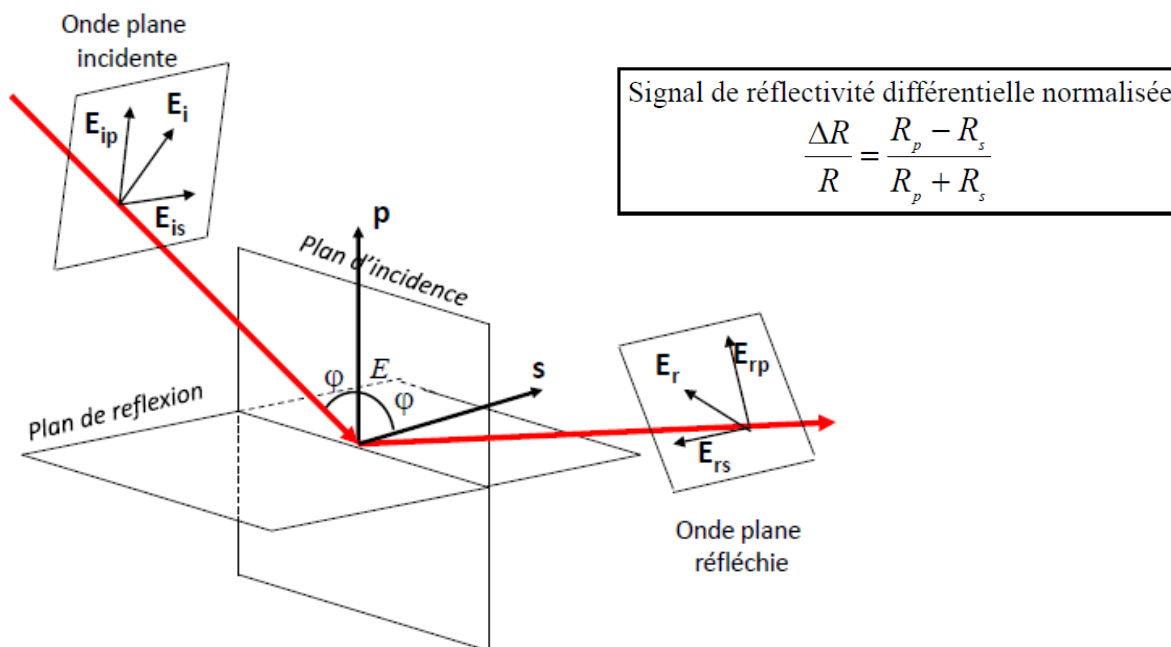


Figure II-12 : Principe du PM-IRRAS.

Les spectres PM-IRRAS sont enregistrés par un spectromètre NEXUS Nicolet. Le faisceau externe est focalisé à l'aide d'un miroir sur l'échantillon avec un angle incident de 85°. Un polariseur à grille de type ZnSe ainsi qu'un modulateur photoelastique (HINDS Instrument, PEM90, fréquence 37 kHz) sont placés avant l'échantillon. Un détecteur refroidi à l'azote liquide de type MCT (Mercure-Cadmium-Tellure) est utilisé.

II.II.6. Caractérisation électrochimique

II.II.6.1. Evaluation de la résistance à la corrosion

Des mesures électrochimiques ont été réalisées pour caractériser la résistance à la corrosion des couches de conversion formées sur les échantillons d'aluminium. Toutes les mesures ont été réalisées en utilisant un montage à trois électrodes schématisé sur la Figure II-13. Le montage comprend :

- Une électrode de travail, correspondant à l'échantillon analysé, maintenu dans un porte échantillon. L'étanchéité entre l'échantillon et l'électrolyte est assurée par un joint torique. La surface de travail est de 0,29 cm².

- Une électrode au Calomel Saturée (ECS) (+ 0,24 V/ENH) est utilisée comme électrode de référence. Celle-ci n'est pas en contact direct avec le milieu, mais est connectée via une allonge remplie de l'électrolyte et munie d'un verre fritté à son extrémité. L'utilisation de cette allonge évite la contamination de l'électrode par les espèces présentes dans le milieu.
- Une contre-électrode, constituée d'un fil de platine se présentant sous la forme d'un fil enroulé sur lui-même, de manière à former une surface au moins 10 fois supérieure à celle de l'électrode de travail.

Ces électrodes sont placées dans une cellule à trois entrées (Figure II-13), contenant environ 50 mL de solution d'électrolyte. L'acquisition des signaux est assurée par un potentiostat Autolab PGSTAT30. Deux types de mesures ont été réalisés : des mesures de potentiel à circuit ouvert (OCP - Open Circuit Potential), et de voltampérométrie linéaire. Dans le cas des mesures de résistance à la corrosion, des solutions de 0,1 et 0,5 mol/L NaCl ont été utilisées.

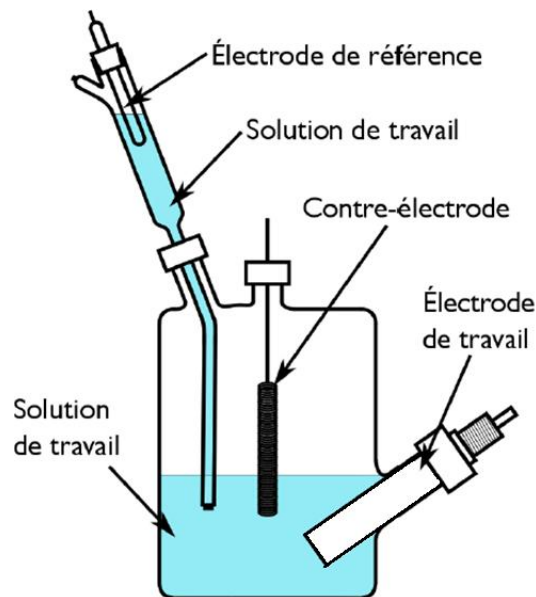


Figure II-13 : Schéma du montage à trois électrodes utilisé pour les mesures électrochimiques.

II.II.6.2. Suivi de la formation de la couche de conversion *in situ*

Des mesures électrochimiques ont également été réalisées pour suivre la formation de la couche de conversion au cours du temps. Pour ces expériences, le montage utilisé est identique à celui

utilisé pour évaluer la résistance à la corrosion, l'électrolyte étant remplacé par la solution de conversion et l'échantillon est un substrat d'aluminium nu, qui n'a pas été recouvert d'une couche de TCP.

La formation de la couche de conversion débute dès les premiers instants où le substrat est en contact avec cette solution, il est donc important de pouvoir enregistrer l'évolution du potentiel dès les premières secondes d'immersion dans la solution de conversion. Pour cela tous les branchements sont réalisés, puis rapidement, une goutte de l'électrolyte est déposée sur l'échantillon, l'enregistrement des données est lancé puis le porte-échantillon est immergé dans la solution. La mesure est réalisée en maintenant la cellule sous agitation pour homogénéiser la solution et se rapprocher au maximum des conditions réelles de formation des couches de conversion.

Chapitre III. Prétraitements

Les prétraitements sont utilisés pour préparer la surface avant les étapes de conversion ou d'anodisation. Dans le cas des alliages d'aluminium, ces prétraitements sont généralement réalisés en deux étapes : un dégraissage alcalin suivi d'une désoxydation acide [147]. Le dégraissage permet de retirer les huiles et les encres pouvant se trouver sur les surfaces à traiter, et la désoxydation permet de dissoudre l'oxyde natif présent à la surface de l'alliage et de former une nouvelle couche d'oxyde de composition et d'épaisseur homogène et contrôlée sur toute la pièce [16]. Ces étapes de prétraitement permettent donc d'obtenir une surface propre, sans polluant, sur laquelle la couche de conversion va être formée. Plusieurs études ont montré que les prétraitements peuvent impacter les performances des couches de conversion sur les alliages d'aluminium [16,67,77,88,147–150], et il est donc essentiel de bien caractériser l'effet de ces étapes de prétraitement sur la surface des alliages d'aluminium avant de s'intéresser aux couches de conversion elles-mêmes.

Les produits utilisés pour effectuer les prétraitements dans le cadre de ces travaux sont les produits utilisés sur les chaînes de traitement de surface à l'échelle industrielle. Cela permet de limiter au maximum les écarts entre les conditions d'étude en laboratoire et le traitement industriel des pièces. Les temps et les températures d'immersion utilisés ici sont également identiques à ceux utilisés à plus grande échelle.

III.I. Caractérisation de la surface à l'état de réception

Une analyse XPS a été réalisée sur un échantillon de AA 2024-T3 laminé à froid, à l'état de réception, la surface étant simplement nettoyée à l'éthanol avant l'analyse. Les résultats obtenus montrent la présence d'aluminium, de magnésium, d'oxygène, de carbone et de cuivre sur la surface analysée. La Figure III-1 présente les spectres XPS des niveaux de cœur Al2p, Mg2p, O1s et Cu2p et le spectre Auger du magnésium, les énergies de liaison de chaque pic sont détaillées dans le Tableau III-1.

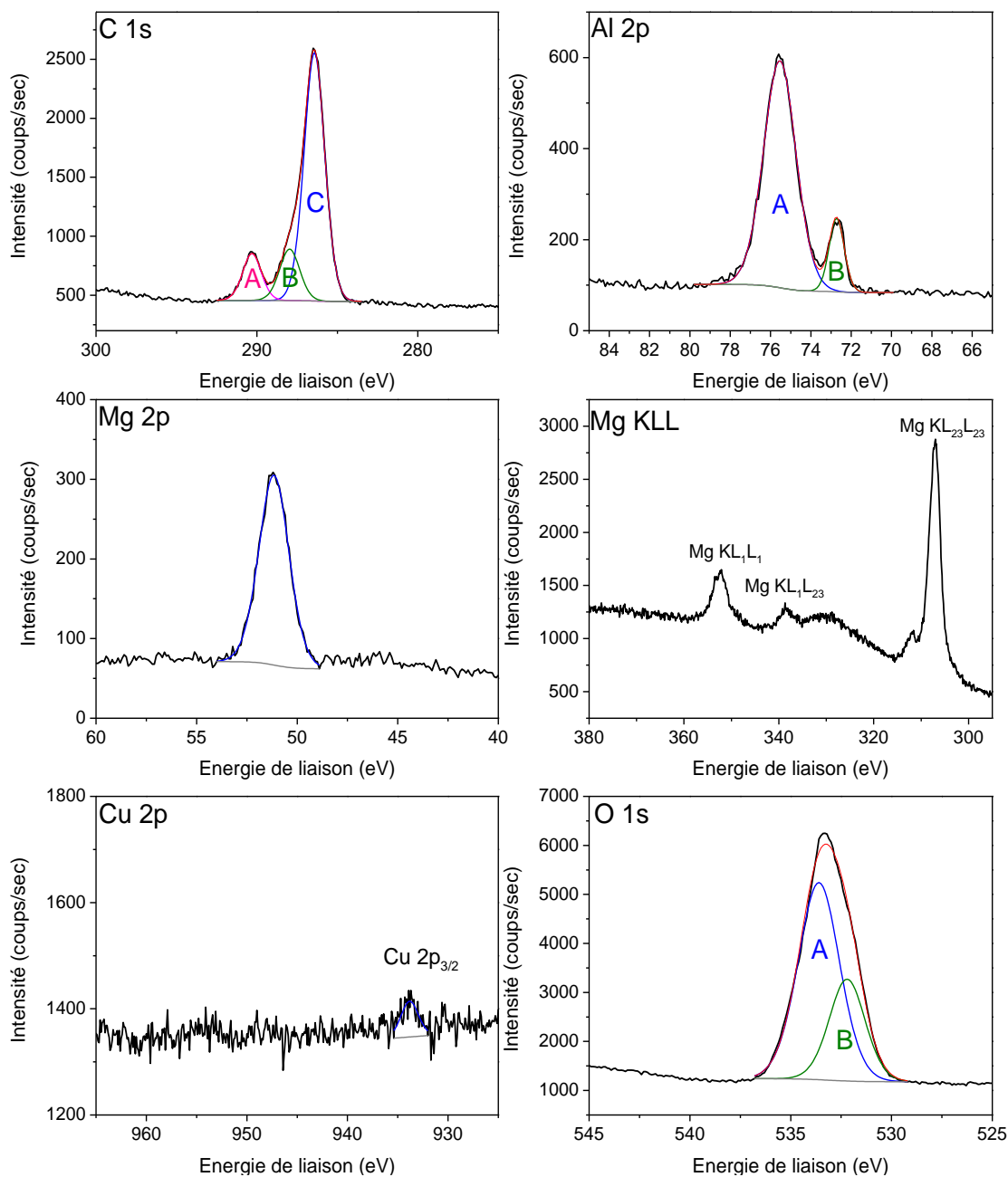


Figure III-1 : Spectres XPS des niveaux de cœur C1s, Al2p, Mg2p, O1s et Cu2p et spectre Auger du magnésium enregistrés sur un échantillon de AA 2024-T3 brut de réception. Les énergies de liaison de chaque pic et les largeurs à mi-hauteur sont détaillées dans le Tableau III-1.

Pic	Attribution	Energie de liaison mesurée (eV)	Energie de liaison corrigée de l'effet de charge (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)
C1s C	Contamination C-C	286,4	285,0	1,5
Al2p A	Al oxyde/hydroxyde	75,5	74,1	2,0
Al2p B	Al métal	72,7	-	0,9
Mg2p	Mg oxyde/hydroxyde	51,2	49,8	1,9
Cu	Cu ₂ O	933,7	932,3	1,4
O1s A	Hydroxydes (Al et Mg)	533,5	532,1	2,6
O1s B	Oxydes (Al et Mg)	532,1	530,7	2,2

Tableau III-1 : Energie de liaison et largeur à mi-hauteur des pics XPS enregistrés sur la surface d'un échantillon de AA 2024-T3 tel que reçu (spectres de la Figure III-1).

Le spectre du niveau de cœur C1s est décomposé en trois pics correspondant aux liaisons C-C (pic C à 285,0 eV), C-O (pic B à 286,6 eV) et O-C=O (pic A à 288,8 eV) [8,151,152] qui sont généralement observés sur les échantillons et attribués à de la contamination. Les pics A et B ne sont pas détaillés dans le Tableau III-1 car ils ne sont pas discutés. Cette contamination carbonée est toujours observée et est utilisée pour calibrer les spectres XPS, sachant que la liaison C-C est à une énergie de liaison de 285,0 eV [8,153]. Le pic attribué aux liaisons C-C est observé ici à une énergie de liaison de 286,4 eV, et est donc décalé de 1,4 eV par rapport à la valeur attendue. Ce décalage est dû à l'effet de charge, lié au caractère isolant de la couche d'oxyde formée à la surface de l'échantillon. Lors de l'analyse XPS, l'émission des photoélectrons entraîne une perte d'électrons à la surface de l'échantillon analysé. Lorsque l'échantillon est conducteur, un transfert d'électron a lieu et permet de compenser cette perte. Mais dans le cas d'un échantillon isolant, ce transfert d'électron n'est pas possible, et la surface se charge positivement. Un champ électrique se forme à la surface de l'échantillon et entraîne une diminution de l'énergie cinétique des photoélectrons émis, et donc une augmentation de leur énergie de liaison [154]. Tous les pics associés aux éléments contenus dans la couche d'oxyde sont donc décalés de 1,4 eV vers les hautes énergies de liaison. En revanche le métal sous-jacent à cette couche d'oxyde est conducteur et les pics XPS associés aux éléments provenant de la partie métallique de l'échantillon ne subissent pas cet effet de charge. Les spectres XPS sont présentés tels qu'enregistrés (Figure III-1), et le Tableau III-1 présente à la fois les énergies de liaison mesurées et les énergies de liaison corrigées de l'effet de charge pour les éléments provenant de la couche d'oxyde. Cette méthode est utilisée de façon classique pour exploiter les résultats des analyses

XPS, et a été appliquée à l'étude d'échantillons d'aluminium recouverts d'une couche d'oxyde [8,10,151,155–158].

La couche de contamination a été étudiée par XPS par d'autres auteurs, et les pics attribués aux liaisons C-O et O-C=O ont été observés sur le spectre XPS du niveau de cœur O1s [151]. Une méthode a été proposée pour soustraire la composante liée à cette contamination du pic total d'oxygène pour pouvoir quantifier précisément l'oxygène provenant de la couche d'oxyde. Ces travaux ont mis en évidence que le pic d'oxygène attribué à la contamination carbonée représente au maximum 5% de l'aire du pic d'oxygène [151]. Dans le cadre des travaux présentés ici, le pic d'oxygène attribué à cette contamination est considéré comme négligeable.

Le spectre XPS du niveau de cœur Al2p est décomposé en deux pics. Le pic B, à une énergie de liaison de 72,7 eV est attribué à l'aluminium métallique, sous-jacent à la couche d'oxyde [152,156,159,160]. La position du pic de Al2p associée aux différents types d'oxydes et d'hydroxydes d'aluminium a été reportée dans de nombreux travaux. Le Tableau III-2 présente les énergies de liaisons reportées dans la littérature pour les différents types d'oxydes d'aluminium [161].

Espèce	Energie de liaison de Al 2p (eV)
Al ₂ O ₃	71,5 [162], 72,0 [162], 73,0 [158], 73,7 [163,164], 73,9 [163], 74,0 [165], 74,1 [163,166,167], 74,2 [163,168–172], 74,3 [173–176], 74,4 [177], 74,7 [178–182], 74,8 [183,184], 74,9 [184,185], 75,5 [173,186], 75,6 [187]
AlOOH	74,2 [163,173], 75,8 [188], 76,7 [188]
Al(OH) ₃	73,8 [189], 73,9 [163], 74,0 [163], 74,3 [173], 75,7 [176,188], 75,9 [188]

Tableau III-2 : Energies de liaisons du pic Al2p observées pour différents types d'oxydes et d'hydroxydes d'aluminium dans la littérature. Tableau provenant de l'article de Chidambaram *et al.* [161], complété par d'autres références.

Le pic A observé sur le spectre XPS du niveau de cœur Al2p à une énergie de liaison corrigée de l'effet de charge de 74,1 eV (Figure III-1 et Tableau III-1), peut donc être attribué à de l'aluminium sous forme d'oxyde et/ou d'hydroxyde [156,157,161]. Le spectre XPS du niveau de cœur O1s est décomposé en deux pics A et B, à des énergies de liaisons corrigées de 532,1 eV et

530,7 eV, attribués respectivement à de l'oxygène sous forme d'hydroxyde (OH⁻) et d'oxyde (O²⁻), à la fois d'aluminium et de magnésium [8,151,152,156,159,161,190–194].

Le spectre XPS du niveau de cœur Mg2p présente un pic à une énergie de liaison corrigée de 49,8 eV. Le spectre Auger du magnésium KLL montre un pic à une énergie de liaison de 307 eV, le paramètre Auger correspondant est de 1230,8 eV ce qui indique que le magnésium est présent sous forme oxydée de type MgO (paramètre Auger attendu entre 1230,8 et 1231,6 eV) et non métallique (paramètre Auger attendu entre 1234,7 et 1235,4 eV) [159]. Le magnésium est donc présent uniquement au degré d'oxydation Mg(II) et en comparant les énergies de liaison observées ici à celles présentées dans la littérature, le magnésium observé ici peut être présent sous forme d'oxyde MgO, d'hydroxyde Mg(OH)₂ ou de MgAl₂O₄ [152,159,190,191,195,196].

Le spectre XPS du niveau de cœur Cu2p révèle la présence d'une faible quantité de cuivre, le pic de Cu2p_{3/2} est observé à une énergie de liaison de 933,7 eV. Or, le cuivre métallique est attendu à énergie de liaison de 932,5 eV [152,155,197], le pic de cuivre observé ici ne peut donc pas correspondre à un cuivre métallique qui serait présent dans la partie métallique de l'échantillon. Le cuivre est donc présent dans la couche d'oxyde et subit donc l'effet de charge, son énergie de liaison corrigée est de 932,3 eV. La très faible intensité de ce pic rend la détermination du degré d'oxydation du cuivre difficile. L'énergie de liaison de 932,3 eV suggère que ce cuivre proviendrait d'un oxyde de Cu(I) de type Cu₂O présent en faible quantité dans la couche d'oxyde [152,155,159].

Element		%at
Al _{ox}		21,1
Mg _{ox}		15,6
Cu _{ox}		0,1
O	Oxyde	16,5
	Hydroxyde	46,7

Tableau III-3 : Composition atomique de la couche d'oxyde présente en surface d'un échantillon de AA 2024-T3 tel que reçu.

En conclusion, la couche d'oxyde présente à la surface d'un l'échantillon de AA 2024-T3 tel que reçu est composée d'oxyde et d'hydroxyde d'aluminium et de magnésium et contient également une faible quantité d'oxyde de cuivre. En faisant l'hypothèse d'une composition homogène, l'aire de chaque pic XPS permet de calculer la composition élémentaire de cette couche, présentée dans le Tableau III-3. Ces résultats mettent en évidence que la quantité de cuivre est très faible

(0,1%at), et que cette couche mixte d'oxyde-hydroxyde est très riche en hydroxyde (46,7 %at de OH⁻ contre 16,5 %at de O²⁻). Cette couche est également riche en magnésium, ce qui est en accord avec les résultats présentés dans la littérature [198–200]. La formation d'un oxyde de magnésium à la surface des alliages d'aluminium contenant du magnésium et ayant subi un traitement thermique est couramment observée et a fait l'objet de plusieurs études. Lors du traitement thermique (mise en solution à 495 °C dans le cas d'un AA 2024-T3), la diffusion du magnésium vers la surface est accélérée et une couche d'oxyde riche en magnésium est formée. Ainsi, la couche d'oxyde formée à la surface de l'alliage AA 2024-T3 est composée de MgO, MgAl₂O₄, et Al₂O₃ selon Moffit *et al.* [201]. La forte proportion d'hydroxydes observée ici est également en accord avec les données de la littérature [156,161,192,202,203]. En effet, Chidambaram *et al.* ont analysé les couche d'oxydes formées à la surface de l'alliage d'aluminium AA 2024-T3 sur un échantillon tel que reçu, et ils ont constaté que l'aluminium était présent sous forme d'oxy-hydroxydes et d'hydroxydes [192].

III.II. Caractérisation de la surface polie

Une analyse XPS a été réalisée sur un échantillon de AA 2024-T3 poli miroir selon la procédure décrite dans le chapitre II, incluant un pré-polissage avec des papiers abrasifs SiC puis des polissages successifs sur drap avec des suspensions d'alumine de différentes tailles, la dernière étape étant un polissage avec une suspension d'alumine de 0,3 µm. Les résultats obtenus montrent la présence d'aluminium, de cuivre, d'oxygène, et de carbone sur la surface analysée, le magnésium n'est pas détecté. La Figure III-2 présente les spectres XPS des niveaux de cœur de C1s, Al2p, O1s et Cu2p, les énergies de liaison de chaque pic sont détaillées dans le Tableau III-4.

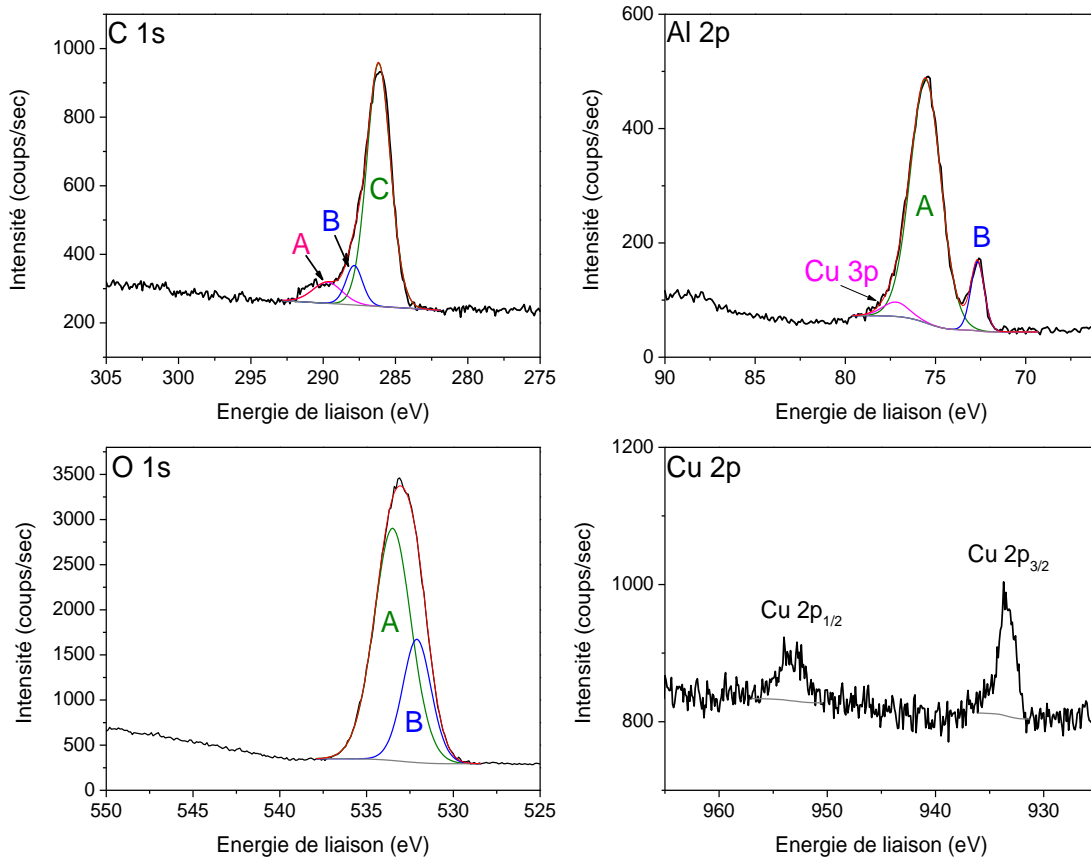


Figure III-2 : Spectres XPS des niveaux de cœur de C1s, Al2p, O1s et Cu2p enregistrés sur un échantillon de AA 2024-T3 poli miroir. Les énergies de liaison de chaque pic et les largeurs à mi-hauteur sont détaillées dans le Tableau III-4.

Pic	Attribution	Energie de liaison (eV)	Energie de liaison corrigée de l'effet de charge (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)
C1s C	Contamination C-C	286,1	285,0	1,9
Al2p A	oxyde d'Al	75,6	74,5	2,1
Al2p B	métal	72,7	-	0,9
Cu3p	Cu3p	72,2	71,1	1,8
Cu2p _{3/2}	Cu ₂ O	933,5	932,4	2,0
O1s A	OH ⁻	533,5	532,4	2,5
O1s B	O ²⁻	532,1	531,0	2,0

Tableau III-4 : Energie de liaison et largeur à mi-hauteur des pics XPS enregistrés sur la surface d'un échantillon de AA 2024-T3 poli miroir présenté sur la Figure III-2.

De la même façon que précédemment, le pic attribué aux liaisons de type C-C sur le spectre XPS du niveau de cœur C1s est utilisé pour corriger l'effet de charge observé (1,1 eV) pour les pics associés à la couche d'oxyde (isolante). Les spectres XPS présentés sur la Figure III-2 n'ont pas été corrigés de l'effet de charge, pour ne pas décaler le pic de l'aluminium métallique qui ne subit pas l'effet de charge.

Le pic associé au niveau de cœur Al2p est décomposé en deux composantes, le pic A à une énergie de liaison corrigée de 74,5 eV est attribué à l'aluminium sous forme d'oxyde et/ou d'hydroxyde et le pic B à une énergie de liaison de 72,7 eV est attribué à l'aluminium métallique sous-jacent à la couche d'oxyde [152,156,157,159–161,192].

Le spectre XPS du niveau de cœur Cu2p présente deux pics attribués aux niveaux Cu2p_{3/2} et Cu2p_{1/2} tel qu'indiqué sur la Figure III-2. On remarque que l'intensité de ces pics est faible, indiquant une faible quantité de cuivre. Le spectre Auger du cuivre a également été enregistré, mais le spectre obtenu présente une intensité très faible et ne peut pas être utilisé pour définir l'environnement chimique du cuivre. L'absence de satellite sur le niveau de cœur Cu2p semble indiquer que le cuivre n'est pas présent au degré d'oxydation +II [152,155,197,204]. Le pic Cu2p_{3/2} est à une énergie de liaison de 933,5 eV, ce qui est trop élevé pour correspondre à du cuivre métallique non soumis à l'effet de charge. Le cuivre provient donc de la couche d'oxyde et est soumis à l'effet de charge, sa position en énergie de liaison corrigée est de 932,4 eV. Ce pic est donc attribué à un oxyde de Cu(I) de type Cu₂O contenu dans la couche d'oxyde. Dans la littérature, le pic Cu2p_{3/2} correspondant à Cu₂O a été reporté à une énergie de liaison de 932,5 eV par Deroubaix *et al.* [205] et McIntyre *et al.* [155], l'attribution proposée est donc en accord avec les données de la littérature.

Le spectre XPS du niveau de cœur O1s est décomposé en deux pics. Le pic A, à une énergie de liaison corrigée de 532,4 eV est attribué à des hydroxydes (OH) présents dans les composés Al(OH)₃ ou AlO(OH). Le pic B présente une énergie de liaison corrigée de 531,0 eV et est attribué à l'oxygène sous forme d'oxyde (O²⁻), présents dans la pseudobohémite AlO(OH) ou dans l'alumine Al₂O₃. Ces positions sont en accord avec les valeurs décrites dans la littérature [151,156,157,159].

L'aire de chaque pic XPS permet de calculer la composition globale de la couche d'oxyde et indique qu'elle contient 32% at. d'aluminium, 0,5 % at. de cuivre, et 66% at. d'oxygène. Globalement, il y a donc deux atomes d'oxygène pour un atome d'aluminium, ce qui confirme

que cette couche est hydratée. Un rapport de 1,5 aurait été obtenu dans le cas d'une composition d'oxyde Al_2O_3 . Le rapport des intensité O/Al de 2 et la présence d'un pic attribué à OH^- sur le spectre XPS du niveau de cœur O1s indiquent que la couche d'alumine est hydratée, et peut correspondre à une couche de pseudobohémite AlOOH ou à une couche d'oxyde d'aluminium Al_2O_3 recouverte d'une couche d'hydroxyde $\text{Al}(\text{OH})_3$.

En conclusion, la couche d'oxyde formée à la surface de l'alliage AA 2024-T3 poli est composée principalement d'un oxy-hydroxyde d'aluminium et contient également une très faible quantité de cuivre (0,5%at.) sous forme d'oxyde Cu_2O . Cette conclusion est en accord avec les résultats présentés dans la littérature, qui indiquent que les couche d'oxydes formées par une exposition à l'air d'aluminium métallique sont des couches d'oxy-hydroxydes [5,151,161,201]. Afin de différencier une couche homogène de pseudobohémite AlOOH d'une couche d'alumine Al_2O_3 recouverte d'une couche d'hydroxyde $\text{Al}(\text{OH})_3$, Chidambaram *et al.* ont réalisé des analyses XPS en utilisant différents angles d'analyse. L'analyse réalisée à 30° permet d'analyser uniquement la surface de la couche d'oxyde, alors que l'analyse réalisée à 90° sonde une zone plus profonde allant jusqu'au substrat métallique. Ils ont ainsi constaté que la couche d'oxyde formée à la surface d'un alliage d'aluminium AA 2024-T3 après polissage mécanique était composée d'une couche mixte de AlOOH et d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ [192].

La surface polie miroir analysée ici est la surface de départ qui va être soumise aux différents traitements étudiés. Cette surface ne contient pas d'oxyde de magnésium, ce qui était un résultat attendu puisque le polissage enlève la couche d'oxyde natif, contenant le magnésium, formée lors du traitement thermique. Cela constitue une différence importante entre la surface de l'alliage AA 2024-T3 telle que reçue et la surface polie qui va être utilisée comme point de départ pour tous les traitements de surface. Le polissage miroir des échantillons est nécessaire pour pouvoir utiliser de façon quantitative les techniques d'analyses telles que l'AFM ou le ToF-SIMS, du fait des effets de rugosité. Les mesures de rugosité (R_a) réalisée par profilométrie indiquent que la surface de AA 2024-T3 telle que reçue présente une rugosité de 271 ± 17 nm alors qu'elle n'est que de 24 ± 8 nm pour la surface polie.

III.III. Caractérisation de la surface dégraissée

III.III.1. Morphologie de la surface dégraissée

Le dégraissant utilisé dans le cadre de ces travaux est le Sococlean A3432. C'est un dégraissant alcalin (pH proche de 9), sans borate ni silicate. Le borate de sodium est une substance inscrite sur la liste des SVHCs (*Substances of Very High Concern*) - liste des substances extrêmement préoccupantes, émise par l'Agence Européenne des produits chimiques (ECHA) dans le cadre de la réglementation REACH [71]. Les silicates sont souvent utilisés dans les dégraissants en tant qu'inhibiteurs de corrosion, mais ils peuvent laisser un dépôt de silicate à la surface des pièces dégraissées, pouvant impacter les étapes suivantes de traitement de surface (désoxydation et conversion) [16,77,88,149]. La surface polie miroir puis dégraissée a été analysée par MEB avec analyse EDS, puis par AFM, XPS et ToF-SIMS afin d'étudier l'effet de ce dégraissage sur la surface de l'alliage AA 2024-T3.

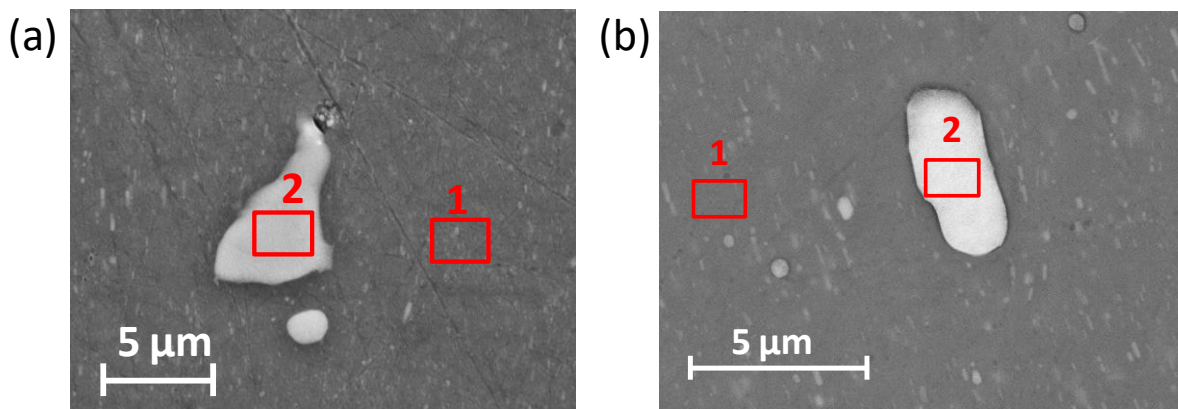


Figure III-3 : Images MEB d'une surface polie (a) et d'une surface polie puis dégraissée (b). Les résultats de l'analyse EDS faite dans les zones encadrées 1 et 2 correspondant respectivement à la matrice d'aluminium et à une particule intermétallique sont présentés dans le Tableau III-5.

At%	Surface polie (a)		Surface dégraissée (b)	
Elément	Point 1	Point 2	Point 1	Point 2
Al	96,4	56,4	95,6	51,9
Cu	1,7	21,6	1,9	22,3
Mg	1,9	18,1	2,6	7,8
O	-	3,8	-	17,9

Tableau III-5 : Composition des zones encadrées (1 et 2) sur la Figure III-3, obtenue par analyse EDS des surfaces.

La Figure III-3 compare les images MEB obtenues sur une surface polie (Figure III-3 (a)) et sur une surface polie puis dégraissée (Figure III-3 (b)). Sur chacune de ces surfaces, des analyses EDS ont été réalisées sur la matrice d'aluminium (point 1) et sur une particule intermétallique (point 2) et les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau III-5. Cette analyse a été réalisée dans différentes zones de chaque échantillon, et les résultats obtenus sont reproductibles. La profondeur de la zone analysée par EDS est de l'ordre du micron, l'épaisseur de la couche d'oxyde formée sur la matrice d'aluminium est trop fine pour être détectée par cette analyse, ce qui explique l'absence d'oxygène. En revanche, l'oxygène est détecté sur les particules intermétalliques, ce qui suggère une couche d'oxyde plus épaisse sur ces particules ou une particule totalement oxydée. Cela est en accord avec les résultats présentés dans la littérature, qui ont mis en évidence la formation d'une couche d'oxyde au-dessus des particules intermétalliques contenant du cuivre lors du traitement dans une solution de 0,1M NaOH [20,88]. La concentration d'oxygène est de 3,8 % atomiques sur la particule intermétallique présente sur la surface polie et de 17,9 % atomiques sur la surface dégraissée. Cette différence est significative et indique que la couche d'oxyde présente sur les particules intermétalliques après dégraissage est plus épaisse que celle recouvrant les particules intermétalliques d'une surface polie. Les deux particules analysées ici sont des particules de type AlCuMg, la différence d'épaisseur de la couche d'oxyde n'est donc pas liée à une différence de composition de la particule, et peut donc être attribuée à l'effet du dégraissage.

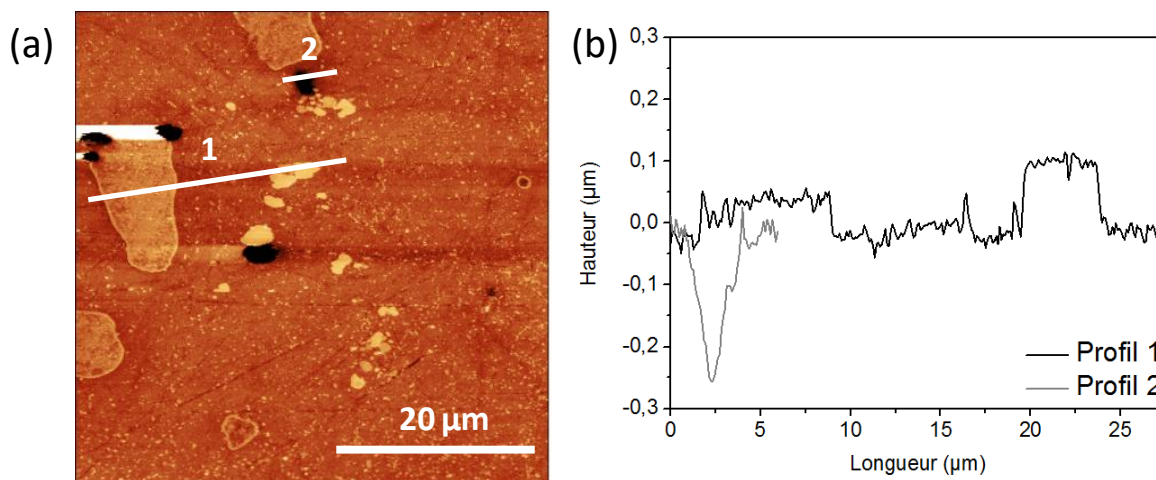


Figure III-4 : Image AFM 50x50 μm d'une surface de AA 2024-T3 polie miroir puis dégraissée (a) et profils correspondants (b).

La topographie de la surface dégraissée a également été étudiée par AFM, les résultats obtenus sont présentés sur la Figure III-4 (a) et les profils en profondeur correspondants aux lignes tracées sur la Figure III-4 (a) sont présentés sur la Figure III-4 (b). Ces résultats mettent en évidence la présence de plusieurs petits creux profonds ($> 0,2 \mu\text{m}$) et de zones relativement larges qui sont en relief par rapport au reste de la surface (entre 50 et 100 nm de hauteur). Ces zones en relief sont attribuées aux particules intermétalliques. Le caractère alcalin du dégraissant utilisé peut expliquer la dissolution de l'aluminium entourant les particules intermétalliques, ce qui expliquerait que ces particules soient en relief après le dégraissage. Des particules intermétalliques en relief par rapport à la matrice d'aluminium ont déjà été observées après des prétraitements alcalins dans des solutions de NaOH [206–208]. Le mécanisme impliquant une dissolution de la matrice d'aluminium entourant les particules intermétalliques a été proposé par Monteiro *et al.* pour expliquer la formation des piqûres observées à la surface d'un alliage d'aluminium après un traitement dans une solution de NaOH [206]. Dans le cas d'une dissolution importante, les particules intermétalliques sont déchaussées de la matrice d'aluminium et laissent un creux à la surface. Cela peut aussi expliquer la présence de trous à la surface de l'alliage dégraissé, tel qu'observé sur la Figure III-4 (a) et mis en évidence sur le profil 2 de la Figure III-4 (b).

III.III.2. Composition chimique de la surface dégraissée

La Figure III-5 présente les spectres XPS des niveaux de cœur Cu2p, Al2s et O1s ainsi que le spectre Auger Cu LMM enregistrés sur un échantillon dégraissé. Le spectre XPS du niveau de cœur Al2p n'est pas utilisé car les pics associés aux niveaux de cœur Al2p et Cu3p se superposent. Le spectre du niveau de cœur Al2s est donc utilisé pour étudier l'environnement chimique de l'aluminium [152]. Le pic de contamination carbonée correspondant aux liaisons de type C-C est observé à 285,1 eV sur le spectre du niveau de cœur de C1s, les spectres ne sont donc pas corrigés de l'effet de charge sur cet échantillon.

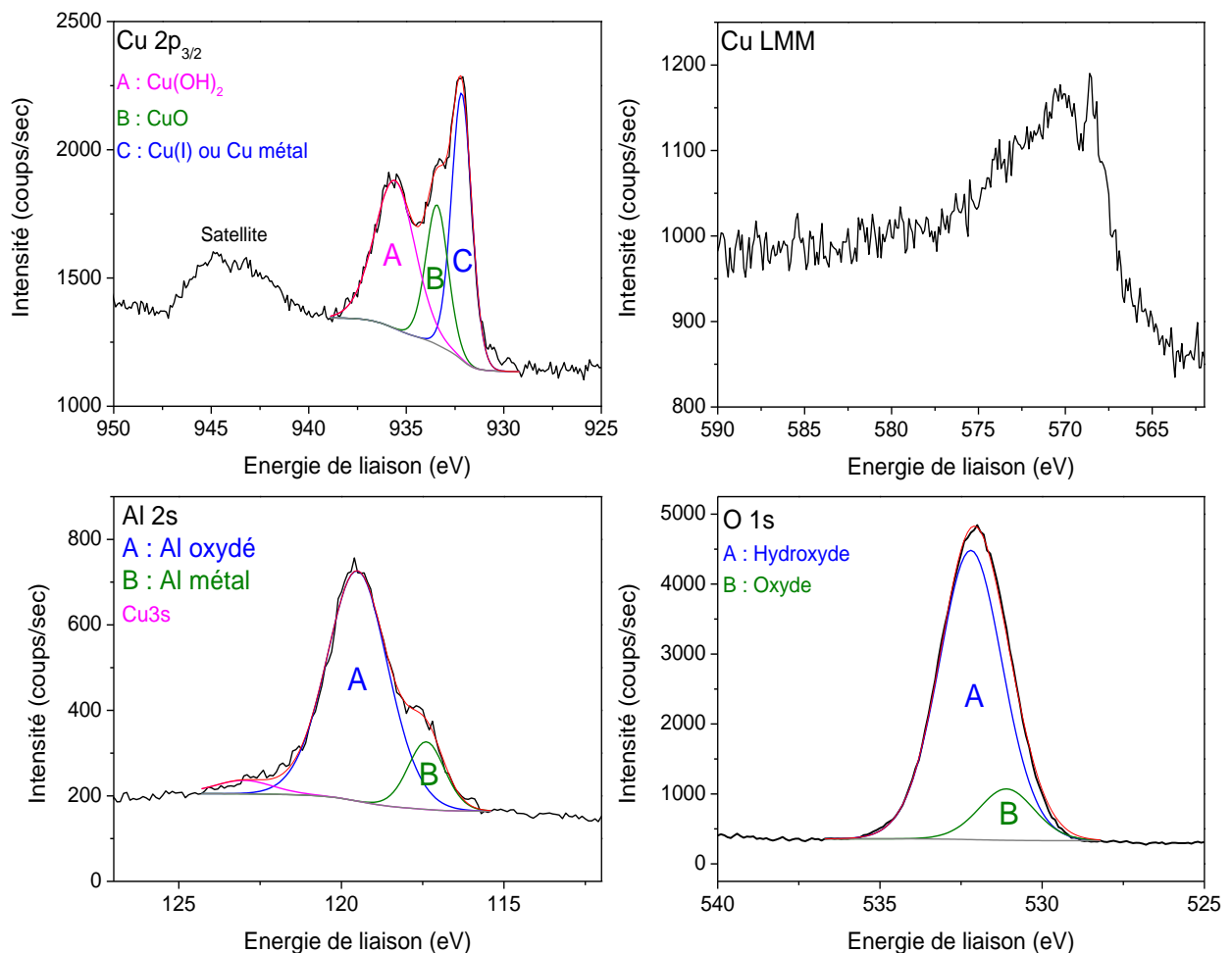


Figure III-5 : Spectres XPS des niveaux de cœur de Cu2p, Al2s et O1s et spectre Auger du cuivre Cu LMM enregistrés sur un échantillon de AA 2024-T3 dégraissé. Les énergies de liaison de chaque pic et les largeurs à mi-hauteur sont détaillées dans le Tableau III-6.

Pic	Attribution	Energie de liaison (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)
C-C	contamination	285,1	1,6
Al2s A	Oxyde d'Al	119,5	2,4
Al2s B	métal	117,4	1,3
Cu3s	Cu3s	123,0	2,2
Cu2p _{3/2}	C : Cu métal ou Cu ₂ O	932,1	1,2
	B: CuO	933,3	1,4
	A: Cu(OH) ₂	935,5	2,8
O1s A	OH ⁻	532,2	2,4
O1s B	O ²⁻	531,0	2,1

Tableau III-6 : Energie de liaison et largeur à mi-hauteur des pics XPS enregistrés sur la surface d'un échantillon de AA 2024-T3 dégraissé présentés sur la Figure III-5.

Sur le spectre XPS du niveau de cœur Cu2p (Figure III-5), un satellite de forte intensité est observé aux énergies de liaisons comprises entre 942 et 946 eV, caractéristique de la présence de Cu(II) [152,155,159,201,209]. On note également que le soufre n'est pas détecté par l'analyse XPS, la présence de composés sulfurés du cuivre n'est donc pas considérée. Le pic associé au Cu, à une énergie de liaison de 932,1 eV (pic C du spectre Cu2p sur la Figure III-5), peut être attribué à un cuivre métallique ou à un cuivre au degré d'oxydation + I. Les pics aux énergies de liaison de 933,3 eV et 935,5 eV sont attribués au cuivre au degré d'oxydation +II, correspondant à un oxyde CuO et à un hydroxyde Cu(OH)₂, respectivement (Figure III-5 et Tableau III-6) [152,204,205]. Le spectre Auger du cuivre Cu LMM est présenté sur la Figure III-5, l'intensité du pic est suffisante pour distinguer plusieurs pics, ce qui confirme que le cuivre est présent sous plusieurs formes chimiques.

Une décomposition du spectre Auger du Cu LMM est proposée sur la Figure III-6, et le Tableau III-7 présente le détail des calculs effectués pour déterminer l'énergie cinétique correspondant à chacun des pics Auger. Afin de proposer cette décomposition, l'énergie cinétique de chaque pic Auger est calculée en soustrayant l'énergie de liaison du pic de Cu2p_{3/2} (Figure III-5) à la valeur du paramètre Auger modifié. Dans un précédent travail effectué au laboratoire, des pics Augers ont été enregistrés sur des échantillons purs de cuivre métallique, d'oxyde de cuivre CuO et d'oxyde de cuivre Cu₂O [210]. Ces pics sont utilisés comme référence, et dans la décomposition du spectre Auger que nous proposons, la forme de chaque pic est égale à la forme du pic de référence. En revanche, nous n'avons pas de spectre de référence pour l'hydroxyde de cuivre

$\text{Cu}(\text{OH})_2$, nous modélisons donc le pic Auger de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ par deux pics sans forme particulière, distants de 5 eV, pour se rapprocher du pic Auger présenté dans les travaux de Biesinger [211]. Les valeurs du paramètre Auger modifié proviennent de la littérature [142,152,205,211], particulièrement des données de Biesinger [211]. En combinant toutes ces informations, il est possible de proposer une décomposition du spectre Auger, en respectant tous les paramètres suivants :

- le pic Auger du Cu métal est à une énergie cinétique de 919,2 eV avec la forme du pic métallique de référence,
- le pic Auger de CuO est à une énergie cinétique de 918,0 eV avec la forme du pic Auger de CuO de référence,
- le pic Auger de Cu_2O est à une énergie cinétique de 917,1 eV et présente la même forme que le pic Auger de référence de Cu_2O ,
- le pic Auger de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ présente deux pics, le pic principal présente une énergie cinétique de 915,4 eV et le deuxième pic est à une énergie cinétique de 910,4 eV. Ces pics sont modélisés par une fonction de type Gaussienne, avec une largeur à mi-hauteur de 4 eV.

Le spectre présenté sur la Figure III-6 tient compte de tous ces paramètres et permet d'expliquer en grande partie le spectre Auger du cuivre mesuré. Aucun pic de cuivre métallique n'apparaît sur cette décomposition, ce qui suggère que le cuivre métallique n'est pas détecté sur cette surface dégraissée. La seule façon d'affirmer avec certitude qu'aucun cuivre métallique n'est présent sur la surface aurait été d'avoir un signal nul à l'énergie cinétique de 919,2 eV sur le spectre Auger mesuré. Ce n'est pas le cas et on ne peut donc pas totalement exclure la possible présence de cuivre métallique sur cet échantillon.

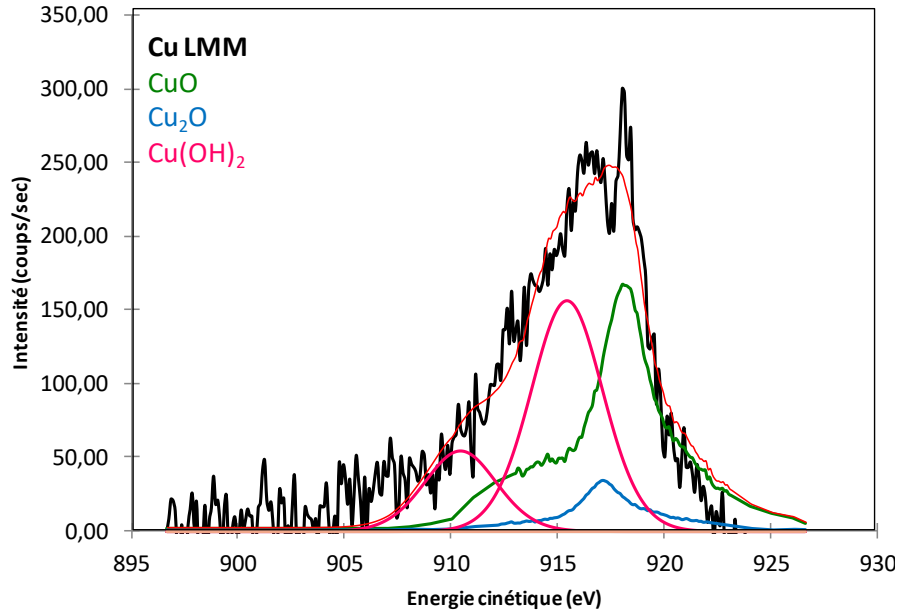


Figure III-6 : Décomposition du pic Auger du cuivre sur une surface dégraissée.

	Pic Cu2p _{3/2}	Energie de liaison de Cu2p _{3/2} (eV)	Paramètre Auger modifié (eV)	Energie cinétique du pic Auger (eV)
Cu métal	C	932,1	1851,3	919,2
CuO	B	933,3	1851,3	918,0
Cu ₂ O	C	932,1	1849,2	917,1
Cu(OH) ₂	A	935,5	1850,9	915,4

Tableau III-7 : Calcul de l'énergie cinétique des pics Auger du cuivre.

Trois pics sont observés sur le spectre XPS du niveau de cœur Al2s (Figure III-5 et Tableau III-6), le pic à plus haute énergie de liaison (123,0 eV) est attribué au niveau Cu3s du cuivre, le pic A à une énergie de liaison de 119,5 eV est associé à l'aluminium à l'état oxydé pouvant correspondre à un oxyde et/ou à un hydroxyde d'aluminium et le pic B à une énergie de liaison de 117,4 eV correspond à l'aluminium métallique, sous-jacent à la couche d'oxyde [152,159]. Dans le cas des échantillons de AA 2024-T3 à l'état de réception (Figure III-1), le pic correspondant à l'aluminium oxydé sur le spectre XPS du niveau de cœur Al2p avait été observé à une énergie de liaison de 74,1 eV et celui de Al2s à 119,1 eV. Dans le cas de l'échantillon poli miroir (Figure III-2), les pics correspondant à l'aluminium oxydé ont été observés à 74,5 eV et à 119,4 eV sur les spectres des niveaux de cœur Al2p et Al2s, respectivement. Le pic A observé ici à une énergie

de liaison de 119,5 eV suggère donc que l'aluminium est présent sous forme d'oxyde hydraté et/ou d'hydroxyde, tel que discuté dans le cas de l'échantillon poli.

Le spectre XPS du niveau de cœur O1s est décomposé en deux pics A et B à des énergies de liaison de 532,2 eV et 531,0 eV correspondant respectivement à des liaisons hydroxydes et oxydes, principalement d'aluminium [151,156,157,159]. Le pic B, correspondant aux oxydes, présente une intensité faible, ce qui indique que la couche formée à la surface de l'échantillon dégraissée se compose essentiellement d'hydroxydes d'aluminium. Si on suppose une couche d'oxyde homogène et continue recouvrant la totalité de la surface, il est possible de calculer la composition de cette couche. Si la couche est homogène, elle contient 5,7% at de cuivre, 26,7% at d'aluminium et 67,6 % at d'oxygène. Le rapport de l'intensité d'oxygène sur celle des cations est de 2,1 ce qui confirme que la couche contient une forte proportion d'hydroxydes (un rapport de 1,5 serait attendu pour Al_2O_3 , de 2 pour AlOOH et de 3 pour $\text{Al}(\text{OH})_3$).

Les résultats XPS obtenus sur la surface dégraissée mettent donc en évidence une augmentation de la quantité de cuivre présent à la surface par rapport à une surface polie ainsi que la formation d'oxyde de cuivre CuO et d'hydroxyde $\text{Cu}(\text{OH})_2$ qui n'étaient pas détectés sur la surface polie.

Deux hypothèses permettent d'expliquer la présence d'oxyde et d'hydroxyde de cuivre (II) sur la surface dégraissée :

- Soit ce cuivre (II) est présent partout dans la couche d'oxyde, l'échantillon serait alors uniformément recouvert d'une couche d'oxy-hydroxyde mixte d'aluminium et de cuivre. Il est également possible que le cuivre ne fasse pas exactement partie de la couche d'oxyde d'aluminium, mais que l'échantillon soit uniformément recouvert de deux couches distinctes, l'une d'oxy-hydroxyde d'aluminium et l'autre d'oxy-hydroxyde de cuivre se déposant sur la surface lors du dégraissage.
- Soit ce cuivre (II) provient uniquement de la couche d'oxyde formée localement au-dessus des particules intermétalliques, dans ce cas, la couche d'oxyde formée à la surface de l'échantillon dégraissée ne serait pas homogène. Elle correspondrait majoritairement à une couche d'oxy-hydroxyde d'aluminium recouvrant la matrice, et une couche d'oxy-hydroxyde de cuivre (II) qui recouvre les particules intermétalliques.

Afin d'évaluer la probabilité de cette deuxième hypothèse, le taux de recouvrement du cuivre sur la surface est calculé à partir de l'intensité des pics XPS de l'aluminium oxydé et du cuivre oxydé.

Pour calculer ce taux de recouvrement, on fait l'hypothèse que la surface contient deux types de

zones, l'une composée uniquement d'aluminium oxydé, l'autre composée uniquement d'oxyde de cuivre. En suivant ce modèle, les zones contenant l'oxyde de cuivre représenteraient 13% de la surface. Or, plusieurs études ont reporté que les particules intermétalliques représentent entre 2 à 4 % de la surface de l'alliage AA 2024-T3 [16,20,21]. Le cuivre oxydé détecté sur la surface dégraissée ne peut donc pas provenir uniquement d'une couche d'oxyde formée au-dessus des particules intermétalliques. La deuxième hypothèse ne permet donc pas, à elle seule, d'expliquer la quantité de cuivre observée sur la surface de l'échantillon dégraissé.

Afin de compléter l'étude de la répartition du cuivre à la surface de l'échantillon dégraissé, une analyse ToF-SIMS a été réalisée. La Figure III-7 présente les images chimiques obtenues par analyses ToF-SIMS de la surface dégraissée. La Figure III-7 (a) correspond à l'image obtenue en extrême surface de l'échantillon, la Figure III-7 (b) correspond à celle obtenue à l'intérieur de la couche d'oxyde, après 300 secondes de décapage, correspondant à une profondeur d'environ 3 nm et la Figure III-7 (c) présente les résultats obtenus dans le substrat métallique, atteint après 800 secondes de décapage ce qui correspond à une profondeur d'environ 8 nm. L'identification de ces trois zones est facilement confirmée par l'intensité des différents ions étudiés. Les ions Al_2^- sont des ions attribués à l'aluminium sous forme métallique, alors que les ions AlO_2^- sont caractéristiques de l'Al à l'état oxydé. L'image réalisée en surface de l'échantillon présente une forte intensité de AlO_2^- et de O^- , alors que les ions Al_2^- ne sont pas détectés. A l'inverse, en atteignant le substrat (Figure III-7 (c)), une forte intensité de Al_2^- est observée alors que l'intensité des signaux de O^- et AlO_2^- a diminué.

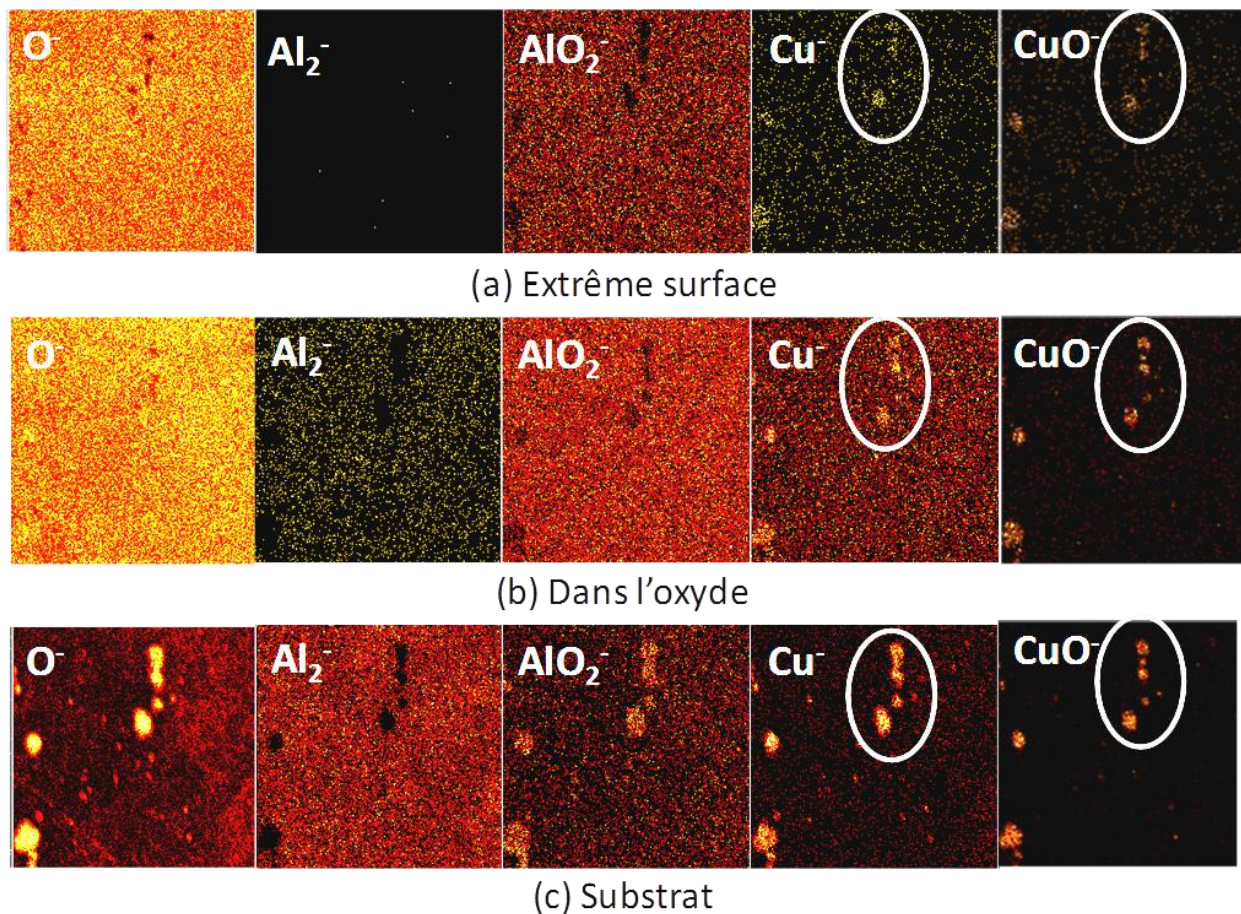


Figure III-7 : Images chimique des ions O^- , Al_2^- , AlO_2^- , Cu^- et CuO^- obtenues par analyse ToF-SIMS d'un échantillon dégraissé à différentes profondeurs (a) en extrême surface (b) dans la couche d'oxyde et (c) dans le substrat. Chaque image représente une zone de $100 \times 100 \mu m^2$.

Les zones riches en cuivre (encerclées en blanc sur la Figure III-7) sont attribuées à la présence de particules intermétalliques contenant du cuivre. Ces particules sont marquées par une très forte intensité du signal Cu^- et sont clairement visibles sur la Figure III-7 (c) correspondant au substrat. Sur la Figure III-7 (a), correspondant à l'extrême surface de l'échantillon dégraissé, ces zones riches en cuivre (Cu^- et CuO^-) sont déjà observées et correspondent à des zones pauvres en AlO_2^- . Il apparaît important de préciser que la résolution en profondeur du ToF-SIMS est inférieure au nanomètre, le cuivre détecté ici en extrême surface provient donc réellement de l'extrême surface de l'échantillon, et ne peut pas provenir du cuivre sous-jacent. Cela indique donc clairement une composition hétérogène de la couche d'oxyde, elle est enrichie en cuivre au-dessus des particules intermétalliques. Cela va donc dans le sens de la deuxième hypothèse formulée précédemment, et permet d'affirmer qu'au moins une partie du cuivre détecté par XPS provient de la couche d'oxyde

formée au-dessus des particules intermétalliques. Du cuivre est également détecté dans l'oxyde recouvrant la matrice d'aluminium, comme cela peut être observé sur l'image chimique de Cu⁺ sur la Figure III-7 (b). Nous observons également un signal intense pour les ions O⁻ et AlO₂⁻ au niveau des particules intermétalliques dans le substrat (Figure III-7 (c)). Cela pourrait suggérer que la particule intermétallique est partiellement oxydée, ce qui serait en accord avec les résultats de l'analyse EDS présentés dans le Tableau III-5, qui mettaient en évidence une forte concentration en oxygène dans la particule intermétallique.

En couplant les analyses XPS et ToF-SIMS, il est donc possible de conclure que la couche d'oxyde qui se forme au-dessus des particules intermétalliques présente une composition différente de celle de la couche d'oxyde qui recouvre la matrice d'aluminium. L'intensité de cuivre observée par XPS étant trop importante pour provenir uniquement de la couche d'oxyde formée au-dessus des particules intermétalliques, cela indique que du cuivre est également présent dans la couche d'oxyde recouvrant la matrice d'aluminium, ce qui est également visible sur les images ToF-SIMS. Cela est cohérent avec les résultats présentés dans la littérature sur l'effet d'un prétraitement dans une solution de NaOH [16,201,212–214]. La solution utilisée ici pour l'étape de dégraissage est différente d'une solution de soude, et présente une vitesse d'attaque plus faible mais ces deux prétraitements ont en commun un pH alcalin, ce qui explique les similitudes observées. Les nombreux travaux réalisés sur l'effet d'une immersion dans une solution de NaOH sur la composition de la surface de l'alliage AA024-T3 ont mis en évidence une redéposition de cuivre à la surface de l'alliage, souvent appelé "smut" en anglais [16,201,212–214].

III.IV. Caractérisation de la surface désoxydée

III.IV.1.Morphologie de la surface désoxydée

La Figure III-8 présente deux images MEB obtenues sur une surface de AA 2024-T3 ayant subi la procédure de désoxydation classique. L'échantillon de AA 2024-T3 est poli, puis dégraissé dans la solution de Sococlean A3432 puis rincé et enfin désoxydé par une immersion de 5 minutes dans la solution de Socosurf A1858/A1806 à 50°C, puis rincé. Le Socosurf A1858/A1806 est un désoxydant acide (pH inférieur à 1) contenant de l'acide nitrique, de l'acide sulfurique et un sel de fer. Il fait partie des désoxydants ayant été développés pour remplacer les

désoxydants à base de chrome hexavalent utilisés auparavant. Cette formulation ne contient pas non plus d'acide fluorhydrique, ce qui la rend moins nocive d'un point de vue environnemental [16,149,215]. De nombreux désoxydants sans chromates ont été développés, incluant notamment des formulations à base de $\text{HNO}_3/\text{BrO}_3^-$ [149,215,216], terre-rare [149], HNO_3/HF [148,206] et $\text{HNO}_3/\text{HF}/\text{Oxydant}$ [16,149,217].

L'image présentée sur la Figure III-8 (a) est obtenue dans une zone choisie de façon aléatoire sur la surface désoxydée et est représentative de l'aspect général d'une surface désoxydée. De nombreux trous sont visibles sur la surface et sont attribués au déchaussement des particules intermétalliques qui étaient présentes en surface de l'échantillon. La largeur de ces trous, de 2 à 13 μm correspond à la taille moyenne des particules intermétalliques présentes dans l'alliage AA 2024-T3 [25]. Cependant, la Figure III-8 (b), obtenue sur la même surface, met en évidence que certaines particules intermétalliques sont toujours présentes à la surface de l'alliage après désoxydation. L'analyse EDS a été réalisée sur la particule présente au centre de l'image présentée sur la Figure III-8 (b) et révèle la présence d'Al, Fe, Mn, Cu et Si.

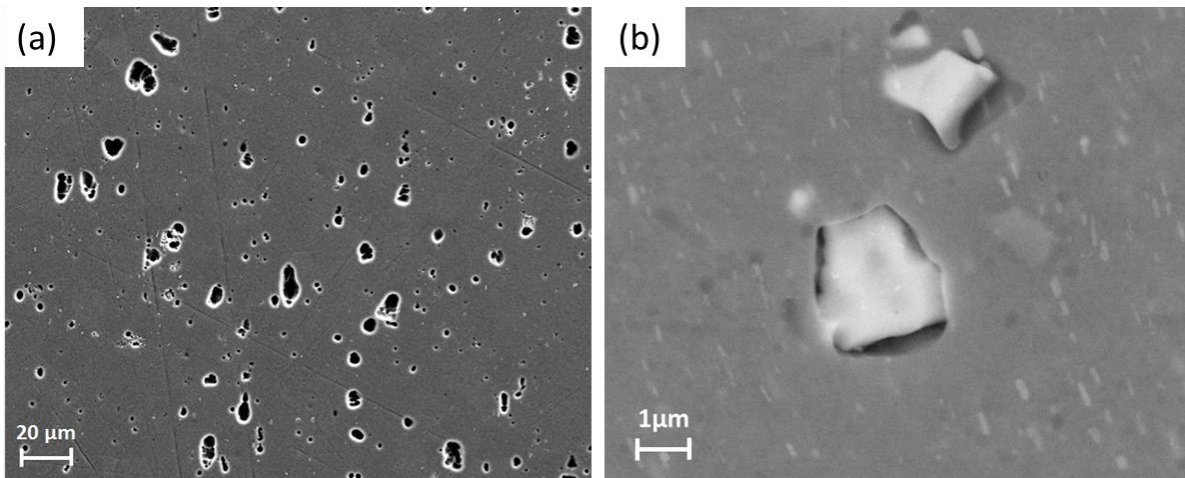


Figure III-8 : Images MEB d'une surface de AA 2024-T3 après polissage, dégraissage et désoxydation. Les deux images (a et b) sont obtenues dans deux zones différentes du même échantillon.

La désoxydation dans la solution de Socosurf A1858/A1806 permet donc de retirer la majorité des particules intermétalliques présentes en surface de l'échantillon. La surface d'un échantillon désoxydé présente donc de nombreux trous, créés par le départ de ces particules intermétalliques, comme le montre l'image AFM d'une surface désoxydée présentée sur la Figure III-9. La profondeur de ces trous, mesurée par AFM, est comprise entre 1 et 4 μm , correspondant à la taille moyenne des particules intermétalliques. Néanmoins, l'AFM n'est pas la technique la mieux

adaptée pour mesurer des profondeurs aussi élevées, et il est possible que la pointe n'ait pas atteint le fond du trou lors de la mesure [218]. La profondeur réelle des trous est donc supérieure ou égale à celle indiquée par la mesure AFM.

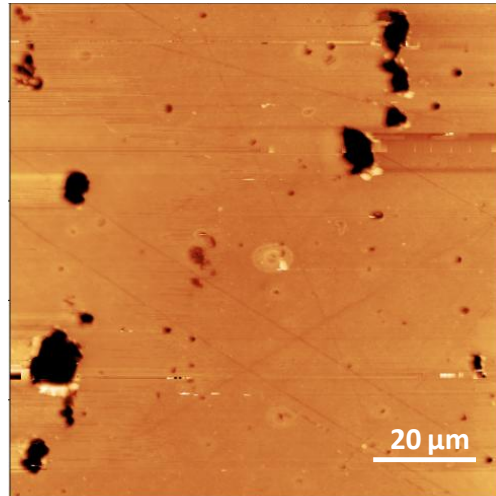


Figure III-9 : Image AFM 100x100μm² en topographie d'une surface de AA 2024-T3 ayant subi la désoxydation dans la solution de Socosurf A1858/A1806.

Le déchaussement des particules intermétalliques présentes en surface des alliages d'aluminium lors du traitement de désoxydation est un phénomène bien connu et ayant été décrit par de nombreux auteurs pour une variété de solutions de désoxydation incluant des solutions à base de NaBrO₃/HNO₃ [215,216], Fe(III)/HF/HNO₃ [149,217], HNO₃/HF [148], H₃PO₄ [219], HNO₃ [206,208] et (NH₄)₄Ce(SO₄)₄/H₂SO₄ [149].

Les travaux de Hughes *et al.* ont discuté les différents mécanismes possibles à l'origine du déchaussement de ces particules intermétalliques. Ces mécanismes sont similaires à ceux observés dans le cas d'une corrosion en milieu NaCl et peuvent être séparés en deux catégories [22,215,220–222] : un déchaussement, par dissolution de la matrice d'aluminium, dans le cas des particules cathodiques de type Cu-Fe-Mn-Al ("trenching"), ou par dissolution de la particule dans le cas de particules intermétalliques anodiques par rapport à la matrice.

III.IV.2.Composition chimique de la surface désoxydée

Une analyse XPS a été réalisée afin d'analyser la composition chimique de la surface après désoxydation. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure III-10 et les énergies de liaison de chaque pic sont indiquées dans le Tableau III-8.

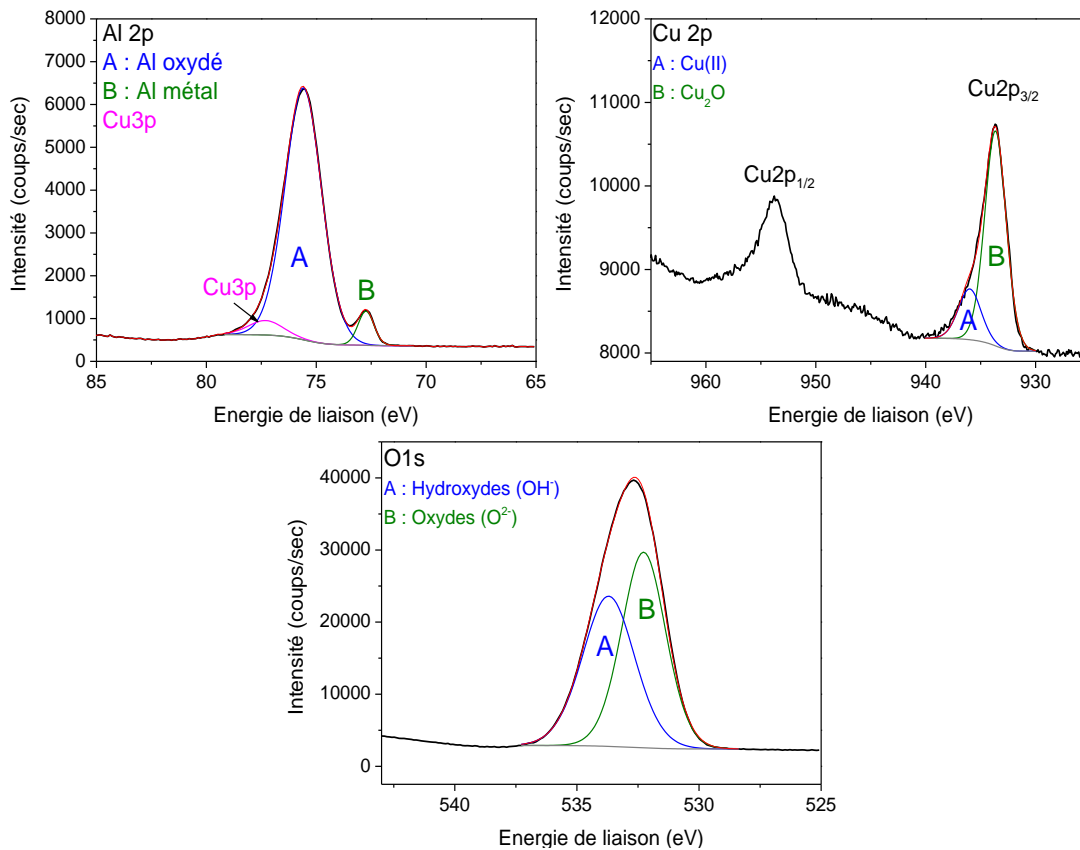


Figure III-10 : Spectres XPS des niveaux de cœur de Cu2p, Al2p et O1s enregistrés sur un échantillon de AA 2024-T3 désoxydé. Les énergies de liaison de chaque pic et les largeurs à mi-hauteur sont détaillées dans le Tableau III-8.

Pic	Attribution	Energie de liaison (eV)	Energie de liaison corrigée de l'effet de charge (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)
C1s C	Contamination C-C	286,2	285,0	2,0
Al2p A	Al oxyde/hydroxyde	75,6	74,4	2,1
Al2p B	Al métal	72,7	-	0,8
Cu3p	Cu3p	77,3	76,1	1,9
Cu2p 3/2 A	Cu(II) ?	936,0	934,8	2,5
Cu2p 3/2 B	Cu ₂ O ou Cu métal	933,6	932,4	2,4
O1s A	Hydroxydes	533,7	532,5	2,6
O1s B	Oxydes	532,2	531,0	2,2

Tableau III-8 : Energies de liaison et largeurs à mi-hauteur des pics XPS enregistrés sur la surface d'un échantillon de AA 2024-T3 désoxydé (spectres de la Figure III-10).

De la même façon que précédemment, le pic attribué aux liaisons de type C-C sur le spectre XPS du niveau de cœur C1s est utilisé pour calibrer le spectre et corriger l'effet de charge qui est ici de 1,2 eV. Les spectres XPS présentés sur la Figure III-10 n'ont pas été corrigés de l'effet de charge. Le spectre XPS du niveau de cœur Al2p est décomposé en deux pics, le pic A à une énergie de liaison corrigée de 74,4 eV est attribué à l'aluminium oxydé et le pic B à une énergie de liaison de 72,7 eV est attribué à l'aluminium métallique sous-jacent à la couche d'oxyde. La valeur de 74,4 eV du pic A est très proche de celle observée précédemment dans le cas de la surface polie (74,5 eV) et peut être attribué à un aluminium sous forme d'oxyde et/ou d'hydroxyde [152,156,157,159–161,192].

Le spectre XPS du niveau de cœur Cu2p présente deux pics attribués aux niveaux Cu2p_{3/2} et Cu2p_{1/2} tel qu'indiqué sur la Figure III-10. Le spectre du niveau Cu2p_{3/2} est décomposé en un pic principal, appelé B, à une position en énergie corrigée de 932,4 eV, et un second pic de plus faible intensité (pic A) à une énergie de liaison corrigée de 934,8 eV. Le pic B peut être attribué à un cuivre métallique ou à un oxyde de cuivre (I) de type Cu₂O, le fait que ce pic soit soumis à l'effet de charge suggère que le cuivre est présent dans la couche d'oxyde et est donc associé à un oxyde ou à un hydroxyde de Cu(I). La position en énergie du pic A (934,8 eV) indique la présence de Cu(II), bien qu'aucun satellite ne soit observé. L'absence de satellite, habituellement observé lorsque du Cu(II) est présent, pourrait s'expliquer par la faible quantité de Cu(II) détecté. Ce pic A est donc attribué à une faible quantité d'oxyde ou d'hydroxyde de Cu(II).

Le spectre XPS du niveau de cœur O1s est décomposé en deux pics. Le pic A, à une énergie de liaison corrigée de 532,5 eV est attribué à des hydroxydes et le pic B, à 531,0 eV, est attribué à l'oxygène sous forme d'oxyde.

La mesure des aires des pics XPS permet de calculer la composition globale de la couche d'oxyde, qui contient 36,2% at. d'aluminium, 0,9 % at. de cuivre, et 62,9 % at. d'oxygène. Globalement, il y a donc 1,7 atomes d'oxygène pour un atome d'aluminium, ce qui indique que cette couche est légèrement hydratée par rapport à une couche d'alumine Al₂O₃ pour laquelle un rapport de 1,5 serait attendu. La quantité de cuivre est de 0,9 % at. sur la surface désoxydée, cela est bien plus faible que la quantité de cuivre observée sur la surface dégraissée qui était de 5,7 % at., et est du même ordre de grandeur que la quantité de cuivre mesurée sur la surface polie (0,5 % at.).

En conclusion, la couche d'oxyde formée à la surface de l'alliage AA 2024-T3 désoxydée est composée principalement d'un oxyde d'aluminium légèrement hydraté et contient également une très faible quantité de cuivre (0,9 % at.).

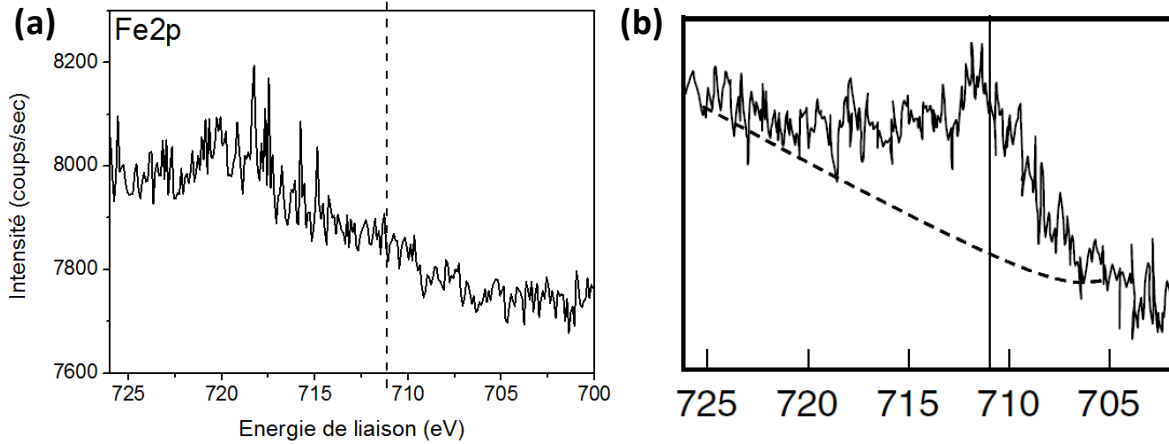


Figure III-11 : (a) Spectre XPS du niveau de cœur Fe2p enregistré sur la surface de l'alliage AA 2024-T3 désoxydé dans la solution Socosurf A1858/A1806 et (b) Spectre XPS Fe2p obtenu par Hughes *et al.* [217] sur la surface d'un alliage AA 2024-T3 désoxydé dans une solution de Fe(III)-HF-HNO₃.

Lors de l'analyse XPS, le spectre du niveau de cœur du fer Fe2p a également été enregistré et est présenté sur la Figure III-11 (a). Le désoxydant Socosurf A1858/A1806 contient un sel de fer et le but de cette analyse était de déterminer si un dépôt de fer peut se former sur la surface désoxydée. Le résultat obtenu est présenté sur la Figure III-11 (a), la ligne en pointillé à 711 eV indique la position attendue pour un pic de fer, aucun pic n'est observé à cette énergie de liaison, ce qui indique que le fer n'est pas détecté sur la surface de l'alliage après désoxydation dans la solution de Socosurf A1858/A1806.

Les travaux de Hughes *et al.* [16,108,149,217] ont montré qu'un désoxydant contenant du fer pouvait laisser des traces de fer à la surface de l'alliage. Ils ont étudié l'effet d'un désoxydant contenant Fe(III)-HF-HNO₃ sur la surface de l'alliage AA 2024-T3 [217] et leur analyse XPS a révélé la présence d'une faible quantité de fer sur la surface (leur résultat est présenté sur la Figure III-11 (b)). Selon eux, ce fer peut provenir de la solution de désoxydation, le fer en solution resterait bloqué dans les trous présents à la surface de l'échantillon et le rinçage à l'eau provoquerait une augmentation du pH qui entrainerait la précipitation d'oxydes de fer hydratés. Dans un autre article, les mêmes auteurs ont étudié l'effet de ce désoxydant sur un alliage

d'aluminium de la série 7000 et ont également observé la présence de fer sur la surface [149]. D'après certains travaux, la présence de fer pourrait diminuer la résistance à la corrosion d'une couche de conversion formée sur cette surface [149,223]. Nos résultats montrent que le désoxydant Socosurf A1858/A1806 ne laisse pas de dépôt de fer sur la surface dans les conditions classiques d'utilisation.

III.IV.3. Enrichissement en cuivre

Afin d'étudier la répartition du cuivre en profondeur dans l'échantillon désoxydé et de déterminer s'il est présent dans la couche d'oxyde ou à l'interface oxyde/substrat, une analyse ToF-SIMS a été réalisée. Le profil en profondeur des ions négatifs obtenu est présenté sur la Figure III-12. L'intensité de chaque signal est représentée en fonction de la profondeur (en nanomètre) calculée à partir des temps de décapage enregistrés lors de l'analyse.

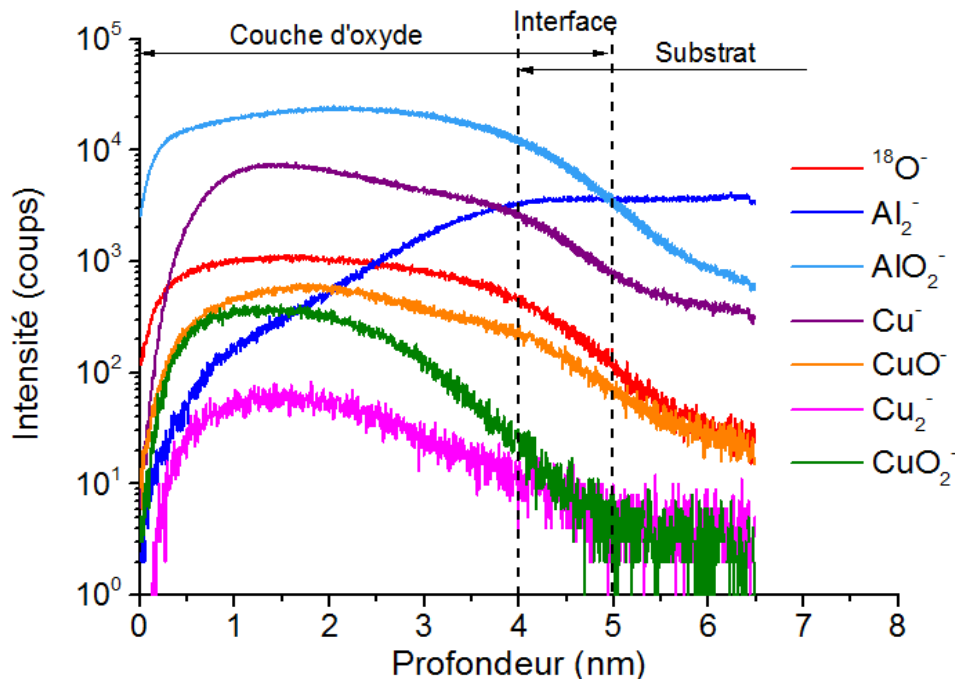


Figure III-12 : Profil en profondeur des ions négatifs obtenu par analyse ToF-SIMS d'un échantillon de AA 2024-T3 désoxydé.

Le profil est décomposé en plusieurs zones, la couche d'oxyde formée à la surface de l'échantillon, le substrat métallique et une zone interfaciale entre ces deux zones. La couche d'oxyde est définie par les paliers d'intensité des ions $^{18}\text{O}^-$ et AlO_2^- et le substrat métallique est défini par le palier d'intensité de l'ion Al_2^- , caractéristique de la présence d'aluminium métallique.

Les signaux de différents ions contenant du cuivre sont utilisés pour étudier la répartition du cuivre dans l'échantillon. Les signaux des ions Cu^+ et CuO_2^- présentent des allures différentes, le signal de l'ion CuO_2^- présente un maximum d'intensité dans partie de l'oxyde proche de la surface (3 premiers nanomètres), alors que le signal de l'ion Cu^+ présente deux pics d'intensité. Le premier pic d'intensité sur le profil de l'ion Cu^+ correspond au pic de CuO_2^- et est donc attribué à un cuivre oxydé, alors que le deuxième pic, proche de l'interface oxyde/métal ne suit pas le signal de CuO_2^- et correspondrait à un cuivre sous forme métallique. Cela suggère une quantité plus importante de cuivre oxydé dans la partie de la couche d'oxyde plus proche de la surface et un léger enrichissement en cuivre à l'interface métal/oxyde. De nombreux travaux ont mis en évidence la présence d'un enrichissement en cuivre à l'interface entre la couche d'oxyde et le substrat métallique sur des alliages d'aluminium ayant subi un traitement de désoxydation [16,201,216,224–226] comme illustré par exemple sur l'image TEM de Liu *et al.* (Figure III-13 (a)) [224] et le profil XPS en profondeur de Vander Kloet *et al.* (Figure III-13 (b)) [216].

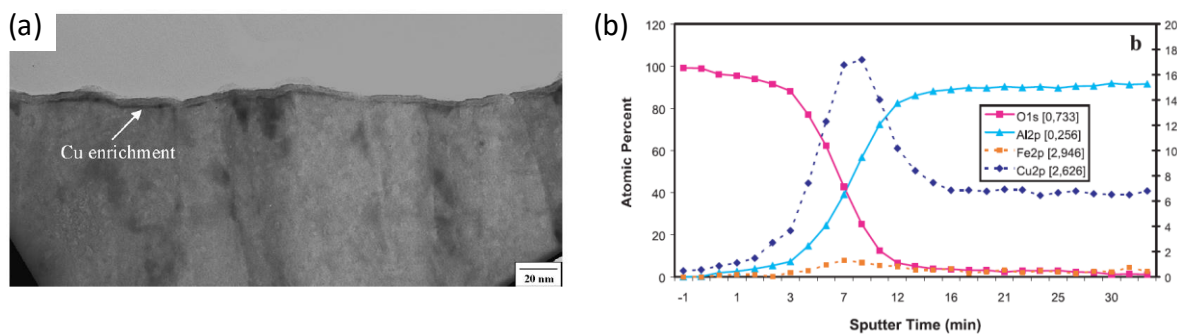


Figure III-13 : Résultats présentés dans la littérature, mettant en évidence l'enrichissement en cuivre entre la couche d'oxyde et le métal sur des échantillons désoxydés. (a) Image MEB d'un alliage Al-1,3at%Cu après 900 secondes d'immersion dans une solution de HNO_3 dilué, d'après Liu *et al.* [224]. (b) Profil XPS en profondeur sur un échantillon de AA 2024-T3 désoxydé dans une solution de Sanchem 1000, d'après Vander Kloet *et al.* [216].

Dans la littérature, une explication a été proposée pour cet enrichissement en cuivre à l'interface entre la couche d'oxyde et le métal. Lors de la désoxydation, un état stationnaire est atteint entre la dissolution de la matrice d'aluminium et la formation de la couche d'oxyde. Lorsque l'attaque du substrat métallique est importante, la dissolution préférentielle de l'aluminium par rapport aux éléments d'alliage moins solubles entraîne un enrichissement de ces éléments d'alliages (particulièrement le cuivre) à l'interface entre la couche d'oxyde et le métal [16,215]. Plusieurs travaux ont suggéré que cet enrichissement en cuivre à l'interface pouvait affecter négativement

la résistance à la corrosion des couches de conversion chromatées formées sur ces surfaces [227,228].

D'après les résultats présentés sur la Figure III-12 discutés ci-dessus, les conditions de désoxydation utilisées dans le cadre de ces travaux de thèse (Socosurf A1858/A1806, 50°C, 5 minutes) engendrent un faible enrichissement en cuivre à l'interface entre la couche d'oxyde et le métal. Cela s'explique probablement par le temps d'immersion assez court ainsi que par la vitesse d'attaque relativement faible du bain de Socosurf A1858/A1806. Les conditions de désoxydation utilisées ici sont donc relativement douces par rapport aux conditions de désoxydation plus agressives (temps long et vitesse d'attaque élevé) décrites dans la littérature et provoquant un enrichissement en cuivre à l'interface oxyde/métal. En effet, la vitesse d'attaque du bain de Socosurf A1858/A1806 est comprise entre 3,5 et 4 $\mu\text{m}/\text{heure}$, ce qui est plus faible que la vitesse de 7,4 $\mu\text{m}/\text{h}$ reportée pour le désoxydant Turco NCB (Fe(III)/HF/HNO_3) et plus élevé que celle de 1,9 $\mu\text{m}/\text{h}$ reportée pour le désoxydant Sanchem 1000 ($\text{HNO}_3/\text{NaBrO}_3$) [149]. Harvey *et al.* [215] ont étudié l'effet d'une désoxydation dans une solution de $\text{HNO}_3/\text{NaBrO}_3$ sur la surface de l'alliage AA 2024-T3 pour différents temps d'immersion et différentes températures, leurs résultats sont présentés sur la Figure III-14. Leurs résultats mettent en évidence qu'une désoxydation à faible température (20°C) retire les particules intermétalliques présentes en surface de l'alliage mais a peu d'effet sur la couche d'oxyde, puisqu'aucun enrichissement en cuivre n'est observé à l'interface oxyde/métal et la surface n'est pas rugueuse. En revanche, une désoxydation à plus haute température et/ou à des temps plus longs provoque une attaque plus importante du métal entraînant un enrichissement en cuivre important à l'interface entre la couche d'oxyde et le métal ainsi qu'un aspect de surface caractéristique, très rugueux, appelé "scalloped structure", en anglais. L'enrichissement en cuivre et l'aspect très rugueux de la surface sont clairement visible sur les images de la deuxième colonne de la Figure III-14 [215].

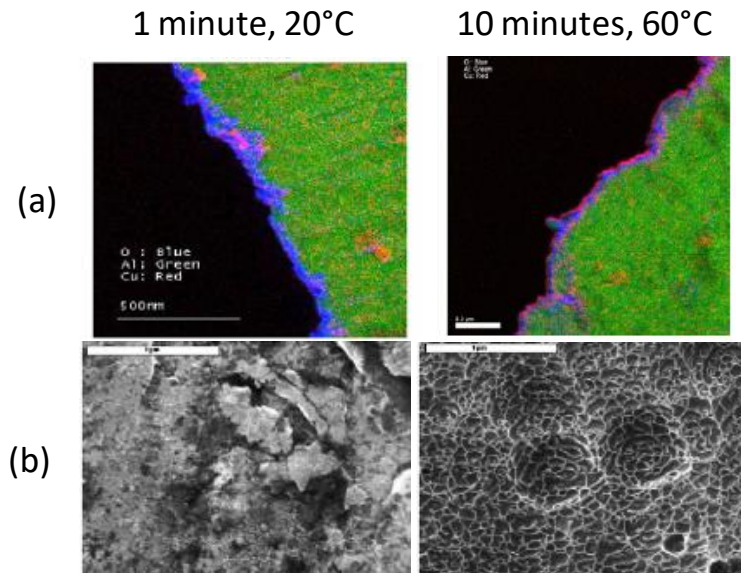


Figure III-14 : Résultats de Harvey *et al.* présentant (a) des images EELS (O bleu, Al vert et Cu rouge) et (b) des images MEB de surfaces de AA 2024-T3 ayant subi des désoxydation dans une solution de $\text{HNO}_3/\text{NaBrO}_3$ pendant 1 minute à 20°C (1ere colonne) ou pendant 10 minutes à 60°C (2ème colonne) [215].

L'image MEB de notre surface désoxydée présentée sur la Figure III-8 (a) ne montrait pas cette structure très rugueuse de la surface. Cela confirme donc l'hypothèse selon laquelle les conditions de désoxydation utilisées ici sont assez peu agressives et explique pourquoi l'enrichissement en cuivre à l'interface entre l'oxyde et le métal est limité (Figure III-12).

III.V. Conclusions

Les résultats présentés dans ce chapitre ont permis de caractériser l'état de la surface de l'alliage AA 2024-T3 après chaque étape de prétraitement. Nous avons constaté que la surface à l'état de réception (ayant subi un traitement thermique T3 et un laminage à froid) contient de l'oxyde de magnésium, qui est formé lors du traitement thermique que subit l'alliage lors de sa fabrication. Le polissage, nécessaire pour pouvoir utiliser de façon quantitative les méthodes d'analyse telles que l'AFM et le ToF-SIMS, retire cette couche enrichie en oxyde de magnésium et la couche d'oxyde qui se forme est composée d'oxyde et d'hydroxyde d'aluminium avec une faible quantité de cuivre (0,5 % at.).

La surface dégraissée est riche en cuivre (5,7 % at.), et l'analyse XPS révèle la présence d'oxyde et d'hydroxyde de Cu(II) qui n'étaient pas présents sur la surface polie. Ce cuivre a été attribué à

la fois à une redéposition du cuivre sur toute la surface de l'échantillon et au cuivre de la couche d'oxyde formée localement au-dessus des particules intermétalliques. L'analyse AFM a également mis en évidence la protubérance de ces particules intermétalliques à la surface de l'alliage, comme cela a été observé dans la littérature après des traitements dans une solution de soude.

La désoxydation permet de retirer cette couche riche en cuivre formée lors du dégraissage et de retirer un grand nombre de particules intermétalliques présentes à la surface de l'alliage. Bien que le désoxydant utilisé ici contienne un sel de fer, aucun dépôt de fer n'a été observé sur la surface. Un faible enrichissement en cuivre à l'interface entre la couche d'oxyde et le métal a été observé. Cela est attribué à une attaque relativement douce de la surface lors du traitement de effectué. Afin de valider cette explication, il serait intéressant de réaliser une désoxydation pendant un temps plus long, pour voir si on observe un enrichissement en cuivre à l'interface oxyde/métal. Si cet enrichissement est observé, il serait également intéressant d'analyser les couches de TCP formées sur de telles surfaces, afin de d'étudier le potentiel impact de cet enrichissement en cuivre sur la formation de la couche de TCP.

Chapitre IV. Couches de conversion TCP

Ce chapitre expose les résultats obtenus sur des couches de conversion TCP et se concentre notamment sur l'étude de la structure, de la composition, de la morphologie et de la résistance à la corrosion des couches de TCP. Toutes les couches de conversion sont formées sur un substrat d'AA 2024-T3, et si aucune précision n'est indiquée, les échantillons convertis ont subi la séquence de prétraitement classique c'est-à-dire un dégraissage suivi d'une désoxydation.

IV.I. Structure et composition des couches de TCP

IV.I.1. Structure en deux couches

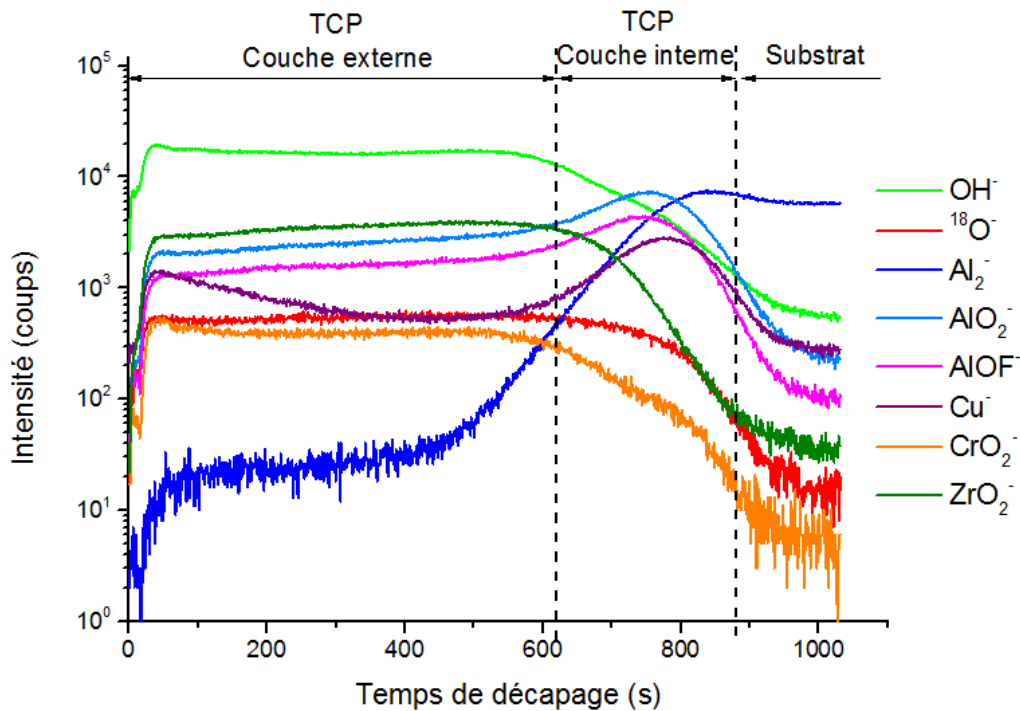


Figure IV-1 : Profil en profondeur des ions négatifs obtenu par analyse ToF-SIMS d'un échantillon de AA 2024-T3 recouvert d'un TCP 5 minutes (concentration 3C, pH=3,2).

La Figure IV-1 présente un profil en profondeur des ions négatifs obtenu par analyse ToF-SIMS d'un échantillon de AA 2024-T3 recouvert d'un TCP 5 minutes (concentration 3C, pH = 3,2). Ce profil présente les ions utilisés de façon classique pour étudier la composition de la couche de

TCP : OH^- , $^{18}\text{O}^-$, ZrO_2^- et CrO_2^- sont caractéristiques de la couche externe de TCP alors que AlO_2^- , AlOF^- et Cu^- sont des marqueurs de la couche interne de TCP et Al_2^- est caractéristique de l'aluminium métallique. Pour étudier la répartition de l'oxygène dans la couche de conversion, l'isotope $^{18}\text{O}^-$ a été utilisé à la place de $^{16}\text{O}^-$ qui saturé le détecteur. De la même façon, le signal F^- saturé le détecteur et n'est donc pas présenté. L'intensité de chaque ion est présentée en fonction du temps de décapage, qui est proportionnel à la profondeur de l'analyse. Les variations de l'intensité avec la profondeur révèlent les variations de concentration de l'ion étudié, mais dépendent également fortement de l'environnement chimique duquel ils sont émis (effet de matrice) [229]. Les rendements d'ionisation varient d'une espèce à l'autre, et la comparaison de l'intensité des différents signaux ne peut pas être utilisée pour déterminer leurs concentrations.

	TCP couche externe	TCP couche interne	Substrat
Début de la zone	Début du profil	Fin du palier ZrO_2^-	Début palier Al_2^-
Fin de la zone	Fin du palier ZrO_2^-	Début palier Al_2^-	Fin du profil

Tableau IV-1 : Définition des zones observées sur les profils ToF-SIMS.

Trois zones sont observées sur le profil en profondeur d'un échantillon de AA-2024 recouvert d'un TCP et les interfaces entre ces zones sont indiquées par les lignes pointillées sur la Figure IV-1. Le Tableau IV-1 détaille les bornes fixées pour chacune des zones. La première zone correspond à la partie externe de la couche de TCP et est caractérisée par les plateaux d'intensité observés pour de nombreux ions (OH^- , $^{18}\text{O}^-$, AlO_2^- , AlOF^- , CrO_2^- et ZrO_2^-). La fin du plateau d'intensité de ZrO_2^- est utilisé comme marqueur de la fin de cette zone, observée ici après 620 ± 20 secondes de décapage. La deuxième zone correspond à la partie interne de la couche de TCP, pour laquelle une augmentation de l'intensité des signaux AlO_2^- , AlOF^- , et Cu^- est observée. Le début de cette zone est marqué par la fin du plateau de ZrO_2^- et la fin de cette zone est définie comme le début du palier de Al_2^- , observé ici après 880 ± 30 secondes de décapage. Enfin, la troisième zone observée correspond au substrat d'AA 2024-T3 pour laquelle le signal de Al_2^- a atteint son maximum et montre un plateau d'intensité.

Les résultats présentés sur la Figure IV-1 mettent en évidence la structure en deux couches (externe et interne) de la couche de conversion TCP et confirment les résultats présentés dans la littérature [2,3,74–77,83]. Le zirconium et le chrome sont présents dans la couche externe du

TCP, alors que la couche interne est enrichie en oxyde d'aluminium, en oxyfluorure d'aluminium et en cuivre. Afin de décrire de façon plus précise la composition de la couche de TCP, d'autres ions ont été étudiés et sont représentés sur la Figure IV-2. La Figure IV-2 (a) présente les signaux des ions contenant du zirconium : ZrO_2^- , $ZrOF^-$, ZrF^- et ZrO^- . Il apparaît que ces quatre ions ont exactement la même allure et présentent un palier d'intensité allant du début du profil jusqu'à la fin de la couche externe de TCP. Cela permet de conclure que les oxydes et les oxyfluorures de zirconium sont uniformément répartis dans la couche externe du TCP, il n'y a pas de zones plus riches en oxydes ou plus riches en fluorures. La Figure IV-2 (b) regroupe les signaux qui présentent un pic d'intensité au niveau de la couche interne de TCP. Les signaux des ions AlO_2^- , $AlOF^-$, AlO^- et AlF_2^- présentent une allure similaire et sont les espèces caractéristiques de cette couche interne. La Figure IV-2 (b) permet également de comparer les signaux du Cu^- et de CuO^- et montre que, dans la partie du profil associée à la couche externe du TCP, les deux signaux présentent la même allure avec un enrichissement en extrême surface. En revanche, dans la partie du profil associée à la couche interne du TCP, le signal de Cu^- présente une forte augmentation de l'intensité alors que le pic d'intensité correspondant à CuO^- est moins marqué. Même si les ions détectés par ToF-SIMS n'indiquent pas directement la forme chimique des éléments dans la couche de TCP, le signal CuO^- peut souvent être associé à un oxyde de cuivre alors que le signal Cu^- est davantage représentatif du cuivre total ou d'un cuivre sous forme métallique. Les résultats présentés sur la Figure IV-2 (b) laissent donc penser que le cuivre présent en extrême surface de la couche externe de TCP serait sous forme oxydée, puisque le signal de Cu^- a la même forme que celui de CuO^- . En revanche, au niveau de la couche interne de TCP, le fait que le pic de CuO^- soit moins intense que celui de Cu^- semble indiquer que le cuivre présent dans la couche interne du TCP serait plutôt associé à un cuivre sous forme métallique bien que la présence de cuivre oxydé ne puisse pas être exclue.

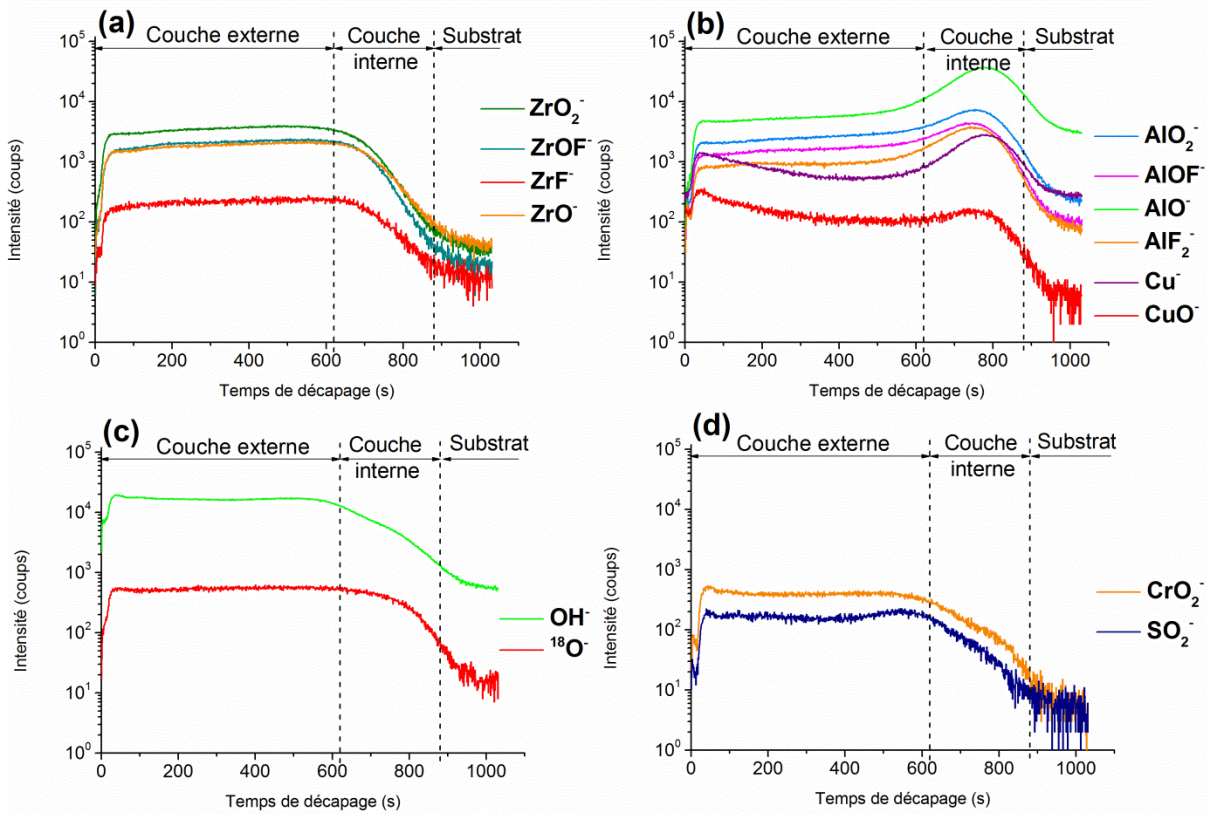


Figure IV-2 : Profils en profondeur des ions négatifs obtenu par analyse ToF-SIMS d'un échantillon de AA 2024-T3 recouvert d'un TCP 5 minutes (concentration du bain de TCP = 3C, pH = 3,2) présentant différents ions d'intérêt. Le profil (a) présente les signaux des ions associés au zirconium et montre l'homogénéité de la répartition des oxydes et des oxyfluorures de zirconium, le profil (b) présente les signaux des ions présentant un pic d'intensité dans la couche interne de TCP et compare les signaux de Cu^- et CuO^- . Le profil (c) compare les signaux OH^- et $^{18}\text{O}^-$ et montre que OH^- diminue avant $^{18}\text{O}^-$ et le profil (d) présente les signaux de SO_2^- et CrO_2^- et montre qu'ils ont la même allure.

Le profil présenté sur la Figure IV-2 (c) présente l'évolution de l'intensité des ions OH^- et $^{18}\text{O}^-$ en fonction du temps de décapage. Les deux signaux présentent des plateaux d'intensité dans la zone attribuée à la couche externe du TCP, indiquant que dans cette zone le rapport d'intensité entre les oxydes et les hydroxydes est constant. L'intensité du signal de OH^- commence à diminuer environ à la fin de la zone attribuée à la couche externe du TCP, alors que le signal de $^{18}\text{O}^-$ reste stable, et commence à diminuer dans la couche interne de TCP pour atteindre un minimum d'intensité à l'interface avec le substrat. Cela indique que la couche interne contient moins d'hydroxyde que la couche externe du TCP. Enfin, la Figure IV-2 (d) présente les signaux des ions SO_2^- et CrO_2^- et met en évidence qu'ils présentent la même allure. La présence de l'ion SO_2^- est attribuée à la

présence de sulfates dans la couche de TCP. Le sel de chrome utilisé pour formuler la solution de TCP est un sulfate de chrome, il est donc cohérent qu'il y ait des traces de sulfates dans la couche de conversion et que les signaux de SO_2^- et CrO_2^- présentent les mêmes allures.

Avant de comparer les profils ToF-SIMS obtenus pour des échantillons différents, il semble important de présenter un profil ToF-SIMS réalisé sur un échantillon identique à celui présenté ci-dessus, c'est à dire un TCP formé après 5 minutes d'immersion dans un bain de TCP de concentration 3C à un pH de 3,2 sur un substrat d'AA 2024-T3 dégraissé et désoxydé. Cela permet d'évaluer la reproductibilité de la mesure et ainsi de différencier des variations qui sont considérées comme faibles entre deux échantillons préparés de manière identique de celles qui sont significatives et qui révèlent une réelle différence entre deux échantillons.

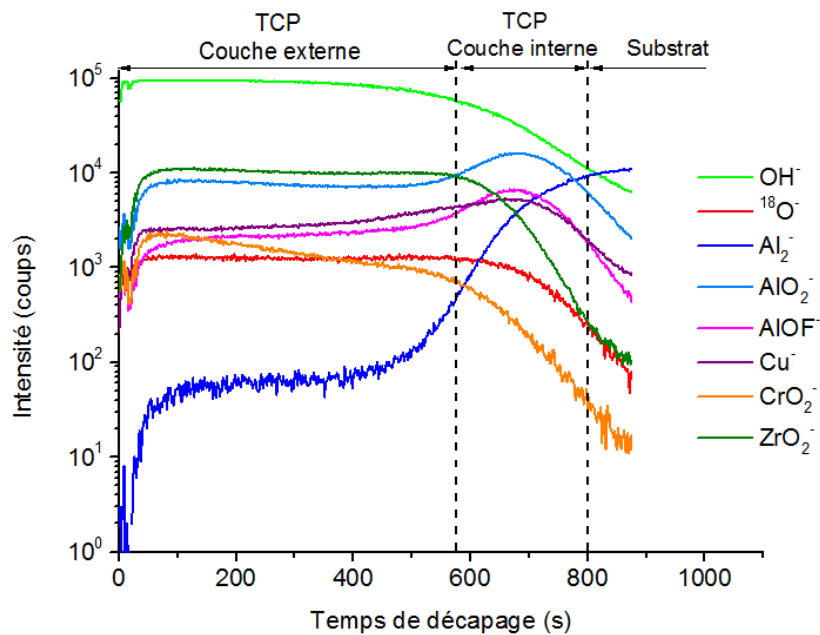


Figure IV-3 : Profil en profondeur des ions négatifs obtenu par analyse ToF-SIMS d'un échantillon de AA 2024-T3 recouvert d'un TCP 5 minutes (concentration 3C, pH=3,2). Profil présenté pour évaluer la reproductibilité avec le profil présenté en Figure IV-1.

La Figure IV-3 présente le profil en profondeur réalisé sur un échantillon préparé de manière identique à celui dont les résultats d'analyse ont été présentés sur la Figure IV-1. Les zones correspondant aux couches externe et interne du TCP ainsi qu'au substrat sont définies comme précédemment, et dans le cas présent la limite entre la couche externe et la couche interne du

TCP définie par la fin du palier de ZrO_2^- est atteinte après 580 ± 20 secondes de décapage et la limite entre la couche interne du TCP et le substrat est observée à 800 ± 20 secondes de décapage. Dans la partie du profil correspondant à la couche externe du TCP, les signaux de OH^- , $^{18}O^-$, AlO_2^- , $AlOF^-$, Cu^- , et ZrO_2^- présentent des paliers d'intensité tels que ceux observés sur la Figure IV-1. En revanche le signal de CrO_2^- présenté sur la Figure IV-3 est légèrement différent de celui observé précédemment et ne présente pas de palier mais une diminution lente de l'intensité avec le temps de décapage, passant d'une intensité de 2×10^3 à 8×10^2 coups entre le début et la fin de la zone attribué à la couche externe de TCP. Sur cet échantillon la surface de la couche externe du TCP semble donc être enrichie en chrome par rapport au reste de la couche. Dans la partie du profil attribuée à la couche interne du TCP, une augmentation significative des signaux de AlO_2^- et $AlOF^-$ est observée de façon comparable à l'échantillon précédent. En revanche le signal de Cu^- présenté ici diffère de celui présenté précédemment, l'enrichissement en cuivre en surface n'est pas observé et le pic d'intensité dans la couche interne du TCP est moins marqué que sur la Figure IV-1. L'intensité du signal de OH^- commence à diminuer avant celui de $^{18}O^-$, confirmant que la couche interne du TCP est moins hydroxylée que la couche externe. Le profil présenté en Figure IV-3 est donc similaire à celui présenté en Figure IV-1, bien que de légères différences concernant les signaux du cuivre et du chrome soient observées.

En conclusion, les profils en profondeur réalisés sur des couches de TCP révèlent une structure en deux couches. La couche externe du TCP est principalement composée de zirconium et de chrome, probablement sous forme d'oxyde, d'hydroxyde et/ou d'oxyfluorures. Le zirconium est réparti de façon homogène dans la couche externe du TCP alors que le chrome, présent uniquement dans la partie externe du TCP, semble être enrichi en extrême surface. Du cuivre, probablement sous forme d'oxyde, a été observé à la surface d'un échantillon. Cette couche externe contient également des sulfates dont l'évolution de la concentration en profondeur suit celle du chrome, ce qui s'explique par le fait que le sel de chrome utilisé dans le bain de TCP est un sulfate de chrome. Cette couche externe est également plus riche en hydroxyde que la couche interne. La couche interne de TCP ne contient ni zirconium ni chrome, mais est riche en aluminium, cuivre, oxygène et fluor. La quantité de cuivre détecté dans cette couche interne semble varier d'un échantillon à l'autre.

Qi *et al.* [83] ont étudié les couches de TCP formées sur un substrat de AA 2024 et ont mis en évidence la présence d'une couche riche en cuivre (épaisseur environ 2 nm) sous la couche interne riche en fluoroaluminates du TCP. Les résultats présentés ici semblent indiquer que le cuivre serait présent dans la couche interne du TCP et non en dessous comme le suggère les résultats de Qi *et al.*

L'enrichissement en chrome observé à la surface de la partie externe du TCP a également été constaté par Chen *et al.* [75]. Le fait que la surface soit enrichie en chrome peut probablement être le résultat d'une différence de gradient de pH en fonction du temps d'immersion dans la solution, comme évoqué par Dong *et al.* [74] pour expliquer la différence de concentration en chrome qu'ils ont observée entre des couches de TCP formées par simple immersion et celles formées par électrodéposition. D'après le diagramme de Pourbaix, le Zr(IV) commence à précipiter à des pH plus acides que le Cr(III); lors de la formation des couches de TCP provoquée par une augmentation du pH, l'oxyde de zirconium précipite donc avant l'oxyde de chrome. Lors des premiers instants de formation de la couche de TCP, le pH à l'interface est élevé, et une co-précipitation du chrome et du zirconium est observée. Cette couche formée à la surface du métal ralentit l'oxydation de l'aluminium et la réduction des protons, le pH à l'interface diminue, ce qui favorise la précipitation du zirconium lors de la croissance de la couche de TCP [74]. La précipitation du chrome favorisée lors des premiers instants de formation de la couche de TCP explique l'enrichissement en chrome observé en extrême surface puisque lors de la croissance de la couche de TCP, cette couche initialement formée se retrouve en surface de l'échantillon.

IV.I.1.1.Effet du temps d'immersion dans la solution de TCP

La Figure IV-4 présente les profils en profondeur obtenus par analyse ToF-SIMS sur des échantillons de AA 2024-T3 recouverts d'un TCP 2 minutes (Figure IV-4 (a)), TCP 5 minutes (Figure IV-4 (b) - même profil que celui présenté en Figure IV-1, rappelé ici pour faciliter la comparaison), et TCP 10 minutes (Figure IV-4 (c)). Ces trois échantillons ont été formés dans des bains de TCP de concentration 3C à un pH de 3,2. Le pH classique d'utilisation des solutions de TCP est de 3,9 mais les profils réalisés sur des couches de conversion formées à pH 3,9 présentent des interfaces diffuses qui rendent l'interprétation des données plus difficiles, ce qui justifie que l'analyse précise des profils soit réalisée sur des couches de TCP formées à pH 3,2.

Les profils ToF-SIMS des couches de TCP formées à pH = 3,9 seront présentés dans la partie suivante et comparés aux résultats présentés ici.

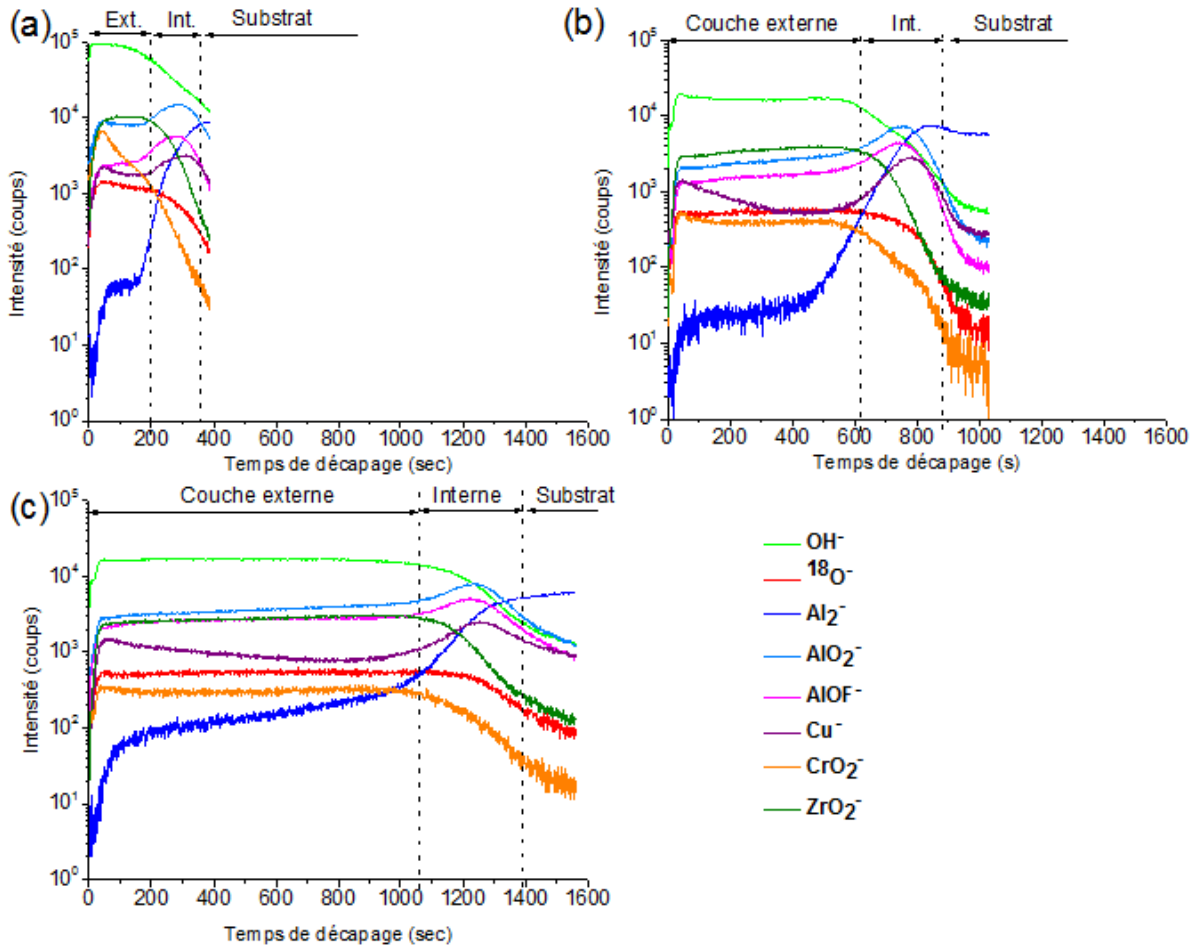


Figure IV-4 : Profils en profondeur des ions négatifs obtenus par analyse ToF-SIMS sur des échantillons de AA 2024-T3 recouverts d'un TCP formé par immersion dans une solution de TCP à pH=3,2 pendant (a) 2 minutes (b) 5 minutes (= Figure IV-1) et (c) 10 minutes. Les trois graphes sont à la même échelle afin de faciliter la comparaison.

Les trois zones identifiées précédemment sur les profils ToF-SIMS sont représentées sur chaque graphe. Les trois échantillons présentent des épaisseurs très différentes, l'épaisseur augmentant avec le temps d'immersion. L'épaisseur des couches de TCP et le détail des épaisseurs des couches internes et externes sera présenté dans la partie suivante. En dehors de cette différence d'épaisseur, les profils des trois échantillons sont similaires. En effet, dans la partie attribuée à la couche externe du TCP, les trois échantillons présentent des paliers d'intensité pour les ions OH⁻, ¹⁸O⁻, AlO₂⁻, AlOF⁻, et ZrO₂⁻. L'allure du signal de CrO₂⁻ diffère d'un échantillon à l'autre,

présentant un palier pour les TCP 5 et 10 minutes, alors qu'une diminution progressive de l'intensité avec le temps de décapage est observée sur l'échantillon TCP 2 minutes, comme observé précédemment sur l'échantillon TCP 5 minutes (Figure IV-3). Le pic de cuivre observé en surface de la partie externe de la couche de TCP qui a été associé à un oxyde de cuivre est observé sur les TCP 2 minutes (Figure IV-4 (a)) et 10 minutes (Figure IV-4 (c)). Dans la zone du profil associé à la couche interne de TCP, l'augmentation des pics de AlO_2^- , AlOF^- et Cu^- est observée pour tous les échantillons. Dans le cas des couches de TCP 2 et 10 minutes, la superposition des pics de Cu^- et de CuO^- (non présentée) a été étudiée et montre un résultat identique à celui observé sur le TCP 5 minutes, à savoir une allure identique des deux signaux en surface du TCP alors qu'un comportement différent est observé au niveau de la couche interne du TCP. Cela confirme que le cuivre observé à la surface de la couche de TCP est associé à un oxyde de cuivre alors que le cuivre observé dans la couche interne du TCP est associé à un cuivre métallique. Pour les trois échantillons étudiés, l'intensité du signal de OH^- commence à décroître avant celle du signal de $^{18}\text{O}^-$, ce qui confirme une hydroxylation plus importante en partie externe qu'en partie interne du TCP quelle que soit l'épaisseur de la couche de TCP étudiée.

Ces résultats mettent en évidence que la composition des couches interne et externe de TCP ne varie pas avec le temps d'immersion. La même évolution de la composition avec la profondeur est constatée pour les échantillons formés après différents temps d'immersion dans la solution de TCP. Cela permet de conclure que la composition de la couche de TCP n'évolue pas avec le temps d'immersion, un temps d'immersion plus important entraîne la formation d'une couche de TCP plus épaisse, mais de composition inchangée. Ce résultat est en accord avec les résultats présentés dans la littérature par Qi *et al* [2].

IV.I.1.2.Effet du pH de la solution de TCP

La Figure IV-5 présente les profils en profondeur obtenus par analyse ToF-SIMS sur des échantillons de AA 2024-T3 recouverts d'un TCP 2 minutes (Figure IV-5 (a)), TCP 5 minutes (Figure IV-5 (b)) et TCP 10 minutes (Figure IV-5 (c)) formés dans des bains de concentration 3C à un pH de 3,9, qui correspond au pH classique d'utilisation des solutions de TCP, devant être compris entre 3,8 et 4,0.

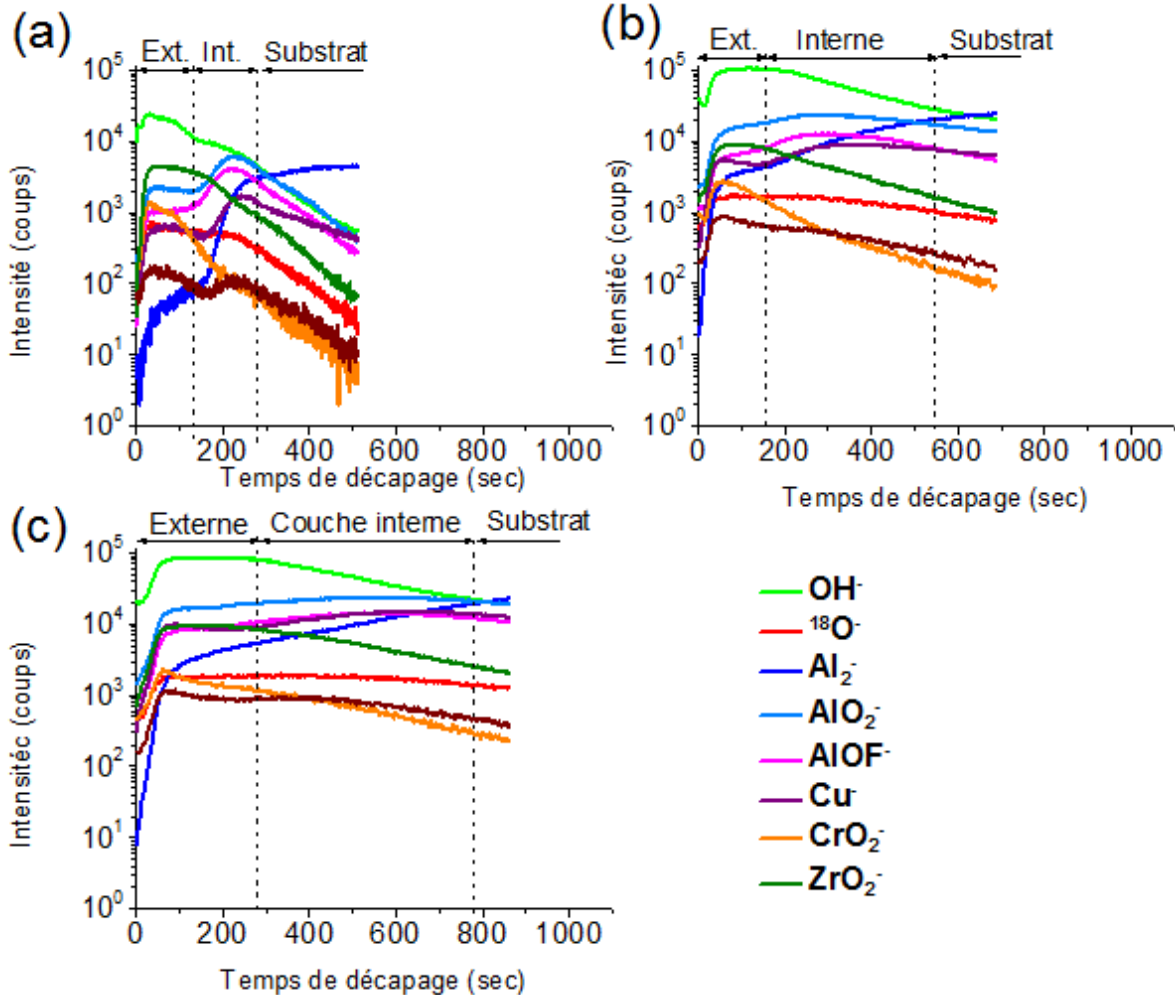


Figure IV-5 : Profils en profondeur des ions négatifs obtenus par analyse ToF-SIMS sur des échantillons de AA 2024-T3 recouvert d'un TCP formé par immersion dans une solution de TCP à pH=3,9 pendant (a) 2 minutes (b) 5 minutes et (c) 10 minutes. Les trois graphes sont à la même échelle afin de faciliter la comparaison.

En comparant les profils présentés sur la Figure IV-5 pour des TCP formés à pH 3,9 à ceux présentés en Figure IV-4 pour des TCP formés à pH 3,2, il apparaît que les interfaces sont moins bien définies sur les profils correspondant aux TCP formés à pH 3,9. Cela est particulièrement visible pour les TCP 5 et 10 minutes (Figure IV-5 (b) et (c)) où les variations d'intensité correspondant à la fin des paliers de la couche externe de TCP et aux pics d'intensité de la couche interne sont peu marquées. Le découpage du profil en trois zones est observé mais la délimitation précise des différentes zones est délicate. La fin du palier d'intensité du signal de ZrO_2^- marquant la limite entre les zones attribuée aux couches externe et interne de TCP est relativement visible mais le début du palier d'intensité de Al_2^- observé précédemment à pH=3,2 dans le substrat

métallique n'est plus observé ici pour un pH de 3,9. Des lignes pointillées sont indiquées sur la Figure IV-5 pour représenter les différentes zones, mais ces lignes sont positionnées de façon beaucoup moins précise que sur les profils précédents. La couche interne de TCP correspond aussi à la zone interfaciale entre la couche de TCP et le métal, et l'épaisseur apparemment plus grande de la couche interne de TCP pourrait s'expliquer par une rugosité interfaciale importante. Ce type de profil avec des interfaces mal définies a été observé sur les autres échantillons traités à pH 3,9 de façon systématique. Cet effet, avec des interfaces diffuses, lié à la modification du pH est généralement attribuée à une rugosité importante de l'échantillon analysé. Des mesures de rugosité ont donc été effectuées par profilométrie et par AFM sur les surfaces des échantillons traités à différents pH et n'ont pas mis en évidence une différence de rugosité significative à la surface de l'échantillon. La rugosité importante semble donc essentiellement localisée à l'interface entre la couche de TCP et le métal. Ces interfaces diffuses pourraient aussi s'expliquer par une différence de réactivité entre la solution de TCP et le substrat. Il est possible que la solution de TCP au pH de 3,9 soit moins agressive que celle au pH de 3,2 et que la couche d'alumine présente à la surface de l'alliage ne soit que partiellement dissoute dans le cas du bain de TCP au pH de 3,9. La couche de TCP qui se formerait sur un substrat recouvert d'une couche d'alumine partiellement dissoute présenterait alors une couche interne plus épaisse.

La comparaison des temps de décapage entre les Figure IV-5 et Figure IV-4 indique également que les couches de TCP formées à un pH de 3,9 sont globalement plus fines que celles formées à un pH de 3,2. Ce résultat sera détaillé dans la partie suivante.

Le fait que les interfaces soient mal définies rend l'interprétation de la variation de l'intensité des différents signaux plus difficile, les conclusions faites précédemment sur les TCP formés à pH = 3,2 sont donc utilisées comme point de départ pour l'analyse des profils des TCP formés à pH = 3,9. La couche externe du TCP présente un palier d'intensité de l'ion ZrO_2^- sur les trois échantillons analysés. L'allure du signal de CrO_2^- est différente d'un échantillon à l'autre mais révèle dans les trois cas un enrichissement en chrome en surface du TCP. Un palier d'intensité de l'ion CrO_2^- est observé dans le cas du TCP 5 minutes (Figure IV-5 (b)), ce palier est plus court que le palier de ZrO_2^- ce qui indique la présence du chrome essentiellement en surface de la couche de TCP. Dans le cas des TCP 2 et 10 minutes (Figure IV-5 (a) et (c)) le signal de CrO_2^- ne présente pas de palier mais décroît progressivement avec le temps de décapage. Dans la zone

attribuée à la couche interne du TCP, une augmentation des pics de AlO_2^- , AlOF^- et Cu^- est observée pour les trois échantillons analysés. On remarque que ces pics sont moins visibles pour les échantillons plus épais et présentent une rugosité interfaciale importante. Sur les profils, le signal de OH^- diminue avant celui de $^{18}\text{O}^-$, comme observé précédemment.

Les profils ToF-SIMS réalisés sur les échantillons de TCP formés à un pH de 3,9 présentent globalement la même allure que ceux réalisés sur les échantillons de TCP formés à un pH de 3,2 mais les interfaces sont moins bien définies, ce qui rend l'interprétation des résultats plus délicate et justifie le fait que les analyses les plus précises soient réalisées sur des échantillons à pH = 3,2.

IV.I.2. Épaisseur des couches de TCP

Les résultats ToF-SIMS obtenus ont permis de constater que plusieurs paramètres peuvent avoir un impact important sur l'épaisseur de la couche de conversion formée, en effet l'épaisseur dépend du temps d'immersion dans la solution de conversion, mais aussi du pH de cette solution.

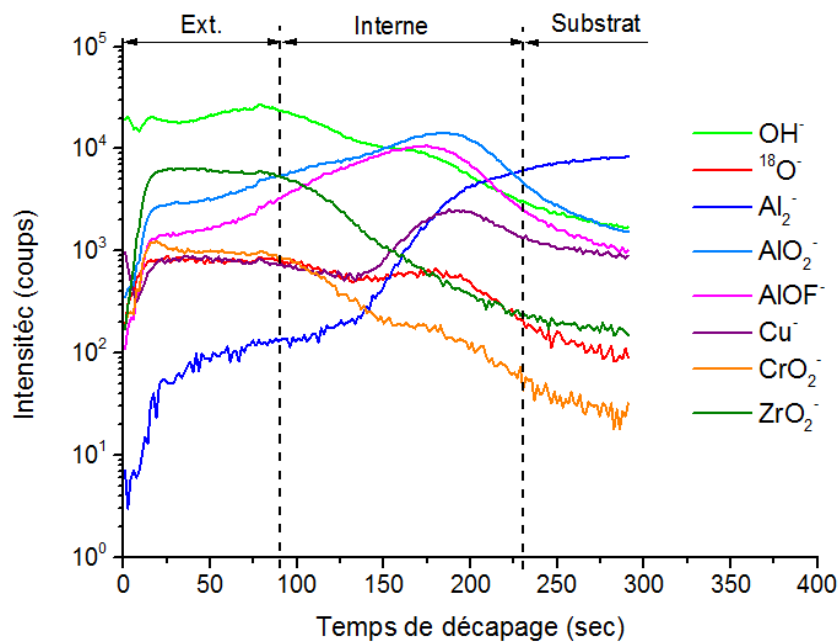


Figure IV-6 : Profil en profondeur des ions négatifs obtenu par analyse ToF-SIMS d'un échantillon de AA 2024-T3 recouvert d'un TCP 5 minutes (concentration 1C, pH=3,9).

Le Tableau IV-2 présente l'ensemble des résultats obtenus en fonction de la concentration de la solution de TCP, de son pH, ainsi que du temps d'immersion dans la solution. La solution de TCP

"3C" est la formule qui a été utilisée pour toute cette thèse, elle est trois fois plus concentrée que la formule "1C" qui est la formulation utilisée pour les applications industrielles. La Figure IV-6 présente le profil en profondeur d'une couche de TCP formée dans une solution de concentration 1C pendant 5 minutes et montre qu'en dehors de l'épaisseur de la couche de TCP qui est différente, l'allure du profil est identique à celles décrites précédemment. La concentration "1C" est proche de la concentration des autres solutions de TCP disponibles sur le marché. Pour des applications industrielles, la solution est utilisée à une concentration 1C, à pH 3,9 et avec un temps d'immersion de 10 minutes. A partir des profils ToF-SIMS, deux types d'épaisseurs sont définies : l'épaisseur de la couche externe, calculée avec la fin du palier de ZrO_2^- et l'épaisseur totale de la couche de TCP, calculée à partir du début du palier de Al_2^- observé dans le substrat métallique. L'épaisseur de la couche interne est obtenue par la différence entre l'épaisseur totale et l'épaisseur externe de la couche de TCP. Les résultats sont présentés dans le Tableau IV-2. Comme mentionné précédemment, certaines limites de zones sont difficiles à évaluer sur les échantillons de TCP formés à pH = 3,9, une incertitude est donc précisée sur chaque valeur. Plusieurs expériences ont été réalisées en mesurant par profilométrie la profondeur du cratère généré par l'analyse ToF-SIMS, ce qui a permis de déterminer précisément la vitesse de décapage de la couche de TCP dans nos conditions de travail (décapage : 100 nA; 2KeV, 400x400 μm^2) qui est de $v = 0,28 \pm 0,02$ nm/seconde.

Solution TCP	pH	Temps d'immersion (minutes)	Epaisseur couche interne (nm)	Epaisseur couche externe (nm)	Epaisseur couche totale (nm)
3C	3,9	2	40 ± 6	40 ± 6	80 ± 6
3C	3,9	5	88 ± 20	48 ± 6	136 ± 20
3C	3,9	10	140 ± 20	78 ± 6	218 ± 20
1C	3,9	5	50 ± 10	25 ± 6	75 ± 10
3C	3,6	5	87 ± 20	60 ± 6	147 ± 20
3C	3,2	2	44 ± 6	55 ± 6	99 ± 6
3C	3,2	5	61 ± 6	147 ± 6	208 ± 6
3C	3,2	10	93 ± 6	297 ± 6	390 ± 6

Tableau IV-2 : Epaisseur des couches de TCP.

La Figure IV-7 présente l'épaisseur totale de la couche de TCP en fonction du temps d'immersion et du pH de la solution de TCP. Il apparaît clairement que les couches de TCP formées dans des

solutions à pH 3,2 sont plus épaisses que celles formées dans des solutions à pH 3,9. Une hypothèse est proposée pour expliquer cette différence d'épaisseur en se basant sur une différence de vitesse de précipitation. La formation de la couche de TCP est due à la précipitation des espèces en solution au niveau de l'interface entre le substrat et la solution où le pH est plus élevé à cause des réactions de réduction de l'oxygène dissout se produisant à la surface [81]. Lorsque le pH de la solution est plus faible, le gradient de pH entre la solution et l'interface peut être plus important et peut ainsi être à l'origine de la précipitation plus rapide des espèces en solution. Cela impliquerait que la couche de TCP se forme plus rapidement dans des milieux plus acides, et donc que, pour un même temps d'immersion, la couche de TCP formée à un pH de 3,2 soit plus épaisse que celle formée à un pH de 3,9.

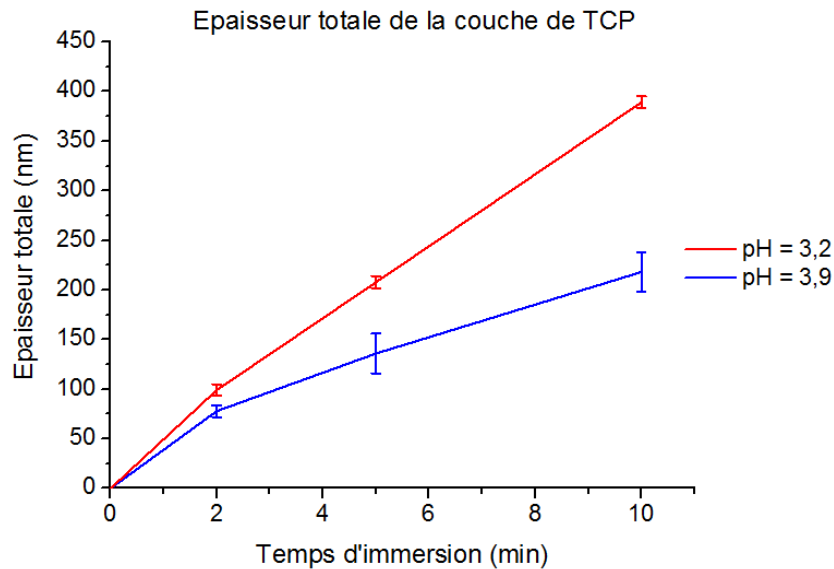


Figure IV-7 : Epaisseur de la couche de TCP en fonction du temps d'immersion, pour différents pH de la solution de conversion (concentration 3C).

Les résultats présentés sur la Figure IV-7 indiquent également que quel que soit le pH de la solution de TCP, l'épaisseur de la couche de conversion augmente avec le temps d'immersion. La croissance de la couche de conversion est plus rapide lors des premiers instants d'immersion dans la solution, jusqu'à un temps d'immersion inférieur ou égal à deux minutes. Ensuite, jusqu'à 10 minutes d'immersion, la couche de conversion continue de croître à vitesse constante. La diminution de la vitesse de formation de la couche de conversion après 2 minutes d'immersion s'explique probablement par une diminution de la surface de contact entre la solution de

conversion et le substrat métallique, la couche de conversion étant déjà formée agissant comme une barrière entre la solution et le métal. En utilisant ces résultats, il est possible de calculer une vitesse de croissance de la couche de TCP. Pour la solution 3C au pH de 3,9, la vitesse de formation jusqu'à 2 minutes d'immersion est de l'ordre de 0,7 nm/sec, puis de 0,3 nm/sec pour des temps d'immersion compris entre 2 et 10 minutes. Pour la solution 3C au pH de 3,2, les vitesses de formation sont plus élevées, avec $v \simeq 0,8$ nm/sec pendant les deux premières minutes d'immersion, puis $v \simeq 0,6$ nm/sec entre 2 et 10 minutes.

Les valeurs obtenues sont légèrement plus élevées que celles obtenues dans la littérature. Dardona *et al.* [78] ont mesuré une vitesse de croissance de 0,4 nm/sec lors des cinq premières minutes d'immersion dans un bain de 15%v de Surtec 650 dont le pH n'est pas précisé, mais qui respecte probablement le pH de consigne entre 3,7 et 4,0. Qi *et al.* [83] ont utilisé un bain de Surtec 650 à 25%v avec un pH =3,9 et ont calculé une croissance de 0,23 nm/sec jusqu'à deux minutes d'immersion, puis 0,04 nm/sec lors de la suite de la croissance de la couche. Si on réalise le même calcul sur le TCP formé dans la solution 1C à un pH de 3,9, on trouve que la vitesse de croissance moyenne de la couche formée après 5 minutes d'immersion est de 0,25 nm/sec ce qui est très proche des valeurs obtenues par Qi et al [83]. Les résultats obtenus pour la solution de concentration 1C sont donc en accord avec ceux présentés dans la littérature [2,78,83]. Les résultats obtenus avec la concentration 3C révèlent que la couche de conversion se forme plus rapidement dans une solution de TCP plus concentrée et confirment également une croissance plus rapide dans les premières minutes d'immersion.

L'épaisseur de la couche de TCP formée en 5 minutes d'immersion est plus élevée pour des concentrations 3C (136 ± 20 nm) que 1C (75 ± 10 nm). L'épaisseur de 75 ± 10 nm (Tableau IV-2) mesurée pour un TCP formé après 5 minutes d'immersion dans la solution de TCP 1C à pH 3,9 est en accord avec les valeurs mentionnées dans la littérature, attribuant aux couches de TCP une épaisseur comprise entre 50 et 120 nm dans ces conditions [2,3,76–78,81,83]. L'effet du pH sur l'épaisseur et la composition des couches de TCP sera détaillé dans la partie IV.III de ce chapitre.

Les résultats obtenus (Tableau IV-2) mettent en évidence que la couche de TCP formée après cinq minutes d'immersion dans la solution 3C est plus épaisse (136 nm) que celle formée dans une solution de concentration 1C (75 nm). Afin d'étudier de façon plus approfondie l'épaisseur

des couches de TCP, les épaisseurs des couches internes et externes sont calculées et présentées sur la Figure IV-8. Les deux couches de TCP étudiées ont été formées pour des immersions de cinq minutes dans une solution à pH = 3,9. L'histogramme (Figure IV-8) présente les résultats de façon à ce que l'épaisseur totale de la couche de TCP soit égale à 100%. Cela permet de constater que même si les épaisseurs globales des couches de conversion formées dans les bains 3C ou 1C sont différentes, la répartition des deux couches ne varie pas de façon significative. En effet, pour la couche de conversion de TCP formée dans une solution de concentration 3C, la couche externe représente 36% de la couche totale, contre 34% pour la couche formée dans la solution 1C.

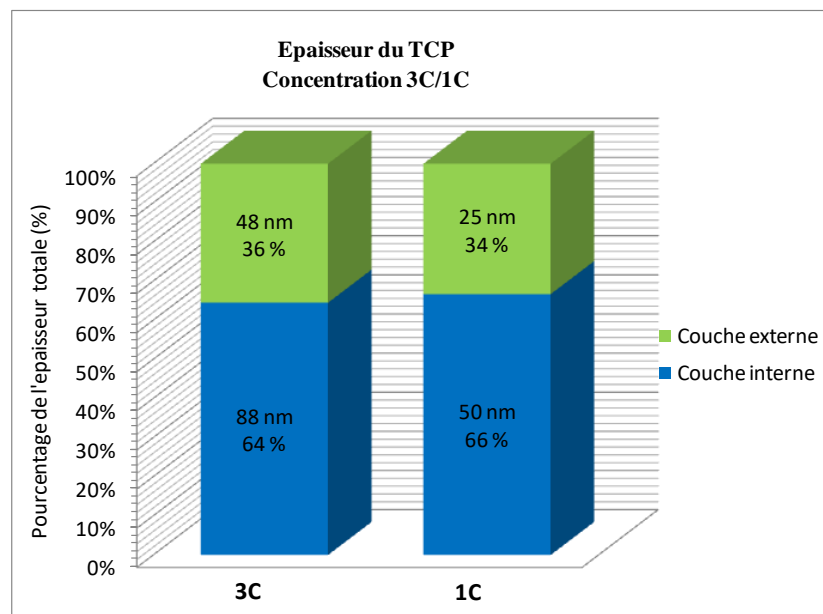


Figure IV-8 : Pourcentage des couches interne et externe dans l'épaisseur totale de la couche de TCP formée dans une solution de concentration 3C ou 1C, pendant 5 minutes à pH = 3,9.

Les différents résultats obtenus permettent d'étudier la croissance de la couche globale mais aussi de distinguer les croissances de la couche interne et de la couche externe du TCP. Cette observation est faite uniquement sur les couches de TCP formées à un pH de 3,2 puisque la mesure de l'épaisseur de la couche interne du TCP formée un pH de 3,9 est incertaine du fait d'une rugosité importante supposée à l'interface entre la couche de TCP et le métal. La Figure IV-9 présente l'épaisseur des couches de TCP (globale, interne et externe) formées par immersion de 2, 5 et 10 minutes dans une solution de TCP de pH=3,2. Il apparaît que l'épaisseur des deux couches de TCP augmente de façon différente avec le temps d'immersion. L'épaisseur de la

couche interne double entre le TCP 2 et 10 minutes, passant de 44 nm à 93 nm, alors que dans le même temps l'épaisseur de la couche externe est multipliée par 6 passant de 55 à presque 300 nm. On conclut donc que les deux couches (externe et interne) augmentent d'épaisseur au cours du temps d'immersion, et que la croissance de la couche externe est environ trois fois plus importante que celle de la couche interne.

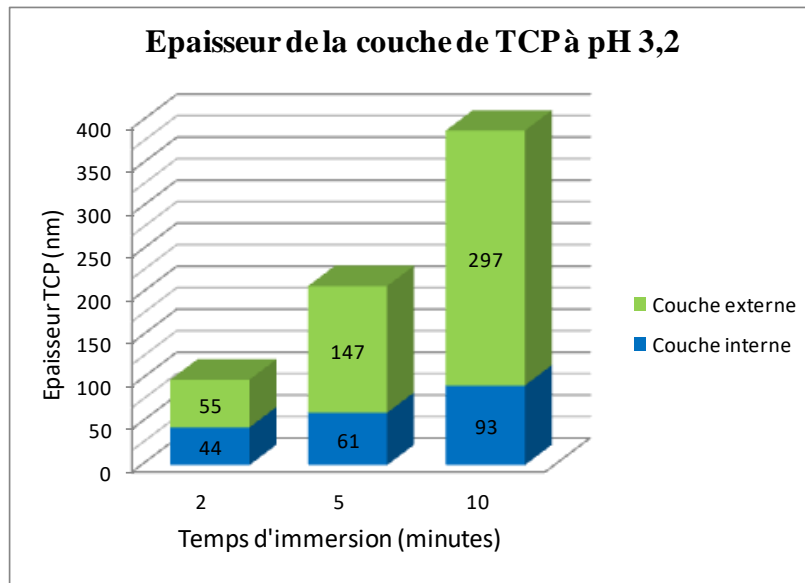


Figure IV-9 : Evolution de l'épaisseur de la couche de TCP (globale, interne et externe) en fonction du temps d'immersion, pour des TCP formée dans une solution ayant un pH de 3,2.

Les travaux de Qi *et al.* sur de l'aluminium pur [2] et sur l'alliage AA 2024 [83] suggèrent que la croissance de la couche de TCP est due essentiellement à la croissance de la couche externe du TCP, la couche interne gardant une épaisseur relativement constante d'après leurs analyses par MET. Qi *et al.* ont travaillé avec une solution de SurTec 650 diluée à 20%vol avec de l'eau distillée dont le pH est ajusté à 3,9 [83]. Nos résultats sont donc partiellement en accord avec ceux de Qi *et al.*, puisque nous confirmons que la croissance de la couche externe est plus importante que celle de la couche interne, mais nos résultats indiquent également que l'épaisseur de la couche interne du TCP augmente avec le temps d'immersion de façon non négligeable. Qi *et al.* [83] ont travaillé avec une solution de TCP de plus faible concentration et à un pH plus élevé et obtiennent donc des couches de TCP plus fines que celles étudiées ici. Il est donc possible que pour des épaisseurs plus fines, l'augmentation de l'épaisseur de la couche interne avec le temps d'immersion ne soit pas significative, ce qui expliquerait la différence dans les résultats obtenus.

IV.I.3. Composition des couches de TCP

IV.I.3.1. Spectres XPS de référence

Des spectres XPS sont utilisés comme référence afin de faciliter l'interprétation des autres résultats XPS par comparaison avec ces références. Le premier spectre de référence est enregistré à l'intérieur d'une couche de conversion, à une profondeur d'environ 10 nm de la surface, sur un échantillon de TCP qui a subi le post-traitement. Un cratère d'environ 10 nm de profondeur est créé par décapage à l'aide du ToF-SIMS et le fond de ce cratère est analysé par XPS. L'échantillon est transféré du ToF-SIMS à l'XPS grâce à des boîtes à gant ($O_2 < 1$ ppm et $H_2O < 1$ ppm) connectées directement au ToF-SIMS et à l'XPS, en utilisant un système de transfert sous argon afin d'éviter toute exposition à l'air lors du transfert. Les résultats complets de cette expérience seront présentés dans la partie VI.II.4. La composition exacte de cet échantillon sera également détaillée plus tard, il apparaît cependant essentiel de préciser que cet échantillon est fissuré et présente deux types de zones, des zones couvertes par la couche de TCP isolante qui présentent un effet de charge, et des zones analysées au fond des fissures, qui ne présentent pas d'effet de charge. La fissuration des couches de TCP sera détaillée dans la partie IV.II.2. Dans la couche de TCP analysée ici, le rapport d'intensité entre l'oxygène et le fluor est de 9,6 alors qu'il est de 5,2 pour le TCP 2 minutes qui sera détaillé par la suite (partie IV.I.3.2). La quantité de fluor dans la couche de TCP sur l'échantillon de référence est donc considérée comme négligeable par rapport à celle de l'oxygène, et les pics XPS associés à des oxyfluorures provenant de la couche de TCP sont considérés comme négligeables. En revanche, une quantité importante de fluor est détectée dans les zones analysées au fond des fissures, et dans ces zones, la présence de ne peut pas être négligée. Le spectre général enregistré par XPS sur cet échantillon de référence est présenté sur la Figure IV-10 ci-dessous. En plus des éléments classiques des couches de TCP tels que l'oxygène, le fluor, le zirconium, le chrome et l'aluminium, du lanthane et du césium sont détectés. Le lanthane provient du bain de post-traitement, qui est une solution de lanthane et de peroxyde d'hydrogène, et la présence de césium à la surface s'explique par le décapage aux ions Cs^+ utilisé pour créer, dans le ToF-SIMS, le cratère ensuite analysé par XPS.

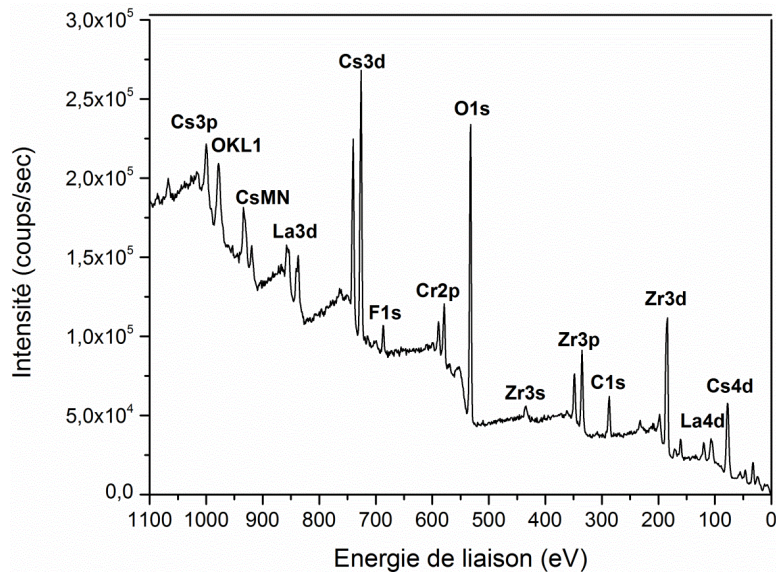


Figure IV-10 : Spectre général obtenu par XPS sur l'échantillon utilisé comme référence, enregistré à 10 nm de la surface d'un TCP après post-traitement.

Les spectres XPS de chaque niveau de cœur enregistrés sur cet échantillon de référence sont présentés sur la Figure IV-11 (tous les spectres sont présentés tels qu'enregistrés et sans avoir été corrigés de l'effet de charge). Les énergies de liaison correspondantes sont détaillées dans le Tableau IV-3. Ce tableau indique les différentes espèces présentes en surface, la colonne "énergie de liaison" donne les énergies de liaison sans correction d'effet de charge. Or il a été montré qu'on distingue deux types de zones sur la surface : les zones dites "chargées" associées à la couche de TCP isolante et les zones dites "conductrices" au niveau du fond des fissures qui ne présentent pas d'effet de charge (ce point sera détaillé dans la partie IV.II.2). La colonne "énergie de liaison corrigée" donne les positions en énergie corrigé par rapport au C (C1s à 285,0 eV) pour les espèces présentes dans la couche de TCP.

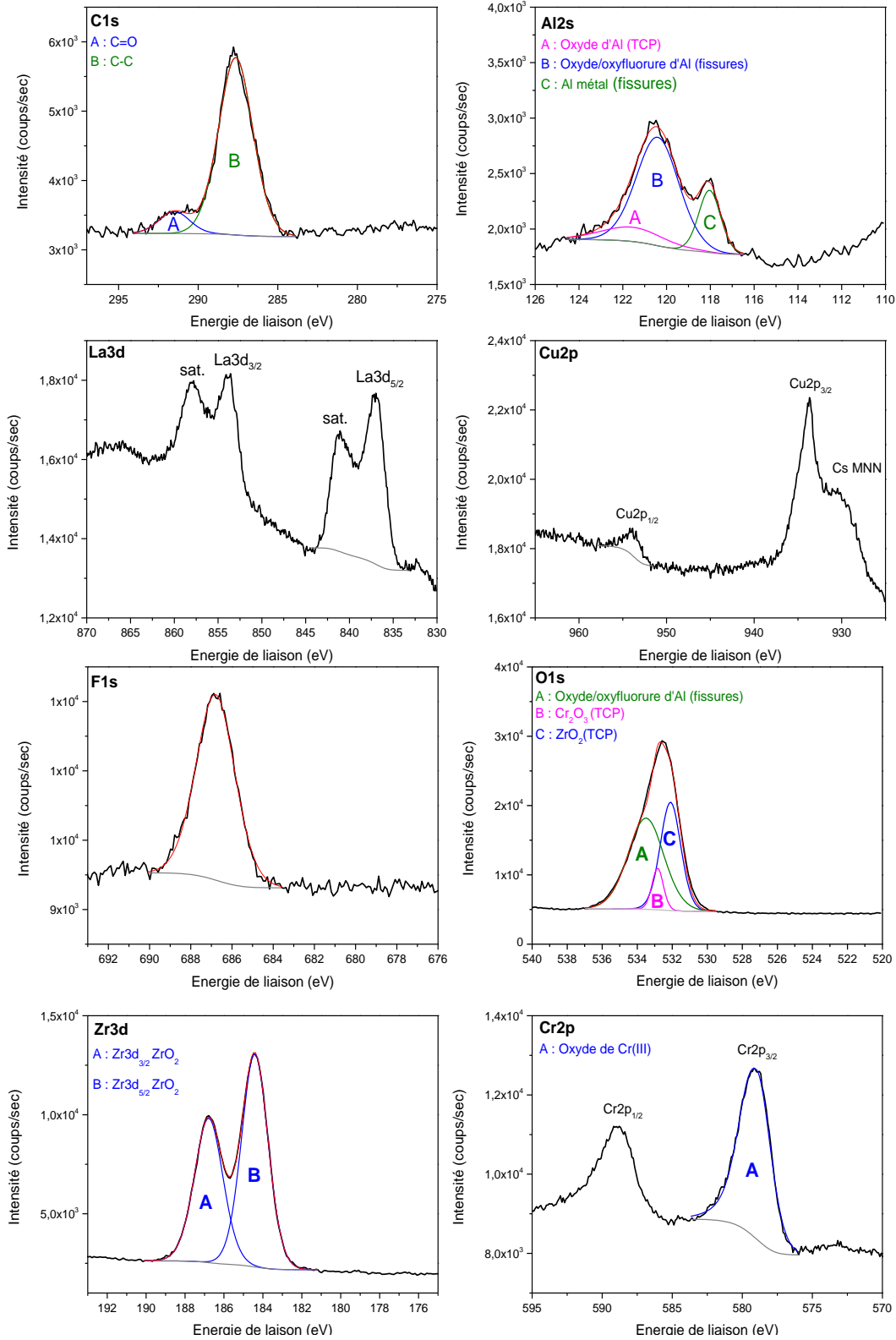


Figure IV-11 : Spectres XPS des niveaux de cœur de C1s, Al2s, La3d, Cu2p, F1s, O1s, Zr3d et Cr2p, enregistrés sur l'échantillon de référence, à 10 nm de la surface d'un TCP après post-traitement. Les énergies de liaison de chaque pic sont détaillées dans le Tableau IV-3.

Pic		Attribution	Energie de liaison (eV)	Energie de liaison corrigée (eV) avec C1s à 285,0 eV	Largeur à mi-hauteur (eV)
C1s	A	C=O	291,5	288,8	2,3
	B	C-C	287,7	285,0	2,6
Al2s	A	Oxyde d'Al (TCP)	121,6	118,9	3,5
	B	Oxyde/oxyfluorure d'Al (fissures)	120,4	-	2,4
	C	Al métal (fissures)	118,0	-	1,2
La3d _{5/2}		Oxyde de lanthane	837,1	834,4	2,7
Cu2p _{1/2}		Oxyde/oxyfluorure de Cu (fissures)	953,9	-	2,3
F1s		Oxyfluorure d'Al (fissures)	686,8	684,1	2,3
O1s	A	Oxyfluorure d'Al (fissures)	533,5	-	2,5
	B	Oxyde de Cr Cr ₂ O ₃ (TCP)	532,8	530,1	0,8
	C	Oxyde de Zr ZrO ₂ (TCP)	532,3	529,6	1,4
Zr3d	A	Zr3d _{3/2} ZrO ₂	186,8	184,1	1,7
	B	Zr3d _{5/2} ZrO ₂	184,4	181,7	1,8
Cr2p	A	Oxyde de Cr(III) Cr ₂ O ₃	579,0	576,3	2,4

Tableau IV-3 : Energie de liaison et largeur à mi-hauteur des pics XPS enregistré à 10 nm de la surface d'un TCP après post-traitement présentés sur la Figure IV-11.

- C1s

Deux pics sont observés sur le spectre C1s, le pic B à 287,7 eV est attribué à une contamination de type C-C classiquement observée en XPS et utilisé ici pour corriger l'effet de charge. Ce pic C-C doit être à une position en énergie de 285,0 eV, l'effet de charge subi par cet échantillon est donc de 2,7 eV. Le pic A est à une énergie de liaison corrigée de 288,8 eV et peut être attribué à une double liaison entre un carbone et un oxygène de type C=O qui peut être observée dans le cas d'une contamination [152].

- Al2s

Le signal Al2s est utilisé ici pour étudier l'aluminium. Le niveau de cœur Al2p ne peut pas être utilisé car le pic associé au Cs (Cs4d) est à la même énergie de liaison que l'Al (Al2p). Du cuivre

étant présent sur cet échantillon, un pic de Cu3s pourrait être observé dans cette région, le cuivre Cu3s est attendu entre 122,2 et 122,6 eV [159] ce qui conduirait à un épaulement à cette énergie de liaison. Aucun épaulement n'est clairement mis en évidence et l'intensité du pic de Cu2p sur cet échantillon est relativement faible, on fait donc l'hypothèse que le pic de Cu3s possède une intensité suffisamment faible pour être négligé. Le spectre de Al2s peut être décomposé en 3 pics, comme présenté sur la Figure IV-11. Les pics B et C proviennent de la zone analysée au fond des fissures. Le pic C, à une énergie de liaison de 118,0 eV, correspond à de l'aluminium métallique [159], et le pic B à 120,4 eV est attribué à un oxyde/oxyfluorure d'aluminium présent au fond des fissures [230]. Enfin, le pic A, à une énergie de liaison corrigée de 118,9 eV, est attribué à un oxyde d'aluminium présent dans la couche de TCP qui subit l'effet de charge. Dans la littérature, Al2s pour Al₂O₃ est attendu entre 118,0 eV et 119,3 eV [159].

- La3d

Le spectre de La3d présente 4 pics (Figure IV-11), les pics associés à La3d_{5/2} et La3d_{3/2} étant chacun accompagnés d'un satellite presque aussi intense que le pic principal. Lorsque le lanthane est sous la forme de LaF₃, l'intensité des satellites est relativement faible [231]. Le fait que des satellites intenses soient observés ici indique donc que LaF₃ n'est pas le composé majoritaire, et que le lanthane est présent sous forme d'oxyde ou d'hydroxyde [232]. D'après la littérature, le pic de La3d_{5/2} observé à une énergie de liaison corrigée de 834,4 eV peut être attribué à un oxyde de lanthane La₂O₃ [152,159,232].

- Cu2p

Le pic associé à l'Auger MNN du césium se superpose à celui de Cu2p_{3/2} et rend difficile l'identification précise de l'énergie de liaison de Cu2p_{3/2}. En revanche, le pic de Cu2p_{1/2} apparaît clairement à une énergie de liaison de 953,9 eV. Le pic de cuivre détecté ici ne présente pas d'effet de charge et est attribué au cuivre présent au fond des fissures. Aucun satellite n'est observé, ni pour le Cu2p_{3/2} ni pour le Cu2p_{1/2}, ce qui indique que le cuivre n'est pas au degré d'oxydation +II [204]. La position en énergie de 953,9 eV pour le Cu2p_{1/2} est trop élevée pour être attribuée à un cuivre métallique, attendu entre 952,5 et 953,0 eV [159]. Ce pic de cuivre est donc attribué à un cuivre au degré d'oxydation +I, sous forme d'oxyfluorure de type CuO_xF_y et/ou d'oxyde, la présence de fluorure expliquant la position en énergie relativement élevée. Le Cu

détecté sur cet échantillon provient donc uniquement de la zone analysée au fond des fissures, et présente un environnement chimique similaire à celui de l'aluminium dans ces zones, c'est à dire un oxyde/oxyfluorure.

- F1s

Un seul pic est observé sur le spectre de F1s, à une énergie de liaison de 686,8 eV. Ce pic est attribué au fluor détecté au fond des fissures, qui ne subit pas d'effet de charge et correspond à un oxyfluorure d'aluminium [152,157,159,230].

- Zr3d

Le spectre de Zr3d présente deux pics A et B correspondant aux niveaux $Zr3d_{3/2}$ et $Zr3d_{5/2}$, respectivement. Le zirconium provient uniquement de la couche de TCP et n'est pas présent au niveau des fissures, les énergies de liaisons sont donc corrigées de l'effet de charge et le pic de $Zr3d_{5/2}$ est utilisé pour étudier l'environnement chimique du zirconium. L'énergie de liaison corrigée de 181,7 eV indique que le zirconium est présent sous forme d'oxyde ZrO_2 [152,159,233,234].

- Cr2p

Deux pics sont observée sur le spectre Cr2p présenté en Figure IV-11, correspondant aux niveaux de cœur $Cr2p_{1/2}$ et $Cr2p_{3/2}$. Le chrome est présent uniquement dans la couche de conversion TCP, et n'est pas détecté dans les fissures, l'énergie de liaison du pic de $Cr2p_{3/2}$ est donc corrigée de l'effet de charge et est à une valeur corrigée de 576,3 eV, ce qui correspond à un oxyde de chrome [152,235–237]. Le modélisation du pic de Cr2p de l'oxyde de chrome a été largement discutée dans la littérature et interprétée de différentes façons [83,236,238–243]. Le niveau 2p de l'oxyde de Cr(III) présente un multiplet, provoqué par l'interaction entre les électrons 2p et les électrons 3d non appariés [236,239]. Le pic Cr2p de Cr_2O_3 doit donc être modélisé soit par un multiplet dont les positions en énergies et les rapports d'aire sont connus [239,240], soit par un pic asymétrique représentant l'ensemble de ces multiplets [236], la modélisation par un pic symétrique ne permettant pas de rendre compte de ces multiplets. En revanche, il est important de noter que les pics Cr2p correspondant aux hydroxydes de chrome et au chrome hexavalent ne

présentent pas cette décomposition en multiplet (pas d'électrons non appariés), et doivent donc être modélisés par un seul pic symétrique [240].

Le pic de $\text{Cr}2p_{3/2}$ présenté en Figure IV-11 est modélisé par un pic asymétrique qui sera utilisé comme référence pour Cr_2O_3 par la suite. Les paramètres utilisés pour modéliser ce pic sont les suivants : énergie de liaison = 576,3 eV, largeur à mi-hauteur = 2,4 eV, paramètre d'asymétrie : Tail mix = 21,33, Tail exp = 0,0804. Le fait que cet échantillon contienne peu de fluor et d'hydroxyde justifie qu'il puisse être utilisé comme référence pour définir Cr_2O_3 . De plus, la superposition du spectre expérimental obtenu dans la couche de TCP avec un spectre de référence de Cr_2O_3 obtenu au laboratoire montre une bonne adéquation (Figure IV-12).

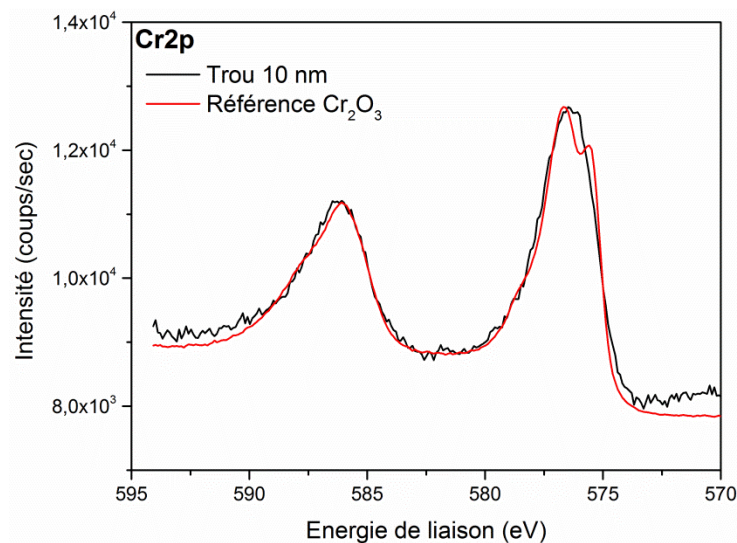


Figure IV-12 : Superposition de deux spectres XPS du niveau de cœur $\text{Cr}2p$. En noir, le spectre enregistré à l'intérieur d'une couche de TCP (10 nm de profondeur, présenté en Figure IV-11) et en rouge, un spectre de référence enregistré sur un échantillon présentant une couche épaisse de Cr_2O_3 formée sur du chrome métallique.

Le spectre en noir est celui discuté jusqu'ici et présenté sur la Figure IV-11, corrigé de l'effet de charge, enregistré à une profondeur de 10 nm de la surface de la couche de conversion, et le spectre rouge est un spectre de référence de Cr_2O_3 provenant d'une référence obtenue au laboratoire. Ce spectre de Cr_2O_3 a été enregistré sur un échantillon de chrome métallique décapé (décapage ionique) puis oxydé thermiquement *in situ* dans l'XPS afin de former une couche de Cr_2O_3 , ne contenant pas d'hydroxyde de Cr. Les deux spectres se superposent, ce qui confirme l'attribution du pic noir à un oxyde de chrome et valide le fait de l'utiliser comme référence pour Cr_2O_3 dans les couches de TCP par la suite.

- O1s

Le spectre de O1s présenté sur la Figure IV-11 peut être décomposé en trois pics appelés A, B et C. Le pic A, à une énergie de liaison de 533,5 eV (Tableau IV-3), est attribué à un oxyfluorure d'aluminium correspondant à la zone analysée dans les fissures, et qui ne subit pas d'effet de charge, mais dont la position en énergie est élevée à cause de la présence de fluorures [230]. Le pic B, à une énergie de liaison de 532,8 eV, est attribué à l'oxygène qui provient de Cr_2O_3 présent dans la couche de TCP et subit donc l'effet de charge. Sa position en énergie corrigée est de 530,1 eV, ce qui correspond exactement à la position en énergie du pic de O1s observé sur l'échantillon de Cr_2O_3 utilisé comme référence interne au laboratoire et discuté ci-dessus pour l'interprétation du spectre de Cr2p. Enfin, le pic C, à une énergie de liaison de 532,3 eV, est attribué à l'oxyde de zirconium ZrO_2 présent dans la couche de TCP. L'énergie de liaison corrigée de l'effet de charge est de 529,6 eV, ce qui est en accord avec la valeur de 529,7 eV reportée par Anderson et al. pour le pic de O1s dans ZrO_2 [233]. Le rapport d'intensité des pics Zr/Cr sur cet échantillon est de 2,8 (ce point sera détaillé dans le chapitre VI), en considérant que le zirconium est sous forme de ZrO_2 et le chrome sous forme de Cr_2O_3 , il y a donc 3,7 fois plus d'oxygène lié au zirconium qu'au chrome. Le rapport d'intensité des aires des pics d'oxygène a été imposé avec cette valeur de 3,7 pour modéliser les pics d'oxygène liés au chrome et au zirconium, tel que présenté sur le spectre du niveau de cœur O1s sur la Figure IV-11. L'absence de pic d'hydroxyde sur le spectre XPS du niveau de cœur de l'oxygène confirme les attributions du chrome et du zirconium uniquement sous forme d'oxyde.

Les résultats de l'analyse XPS réalisée en profondeur dans la couche de conversion permettent donc de définir des valeurs de référence pour les énergies de liaison et les largeurs à mi-hauteur des pics d'oxyde de Cr2p et de Zr3d qui seront utilisées par la suite (Tableau IV-3). Afin de pouvoir identifier avec certitude la présence de chrome hexavalent sur les différents échantillons analysés, un échantillon contenant du Cr(VI) est analysé par XPS. Cette analyse permet de définir les paramètres de référence pour la modélisation du pic de Cr(VI) sur le spectre Cr2p_{3/2}.

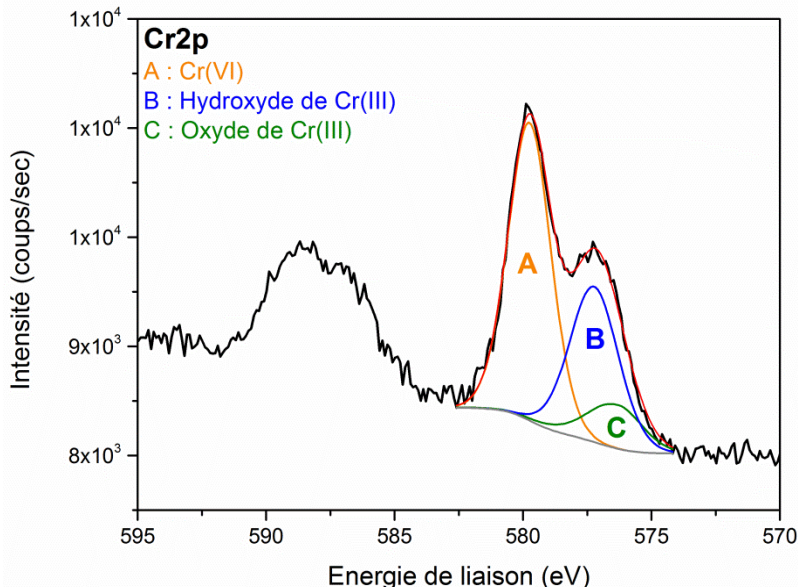


Figure IV-13 : Décomposition d'un pic de Cr2p enregistré en surface d'un échantillon TCP après post-traitement, servant à définir les paramètres (position, largeur à mi-hauteur) pour modéliser le pic de Cr(VI).

Ce spectre est présenté en Figure IV-13 et a été enregistré à la surface d'un échantillon d'une couche de TCP qui a subi le post-traitement complet (ce point sera détaillé dans le chapitre VI), l'effet de charge a été corrigé. Le pic de Cr2p_{3/2} est décomposé en trois pics A, B et C. Le pic C à 576,3 eV est attribué à l'oxyde de chrome Cr₂O₃ et est modélisé par un pic asymétrique en utilisant les paramètres définis ci-dessus. Le pic B, à une énergie de liaison de 577,3 eV, correspond à un hydroxyde de chrome Cr(OH)₃ [37,83,152,235,237,240]. A la différence des spectres XPS discutés précédemment (Figure IV-11 et Tableau IV-3) présentant les résultats d'une analyse réalisée en profondeur dans la couche de conversion TCP, le spectre XPS du niveau de cœur Cr2p présenté ici (Figure IV-13) correspond à une analyse de la surface de l'échantillon, ce qui explique la présence ici d'hydroxyde de chrome alors qu'il n'avait pas été observé en profondeur de l'échantillon. Le pic C, à une énergie de liaison de 579,8 eV, est attribué à un Cr(VI), en accord avec les valeurs reportées dans la littérature [37,152,240,244]. Les pics A et B sont modélisés par des pics symétriques dont les largeurs à mi-hauteur sont respectivement 2,0 eV et 2,3 eV.

IV.I.3.2. Composition des couches de TCP

L'analyse XPS a été réalisée sur un échantillon de AA 2024-T3 recouvert d'une couche de TCP formée par immersion deux minutes dans la solution de TCP. Le spectre XPS général correspondant à cet échantillon est présenté sur la Figure IV-14 et révèle que la surface contient les éléments : Al, Zr, C, O, Cr, F et Cu. Les niveaux de cœur de C1s, Al2s, A2p, Cu2p, Cr2p, F1s, O1s et Zr3d ont été enregistrés et sont présentés sur la Figure IV-15, le Tableau IV-5 détaille la position en énergie de liaison, la largeur à mi-hauteur et l'attribution chimique de chacun des pics observés.

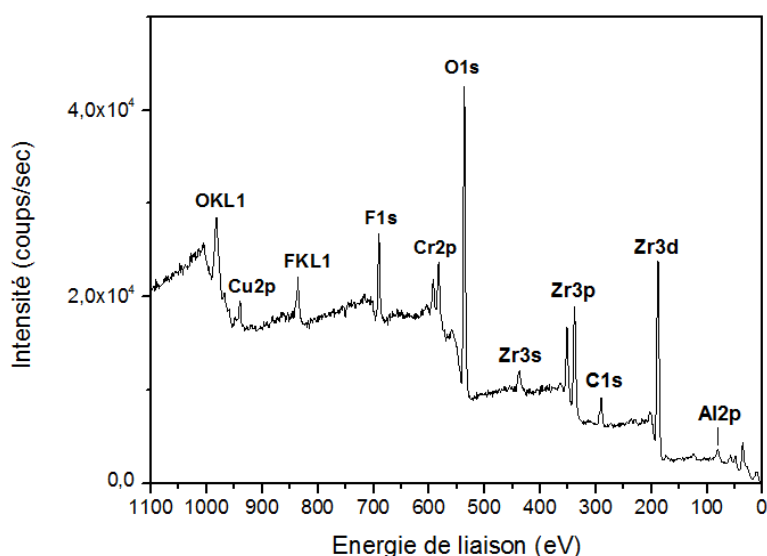


Figure IV-14 : Spectre XPS général d'un TCP 2 minutes.

Cette couche de TCP recouvre la totalité de la surface de l'échantillon, et aucune fissure n'est observée, comme cela sera détaillée dans la partie IV.II.2. L'hypothèse d'une composition de surface homogène permet de calculer la composition globale de la couche de TCP 2 minutes, dont les résultats sont présentés dans le Tableau IV-4.

Elément	% atomique
O	63,1
Zr	14,9
F	12,0
Cr	4,9
Al	3,6
Cu	1,5

Tableau IV-4 : Composition globale de la couche de TCP 2 minutes, calculée à partir de l'aire de chacun des pics XPS.

La couche de TCP est isolante, tous les pics XPS subissent un effet de charge et sont décalés vers les hautes énergies de liaison. Le pic principal de C1s est utilisé comme référence pour calculer la correction de charge à appliquer, afin de le ramener à une valeur de 285,0 eV. Les spectres présentés sur la Figure IV-15 ont tous été décalés de 6,2 eV vers les basses énergies de liaison.

Afin de faciliter la distinction des différents états chimiques et de définir précisément les pics d'oxydes, d'hydroxydes, et d'oxyfluorures le spectre de référence détaillé précédemment est utilisé pour discuter l'interprétation des spectres XPS des niveaux de cœur de Zr3d, Cr2p, O1s et F1s.

La décomposition suivante est proposée pour interpréter les spectres XPS des niveaux de cœur sur l'échantillon TCP 2 minutes présentés sur la Figure IV-15 et dont les positions en énergie sont détaillées dans le Tableau IV-5:

- C1s

Deux pics sont observés sur le spectre C1s, le pic B à 285,0 eV est attribué à une contamination de type C-C classiquement observée en XPS et utilisée ici pour corriger l'effet de charge. Le pic A est à une énergie de liaison de 288,9 eV, et peut être attribué de deux façons différentes : soit il s'agit d'une double liaison entre un carbone et un oxygène de type C=O qui peut être observée dans le cas d'une contamination. Soit il s'agit d'un carbone lié à un fluor, de type CHF [152]. Puisque la surface est riche en fluor, on ne peut pas exclure la possibilité d'une liaison entre carbone et fluor. Le pic A sur C1s peut s'expliquer par la coexistence des deux types de liaisons C=O et C-F.

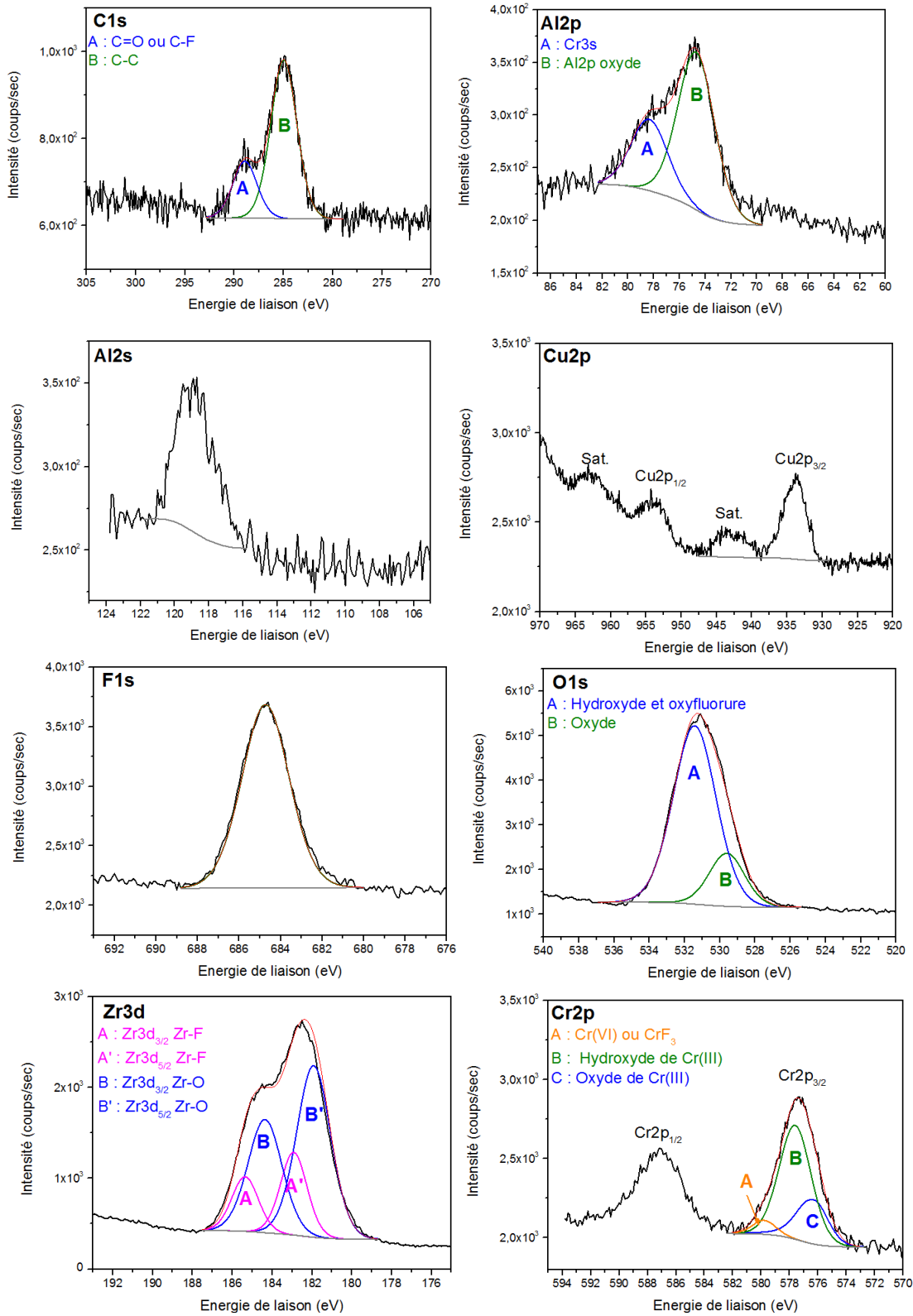


Figure IV-15 : Spectre XPS des niveaux de cœur de C1s, Al2s, A2p, Cu2p, Cr2p, F1s, O1s et Zr3d enregistrés sur l'échantillon TCP 2 minutes. Les énergies de liaison de chaque pic sont détaillées dans le Tableau IV-5.

Pic		Attribution	Energie de liaison corrigée (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)
C1s	A	C=O ou C-F	288,9	3,0
	B	Contamination C-C	285,0	3,25
Al2p	A	Cr3s	78,3	3,5
	B	Al oxydé	74,7	3,5
Al2s		Oxyde	118,8	2,7
Cu2p _{3/2}		CuO	933,9	3,5
F1s		Oxyfluorure	684,7	2,8
O1s	A	Hydroxyde et Oxyfluorure	531,4	3,0
	B	Oxyde	529,6	2,5
Zr3d	A	Zr3d _{3/2} Zr-F	185,4	1,6
	B	Zr3d _{3/2} Zr-O	184,4	2,1
	A'	Zr3d _{5/2} Zr-F	182,9	1,6
	B'	Zr3d _{5/2} Zr-O	181,9	2,1
Cr2p _{3/2}	A	Cr(VI) ou CrF ₃	579,8	2,0
	B	Hydroxyde de Cr(III)	577,6	2,8
	C	Oxyde de Cr(III)	576,3	2,4

Tableau IV-5 : Energie de liaison et largeur à mi-hauteur des pics XPS du TCP 2 minutes présentés sur la Figure IV-15.

- Al2p

Le spectre XPS expérimental enregistré dans la région de Al2p est décomposé en deux pics A et B. L'énergie de liaison du pic A est de 78,3 eV, ce qui est trop élevé pour être attribué à un signal d'aluminium, ce pic A est attribué au niveau Cr3s dont la position pour les oxydes et les hydroxydes est attendue entre 75,1 et 78,9 eV [159]. Le pic B à une énergie de liaison de 74,7 eV est attribué à l'Al2p d'un aluminium oxydé [152,159,161]. Le signal de Cr3s interfère avec le signal de l'Al2p, et il est également possible qu'un pic de Cu3p soit présent dans cette région, l'environnement chimique de l'aluminium ne peut donc pas être précisément déterminé à partir de ce pic Al2p. On constate cependant que l'aluminium est présent uniquement sous forme oxydée et non sous forme métallique, puisqu'aucun pic n'est présent aux basses énergies de liaison (72,5 - 73 eV) [152].

- Al2s

Le pic de Al2s est utilisé pour étudier l'environnement chimique de l'aluminium, un seul pic est observé à une énergie de liaison de 118,8 eV. D'après les données disponibles dans la littérature, cette valeur de 118,8 est trop faible pour correspondre à un hydroxyde ou à un oxyfluorure d'aluminium et ce pic est attribué à un oxyde d'aluminium de type Al_2O_3 [152,175,230]. L'aluminium présent dans la couche de conversion est donc présent sous forme d'oxyde.

- Cu2p

Plusieurs pics sont observés sur le spectre Cu2p du cuivre et correspondent aux deux niveaux $\text{Cu}2p_{3/2}$ et $\text{Cu}2p_{1/2}$, chacun étant accompagné d'un satellite comme indiqué sur la Figure IV-15. Le pic $\text{Cu}2p_{3/2}$ est à une énergie de liaison de 933,5 eV, ce qui correspond à la position attendue pour un oxyde de cuivre(II) de type CuO [152,155,159,160]. L'intensité relativement importante du satellite à une énergie de liaison d'environ 943 eV confirme l'attribution de ce pic à CuO [152].

- F1s

Le pic de F1s du fluor présente un seul pic à une énergie de liaison de 684,7 eV. La position attendue pour F1s dans ZrF_4 est entre 685,1 eV et 685,9 eV d'après les données publiées [159,234,245]. La valeur observée pour l'échantillon TCP 2 minutes est légèrement inférieure à celle attendue pour un fluorure de zirconium, et peut donc correspondre à un oxyfluorure de type ZrO_xF_y dont la position en énergie doit être inférieure à celle d'un fluorure de type ZrF_4 [159,246].

- O1s

Le pic de O1s présenté sur la Figure IV-15 est décomposé en deux pics appelés A et B. Le pic B, à une énergie de liaison de 529,6 eV est attribué à un oxyde provenant de la couche de TCP et associé principalement à l'oxyde de zirconium [159,160,245]. Le pic A, à l'énergie de liaison de 531,4 eV, est relativement large (largeur à mi-hauteur de 3,0 eV) et est attribué aux hydroxydes et aux oxyfluorures présents sur l'échantillon. D'après les données publiées, l'énergie de liaison du pic associé à O1s pour un hydroxyde de type $\text{Zr}(\text{OH})_4$ est de 531,2 eV [160] et celle d'un oxyfluorure de zirconium est comprise entre 530,7 et 533,2 eV en fonction de la concentration en

fluor [245]. La position attendue pour un hydroxyde de chrome est comprise entre 531,2 et 531,7 eV [159]. Le pic A est donc attribué principalement à des hydroxydes de zirconium et de chrome et à un oxyfluorure de zirconium type ZrO_xF_y .

- Zr3d

Le pic associé au niveau de cœur $Zr3d_{5/2}$ est à une énergie de liaison de 182,5 eV. Afin d'identifier de façon la plus précise possible l'environnement chimique du zirconium, la modélisation en quatre pics présentée en Figure IV-15 est proposée. Afin d'obtenir cette modélisation, les paramètres suivants ont été imposés:

- Ecart entre les pics associés à Zr-O et Zr-F constant, avec une valeur optimale trouvée à 1,0 eV.
- Quel que soit l'environnement chimique (Zr-O ou Zr-F), l'écart entre le niveau de cœur de $Zr3d_{5/2}$ et $Zr3d_{3/2}$ est constant (2,5 eV) et l'intensité de $Zr3d_{5/2} = \frac{3}{2} \times$ Intensité de $Zr3d_{3/2}$, d'après les règles de spectroscopie qui indiquent que le rapport d'aire des multiplets varie comme le rapport des $2n+1$ (soit ici $\frac{2 \times 5/2 + 1}{2 \times 3/2 + 1} = \frac{3}{2}$)
- Largeur à mi-hauteur identique pour les pics associés à $Zr3d_{5/2}$ et $Zr3d_{3/2}$ pour Zr-O
- Largeur à mi-hauteur identique pour les pics associés à $Zr3d_{5/2}$ et $Zr3d_{3/2}$ pour Zr-F

La modélisation ainsi obtenue indique que le zirconium est lié à la fois à l'oxygène et au fluor. Le pic $Zr3d_{5/2}$ attribué à la liaison Zr-O (pic B') présente une énergie de liaison de 181,9 eV, qui peut être attribuée à ZrO_2 ou $Zr(OH)_4$. Le pic de Zr3d sur l'échantillon de référence, attribué à un oxyde de zirconium ZrO_2 est à une énergie de liaison de 181,7 eV (Tableau IV-3). Le pic observé sur l'échantillon TCP 2 minutes à une énergie de liaison légèrement supérieure est donc associé à un oxy-hydroxyde de zirconium. Le pic $Zr3d_{5/2}$ attribué à la liaison Zr-F (pic A') est à une énergie de liaison de 182,9 eV, ce qui ne correspond pas à ZrF_4 qui est attendu à 185 eV, mais plutôt à un oxyfluorure [234,245,246].

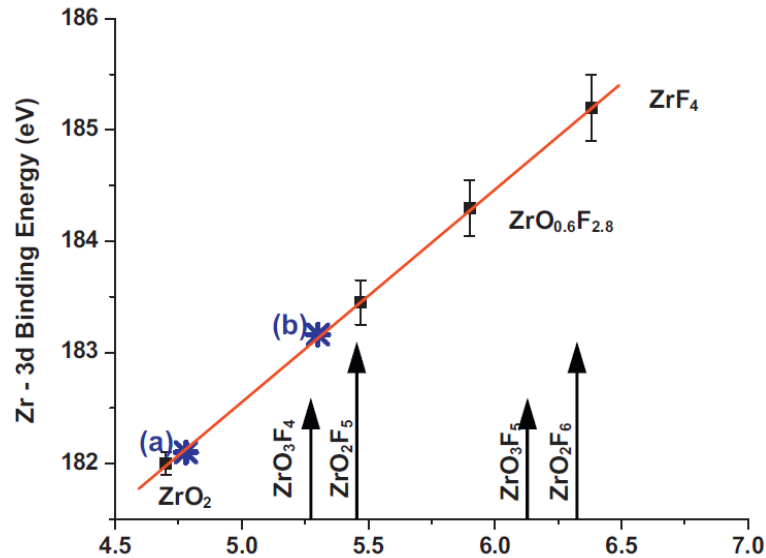


Figure IV-16 : Lien entre l'énergie de liaison du pic associé à Zr3d_{5/2} et la charge de Pauling sur les cations Zr⁺. Figure Piascik *et al.* [234] d'après celle de Pantano *et al.* [246].

La Figure IV-16 présente la valeur d'énergie de liaison de Zr3d_{5/2} en fonction de l'environnement chimique du zirconium et montre comment l'énergie de liaison augmente progressivement lorsque le nombre de fluor augmente, entre ZrO₂ à 182,0 eV et ZrF₄ à 185,2 eV [234,246]. Ce graphique est présenté ici pour illustrer le principe de déplacement des énergies de liaison en fonction de la proportion de fluor, mais ne peut être directement appliqué dans notre cas puisque la couche de TCP 2 minutes contient également des hydroxydes et non uniquement des oxydes. Le rapport de l'aire des pic A' et B' indique que 73 % du zirconium est sous forme de Zr-O, et 27 % du zirconium est attribué à la liaison Zr-F sous forme d'oxyfluorure.

- Cr2p

Pour déterminer le degré d'oxydation ainsi que l'environnement chimique du chrome, les valeurs définies plus haut comme valeurs de références pour l'oxyde de Cr(III) sont utilisées. Le pic associé au niveau de cœur Cr2p_{3/2} est reconstruit par trois pics A, B et C (Figure IV-15). Le pic C est modélisé en imposant les paramètres de référence définis précédemment pour représenter l'oxyde de chrome Cr₂O₃, par un pic asymétrique à une énergie de liaison de 576,3 eV. Le pic B correspond à un hydroxyde de Cr(III) à une position en énergie de 577, 6 eV et avec une largeur à mi-hauteur de 2,8 eV. Enfin, le pic A est modélisé en imposant les paramètres de référence définis pour un Cr(VI) afin d'évaluer la quantité maximale de Cr(VI) présente sur l'échantillon.

Aucun pic ni épaulement n'est clairement observé sur le spectre de Cr2p qui démontrerait la présence de Cr(VI), il est donc possible qu'aucun Cr(VI) ne soit présent sur l'échantillon et que ce pic A s'explique par un oxyfluorure de chrome CrO_xF_y dont la position en énergie est attendue entre celle d'un oxyde de chrome Cr_2O_3 et celle d'un fluorure de chrome CrF_3 , soit entre 576,3 et 580,8 eV [152]. Le fluor étant présent en grande quantité dans la couche de conversion (12% at., Tableau IV-4) et une composante Zr-F ayant été identifiée sur le spectre Zr3d, il serait cohérent qu'un oxyfluorure de chrome CrO_xF_y soit présent dans la couche de TCP. On ne peut cependant pas exclure la présence de Cr(VI) associée au pic A. Plusieurs articles ont montré par analyse Raman que du Cr(VI) pouvait se former à la surface du TCP [2–4,83].

L'analyse XPS réalisée sur l'échantillon TCP 2 minutes ne met pas en évidence la présence de Cr(VI), mais ne permet pas non plus d'affirmer avec certitude que le chrome est uniquement présent sous la forme de Cr(III); il est toutefois possible de déterminer la quantité maximale de Cr(VI) que peut contenir cet échantillon. En effet l'aire des pics XPS indique que le pic A représente 6% de l'aire totale du pic de $\text{Cr}2p_{3/2}$, et donc que si du Cr(VI) est présent, il représente au maximum 6% du chrome contenu dans cet échantillon. Le chrome représentant 4,9% atomique de la surface analysée (Tableau IV-4), le Cr(VI), s'il était présent, représenterait au maximum 0,3 % at. de la couche de TCP.

En conclusion, l'analyse XPS a révélé que la couche de TCP est une couche constituée d'oxyde, d'hydroxyde et d'oxyfluorures. Le fluor est principalement lié au zirconium sous forme d'oxyfluorure. Le zirconium est présent à la fois sous forme d'oxy-hydroxyde et d'oxyfluorure. Le chrome est présent principalement sous forme d'oxyde et d'hydroxyde de Cr(III), la présence de Cr(VI) a été discutée et n'a pas été démontrée. Si du Cr(VI) est présent, il représente moins de 0,3% atomique de la couche de TCP, et il serait alors en quantité négligeable. Les éléments du substrat sont également présents en faible quantité dans la couche de TCP sous forme d'oxyde Al_2O_3 et CuO . Les résultats obtenus par analyse XPS sont en accord avec la description des TCP proposée dans la littérature, qui a été détaillée dans le Chapitre I [2,3,74–77,83,87]. Guo *et al.* [77] ont étudié la formation de TCP sur AA 2024-T3, et n'ont pas mentionné la présence de cuivre dans la couche de conversion. En revanche, Qi *et al.* [247] ont évalué la quantité de cuivre de TCP à 0,9%at, ce qui est proche de la valeur observée ici.

La couche de TCP 2 minutes décrite ci-dessus peut être utilisée pour décrire la composition générale des couches de TCP, les résultats présentés ci-dessus sont globalement similaires à ceux observés sur les autres échantillons analysés. L'intérêt de travailler sur cette couche de TCP 2 minutes et qu'elle ne fissure pas sous vide, l'analyse correspond donc uniquement à la composition de la couche de TCP, et pas à celle observée au fond des fissures (ce point sera discuté dans la partie IV.II.2). De légères variations ont toutefois été constatées entre les différentes couches de TCP. La principale différence concerne le cuivre, pour lequel l'oxyde de cuivre CuO n'a pas toujours été mis en évidence, et lorsqu'il est observé, la quantité détectée peut varier entre 0,5 et 3,5 %at de la couche de TCP sans que cela ait pu être relié à la modification d'un paramètre expérimental. Il est probable que l'oxyde de cuivre CuO soit toujours présent dans la couche de TCP formée sur le substrat AA 2024-T3, mais la quantité de CuO pouvant être très faible, il est possible qu'il ne soit pas toujours détecté par l'analyse XPS.

L'intensité du pic C-C peut également beaucoup varier d'un échantillon à l'autre et sur certains échantillons le pic de C-C présente une intensité très faible. La présence de soufre a été observée sur certains échantillons de TCP. Lorsqu'il est détecté, le soufre représente un maximum de 0,9%at de la couche de TCP et est attribué aux sulfates contenus dans le bain de conversion, provenant du sulfate de chrome utilisé pour formuler le bain de conversion.

%at.	TCP 2 min	TCP 5 min	TCP 10 min
O	63	63	59
Zr	15	11	12
F	12	14	15
Cr	5	5	6
Al	4	5	6
Cu	1	2	2

Tableau IV-6 : Composition globale des couches de TCP formées en 2,5 ou 10 minutes d'immersion.

Les résultats obtenus sont globalement reproductibles sur toutes les couches de TCP étudiées, les résultats XPS obtenus sur les autres couches de TCP 5 et 10 minutes sont similaires à ceux obtenus sur la couche de TCP 2 minutes et ne sont pas décrits à nouveau. La quantification des éléments de la couche varie légèrement d'un échantillon à l'autre, et le Tableau IV-6 présente les compositions globales des couches de TCP formées en 2, 5 ou 10 minutes d'immersion dans le

bain de TCP. Il apparaît que les écarts de composition constatés entre les échantillons de différentes épaisseurs sont relativement faibles, et ne sont pas plus importants que ceux constatés entre deux échantillons de TCP 5 minutes, ce qui indique que la composition de la surface des couches de TCP ne varie pas de façon significative avec le temps d'immersion.

IV.I.3.3. Enrichissement en chrome au niveau des particules intermétalliques

La Figure IV-17 présente les cartographies chimiques obtenues par analyse ToF-SIMS sur un échantillon dégraissé puis recouvert d'une couche de TCP 2 minutes. Cet échantillon n'a pas été désoxydé et les particules intermétalliques sont donc présentes en surface de l'échantillon avant l'immersion dans le bain de TCP. La Figure IV-17 (a) montre l'image optique de l'échantillon, le carré rouge représentant la zone analysée, les deux flèches blanches indiquent les particules intermétalliques qui apparaissent plus sombres que la matrice d'aluminium. La Figure IV-17 (b) présente les images chimiques des ions O^- , F^- , AlO^- , Al_2^- , CrO_2^- et ZrO_2^- obtenues sur la surface de l'échantillon, et la Figure IV-17 (c) présente les images chimiques des mêmes ions obtenues en profondeur dans la couche de TCP, au niveau de l'interface avec le substrat métallique.

Les images chimiques obtenues en surface (Figure IV-17 (b)) révèlent l'homogénéité chimique de la surface, puisque les images de O^- , AlO^- , Al_2^- , CrO_2^- et ZrO_2^- sont uniformes, seule l'image de F^- montre un appauvrissement en fluor au niveau des particules intermétalliques. En revanche, les images chimiques réalisées en profondeur dans la couche de TCP (Figure IV-17 (c)) sont plus hétérogènes. L'image chimique de Al_2^- , signal caractéristique de l'aluminium métallique, est plus intense à l'interface (Figure IV-17 (c)) qu'en surface de l'échantillon (Figure IV-17 (b)), confirmant la proximité de l'interface avec le substrat. Les images chimiques de O^- et F^- sont hétérogènes et montrent de nombreuses zones intenses qui suggèrent une forte rugosité de la zone analysée, qui peut révéler la rugosité naturelle de l'échantillon ou être induite par le décapage de la couche de TCP lors de l'analyse. L'image des ions CrO_2^- révèle un enrichissement au niveau des particules intermétalliques, indiqué par les flèches blanches sur la Figure IV-17 (c). Cet enrichissement en chrome observé au niveau de la particule peut s'expliquer par un gradient de pH plus important à cet endroit, provoqué par des réactions cathodiques importantes sur la particule intermétallique et favorisant donc la précipitation de l'oxyde de chrome par rapport à celle de l'oxyde de zirconium [74]. Néanmoins, bien qu'un enrichissement en chrome soit observé au niveau des particules, ces résultats ne sont pas suffisants pour conclure de façon générale sur

la composition locale des TCP au niveau des particules intermétalliques, et l'étude mériterait d'être approfondie sur ce point, notamment en identifiant le type de particule observé ici et en réalisant des analyses similaires sur les différents types de particules intermétalliques rencontrées dans l'alliage d'aluminium AA 2024-T3.

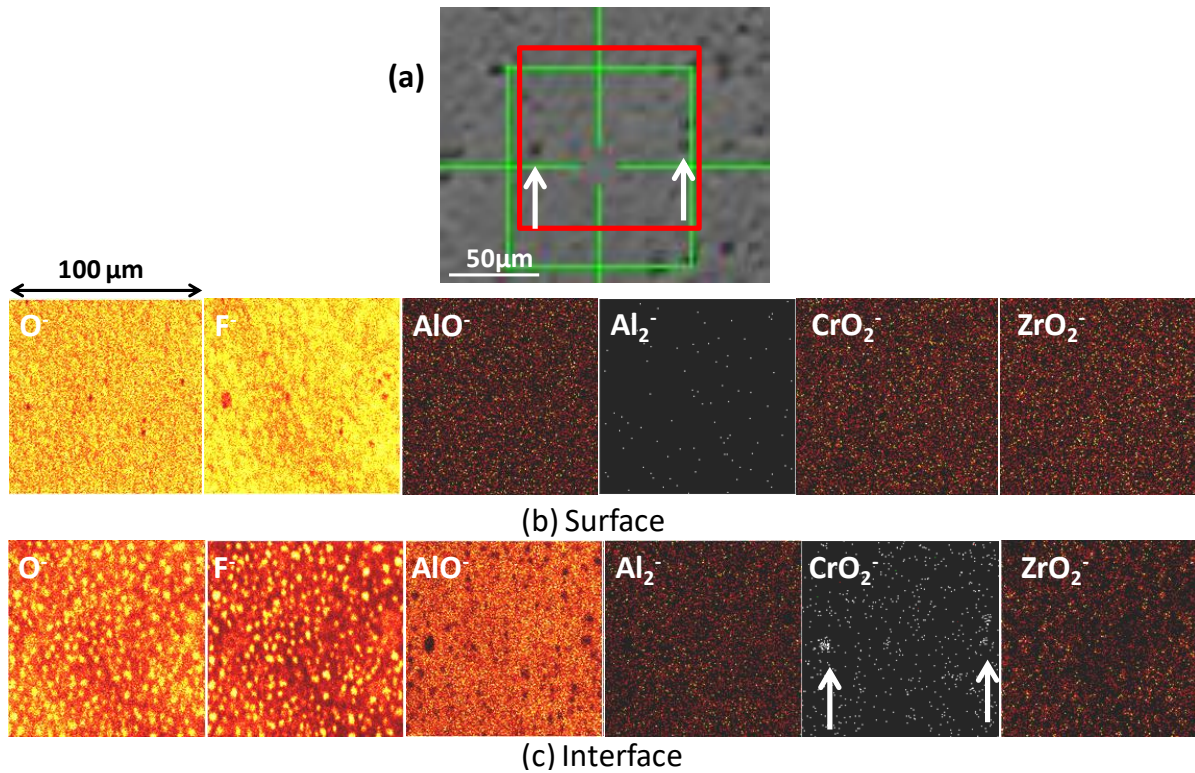


Figure IV-17 : Résultats ToF-SIMS sur un échantillon de AA 2024-T3 dégraissé puis recouvert d'un TCP 2 min (a) Image optique de la zone analysée, le carré rouge correspond à la zone analysée et présentée sur les images b et c, les flèches blanches montrent les particules intermétalliques (b) images chimiques à la surface de l'échantillon (c) image chimique en profondeur dans la couche de TCP, près de l'interface avec le substrat métallique.

La bibliographie montre que l'homogénéité de la composition de la couche de TCP a été étudiée par plusieurs auteurs. Ainsi, Li *et al.*[3] ont montré par des analyse EDS et Raman que la distribution du chrome n'est pas homogène dans la couche de TCP, et qu'une quantité plus importante de chrome est détectée autour des trous. Selon eux, un écart de pH plus important existe à ces endroits pendant la formation du revêtement, ce qui peut expliquer la formation d'oxyde de Cr(III). D'après les résultats obtenus par Qi *et al.* [83], le TCP se forme préférentiellement sur les particules intermétalliques, et la formation initiale du TCP est favorisée

au niveau des phases S. Ils évaluent l'épaisseur locale du TCP au dessus des particules intermétalliques en fonction de l'intensité du signal de zirconium détecté par EDS et concluent que l'épaisseur du TCP est plus importante au dessus des phases S. L'article de Qi *et al.* [83] ne mentionne pas d'enrichissement en chrome au niveau de ces particules.

IV.II. Aspect des couches de TCP

IV.II.1. Morphologie des couches de TCP

La morphologie des couches de conversion TCP formées sur des échantillons de AA 2024-T3 ayant subi la séquence de prétraitements classique (dégraissage puis désoxydation) a été étudiée par différentes techniques : profilométrie, microscopie électronique à balayage et microscopie à force atomique. La Figure IV-18 présente l'image obtenue par profilométrie, permettant d'étudier la topographie de la surface à l'échelle mésoscopique, la zone analysée étant de $191 \times 152 \mu\text{m}^2$. Les résultats, présentés sous la forme d'image en 2D (Figure IV-18 (a)) ainsi qu'en 3D (Figure IV-18 (b)), mettent en évidence la présence de trous, en bleu, et de relief. La surface semble être recouverte de façon homogène par de petites particules (en jaune) et des reliefs de plus grande taille, répartis de façon moins homogène sur la surface (en rouge). Les trous observés sur la surface sont créés lors de l'étape de désoxydation, par le déchaussement des particules intermétalliques.

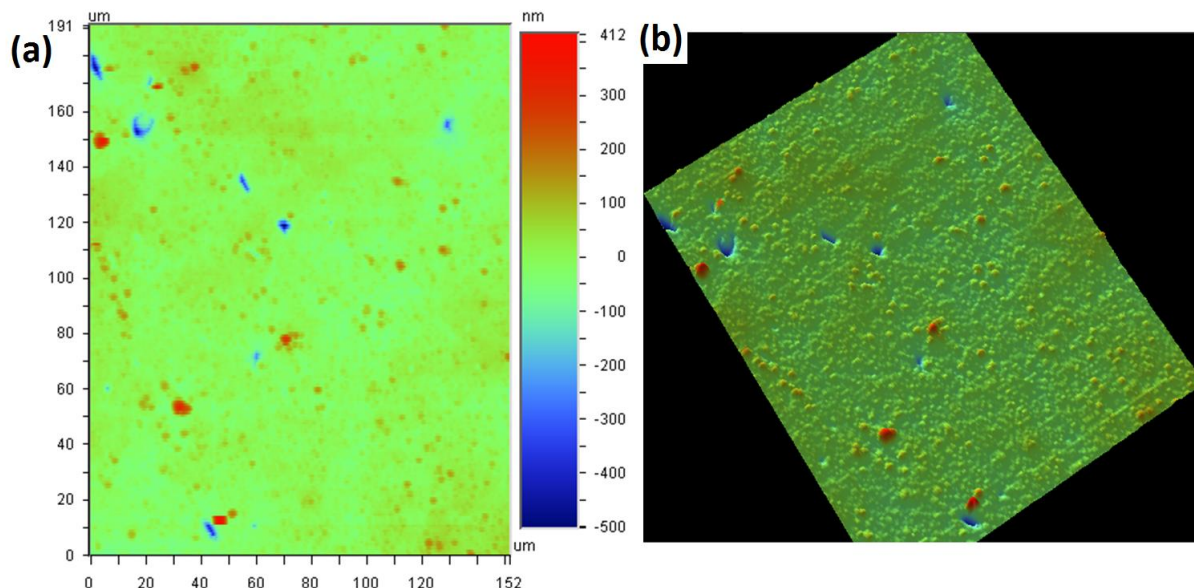


Figure IV-18 : Image de la topographie de la surface obtenue par profilométrie sur un échantillon recouvert d'une couche de TCP. Image 2D (a) et image 3D correspondante (b).

Les images MEB et AFM présentées sur la Figure IV-19 permettent d'observer la morphologie de la surface à l'échelle microscopique. Les deux méthodes d'analyse révèlent la présence d'agglomérats de particules présents à la surface de l'échantillon, avec une taille comprise entre la dizaine de nanomètre et environ $1\ \mu\text{m}$. Certains de ces amas de particules sont indiqués par les flèches blanches sur les images a et b de la Figure IV-19. Ces amas de particules, plus grands que les particules constituant la couche de conversion sont également observés à la surface de couches de conversion au chrome hexavalent [58] ou au chrome trivalent [2].

L'image MEB (Figure IV-19 (a)) montre également la présence de fissures à la surface de l'échantillon, et de décollements locaux de la couche de conversion. Cette fissuration est attribuée à des tensions créées lors de la déshydratation de la couche de conversion, qui est accélérée par le vide auquel l'échantillon est exposé lors de l'analyse MEB. Les décollements sont observés lorsque la fissuration est tellement importante que certaines parties de la couche de TCP ne sont plus reliées, ni au reste de la couche, ni au substrat. Sur l'image MEB, les fissures sont nombreuses, réparties de façon homogène sur toute la surface et interconnectées.

Les résultats des analyses par MEB environnemental de Guo *et al.* [77], montrent qu'un TCP fraîchement préparé n'est pas fissuré et que les fissures apparaissent uniquement lorsque la température ou la pression sont augmentées dans le MEB environnemental. Selon ces auteurs, les

fissures observées au MEB sur un TCP fraîchement préparé (moins de 24H) sont donc des artefacts de mesure, étant provoquées par une déshydratation accélérée des couches de conversion sous le vide poussé dans le MEB. Cependant, des fissures sont observée avec le MEB environnemental sur un TCP vieilli 48 h à l'air, confirmant le rôle de la déshydratation dans l'apparition des fissures [65,77].

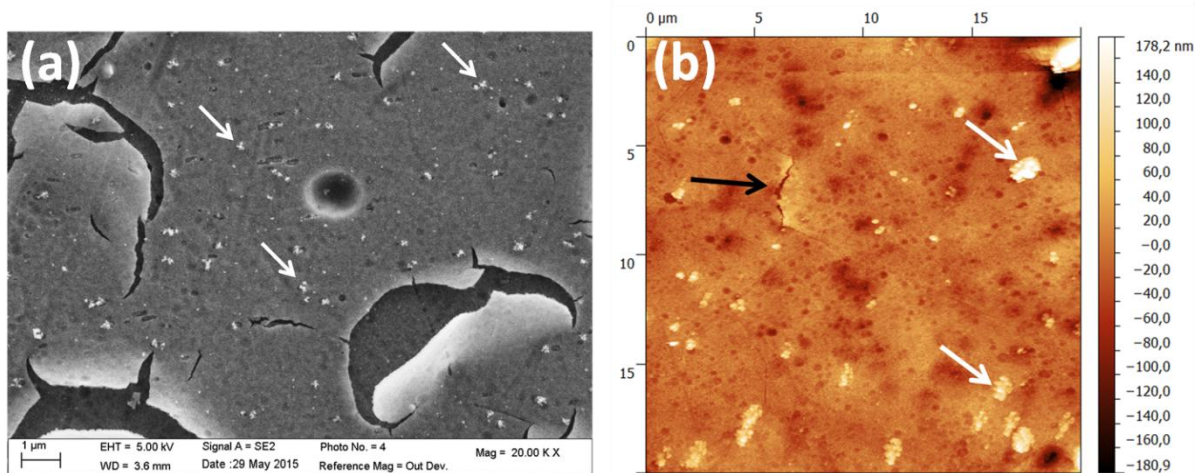


Figure IV-19 : (a) Image MEB et (b) image AFM d'un échantillon recouvert d'un TCP 5 minutes. Les flèches blanches indiquent des exemples d'agglomérats observés à la surface. La flèche noire sur l'image (b) indique une fissure.

L'image AFM, présentée en Figure IV-19 (b), a été obtenue sur un échantillon TCP 5 minutes et analysé moins de 24 H après la formation de la couche de conversion. Une fissure est observée (flèche noire). Ce résultat permet de nuancer les conclusions proposées par Guo *et al.*, et d'indiquer qu'une couche de TCP fraîchement formée (moins de 24H) peut déjà présenter quelques fissures qui restent néanmoins relativement fines et en faible nombre sur la surface, attestant ainsi que le MEB favorise la déshydratation rapide de la couche de TCP et donc la fissuration de la couche de conversion [65,77].

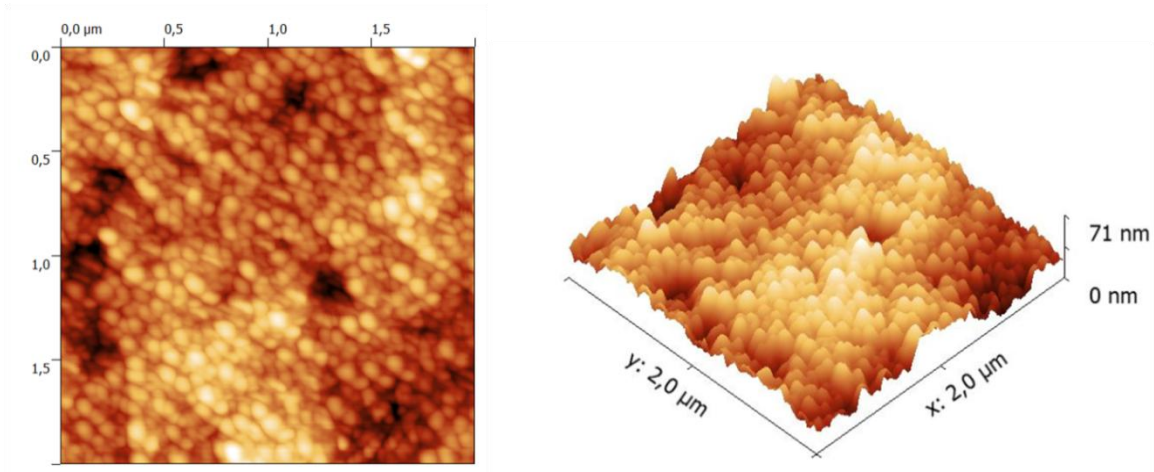


Figure IV-20 : Image AFM $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ de la surface d'un TCP 5 minutes (concentration 3C, pH=3,2). Images 2D (à gauche) et 3D correspondante (à droite).

Afin d'observer la morphologie de la couche de TCP de façon plus fine, une image AFM de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ est présentée en Figure IV-20. Cette image a été réalisée sur une zone qui ne présentait aucun relief particulier sur les images AFM $20 \times 20 \mu\text{m}^2$. Le résultat obtenu indique que la couche de conversion est formée d'une agglomération de particules sphériques, ayant un diamètre variant entre 10 et 200 nm. Cela confirme la structure nodulaire des couches de TCP qui avait été décrite par Li *et al.* [3] et Guo *et al.* [77].

IV.II.2. Fissuration des couches de TCP en fonction de l'épaisseur de la couche

La fissuration des couches de conversion a été observée par différentes techniques d'analyse de surface : MEB, microscopie optique, ToF-SIMS et XPS.

- Analyse MEB

La Figure IV-21 présente des images MEB des échantillons de TCP formés après 2, 5 et 10 minutes d'immersion dans la solution. Sur le TCP 2 minutes, seules quelques fissures sont observées (flèches noires). Ces fissures sont fines, de petite taille et ne sont pas interconnectées, le décollement de la couche de conversion n'est pas observé. Dans le cas de l'échantillon TCP 5 minutes, la fissuration de la couche est plus importante, les fissures sont interconnectées et un décollement de la couche de TCP est observé localement (flèche blanche). L'image MEB sur

l'échantillon TCP 10 minutes révèle un décollement important de la couche de TCP et de nombreuses zones ne sont plus recouvertes par la couche de TCP.

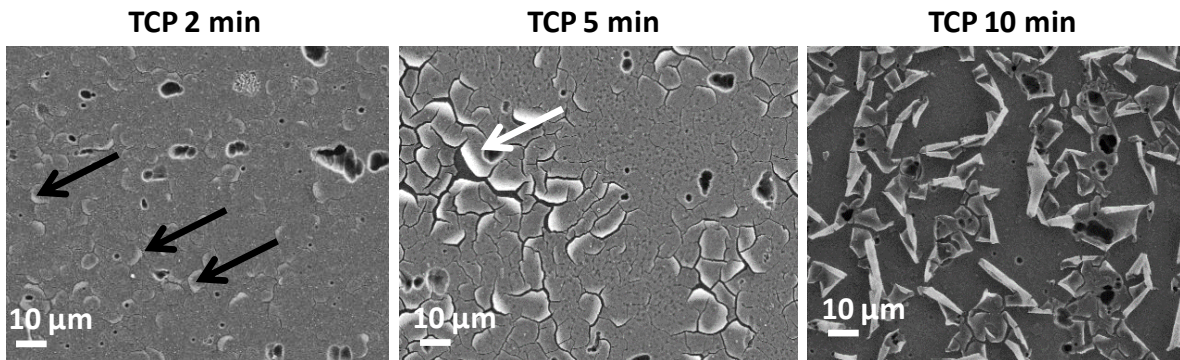


Figure IV-21 : Images MEB de TCP 2, 5 et 10 minutes montrant l'importance de la fissuration de la couche de TCP.

- Analyse par microscopie optique

Le microscope optique est utilisé pour étudier la présence de fissures sur les couches de conversion. La Figure IV-22 présente deux images d'un même échantillon, l'image (a) montre l'aspect de la surface de l'échantillon de TCP 5 minutes avant toute analyse et l'image (b) montre le même échantillon après avoir été analysé par ToF-SIMS. Il apparaît qu'après l'analyse ToF-SIMS, la surface présente de nombreuses fissures (Figure IV-22 (b)) qui n'étaient pas présentes sur l'échantillon avant d'être exposé au vide (Figure IV-22 (a)). Ce résultat met en évidence l'effet du vide sur la fissuration des couches de conversion.

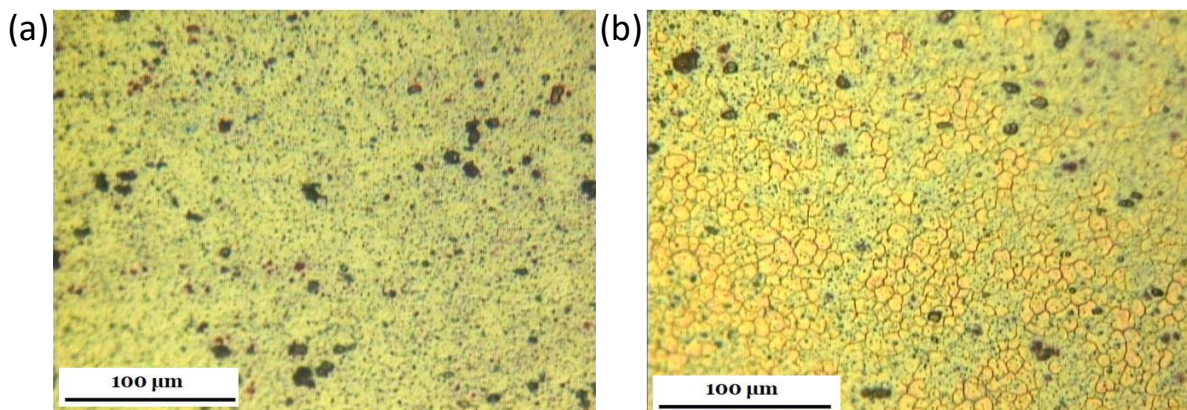


Figure IV-22 : Images au microscope optique d'un échantillon de TCP 5 minutes (3C) avant (a) et après (b) exposition au vide lors de l'analyse ToF-SIMS.

Afin de confirmer que cette fissuration est liée à la déshydratation de la couche de conversion, des observations sont réalisées avant et après étuvage. Un échantillon de TCP 5 minutes fraîchement préparé a été observé et ne présente pas de fissure (Figure IV-23 (a)). Cet échantillon a ensuite été mis dans une étuve à 60°C pendant 45 minutes puis observé de nouveau. Le résultat est présenté sur la Figure IV-23 (b) et montre une fissuration importante de la couche de conversion. Ce résultat permet donc de confirmer le rôle de la déshydratation dans la fissuration des couches de conversion et suggère également que la fissuration observée sous vide est due à une déshydratation accélérée de l'échantillon.

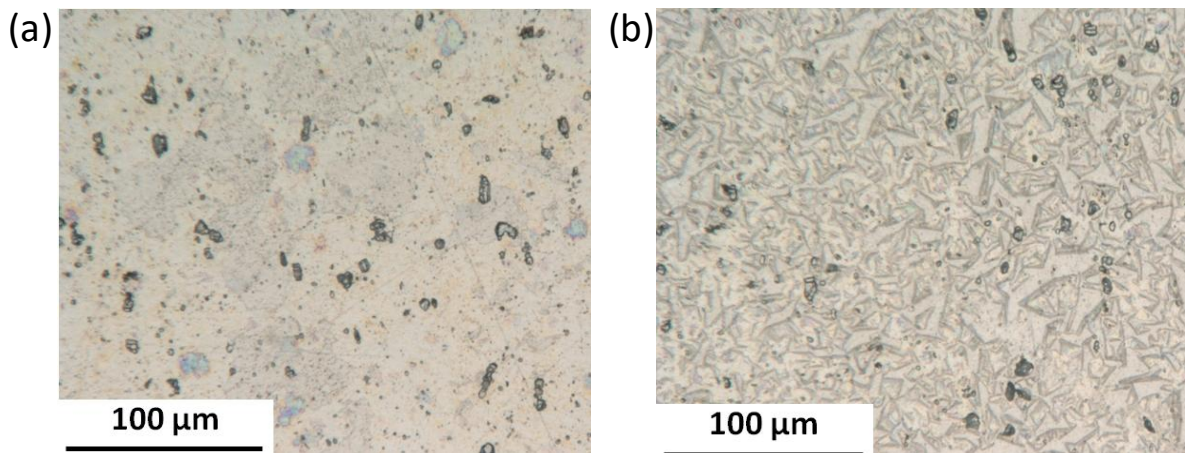


Figure IV-23 : Images au microscope optique d'un échantillon de TCP 5 minutes (3C) avant (a) et après (b) étuvage pendant 45 minutes à 60°C.

- Analyse ToF-SIMS

La Figure IV-24 ci-dessous présente les images ioniques d'une surface de TCP 5 minutes, obtenues par ToF-SIMS. Chaque image correspond à une espèce chimique. Cette analyse permet d'étudier la répartition des éléments présents à la surface de la couche de conversion TCP. Les cartographies des ions correspondants aux principaux éléments constituant la couche de TCP sont représentés sur les deux premières lignes de la Figure IV-24: O^- , F^- , AlO^- , Al_2^- , CrO_2^- et ZrO_2^- . La dernière ligne présente des superpositions de certaines de ces cartographies chimiques, où une couleur a été attribuée à chaque espèce d'intérêt: ZrO_2^- est en bleu, CrO_2^- en vert et AlO^- en rouge.

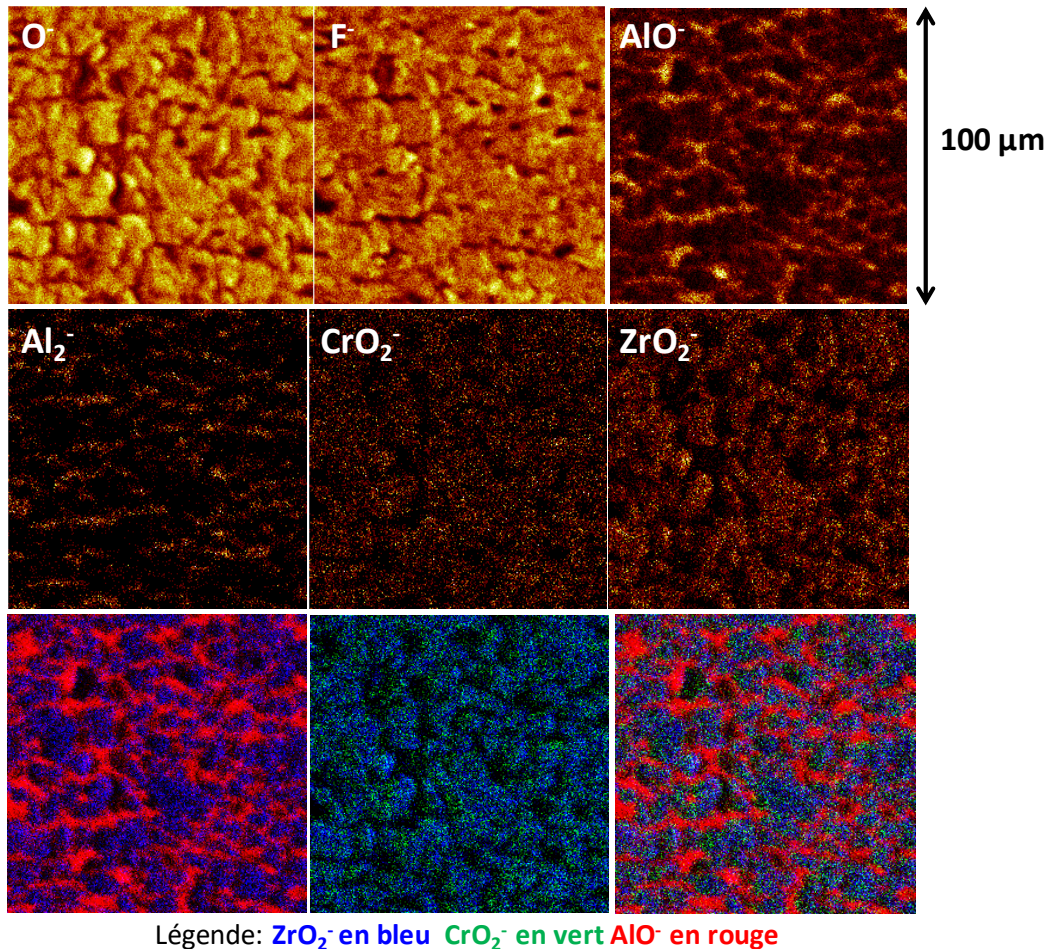


Figure IV-24 : Images ioniques de la surface d'un TCP 5 minutes obtenues par ToF-SIMS. Images des ions O^- , F^- , AlO^- , Al_2^- , CrO_2^- , ZrO_2^- et superpositions de ZrO_2^- (bleu), CrO_2^- (vert) et AlO^- (rouge). Chaque image correspond à une zone de $100 \times 100 \mu m^2$.

Toutes les images ioniques présentées mettent en évidence une hétérogénéité chimique de la surface. Il apparaît que les zones riches en AlO^- se superposent à celles riches en Al_2^- , l'image des ions AlO^- étant plus intense, elle sera utilisée par la suite. En observant la première superposition présentée en dernière ligne de la Figure IV-24, il apparaît que les zones riches en ZrO_2^- et en AlO^- ne se superposent pas, et permettent à elles deux de représenter la surface complète. La surface de l'échantillon semble donc se composer de deux types de zones: certaines contiennent ZrO_2^- et pas d' AlO^- , alors que d'autres sont riches en AlO^- et ne contiennent pas de ZrO_2^- . La deuxième superposition présentée en dernière ligne de la Figure IV-24 met en évidence que les zones riches en ZrO_2^- sont également riches en CrO_2^- . La dernière image présente la superposition des trois ions Al_2^- , CrO_2^- et ZrO_2^- et permet de décrire la surface par le schéma présenté en Figure IV-25.

La surface d'un échantillon recouvert d'un TCP formé après 5 minutes d'immersion dans la solution de TCP peut être décrite par deux types de zones : certaines zones sont couvertes par la couche de TCP et contiennent du zirconium et du chrome, principaux constituants de la couche de TCP. En revanche, d'autres zones ne contiennent pas de zirconium ni de chrome et sont riches en aluminium comme l'indique l'intensité des signaux de Al_2^- et AlO^- , ces zones correspondent à des régions où le substrat n'est pas couvert par la couche de TCP.

L'interprétation proposée pour expliquer ce résultat est que la couche de conversion se craquèle à cause du vide auquel elle est exposée dans la chambre d'analyse du ToF-SIMS. Les fissures mettent à nu des zones du substrat d'aluminium qui apparaissent comme non couvertes par le TCP. Ces zones non couvertes ne seraient donc pas initialement présentes à la surface de la couche de TCP, mais seraient une conséquence du vide de l'instrument d'analyse utilisé. Les images chimiques de O^- et F^- représentent alors la topographie de la surface. Les zones pauvres en O^- et F^- correspondent au fond des fissures et sont donc riches en AlO^- et en Al_2^- . Ces zones correspondent au substrat d'aluminium, mis à nu au fond des fissures. Au contraire, les zones riches en CrO_2^- et ZrO_2^- sont attribuées aux zones où la couche de TCP n'est pas fissurée lors de la mise sous vide de l'échantillon.

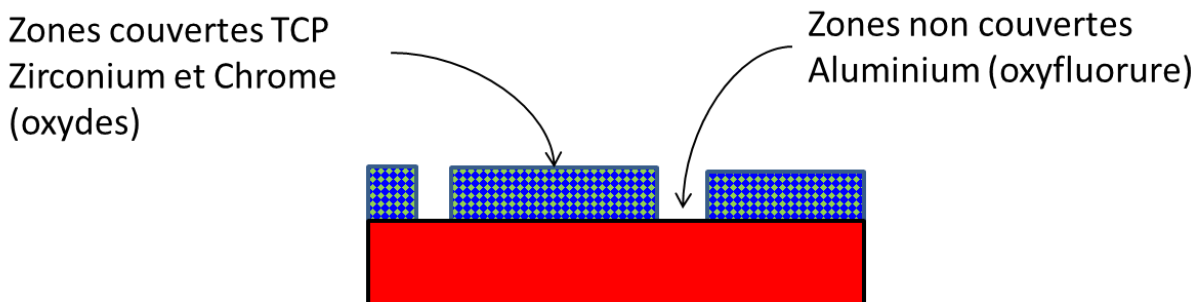


Figure IV-25 : Schéma permettant d'expliquer la répartition des espèces observée par la superposition des images ioniques des différents composants des couches de TCP (Figure IV-24).

Le même type d'analyse chimique par imagerie ToF-SIMS a été réalisé sur des surfaces de TCP formées durant 2 et 10 minutes d'immersion. La Figure IV-26 présente les résultats obtenus pour le TCP 2 minutes (a) et 10 minutes (c) et compare ces résultats à ceux d'un TCP 5 minutes (b) déjà présenté en Figure IV-24. Seuls les principaux ions sont représentés : O^- , F^- , AlO^- , ZrO_2^- et CrO_2^- .

Les résultats de la Figure IV-26 (a) montrent que la couche de conversion formée après deux minutes d'immersion présente une grande homogénéité chimique. Les images chimiques de O^- , F^- , AlO^- , ZrO_2^- et CrO_2^- ne sont pas contrastées, leur intensité est homogène sur toute la surface. Ce résultat est très différent de celui obtenu pour un TCP 5 minutes discuté précédemment et rappelé ici sur la ligne b de la Figure IV-26.

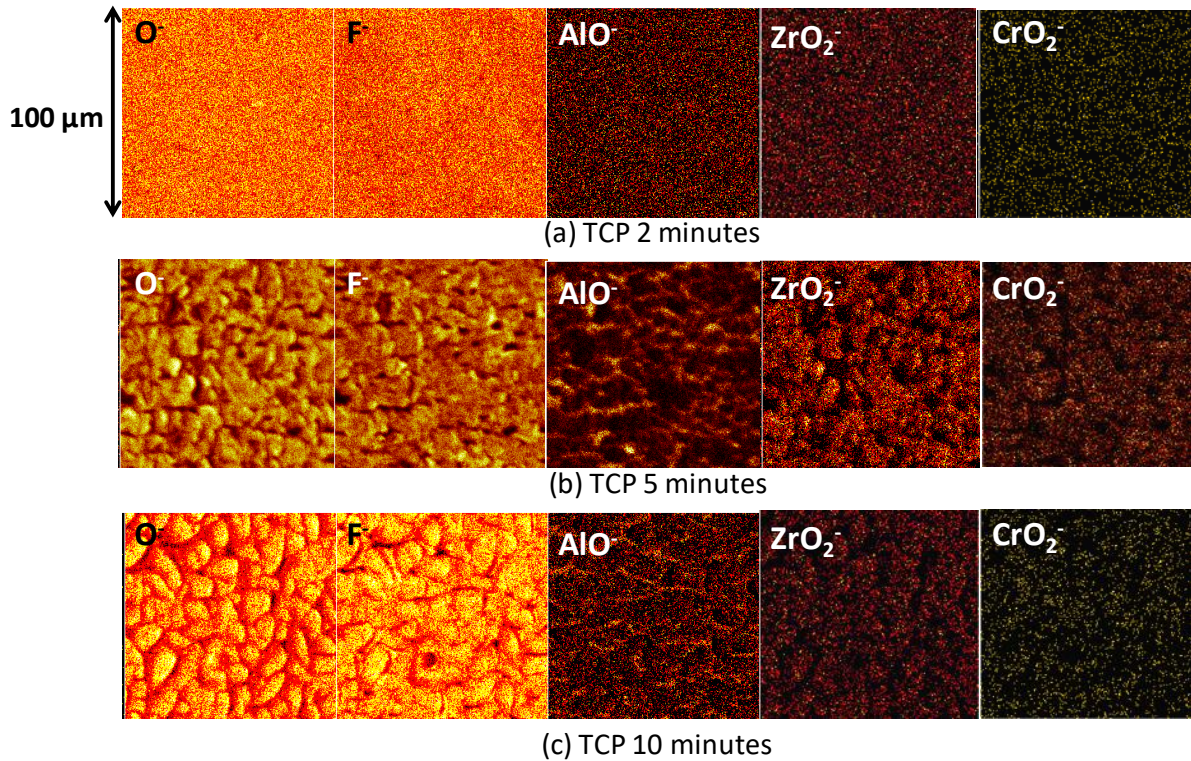


Figure IV-26 : Image ionique de la surface de plusieurs couches de TCP obtenue par ToF SIMS. Les images des ions O^- , F^- , AlO^- , ZrO_2^- et CrO_2^- sont représentées pour un TCP formé en 2 minutes (a), 5 minutes (b) et 10 minutes (c). Chaque image correspond à une zone de $100 \times 100 \mu m^2$.

Les résultats obtenus pour une couche de conversion formée en dix minutes d'immersion, présentés sur la ligne c, présentent la même allure que ceux du TCP 5 minutes. Les images chimiques sont contrastées et les zones riches en AlO^- sont complémentaires de celles riches en ZrO_2^- et CrO_2^- .

Ces résultats permettent de confirmer l'hypothèse selon laquelle les zones non couvertes sont dues à une fissuration de la couche. En effet, si certaines zones étaient réellement non couvertes par le TCP initialement (sans l'effet du vide), elles devraient apparaître pour un TCP 2 minutes.

Or, il est généralement accepté [65,76,80] que des couches plus épaisses présentent plus de fissures que des couches plus fines, il est donc cohérent qu'un TCP 2 min ne fissure pas sous vide alors que les couches de TCP 5 et 10 minutes, plus épaisses, fissurent sous l'effet du vide.

A partir de ces données, deux résultats importants peuvent être conclus : Les couches de conversion formées sont globalement homogènes chimiquement à l'échelle étudiée ($100 \times 100 \mu\text{m}^2$). Et les couches de conversion épaisses craquent sous l'effet du vide, les fissures mettent à nu le substrat d'aluminium sous-jacent, qui est donc détecté par la technique d'analyse utilisée et apparaît comme une zone non couverte par la couche de conversion.

- Analyse XPS

Les analyses XPS réalisées sur certains TCP formés en 5 ou 10 minutes d'immersion ont révélé un dédoublement des pics sur certains niveaux de cœur. La Figure IV-27 et la Figure IV-28 présentent les résultats obtenus sur des TCP formés en 2, 5 ou 10 minutes et permettent d'illustrer ce résultat. Les spectres des niveaux de cœur de C1s, Al2s, Cu2p, Zr3d, Cr2p O1s et F1s sont présentés, ainsi que le spectre Auger du cuivre. L'analyse a été réalisée sans compensation de charge, et les spectres présentés n'ont pas été décalés pour corriger l'effet de charge. Le Tableau IV-7 indique les positions en énergie de liaison observées pour chaque pic. La première ligne indique l'énergie de liaison du pic principal de C1s, attribué à la contamination de la surface et correspondant à une liaison C-C dont l'énergie de liaison est attendue à 285,0 eV. L'effet de charge pour chaque échantillon est la différence entre l'énergie de liaison à laquelle le pic principal du carbone est observé et cette valeur de 285,0 eV. L'effet de charge calculé pour chaque échantillon est indiqué dans la deuxième ligne du Tableau IV-7 et est de 6,2 eV, 4,8 eV et 5,1 eV pour des TCP 2, 5 et 10 minutes, respectivement.

Dans la suite du tableau, les positions en énergie de liaison (EL) des différents pics sont répertoriées pour Al2s, Cu2p, Cu Auger, Zr3d, Cr2p, O1s et F1s. Le tableau se décompose en deux colonnes, l'une indiquant l'EL mesurée sur les spectres présentés en sur les figures, l'autre indiquant les valeurs d'EL calculées en soustrayant l'effet de charge.

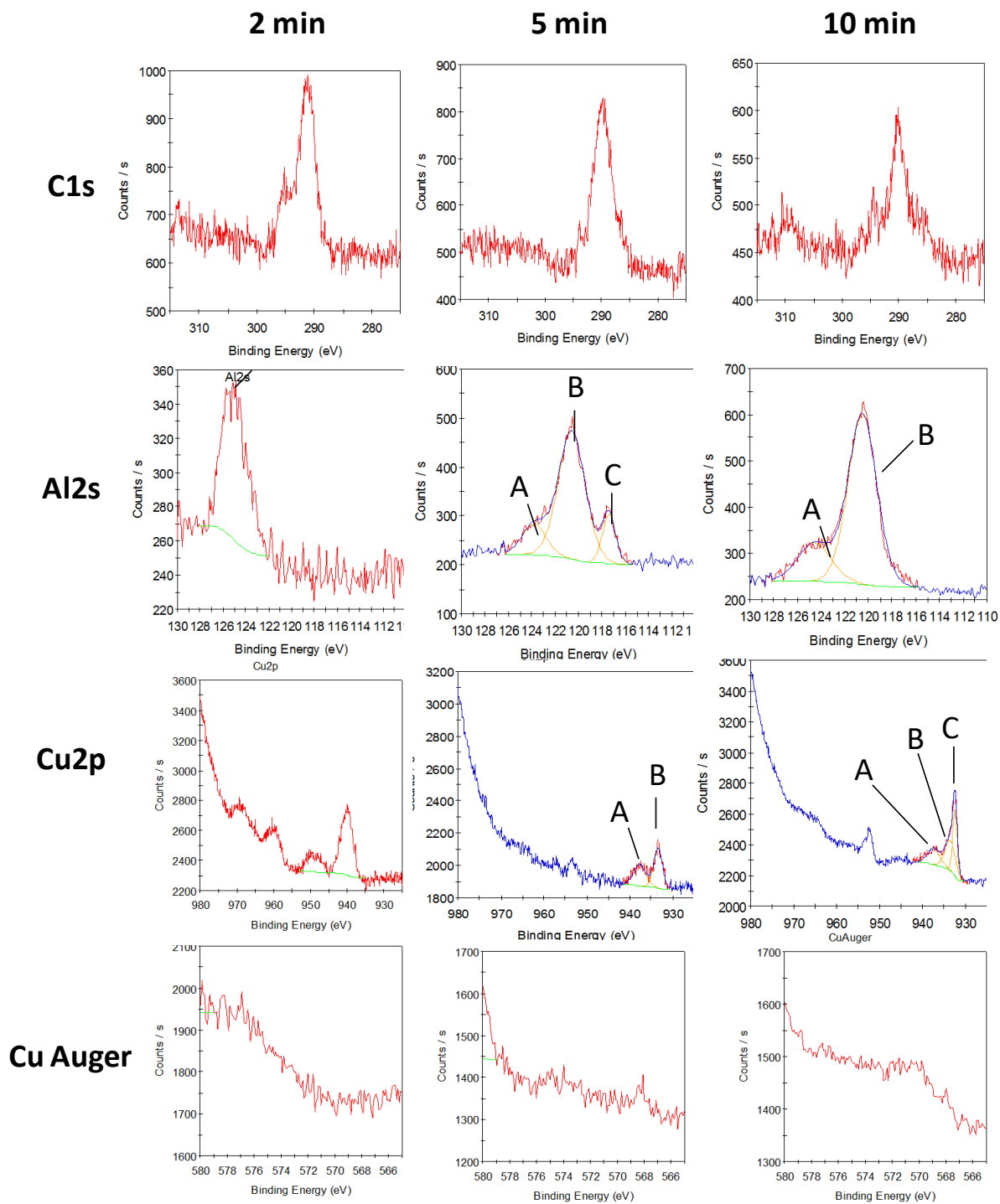


Figure IV-27 : Spectres XPS des niveaux de cœur C1s, Al2s et Cu2p ainsi que le spectre Auger du cuivre enregistrés sur des échantillons de TCP 2, 5 et 10 minutes.

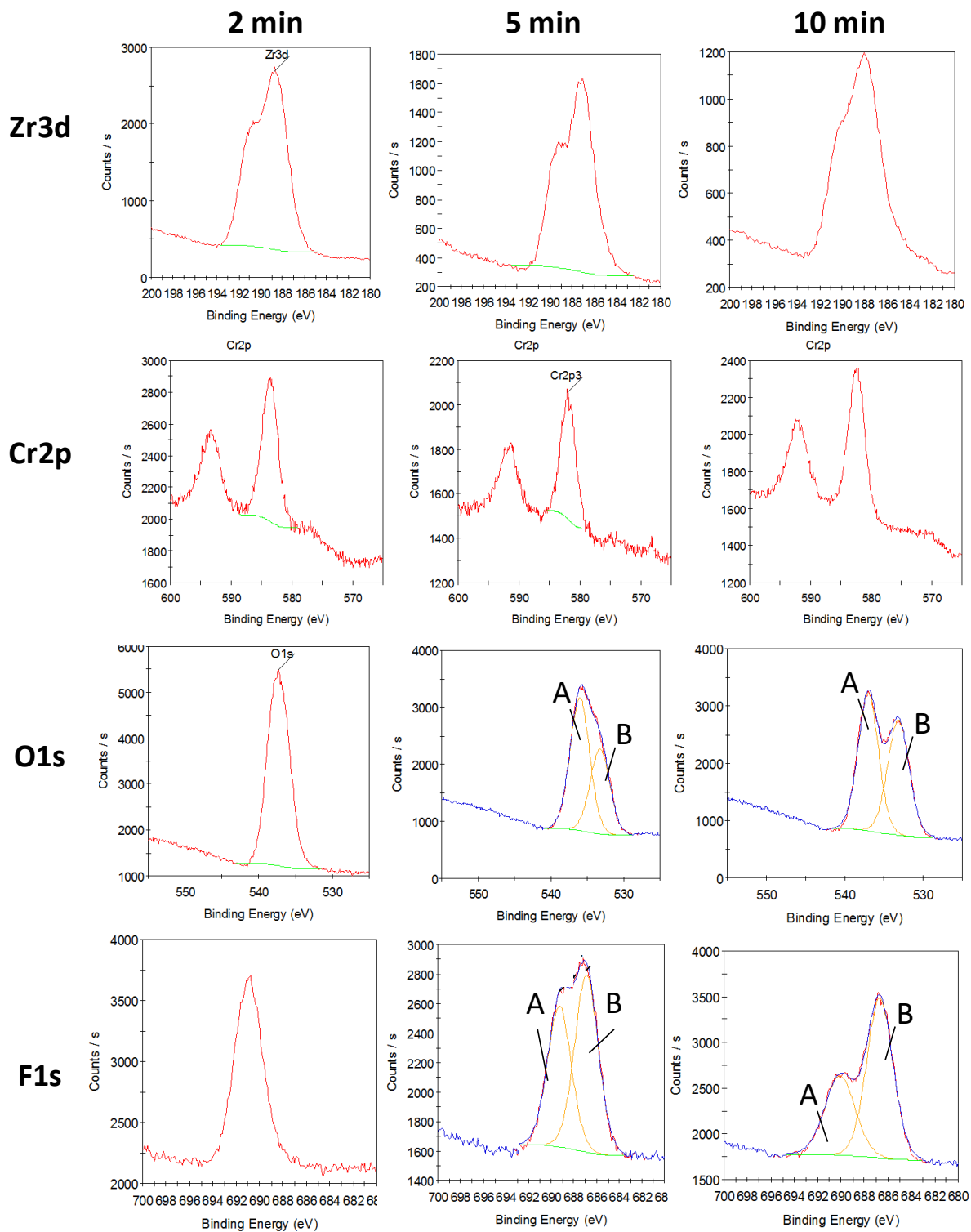


Figure IV-28 : Spectres XPS des niveaux de cœur Zr3d, Cr2p, O1s et F1s enregistrés sur des échantillons de TCP 2, 5 et 10 minutes.

Il apparaît que dans le cas du TCP 2 minutes, aucun dédoublement des pics n'est observé, alors que pour les TCP 5 et 10 minutes, deux pics sont observés pour les spectres de O1s et F1s.

Les résultats concernant le TCP 2 minutes ont déjà été interprétés dans la partie IV.I.3 de ce chapitre, et sont rappelés ici uniquement afin de les comparer aux spectres des TCP 5 et 10 minutes. On rappelle que Al2s à 118,8 eV est attribué à un oxyde d'aluminium, Zr3d_{5/2} à 182,5 eV peut être décomposé en deux pics correspondant à des liaisons Zr-O et Zr-F. Le pic de O1s à 531,1 eV est attribué à un oxyde/hydroxyde et le pic de F1s à 684,7 eV correspond à un oxyfluorure de zirconium.

Le dédoublement des pics de O1s et F1s pour les échantillons TCP 5 et 10 minutes est attribué à la présence de deux types de zones à la surface de l'échantillon. Certaines zones sont couvertes par la couche de TCP, qui est isolante, ces zones présentent donc un effet de charge relativement important. D'autres zones ne présentent pas d'effet de charge et sont attribuées à des zones conductrices non couvertes par la couche de TCP, correspondant aux zones mises à nu par les fissures.

	TCP 2 min		TCP 5 min		TCP 10 min	
C1s	291,2 eV		289,8 eV		290,1 eV	
Effet de charge	6,2 eV		4,8 eV		5,1 eV	
Energie de Liaison (EL)	EL	EL corrigée	EL	EL corrigée	EL	EL corrigée
Al2s	125,0	118,8	(A) 123,4 (B) 120,4 (C) 117,4	(A) 118,6 (B) - (C) -	(A) 124,4 (B) 120,5	(A) 119,3 (B) -
Cu2p 3/2	940,1	933,9	(A) 937,7 (B) 933,4	(A) 932,9 (B) -	(A) 937,3 (B) 933,5 (C) 932,4	(A) 932,2 (B) - (C) -
Cu Auger	?	?	568,1		?	?
Zr3d 5/2	188,7	182,5	187,2	182,4	188,1	183,0
Cr2p 3/2	583,5	577,3	582,0	577,2	582,3	577,2
O1s	537,3	531,1	(A) 536,0 (B) 533,3	(A) 531,2 (B) -	(A) 537,0 (B) 533,2	(A) 531,9 (B) -
F1s	690,9	684,7	(A) 689,3 (B) 686,9	(A) 684,5 (B) -	(A) 690,2 (B) 686,8	(A) 685,1 (B) -

Tableau IV-7 : Energie de liaison des pics de C1s, Al2s, Zr3d, O1s et F1s correspondant aux spectres présentés sur la Figure IV-27 et sur la Figure IV-28.

Concernant l'échantillon TCP 5 minutes, la position du pic de C1s nous indique que l'effet de charge sur cet échantillon est de 4,8 eV. Le pic d'Al2s présente 3 pics, nommés A, B et C sur la Figure IV-27, aux énergies de liaisons de 123,4 eV, 120,4 eV et 117,4 eV, respectivement (Tableau IV-7). Le pic A est attribué à de l'oxyde d'aluminium présent dans la couche de TCP, dont la position en énergie corrigée est de 118,6 eV. En revanche les pics B et C sont attribués à des zones ne présentant pas d'effet de charge, le pic B correspondant à un oxyfluorure d'aluminium à 120,4 eV et le pic C à 117,4 eV est attribué à de l'aluminium métallique. La présence d'aluminium métallique indique que certaines zones du substrat ne sont pas couvertes, ou couvertes par une couche d'épaisseur très fine (< 10 nm) qui permet de détecter le métal sous-jacent.

Le spectre XPS du niveau Cu2p a déjà été discuté précédemment et le fait que ce pic soit soumis à l'effet de charge et qu'un satellite de forte intensité soit présent avait permis de conclure que le cuivre est présent sous la forme de CuO dans la couche de TCP. Le spectre Auger du cuivre est présenté sur la Figure IV-27 mais aucun pic n'est observé, le paramètre Auger ne peut donc pas être calculé pour confirmer la présence de CuO. Dans le cas du TCP 5 minutes, deux pics sont observés sur le spectre du Cu2p_{3/2}, ces deux pics sont appelés A et B et sont observés à des énergies de liaison de 937,7 eV et 933,4 eV, respectivement (Figure IV-27 et Tableau IV-7). L'écart entre ces deux pics est donc de 4,3 eV, cela indique que le pic B n'est pas un satellite, puisque l'écart attendu entre le pic principal de Cu2p_{3/2} et son satellite est d'environ 9 eV. Cet écart de 4,3 eV entre les pics A et B est relativement proche de la valeur de l'effet de charge sur cet échantillon TCP 5 minutes qui est de 4,8 eV (Tableau IV-7). Le pic A est donc attribué au cuivre provenant de la couche de TCP, subissant l'effet de charge et dont la position en énergie corrigée est de 932,9 eV et le pic B est attribué au cuivre provenant du fond des fissures. La faible intensité des deux pics de Cu2p_{3/2} et la très faible intensité du pic Auger du cuivre ne permettent pas de définir avec précision l'environnement chimique du cuivre dans chacune de ces zones.

Le niveau de cœur Zr3d_{5/2} présente un seul pic attribué à une zone présentant un effet de charge, correspondant à une énergie de liaison corrigée de 182,4 eV, très proche de celle de 182,5 eV observée pour le TCP 2 min et attribuée au Zr de la couche de TCP présent sous forme de Zr-O et de Zr-F. Le niveau de cœur Cr2p présente un pic à une énergie de liaison corrigée de 577,2 eV, là aussi très proche de la valeur de 577,3 eV observée pour la couche de TCP 2 minutes. Le pic de

O1s présente deux pics, le pic A provient de la zone couverte, son EL de liaison corrigée est de 531,2 eV, ce qui correspond à la valeur attendue pour une couche mixte d'oxyde/hydroxyde telle que celle observée sur le TCP 2 minutes pour laquelle le pic de O1s est à 531,1 eV. Le pic B du pic O1s observé sur le TCP 5 minutes est à une EL de 533,3 eV, si on appliquait la correction pour l'effet de charge à ce pic B, la valeur obtenue serait de 528,5 eV. Cette valeur de 528,5 eV n'a aucune attribution chimique possible sur les surfaces étudiées qui sont des couches d'oxydes, hydroxydes et fluorures, pour lesquelles la valeur minimale de O1s attendue est de 530 eV. Ce raisonnement explique pourquoi la valeur d'EL corrigée n'est pas indiquée dans le Tableau IV-7. Ce pic B est donc attribué à une zone qui ne présente pas d'effet de charge, la position en énergie de liaison de 533,3 eV est attribuée à un oxyfluorure. Le même type de raisonnement permet d'expliquer la décomposition proposée pour le pic de F1s sur TCP 5 minutes : Le pic A est attribué au fluor contenu dans la couche de conversion avec une EL corrigée de 684,5 eV, proche de la valeur de 684,7 eV observée sur TCP 2 minutes. Le pic B de F1s à une position de 686,9 eV est attribué à un oxyfluorure d'aluminium, qui compose les zones non recouvertes par le TCP, au fond des fissures, détectées par XPS.

L'observation des spectres XPS pour l'échantillon TCP 10 minutes conduit aux mêmes interprétations que pour le TCP 5 minutes. Afin de ne pas alourdir le texte, le détail de toute l'interprétation n'est pas répété, seules les différences observées entre ces deux échantillons sont détaillées. Sur l'échantillon TCP 10 minutes, l'aluminium métallique n'est pas détecté, en revanche on confirme la présence d'oxyde d'aluminium provenant de la couche de TCP (pic A) et celle d'oxyfluorure d'aluminium provenant d'une zone non couverte (pic B) (Figure IV-27). L'absence d'aluminium métallique peut s'expliquer par une couche d'oxyfluorure d'aluminium (zone non couverte) plus épaisse sur l'échantillon 5 minutes. Le spectre $\text{Cu}2p_{3/2}$ est décomposé en trois pics A (937,3 eV), B (933,5 eV) et C (932,4 eV), comme indiqué sur la Figure IV-27. Les pics B et C sont attribués au cuivre provenant du fond des fissures, probablement sous deux états chimiques différents, et le pic A est attribué au cuivre contenu dans la couche de TCP subissant l'effet de charge. La faible intensité des pics de $\text{Cu}2p_{3/2}$ et l'absence de pic Auger du cuivre ne permettent pas de définir avec précision l'environnement chimique du cuivre dans chacune de ces zones.

Il apparaît également que toutes les valeurs d'énergie de liaison pour le TCP 10 minutes sont entre 0,6 et 0,7 eV au-dessus des valeurs observées pour le TCP 5 minutes. Cela peut être due à une correction de l'effet de charge peu précise et possiblement mal adaptée, rendue difficile par une faible quantité de carbone à la surface de l'échantillon (Figure IV-27).

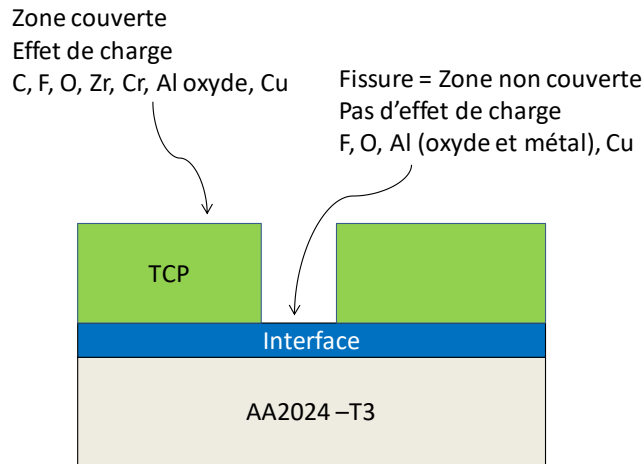


Figure IV-29 : Schéma permettant d'expliquer les deux zones observées par XPS.

L'analyse XPS révèle que contrairement à la couche de TCP formée en 2 minutes d'immersion, deux types de zones, couvertes ou non par le TCP, ont été observées sur les échantillons de TCP formés en 5 ou en 10 minutes. L'existence de ces deux zones est attribuée à la fissuration de la couche de conversion provoquée par le vide auquel elle est soumise lors de l'analyse XPS. Le schéma présenté en Figure IV-29 représente ces deux zones. Les couches de TCP formées en 2 minutes sont plus fines et sont moins sensibles à la fissuration, ce qui explique que les zones non couvertes ne soient pas détectées par XPS. Les zones couvertes observées sur les TCP 5 et 10 minutes correspondent donc à la couche de TCP observée sur le TCP 2 minutes et contiennent Zr, Cr, F, O, Al oxyde et C. Les zones non couvertes observées uniquement sur les TCP 5 et 10 minutes correspondent à des zones mises à nue par la fissuration de la couche de conversion et contiennent O, F et Al sous forme d'oxyde et de fluorures, de l'aluminium métallique présent sous la couche d'oxyfluorure étant également parfois détecté. La présence de cuivre a également été observée dans ces zones en fond de fissures, sans que son environnement chimique puisse être précisément identifié. Le fait que les zones découvertes au fond des fissures contiennent du fluor semble indiquer que les fissures ne se propagent pas jusqu'au substrat d'aluminium, mais s'arrêtent dans une zone interfaciale entre le TCP et l'alliage d'aluminium, composée

d'oxyfluorures d'aluminium et correspondant à ce qui a été défini précédemment comme la couche interne du TCP. Les résultats présentés ici ne permettent cependant pas de déterminer si les fissures s'arrêtent à la limite entre la couche externe et la couche interne du TCP ou si elles se propagent à l'intérieur de la couche interne mais s'arrêtent avant d'atteindre le substrat.

Ces résultats XPS (Figure IV-27, Figure IV-28 et Tableau IV-7) permettent également de constater que les valeurs d'énergie de liaison observées pour chaque élément des zones couvertes sur TCP 5 et TCP 10 minutes sont très proches de celle observées sur le TCP 2 minutes (en dehors du décalage observé pour le TCP 10 min et attribué à une correction de charge mal adaptée comme discuté précédemment). Cela permet de confirmer la conclusion apportée par la comparaison des profils ToF-SIMS sur des TCP de différentes épaisseurs (Partie IV.I.2) : la composition de la couche de conversion ne change pas avec le temps d'immersion, seule l'épaisseur augmente.

- Taux de recouvrement

Les différents résultats présentés ci-dessus mettent en évidence la présence de fissures à la surface des échantillons recouverts d'une couche de TCP, mettant à nu une zone interfaciale au fond des fissures. Le fond de ces fissures apparaît donc comme une zone non couverte par la couche de TCP. Un taux de recouvrement de la couche de TCP sur la surface peut donc être calculé à partir des résultats obtenus par chaque méthode d'analyse. Le Tableau IV-8 présente les taux de recouvrements calculé à partir des résultats MEB, ToF-SIMS et XPS pour une couche de TCP 5 minutes. L'image MEB présentée dans le Tableau IV-8 est celle d'un TCP 5 minutes ayant été analysé par ToF-SIMS avant d'être observé au MEB. Cela permet de calculer des taux de recouvrement uniquement pour des échantillons ayant été exposé au même niveau de vide. Un échantillon subissant uniquement une analyse MEB, non précédée d'une analyse sous vide plus poussé, présente une surface moins fissurée que l'image présentée ici (comme c'était le cas pour l'image MEB d'un TCP 5 minutes présentée sur la Figure IV-21). Le logiciel Image J est utilisé pour le traitement d'image, afin de faire apparaître les zones couvertes par la couche de TCP en noir, et celles mises à nu par les fissures en blanc. Ce logiciel permet ensuite de déterminer le pourcentage de surface apparaissant en noir, et donc le taux de recouvrement. Dans le cas de

l'image MEB présentée ici, le taux de recouvrement de la couche de TCP est de 71% (Tableau IV-8).

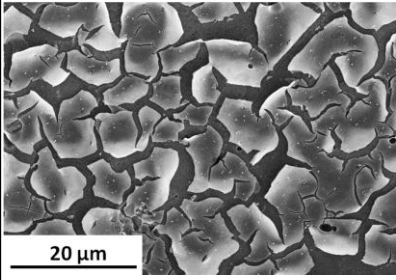
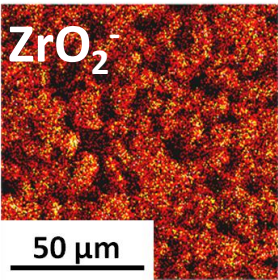
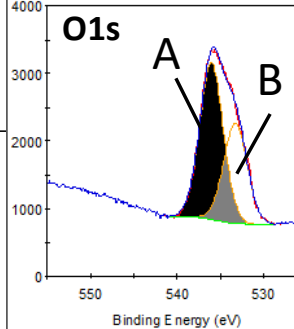

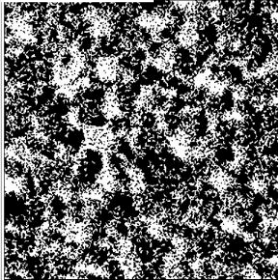
	MEB	ToF-SIMS	XPS
Image d'origine			
Image noir et blanc			
Taux de recouvrement	71 %	64 %	63 %

Tableau IV-8 : Taux de recouvrement d'une couche de TCP (5 minutes, 3C) lorsqu'elle est soumise au vide. Les images MEB et ToF-SIMS sont présentées telles qu'enregistrées lors de l'analyse (première ligne) et après traitement d'image indiquant en noir les zones couvertes par le TCP et en blanc les zones au fond des fissures. Le spectre XPS du niveau de cœur O1s est également présenté, le pic A correspond à l'oxygène associé à la couche de TCP et le pic B correspond à l'oxygène détecté au fond des fissures. La dernière ligne présente le taux de recouvrement calculé à partir de chacun de ces résultats.

Le même traitement d'image est utilisé sur l'image chimique des ions ZrO_2^- obtenue par analyse ToF-SIMS d'un échantillon de TCP 5 minutes, le résultat révèle un taux de recouvrement de 64 %. Enfin, le spectre XPS du niveau de cœur O1s enregistré sur un TCP 5 minutes détaillé précédemment (Figure IV-28 et Tableau IV-7) est utilisé pour calculer un taux de recouvrement en utilisant les aires du pic A, associée à l'oxygène contenu dans la couche de TCP, et du pic B associée à l'oxygène provenant du fond des fissures. Le taux de recouvrement ainsi calculé est de 63%. Les trois valeurs obtenues sont très proches, ce qui permet de valider la méthode utilisée jusqu'ici, associant les zones non couvertes à des zones mises à nu par les fissures.

Il est également intéressant de remarquer que les résultats obtenus par ToF-SIMS, XPS et MEB sont cohérents, ils mettent tous en évidence l'effet de l'épaisseur de la couche de TCP sur la fissuration, et confirment qu'une fissuration plus importante est observée pour les couches de conversion plus épaisses.

IV.II.3. Formation de la couche de TCP dans les cavités

Les résultats présentés dans le chapitre précédent ont montré qu'une surface d'AA 2024-T3 désoxydée contient de nombreux trous engendrés par le déchaussement des particules intermétalliques et dont la profondeur peut atteindre plusieurs microns. Il apparaît donc important d'étudier la formation des couches de TCP au niveau de ces cavités, afin de déterminer la continuité et l'intégrité du TCP dans ces zones. L'existence de zones non couvertes par le TCP pourrait entraîner l'amorçage de la corrosion localisée et donc une mauvaise tenue à la corrosion du matériau. Le schéma présenté en Figure IV-30 illustre les trois possibilités de recouvrement des trous par la couche de TCP : soit la couche de TCP bouche les cavités (cas N°1), soit elle se forme au fond des trous et recouvre le substrat (cas N°2), soit le TCP ne se forme pas au fond des trous, laissant le métal non protégé (cas N°3).

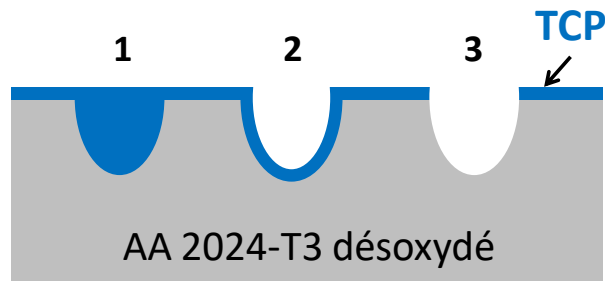


Figure IV-30 : Schéma des trois possibilités du recouvrement des trous par la couche de TCP. Dans le cas 1 le TCP bouche les trous, dans le cas 2 le TCP recouvre les cavités et dans le cas 3, le TCP ne se forme pas dans le trou.

Le cas N°1 où le TCP permettrait de boucher complètement les cavités présentes à la surface paraît peu probable, dans la mesure où la profondeur des trous peut atteindre plusieurs microns alors que la couche de TCP représente une épaisseur maximale de 400 nm. L'image AFM en 3 dimensions représentée en Figure IV-31 a été réalisée sur un échantillon désoxydé puis recouvert d'une couche de TCP formée après 5 minutes d'immersion. Sur cette image, un trou d'une profondeur de l'ordre de 1µm est observé ce qui indique que ce trou n'est pas bouché par la

couche de TCP. Le cas N°1 ne représente donc pas le comportement de la couche de TCP, même si il semble possible que certains trous de plus petite profondeur (de l'ordre de la centaine de nm) puissent être bouchés par le TCP. La présence de trous à la surface d'un échantillon converti avait également été constatée sur la Figure IV-18, montrant la topographie d'une large zone de l'échantillon étudiée par profilométrie.

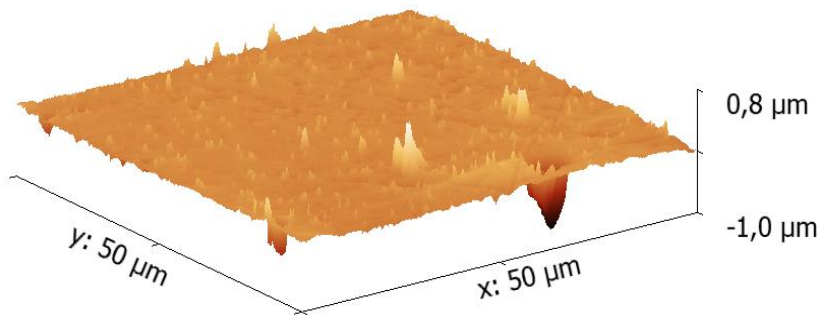


Figure IV-31 : Image AFM en 3D présentant la topographie d'une surface de AA 2024-T3 désoxydée puis convertie dans une solution de TCP pendant 5 minutes.

La Figure IV-32 présente deux images MEB réalisées sur le même échantillon de AA 2024-T3 désoxydé puis immergé 5 minutes dans la solution de conversion pour former la couche de TCP. Ces images sont réalisées au niveau des trous présents à la surface de l'échantillon afin d'étudier leur recouvrement par la couche de TCP. Ces images révèlent la présence de fissures dans ces trous, indiquées par les flèches blanches sur la Figure IV-32. Or, on sait que l'oxyde d'aluminium ne fissure pas lors des analyses MEB, alors que les couches de TCP craquèlent sous l'effet du vide. La présence de fissures dans les cavités atteste donc la présence de la couche de TCP dans le fond des trous. L'analyse EDS réalisée dans ces trous indique la présence de zirconium, et vient confirmer la présence de la couche de TCP dans les trous présents à la surface suite au déchaussement des particules intermétalliques riches en cuivre lors de l'étape de désoxydation.

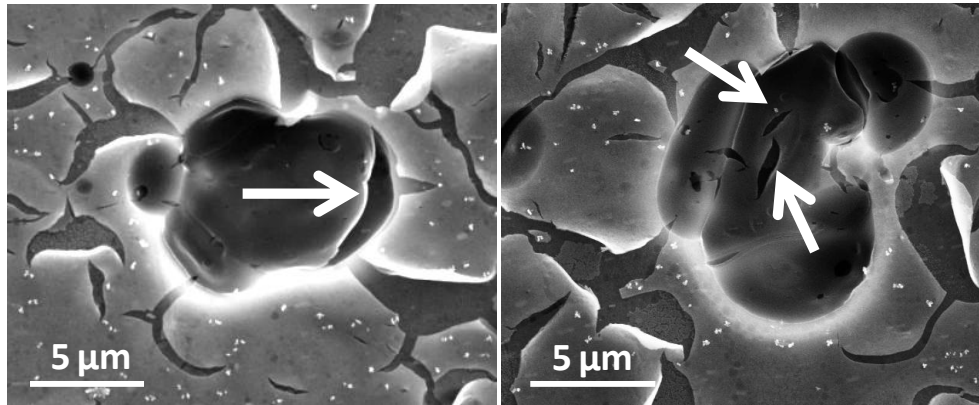


Figure IV-32 : Images MEB sur une surface de AA 2024-T3 désoxydée puis convertie dans une solution de TCP pendant 5 minutes. Les images sont réalisées au niveau des trous présents à la surface, et les flèches blanches indiquent les fissures observées dans ces trous.

IV.III. Effet du pH sur les couches de TCP

Le pH de la solution de conversion utilisée pour former la couche de TCP a un effet important sur les différentes caractéristiques de la couche de conversion :

- Effet du pH sur l'épaisseur des couches de conversion

Dans la partie précédente, les résultats du Tableau IV-2 et de la Figure IV-7 ont montré que le pH de la solution de conversion pouvait modifier de façon significative l'épaisseur de la couche de conversion. L'explication proposée repose sur l'augmentation du gradient de pH entre la solution et l'interface solution/substrat lorsqu'une solution de pH plus acide est utilisée, provoquant une précipitation accélérée des espèces en solution, et donc la formation de couches de conversion plus épaisses.

- Effet du pH sur la rugosité des couches de conversion

Les profils ToF-SIMS réalisés sur des couches de TCP formées à différents pH (Figure IV-4 et Figure IV-5) ont mis en évidence, outre des épaisseurs différentes, une allure de profil différente à l'interface entre la couche de TCP et le substrat métallique. Les couches de conversion formées au pH de 3,9 présentent des interfaces diffuses qui peuvent être attribuées à une rugosité à l'interface importante ou à une couche d'alumine qui ne serait pas totalement dissoute (ce point est discuté dans la partie IV.I.1).

- Effet du pH sur la composition des couches de TCP étudié par XPS

Afin d'étudier l'effet du pH sur la composition des couches de TCP, et de l'isoler de tout autre effet, deux échantillons ont été préparés le même jour, dans la même solution de TCP répartie dans deux béchers différents, le pH de la solution étant ajustée au pH de 3,00 dans un bécher et à 3,90 dans l'autre. Les résultats XPS obtenus sont similaires sur de nombreux points, seules les différences entre ces échantillons sont présentées ici.

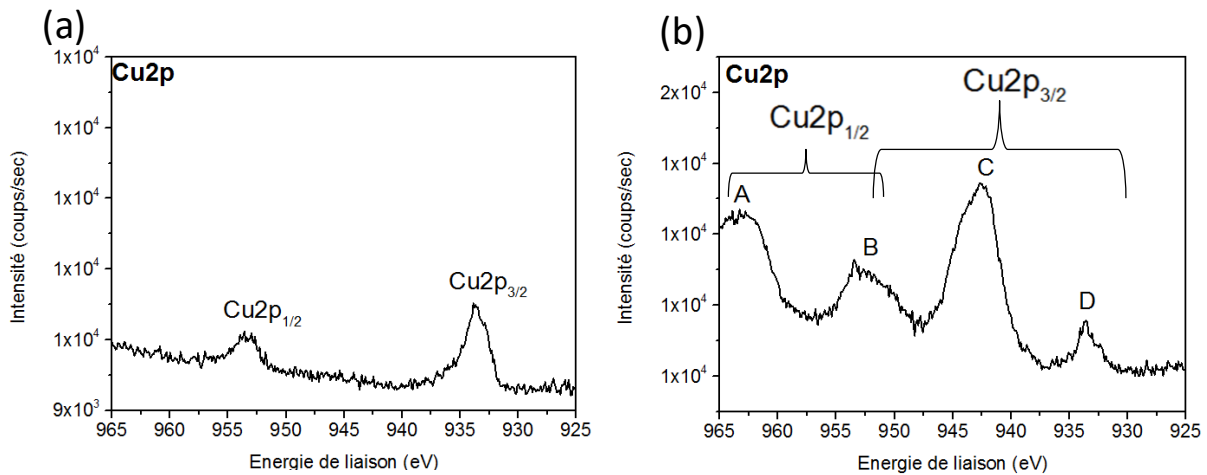


Figure IV-33 : Spectre XPS du niveau de cœur Cu2p obtenus sur des échantillons de AA 2024-T3 recouvert d'une couche de TCP formée par immersion 5 minutes dans un bain de TCP à pH=3,90 (a) et pH=3,00 (b).

Tout d'abord, l'échantillon de TCP formé à un pH de 3,00 présente un pic de C1s à 293,7 eV alors que pour celui traité à un pH de 3,90 le pic de C1s est observé à 288,6 eV. L'effet de charge est donc beaucoup plus important sur l'échantillon traité au pH de 3,00, ce qui est attribué à une épaisseur plus importante de la couche de TCP isolante. Les spectres des niveaux de cœur Cu2p enregistrés sur ces deux échantillons sont présentés sur la Figure IV-33, le spectre (a) correspond à celui enregistré sur le TCP formé à pH=3,90 et le spectre (b) correspond à celui enregistré sur le TCP formé à pH = 3,00. Les spectres n'ont pas été corrigés de l'effet de charge. Sur le spectre (a), deux pics sont observés, celui associé au niveau de cœur Cu2p_{3/2} à 933,5 eV et celui associé au niveau de cœur Cu2p_{1/2} à 953,5 eV, ces pics n'ont pas subi d'effet de charge et sont donc attribués à du cuivre présent au fond des fissures. Aucun satellite n'est observé, ni pour le Cu2p_{3/2} ni pour le Cu2p_{1/2}, ce qui indique que le cuivre n'est pas au degré d'oxydation +II [204]. La position en

énergie de 933,5 eV pour le $\text{Cu}2p_{3/2}$ est trop élevée pour être attribuée à un cuivre métallique, attendu à 933 eV [159]. Ce pic de cuivre est donc attribué à un cuivre au degré d'oxydation +I, sous forme d'oxyfluorure de type CuO_xF_y , la présence de fluorure expliquant la position en énergie plus élevée que pour un Cu_2O attendu autour de 933 eV [152]. Le cuivre détecté sur cet échantillon provient donc uniquement de la zone analysée au fond des fissures, et est attribué à un cuivre au degré d'oxydation +I sous forme d'oxyfluorure.

Le spectre (b) présente quatre pics, nommés A, B, C et D sur la Figure IV-33. Le pic D observé à une énergie de liaison de 933,5 eV est attribué au cuivre présent au fond des fissures de la même façon que sur le spectre (a). Le pic C observé à une énergie de liaison de 942,7 eV est attribué à un oxyde de cuivre CuO présent dans la couche de TCP et ayant subi un effet de charge. La position de ce pic corrigée de l'effet de charge de 8,7 eV (calculé par rapport à $\text{C}1s$) serait de 934,0 eV ce qui correspond à la position attendue pour CuO [152]. Le pic B à 952,4 eV est attribué à une superposition de deux pics à 953,3 eV et 951,5 eV. Le pic à 953,3 eV est attribué au niveau de cœur $\text{Cu}2p_{1/2}$ et correspond au pic au cuivre n'ayant pas subi d'effet de charge, qui est à une position en énergie de 20 eV supérieure à celle du $\text{Cu}2p_{3/2}$. Le pic à 951,5 eV est attribué au satellite de forte intensité attendu pour CuO , pour le niveau de cœur $\text{Cu}2p_{3/2}$, avec un écart d'environ 9 eV par rapport au pic principal attribué à CuO (pic C). Enfin, le pic A à une énergie de liaison de 963,1 eV est attribué au à l'oxyde de cuivre CuO contenu dans la couche de TCP et ayant subi un effet de charge (niveau de cœur $\text{Cu}2p_{1/2}$).

En conclusion, du cuivre sous forme d'oxyfluorure est détecté au fond des fissures pour les deux échantillons, quel que soit le pH de la solution de TCP. Et du cuivre oxydé CuO est détecté uniquement dans la couche de TCP formée à un pH de 3,00 alors qu'aucun CuO n'est détecté lorsque le TCP est formé à un pH de 3,90.

- Effet du pH sur l'aspect des couches de TCP

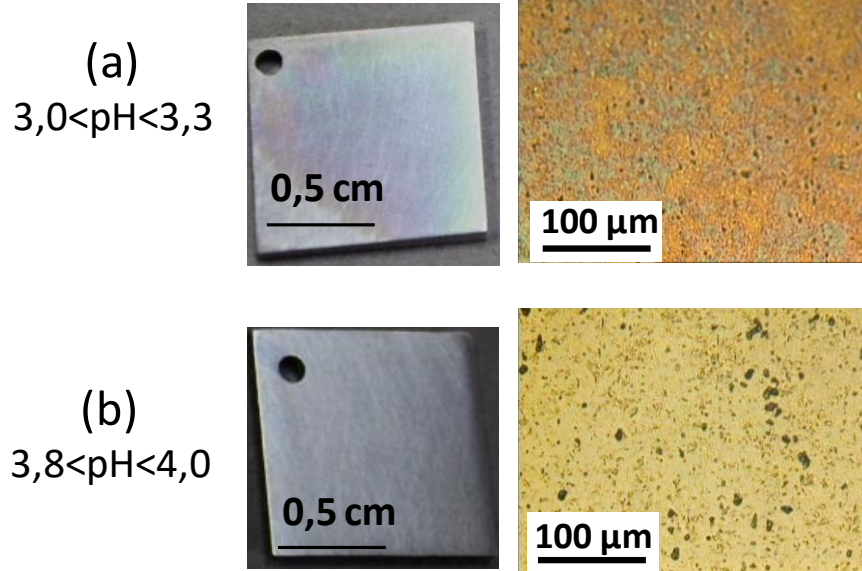


Figure IV-34 : Aspect des couches de TCP 5 minutes en fonction du pH de la solution de conversion : (a) couches irisées obtenues lorsque $3,0 < \text{pH} < 3,9$ et (b) couches incolores lorsque $3,8 < \text{pH} < 4,0$. Les images à gauche sont prises avec un appareil photo, celles de droite sont des images au microscope optique.

De nombreuses expériences ont mis en évidence que les couches de TCP formées dans une solution à un pH entre 3,0 et 3,3 sont irisées, présentant un aspect coloré entre le rose et le bleu et rendant la couche de conversion clairement visible. L'aspect irisé de ces échantillons est présenté sur la Figure IV-34 (a), à la fois avec une photo présentant l'échantillon complet (gauche) et une image du même échantillon au microscope optique (droite). Au contraire, les couches de TCP formées dans une solution dont le pH est entre 3,8 et 4,0 sont incolores, comme illustré sur la Figure IV-34 (b). Cette différence d'irisation a été observée pour tous les échantillons de TCP formés en 5 ou 10 minutes d'immersion, ce résultat est donc reproductible, et l'effet du pH sur l'irisation de la couche de TCP est vérifié.

L'hypothèse proposée pour expliquer cette différence d'irisation est que la différence d'aspect des couches de conversion serait liée à une différence d'épaisseur. En effet, il a été observé précédemment (Tableau IV-2) que des couches de conversion plus épaisses étaient formées à un pH de 3,2 par rapport au pH classique utilisé de 3,9. Il est donc possible que l'aspect irisé des couches de TCP soit observé seulement à partir d'une certaine épaisseur.

Pour étudier cette hypothèse, un échantillon de AA 2024-T3 recouvert d'une couche de TCP formée en seulement 2 minutes d'immersion dans un bain de TCP à un pH de 3,2 est observé. Cette couche de TCP n'est pas irisée, alors que le pH du bain de TCP est compris entre 3,0 et 3,3, et les couches de conversion formées à ce pH en 5 ou 10 minutes d'immersion présentent l'aspect irisé. Cette simple observation confirme l'hypothèse selon laquelle l'irisation des couches de conversion est liée à l'épaisseur de la couche de TCP, elle-même dépendant de plusieurs paramètres dont le pH de la solution.

Il serait intéressant de mener une étude systématique sur ce point, et de mesurer l'épaisseur des couches de conversion formées à différents pH et pour des temps d'immersion variés, afin de déterminer l'épaisseur limite à partir de laquelle cette irisation est observée. D'après nos résultats, présentés dans le Tableau IV-2, il semblerait que l'irisation de la couche de conversion soit liée à l'épaisseur de la couche externe de TCP. Les couches de TCP formées à un pH de 3,9 ne sont pas irisées et l'épaisseur de leur couche externe est de 40 ± 6 nm, 48 ± 6 nm et 78 ± 6 nm, respectivement pour des temps d'immersion de 2,5 et 10 minutes. La couche de TCP formée en 2 minutes d'immersion dans une solution à pH de 3,2 n'est pas irisée non plus et l'épaisseur de sa couche externe est de 55 ± 6 nm. Les couches de TCP formées à un pH de 3,2 en 5 et 10 minutes d'immersion possèdent des couches externes de 147 ± 6 et 297 ± 6 nm, respectivement, et sont irisées. D'après nos résultats, l'épaisseur de la couche externe de TCP à partir de laquelle l'irisation des échantillon est observée serait donc comprise entre 80 et 150 nm.

IV.IV. Résistance à la corrosion des couches de TCP

La résistance à la corrosion des couches de conversion a été évaluée par mesures électrochimiques dans une solution de 0,1M NaCl. Ces mesures ont été réalisées sur des échantillons traités un jour avant la mesure électrochimique. L'OCP est d'abord mesuré pendant 30 minutes, puis une courbe de polarisation potentiodynamique est enregistrée allant de -1,1 à -0,1 V vs SCE avec une vitesse de balayage de 1 mV/s.

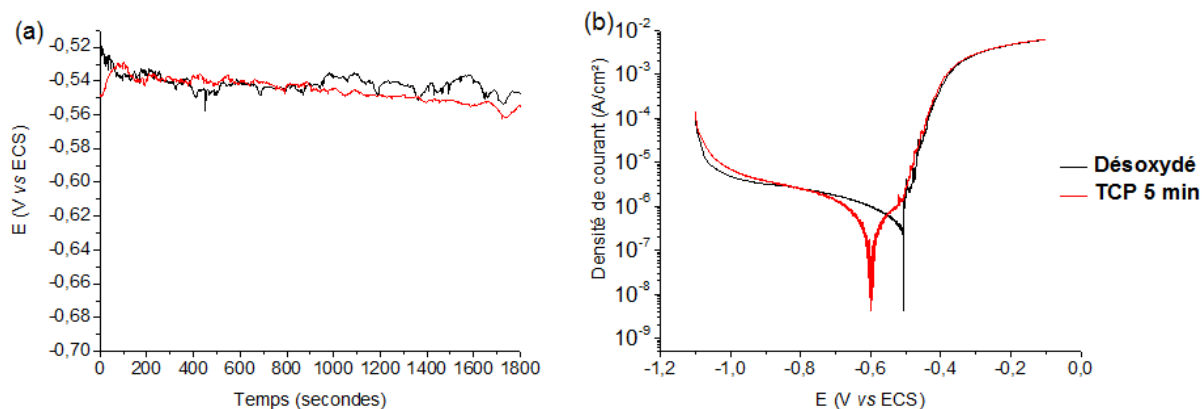


Figure IV-35 : Résultats des mesures électrochimiques dans une solution de 0,1 mol/L NaCl sur un échantillon désoxydé et sur un échantillon désoxydé recouvert de TCP 5 minutes. (a) OCP en fonction du temps et (b) courbes de polarisation de -1,1 à -0,1 V vs SCE (vitesse de balayage 1mV/s).

La Figure IV-35 compare les résultats des mesures d'OCP (a) et de courbe de polarisation (b) obtenus sur un échantillon désoxydé ainsi que sur un échantillon recouvert d'un TCP 5 minutes. La Figure IV-35 (a) indique que les potentiels sont stables au cours du temps pendant 30 minutes d'immersion dans la solution de 0,1 M NaCl et que les valeurs de l'OCP pour les deux échantillons sont proches et sont d'environ -0,54 V vs SCE. Les courbes de polarisation réalisées sur les mêmes échantillons sont présentées sur la Figure IV-35 (b). Il apparaît que les deux courbes se superposent dans la partie cathodique entre -1,1 et -0,7 V vs SCE, indiquant que la couche de TCP n'apporte pas de protection cathodique à un échantillon de AA 2024-T3 préalablement désoxydé. Le potentiel de corrosion diffère d'un échantillon à l'autre avec une valeur de -0,60 V vs SCE mesurée pour l'échantillon de TCP et -0,50 V vs SCE pour l'échantillon désoxydé. Pour l'échantillon désoxydé, aucun palier anodique n'est observé, et $E_{\text{pit}} = E_{\text{corr}}$, alors que dans le cas de l'échantillon recouvert d'un TCP 5 minutes, un palier anodique est observé et E_{pit} est mesuré à -0,50 V vs SCE. Pour des potentiels supérieurs à E_{pit} , une forte augmentation de la densité de courant est observée pour les deux échantillons, caractéristique de la corrosion par piqure. Les deux différences importantes observées entre l'échantillon désoxydé et l'échantillon recouvert d'un TCP 5 minutes sont donc la valeur de E_{corr} et l'existence ou non d'un plateau anodique.

Le TCP apporte donc une protection anodique à un échantillon désoxydé, indiqué par l'apparition d'un plateau anodique qui n'est pas observé dans le cas d'un échantillon désoxydé.

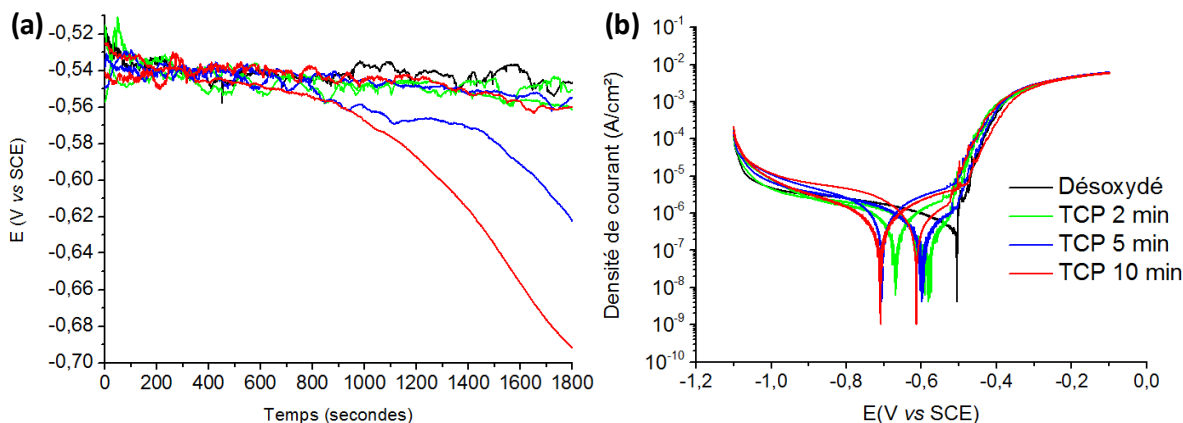


Figure IV-36 : Résultats des mesures électrochimiques sur des couches de TCP de différentes épaisseurs dans une solution de 0,1 mol/L NaCl. (a) OCP en fonction du temps et (b) courbes de polarisation de -1,1 à -0,1 V vs SCE (vitesse de balayage 1mV/s).

Des mesures électrochimiques ont été réalisées sur des échantillons immergés dans une solution de TCP pendant 2, 5 ou 10 minutes afin d'évaluer la protection contre la corrosion apportée par les couches de TCP en fonction de leurs épaisseurs. Les résultats de mesure de l'OCP en fonction du temps sont présentés sur la Figure IV-36 (a) et ceux de courbes de polarisation potentiodynamique sont présentés sur la Figure IV-36 (b). Il apparaît que le manque de reproductibilité est important et que l'écart observé entre deux échantillons identiques peut être plus important que l'écart entre deux échantillons différents. Ce manque de reproductibilité rend toute conclusion difficile, il apparaît néanmoins que la conclusion faite précédemment sur la différence entre un échantillon converti et un échantillon désoxydé reste valide. En effet tous les échantillons convertis présentent un palier anodique alors qu'il n'est jamais observé pour des échantillons uniquement désoxydés. Ces résultats ne permettent donc pas de déterminer quelle épaisseur de TCP apporte la meilleure protection contre la corrosion. De la même manière, les mesures électrochimiques réalisées n'ont pas mis en évidence de différence de résistance à la corrosion liée au pH de la solution de TCP.

Les résultats des mesures électrochimiques effectuées sur les couches de TCP apportent assez peu d'information. Des résultats plus intéressants ont été obtenus en étudiant l'effet du post-traitement sur les couches de TCP et ils seront détaillés dans le chapitre VI.

IV.V. Conclusions

Dans ce chapitre, les couches de conversion TCP ont été caractérisées en détail et de nombreux résultats ont été présentés et discutés. Une structure en deux couches a été observée sur les profils ToF-SIMS : la couche externe contient l'oxyfluorure de zirconium, l'oxy-hydroxyde de chrome, l'oxyde d'aluminium et contient également de l'oxyde de cuivre lorsque le pH de la solution de TCP est de 3,0. La couche interne ne contient ni chrome, ni zirconium et est composée d'oxyfluorure d'aluminium et de cuivre. L'analyse du degré d'oxydation du chrome par XPS a mis en évidence la présence de Cr(III) dans la couche de TCP. Aucun pic de Cr(VI) n'a été observé mais l'interprétation du spectre XPS du chrome est délicate et on ne peut pas exclure la présence d'une faible quantité de Cr(VI). Il est toutefois possible d'affirmer que si du Cr(VI) est présent, il représente moins de 0,3 % atomique de la couche de TCP.

Nous avons également observé que la composition de la couche de TCP n'évolue pas de façon significative avec le temps d'immersion, et qu'elle reste la même pour une couche de TCP formée en 2, 5 ou 10 minutes d'immersion, seule l'épaisseur de la couche de conversion évolue avec le temps d'immersion. La croissance des couches de conversion est plus rapide pendant les deux premières minutes d'immersion que lors de la suite de la formation de la couche, ce qui est probablement lié à une diminution de la surface de contact entre la solution et le substrat métallique lorsque la couche de conversion a commencé à se former.

Les résultats AFM ont mis en évidence une morphologie nodulaire de la couche TCP, ce qui confirme les résultats présentés dans la littérature. Nos résultats ont également montré que l'épaisseur des couches de conversion dépend du temps d'immersion, de la concentration et du pH de la solution. Les couches de TCP sont plus épaisses lorsqu'elles sont formées dans une solution à pH de 3,2 que de 3,9. Cette différence d'épaisseur peut entraîner une différence d'irisation, les couches de TCP les plus épaisses étant plus irisées que les autres. Cette différence d'épaisseur entraîne également une différence de fissuration sous vide, une fissuration plus importante étant observée sur des couches de conversion plus épaisses.

Une rugosité interfaciale entre la couche de TCP et le substrat plus importante a été observée dans le cas où le pH est de 3,9 que dans le cas où il est de 3,2. Cela pourrait s'expliquer par une différence de réactivité entre la solution de TCP et le substrat, la solution de TCP au pH de 3,9 serait moins agressive que celle au pH de 3,2 et la couche d'alumine ne serait que partiellement

dissoute dans le cas du bain de TCP au pH de 3,9. La couche de TCP qui se forme sur un substrat recouvert d'une couche d'alumine partiellement dissoute présenterait alors une couche interne plus épaisse.

Nous avons également cherché à savoir si la couche de TCP se formait sur toute la surface de l'alliage d'aluminium, notamment sur les particules intermétalliques et dans les trous existants sur une surface désoxydée. En étudiant la formation de la couche de TCP sur une surface désoxydée, nous avons constaté que ces trous créés par le déchaussement des particules intermétalliques sont bien couverts par la couche de TCP et en étudiant la formation de la couche de TCP sur une surface dégraissée, nous avons observé que la couche de TCP recouvre les particules intermétalliques. La couche de TCP recouvre donc la totalité de la surface de l'alliage d'aluminium. Nos résultats ont mis en évidence un enrichissement en chrome dans la couche de TCP formée au dessus d'une particule intermétallique, il serait intéressant de répéter cette étude sur différents types de particule intermétallique afin de déterminer si cet enrichissement en chrome est toujours observé ou si il n'apparaît que sur certaines particules.

Chapitre V. Couches de conversion ZrCC

Pour certains industriels, la possible présence de chrome hexavalent sur les couches de TCP remet en cause le choix des conversions TCP pour le remplacement des couches de conversion chromâtées et encourage le développement de nouvelles solutions qui ne contiendraient aucun chrome. Les développements actuels s'orientent donc vers la conception de couches de conversion à base de cérium ou de zirconium, avec pour objectif d'égaliser les performances de résistance à la corrosion des couches chromâtées.

Ce chapitre présente les résultats obtenus sur des couches de conversion à base de zirconium, appelées ZrCC pour "Zirconium Conversion Coating". Ces couches sont formées dans des solutions contenant uniquement le sel de K_2ZrF_6 , avec une concentration identique à celle dans les bains de TCP "3C" et à un pH de 3,9.

V.I. Structure et composition d'une couche ZrCC

V.I.1. Profils ToF-SIMS

La Figure V-1 présente les profils en profondeur des ions négatifs obtenus par analyse ToF-SIMS d'un échantillon de AA 2024-T3 recouvert d'un ZrCC 5 minutes (pH = 3,9). Le profil (a) présente les ions utilisés de façon classique pour étudier la composition de la couche de conversion, et permet de définir les trois zones observées dans le chapitre précédent sur les couches de TCP. La zone comprise entre le début du profil et la fin du palier d'intensité de l'ion ZrO_2^- observé ici après 210 ± 20 secondes de décapage est attribuée à la couche externe de ZrCC, dans laquelle des plateaux d'intensités sont observés pour tous les ions représentés sur la Figure V-1 (a). Dans la zone correspondant à la couche interne de ZrCC, allant de la fin de la couche externe au début du palier de Al_2^- (ici 380 ± 20 secondes), des pics d'intensité des ions caractéristiques de cette zone sont observés (Figure V-1 (c)) : AlO_2^- , $AlOF^-$, AlO^- , AlF_2^- et Cu^- . Enfin, la zone correspondant au substrat métallique est définie par le début du plateau d'intensité de l'ion Al_2^- .

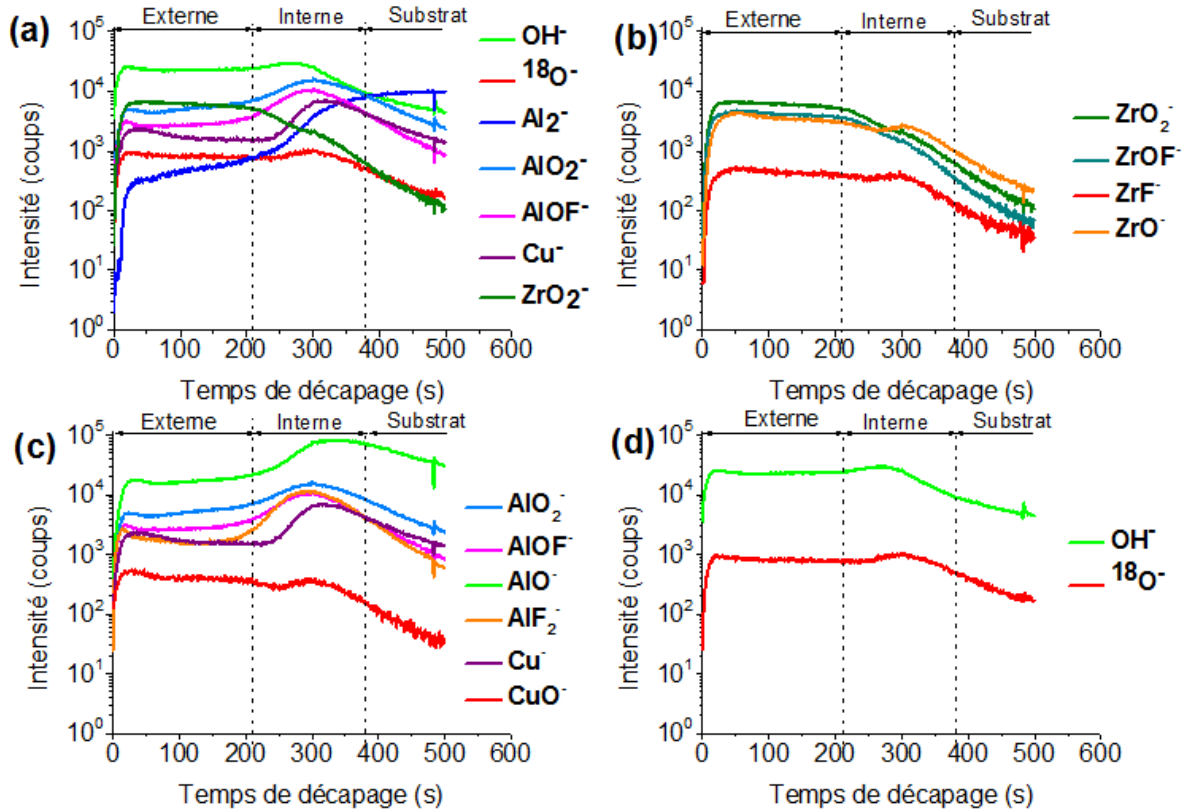


Figure V-1 : Profils en profondeur des ions négatifs obtenus par analyse ToF-SIMS d'un échantillon de AA 2024-T3 recouvert d'un ZrCC 5 minutes (pH = 3,9) présentant différents ions d'intérêt. Le profil (a) montre les signaux utilisés dans le chapitre précédent pour décrire une couche de conversion, (b) présente les signaux des ions associés au zirconium, (c) présente les signaux des ions présentant un pic d'intensité dans la couche interne de TCP et compare les signaux de Cu^- et CuO^- . Enfin le profil (c) compare les signaux OH^- et $^{18}\text{O}^-$.

La Figure V-1 (b) présente les profils en profondeur des ions associés au zirconium. Le même type de figure (Figure IV-2 (a)) avait mis en évidence des allures identiques pour tous les ions associés au zirconium dans le cas des couches de TCP. En revanche, dans le cas des couches de ZrCC (Figure V-1 (b)) les signaux de ZrO_2^- et ZrOF^- chutent avant ceux de ZrF^- et ZrO^- qui présentent un léger pic d'intensité au niveau de la couche interne de ZrCC. Cela peut indiquer la présence de zirconium dans la couche interne du ZrCC, ou que la limite entre la couche externe et la couche interne est moins bien définie pour les couches de ZrCC que pour les couches de TCP. La Figure V-1 (c) permet de comparer les signaux de Cu^- et CuO^- et de faire la même observation que dans le cas des couches de TCP : les deux signaux ont un comportement identique au début du profil, suggérant que le cuivre présent en extrême surface des couches de ZrCC est sous forme oxydée, alors que les deux signaux sont différents au niveau de la couche interne de ZrCC

indiquant que le cuivre serait sous une forme chimique différente de l'oxyde. Enfin, le profil présenté en Figure V-1 (d) permet de comparer les signaux de OH^- et $^{18}\text{O}^-$ et ne révèle pas de différence importante entre ces deux signaux, suggérant un rapport oxyde/hydroxyde constant à travers toute la couche de ZrCC.

Toutes les observations faites sur cette Figure V-1 sont également applicables à un autre échantillon de ZrCC 5 minutes également analysé par ToF-SIMS. Les conclusions tirées de la Figure V-1 sont donc reproductibles et représentatives d'une couche de ZrCC.

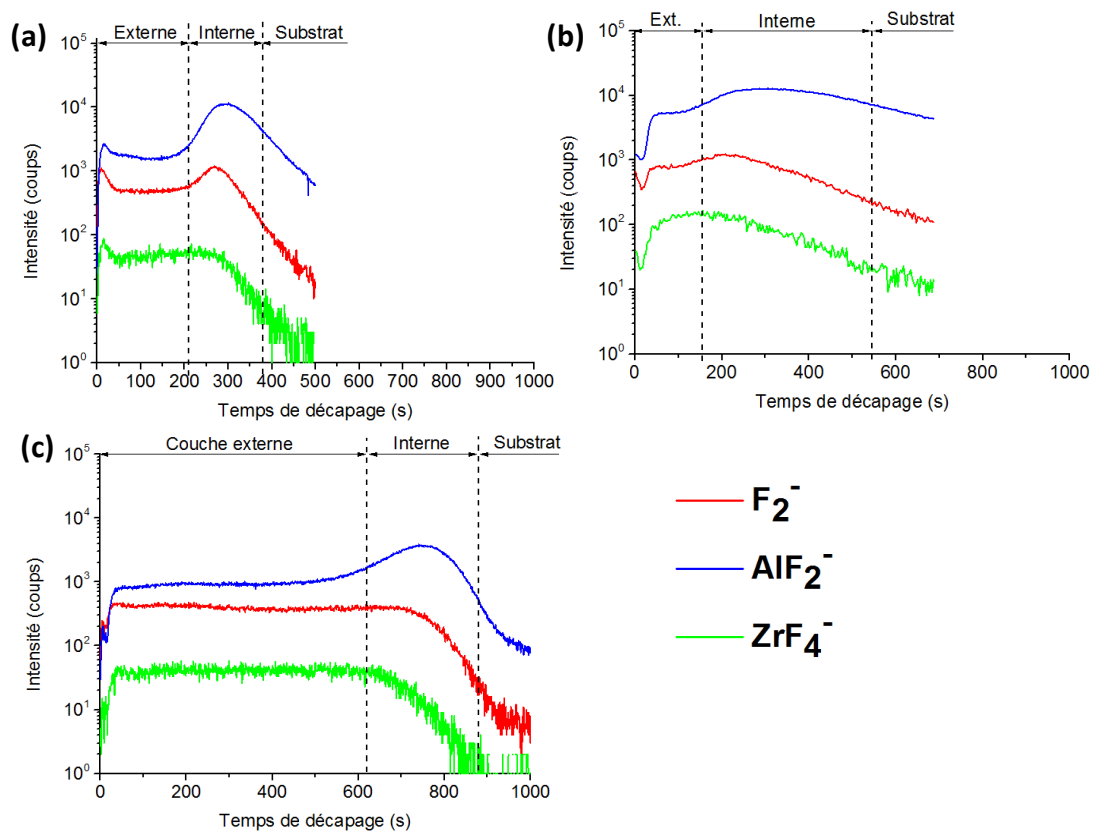


Figure V-2 : Profils ToF-SIMS comparant l'évolution de la l'intensité des ions F_2^- , AlF_2^- et ZrF_4^- en profondeur sur des échantillons de (a) ZrCC 5 min (pH = 3,9) (b) TCP 5 min (pH = 3,9) et(c) TCP 5 min (pH = 3,2).

La Figure V-2 présente les profils en profondeur de trois ions d'intérêt (F_2^- , AlF_2^- et ZrF_4^-) qui n'avaient pas été présentés dans le cas des couches de TCP. La Figure V-2 (a) présente l'évolution de ces ions avec la profondeur analysée sur une couche de ZrCC 5 minutes et met en évidence un pic en au début du profil suggérant un enrichissement en fluor en extrême surface. Le fait que les signaux de AlF_2^- et ZrF_4^- présentent une allure identique à celle de F_2^- au début du profil indique

que le fluor est probablement présent sous forme de fluorure de zirconium et d'aluminium. Les profils des mêmes ions obtenus sur un TCP 5 minutes formé à pH =3,9 (Figure V-2 (b)) ou à pH=3,2 (Figure V-2 (c)) sont représentés pour comparaison et montrent que cet enrichissement en fluor en extrême surface n'est pas observé dans le cas des couches de TCP.

Il est également intéressant de remarquer que les couches de ZrCC sont formées à un pH de 3,9 et que les interfaces observées sur les profils ToF-SIMS sont facilement identifiables, contrairement à ce qu'on observait sur les couches de TCP formées à ce même pH. On peut donc conclure que le pH seul ne peut pas expliquer l'allure des profils observée sur les couches de TCP, et en particulier la forte rugosité, formées à un pH de 3,9.

V.I.2.Épaisseur des couches de ZrCC

L'épaisseur des couches de conversion de type ZrCC a été évaluée par la même méthode que celle utilisée pour les couches de TCP : la profondeur du cratère créé par l'analyse ToF-SIMS est mesurée par profilométrie mécanique. Cette mesure a été réalisée sur deux échantillons de ZrCC différents et la vitesse de décapage calculée à partir de la moyenne de ces deux résultats est de 0,27nm/sec. Cette valeur est donc très proche de la valeur moyenne de 0,28 nm/sec constatée sur les couches de TCP. Pour la suite des calculs d'épaisseur, on conserve donc la vitesse moyenne de décapage de 0,28 nm/sec utilisée précédemment.

Solution	pH	Temps d'immersion (minutes)	Épaisseur couche externe (nm)	Épaisseur couche totale (nm)
TCP	3,9	5	48 ± 6	136 ± 20
ZrCC	3,9	5	52 ± 10	95 ± 10

Tableau V-1 : Épaisseur des couches de TCP et de ZrCC.

Le Tableau V-1 présente l'épaisseur (totale, externe) moyenne d'une couche de ZrCC formée en 5 minutes d'immersion dans une solution à un pH de 3,9 et rappelle, pour comparaison, celle d'une couche de TCP formée dans les mêmes conditions. Il apparaît que les couches externes formées pour les deux types de traitement de conversion ont des épaisseurs similaires, de 48 ± 6 nm pour les couches de TCP et de 52 ± 10 nm pour les couches de ZrCC. En revanche, les épaisseurs totales des couches de conversion semblent différentes, avec une valeur de 136 ± 20 nm pour les TCP et de 95 ± 10 nm pour les couches de ZrCC. La comparaison des épaisseurs totales montre

que dans des conditions identiques de formation (concentration 3C, pH 3,9, temps d'immersion 5 minutes), les couches de TCP sont légèrement plus épaisses que celles de ZrCC. Néanmoins, l'allure des profils ToF-SIMS avec les interfaces mal définies observées pour les TCP à pH=3,9 rend la détermination de l'épaisseur totale délicate, ce qui pourrait expliquer l'écart observé entre les TCP et les ZrCC.

En conclusion, les couches de ZrCC ont des épaisseurs comparables à celles des couches de TCP. La légère différence d'épaisseur déterminée à partir des profils ToF-SIMS pourrait être due à la différence de rugosité entre les couches de TCP et de ZrCC.

V.I.3.Composition des couches de ZrCC

La Figure V-3 présente le spectre XPS général obtenu sur un échantillon de ZrCC 5 minutes et révèle que la surface contient les éléments : Al, Zr, C, O, F et Cu. Les niveaux de cœur de C1s, Al2s, Al2p, Cu2p, F1s, O1s et Zr3d ont été enregistrés et sont présentés sur la Figure V-4, le Tableau V-3 détaille la position en énergie de liaison et propose une attribution chimique pour chacun des pics observés.

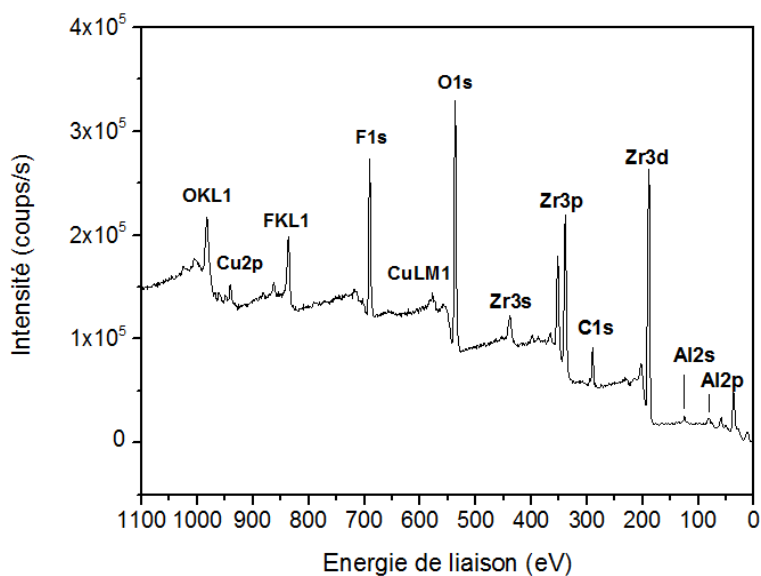


Figure V-3 : Spectre XPS général d'un ZrCC 5 minutes.

L'aire de chacun des pics attribués à la couche de ZrCC (Zr3d, Al2p pic B, Cu2p_{3/2} pic A, F1s pic A, O1s pics A et B) présentés sur la Figure V-4 permet de calculer la composition de la couche de ZrCC, présentée dans la Tableau V-2 ci-dessous. On constate que la couche de ZrCC est plus

riche en fluor que la couche de TCP, le rapport d'intensité O/F étant ici proche de 2 alors qu'il était autour de 5 dans le cas des couches de TCP.

Elément	% atomique
O	46,8
Zr	21,0
F	22,9
Al	7,4
Cu	1,9

Tableau V-2 : Composition globale d'une couche de ZrCC 5 minutes, calculée à partir de l'aire de chacun des pics XPS.

Pic		Attribution	Energie de Liaison (eV)	Energie de liaison corrigée (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)
C1s	A	C=O ou C-F	295,0	289,9	2,3
	B	C-C	290,4	285,0	2,5
Al2p	A	Cu3p (ZrCC)	83,9	78,5	2,6
	B	Oxyfluorure d'Al (ZrCC)	80,8	75,4	2,8
	C	Oxyfluorure d'Al (fissures)	76,2	-	3,4
	D	Al métal (fissures)	72,9	-	1,0
Al2s	A	Cu3s	129,0	123,6	2,1
	B	Oxyfluorure d'Al (ZrCC)	125,5	120,1	2,7
	C	Oxyfluorure d'Al (fissures)	121,2	-	3,4
	D	Al métal (fissures)	117,9	-	1,2
Cu2p _{3/2}	A	Oxyfluorure de Cu(I) (ZrCC)	939,2	933,8	2,6
	B	Oxyfluorure de Cu(I) (fissures)	933,6	-	3,5
F1s	A	Oxyfluorure (ZrCC)	691,2	685,8	2,7
	B	Oxyfluorure d'Al (fissures)	687,7	-	3,1
O1s	A	Oxyfluorure (ZrCC)	538,3	532,9	2,4
	B	Hydroxyde (ZrCC)	536,6	531,2	2,3
	C	Oxyfluorure d'Al (fissures)	533,3	-	3,5
Zr3d _{5/2}		Oxyfluorure (ZrCC)	189,0	183,6	2,3

Tableau V-3 : Energies de liaison (observées et corrigées de l'effet de charge) et largeur à mi-hauteur des pics XPS du ZrCC 5 minutes présentés sur la Figure V-4.

La décomposition suivante est proposée pour interpréter les spectres XPS des niveaux de cœur (Figure V-4 et Tableau V-3) :

- C1s

De la même façon que dans le chapitre précédent, la couche de ZrCC est isolante et un effet de charge est observé pour les signaux provenant de la couche de ZrCC. Le pic de contamination C-C (pic A Figure V-4) observé ici à 290,4 eV est ramené à 285,0 eV et permet de définir la valeur de l'effet de charge comme étant de 5,4 eV. Un second pic B est observé sur le spectre C1s à une énergie de liaison corrigée de 289,9 eV, pouvant être attribué à une contamination C=O ou à une liaison de type C-F [152,159] .

- Al2p

Le spectre XPS expérimental enregistré dans la région de Al2p est décomposé en quatre pics A, B, C et D comme indiqué sur la Figure V-4. L'énergie de liaison corrigée du pic A est de 78,5 eV, ce qui est trop élevé pour être un pic d'aluminium et est attribué au cuivre Cu3p [152,155,248]. Le pic B, à une énergie de liaison corrigée de 75,4 eV, est attribué à un oxyfluorure d'aluminium contenu dans la couche de ZrCC. Le pic correspondant à l'aluminium contenu dans la couche de TCP (chapitre IV) était à une énergie de liaison de 74,7 eV, la plus haute énergie de liaison observée ici est cohérente avec une couche de conversion ZrCC plus riche en fluor que celle de TCP. Cette position de 75,4 eV est également en accord avec les valeurs reportées dans la littérature pour ce type d'oxyfluorure d'aluminium, le pic de Al2p provenant du composé $\text{Al(OH)}_{0,7}\text{F}_{2,3}$ ayant été observé à des énergies de liaison de 75,8 et 76,0 eV [157,230]. La position que nous observons est légèrement inférieure à celles reportées dans la littérature et ce pic B est attribué à un oxyfluorure d'aluminium de type AlOF, moins riche en fluor que $\text{Al(OH)}_{0,7}\text{F}_{2,3}$.

Le pic C à une énergie de liaison de 76,2 eV est attribué à un oxyfluorure d'aluminium riche en fluor [152,230] provenant de la zone analysée au fond des fissures et ne subissant pas d'effet de charge. Enfin le pic D à une énergie de liaison de 72,9 eV est associé à l'aluminium métallique provenant également de la zone analysée au fond des fissures et ne présentant, pas d'effet de charge [152,161].

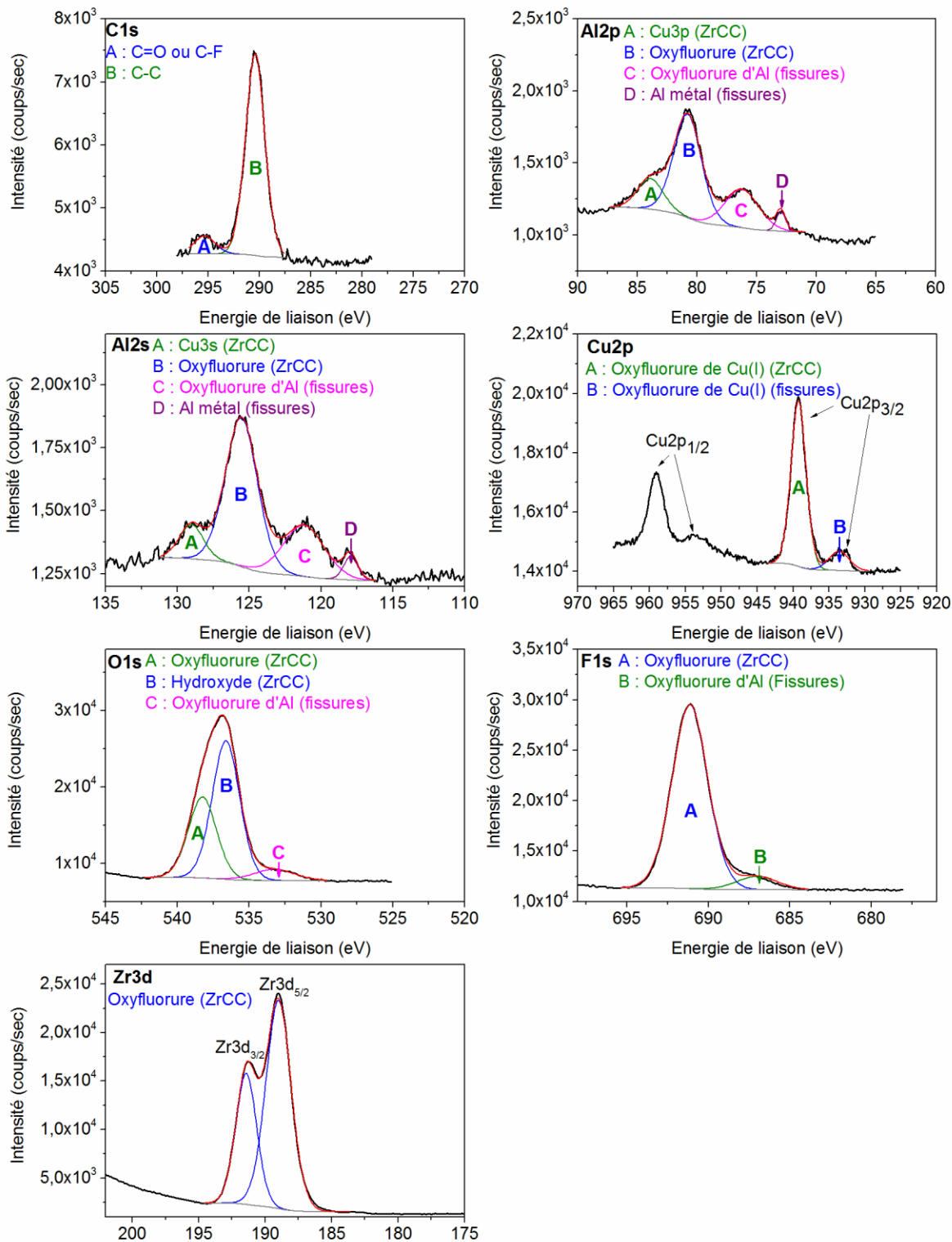


Figure V-4 : Spectres XPS des niveaux de cœur de C1s, Al2s, Al2p, Cu2p, F1s, O1s et Zr3d enregistrés sur l'échantillon ZrCC 5 minutes. Les énergies de liaison de chaque pic sont détaillées dans le Tableau V-3.

- Al2s

Quatre pics sont observés sur le spectre XPS d'Al2s. Le pic A, à une énergie de liaison corrigée de 123,6 eV est associé au cuivre Cu3s présent dans la couche de ZrCC [152]. Le pic B à une énergie de liaison corrigée de 120,1 eV correspond à l'aluminium contenu dans la couche de ZrCC sous forme d'oxyfluorure d'aluminium [157,230]. De la même façon que pour le pic de Al2p, la position en énergie de liaison plus élevée de ce pic sur ZrCC que sur TCP (qui était de 118,8 eV) peut s'expliquer par la plus grande quantité de fluor présent à la surface des couches de ZrCC. Les pics C et D détectés à 121,2 eV et 117,9 eV, respectivement, sont attribués à de l'aluminium provenant des zones analysées au fond des fissures et sont attribués à un oxyfluorure d'aluminium (pic C) [157,159,230] et à de l'aluminium métallique (pic D) [152].

- Cu2p

Quatre pics sont observés sur le spectre Cu2p, les niveaux de cœur Cu2p_{3/2} et Cu2p_{1/2} présentant chacun deux pics, comme indiqué sur la Figure V-4. Le niveau de cœur Cu2p_{3/2} est utilisé pour étudier l'environnement chimique du cuivre et est décomposé en deux pics. Le pic A est attribué à du cuivre contenu dans la couche de ZrCC et subit l'effet de charge, et le pic B est attribué à du cuivre provenant de la zone fissurée de l'échantillon et n'est pas affecté par l'effet de charge. L'absence de satellite de forte intensité permet d'exclure la présence de Cu(II) [155], et les positions en énergie élevées (pic A : 933,8 (corrigé de l'effet de charge) et pic B : 933,6 eV) ne sont pas compatibles avec un cuivre métallique [152,155,159,248]. Ces deux pics sont donc attribués à un cuivre au degré d'oxydation +I, sous forme d'oxyfluorure. La position en énergie attendue pour Cu₂O est comprise entre 932,0 et 932,7 eV [152], les énergies de liaisons plus élevées observées ici sont donc en accord avec des composés riches en fluor de type oxyfluorure de Cu(I).

- F1s

Le niveau de cœur du fluor est modélisé par un pic principal A et un pic B de faible intensité à plus basse énergie de liaison comme indiqué sur la Figure V-4. Ce pic B est à une énergie de liaison de 687,7 eV et est cohérent avec un fluorure d'aluminium [157,159,230]. Compte tenu de l'absence d'effet de charge, ce pic B correspond à l'oxyfluorure d'aluminium présent dans les zones analysées au fond des fissures. Des pics d'oxyfluorure d'aluminium non soumis à l'effet de

charge ont également été observés sur les spectres de Al2s (pic C) et Al2p (pic C) ce qui permet de confirmer cette interprétation. Le pic A est à une énergie de liaison corrigée de 685,8 eV, cette position en énergie est plus élevée que celle de 684,7 eV observée sur les couches de TCP, ce qui peut s'expliquer par la plus forte concentration de fluor sur les couches de ZrCC, décalant les pics vers les hautes énergies de liaison. Tanuma *et al.* ont reporté une énergie de liaison de 685,5 eV pour ZrOF₂ et Böse *et al.* ont indiqué que le composé Al(OH)_{0,7}F_{2,3} présentait un pic de F1s à une énergie de liaison de 686,8 eV [157,245]. Le pic A est donc attribué aux oxyfluorures provenant de la couche de ZrCC, à la fois sous forme d'oxyfluorure de zirconium et d'oxyfluorure d'aluminium [157,159,230].

- O1s

Le niveau de cœur O1s est décomposé en trois pics appelés A, B et C. Le pic C (533,3 eV) est attribué à l'oxygène non soumis à l'effet de charge provenant des zones fissurées, l'énergie de liaison de 533,3 eV correspondant exactement à celle observée au fond des fissures sur l'échantillon de référence étudié dans le chapitre IV et attribué à un oxyfluorure d'aluminium [157,230]. Les pics A et B sont associés à l'oxygène provenant des couches de ZrCC, subissant l'effet de charge. Böse *et al.* [157] ont reporté une énergie de liaison de 533,0 eV pour le composé Al(OH)_{0,7}F_{2,3} et Tanuma *et al.* [245] ont reporté une valeur de 533,2 eV pour le pic de O1s provenant d'un oxyfluorure de zirconium contenant uniquement 3% atomique d'oxygène. Le pic A, observé ici à une énergie de liaison de 532,9 eV, est donc attribué aux oxyfluorures provenant de la couche de ZrCC, à la fois sous forme d'oxyfluorure de zirconium et d'aluminium. Le pic B, observé ici à une énergie de liaison corrigée de 531,2 eV, est attribué aux hydroxydes de zirconium et d'aluminium présents à la surface de la couche de ZrCC. Cette attribution est en accord avec les valeurs présentes dans la littérature, Barr *et al.* ont reporté une énergie de liaison de 531,2 eV pour le pic de O1s correspondant à Zr(OH)₄ [160], et Chidambaram *et al.* ont observé un pic d'O1s sur un hydroxyde d'aluminium à une énergie de liaison de 531,3 eV [161].

- Zr3d

Le pic associé au niveau de cœur Zr3d_{5/2} est observé à une énergie de liaison corrigée de 183,6 eV (Figure V-4), ce qui est plus élevé que la contribution du pic à 182,9 eV qui avait été observée sur un TCP et attribué à une liaison de type Zr-F. Cette valeur reste toutefois inférieure à la valeur

de 185,0 eV attendue pour ZrF_4 [152,159,234,246] et indique donc que le zirconium est présent sous forme d'oxyfluorure, plus riche en fluor que les couches de TCP. Tanuma *et al.* ont observé le pic de $Zr3d_{5/2}$ correspondant à un oxyfluorure de zirconium de type $ZrOF_2$ à une énergie de liaison de 183,8 eV [245], ce qui renforce l'attribution proposée.

En conclusion, l'analyse XPS permet de déterminer la composition de la surface de la couche de ZrCC ainsi que celle de la zone analysée au fond des fissures. La couche de ZrCC est composée d'hydroxyde et d'oxyfluorure de zirconium, d'aluminium, et du cuivre (I), la composition atomique de cette couche est détaillée dans le Tableau V-2. En utilisant les résultats XPS décrits ci-dessus, il est possible de déterminer un environnement chimique pour chaque élément qui soit en accord avec les énergies de liaisons observées ainsi qu'avec la composition globale de la couche de ZrCC. Ainsi, le zirconium serait présent sous forme de $ZrO(OH)F$, l'aluminium sous forme de $AlOF$ et le cuivre sous forme de $Cu_2(OH)F$. La surface de la couche de ZrCC analysée par XPS contient plus de fluor que la couche de TCP et cela explique le déplacement de tous les pics XPS vers les plus hautes énergies de liaison. La zone analysée au fond des fissures ne contient pas de zirconium, et est composée d'oxyfluorure d'aluminium et de cuivre (I). Cette analyse a été réalisée en deux points différents sur le même échantillon ainsi que sur un deuxième échantillon ZrCC 5 minutes et les résultats obtenus sont similaires.

V.I.4.Morphologie

La morphologie des couches de ZrCC a été étudiée par MEB et par imagerie ToF-SIMS. L'image MEB présentée sur la Figure V-5 montre la surface d'une couche de ZrCC 5 minutes et met en évidence la fissuration de la couche de conversion de manière comparable à ce qui a été observé sur les couches TCP dans le chapitre précédent.

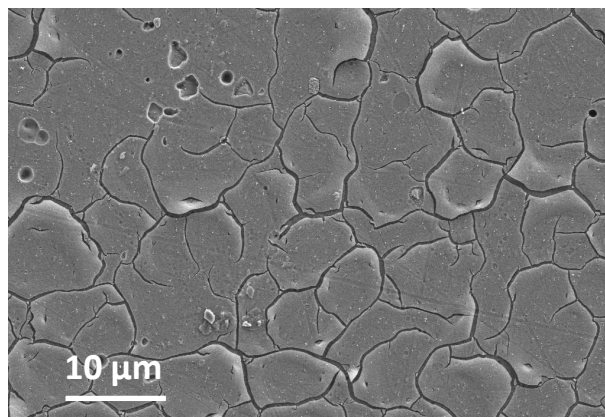


Figure V-5 : Image MEB d'un échantillon ZrCC 5 minutes.

Les images chimiques obtenues par analyse ToF-SIMS à la surface de couches de ZrCC formée après 2 minutes (Figure V-6 (a)) ou 5 minutes d'immersion (Figure V-6 (b)) permettent également d'observer la fissuration des couches de conversion. Il apparaît que la couche de ZrCC formée après deux minutes d'immersion (Figure V-6 (a)) ne fissure pas, puisque toutes les images chimiques (O^- , F^- , AlO^- et ZrO_2^-) présentées sont homogènes. En revanche la couche formée après cinq minutes d'immersion (Figure V-6 (b)) présente une fissuration importante. Les fissures sont clairement visibles sur l'image chimique de AlO^- , l'intensité du signal de l'ion AlO^- étant plus élevé au niveau de ces fissures. Les fissures sont également légèrement visible sur l'image chimique des ions F^- , indiquées par la faible intensité de ces zones, révélant la morphologie de l'échantillon et les creux observés au niveau des fissures. Comme discuté dans le chapitre IV, la fissuration est due à une déshydratation des couches de conversion accélérée par le vide auquel elles sont exposées lors de l'analyse. La différence de fissuration constatée entre ces deux échantillons s'explique par une différence d'épaisseur, la couche de ZrCC 5 minutes est plus épaisse que celle de ZrCC 2 minutes et présente donc une fissuration plus importante.

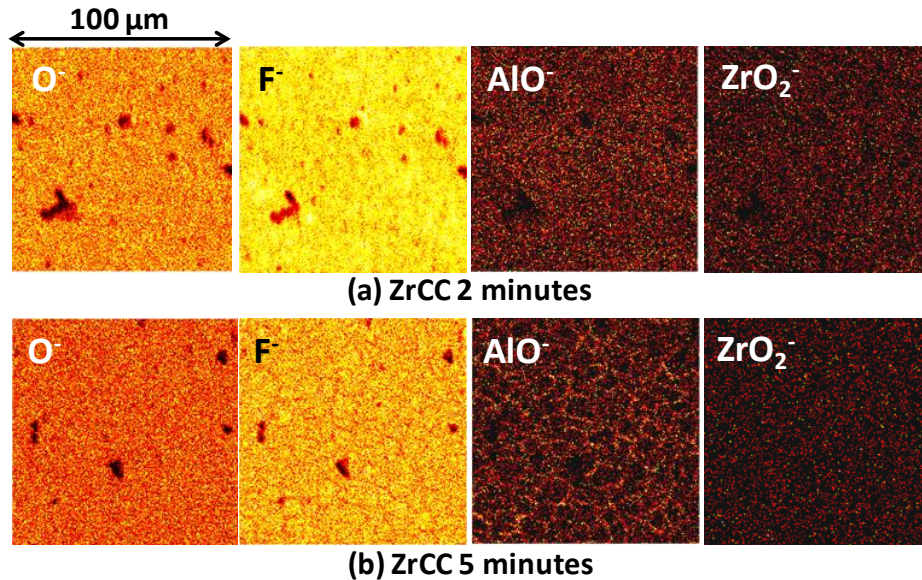


Figure V-6 : Image ioniques de la surface d'un (a) ZrCC 2 et (b) 5 minutes obtenues par ToF-SIMS. Images des ions O^- , F^- , AlO^- , et ZrO_2^- . Chaque image correspond à une zone de $100 \times 100 \mu m^2$.

V.II. Mécanisme de formation des couches de conversion

Le mécanisme de formation de la couche de conversion TCP a été largement traité et en partie élucidé par différents travaux, et notamment ceux de Li et al. [81] qui ont mesuré l'augmentation de pH à l'interface entre le métal et la solution de conversion dans le cas de solutions de TCP et de Zr-Ti. Cette partie de chapitre traite du mécanisme de formation des couches de conversion de façon générale, et n'est pas dédié aux couches de ZrCC exclusivement. Dans la perspective de développer de nouvelles couches de conversion sans chrome, la compréhension des mécanismes de formation est essentielle et l'étude des couches de ZrCC est abordée ici comme une première étape vers le développement de couches de conversion sans chrome.

Afin de suivre la formation de la couche de conversion *in situ*, une méthode de suivi de l'OCP au cours du temps est décrite dans la littérature [2,3,75] et a été utilisée ici. Le principe de cette expérience est de mesurer le potentiel libre (OCP) à la surface d'un échantillon de AA 2024-T3 désoxydé, utilisé comme électrode de travail. La solution de conversion que l'on souhaite étudier est utilisée comme électrolyte et les échantillons sont désoxydés la veille de la mesure. Le délai entre la désoxydation de l'échantillon et la mesure de l'OCP est compris entre 17 H et 20 H, ce délai a été choisi afin de pouvoir réaliser plusieurs expériences en une demi-journée et de

minimiser les variations possibles de l'épaisseur et de la composition de la couche d'alumine entre les échantillons. La reproductibilité de chaque résultat présenté a été vérifiée en répétant chaque expérience au minimum trois fois.

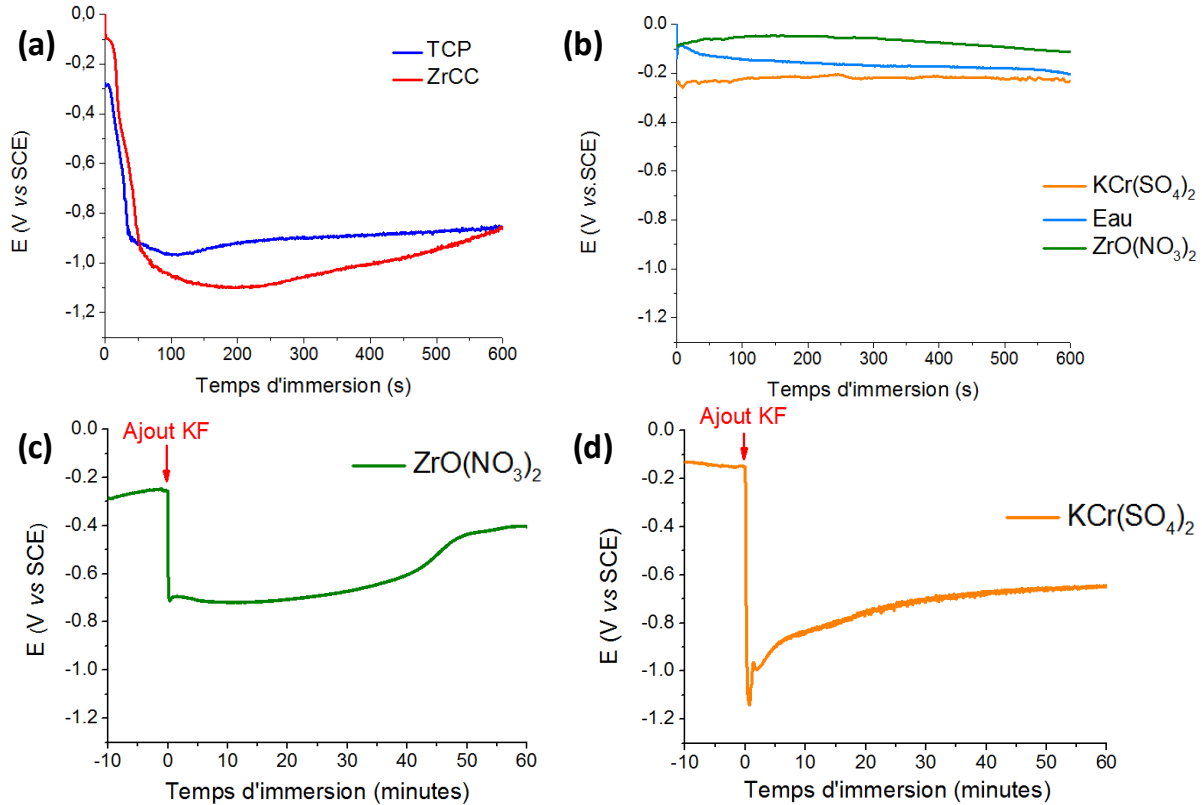


Figure V-7 : Mesure du potentiel à circuit ouvert (OCP) en fonction du temps, utilisée pour suivre la formation de la couche de TCP *in situ*. (a) dans des solutions de TCP et de ZrCC (b) dans de l'eau et des solutions de $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$ et $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ (c) dans une solution de $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ à laquelle KF est ajouté en cours d'expérience (d) dans une solution de $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$ à laquelle KF est ajouté en cours d'expérience. Le pH de chaque solution est ajusté à 3,9 et l'expérience est réalisée sur un échantillon de AA 2024-T3 désoxydé entre 17 H et 20 H avant l'expérience.

La Figure V-7 présente les résultats obtenus pour différentes solutions de conversion, dont tous les pH ont été ajusté à 3,9. Le résultat obtenu avec la solution de TCP classique est présenté par la courbe bleue sur la Figure V-7 (a) et confirme les résultats présentés par Li *et al.* [3]. Le mécanisme de formation de la couche de TCP se décompose en deux étapes. La première étape est la dissolution de la couche d'oxyde natif du substrat provoquée par les ions fluorures présents dans la solution et facilitée par l'acidité du milieu [3,74,78]. Cette attaque de la couche d'alumine est caractérisée par la chute de potentiel observée au début de la mesure d'OCP (Figure V-7 (a)). La dissolution de l'oxyde natif met à nu le métal sous-jacent qui subit alors une dissolution et une

oxydation au contact de la solution. Cette réaction d'oxydation du métal s'accompagne d'une réduction de l'oxygène dissout et éventuellement d'une formation d'hydrogène, qui consomment des protons et provoquent donc une augmentation locale du pH à l'interface entre le métal et la solution [3,74,78,80]. L'augmentation du pH est responsable de la précipitation d'oxyde et d'hydroxyde de Cr^{3+} et Zr^{4+} à la surface [77]. Cette précipitation des espèces présentes en solution constitue la deuxième étape du mécanisme de formation de la couche de TCP et est caractérisée par une augmentation du potentiel. Le potentiel augmente ici d'environ 0,06 V, ce qui est en accord avec les résultats présentés par Li *et al.* [3].

La courbe rouge sur la même figure (La Figure V-7 (a)) présente le résultat obtenu dans une solution contenant uniquement le sel de K_2ZrF_6 (ZrCC) et montre un résultat similaire, le potentiel chute avant d'augmenter de façon progressive, indiquant que le mécanisme de formation de la couche de ZrCC est globalement similaire à celui d'une couche de TCP. Contrairement à ce qui est observé dans le cas des TCP, la courbe d'OCP dans une solution de ZrCC ne présente pas de palier de potentiel mais le potentiel continue d'augmenter progressivement avec le temps d'immersion. Le fait que le potentiel ne se stabilise pas pourrait indiquer que la couche de ZrCC continue de croître de façon importante, même après des temps d'immersion longs (500 secondes), cela suggérerait que la couche formée est très défectueuse, permettant un accès facile de la solution à l'interface avec le métal.

La Figure V-7 (b) présente les résultats obtenus pour des solutions de $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$ (concentration en Cr égale à celle de la solution de TCP) et $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ (concentration en Zr égale à celle de la solution de TCP et de ZrCC) ainsi que ceux obtenus lorsque l'électrolyte est de l'eau à un pH de 3,9. Le résultat obtenu pour ces trois solutions est identique, le potentiel reste stable au cours du temps et aucune couche de conversion ne se forme. Le fait que le potentiel reste stable dans l'eau au pH de 3,9 indique que l'acidité de l'eau n'est pas suffisante pour attaquer la couche d'alumine.

La Figure V-7 (c) présente le résultat obtenu pour la solution de $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$, le début de la courbe indique que le potentiel est stable dans cette solution, tel que constaté sur la figure (b). Après 10 minutes de stabilité du potentiel, une solution concentrée de KF est ajoutée à la pipette pasteur dans la cellule électrochimique, et une chute de potentiel immédiate est observée. Après cette chute, le potentiel reste stable pendant environ 40 minutes avant d'augmenter. La même expérience a été réalisée dans une solution de $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$, la courbe d'OCP obtenue est présentée sur la Figure V-7 (d). Une chute du potentiel est observée immédiatement après l'ajout de KF

dans la cellule électrochimique, telle qu'observé dans le cas de la solution de $ZrO(NO_3)_2$ (Figure V-7 (c)). En revanche, dans le cas de la solution de $KCr(SO_4)_2$ (Figure V-7 (d)) la repassivation est immédiatement observée après cette chute, contrairement au cas de la solution de $ZrO(NO_3)_2$ où un palier de potentiel était observé avant la repassivation. Les résultats présentés sur la Figure V-7 (c) et (d) démontrent que la présence de fluorures est nécessaire à la formation d'une couche de conversion, et confirment que la chute de potentiel observée est liée à une attaque de la couche d'alumine par les fluorures.

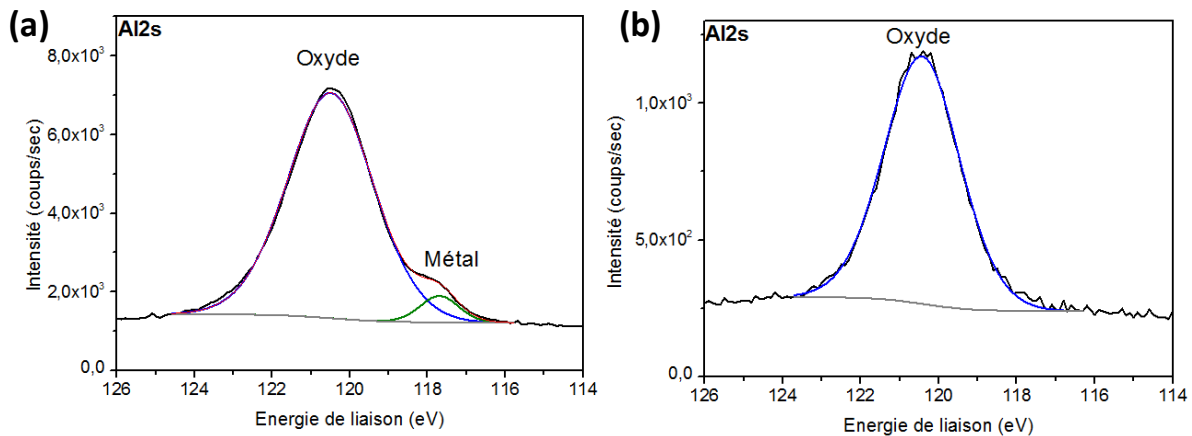


Figure V-8 : Spectre XPS de Al2s sur un échantillon désoxydé (a) et sur un échantillon désoxydé puis immergé dans de l'eau bouillante pendant 10 minutes (b).

Cette expérience a également été réalisée sur un échantillon de AA 2024-T3 désoxydé puis immergé dans de l'eau bouillante pendant 10 minutes. La Figure V-8 présente les spectres XPS de Al2s obtenus sur cet échantillon (b) ainsi que sur un échantillon désoxydé (a). Le pic de Al2s de l'échantillon désoxydé (Figure V-8 (a)) est décomposé en deux pics, l'un correspondant à de l'aluminium métallique, à une énergie de liaison de 117,7 eV, l'autre à une énergie de 120,5 eV est attribué à un oxyde d'aluminium Al_2O_3 [10,159]. Le spectre XPS d'Al2s enregistré sur l'échantillon désoxydé puis immergé dans l'eau bouillante pendant 10 minutes (Figure V-8 (b)) présente une seule composante à une énergie de liaison de 120,5 eV, attribué à l'oxyde d'aluminium. L'aire des pics attribués à l'oxyde d'aluminium et au métal permettent de déterminer l'épaisseur de la couche d'alumine [10]. Sur l'échantillon désoxydé, la couche d'alumine est d'environ 5 nm, alors que l'absence de composante métallique sur le spectre Al2s de l'échantillon qui a été immergé dans de l'eau bouillante pendant 10 minutes indique que l'épaisseur de la couche d'alumine est supérieure à 10 nm.

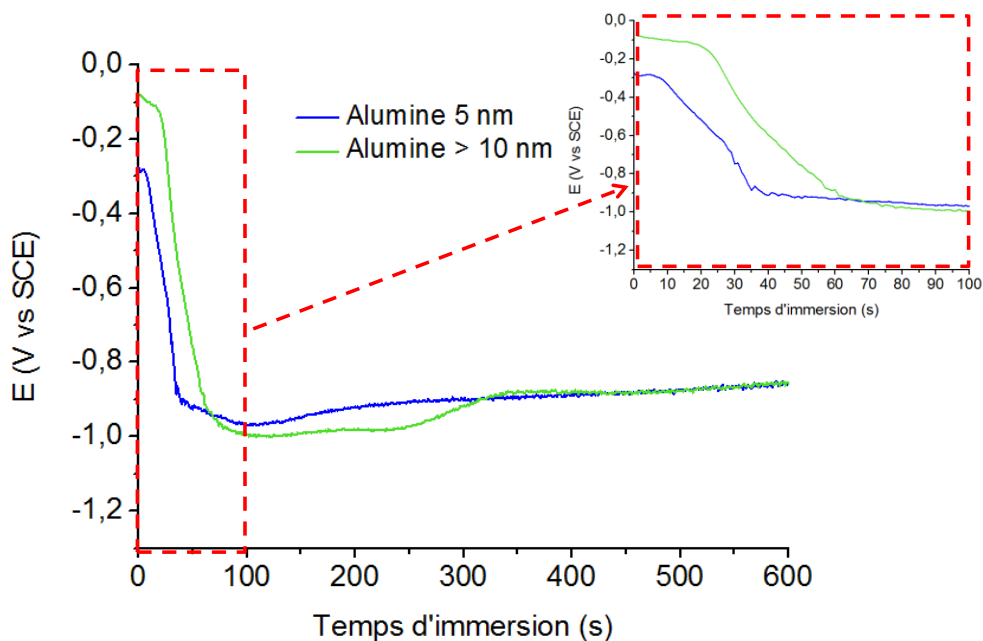


Figure V-9 : OCP *in-situ* en fonction du temps dans une solution de TCP sur des substrats de AA 2024-T3 avec des couches d'alumine de différentes épaisseurs.

La Figure V-9 présente le résultat de la mesure d'OCP réalisée sur ces échantillons présentant des épaisseurs d'alumine différentes. La courbe bleue présente le résultat obtenu sur une surface désoxydée et déjà présenté sur la Figure V-7 (a) et la courbe verte présente la courbe d'OCP enregistrée sur l'échantillon dont l'épaisseur de couche d'alumine a été augmentée par immersion dans l'eau bouillante. Il apparaît que sur cet échantillon, la chute de potentiel ne commence qu'après environ 20 secondes d'immersion dans la solution, alors qu'elle est observée après 5 secondes d'immersion dans le cas d'un échantillon désoxydé. Dans les deux cas, le minimum de potentiel est d'environ -0,98 V vs ECS, il est atteint après 35 secondes d'immersion dans le cas de l'échantillon désoxydé, et après 60 secondes dans le cas de l'échantillon possédant la couche d'alumine plus épaisse. Enfin, le plateau de potentiel est atteint après 200 secondes d'immersion dans le cas de la couche d'alumine la plus fine, et après 320 secondes d'immersion pour l'échantillon dont la couche d'alumine dépasse 10 nm. La composition de la solution étant identique dans les deux expériences, les différences observées sont attribuées à la différence d'épaisseur de la couche d'alumine. Lorsque la couche d'alumine est plus épaisse, le temps nécessaire pour la dissoudre par l'attaque des fluorures est plus long, ce qui explique que la chute de potentiel soit décalée dans le temps sur l'échantillon qui a subi une immersion dans l'eau bouillante par rapport à celui qui est désoxydé. Une expérience similaire avait été réalisée par Li

et al. [3], les auteurs avaient observé une chute de potentiel beaucoup plus lente (500 secondes) dans le cas d'un échantillon immergé dans de l'eau bouillante que dans le cas d'un échantillon désoxydé pour lequel le potentiel minimum était atteint après 100 secondes d'immersion dans la solution de TCP. En revanche, leurs résultats montraient une chute de potentiel progressive et commençant dès l'immersion de l'échantillon dans la solution, alors que nous avons observé un palier de potentiel au début de la mesure de l'OCP, puis une chute de potentiel se faisant à la même vitesse sur les deux échantillons. Notre résultat est donc légèrement différent de celui reporté par Li et al., les deux résultats permettent toutefois de faire la même conclusion : une épaisseur d'oxyde plus importante à la surface de l'échantillon ralentit l'attaque de l'échantillon et la formation de la couche de TCP, ce qui confirme que la première étape de formation de la couche est liée à la dissolution de la couche d'oxyde. Ce résultat montre également que l'état de la surface avant conversion peut avoir une influence sur la formation de la couche de conversion et sur ses caractéristiques, il est donc important de contrôler les traitements auxquels la surface est exposée avant l'étape de conversion.

V.III. Résistance à la corrosion

Des mesures de polarisation potentiodynamique ont été réalisées dans différents électrolytes afin d'évaluer la résistance à la corrosion des couches de ZrCC. Les résultats sont peu reproductibles, et ceux présentés sur la Figure V-10 sont les plus représentatifs des différents essais et ont été obtenus au minimum trois fois de manière identique.

La Figure V-10 compare les courbes de polarisation d'une couche de ZrCC (courbe bleu) à celle obtenue sur une couche de TCP (courbe rouge), les deux couches de conversion sont formées par immersion durant 10 minutes dans la solution de conversion dont le pH est ajusté à 3,9. Les résultats obtenus sur les deux échantillons présentent les branches cathodiques et anodiques et le potentiel de piqûration. On remarque que les courants cathodiques, anodiques et les potentiels de piqûration sont très proches quel que soit le traitement de conversion utilisé. La seule différence est le potentiel de corrosion, qui est légèrement plus élevé dans le cas des TCP que des ZrCC. Les résultats sont donc très similaires et ne permettent pas de mettre en évidence des différences de résistance à la corrosion entre les couches de conversion ZrCC et TCP.

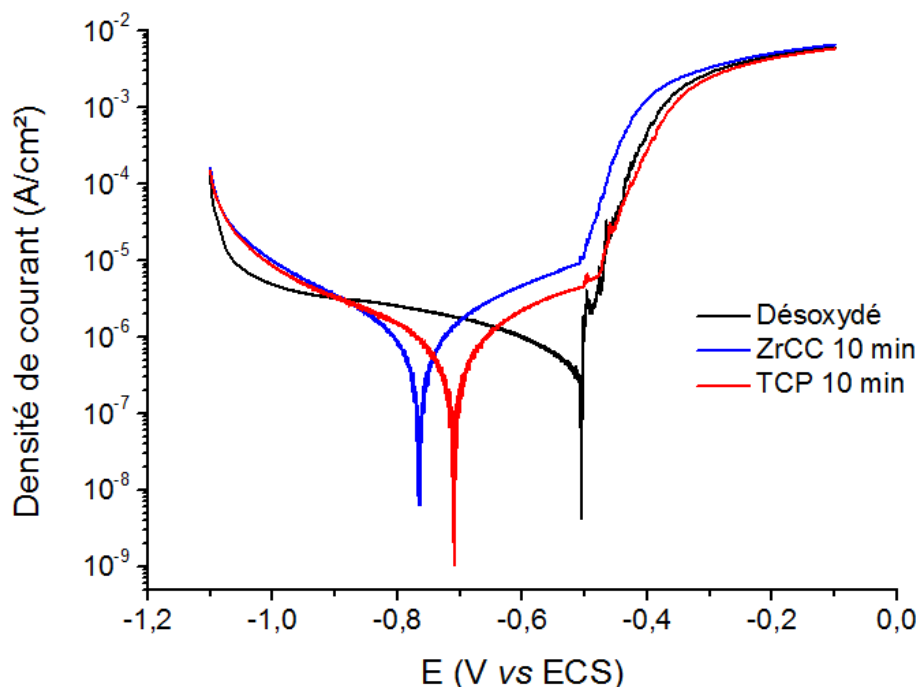


Figure V-10 : Courbes de polarisation dans une solution de 0,1 mol/L NaCl, sur un échantillon désoxydé et sur des échantillons de TCP 10 min et ZrCC 10 min, de -1,1 à -0,1 V vs ECS (vitesse de balayage 1mV/s).

En revanche, les essais de résistance à la corrosion réalisés au brouillard salin (BS) montrent une différence marquée entre les deux couches de conversion. Les résultats obtenus au brouillard salin peuvent également présenter des variations importantes de résultats entre deux échantillons préparés de manière identique. Néanmoins les résultats obtenus ici sur des échantillons TCP et ZrCC sont suffisamment différents pour être significatifs. Des photos de plaques de TCP et de ZrCC après 90 H d'exposition au brouillard salin sont présentées sur la Figure V-11 et montrent la grande différence de résistance à la corrosion entre ces deux types de conversion. Les plaques (12x7cm) de TCP présentent en général moins de 2 piqûres après 90 H d'exposition au BS, alors que celles de ZrCC sont totalement corrodées. Les couches de ZrCC présentent donc une mauvaise résistance à la corrosion, et sont loin d'égaliser celles des couches de TCP. Les travaux réalisés par Lunder *et al.* [121] sur des couches de conversion à base de zirconium et de titane formées sur un alliage d'aluminium AA6060 aboutissent à des conclusions similaires en indiquant que ces couches n'améliorent pas la résistance à la corrosion de l'alliage de façon significative.

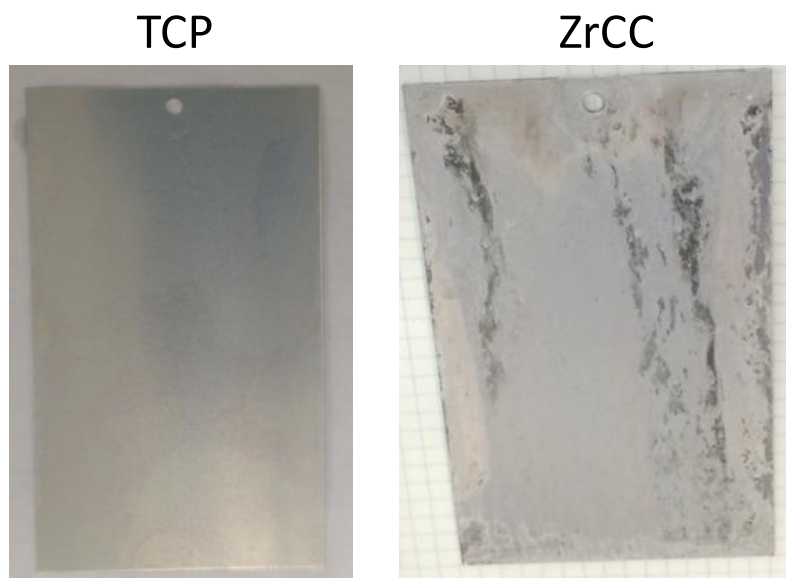


Figure V-11 : Photo de plaques de AA 2024-T3 recouvertes de TCP (à gauche) ou de ZrCC (à droite) après 90 H d'exposition au brouillard salin.

V.IV. Conclusions

L'étude des couches de conversion ZrCC a révélé plusieurs points communs avec les couches de TCP. Les épaisseurs des deux types de couches de conversion sont similaires. Les couches externes ont des épaisseurs identiques et de faibles variations, non significatives, sont mesurées sur les épaisseurs totales. De la même façon que les couches de TCP, les couches de ZrCC présentent une structure en deux couches avec une couche externe contenant le zirconium et une couche interne composée d'oxyfluorure d'aluminium et de cuivre. Les couches de ZrCC présentent un enrichissement en fluor en extrême surface, contrairement aux couches de TCP. L'analyse XPS réalisée à la surface des couches de ZrCC confirme une concentration en fluor plus importante sur les couches de ZrCC que celles de TCP, et indique que la surface des couches de ZrCC est composée principalement d'hydroxydes et d'oxyfluorures de zirconium (de type $ZrO(OH)F$) et d'aluminium (de type $AlOF$) (une faible quantité d'oxyfluorure de $Cu(I)$ étant également détectée). La fissuration des couches de ZrCC a également été observée par MEB de façon comparable aux couches de TCP, et l'impact de l'épaisseur de la couche de conversion sur l'importance de la fissuration a également été observé.

La méthode de mesure de l'OCP *in situ* pendant la formation de la couche de conversion permet d'étudier les mécanismes de formation des différentes couches de conversion et a mis en évidence le rôle essentiel des fluorures dans l'attaque de la couche d'alumine. Ce type d'expérience a également permis de vérifier que le temps nécessaire pour réduire la couche d'alumine dépend de l'épaisseur de cette couche. Enfin, la mesure d'OCP réalisée dans une solution de conversion ZrCC a montré que le mécanisme de formation des couches de ZrCC est globalement similaire à celui des TCP. Ce mécanisme se décompose en deux étapes : une première étape d'attaque de la couche d'alumine provoquant une chute de potentiel, suivie de la seconde étape de formation de la couche de conversion entraînant une augmentation du potentiel. Le fait que le potentiel ne se stabilise pas dans le cas des couches de ZrCC (contrairement aux TCP) pourrait indiquer que la couche de ZrCC est plus poreuse et défectueuse que la couche de TCP, permettant un accès de l'électrolyte au substrat une fois la couche de conversion formée. Cette porosité importante des couches de ZrCC pourrait être à l'origine de leur mauvaise résistance à la corrosion.

Les couches de ZrCC ne permettent pas d'égaliser les performances de résistance à la corrosion des couches de TCP, ce qui pourrait s'expliquer par la porosité importante des couches de ZrCC ainsi que par leur forte concentration en fluor. En revanche, les couches de ZrCC peuvent être envisagées comme point de départ pour mettre au point une nouvelle conversion sans chrome. Une des solutions envisagées pour développer une nouvelle conversion sans chrome serait de coupler le sel de zirconium avec un inhibiteur de corrosion. La méthode de suivi de l'OCP *in situ* peut être utilisée pour étudier la formation des couches de conversion dans ces nouvelles solutions. Le fait que les couches de TCP soient en réalité principalement des couches d'oxyfluorure de zirconium (pourcentage de chrome dans TCP = 5% at.) et le fait que les couches de ZrCC aient des épaisseurs et des mécanismes de formation similaires à celles des couches de TCP permettent de penser que la piste de recherche visant à ajouter un inhibiteur de corrosion aux conversions ZrCC est prometteuse.

Chapitre VI. Effet du post-traitement sur les couches de conversion

Le post-traitement est utilisé afin d'améliorer la résistance à la corrosion des couches de conversion TCP. La solution de post-traitement utilisée industriellement, appelé SOCOSURF PACS, contient deux éléments principaux qui sont un sel de lanthane et du peroxyde d'hydrogène. Dans ce chapitre, l'effet du post-traitement sur la résistance à la corrosion, la composition et la morphologie des couches de conversion est étudié, incluant les couches de TCP et de ZrCC. Afin de comprendre l'effet de chaque constituant du bain de post-traitement, notre approche a été de préparer et d'étudier deux solutions de post-traitement, l'une contenant uniquement le sel de lanthane et l'autre uniquement le peroxyde d'hydrogène.

VI.I. Résistance à la corrosion des couches de conversion

- Résultats Brouillard Salin (BS) sur TCP

Les résultats obtenus au brouillard salin peuvent présenter des variations importantes entre échantillons identiques. Les résultats obtenus ici sont donc des résultats moyennés. La résistance à la corrosion au BS est évaluée en mesurant le nombre d'heure d'exposition que subit la plaque (12x7cm) de AA 2024-T3 avant apparition de 2 piqûres (visibles à l'œil nu).

Lorsque le substrat de AA 2024-T3 est recouvert de TCP sans post-traitement, la résistance moyenne au BS est de 96 h. Lorsque la couche de TCP a subi le post-traitement, la résistance au BS est en moyenne de 360 h. Le post-traitement permet donc d'améliorer de façon significative la résistance à la corrosion des couches de TCP.

- Résultats OCP et courbes de polarisation sur TCP

La Figure VI-1 présente les résultats des mesures d'OCP et de courbes de polarisation réalisées dans une solution de 0,1 M NaCl sur un échantillon de TCP sans post-traitement et sur des échantillons de TCP ayant subi soit le post-traitement complet (lanthane + H₂O₂), soit un post-traitement contenant uniquement l'un des constituants : le lanthane, ou le peroxyde d'hydrogène.

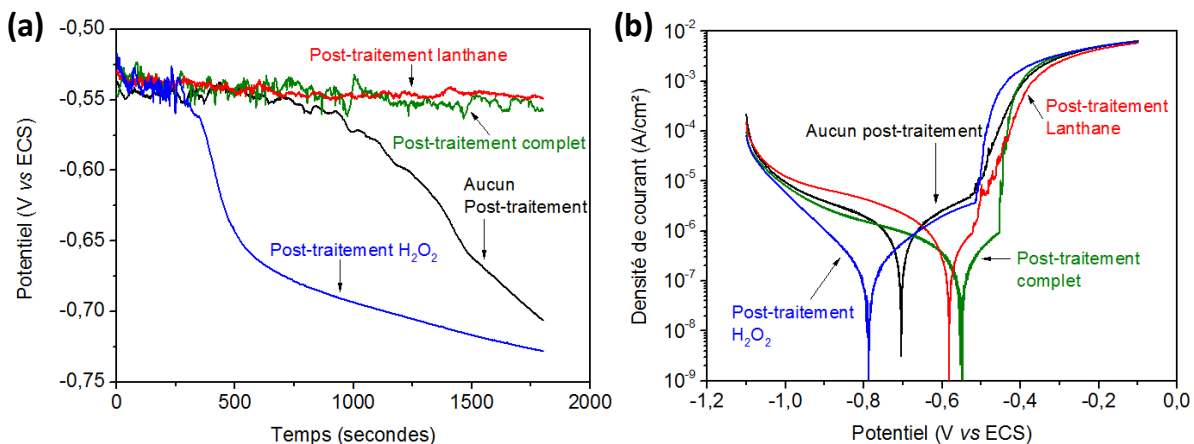


Figure VI-1 : (a) Mesure du potentiel à circuit ouvert en fonction du temps et (b) courbes de polarisation de -1,1 à -0,1 V vs ECS (vitesse de balayage 1 mV/s) sur un échantillon TCP 10 minutes, et des échantillons de TCP 10 minutes soumis aux post-traitements complet, H₂O₂ ou lanthane. Mesures réalisées dans une solution NaCl 0,1 mol/L.

Pour tous les échantillons, l'OCP commence à une valeur comprise entre -0,52 et -0,55 V/ECS (Figure VI-1 (a)). L'OCP reste relativement stable pour les échantillons qui ont subi le post-traitement lanthane ou complet, avec une valeur finale de -0,55 V/ECS après 1800 secondes de mesure. En revanche, la valeur de l'OCP diminue au cours du temps pour les deux autres échantillons. Pour le TCP sans post-traitement, l'OCP commence à diminuer progressivement à partir de 800 secondes d'immersion et atteint la valeur de -0,70 V/ECS à la fin de la mesure. Pour l'échantillon de TCP qui a subi le post-traitement contenant le peroxyde d'hydrogène, l'OCP commence à diminuer rapidement après 300 secondes de mesure et atteint une valeur finale de -0,72 V/ECS.

Le fait que le potentiel observé au début de la mesure de l'OCP soit proche du potentiel de piqûration ($E_{pit} \approx -0,51$ V/ECS) suggère que tous les échantillons subissent une piqûration lors de l'immersion dans une solution de 0,1 M NaCl [249]. La chute de l'OCP a été observée de façon reproductible sur tous les échantillons après traitement TCP et TCP + post-traitement H₂O₂ qui ont été étudiés, alors que le potentiel reste stable sur cette période de trente minutes pour tous les échantillons de TCP + post-traitement complet et TCP + post-traitement lanthane. Cette chute de l'OCP est donc révélatrice d'une réelle différence entre ces échantillons, cependant son explication peut faire l'objet de différentes interprétations. L'observation de ces échantillons à la binoculaire révèle de nombreuses piqûres sur les échantillons dont l'OCP a chuté alors qu'aucune

piqûre n'est observée dans le cas où l'OCP est resté stable. Il est probable que les échantillons pour lesquels l'OCP reste stable subissent des phénomènes de piqûration, mais que les piqûres se repassivent ou qu'elles soient de trop petites taille pour être observables avec la binoculaire. La chute de l'OCP pourrait donc indiquer une piqûration importante de l'échantillon [122,249]. Andreatta *et al.* [122] ont également observé une chute de l'OCP après des immersions de longue durée dans une solution de NaCl sur des couches de conversion et ont mentionné que la chute de l'OCP pouvait être attribuée à l'amorçage des phénomènes de corrosion localisée. La stabilité de l'OCP observée pour les TCP ayant subi les post-traitements complet et lanthane pourrait donc être interprétée comme une amélioration de la résistance à la corrosion par rapport aux autres échantillons. Ces deux post-traitements semblent stabiliser la couche de TCP et il est possible que le lanthane déposé dans la couche de conversion lors du post-traitement permette de colmater la couche de TCP et de ralentir l'accès des ions chlorures au substrat d'aluminium. Cela indiquerait donc une amélioration des propriétés barrière de la couche de TCP après les post-traitements contenant du lanthane. La chute de l'OCP observée pour les échantillons sans post-traitement et avec le post-traitement H₂O₂ indiquerait au contraire une piqûration plus importante de ces échantillons, pour lesquels la porosité de la couche de conversion permettrait le passage des ions chlorures jusqu'au substrat.

La Figure VI-1 (b) présente les courbes de polarisation obtenues sur les mêmes échantillons. Le courant cathodique le plus faible est observé pour l'échantillon TCP + post-traitement H₂O₂, alors que les trois autres échantillons présentent des courants cathodiques similaires. Des plateaux anodiques sont observés pour toutes les courbes de polarisation. L'échantillon ayant subi le post-traitement avec le lanthane présente le plateau anodique le plus court. Des courants anodiques plus élevés ($\approx 3 \times 10^{-6}$ A/cm²) sont observés pour les échantillons sans post-traitement et avec le post-traitement au peroxyde d'hydrogène, alors que les échantillons ayant subi le post-traitement au lanthane ($\approx 7 \times 10^{-7}$ A/cm²) ou le post-traitement complet ($\approx 5 \times 10^{-7}$ A/cm²) présentent des courants anodiques entre 4 et 6 fois plus faibles. Le plus faible courant anodique étant obtenu pour l'échantillon qui a subi le post-traitement complet.

La plus faible valeur de E_{corr} , mesurée sur les courbes de polarisation, est celle observée pour l'échantillon de TCP ayant subi le post-traitement H₂O₂ ($E_{\text{corr}} = -0,79$ V/ECS). La valeur de E_{corr} pour l'échantillon sans post-traitement est légèrement supérieure, autour de $-0,70$ V/ECS, et des

valeurs de E_{corr} similaires de $-0,58$ V/ECS et $-0,55$ V/ECS sont observées pour les échantillons ayant subi les post-traitements lanthane et complet, respectivement. Les courants anodiques plus faibles et la valeur de E_{corr} plus élevée obtenus pour les échantillons avec les post-traitements complet et lanthane indiquent une meilleure résistance à la corrosion.

Un autre paramètre pouvant être utilisé pour évaluer la résistance à la corrosion des différents échantillons est le potentiel de piqûration E_{pit} . Pour les échantillons sans post-traitement et avec les post-traitements H_2O_2 ou lanthane, E_{pit} est autour de $-0,51$ V/ECS alors qu'une valeur plus élevée de $-0,45$ V/ECS est observée pour l'échantillon avec le post-traitement complet.

En conclusion, l'échantillon qui a subi le post-traitement complet présente le E_{pit} le plus élevé et le courant anodique le plus faible et est donc celui qui présente la meilleure résistance à la corrosion. La protection apportée par ce post-traitement est donc due à un effet de synergie des deux constituants présents dans la solution, le peroxyde d'hydrogène et le lanthane.

- Résultats OCP et courbes de polarisation sur ZrCC

Les résultats d'exposition au brouillard salin des couches de ZrCC ne sont pas présentés en détail. Les couches de conversion ZrCC présentent une mauvaise résistance à la corrosion, et même les échantillons ayant subi le post-traitement complet sont totalement corrodés après seulement 24 h d'exposition au BS.

Les mesures électrochimiques sont réalisées dans une solution de $0,1$ M NaCl, moins agressive que l'exposition au brouillard salin, et permettent d'étudier l'effet du post-traitement sur les couches de conversion ZrCC.

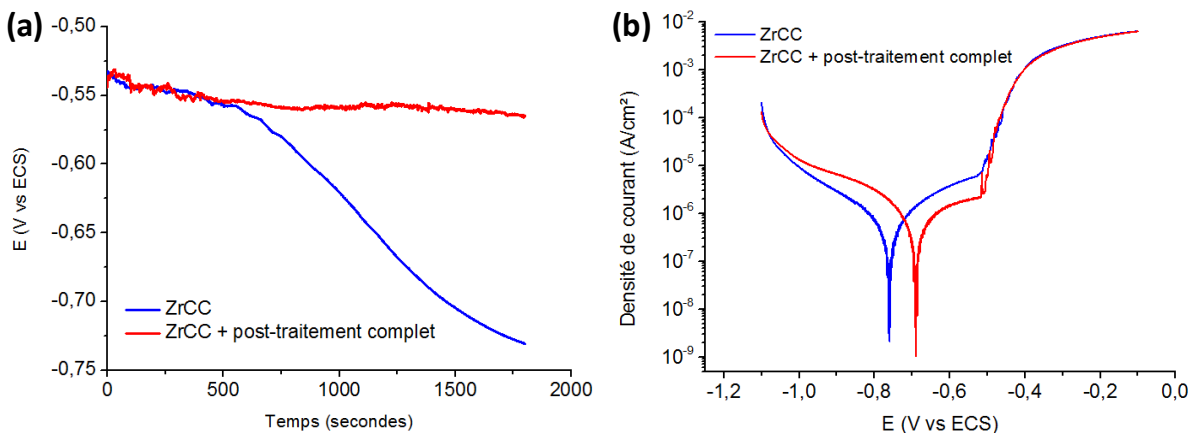


Figure VI-2 : (a) Mesure du potentiel à circuit ouvert en fonction du temps et (b) courbes de polarisation de -1,1 à -0,1 V vs ECS (vitesse de balayage 1mV/s) sur un échantillon ZrCC 10 minutes et un ZrCC 10 minutes soumis au post-traitement complet. Mesures réalisées dans une solution NaCl 0,1 mol/L.

La Figure VI-2 présente les résultats de ces mesures électrochimiques. La Figure VI-2 (a) montre l'évolution de l'OCP au cours du temps et montre que le potentiel de départ est le même pour les deux échantillons et est proche de -0,54 V/ECS. Le potentiel de l'échantillon ZrCC chute après environ 500 secondes d'immersion, atteignant une valeur de -0,73 V/ECS après 30 minutes de mesure alors que le potentiel de l'échantillon de ZrCC ayant subi le post-traitement reste relativement stable au cours du temps et présente une valeur finale de -0,56 V/ECS. La Figure VI-2 (b) présente les courbes de polarisation mesurées après 30 minutes d'OCP sur les mêmes échantillons. Le courant cathodique est légèrement plus faible sur l'échantillon ZrCC que sur l'échantillon ayant subi le post-traitement, alors qu'à l'inverse, le courant anodique le plus faible est observé sur l'échantillon ayant subi le post-traitement. Le potentiel de corrosion E_{corr} est de -0,76 V/ECS pour ZrCC et de -0,69 V/ECS pour l'échantillon ayant subi le post-traitement. Le potentiel de pic E_{pit} est identique pour les deux échantillons, et est observé autour de -0,51 V/ECS. Les écarts observés entre les deux courbes de polarisation ne sont pas suffisamment importants pour conclure à une différence significative de résistance à la corrosion.

En revanche, les résultats de suivi de l'OCP en fonction du temps présentés sur la Figure VI-2 (a) révèlent une différence significative entre l'échantillon de ZrCC et celui de ZrCC + post-traitement. Ces mesures de suivi de l'OCP ont été répétées sur des temps plus longs (2 heures) sur 7 échantillons de ZrCC et 5 échantillons de ZrCC + post-traitement et ont révélé un résultat reproductible présenté sur la Figure VI-3. Il apparaît que le potentiel reste stable au cours du

temps pour les échantillons de ZrCC ayant subi le post-traitement, avec une valeur de -0,55 V/ECS observée sur tous les échantillons pendant les 2 heures de mesure. Une expérience a été réalisée sur 24 H et a révélé que l'OCP de l'échantillon de ZrCC + post-traitement reste stable pendant environ 15 H avant de chuter (résultat non présenté ici). Pour tous les échantillons de ZrCC, une chute de l'OCP est observée après un temps assez court d'immersion dans la solution NaCl 0,1 M, allant de 8 à 20 minutes en fonction des échantillons. Comme discuté précédemment dans le cas des couches de TCP, cette chute de l'OCP peut être interprétée comme une piqûration importante de l'échantillon. En effet, nous avons observé que tous les échantillons dont l'OCP a chuté présentent de la piqûration, alors que tous ceux pour lesquels l'OCP est resté stable ne présentent pas de piqûres visibles à la binoculaire. En se basant sur cette interprétation de la chute de l'OCP, il est possible de conclure que le post-traitement permet d'améliorer la résistance à la corrosion des couches de ZrCC. Il est probable que le post-traitement permette de densifier la couche de ZrCC, de colmater ses défauts et ainsi d'améliorer ses propriétés barrière en empêchant l'accès de l'électrolyte au substrat d'aluminium *via* les pores. Cette amélioration de la résistance à la corrosion apportée par le post-traitement est cependant assez faible puisqu'on la remarque uniquement sur les mesures d'OCP, et qu'aucune amélioration n'est constatée avec les résultats d'exposition au brouillard salin.

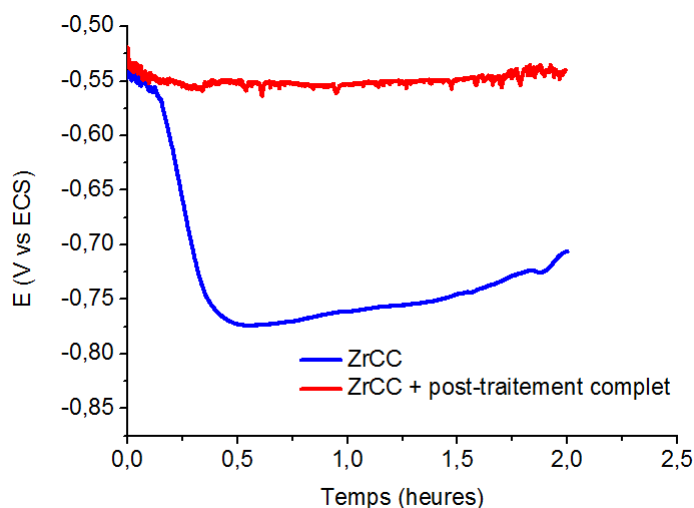


Figure VI-3 : OCP en fonction du temps pour un échantillon ZrCC 10 minutes, et un échantillon ZrCC 10 minutes soumis au post-traitement complet. Mesures réalisées dans une solution de 0,1 mol/L NaCl (mesures répétées sur un minimum de 5 échantillons).

En conclusion, le post-traitement permet d'améliorer les performances de résistance à la corrosion des couches de TCP de façon significative, la résistance BS passant de 96 à 360 h lorsque la couche de TCP a subi le post-traitement. Un effet de synergie a été observé entre les deux constituants du post-traitement, aucun des deux constituants ne permettant seul d'égaliser les performances de résistance à la corrosion du post-traitement complet. Les résultats obtenus suggèrent que le lanthane permettrait de colmater la couche de conversion et de boucher certains pores, ce qui permettrait de limiter la piqûration des couches de conversion. Sur les couches de conversion ZrCC, un effet du post-traitement est également observé, permettant probablement de densifier la couche de ZrCC, mais n'améliore pas suffisamment la résistance à la corrosion des couches de ZrCC pour que l'effet soit visible au BS.

VI.II. Epaisseur, structure et composition des couches de conversion après post-traitement

VI.II.1. Effet du post-traitement sur l'épaisseur des couches de conversion

Afin d'étudier l'effet du post-traitement sur l'épaisseur des couches de conversion, des analyses ToF-SIMS ont été réalisés sur des échantillons de TCP et de ZrCC avec et sans post-traitement. Pour minimiser les différences possibles entre les échantillons, les traitements ont été réalisés en même temps dans la même solution. Ainsi deux substrats d'aluminium AA 2024-T3 ont été polis puis attachés sur la même ficelle pour être immergés dans les bains de dégraissage, désoxydation et conversion (TCP ou ZrCC), puis l'un des échantillons est retiré alors que l'autre est immergé dans le bain de post-traitement.

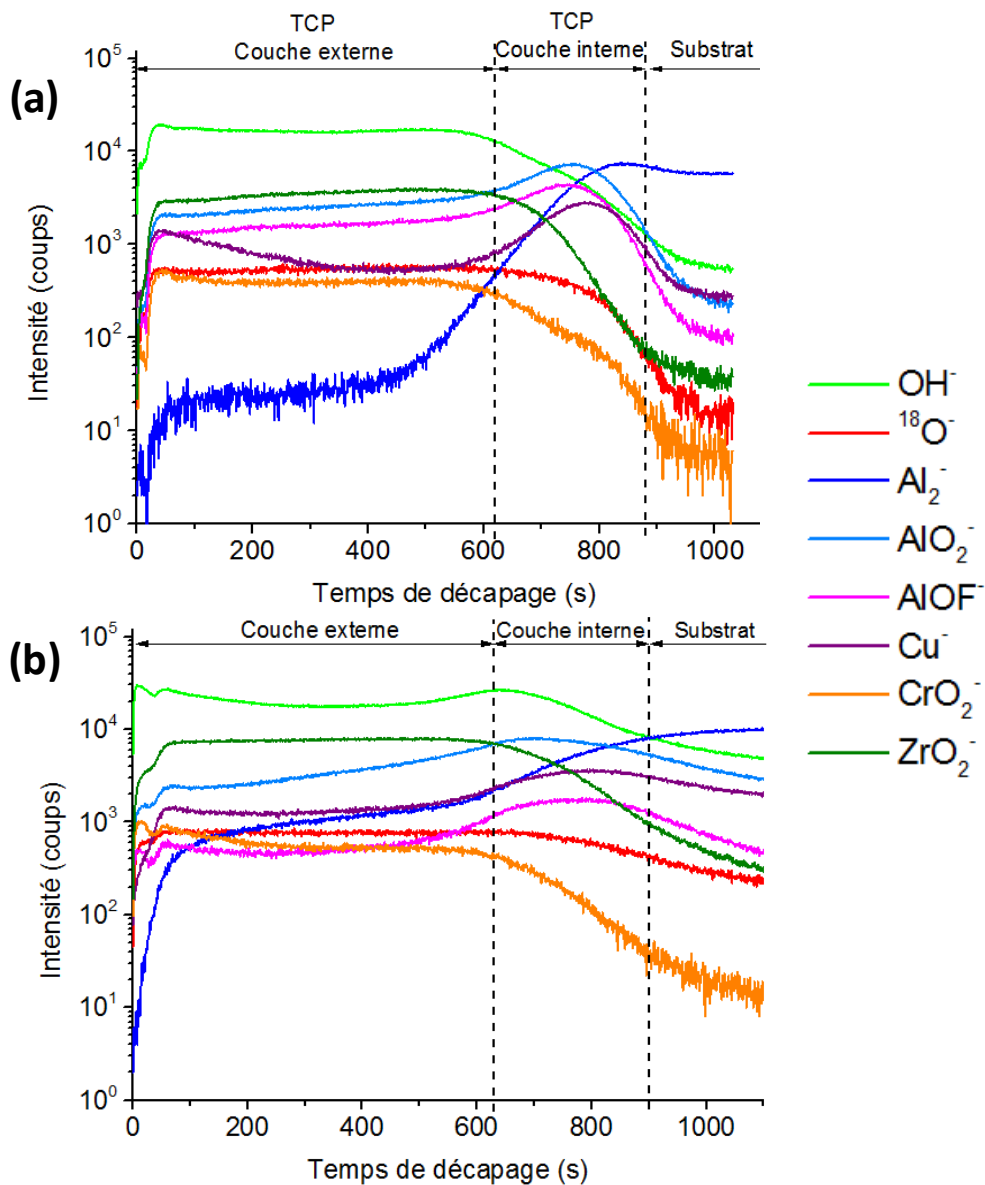


Figure VI-4 : Profils en profondeur des ions négatifs obtenu par analyse ToF-SIMS d'un échantillon de TCP 5 minutes (a) et d'un échantillon de TCP 5 minutes ayant subi le post-traitement complet (b). Les deux couches de TCP sont formées à un pH de 3,2.

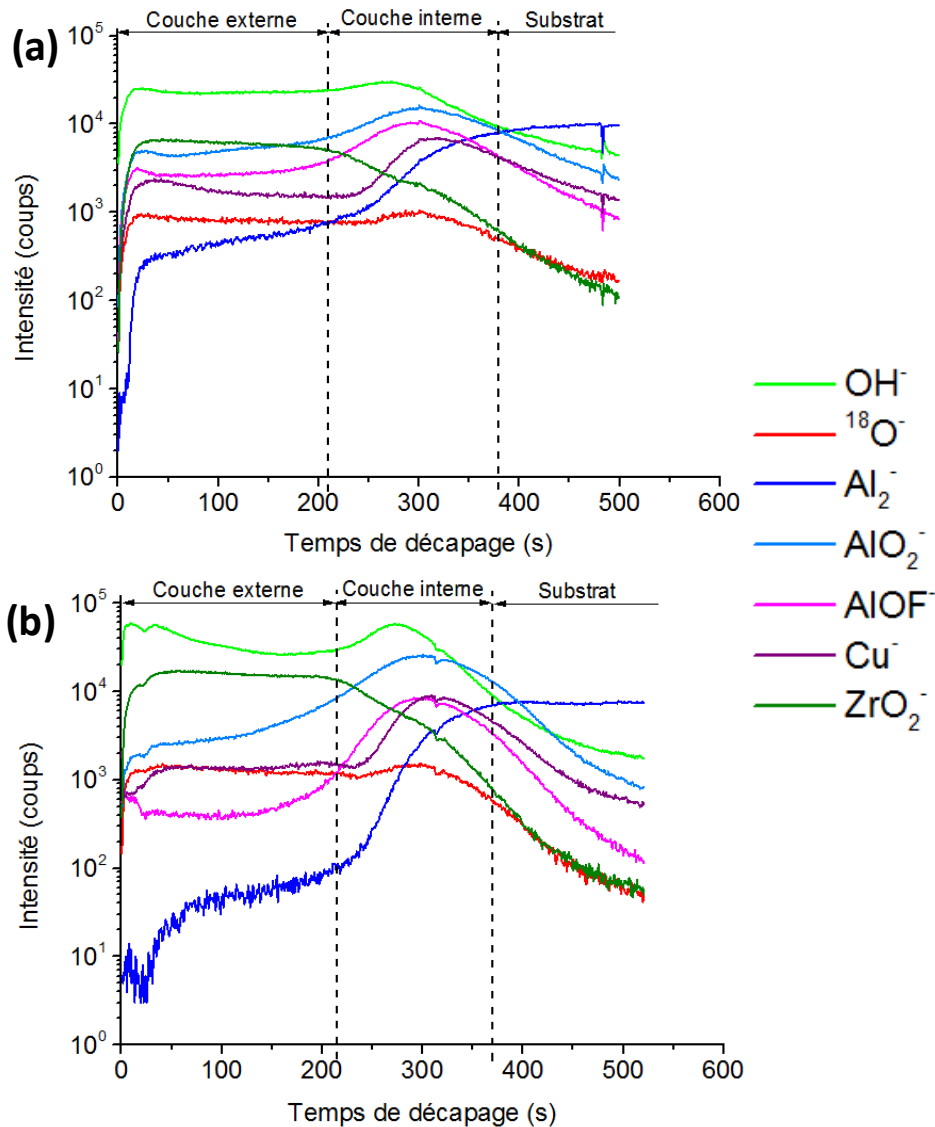


Figure VI-5 : Profils en profondeur des ions négatifs obtenu par analyse ToF-SIMS d'un échantillon de ZrCC 5 minutes (a) et d'un échantillon de ZrCC 5 minutes ayant subi le post-traitement complet (b). Les deux couches de ZrCC sont formées à un pH de 3,9.

La Figure VI-4 présente les résultats obtenus pour les conversions TCP et la Figure VI-5 présente les profils réalisés sur les conversions ZrCC. Les limites fixées pour chaque zones sont indiquées par les lignes en pointillées sur les différents profils, la limite de la couche externe étant définie par la fin du palier d'intensité observée pour le signal de l'ion ZrO_2^- , et la limite entre la couche interne et le substrat étant définie par le début du palier d'intensité de l'ion Al_2^- . Le Tableau VI-1 rassemble les résultats obtenus et indique les temps de décapage correspondant aux différentes limites observées ainsi que les épaisseurs des couches externes et les épaisseurs totales, calculées

en utilisant la vitesse moyenne de décapage de 0,28 nm/sec. La vitesse de décapage des couches de conversion ayant subi le post-traitement a été calculée à partir de la profondeur des cratères ToF-SIMS mesurée par profilométrie. Les résultats obtenus ont mis en évidence une vitesse de décapage (0,28 nm/sec) identique pour les couches de conversion ayant subi le post-traitement et pour celles sans post-traitement. En plus des résultats présentés sur la Figure VI-4 pour les couches de TCP formées à un pH de 3,2 et de ceux présentés sur la Figure VI-5 pour les couches de ZrCC formées à un pH de 3,9, le Tableau VI-1 indique également les épaisseurs, calculées sur les profils ToF-SIMS, des couches de TCP formées à un pH 3,9 dont les profils ne sont pas présentés ici.

	Temps fin de palier ZrO_2^- (sec)	Epaisseur couche externe (nm)	Temps début palier Al_2^- (sec)	Epaisseur couche totale (nm)
TCP 5 min (pH 3,2)	620 ± 20	173 ± 6	880 ± 30	246 ± 8
TCP 5 min (pH 3,2) + post-traitement	630 ± 20	176 ± 6	900 ± 30	252 ± 8
TCP 5 min (pH 3,9)	170 ± 20	48 ± 6	490 ± 70	136 ± 20
TCP 5 min (pH 3,9) + post-traitement	180 ± 20	50 ± 6	530 ± 70	148 ± 20
ZrCC 5 min (pH 3,9)	210 ± 20	59 ± 6	380 ± 20	106 ± 6
ZrCC 5 min (pH 3,9) + post-traitement	215 ± 20	60 ± 6	370 ± 20	104 ± 6

Tableau VI-1 : Epaisseur des couches de conversion TCP et ZrCC avec et sans post-traitement.

La couche de TCP (pH 3,2) ayant subi le post-traitement complet présente une épaisseur totale de 252 ± 8 nm dont une couche externe de 176 ± 6 nm, et la couche de TCP (pH 3,2) n'ayant subi aucun post-traitement présente une épaisseur totale de 246 ± 8 nm, avec une couche externe de 173 ± 6 nm (Tableau VI-1). La couche de TCP avec le post-traitement possède donc une épaisseur quasi-identique à celle de la couche de TCP qui n'a subi aucun post-traitement. De la même façon, les résultats présentés dans le Tableau VI-1 montrent que la couche TCP 5 min (pH 3,9) ayant subi le post-traitement présente la même épaisseur (externe et totale) que celle de TCP 5 min (pH 3,9) sans post-traitement et des épaisseurs identiques sont également observées entre la couche de ZrCC et celle de ZrCC ayant subi le post-traitement.

Ces résultats permettent donc de conclure que le post-traitement ne modifie pas l'épaisseur des couches de conversion, quelle que soit la couche de conversion étudiée.

VI.II.2. Profils en profondeur par analyse ToF-SIMS

Les profils en profondeur des ions négatifs obtenus par analyse ToF-SIMS sur des échantillons de TCP et TCP avec post-traitement présentés sur la Figure VI-4 ne mettent pas en évidence de différence majeure entre les deux échantillons. De la même façon, les profils présentés sur la Figure VI-5, comparant le profil d'une couche de ZrCC sans post-traitement à celle d'une couche de ZrCC avec post-traitement sont très similaires.

L'un des objectifs de l'analyse ToF-SIMS réalisée sur les échantillons ayant subi le post-traitement était d'étudier la répartition du lanthane dans la couche de conversion. Les profils ToF-SIMS réalisés en polarisation négative ne permettent pas de mettre en évidence la présence de lanthane dans les couches de conversion, les signaux des ions LaO^- et LaO_2^- se superposant aux signaux d'autres ions existant dans les couches de conversion. L'ion K_3F_2^- possède une masse de 155,2917 u qui se superpose à celle de 154,9048 u de LaO^- et l'ion Al_5OHF^- possède une masse de 170,9132 u qui se confond avec celle de 170,9042 u de LaO_2^- .

En revanche, il est possible d'étudier la répartition du lanthane en analysant les couches de conversion par des profils en profondeur en polarisation positive, en suivant le signal de l'ion La^+ . La Figure VI-6 présente les profils en polarisation positive obtenus sur des échantillons de TCP (Figure VI-6 (a)) et de TCP avec post-traitement (Figure VI-6 (b)), ces échantillons étant ceux dont les profils des ions négatifs ont été présentés sur la Figure VI-4. Des conditions de décapage identiques ont été utilisées pour réaliser les profils en mode positif et ceux en mode négatif, permettant une comparaison directe des temps de décapage. Ainsi, les lignes en pointillés tracées sur la Figure VI-6 sont placées aux mêmes positions que sur la Figure VI-4 soit à 620 secondes pour la couche de TCP (Figure VI-6 (a)) et à 630 secondes pour la couche de TCP ayant subi le post-traitement (Figure VI-6 (b)). On remarque que sur la Figure VI-6 (a), le plateau de ZrO_2^- se poursuit un peu après la ligne pointillée, ce qui peut être due à une différence d'épaisseur locale de l'échantillon entre les deux zones analysées.

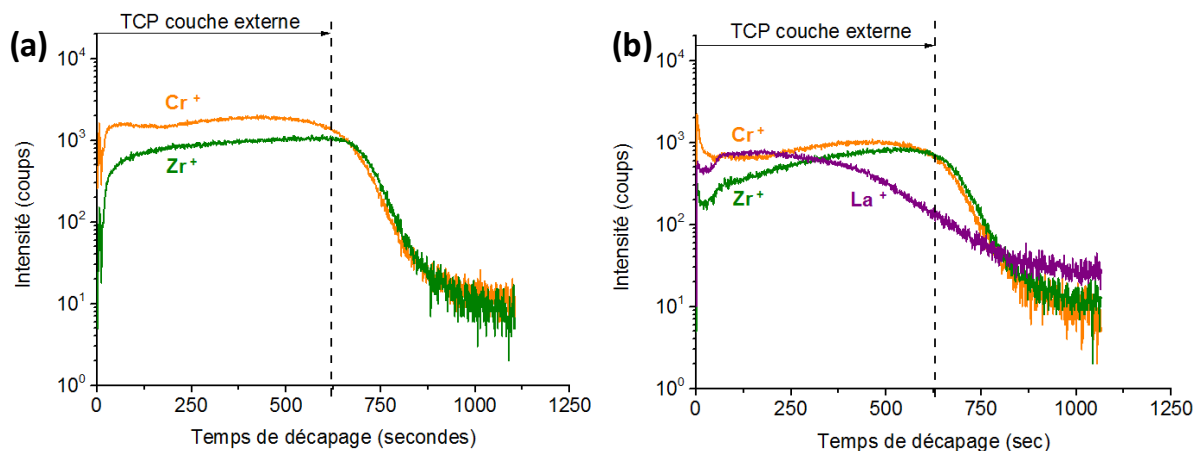


Figure VI-6 : Profils en profondeur des ions positifs obtenus par analyse ToF-SIMS d'un échantillon de TCP 5 minutes (a) et d'un échantillon de TCP 5 minutes ayant subi le post-traitement complet (b). Les échantillons analysés sont ceux dont les profils en mode négatif ont été présentés sur la Figure VI-4.

Aucun lanthane n'est détecté sur l'échantillon recouvert d'une couche de TCP (Figure VI-6 (a)), ce qui était attendu puisque le lanthane est un constituant du post-traitement. Sur l'échantillon de TCP ayant subi le post-traitement (Figure VI-6 (b)), le signal de l'ion La^+ présente un plateau d'intensité pendant les 200 premières secondes du profil, puis l'intensité du signal diminue lentement entre 200 et 450 secondes de décapage avant de diminuer plus rapidement à partir de 450 secondes de décapage et ce jusqu'à atteindre un minimum après 870 secondes de décapage. Le lanthane est apporté par la solution de post-traitement dans laquelle la couche de TCP déjà formée est immergée, ces résultats prouvent que le lanthane pénètre dans la couche de conversion et qu'il n'est pas uniquement déposé en surface de celle-ci. On constate aussi qu'il est détecté en plus grande quantité en partie externe qu'en profondeur de la couche de conversion, ce qui est cohérent avec un mécanisme de pénétration des ions lanthane à partir de la surface vers l'intérieur de la couche de conversion.

VI.II.3. Composition de la surface d'un échantillon TCP + post-traitement complet

Afin d'étudier l'effet du post-traitement sur les couches de TCP, une analyse XPS a été réalisée sur une couche de TCP ayant subi le post-traitement complet. L'interprétation de tous les spectres XPS n'est pas détaillée ici et seuls les résultats révélant une différence avec les couches de TCP sans post-traitement sont présentés. La composition globale de la couche de TCP + post-

traitement est présentée dans le Tableau VI-2 et est comparée à celle d'une couche de TCP sans post-traitement. Afin d'étudier uniquement l'effet du post-traitement, les deux couches de TCP ont été formées dans les mêmes conditions (temps d'immersion de cinq minutes à pH 3,9).

% atomique	TCP + post-traitement complet	TCP
O	71,4	63,3
Zr	10,4	11,2
F	4,6	13,6
Cr	5,5	5,3
Al	1,6	5,0
Cu	0,5	1,6
La	6,0	-

Tableau VI-2 : Composition globale d'une couche de TCP et d'une couche de TCP ayant subi le post-traitement complet.

L'analyse XPS révèle que du lanthane est présent à la surface de l'échantillon de TCP qui a subi le post-traitement et qu'il représente 6% atomique de la surface de la couche de conversion (Tableau VI-2). Le spectre de La3d est présenté sur la Figure VI-7 (b). Les pics correspondant aux niveaux La3d_{5/2} et La3d_{3/2} sont chacun accompagnés de satellites présentant une forte intensité. Dans le cas de LaF₃, les satellites présentent une intensité beaucoup plus faible que les pics principaux, ce qui n'est pas le cas ici. Cela permet donc d'affirmer que le lanthane n'est pas principalement sous la forme de LaF₃, même si on ne peut pas exclure qu'une faible quantité de LaF₃ soit présente [231]. Le pic de La3d_{5/2} est détecté à une énergie de liaison de 835,4 eV (Figure VI-7 (b)), ce qui d'après les valeurs reportées dans la littérature peut correspondre à un oxyde La₂O₃ ou à un hydroxyde de lanthane La(OH)₃ [232,250]. L'oxyde de lanthane La₂O₃ est très hygroscopique et se transforme rapidement en La(OH)₃ après une exposition à l'air [251,252]. Il est donc peu probable que le lanthane soit sous forme d'oxyde à la surface de la couche de TCP, et le pic à 835,4 eV est attribué à un hydroxyde de lanthane La(OH)₃.

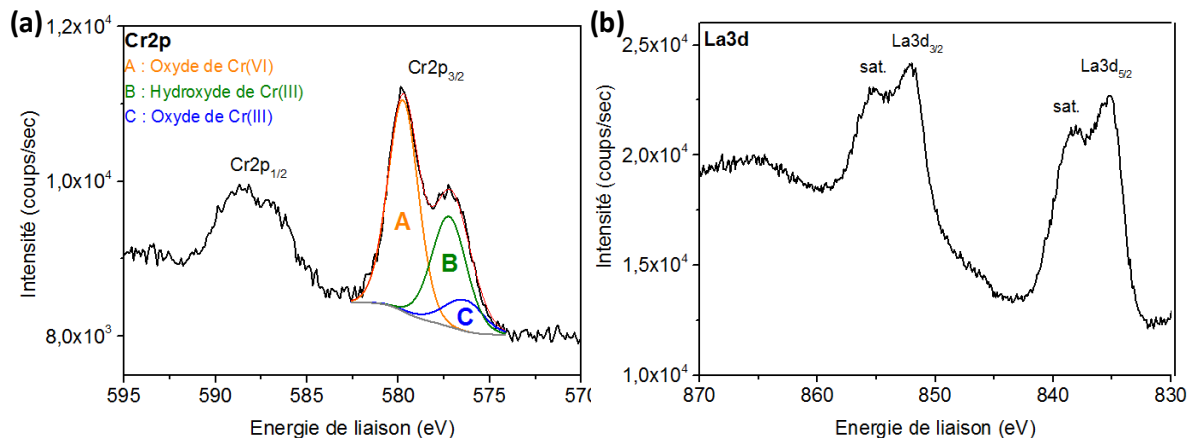


Figure VI-7 : Spectres XPS de Cr2p (a) et La3d (b) enregistrés à la surface d'un échantillon de TCP ayant subi le post-traitement complet.

Le spectre du niveau de cœur Cr2p enregistré sur l'échantillon TCP + post-traitement est présenté sur la Figure VI-7 (a). Le pic est décomposé en trois composantes A, B et C. Le pic C à 576,3 eV est attribué à l'oxyde de chrome Cr_2O_3 et est modélisé par un pic asymétrique en utilisant les paramètres définis sur l'échantillon de référence dans le chapitre IV. Le pic B à une énergie de liaison de 577,3 eV correspond à un hydroxyde de chrome $\text{Cr}(\text{OH})_3$ [37,83,152,235,237,240]. Le pic A à une énergie de liaison de 579,8 eV est attribué à un Cr(VI), en accord avec les valeurs reportées dans la littérature [37,152,240,244]. Ces résultats mettent donc en évidence la présence de Cr(VI) en extrême surface de l'échantillon de TCP ayant subi le post-traitement, le rapport des aires des différents pics indique que le Cr(VI) représente 55% du chrome total, soit environ 3% atomique de la composition complète de la couche de TCP ayant subi le post-traitement complet. La présence de Cr(VI) est attribuée à l'oxydation du Cr(III) par le peroxyde d'hydrogène présent dans la solution de post-traitement.

La Figure VI-8 présente une comparaison des spectres XPS du niveau de cœur Zr3d enregistrés à la surface d'un échantillon de TCP (Figure IV-15) et de l'échantillon de TCP ayant subi le post-traitement complet. Il apparaît que les pics de $\text{Zr}3d_{5/2}$ et $\text{Zr}3d_{3/2}$ sont plus larges dans le cas d'une couche de TCP (largeur à mi-hauteur de 2,7 eV) que dans le cas d'une couche de TCP ayant subi le post-traitement complet (largeur à mi-hauteur de 1,7 eV). Dans le cas de la couche de TCP, le pic de $\text{Zr}3d_{5/2}$ avait été décomposé en deux pics attribués aux liaisons de type Zr-O (181,9 eV) et Zr-F (182,9 eV). La même décomposition est effectuée sur le spectre XPS de Zr3d de l'échantillon TCP + post-traitement complet et est présentée sur la Figure VI-8. La quantité de

fluor détectée à la surface de l'échantillon TCP + post-traitement est largement inférieure (4,6 %at) à celle détectée sur l'échantillon de TCP (13,6 %at) (Tableau VI-2), ce qui explique que le pic correspondant à des liaisons de type Zr-F soit de faible intensité sur le spectre Zr3d enregistré sur l'échantillon TCP + post-traitement.

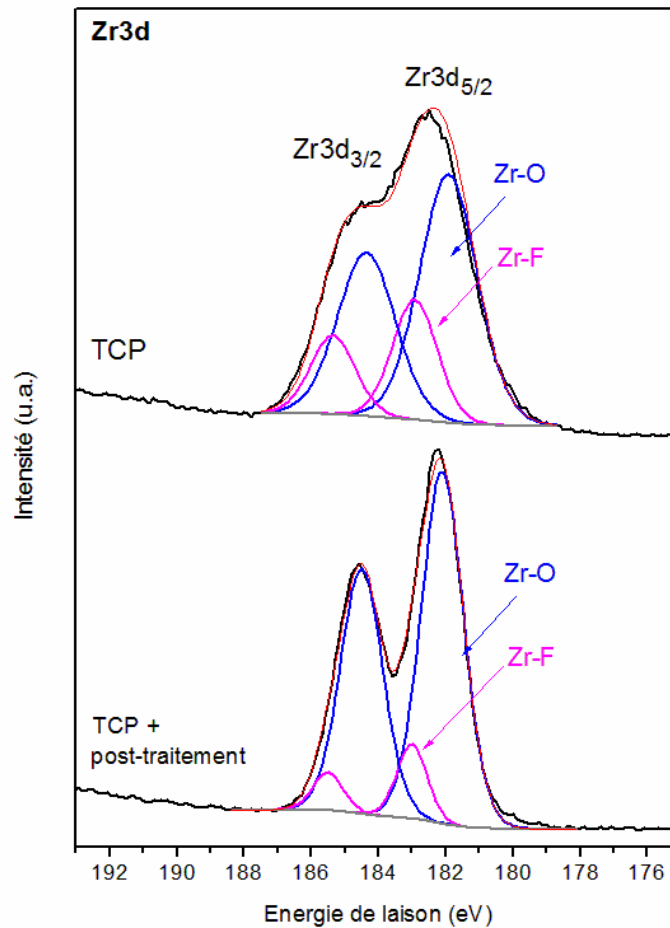


Figure VI-8 : Spectres XPS de Zr3d enregistrés à la surface d'un échantillon de TCP et de TCP ayant subi le post-traitement complet.

Les compositions présentées dans le Tableau VI-2 indiquent que le post-traitement ne modifie pas les quantités de chrome et de zirconium présentes à la surface de la couche de conversion, mais révèle une différence importante concernant les concentrations en oxygène et en fluor détectées. Dans le cas de la couche de TCP sans post-traitement, le rapport O/F est de l'ordre de 5, alors qu'il est de l'ordre de 15 pour la couche de TCP ayant subi le post-traitement complet. Cette différence dans les concentrations en oxygène et en fluor a été observée de façon reproductible sur différents échantillons et est suffisamment importante pour être considérée

comme significative. Les couches de TCP sont initialement des couches d'oxyfluorure, riches en fluor, alors qu'après le post-traitement, celles-ci sont plus riches en oxyde et en hydroxyde.

On remarque des quantités d'aluminium et de cuivre relativement différentes dans les couches de conversion (Tableau VI-2) mais ces variations ne sont pas considérées comme révélatrices d'un effet du post-traitement. En effet, les quantités d'aluminium et de cuivre peuvent varier de façon significative entre deux échantillons identiques, et peuvent être difficile à évaluer à cause de la fissuration de la couche de conversion qui fait apparaître des signaux de Cu et Al provenant du fond des fissures qui peuvent se superposer à ceux provenant de la couche de conversion.

VI.II.4. Composition en profondeur d'un échantillon TCP + post-traitement complet

Comme discuté dans la partie VI.II.3, l'analyse XPS réalisée sur un échantillon TCP + post-traitement complet a révélé la présence de Cr(VI) et de lanthane à la surface de la couche de conversion. Afin d'étudier la répartition de ces deux composés en profondeur dans la couche de conversion, une analyse a été réalisée en couplant les techniques d'analyse ToF-SIMS et XPS. La Figure VI-9 présente une vue en coupe schématique de l'échantillon de AA 2024-T3 recouvert d'une couche de TCP qui a subi le post-traitement complet. Ce schéma permet de représenter les trois zones analysées par XPS sur cet échantillon : la surface, qui n'a pas été décapée par ToF-SIMS et deux cratères de 10 nm et 40 nm de profondeur, créés par décapage ionique (ions Cs^+) avec le ToF-SIMS. L'échantillon où les cratères ont été creusés est transféré du ToF-SIMS vers l'XPS en utilisant un système hermétique contenant de l'argon. Les transferts se font en passant par les boîtes à gants directement connectées aux équipements (ToF-SIMS ou XPS), afin d'éviter toute contamination de l'échantillon.

Le bombardement aux ions Argon, utilisé pour réaliser des profils en profondeur en XPS, est connu pour avoir un effet réducteur sur certains composés et peut notamment réduire le Cr(VI) en Cr(III) [193,253,254]. Un phénomène similaire de réduction peut être provoqué par le bombardement aux ions Cs^+ utilisés pour décapier l'échantillon. D'après les données de la littérature, un décapage avec un faisceau d'ions Ar^+ avec une énergie de 3 keV et un courant de 1 μA , induit une modification de la surface jusqu'à une profondeur de 2,6 nm [255]. Or, le faisceau d'ion Cs^+ utilisé dans le cas présent possède une énergie de 2 keV et un courant de 135 nA. Le courant utilisé étant largement inférieur à 1 μA , on estime que dans notre cas la zone endommagée par le bombardement ionique est largement inférieure à 2,6 nm. Donc, si une

réduction était provoquée par le faisceau d'ions Cs^+ , elle n'affecterait que l'extrême surface de l'échantillon analysé (inférieure à 2,6 nm de profondeur). Ainsi, même dans le cas où une réduction serait provoquée par le décapage aux ions Cs^+ utilisés, il serait toujours possible d'analyser par XPS une zone de l'échantillon n'ayant pas été impactée puisque la profondeur d'analyse de l'XPS (de l'ordre de 10 nm) est dans tous les cas supérieure à la profondeur impactée par un possible phénomène de réduction (de l'ordre de 2 nm). L'autre avantage de cette méthode est que le décapage avec le faisceau d'ion Cs^+ permet de contrôler précisément la profondeur des cratères créés. L'analyse XPS ($500 \times 500 \mu\text{m}^2$) est réalisée au centre de chaque cratère créé par ToF-SIMS ($1000 \times 1000 \mu\text{m}^2$).

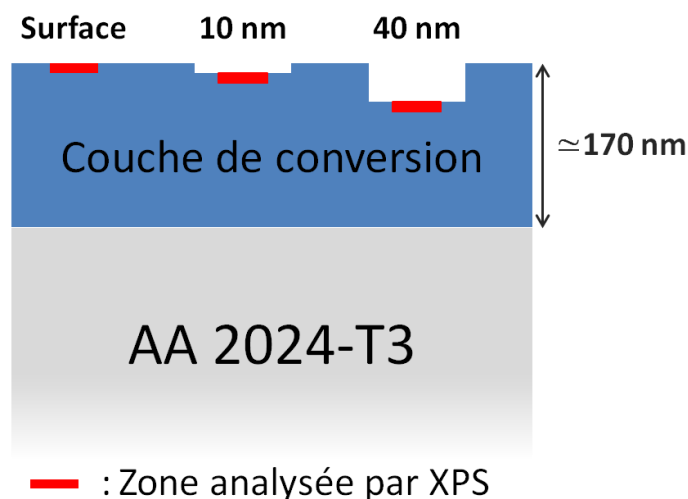


Figure VI-9 : Schéma de principe de l'expérience réalisée présentant les cratères créés par le décapage ionique avec le ToF-SIMS, et les zones analysées par XPS au fond de ces cratères de 10 et 40 nm de profondeur et en surface d'un échantillon TCP + post-traitement complet.

Les résultats XPS obtenus ne sont pas tous discutés en détails, l'interprétation complète des spectres XPS enregistrés dans le cratère de 10 nm avait été présentée dans la partie IV.I.3.1. La Figure VI-10 compare les spectres de $\text{Cr}2p$ et $\text{La}3d$ obtenus par analyse XPS à la surface et dans chaque cratère (profondeur de 10 et 40 nm). La présence de carbone dans les cratères a permis de corriger l'effet de charge sur tous les spectres (2,7 eV pour la surface et pour le cratère de 10 nm et 1,9 eV pour le cratère de 40 nm). Le spectre du niveau de cœur $\text{Cr}2p$ (Figure VI-10 (a)) correspondant à l'extrême surface de l'échantillon a été présenté sur la Figure VI-7 (a) et a été décomposé en trois pics, un pic d'oxyde de chrome Cr_2O_3 à 576,3 eV, un pic d'hydroxyde de

chrome $\text{Cr}(\text{OH})_3$ à 577,3 eV et un pic de Cr(VI) à 579,8 eV. Les spectres correspondant aux zones analysées au fond des cratères de 10 nm et 40 nm présentent un seul pic à une énergie de liaison de 576,3 eV attribuée à un oxyde de chrome Cr_2O_3 (Figure VI-10 (a)). Le pic associé au Cr enregistré dans le cratère de 10 nm avait été utilisé pour définir le pic de référence de l'oxyde de chrome. La superposition de ce pic avec celui d'un oxyde de chrome formé *in situ* dans l'XPS avait permis de confirmer cette attribution. Le chrome est donc présent sous forme de Cr(VI), d'hydroxyde de Cr(III) et d'oxyde de Cr(III) en extrême surface de l'échantillon, et sous forme d'oxyde de Cr(III) à l'intérieur de la couche de conversion.

L'analyse XPS réalisée dans les différents cratères permet de calculer la composition de la couche de conversion à chaque profondeur. Cependant la couche de conversion mise sous vide lors des analyses ToF-SIMS et XPS, présente une fissuration importante. L'effet de charge important observé sur les pics correspondant aux éléments de la couche de TCP permet de séparer les contributions provenant de la couche de TCP de celles issues du fond des fissures. L'effet de charge observé sur les pics XPS enregistrés sur cet échantillon étant seulement de 2,7 eV, la distinction des pics provenant de la couche de TCP, de ceux provenant des fissures est donc délicate ou impossible pour certains éléments (notamment pour le fluor, l'oxygène et l'aluminium) et la composition globale de la couche de TCP à chaque profondeur n'est donc pas présentée. En revanche, les signaux de La, Zr et Cr sont attribués de façon certaine à la couche de conversion et ces éléments peuvent être quantifiés avec précision, les rapports d'intensité Zr/Cr et Zr/La aux différentes profondeurs sont présentés dans le Tableau VI-3. Une estimation de la quantité de lanthane est également présentée en utilisant les rapports d'intensité Zr/La et en faisant l'hypothèse que la concentration en zirconium est identique aux différentes profondeurs étudiées, comme suggéré par les profils ToF-SIMS (Figure VI-4 (b)).

Le rapport Zr/Cr est de 2,8 en surface ainsi que dans le cratère de 10 nm de profondeur, alors qu'il est de 6,6 à une profondeur de 40 nm. Cela indique que la quantité de chrome est plus importante en surface de l'échantillon, ce qui est cohérent avec l'enrichissement en chrome observé en surface sur les profils ToF-SIMS et discuté précédemment.

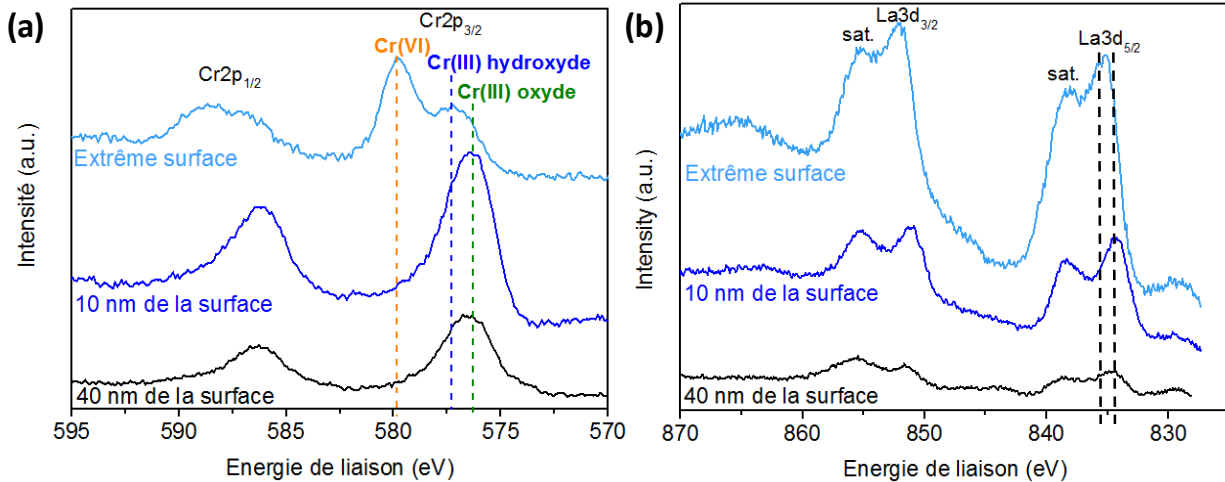


Figure VI-10 : Spectres XPS de Cr2p (a) et La3d (b) enregistrés à la surface et au fond des cratères de 10 et 40 nm sur un échantillon TCP + post-traitement.

	Surface	10 nm de la surface	40 nm de la surface
Zr/Cr	2,8	2,8	6,6
Zr/La	1,7	5,5	30,6
Estimation % La	6 % at.	1,8 % at.	0,3 % at.

Tableau VI-3 : Composition de la couche de TCP + post-traitement à différentes profondeur (surface, 10 nm et 40 nm).

L'identification du Cr(VI) à partir du spectre XPS du niveau de cœur Cr2p est délicate puisque les oxyfluorures de Cr(III) et le Cr(VI) présentent des énergies de liaisons extrêmement proches et sont donc difficiles à distinguer. Lorsqu'un pic est détecté à 579,8 eV, on ne peut donc pas totalement exclure la présence de Cr(VI), mais il est possible d'évaluer la quantité maximale que représenterait ce Cr(VI) si il est présent en associant le pic à 579,8 eV à du Cr(VI) exclusivement. La Figure VI-11 présente les spectres de Cr2p enregistré dans les cratères et sur lesquels un pic correspondant au Cr(VI) est imposé. Seul le pic de Cr(VI) est imposé afin d'évaluer la quantité maximale de chrome hexavalent que la surface pourrait contenir. Si un pic d'oxyde de chrome est utilisé pour la modélisation, le pic de Cr(VI) n'est plus visible. Le pic de Cr(VI) est imposé avec une énergie de liaison de 579,8 eV et une largeur à mi-hauteur de 2,0 eV. Ces paramètres de décomposition sont ceux précédemment définis à partir du spectre enregistré à la surface de l'échantillon TCP + post-traitement complet, sur lequel la présence de Cr(VI) ne fait pas de doute.

Sur la surface analysée au fond du cratère de 10 nm de profondeur (Figure VI-11 (a)) l'aire de ce pic de Cr(VI) représente 2,8% de l'aire totale du pic de chrome. La quantité de chrome total à cette profondeur est estimée à 5,5 % de la couche de conversion, (rapport Zr/Cr à 10 nm identique à celui en surface), donc si le Cr(VI) est présent, il représente un maximum de 0,15 % atomique de la couche de conversion à cette profondeur. Pour le cratère de 40 nm de profondeur (Figure VI-11 (b)) l'aire du pic représente 5,2% de l'aire totale du pic de chrome. La quantité de chrome total à cette profondeur est estimée à 2,3 % de la couche de conversion, (rapport Zr/Cr à 10 nm est de 6,6), donc si du Cr(VI) est présent il représente un maximum de 0,12% atomique de la couche de conversion à cette profondeur. A partir de ces résultats, la quantité totale de chrome hexavalent contenu dans la couche de conversion qui a subi le post-traitement peut être évaluée, et il est possible d'affirmer que le chrome hexavalent représente un maximum de 0,26 % atomique de la couche conversion ayant subi le post-traitement. Si l'on considère une plaque d'aluminium de 1 mm d'épaisseur recouverte de TCP + post-traitement, la concentration de Cr(VI) sur cet article est de $3,8 \times 10^{-5}$ % massique, ce qui est largement en dessous de la limite de 0,1% massique tolérée par la réglementation REACH. Les détails de ce calcul sont présentés en Annexe 1.

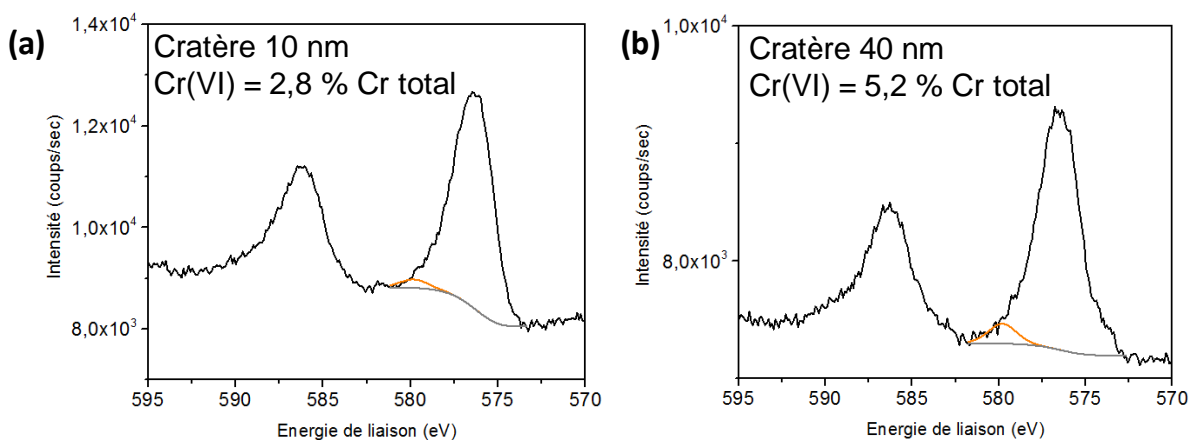


Figure VI-11 : Spectre XPS Cr2p dans les cratères de 10 nm (a) et 40 nm (b) de profondeur. Un pic à 579,8 eV avec une largeur à mi-hauteur de 2,0 eV est imposé sur le spectre afin d'évaluer la quantité maximale de Cr(VI) que pourrait contenir l'échantillon.

La Figure VI-10 (b) présente le spectre XPS du niveau de cœur La3d aux différentes profondeurs étudiées : extrême surface, 10 nm et 40 nm. Il apparaît que du lanthane est présent aux différentes

profondeurs analysées. Le Tableau VI-3 présente une estimation du pourcentage de lanthane aux différentes profondeurs, et indique que la quantité de lanthane est plus importante en extrême surface de la couche de conversion (6 % at) qu'en profondeur dans la couche, la quantité de lanthane détecté à 40 nm de profondeur étant de 0,3 % at.

Le pic associé au lanthane en extrême surface de l'échantillon est à une énergie de liaison de 835,4 eV, et est décalé vers les basses énergies de liaison lorsque l'analyse est réalisée dans les cratères, avec une énergie de liaison proche de 834,4 eV. Cette différence d'énergie de liaison peut être attribuée à une différence d'hydroxylation entre la surface et l'intérieur de la couche de conversion, de la même façon que ce qui a été observé et discuté pour le chrome. Le lanthane en extrême surface serait majoritairement présent sous forme d'hydroxyde de lanthane $\text{La}(\text{OH})_3$ avec une énergie de liaison de 835,4 eV, alors que le lanthane à l'intérieur de la couche de conversion serait davantage sous forme d'oxyde de lanthane La_2O_3 , avec une énergie de liaison de 834,4 eV [231,232,251,252]. Le fait que le lanthane soit détecté à l'intérieur de la couche de conversion ayant subi le post-traitement indique que le lanthane n'est pas uniquement déposé en extrême surface de la couche de conversion, et qu'il pénètre à l'intérieur de la couche.

Le lanthane et le peroxyde d'hydrogène étant les deux constituants de la solution de post-traitement, nous nous attendions à trouver du lanthane et du Cr(VI) (formé par l'oxydation du Cr(III)) aux mêmes profondeurs dans la couche de conversion. Cependant, les résultats obtenus ont mis en évidence la présence de Cr(VI) uniquement en extrême surface alors que le lanthane est détecté jusqu'à 40 nm de profondeur dans la couche de TCP. Nous avons donc formulé une nouvelle hypothèse à propos du mode d'action du post-traitement qui permet d'expliquer ces résultats. La solution de post-traitement pénètre à travers les pores et les défauts de la couche de TCP, le lanthane et le peroxyde d'hydrogène sont donc en contact avec l'intérieur de la couche de conversion. Le lanthane reste bloqué dans ces défauts, ce qui explique qu'il soit détecté à l'intérieur de la couche. Le peroxyde d'hydrogène pénètre également dans ces défauts, mais le Cr(VI) ne peut se former que lorsque le peroxyde d'hydrogène est en contact avec du Cr(III). Comme mentionné précédemment, le Cr(III) ne représente qu'une faible proportion de la couche de TCP (5,5 % Tableau VI-2.); la majorité du Cr(III) présent dans la couche de TCP n'est pas exposé au peroxyde d'hydrogène, seul le Cr(III) présent à la surface de l'échantillon ou en surface des pores peut être oxydé en Cr(VI). La très faible quantité de Cr(III) présent en surface des pores de la couche de TCP explique donc pourquoi le Cr(VI) n'est pas détecté à l'intérieur de la couche

de conversion (limite de détection de l'XPS : 1% at.). Bien que l'analyse XPS n'ait pas mis en évidence la présence de Cr(VI) dans les cratères creusés par ToF-SIMS, il est possible qu'une faible quantité de Cr(VI) soit formée dans la couche de TCP, cette quantité a été évaluée et représente un maximum de 0,15 % at. en profondeur dans la couche de conversion (40 nm). Cette quantité négligeable de Cr(VI) qui peut être présente dans la couche de TCP pourrait avoir un impact important sur la résistance à la corrosion des couches de TCP qui ont subi le post-traitement.

VI.III. Composition des couches de TCP après différents post-traitements

Afin d'étudier l'effet du post-traitement complet constitué d'un sel de lanthane et de peroxyde d'hydrogène, deux post-traitements ont été formulés et utilisés pour traiter les couches de TCP : l'un contenant uniquement le sel de lanthane et l'autre contenant uniquement le peroxyde d'hydrogène.

% atomique	TCP + post-traitement Lanthane	TCP + post- traitement H ₂ O ₂
O	64,3	69,9
Zr	15,1	15,6
F	10,6	6,7
Cr	3,0	5,3
Al	3,4	1,1
Cu	1,2	1,4
La	2,4	-

Tableau VI-4 : Composition de deux couches de TCP après avoir subi le post-traitement lanthane ou le post-traitement H₂O₂. Les compositions sont calculées à partir de l'aire des pics XPS.

Une analyse XPS a été réalisée sur les couches de TCP ayant subi ces deux post-traitements et la composition de la surface des couches de conversion a pu être calculée. Les résultats sont présentés dans le Tableau VI-4 et peuvent être comparés avec ceux du Tableau VI-2 qui présentait la composition de couches de TCP sans post-traitement et après post-traitement complet.

Il apparaît que seulement 2,4 % atomique de lanthane sont détectés à la surface de l'échantillon ayant subi le post-traitement lanthane, alors que ce pourcentage atteignait 6% à la surface de la

couche de TCP ayant subi le post-traitement complet. Il semble donc que le post-traitement contenant uniquement le lanthane ne dépose pas autant de lanthane à la surface des couches de TCP que le post-traitement complet. La Figure VI-12 présente les spectres XPS de La3d obtenus sur ces deux échantillons. L'allure du spectre est similaire dans les deux cas, présentant un pic de La ($\text{La}3d_{5/2}$) à 835,4 eV et un autre pic de La ($\text{La}3d_{3/2}$) à 852,5 eV, chacun étant accompagné d'un satellite de forte intensité. Un pic est également observé à 830 eV et correspond au pic Auger KLL du fluor [152], davantage visible sur le spectre de TCP + post-traitement lanthane qui présente la plus faible quantité de lanthane. Le pic de La ($\text{La}3d_{5/2}$) à l'énergie de liaison de 835,4 eV a été attribué à un hydroxyde de lanthane $\text{La}(\text{OH})_3$ pour la couche de TCP ayant subi le post-traitement complet (Partie VI.II.3). La position en énergie du La ($\text{La}3d_{5/2}$) étant identique sur les deux échantillons, il est possible de conclure que le lanthane est présent sous forme d'hydroxyde $\text{La}(\text{OH})_3$ dans les deux cas.

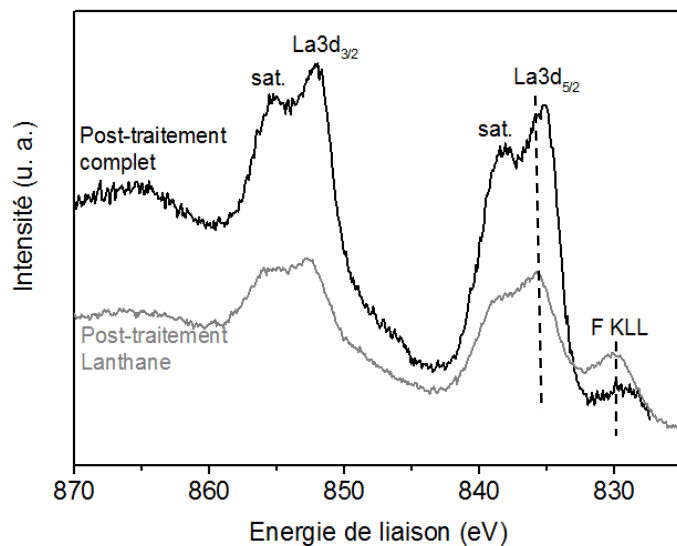


Figure VI-12 : Comparaison des spectres XPS La3d obtenus sur des couches de TCP ayant subi les post-traitements complet ou lanthane.

En observant les résultats présentés dans les Tableau VI-2 et Tableau VI-4, des différences importantes sont observées dans les pourcentages d'oxygène et de fluor entre les différents échantillons. Les rapports d'aire entre les pics d'oxygène et de fluor (niveaux de cœur O1s et F1s, respectivement) provenant de l'extrême surface de la couche de conversion ont été calculés pour chaque échantillon et sont présentés dans le Tableau VI-5.

Post-traitement	Aucun	Complet	Lanthane	H ₂ O ₂
O/F	5	15	6	10

Tableau VI-5 : Rapport des aires des pics XPS O/F provenant de l'extrême surface de la couche de conversion en fonction des différents post-traitements utilisés.

Il apparaît que tous les échantillons ayant subi un post-traitement présentent un rapport O/F plus élevé que les couches de TCP sans post-traitement. Ces rapports sont très différents, le plus faible étant de 6 pour le post-traitement au lanthane et le plus élevé de 15 pour le post-traitement complet. Des résultats similaires ont été obtenus dans les travaux de Qi *et al.* [247] pour un post-traitement dans l'eau. Dans ce cas la concentration en fluor à la surface des couches de TCP était réduite et la concentration en oxyde et en hydroxyde était augmentée.

Une meilleure résistance à la corrosion est généralement observée avec des couches d'oxydes qu'avec des fluorures [247] et un ratio O/F élevé peut donc être un paramètre indiquant une amélioration de la résistance à la corrosion. On constate que le rapport O/F le plus élevé correspond à l'échantillon qui présente la meilleure résistance à la corrosion, la couche de TCP ayant subi le post-traitement complet.

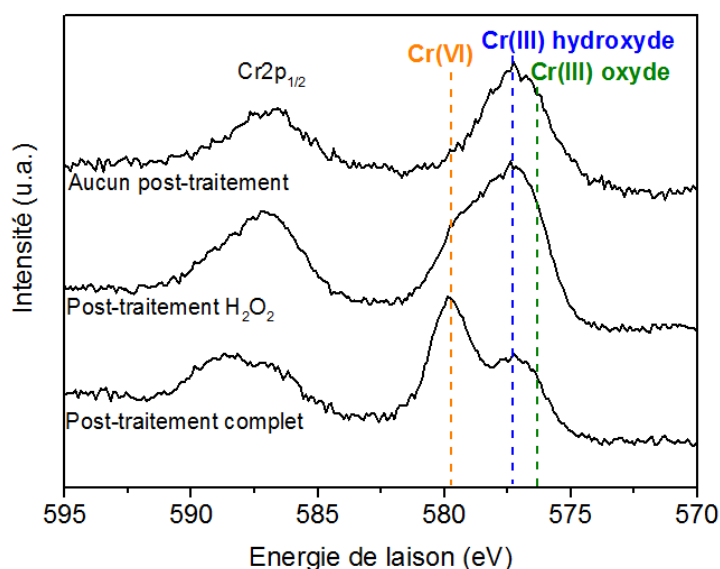


Figure VI-13 : Spectres XPS du niveau Cr2p sur des couches de TCP après différents post-traitements (aucun, H₂O₂ et complet).

L'analyse XPS réalisée sur la couche de TCP ayant subi le post-traitement contenant uniquement le peroxyde d'hydrogène a mis en évidence la présence de Cr(VI). Le spectre Cr2p est présenté sur la Figure VI-13 et est comparé à celui d'une couche de TCP sans post-traitement et à celui d'une couche de TCP ayant subi le post-traitement complet. Ce résultat confirme que la formation de Cr(VI) observé après le post-traitement complet est due à la présence de peroxyde d'hydrogène dans la solution.

En conclusion, l'étude des deux post-traitements a permis de mettre en évidence l'effet de chaque constituant sur la composition des couches de TCP. Les résultats obtenus ont permis de confirmer que le peroxyde d'hydrogène oxyde une partie du Cr(III) présent sur les couches de TCP en Cr(VI). Le peroxyde d'hydrogène facilite également l'insertion du lanthane dans la couche de conversion, puisqu'une quantité plus importante de lanthane est détectée à la surface de l'échantillon lorsque le peroxyde d'hydrogène est présent dans la solution de post-traitement. Enfin, l'augmentation du rapport O/F a été observée pour tous les post-traitements dans des proportions différentes, le post-traitement contenant uniquement le lanthane ayant un effet relativement faible sur ce rapport O/F alors que ce rapport est multiplié par 2 ou par 3 après les post-traitements contenant respectivement le peroxyde d'hydrogène ou le peroxyde d'hydrogène et le lanthane (post-traitement complet).

VI.IV. Composition des couches de ZrCC après différents post-traitements

Les différents post-traitements (complet, lanthane et H₂O₂) ont également été testés sur des couches de conversion ZrCC et les analyses XPS réalisées sur chaque échantillon ont permis de calculer les compositions présentées dans le Tableau VI-6. Il apparaît que les observations faites sur les couches de TCP se vérifient ici sur les couches de ZrCC. La quantité de lanthane présente sur les couches de ZrCC est plus importante après le post-traitement complet (7,6 %at. de La) qu'après un post-traitement contenant uniquement le lanthane (2,5% at. de La). Il semble donc que le peroxyde d'hydrogène facilite la déposition et la pénétration du lanthane dans les couches de conversion. Les rapports O/F indiquent que les post-traitements complet et H₂O₂ permettent d'augmenter de façon significative le rapport O/F par rapport à une couche de ZrCC sans post-traitement, ce qui avait également été observé dans les cas des couches de TCP. En revanche, le

résultat obtenu sur la couche de ZrCC qui a subi le post-traitement au lanthane seul est étonnant, le pourcentage d'oxygène étant seulement de 28,9 % at, ce qui est plus faible que sur la couche de ZrCC sans post-traitement.

Post-traitement	Aucun	Complet	Lanthane	H ₂ O ₂
O	46,8	60,1	28,9	61,8
F	22,9	8,8	35,2	13,6
Zr	21,0	19,9	29,3	18,1
Al	7,4	3,4	2,9	5,6
Cu	1,9	0,2	1,2	0,9
La	-	7,6	2,5	-
O/F	2	7	0,8	5

Tableau VI-6 : Composition globale (%at.) et rapport des aires des pics XPS O/F (niveaux de cœur O1s et F1s) provenant de la couches de conversion ZrCC ayant subi les différents post-traitements.

VI.V. Fissuration des couches de conversion après post-traitement

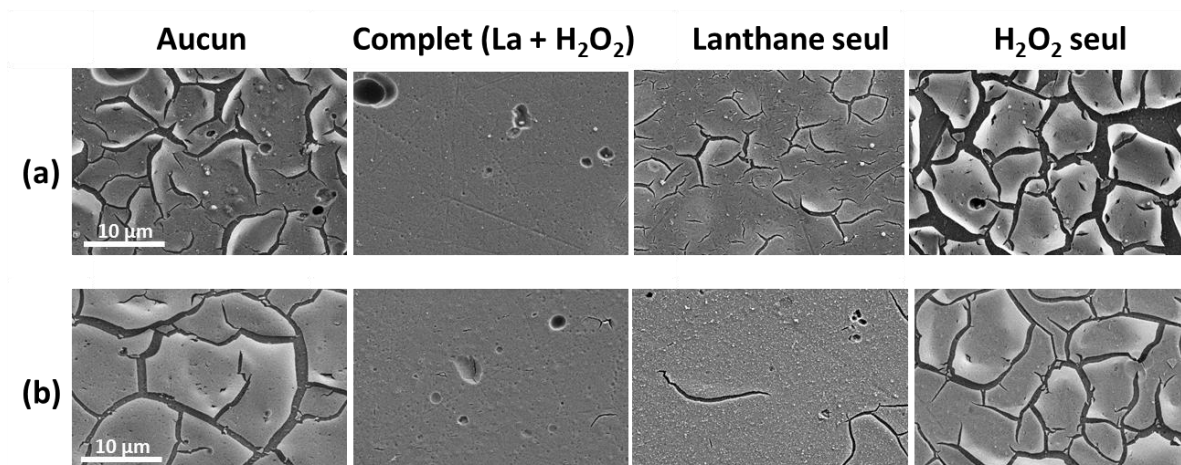


Figure VI-14 ; Images MEB (x10 000) sur des couches de TCP 5 minutes (ligne a) et de ZrCC 5 minutes (ligne b) ayant subi différents post-traitements (aucun, complet, lanthane seul ou H₂O₂ seul). Toutes les images sont à la même échelle.

La Figure VI-14 présente les images MEB obtenues sur les couches de TCP (ligne a) et de ZrCC (ligne b) sans post-traitement et après les différents post-traitements étudiés : complet, lanthane et

H₂O₂. Ces résultats permettent d'étudier la différence de fissuration des couches de conversion soumises au vide en fonction du type de post-traitement qu'elles ont subi. Les résultats présentés montrent le même comportement sur les couches de ZrCC que sur celles de TCP : les couches de conversion qui n'ont subi aucun post-traitement et celles qui ont subi le post-traitement au peroxyde d'hydrogène présentent une fissuration importante, alors que celles qui ont subi le post-traitement contenant le lanthane seul sont moins fissurées et qu'aucune fissure n'est visible sur celles ayant subi le post-traitement complet. Cette différence importante de fissuration a été observée de façon reproductible sur les couches de conversion formée à 5 minutes d'immersion. Cependant, il semble important de préciser que des couches de conversion formées par une immersion de 10 minutes, plus épaisses, ayant été soumises au post-traitement complet présentent une fissuration importante. Le post-traitement ne permet donc pas d'empêcher la fissuration des couches de conversion plus épaisses.

Les résultats présentés dans la partie VI.II.1 ont mis en évidence que le post-traitement ne modifie pas l'épaisseur des couches de conversion, les couches de TCP (Figure VI-14 ligne a) ayant toutes été formées pendant le même temps d'immersion et au même pH présentent toutes la même épaisseur, et la différence de fissuration observée ne peut donc pas être expliquée par une différence d'épaisseur. De la même façon, les couches de ZrCC dont les images sont présentées sur la ligne b de la Figure VI-14 présentent toutes la même épaisseur.

Nous pouvons donc conclure que le post-traitement complet améliore la résistance à la fissuration des couches de conversion exposées au vide. Le post-traitement contenant uniquement le lanthane semble aussi permettre de limiter la fissuration des couches de conversion, sans toutefois égaler l'effet du post-traitement complet. Au contraire, le post-traitement contenant uniquement le peroxyde d'hydrogène n'a aucun effet bénéfique sur la fissuration (et semble même l'aggraver).

Les travaux présentés ici ne mettent pas en évidence de lien direct entre la fissuration des couches de conversion et leur résistance à la corrosion, puisque la fissuration des couches de conversion a été observée uniquement lorsque les couches de conversion sont soumises au vide, et ne révèle donc pas la morphologie de la couche de conversion telle qu'elle est lorsqu'elle est exposée au milieu corrosif. La fissuration des couches de conversion observée par MEB ne peut donc pas être directement utilisée pour prévoir leur résistance à la corrosion. D'ailleurs, les couches de conversion TCP + post-traitement plus épaisses fissurent lorsqu'elles sont soumises au vide alors

qu'elles présentent une bonne résistance à la corrosion. Le MEB est donc utilisé ici comme un moyen d'étude des couches de conversion et permet de comprendre l'effet du post-traitement sur les couches de conversion mais ne permet pas de prévoir directement la résistance à la corrosion des différentes couches de conversion.

Ce type de fissure a déjà été observé sur différents types de couches de conversion incluant les couches de conversion chromatéées [60,65], les couches de conversion au cérium [129,140,256], et celle de TCP [76,77]. Il est généralement admis que ces fissures sont dues à une déshydratation de la couche de conversion, du fait de tensions induites lors du séchage de la couche [65,77,129,140,256]. Plusieurs auteurs ont également confirmé que le vide auquel sont soumis les échantillons accélère la déshydratation de la couche de conversion et crée ces fissures [65,80]. L'effet d'un post-traitement au phosphate sur des couches de conversion a été étudié par Zhang *et al.* et Heller *et al.* [140,257] et a révélé que le post-traitement permettait de limiter la fissuration des couches de conversion ce qui a été attribué à la transformation de l'hydroxyde de cérium en phosphate de cérium par l'action du post-traitement (ce point est détaillé dans la partie IV.6.2 du chapitre I). Ils ont également montré que le fait de limiter la fissuration de la couche de conversion permettait d'améliorer leur résistance à la corrosion mais que l'absence de fissures n'était pas suffisante pour garantir une bonne résistance à la corrosion, et ils ont conclu que la résistance à la corrosion des couches de conversion dépendait à la fois de leur morphologie et de leur composition chimique.

L'une des hypothèses qui permettrait d'expliquer la différence de fissuration observée par MEB serait une différence d'hydratation des couches de conversion, les couches les plus hydratées seraient plus sensibles au vide, et présenteraient une fissuration plus importante.

VI.V.1. Effet du post-traitement sur l'hydratation des couches de TCP par PM-IRRAS

Différentes méthodes ont été employées afin d'évaluer l'effet du post-traitement sur le taux d'hydratation des couches de conversion. Les méthodes utilisées de façon classique dans ce travail, XPS et ToF-SIMS, ont été utilisées pour étudier l'hydratation des couches de conversion et notamment pour comparer les pics d'oxygène obtenus par XPS et les rapports d'intensité des

ions $\text{OH}^-/^{18}\text{O}^-$ obtenus sur les profils ToF-SIMS. Ces comparaisons entre des échantillons ayant subi ou non le post-traitement n'ont pas permis de mettre en évidence de différence d'hydratation des couches de conversion, l'explication proposée est que les couches sont déjà déshydratées au moment de l'analyse par ces méthodes. Le PM-IRRAS a été utilisé pour quantifier l'hydratation de la couche de TCP avant et après exposition au vide.

Afin d'expliquer les différences de fissuration observées par MEB entre les échantillons de TCP et ceux de TCP + post-traitement, on cherche à comparer le niveau d'hydratation des couches de conversion et à suivre l'évolution de ce taux d'hydratation lorsque l'échantillon est soumis au vide. Les analyses PM-IRRAS étant réalisées à l'air, l'échantillon ne subit donc aucune perturbation (passage sous vide) pouvant altérer sa structure ou sa chimie de surface.

Plusieurs travaux ont associé la bande aux alentours de 1600 cm^{-1} à une vibration de déformation des OH (eau adsorbée ou bien groupements hydroxyles) présents à la surface du substrat. [258–260]. Schram *et al.* ont étudié des couches de conversion à base de chromates et de phosphates sur des alliages d'aluminium par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et ont attribué la bande observée à 1640 cm^{-1} (δOH) à de l'eau contenue dans la couche de conversion [259]. Stromberg *et al.* ont étudié des couches de conversion de zirconium sur des substrats d'acier galvanisé et leurs résultats de spectroscopie d'absorption infrarouge en réflexion (μ -IRRAS) sont présentés sur la Figure VI-15 [260]. Ils observent également une bande vers 1600 cm^{-1} qu'ils attribuent à la vibration de déformation δ -OH associée aux fonctions OH présentes dans la couche de conversion.

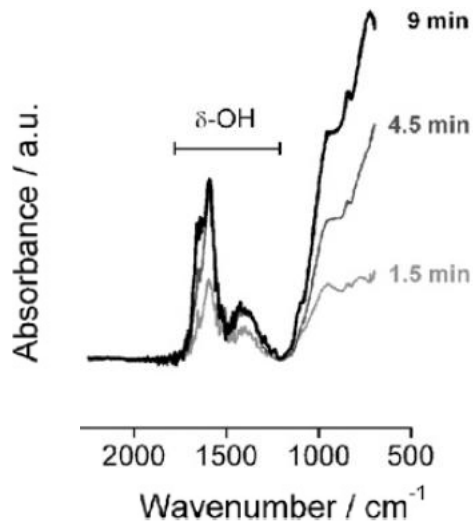


Figure VI-15 : Spectres obtenus par μ -IRRAS sur des couches de conversion de zirconium formées à différents temps d'immersion sur un acier galvanisé. Figure de Stromberg *et al.* [260].

Deux échantillons de AA 2024-T3 ont été préparés, l'un TCP et l'autre TCP + post-traitement. Les échantillons ont été analysés par PM-IRRAS une première fois après avoir vieilli une nuit à l'air, puis ils sont vieillis sous vide pendant 30 minutes et analysés de nouveau. Enfin, ils sont laissés une nuit (15 h) sous vide et analysés une dernière fois. Le vide auquel les échantillons sont soumis lors de ces expériences est de l'ordre de 10^{-7} mbar (vide secondaire). La Figure VI-16 (a) présente les résultats obtenus sur la couche de TCP et la Figure VI-16 (b) ceux obtenus sur la couche de TCP ayant subi le post-traitement. Sur ces deux figures, une bande à 1640 cm^{-1} est observée et est attribuée à la présence d'eau dans la couche de conversion ou à une couche fortement hydratée [258–260]. On remarque que dans le cas du TCP comme dans celui du TCP + post-traitement, la bande correspondant à l'échantillon n'ayant pas été soumis au vide est plus intense que les bandes mesurées sur les échantillons ayant été exposés au vide. Cette première observation confirme que le vieillissement sous vide entraîne une perte d'eau (ou d'hydratation) dans les couches de conversion.

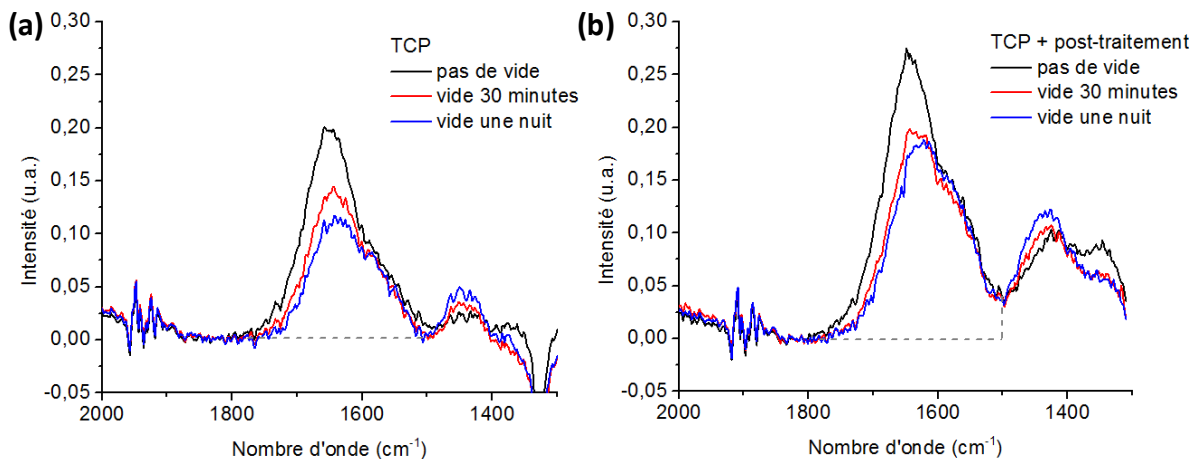


Figure VI-16 : Résultats obtenus par PM-IRRAS sur des échantillons de TCP et TCP + post-traitement avant et après vieillissement sous vide (30 minutes et 15 h). L'aire des pics correspondants est présentée dans le Tableau VI-7.

Afin de comparer la quantité d'eau (ou l'hydratation des couches) présente dans chaque échantillon ainsi que son évolution lors du vieillissement sous vide, l'aire de la bande comprise entre 1500 et 1800 cm^{-1} a été mesurée. Cette aire tient compte de la bande à 1640 cm^{-1} ainsi que l'épaule observé vers 1550 cm^{-1} . Pour chaque spectre, la ligne de base choisie pour calculer l'aire du pic est représentée par la ligne en pointillé gris sur la Figure VI-16. Le Tableau VI-7 présente l'aire calculée pour chaque pic ainsi que la perte (en %) obtenue au cours du vieillissement sous vide pour les deux types d'échantillon. Il semble qu'initialement la couche TCP ayant subi le post-traitement contient plus d'eau (ou est plus hydratée) (aire = $34,2\text{ u.a.}$) que la couche de TCP sans post-traitement (aire = $23,5\text{ u.a.}$). La perte d'eau provoquée par une nuit sous vide est de $39,7\%$ dans le cas de la couche de TCP, alors qu'elle est seulement de 27% dans le cas de la couche de TCP ayant subi le post-traitement. Ce résultat suggère que la couche de TCP est plus sensible à la déshydratation que celle avec le post-traitement, ce qui est en accord avec les résultats MEB mettant en évidence une fissuration plus importante sur la couche de TCP que sur celle de TCP + post-traitement.

Ces résultats mettent également en évidence des cinétiques de déshydratation différentes pour les deux échantillons. La déshydratation est progressive dans le cas de la couche de TCP et passe de $28,4$ à $39,7\%$ de perte lorsque l'échantillon est vieilli sous vide pendant une nuit. En revanche, dans le cas de la couche de TCP qui a subi le post-traitement, la déshydratation se déroule

principalement dans les premiers stades du vieillissement avec une perte rapide de 24,3%, puis une très faible diminution (de 24,3% à 27%) après une nuit de vieillissement.

	TCP		TCP + post-traitement	
	Aire (u.a.)	Perte (%)	Aire (u.a.)	Perte (%)
Pas soumis au vide	23,5	-	34,2	-
Vide 30 minutes	16,8	28,4 %	25,8	24,3%
Vide 15 h	14,2	39,7 %	24,7	27,0 %

Tableau VI-7 : Aire des pics présentés sur la Figure VI-16 et pourcentage de perte par rapport à l'échantillon non soumis au vide.

En conclusion, les deux méthodes utilisées confirment une perte d'eau ou une déshydratation de la couche de conversion lorsqu'elle est soumise au vide. Les résultats obtenus par PM-IRRAS après 15h d'exposition au vide semblent indiquer que les couches de TCP perdent plus d'eau que les couches de TCP ayant subi le post-traitement lorsqu'elles sont exposées au vide, ce qui est en accord avec les résultats MEB pour lesquels on constate une fissuration plus importante des couches de TCP sans post-traitement. La fissuration importante des couches de TCP observée par MEB peut donc être reliée à la déshydratation importante qu'elles subissent lorsqu'elles sont soumises au vide. Les résultats obtenus par PM-IRRAS mettent également en évidence une hydratation de la couche de conversion plus importante dans le cas des couches de TCP ayant subi le post-traitement que dans le cas des TCP, et bien que l'hydratation soit plus importante, la perte d'eau provoquée par l'exposition au vide est moins importante. Ce résultat suggère que le post-traitement permet de stabiliser l'eau contenue dans la couche de conversion, et qu'une hydratation plus importante de la couche de conversion n'implique pas forcément une fissuration plus importante.

L'importance de la fissuration des couches de TCP n'est donc pas due à une hydratation plus importante de la couche de conversion. L'effet du post-traitement sur la fissuration des couches de TCP est attribué à un effet de colmatage de la couche de conversion. Le lanthane contenu dans le post-traitement permettrait de colmater la couche de conversion en bloquant les pores et défauts contenus dans cette couche, ce qui renforcerait la couche et limiterait la déshydratation. Le fait que le post-traitement contenant le lanthane seul soit capable de limiter la fissuration des

couches de conversion renforce cette hypothèse et met en évidence le rôle du lanthane dans ce procédé de colmatage.

VI.VI. Effet self-healing du lanthane

Les résultats de résistance à la corrosion présentés dans la partie VI.I ont mis en évidence que le post-traitement contenant uniquement le peroxyde d'hydrogène ne permettait pas d'égaliser les performances obtenues par le post-traitement complet, ce qui suggère un rôle important du lanthane. La question est donc de savoir si le lanthane peut agir comme un inhibiteur actif dans ce système et avoir un effet de type "self-healing".

L'effet self-healing a été discuté dans le cas du chrome hexavalent dans de nombreux articles [63,64,261,262] et est souvent considéré comme étant à l'origine de la bonne résistance à la corrosion observée pour les couches de conversion chromatées. Dans les cas où des défauts sont présents à la surface des couches de conversion qui exposent l'aluminium métallique, le chrome hexavalent présent dans les couches de conversion chromatées est capable de migrer vers ces zones où il est réduit en Cr(III) et forme une couche protectrice [46,63,107].

Afin d'étudier la possibilité d'un effet self-healing du lanthane, une méthode similaire à celle utilisée pour démontrer l'effet self-healing du chrome a été utilisée [64]. La Figure VI-17 présente un schéma de l'expérience réalisée. Un échantillon d' AA 2024-T3 appelé "B" est recouvert d'une couche de conversion ZrCC et est soumis au post-traitement complet (H_2O_2 + lanthane). Cet échantillon B est immergé dans une solution de 0,1 M NaCl face à un échantillon de AA 2024-T3 nu qui est appelé l'échantillon "A". Après 24 heures d'immersion, les échantillons sont sortis de la solution et l'échantillon A est analysé par XPS afin de déterminer s'il contient du lanthane. Dans le cas où il y aurait un effet self-healing du lanthane, le lanthane devrait être libéré dans la solution de NaCl puis migrer jusqu'à l'échantillon d'aluminium nu et se déposer au niveau des piqûres pour protéger l'alliage.

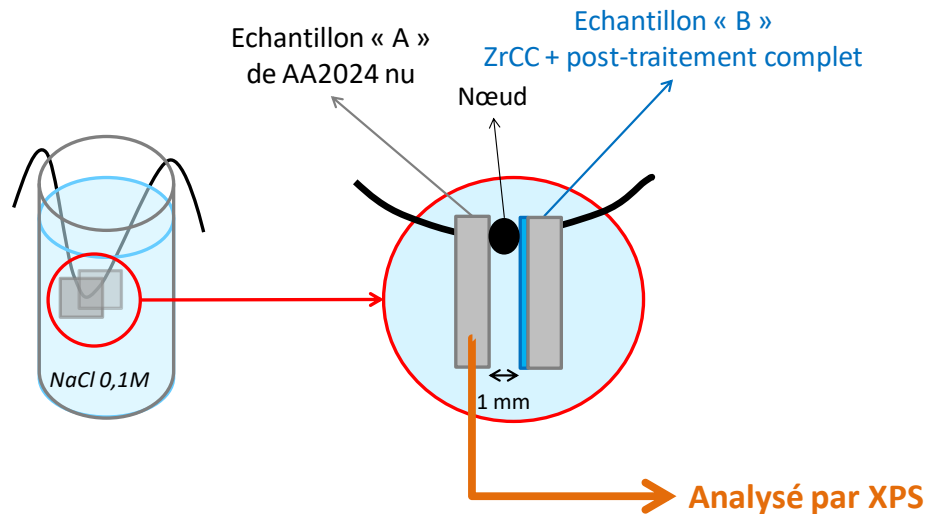


Figure VI-17 : Schéma de principe de l'expérience utilisée pour étudier l'effet self-healing du lanthane.

Le résultat de l'analyse XPS réalisée sur cet échantillon montre la présence d'aluminium, de cuivre et d'oxygène en quantité importante ainsi que des faibles quantités de chlore, fluor et lanthane. Le spectre représenté en bleu sur la Figure VI-18 montre le spectre de La3d sur l'échantillon A. Deux pics très larges sont visibles vers 835 et 855 eV et peuvent correspondre aux niveaux La3d_{5/2} et La3d_{3/2} du lanthane ou aux raies Auger du fluor, attendues à 832 eV pour la KL₂₃L₂₃ et à 858 eV pour la KL₁L₂₃ [152]. Puisque du fluor est détecté sur cet échantillon, il est possible que ces pics correspondent aux raies Auger du fluor, et qu'aucun lanthane ne soit présent sur la surface. Cette analyse seule ne permet pas de conclure avec certitude sur la présence du lanthane. Une autre expérience est donc réalisée pour servir de "blanc" en suivant la même procédure, mais en remplaçant l'échantillon "B" par un échantillon d'aluminium recouvert d'une couche de ZrCC ayant subi un post-traitement au peroxyde d'hydrogène uniquement, et ne contenant donc aucun lanthane. L'analyse XPS réalisée sur l'aluminium immergé en face de cet échantillon pendant 24 h révèle la présence de fluor sur la surface et les pics Auger du fluor sont enregistrés et présentés sur la Figure VI-18 (spectre noir). Ce spectre est donc utilisé comme spectre de référence pour les raies Auger du fluor dans le cas où aucun lanthane n'est présent.

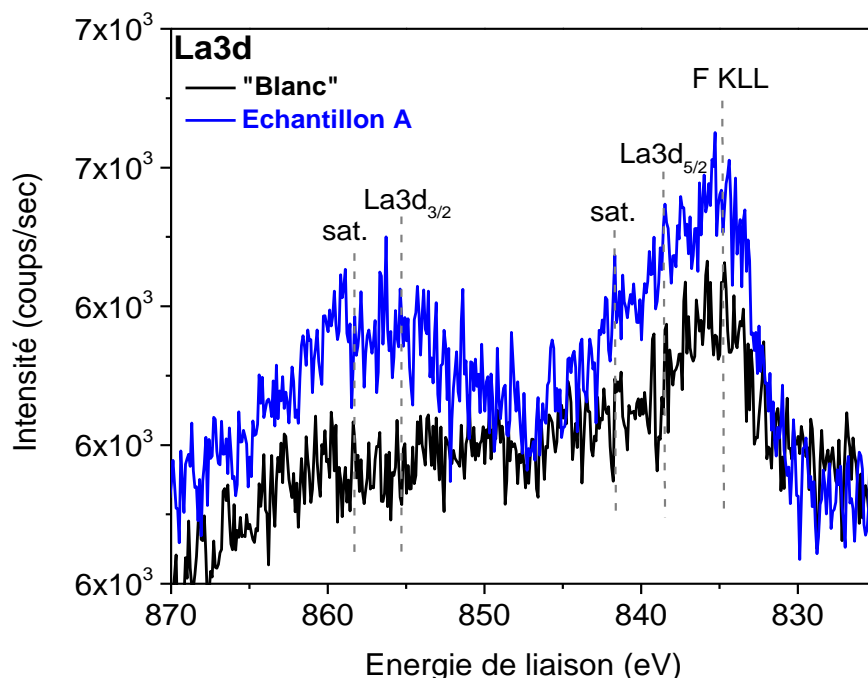


Figure VI-18 : Spectre XPS du niveau de cœur La3d sur l'échantillon A et sur l'échantillon servant de blanc mettant en évidence la présence le lanthane sur l'échantillon A.

En comparant les deux spectres XPS présentés sur la Figure VI-18, il apparaît que le spectre de l'échantillon A (bleu) présente plus de pics que le spectre correspondant au "blanc" (spectre noir). Le pic de l'Auger du fluor est détecté sur les deux échantillons et est indiqué par la ligne en pointillé à 835,2 eV sur la Figure VI-18, les pics supplémentaires observés sur l'échantillon A ne sont donc pas liés à la présence de fluor et indiquent la présence de lanthane sur l'échantillon (pics principaux et pics satellites pour les niveaux de cœur La3d_{5/2} et La3d_{3/2}).

La présence de lanthane sur l'échantillon d'aluminium nu ayant été immergé 24 h dans une solution de 0,1 M NaCl face à un échantillon de ZrCC ayant subi le post-traitement complet (échantillon A) est donc confirmée. Il apparaît également important de préciser qu'aucune trace de zirconium n'a été détectée sur cet échantillon, la déposition du lanthane n'est donc pas due à une dissolution puis une redéposition de tous les constituants de la couche de conversion.

Le lanthane est donc capable d'être libéré de la couche de conversion et d'être transporté à travers la solution jusqu'à une autre surface. Afin de démontrer l'effet "self-healing" du lanthane, il reste à prouver que le lanthane se dépose au niveau des sites où la corrosion est initiée sur la surface d'aluminium nue et qu'il apporte une réelle protection contre la corrosion à l'alliage d'aluminium. Le mécanisme de "self-healing" du lanthane est forcément différent de celui du chrome puisque

le lanthane présente un seul degré d'oxydation stable (La^{3+}) et ne peut donc pas être réduit au niveau des piqûres comme c'est le cas pour le mécanisme de self-healing du chrome où le Cr(VI) est réduit en Cr(III).

L'action du lanthane comme inhibiteur de corrosion pour les alliages d'aluminium a été étudiée dans la littérature et les terres-rares font partie des inhibiteurs les plus étudiés pour le remplacement du chrome hexavalent [263,264]. Le lanthane agit comme un inhibiteur cathodique et forme une couche dense d'hydroxyde de lanthane au niveau des particules intermétalliques [263,265].

En conclusion, le lanthane apporté à la couche de conversion par le post-traitement est capable d'être libéré en solution et peut ensuite agir comme un inhibiteur de corrosion cathodique classique. Cela permettrait d'expliquer le rôle du lanthane dans le post-traitement et suggère qu'il agit comme un inhibiteur de corrosion actif. Pour démontrer un réel effet self-healing du lanthane, il reste à étudier la répartition du lanthane sur la surface qui se corrode et à démontrer son efficacité dans l'amélioration de la résistance à la corrosion de cette surface.

VI.VII. Conclusions

L'objectif de ce chapitre était d'étudier l'effet du post-traitement sur les couches de conversion et de déterminer le rôle de chacun de ses composants (lanthane et peroxyde d'hydrogène) dans l'amélioration de la résistance à la corrosion des couches ayant subi le post-traitement. De nombreux résultats ont été obtenus et ont montré que l'amélioration de la résistance à la corrosion des couches de conversion apportée par le post-traitement est due à une combinaison de plusieurs facteurs. Le post-traitement ne modifie pas l'épaisseur des couches de conversion, l'amélioration de la résistance à la corrosion n'est donc pas due à une différence d'épaisseur. Un effet synergétique des deux constituants du post-traitement a été observé, aucun des deux constituants, seul, ne permettant d'égaliser les performances de résistance à la corrosion du post-traitement complet. Le lanthane contenu dans le post-traitement pénètre à l'intérieur de la couche de conversion et permettrait de bloquer les pores et défauts de cette couche, améliorant ainsi les propriétés barrières de la couche de conversion par un procédé de colmatage. Il semble que le peroxyde d'hydrogène facilite la déposition et la pénétration du lanthane dans les couches de conversion. Les couches de conversion qui ont subi le post-traitement sont appauvries en fluor et leur composition se rapproche de celle d'un oxyde, alors qu'elle était de type oxyfluorure avant le

post-traitement, ce qui peut participer à l'amélioration de leur résistance à la corrosion. Les couches de conversion ayant subi le post-traitement sont également moins sensibles à la déshydratation. Enfin, le post-traitement permet d'apporter deux inhibiteurs de corrosion dans les couches de TCP : le chrome hexavalent, formé par oxydation du Cr(III) présent dans les couches de TCP et le lanthane dont le caractère actif a été partiellement démontré. La quantité de Cr(VI) présente sur l'échantillon a été évaluée et est inférieure à la limite imposée par la réglementation REACH.

Conclusions et perspectives

Ces travaux de thèse portent sur les couches de conversion TCP sur l'alliage d'aluminium AA 2024-T3. Notre approche a été d'étudier chaque étape du traitement de surface de façon séparée, en consacrant une partie de cette étude aux prétraitements effectués pour préparer la surface avant la conversion, et une autre au post-traitement utilisé pour améliorer la résistance à la corrosion de cette couche de TCP. La perspective industrielle à long terme étant l'utilisation de conversion sans chrome, nous avons également étudié des couches de conversion à base de zirconium et ne contenant aucun chrome que l'on appelle ZrCC (Zirconium Conversion Coating). Cette étude s'appuie sur plusieurs techniques d'analyse des surfaces (XPS, ToF-SIMS, AFM, MEB et PM-IRRAS) ainsi que des techniques électrochimiques (OCP et courbes de polarisation).

La première problématique de ce travail était de comprendre l'effet de chacune des étapes de prétraitement sur la surface de l'alliage d'aluminium. Nous avons ainsi constaté que la couche d'oxyde, riche en magnésium, présente à la surface de l'alliage d'aluminium ayant subi un traitement thermique, est retirée par le polissage. Après l'étape de dégraissage, l'analyse par AFM a montré que les particules intermétalliques sont protubérantes et les résultats XPS ont indiqué que la surface est riche en oxyde de cuivre (5,7 % at.). Ce cuivre a été attribué à la fois à une redéposition du cuivre sur toute la surface de l'échantillon et au cuivre provenant de la couche d'oxyde formée localement au-dessus des particules intermétalliques. Le traitement de désoxydation permet de retirer cette couche riche en cuivre formée lors du dégraissage et d'enlever la plupart des particules intermétalliques présentes à la surface de l'alliage, la surface désoxydée contient donc de nombreux trous. Le profil ToF-SIMS en profondeur sur un échantillon désoxydé n'a montré qu'un faible enrichissement en cuivre entre la couche d'oxyde et le métal. L'explication proposée est que les conditions de désoxydation utilisées ici sont trop douces pour provoquer un fort enrichissement comme celui décrit dans la littérature.

La seconde problématique était de caractériser les couches de conversion TCP. Les résultats ToF-SIMS obtenus ont montré une structure en deux couches, déjà décrite dans la littérature : la couche externe contient l'oxyfluorure de zirconium, l'oxy-hydroxyde de chrome (III) et l'oxyde d'aluminium. La couche interne ne contient ni chrome, ni zirconium et est composée d'oxyfluorure d'aluminium et de cuivre. Nous avons aussi constaté que l'épaisseur de la couche de

TCP dépend du temps d'immersion dans le bain de conversion ainsi que de la concentration et du pH de la solution. Les couches de TCP sont plus épaisses lorsqu'elles sont formées dans une solution à un pH de 3,2 que lorsque le pH est de 3,9. Nous avons observé que cette différence d'épaisseur entraîne une différence d'irisation, les couches de TCP les plus épaisses étant plus irisées que les autres. Nos résultats ont également mis en évidence que la croissance de la couche de conversion est plus rapide pendant les deux premières minutes de formation de la couche que par la suite. L'épaisseur de la couche de TCP augmente avec le temps d'immersion, sans que sa composition évolue. L'une des questions à laquelle nous avons voulu répondre était de savoir si la couche de TCP pouvait se former sur la totalité de la surface de l'alliage, notamment sur les particules intermétalliques et dans les trous formés par la désoxydation. Les résultats obtenus par imagerie ToF-SIMS, MEB et AFM ont montré que ces trous sont bien recouverts par la couche de TCP et que la couche de TCP se forme sur les particules intermétalliques. Nous avons observé que la couche de TCP est enrichie en chrome au dessus de certaines particules intermétalliques, mais ce point nécessiterait d'être approfondi afin de déterminer si cet enrichissement en chrome est présent sur toutes les particules intermétalliques ou uniquement sur certains types de composé intermétallique.

Le post-traitement étudié (Socosurf PACS) permet d'améliorer la résistance à la corrosion de la couche de TCP, la résistance moyenne au brouillard salin passant de 96 h pour un TCP seul à 360 h pour un TCP ayant subi ce post-traitement. L'objectif d'une partie de ces travaux de thèse était d'étudier l'effet du post-traitement sur la couche de conversion et de comprendre comment il améliore la résistance à la corrosion de la couche de conversion. Nous avons cherché à déterminer le rôle de chacun des composants du post-traitement: lanthane et peroxyde d'hydrogène. L'une de nos premières hypothèses était que le post-traitement pouvait modifier l'épaisseur de la couche de conversion, ou créer une seconde couche par dessus la couche de TCP. Les résultats ToF-SIMS obtenus ont montré que ce n'est pas le cas, et que le post-traitement ne modifie pas l'épaisseur de la couche de conversion. L'utilisation de deux nouveaux bains de post-traitement, l'un contenant seulement le lanthane et l'autre contenant uniquement le peroxyde d'hydrogène, a montré qu'il existe un effet de synergie des deux constituants. En effet, un post-traitement contenant un seul des deux composés ne permet pas d'atteindre les performances de résistance à la corrosion du post-traitement complet.

En couplant l'analyse en profondeur par ToF-SIMS et l'analyse par XPS, nous avons montré que le lanthane pénètre à l'intérieur de la couche de conversion, et permettrait de bloquer les pores et défauts de cette couche, améliorant ainsi les propriétés barrières de la couche de conversion par un procédé de colmatage. Nous avons également constaté qu'une quantité plus importante de lanthane (6 % at.) est déposée à la surface des couches de conversion par le post-traitement complet que par le post-traitement contenant uniquement le lanthane (2 % at.). Il semble donc que le peroxyde d'hydrogène facilite la déposition et la pénétration du lanthane dans les couches de conversion. L'analyse XPS a révélé que les couches de conversion qui ont subi le post-traitement complet sont appauvries en fluor et leur composition se rapproche de celle d'un oxyde, alors qu'elle était de type oxyfluorure avant le post-traitement, ce qui peut participer à l'amélioration de leur résistance à la corrosion. Nos résultats PM-IRRAS ont également montré que les couches de conversion ayant subi le post-traitement sont moins sensibles à la déshydratation. L'exposition au vide (10^{-7} mbar pendant 15 H) entraîne une perte d'eau moins importante sur des couches de TCP ayant subi le post-traitement (27 % de perte) que sur des couches de TCP sans post-traitement (40 % de perte). Cela suggère que le post-traitement permettrait de densifier la couche de conversion et de réduire sa porosité. Enfin, le post-traitement permet d'apporter deux inhibiteurs de corrosion dans les couches de TCP : le chrome hexavalent, formé par oxydation par le peroxyde d'hydrogène du Cr(III) présent dans les couches de TCP et le lanthane dont le caractère actif a été partiellement démontré. La quantité de Cr(VI) présente sur l'échantillon a été mesurée et est inférieure à la limite de 0,1%_m imposée par la réglementation REACh. L'amélioration de la résistance à la corrosion apportée par le post-traitement lanthane et H₂O₂ aux couches de TCP est donc due à une combinaison de facteurs, impliquant l'apport de deux inhibiteurs de corrosion, la densification de la couche par un phénomène de colmatage ainsi qu'une modification de la composition chimique se rapprochant d'une couche de type oxyde plutôt que oxyfluorure.

Ce procédé en deux bains, incluant la conversion TCP suivie du post-traitement, permet de satisfaire les exigences de résistance à la corrosion, de travailler dans des bains sans chrome VI, et de respecter la réglementation REACh. Ce procédé est donc une solution possible pour remplacer les couches de conversion au chrome hexavalent. Plusieurs travaux ont montré que du Cr(VI) pouvait se former sur des couches de TCP, et nous avons constaté que des traces de Cr(VI) sont présentes à la surface des couches de TCP ayant subi le post-traitement. La question

de la potentielle présence de chrome hexavalent se pose donc toujours lorsque du chrome trivalent est contenu dans les couches de conversion. L'utilisation d'une solution de conversion sans chrome permettrait de résoudre cette question. Dans cette perspective, nous nous sommes intéressés à des couches de ZrCC (Zirconium Conversion Coating) formées dans des solutions contenant uniquement le sel de zirconium. Le but de cette étude était à la fois de comprendre le rôle du chrome dans les couches de TCP, en comparant les couches de ZrCC aux couches de TCP, et d'étudier les caractéristiques des couches de ZrCC en les considérant comme une base de formulation à laquelle il faudrait ajouter un autre inhibiteur de corrosion pour remplacer le chrome.

L'étude des couches de conversion ZrCC a révélé plusieurs points communs avec les couches de TCP : les épaisseurs de ces deux types de couches de conversion sont similaires et les couches de ZrCC présentent une structure en deux couches avec une couche externe contenant le zirconium et une couche interne composée principalement d'oxyfluorure d'aluminium. La fissuration des couches de ZrCC a également été observée par MEB de façon comparable aux couches de TCP, et l'impact de l'épaisseur de la couche de conversion sur l'importance de la fissuration a également été observé. En revanche, un enrichissement en fluor en extrême surface a été observé sur les couches de ZrCC, contrairement aux couches de TCP.

Enfin, la mesure d'OCP *in situ* réalisée pendant la formation de la couche de ZrCC a montré que le mécanisme de formation des couches de ZrCC est globalement similaire à celui des TCP. Ce mécanisme se décompose en deux étapes : une première étape d'attaque de la couche d'alumine provoquant une chute de potentiel, suivie de la seconde étape de formation de la couche de conversion entraînant une augmentation du potentiel.

Les couches de ZrCC ne permettent pas d'égaliser les performances de résistance à la corrosion des couches de TCP, ce qui pourrait s'expliquer par la porosité importante des couches de ZrCC ainsi que par leur forte concentration en fluor. En revanche, les couches de ZrCC peuvent être envisagées comme point de départ pour mettre au point une nouvelle conversion sans chrome. Une des solutions envisagées pour développer une nouvelle conversion sans chrome serait de coupler le sel de zirconium avec un inhibiteur de corrosion. La méthode de suivi de l'OCP *in situ* pourrait alors être utilisée pour étudier la formation des couches de conversion dans ces nouvelles solutions. Le fait que les couches de TCP soient en réalité principalement des couches d'oxyfluorure de zirconium (pourcentage de chrome dans TCP = 5% at.) et que les couches de

ZrCC aient des épaisseurs et des mécanismes de formation similaires à celles des couches de TCP permet de penser que la piste de recherche visant à ajouter un inhibiteur de corrosion aux conversions ZrCC est prometteuse.

Les perspectives de recherche qui apparaissent à l'issue de cette thèse concernent l'étude des couches de conversion sur d'autres types de substrats. Il serait intéressant d'étudier la formation de la couche de TCP sur des échantillons de AA 2024-T3 qui n'ont pas été polis, afin de se rapprocher des conditions industrielles et de voir si la couche d'oxyde riche en magnésium présente sur ces surfaces a un impact sur la couche de TCP. Il serait également intéressant d'étendre cette étude à d'autres types d'alliage d'aluminium utilisés en aéronautique, comme les alliages de la famille 7000. Les résultats que nous avons obtenus ici suggèrent que la couche de TCP est enrichie en chrome au-dessus des particules intermétalliques, et il serait donc important de réaliser une étude plus approfondie sur ce point en étudiant spécifiquement les différents types de particules intermétalliques existant à la surface de l'alliage AA 2024-T3 afin de déterminer si cet enrichissement en chrome est observé pour toutes les particules, ou pour certaines particules uniquement. Nos résultats indiquent que le post-traitement au lanthane et H_2O_2 a une action de colmatage sur la couche de TCP et permet de la densifier, et il serait donc intéressant de pouvoir mesurer la porosité de la couche de conversion et de comparer la porosité d'une couche de TCP sans post-traitement à celle d'une couche de TCP ayant subi le post-traitement. A cette échelle, la mesure de la porosité des couches de conversion pourrait peut-être être évaluée à partir des mesures d'impédance électrochimique. Enfin, l'étude des couches de ZrCC ayant montré l'intérêt de ces couches dans la perspective de développer une conversion sans chrome, la suite logique de cette étude serait d'étudier de la même manière les solutions de ZrCC avec un inhibiteur de corrosion remplaçant le chrome.

Références bibliographiques

- 1 Caisse Régionale d'Assurance Maladie (2010) *Traitement de surface Substituer ou à défaut, réduire et maîtriser l'exposition au chrome hexavalent - DTE 220*.
- 2 Qi J-TT, Hashimoto T, Walton JRR, Zhou X, Skeldon P & Thompson GEE (2015) Trivalent chromium conversion coating formation on aluminium. *Surf. Coatings Technol.* **280**, 317–329.
- 3 Li L, Swain GP, Howell A, Woodbury D & Swain GM (2011) The Formation, Structure, Electrochemical Properties and Stability of Trivalent Chrome Process (TCP) Coatings on AA2024. *J. Electrochem. Soc.* **158**, C274–C283.
- 4 Li L, Kim DY & Swain GM (2012) Transient Formation of Chromate in Trivalent Chromium Process (TCP) Coatings on AA2024 as Probed by Raman Spectroscopy. *J. Electrochem. Soc.* **159**, C326–C333.
- 5 Vargel C, Jacques M & Schmidt MP (2004) *Corrosion of Aluminium*, Elsevier.
- 6 Scamans GM, Birbilis N & Buchheit RG (2010) 3.08 - Corrosion of Aluminum and its Alloys. In *Shreir's Corrosion* (Cottis B, Graham M, Lindsay R, Lyon S, Richardson T, Scantlebury D, & Stott H, eds), pp. 1974–2010. Elsevier.
- 7 Strohmeier BR (1990) An ESCA Method for Determining the Oxide Thickness on Aluminum Alloys. *Surf. Interface Anal.* **15**, 51–56.
- 8 McCafferty E & Wightman JP (1998) Determination of the concentration of surface hydroxyl groups on metal oxide films by a quantitative XPS method. *Surf. Interface Anal.* **26**, 549–564.
- 9 Hart RK (1957) The formation of films on aluminium immersed in water. *Trans. Faraday Soc.* **53**, 1020–1027.
- 10 Marcus P, Hinnen C & Olefjord I (1993) Determination of Attenuation Lengths of Photoelectrons in Aluminium and Aluminium Oxide by Angle-dependent X-ray Photoelectron Spectroscopy. *Surf. Interface Anal.* **20**, 923.
- 11 Pourbaix M (1996) *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous solutions*, Pergammon London.
- 12 Zhang J, Klasky M & Letellier BC (2009) The aluminum chemistry and corrosion in alkaline

- solutions. *J. Nucl. Mater.* **384**, 175–189.
- 13 Labbe JP & Pagetti J (1981) Study of an inhibiting aluminosilicate interface by infrared reflection spectroscopy. *Thin Solid Films* **82**, 113–119.
 - 14 Szklarska-Smialowska (1999) Pitting corrosion of aluminum. *Corros. Sci.* **41**, 1743–1767.
 - 15 Frankel GS (2003) Pitting Corrosion. In *Metals Handbook* (Cramer SD & Covino BS, eds), ASM Intern, pp. 1–6.
 - 16 Muster TH, Hughes AE & Thompson GE (2009) *Copper distributions in Aluminium alloys* Nova Science Publishers, Inc. New York.
 - 17 Pride ST (1994) Metastable Pitting of Aluminum and Criteria for the Transition to Stable Pit Growth. *J. Electrochem. Soc.* **141**, 3028.
 - 18 Strehblow HH & Marcus P (2012) Fundamentals of Corrosion. In *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice, 3rd edition* (Marcus P, ed), pp. 1–105. CRC Press.
 - 19 Dubost B & Sainfort P (1991) *Durcissement par précipitation des alliages d'aluminium*.
 - 20 Jakab MA, Little DA & Scully JR (2005) Experimental and Modeling Studies of the Oxygen Reduction Reaction on AA2024-T3. *J. Electrochem. Soc.* **152**, B311.
 - 21 Buchheit RG, Grant R, Hlava PF, Mckenzie B & Zender GL (1997) Local dissolution phenomena associated with S phase (Al₂CuMg) particles in aluminum alloy 2024-T3. *J. Electrochem. Soc.* **144**, 2621.
 - 22 Guillaumin V & Mankowski G (1999) Localized corrosion of 2024 T351 aluminium alloy in chloride media. *Corros. Sci.* **41**, 421.
 - 23 Hughes AE, Glenn a. M, Wilson N, Moffatt a., Morton a. J & Buchheit RG (2013) A consistent description of intermetallic particle composition: An analysis of ten batches of AA2024-T3. *Surf. Interface Anal.* **45**, 1558–1563.
 - 24 Buchheit RG (1995) A compilation of corrosion potentials reported for intermetallic phases in aluminum alloys. *J. Electrochem. Soc.* **142**, 3994–3996.
 - 25 Birbilis N & Buchheit RG (2005) Electrochemical Characteristics of Intermetallic Phases in Aluminum Alloys. *J. Electrochem. Soc.* **152**, B140.
 - 26 Pryor MJ & Fister JC (1984) The mechanism of dealloying of copper solid solutions and intermetallic phases. *J. Electrochem. Soc.* **131**, 1230–1235.
 - 27 Afseth A, Nordlien JH, Scamans GM & Nisancioglu K (2002) Filiform corrosion of AA3005 aluminium analogue model alloys. *Corros. Sci.* **44**, 2543–2559.

- 28 Searles JL, Gouma PI & Buchheit RG (2001) Stress corrosion cracking of sensitized AA5083 (Al-4.5 Mg-1.0 Mn). *Metall. Mater. Trans. A* **32**, 2859–2867.
- 29 Birbilis N, Cavanaugh MK & Buchheit RG (2006) Electrochemical behavior and localized corrosion associated with Al 7 Cu 2 Fe particles in aluminum alloy 7075-T651. *Corros. Sci.* **48**, 4202–4215.
- 30 Buchheit RG, Boger RK & R.K. B (2001) Cu Redistribution and Surface Enrichment Due to Dissolution of Al-Cu Alloys. , 1–28.
- 31 Blanc C, Lavelle B & Mankowski G (1997) The role of precipitates enriched with copper on the susceptibility to pitting corrosion of the 2024 aluminium alloy. *Corros. Sci.* **39**, 495–510.
- 32 Boag A, Hughes AE, Glenn AM, Muster TH & McCulloch D (2011) Corrosion of AA2024-T3 Part I: Localised corrosion of isolated IM particles. *Corros. Sci.* **53**, 17–26.
- 33 Li JF, Ziqiao Z, Na J & Chengyu T (2005) Localized corrosion mechanism of 2×××-series Al alloy containing S(Al₂CuMg) and θ'(Al₂Cu) precipitates in 4.0% NaCl solution at pH 6.1. *Mater. Chem. Phys.* **91**, 325–329.
- 34 Zhu D & Ooij W van (2003) Corrosion protection of AA 2024-T3 by bis- tetrasulfide in neutral sodium chloride solution. Part 1: corrosion of AA 2024-T3. *Corros. Sci.*
- 35 Twite RL & Bierwagen GP (1998) Review of alternatives to chromate for corrosion protection of aluminum aerospace alloys. *Prog. Org. Coatings* **33**, 91–100.
- 36 Chidambaram D, Clayton CR & Halada GP (2006) The role of hexafluorozirconate in the formation of chromate conversion coatings on aluminum alloys. *Electrochim. Acta* **51**, 2862–2871.
- 37 Hughes AE, Taylor RJ & W HBR (1997) Chromate Conversion Coatings on 2024 Al Alloy. *Surf. Interface Anal.* **25**, 223–234.
- 38 Henkel (2016) *Safety Data Sheet Alodine 1200 S*.
- 39 Newhard Jr NJ (1972) Conversion Coatings for Aluminum. *Met. Finish.* **70**, 49–53.
- 40 Treverton JA & Davies NC (1977) An XPS study of chromate pretreatment of aluminium. *Met. Technol.* **4**, 480–489.
- 41 Rabbo MA, Richardson JA & Wood GC (1978) A study of conversion coating development on aluminium in chromate/fluoride solutions using secondary ion mass spectrometry. *Corros. Sci.* **18**, 117–123.
- 42 Bauer R, Katzman HA, Malouz GM & Stupian GW (1979) Corrosion-protective chromate

- coatings on aluminum. *Appl. Surf. Sci.* **2**, 416–432.
- 43 Xia L & McCreery RL (1999) Structure and function of ferricyanide in the formation of chromate conversion coatings on aluminum aircraft alloy. *J. Electrochem. Soc.* **146**, 3696–3701.
- 44 Treverton JA & Davies NC (1981) XPS studies of a ferricyanide accelerated chromate paint pretreatment film on an aluminium surface. *Surf. Interface Anal.* **3**, 194–200.
- 45 Marikkannu C, Bala Srinivasan, P., Sathiyarayanan S & Balakrishnan K (1995) Evaluation of chromate films by electrochemical impedance spectroscopy. *Trans. Inst. Met. Finish.* **73**, 34–36.
- 46 Zhang W, Buchheit RG, Frankel GS, Verweij H & McCreery RL (2002) Formation and corrosion inhibition mechanisms of chromate conversion coatings on aluminum and AA2024-t3. .
- 47 Brown GM, Shimizu K, Kobayashi K, Thompson GE & Wood GC (1993) The growth of chromate conversion coatings on high purity aluminium. *Corros. Sci.* **34**, 1045–1054.
- 48 Brown GM, Shimizu K, Kobayashi K, Thompson GE & Wood GC (1993) The development of chemical conversion coatings on aluminium. *Corros. Sci.* **35**, 253–256.
- 49 Brown GM, Kobayashi K, Thompson GE, Woo GC & Shimizu K (1993) Further evidence for the presence of residual flaws in a thin oxide layer covering high purity aluminium. *Corros. Sci.* **34**, 2099–2104.
- 50 McGovern WR, Schmutz P, Buchheit RG & McCreery RL (2000) Formation of Chromate Conversion Coatings on Al-Cu-Mg Intermetallic Compounds and Alloys. *J. Electrochem. Soc.* **147**, 4494.
- 51 Hagans PL & Haas CM (1994) Influence of metallurgy on the protective mechanism of chromium-based conversion coatings on aluminium-copper alloys. *Surf. Interface Anal.* **21**, 65–78.
- 52 Zhang W, Hurley B & Buchheit RG (2002) Characterization of Chromate Conversion Coating Formation and Breakdown Using Electrode Arrays. *J. Electrochem. Soc.* **149**, B357.
- 53 Lytle FW, Greegor RB, Bibbins GL, Blohowiak KY, Smith RE & Tuss GD (1995) An investigation of the structure and chemistry of a chromium-conversion surface layer on aluminum. *Corros. Sci.* **31**, 349–369.
- 54 Xia L & McCreery RL (1998) Chemistry of a Chromate Conversion Coating on Aluminum

- Alloy AA2024-T3 Probed by Vibrational Spectroscopy. *J. Electrochem. Soc.* **145**, 3083.
- 55 Report F, Frankel GS, Clayton CR, Granata RD, Kendig M, Isaacs HS, McCreery RL & Stratmann M (2001) *Mechanism of Al Alloy Corrosion and the Role of Chromate Inhibitors*.
- 56 Cohen SM (1995) Review: Replacements for chromium pretreatments on aluminum. *Corrosion* **51**, 71–78.
- 57 Arrowsmith DJ, Dennis JK & Sliwinski PR (1984) Chromate conversion coatings on aluminum: growth of layers of spherical particles. *Trans. Inst. Met. Finish.* **62**, 117–120.
- 58 Treverton JA & Amor MP (1988) High-resolution SEM studies of chromate conversion coatings. *J. Mater. Sci.* **23**, 3706–3710.
- 59 Waldrop J & Kendig M (1998) Nucleation of Chromate Conversion Coating on Aluminum 2024-T3 Investigated by Atomic Force Microscopy. *J. Electrochem. Soc.* **145**, L11–L13.
- 60 Zhang X, van den Bos C, Sloof WG, Hovestad a., Terryn H & de Wit JHW (2005) Comparison of the morphology and corrosion performance of Cr(VI)- and Cr(III)-based conversion coatings on zinc. *Surf. Coatings Technol.* **199**, 92–104.
- 61 Ramsey JD & McCreery RL (1999) In Situ Raman Microscopy of Chromate Effects on Corrosion Pits in Aluminum Alloy. *J. Electrochem. Soc.* **146**, 4076–4081.
- 62 Zhao J, Frankel GS & McCreery RL (1998) Corrosion Protection of Untreated AA-2024-T3 in Chloride Solution by a CCC Monitored with Raman. *J. Electrochem. Soc.* **145**, 2258–2264.
- 63 Chidambaram D, Jaime Vasquez M, Halada GP & Clayton CR (2003) Studies on the repassivation behavior of aluminum and aluminum alloy exposed to chromate solutions. *Surf. Interface Anal.* **35**, 226–230.
- 64 Zhao J, Xia L, Sehgal a., Lu D, McCreery RL & Frankel GS (2001) Effects of chromate and chromate conversion coatings on corrosion of aluminum alloy 2024-T3. *Surf. Coatings Technol.* **140**, 51–57.
- 65 Laget V, Jeffcoate CS, Isaacs HS & Buchheit RG (2003) Dehydration-Induced Loss of Corrosion Protection Properties in Chromate Conversion Coatings on Aluminum Alloy 2024-T3. *J. Electrochem. Soc.* **150**, B425.
- 66 Kendig MW & Buchheit RG (2003) Corrosion inhibition of aluminum and aluminum alloys by soluble chromates, chromate coatings, and chromate-free coatings. *Corrosion* **59**, 379–400.
- 67 O'Brien P & Kortenkamp A (1995) The chemistry underlying chromate toxicity. *Transit. Met.*

Chem. **20**, 636–642.

68 Bailly M Chrome VI et ses composés. .

69 *Occupational Exposure to Hexavalent Chromium, US Dept. of Labor, OSHA Federal Register # 71:10099-10385, 28 Feb 2006.*

70 RoHS

71 [Http://echa.europa.eu/fr/addressing-chemicals-of-concern/authorisation/recommendation-for-inclusion-in-the-authorisation-list/authorisation-list](http://echa.europa.eu/fr/addressing-chemicals-of-concern/authorisation/recommendation-for-inclusion-in-the-authorisation-list/authorisation-list) REACH Annex XIV. .

72 Pearlstein F & Agarwala VS (1994) Trivalent chromium solutions for applying chemical conversion coatings to aluminium alloys or for sealing anodized aluminium. *Plat. Surf. Finish.* **81**, 50–55.

73 Matzdorf C, Kane M & Green J (2002) Corrosion resistant coatings for aluminum and aluminum alloys. .

74 Dong X, Wang P, Argekar S & Schaefer DW (2010) Structure and composition of trivalent chromium process (TCP) films on Al alloy. *Langmuir* **26**, 10833–41.

75 Chen W-K, Lee J-L, Bai C-Y, Hou K-H & Ger M-D (2012) Growth and characteristics of Cr(III)-based conversion coating on aluminum alloy. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **43**, 989–995.

76 Chen W-K, Bai C-Y, Liu C-M, Lin C-S & Ger M-D (2010) The effect of chromic sulfate concentration and immersion time on the structures and anticorrosive performance of the Cr(III) conversion coatings on aluminum alloys. *Appl. Surf. Sci.* **256**, 4924–4929.

77 Guo Y & Frankel GS (2012) Characterization of trivalent chromium process coating on AA2024-T3. *Surf. Coatings Technol.* **206**, 3895–3902.

78 Dardona S & Jaworowski M (2010) In situ spectroscopic ellipsometry studies of trivalent chromium coating on aluminum. *Appl. Phys. Lett.* **97**, 181908.

79 Wang P, Dong X & Schaefer DW (2010) Structure and water-barrier properties of vanadate-based corrosion inhibitor films. *Corros. Sci.* **52**, 943–949.

80 Wen NT, Chen FJ, Ger MD, Pan YN & Lin CS (2008) Microstructure of Trivalent Chromium Conversion Coating on Electrogalvanized Steel Plate. *Electrochem. Solid-State Lett.* **11**, C47.

81 Li L, Desouza AL & Swain GM (2013) In situ pH measurement during the formation of conversion coatings on an aluminum alloy (AA2024). *Analyst* **138**, 4398–402.

- 82 Cornelius R, Crews H, Caruso J & Heumann KG (2005) Handbook of Elemental Speciation II: Species in the Environment, Food, Medicine and Occupational Health. In *Handbook of Elemental Speciation* John Wiley, p. 121.
- 83 Qi J, Hashimoto T, Walton J, Zhou X, Skeldon P & Thompson GE (2016) Formation of a Trivalent Chromium Conversion Coating on AA2024-T351 Alloy. *J. Electrochem. Soc.* **163**, C25–C35.
- 84 Buchheit RG, Jaworowski M, Swain G & Frankel GS (2013) *Scientific Understanding of Non-Chromated Corrosion Inhibitors Function SERDP Project WP-1620*.
- 85 Iyer A, Willis W, Frueh S, Nickerson W, Fowler A, Barnes J, Hagos L, Escarsega J, La Scala J & Suib SL (2010) Characterization of NAVAIR Trivalent Chromium Process (TCP) coatings and solutions. *Plat. Surf. Finish.* **97**, 32–42.
- 86 Rochester T & Kennedy ZW (2007) Unexpected results from corrosion testing of trivalent passivates. *Plat. Surf. Finish.* **94**, 14–18.
- 87 Li L, Doran KP & Swain GM (2013) Electrochemical characterization of TCP coatings on aluminium alloys 6061 and 7075. *J. Electrochem. Soc.* **160**, C396–C401.
- 88 Li L, Desouza a. L & Swain GM (2014) Effect of Deoxidation Pretreatment on the Corrosion Inhibition Provided by a Trivalent Chromium Process (TCP) Conversion Coating on AA2024-T3. *J. Electrochem. Soc.* **161**, C246–C253.
- 89 Li L & Swain GM (2013) Effects of Aging Temperature and Time on the Corrosion Protection Provided by Trivalent Chromium Process Coatings on AA2024-T3. *ACS Appl. Mater. interfaces* **5**, 7923–7930.
- 90 Harvey TG (2013) Cerium-based conversion coatings on aluminium alloys: a process review. *Corros. Eng. Sci. Technol.* **48**, 248–269.
- 91 Sinko J (2001) Challenges of chromate inhibitor pigments replacement in organic coatings. *Prog. Org. Coatings* **42**, 267–282.
- 92 El Abedin SZ (2001) Role of chromate, molybdate and tungstate anions on the inhibition of aluminium in chloride solutions. *J. Appl. Electrochem.* **31**, 711–718.
- 93 Emregül KC & Aksüt AA (2003) The effect of sodium molybdate on the pitting corrosion of aluminum. *Corros. Sci.* **45**, 2415–2433.
- 94 Breslin CB, Treacy G & Carroll WM (1994) Studies on the passivation of aluminium in chromate and molybdate solutions. *Corros. Sc* **36**, 1143–1154.

- 95 Monticelli C, Brunoro G, Frignani A & Trabaneli G (1992) Evaluation of Corrosion Inhibitors by Electrochemical Noise Analysis. *J. Electrochem. Soc.* **139**, 706–711.
- 96 Shaw BA (1990) A Molybdate Treatment for Enhancing the Passivity of Aluminum in Chloride-Containing Environments. *J. Electrochem. Soc.* **137**, 359.
- 97 Yong Z, Zhu J, Qiu C & Liu Y (2008) Molybdate/phosphate composite conversion coating on magnesium alloy surface for corrosion protection. *Appl. Surf. Sci.* **255**, 1672–1680.
- 98 Magalhães AAO, Margarit ICP & Mattos OR (2004) Molybdate conversion coatings on zinc surfaces. *J. Electroanal. Chem.* **572**, 433–440.
- 99 Liang CS, Lv ZF, Zhu YL, Xu SA & Wang H (2014) Protection of aluminium foil AA8021 by molybdate-based conversion coatings. *Appl. Surf. Sci.* **288**, 497–502.
- 100 Cook RL (2000) Pigment-derived inhibitors for aluminum alloy 2024-T3. *Corrosion* **56**, 321–333.
- 101 Ralston KD, Chrisanti S, Young TL & Buchheit RG (2008) Corrosion Inhibition of Aluminum Alloy 2024-T3 by Aqueous Vanadium Species. *J. Electrochem. Soc.* **155**, C350.
- 102 Iannuzzi M, Young T & Frankel GS (2006) Aluminum Alloy Corrosion Inhibition by Vanadates. *J. Electrochem. Soc.* **153**, B533.
- 103 Guan H & Buchheit RG (2004) Corrosion Protection of Aluminum Alloy 2024-T3 by Vanadate Conversion Coatings. *Corrosion*, 284–296.
- 104 Wang C, Jiang F & Wang F (2004) Cerium Chemical Conversion Coating for Aluminum Alloy 2024-T3 and Its Corrosion Resistance. *Corrosion* **60**, 237–243.
- 105 Nazarov A, Thierry D, Prosek T & Le Bozec N (2005) Protective Action of Vanadate at Defected Areas of Organic Coatings on Zinc. *J. Electrochem. Soc.* **152**, B220.
- 106 Moutarlier V, Gigandet MP, Normand B & Pagetti J (2005) EIS characterisation of anodic films formed on 2024 aluminium alloy, in sulphuric acid containing molybdate or permanganate species. *Corros. Sci.* **47**, 937–951.
- 107 Bibber JW (2001) An overview of nonhexavalent chromium conversion coatings—Part I: aluminum and its alloys. *Met. Finish.* **99**, 15–22.
- 108 Bibber JW (1993) A chromium-free conversion coating for aluminum. *Met. Finish.* **91**, 46–47.
- 109 Bibber JW (1995) Corrosion resistant aluminium and aluminium coating. .
- 110 Bibber JW (1999) Corrosion-Resistant Coating for Aluminum and Aluminum Alloys. .

- 111 Hughes AE, Gorman JD, Harvey TG, Galassi A & McAdam G (2006) Development of permanganate-based coatings on aluminum alloy 2024-T3. *Corrosion* **62**, 773–780.
- 112 Schrieffer M (1994) Non-chromated oxide coating for aluminium substrates. .
- 113 Schrieffer M (1999) Non-Chromated Oxide Coating for Aluminum Substrates. .
- 114 Hughes AE, German J, Harvey TG, McCulloch D & Ton SK (2004) SEM and RBS characterization of a cobalt-based conversion coating process on AA2024-T3 and AA7075-T6. *Surf. Interface Anal.* **36**, 1585–1591.
- 115 Cerezo J, Vandendael I, Posner R, Lill K, de Wit JHW, Mol JMC & Terry H (2013) Initiation and growth of modified Zr-based conversion coatings on multi-metal surfaces. *Surf. Coatings Technol.* **236**, 284–289.
- 116 Adhikari S, Unocic K a. A, Zhai Y, Fowler A, Zimmerman J, Fristad W, Frankel GS, Zimmerman J & Fristad W (2011) Hexafluorozirconic acid based surface pretreatments: Characterization and performance assessment. *Electrochim. Acta* **56**, 1912–1924.
- 117 Narayanan TSNS (2005) Surface Pretreatment By Phosphate Conversion Coatings – a Review. **9**, 130–177.
- 118 Laha P, Schram T & Terry H (2002) Use of spectroscopic ellipsometry to study Zr/Ti films on Al. *Surf. Interface Anal.* **34**, 677–680.
- 119 Cerezo J, Vandendael I, Posner R, de Wit JHW, Mol JMC & Terry H (2016) The effect of surface pre-conditioning treatments on the local composition of Zr-based conversion coatings formed on aluminium alloys. *Appl. Surf. Sci.* **366**, 339–347.
- 120 Nordlien JH, Walmsley JC, Osterberg H & Nisancioglu K (2002) Formation of a zirconium-titanium based conversion layer on AA6060 aluminium. *Surf. Coatings Technol.* **153**, 72–78.
- 121 Lunder O, Simensen C, Yu Y & Nisancioglu K (2004) Formation and characterisation of Ti–Zr based conversion layers on AA6060 aluminium. *Surf. Coatings Technol.* **184**, 278–290.
- 122 Andreatta F, Turco a., de Graeve I, Terry H, de Wit JH. & Fedrizzi L (2007) SKPFM and SEM study of the deposition mechanism of Zr/Ti based pre-treatment on AA6016 aluminum alloy. *Surf. Coatings Technol.* **201**, 7668–7685.
- 123 Sarfraz A, Posner R, Lange MM, Lill K & Erbe A (2014) Role of Intermetallics and Copper in the Deposition of ZrO₂ Conversion Coatings on AA6014. *J. Electrochem. Soc.* **161**, C509–C516.

- 124 Verdier S, Delalande S, Van Der Laak N, Metson J & Dalard F (2005) Monochromatized x-ray photoelectron spectroscopy of the AM60 magnesium alloy surface after treatments in fluoride-based Ti and Zr solutions. *Surf. Interface Anal.* **37**, 509–516.
- 125 Verdier S, van der Laak N, Dalard F, Metson J & Delalande S (2006) An electrochemical and SEM study of the mechanism of formation, morphology, and composition of titanium or zirconium fluoride-based coatings. *Surf. Coatings Technol.* **200**, 2955–2964.
- 126 Cerezo J, Taheri P, Vandendael I, Posner R, Lill K, de Wit JHW, Mol JMC & Terryn H (2014) Influence of surface hydroxyls on the formation of Zr-based conversion coatings on AA6014 aluminum alloy. *Surf. Coatings Technol.* **254**, 277–283.
- 127 Yi A, Li W, Du J & Mu S (2012) Preparation and properties of chrome-free colored Ti/Zr based conversion coating on aluminum alloy. *Appl. Surf. Sci.* **258**, 5960–5964.
- 128 Fahrenholtz W, O’Keefe MJ, Zhou H & Grant JT (2002) Characterization of cerium-based conversion coatings for corrosion protection of aluminum alloys. *Surf. Coatings Technol.* **155**, 208–213.
- 129 Campestrini P, Terryn H, Hovestad A & Wit JHW De (2004) Formation of a cerium-based conversion coating on AA2024: relationship with the microstructure. *Surf. Coatings Technol.* **176**, 365–381.
- 130 Decroly A, Petitjean J-P, A D & J-P P (2005) Study of the deposition of cerium oxide by conversion on to aluminium alloys. *Surf. Coatings Technol.* **194**, 1–9.
- 131 Davenport AJ, Isaacs HS & Kendig MW (1991) XANES investigation of the role of cerium compounds as corrosion inhibitors for aluminium. *Corros. Sci.* **32**, 653–663.
- 132 Böhm S, Greef R, McMurray HN, Powell SM & Worsley DA (2000) Kinetic and Mechanistic Studies of Rare Earth-Rich Protective Film Formation Using In Situ Ellipsometry. *J. Electrochem. Soc.* **147**, 3286.
- 133 Aldykiewicz AJ, Davenport AJ & Isaacs H (1996) Studies of the Formation of Cerium-Rich Protective Films Using X-Ray Absorption Near-Edge Spectroscopy and Rotating Disk Electrode Methods. *J. Electrochem. Soc.* **143**, 147.
- 134 Wilson L & Hinton BRW (1988) A method for forming a corrosion resistant coating. .
- 135 Hughes AE, Gorman JD & Paterson PJK (1996) The characterisation of Ce-Mo-based conversion coatings on Al-alloys: Part I. *Corros. Sci.* **38**, 1957–1976.
- 136 Hinton B, Hughes A, Taylor R, Henderson M, Nelson K & Wilson L (1997) , 1997, 37, (2–

- 3–4), 165–168. *ATB Metal*. **37**, 165–168.
- 137 Dabalà M, Ramous E & Magrini M (2004) Corrosion resistance of cerium-based chemical conversion coatings on AA5083 aluminium alloy. *Mater. Corros.* **55**, 381–386.
- 138 Palomino LEM, Aoki I V. & de Melo HG (2006) Microstructural and electrochemical characterization of Ce conversion layers formed on Al alloy 2024-T3 covered with Cu-rich smut. *Electrochim. Acta* **51**, 5943–5953.
- 139 Buchheit RG, Mamidipally S, Schmutz P & Guan H (2002) Active corrosion protection in Ce-modified hydrotalcite conversion coatings. *Corrosion* **58**, 3.
- 140 Zhang H & Zuo Y (2008) The improvement of corrosion resistance of Ce conversion films on aluminum alloy by phosphate post-treatment. *Appl. Surf. Sci.* **254**, 4930–4935.
- 141 Strehblow HH & Marcus P (2006) X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Corrosion Research. In *Analytical Methods in Corrosion Science and Engineering* (Marcus P & Mansfeld FB, eds), pp. 1–38. CRC Press.
- 142 [Http://www.lasurface.com/xps/imfp.php?lang=fr](http://www.lasurface.com/xps/imfp.php?lang=fr) La surface. .
- 143 McIntyre NS & Graham MJ (2006) Studies of Metal Corrosion and Oxidation Phenomenon Using Secondary Ion Mass Spectroscopy. In *Analytical Methods in Corrosion Science and Engineering* (Marcus P & Mansfeld FB, eds), Analytical, pp. 65–102. CRC Press.
- 144 Seyeux a., Frankel GS, Missert N, Unocic K a., Klein LH, Galtayries A & Marcus P (2011) ToF-SIMS Imaging Study of the Early Stages of Corrosion in Al-Cu Thin Films. *J. Electrochem. Soc.* **158**, C165.
- 145 Vickerman JC & Gilmore IS (2009) *Surface Analysis - The Principal Techniques*, 2nd ed., W.
- 146 Humbert B, Dossot M & Lorraine C De (2012) Spectrométrie d'absorption dans l'infrarouge. In *Techniques de l'Ingenieur* pp. 0–29.
- 147 Lunder O, Olsen B & Nisancioglu K (2002) Pre-treatment of AA6060 aluminium alloy for adhesive bonding. *Int. J. Adhes. Adhes.* **22**, 143–150.
- 148 Campestrini P, Westing EPM Van & Wit JHW De (2001) Influence of surface preparation on performance of chromate conversion coatings on Alclad 2024 aluminium alloy Part I : Nucleation and growth. *Electrochim. Acta* **46**, 2553–2571.
- 149 Toh SK, Hughes AE, McCulloch DG, DuPlessis J & Stonham A (2004) Characterization of non-Cr-based deoxidizers on Al alloy 7475-T7651. *Surf. Interface Anal.* **36**, 1523–1532.

- 150 Friberg L, Nordberg GF & Vouk VB (1986) *Handbook of toxicology of metals, vol. 2*, Elsevier.
- 151 Van Den Brand J, Sloof WG, Terryn H & Wit JHW De (2004) Correlation between hydroxyl fraction and O / Al atomic ratio as determined from XPS spectra of aluminium oxide layers. *Surf. Interface Anal.* **36**, 81–88.
- 152 Wagner CD, Riggs WM, Davis LE, Moulder JF & Muilenberg GE (1978) *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy* Perkin-Elmer Corporation Physical electronics division.
- 153 Mantel M & Wightman JP (1994) Influence of the surface chemistry on the wettability of stainless steel. *Surf. Interface Anal.* **21**, 595–605.
- 154 Shen K (2001) *Experimental approaches to the study of insulating materials by electron spectroscopy* Kai SHEN.
- 155 McIntyre NS & Cook MG (1975) X-ray photoelectron studies on some oxides and hydroxides of cobalt, nickel, and copper. *Anal. Chem.* **47**, 2208–2213.
- 156 Alexander MR, Thompson GE & Beamson G (2000) Characterization of the oxide / hydroxide surface of aluminium using x-ray photoelectron spectroscopy: a procedure for curve fitting the O 1s core level. *Surf. Interface Anal.* **477**, 468–477.
- 157 Böse E, Kemnitz O, Lippitz A & Unger WES (1997) C 1s and Au 4f 7/2 referenced XPS binding energy data obtained with different aluminium oxides, -hydroxides and -fluorides. *Fresenius. J. Anal. Chem.* **358**, 175–179.
- 158 Olefjord I, Mathieu HJ & Marcus P (1990) Intercomparison of surface analysis of thin aluminium oxide films. *Surf. interface Anal.* **15**, 681–692.
- 159 Naumkin A V., Kraut-Vass A, Gaarenstroom SW & Powell CJ NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database. *NIST Stand. Ref. Database 20, Version 4.1*.
- 160 Barr TL (1978) An ESCA study of the termination of the passivation of elemental metals. *J. Phys. Chem.* **82**, 1801–1810.
- 161 Chidambaram D, Clayton CR & Halada GP (2003) A Duplex Mechanism-Based Model for the Interaction Between Chromate Ions and the Hydrated Oxide Film on Aluminum Alloys. *J. Electrochem. Soc.* **150**, B224–B237.
- 162 Turner NH & Single AM (1990) Determination of peak positions and areas from wide-scan XPS spectra. *Surf. Interface Anal.* **15**, 215.
- 163 Wagner CD, Passoja DE, Hillery HF, Kinisky TG, Six HA, Jansen WT & Taylor JA (1982)

- Auger and photoelectron line energy relationships in aluminum–oxygen and silicon–oxygen compounds. *J. Vac. Sci. Technol.* **21**, 933–944.
- 164 Lars S, Andersson T & Scurrall MS (1979) Infrared and ESCA studies of a heterogenized rhodium carbonylation catalyst. *J. Catal.* **59**, 340–356.
- 165 Barr TL (1983) An XPS study of Si as it occurs in adsorbents, catalysts, and thin films. *Appl. Surf. Sci.* **15**, 1–35.
- 166 Okamoto Y, Imanaka T & Teranishi S (1980) Surface structure of $\text{CoO} \square \text{MoO}_3\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts studied by X-ray photoelectron spectroscopy. *J. Catal.* **65**, 448–460.
- 167 Nefedov VI, Salyn Y V., Leonhardt G & Scheibe R (1977) A comparison of different spectrometers and charge corrections used in X-ray photoelectron spectroscopy. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **10**, 121–124.
- 168 Ertl G, Hierl R, Knözinger H, Thiele N & Urbach HP (1980) XPS study of copper aluminate catalysts. *Appl. Surf. Sci.* **5**, 49–64.
- 169 Strohmeier BR & Hercules DM (1984) Surface spectroscopic characterization of the interaction between zinc ions and γ -alumina. *J. Catal.* **86**, 266–279.
- 170 Strohmeier BR & Hercules DM (1984) Surface spectroscopic characterization of manganese/aluminum oxide catalysts. *J. Phys. Chem.* **88**, 4922–4929.
- 171 Strohmeier BR, Levden DE, Field RS & Hercules DM (1985) Surface spectroscopic characterization of CuAl_2O_3 catalysts. *J. Catal.* **94**, 514–530.
- 172 Yide X, Xinguang W, Yingzhen S, Yihua Z & Xiexian G (1986) Effect of various pretreatments on rhenium oxide-alumina catalysts: the structure and activity of active sites for propene metathesis. *J. Mol. Catal.* **36**, 79–89.
- 173 Taylor JA (1982) An XPS study of the oxidation of AlAs thin films grown by MBE. *J. Vac. Sci. Technol.* **20**, 751–755.
- 174 Paparazzo E (1987) XPS and auger spectroscopy studies on mixtures of the oxides SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 and Cr_2O_3 . *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **43**, 43(2), 97-112.
- 175 McGuire GE, Schweitzer GK & Carlson TA (1973) Study of Core Electron Binding Energies in Some Group IIIa, Vb, and VIb Compounds. *Inorg. Chem.* **12**, 2450–2453.
- 176 Díaz, B., Härkönen, E., Światowska, J., Maurice, V., Seyeux, A., Marcus, P., & Ritala M (2011) Low-temperature atomic layer deposition of Al_2O_3 thin coatings for corrosion protection of steel: surface and electrochemical analysis. *Corros. Sci.* **53**, 2168–2175.

- 177 Nefedov VI (1982) A comparison of results of an ESCA study of nonconducting solids using spectrometers of different constructions. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **25**, 29–47.
- 178 Breeze PA, Hartnagel HL & Sherwood PMA (1980) An Investigation of Anodically Grown Films on GaAs Using X Ray Photoelectron Spectroscopy. *J. Electrochem. Soc.* **127**, 454–461.
- 179 Klein JC & Hercules DM (1983) Surface characterization of model Urushibara catalysts. *J. Catal.* **82**, 424–441.
- 180 Hughes AE & Sexton BA (1990) Comments on the use of implanted Ar as a binding energy reference. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **50**, C15–C18.
- 181 Dua AK, George VC & Agarwala RP (1988) Characterization and microhardness measurement of electron-beam-evaporated alumina coatings. *Thin Solid Films* **165**, 163–172.
- 182 Katrib A, Petit C, Légaré P, Hilaire L & Maire G (1987) An investigation of metal-support interaction in bimetallic Pt-Mo catalysts deposited on silica and alumina. *Surf. Sci.* **189**, 886–893.
- 183 Carley AF & Roberts MW (1978) An X-ray photoelectron spectroscopic study of the interaction of oxygen and nitric oxide with aluminium. *Proc. R. Soc. London A Math. Phys. Eng. Sci.* **363**, 403–424.
- 184 Mullins WM & Averbach BL (1988) Bias-reference X-Ray photoelectron spectroscopy of sapphire and yttrium aluminum garnet crystals. *Surf. Sci.* **206**, 29–40.
- 185 Di Castro V, Polzonetti G, Contini G, Cozza C & Paponetti B (1990) XPS study of MnO₂ minerals treated by bioleaching. *Surf. Interface Anal.* **16**, 571–574.
- 186 Maurice V, Despert G, Zanna S, Josso P, Bacos MP & Marcus P (2007) XPS study of the initial stages of oxidation of α -Ti₃Al and γ -TiAl intermetallic alloys. *Acta Mater.* **55**, 3315–3325.
- 187 Maurice V, Frémy N & Marcus P (2005) Hydroxylation-induced modifications of the Al₂O₃/NiAl(001) surface at low water vapour pressure. *Surf. Sci.* **581**, 88–104.
- 188 Lindsay JR, Rose HJ, Swartz WE, Watts PH & Rayburn KA (1973) X-ray photoelectron spectra of aluminum oxides: structural effects on the “chemical shift”. *Appl. Spectrosc.* **27**, 1–5.
- 189 Sugama T, Kukacka LE, Carciello N & Hocker NJ (1989) Study of interactions at water-

- soluble polymer/Ca (OH)₂ or gibbsite interfaces by XPS. *Cem. Concr. Res.* **19**, 857–867.
- 190 Zhu Y, Wu G, Zhang YH & Zhao Q (2011) Growth and characterization of Mg(OH)₂ film on magnesium alloy AZ31. *Appl. Surf. Sci.* **257**, 6129–6137.
- 191 Splinter SJ, McIntyre NS, Lennard WN, Griffiths K & Palumbo G (1993) An AES and XPS study of the initial oxidation of polycrystalline magnesium with water vapour at room temperature. *Surf. Sci.* **292**, 130–144.
- 192 Chidambaram D, Clayton CR, Halada GP & Kendig MW (2004) Surface Pretreatments of Aluminum Alloy AA2024-T3 and Formation of Chromate Conversion Coatings I . Composition and Electrochemical Behavior of the Oxide Film. , 605–612.
- 193 McCafferty E & Wightman JP (1999) X-ray photoelectron spectroscopy sputter profile study of the native air-formed oxide film on titanium. *Appl. Surf. Sci.* **143**, 92–100.
- 194 Fournier V, Marcus P & Olefjord I (2002) Oxidation of magnesium. *Surf. interface Anal.* **34**, 494–497.
- 195 Strohmeier BR (1994) Magnesium Aluminate (MgAl₂O₄) by XPS. *Surf. Sci. Spectra* **3**, 121.
- 196 Yao HB, Li Y & Wee ATS (2000) An XPS investigation of the oxidation /corrosion of melt-spun Mg. *Appl. Spectrosc.* **158**, 112–119.
- 197 Deroubaix G & Marcus P (1992) X-ray photoelectron spectroscopy analysis of copper and zinc oxides and sulphides. *Surf. Interface Anal.* **18**, 39–46.
- 198 Bloch J, Bottomley DJ, Mihaychuck JG, van Driel HM & Timsit RS (1995) Magnesium surface segregation and its effect on the oxidation rate of the (111) surface of Al-1.45at%Mg. *Surf. Sci.* **322**, 168–176.
- 199 Esposito FJ, Zhang CS, Norton PR & Timsit RS (1994) Segregation of Mg to the surface of an Al-Mg single crystal alloy and its influence on the initial oxidation at room temperature. *Surf. Sci.* **302**.
- 200 Holub KJ & Matienzo LJ (1981) Magnesium diffusion in several aluminum alloys. *Appl. Surf. Sci.* **9**, 22–38.
- 201 Moffitt CE, Wieliczka DM & Yasuda HK (2001) An XPS study of the elemental enrichment on aluminum alloy surfaces from chemical cleaning. *Surf. Coatings Technol.* **137**, 188–196.
- 202 Alwitt RS (1974) The Growth of Hydrous Oxide Films on Aluminum. *J. Electrochem. Soc.* **121**, 1322–1328.
- 203 Bernard WJ & Randall JJ (1960) An Investigation of the Reaction between Aluminum and

- Water. *J. Electrochem. Soc.* **107**, 483–487.
- 204 Klein JC, Chung Ping Li, Hercules DM & Black JF (1984) Decomposition of Copper Compounds in X-Ray Photoelectron Spectrometers. *Appl. Spectrosc.* **38**, 729–734.
- 205 Deroubaix G & Marcus P (1992) X-ray photoelectron spectroscopy analysis of copper and zinc oxides and sulphides. *Surf. interface Anal.* **18**, 39–46.
- 206 Monteiro F, Barbosa M, Gabe DR & Ross DH (1988) Surface pretreatments of aluminium for electroplating. *Surf. Coatings Technol.* **35**, 321.
- 207 Koroleva E., Thompson G., Hollrigl G & Bloeck M (1999) Surface morphological changes of aluminium alloys in alkaline solution: effect of second phase material. *Corros. Sci.* **41**, 1475–1495.
- 208 Feng Z, Liu Y, Hashimoto T, Thompson GE, Zhou X & Skeldon P (2013) Influence of surface pretreatments on the corrosion protection of sol-gel coated AA2024-T3 aluminium alloy. *Surf. Interface Anal.* **45**, 1452–1456.
- 209 Strohmeier BR (1985) Surface spectroscopic characterization of Cu/Al₂O₃ catalysts. *J. Catal.* **94**, 514–530.
- 210 Torres Bautista BE, Wikieł AJ, Datsenko I, Vera M, Sand W, Seyeux A, Zanna S, Frateur I & Marcus P (2015) Influence of extracellular polymeric substances (EPS) from *Pseudomonas NCIMB 2021* on the corrosion behaviour of 70Cu-30Ni alloy in seawater. *J. Electroanal. Chem.* **737**, 184–197.
- 211 Biesinger MC (2013) Cu LMM peak shapes. .
- 212 Vukmirovic M, Dimitrov N & Sieradzki K (2002) Dealloying and corrosion of Al Alloy 2024-T3. *J. Electrochem. Soc.* **149**, B428.
- 213 Dimitrov N, Mann J a., Vukmirovic M & Sieradzki K (2000) Dealloying of Al₂CuMg in Alkaline Media. *J. Electrochem. Soc.* **147**, 3283.
- 214 Liu Y, Arenas M a., Garcia-Vergara SJ, Hashimoto T, Skeldon P, Thompson GE, Habazaki H, Bailey P & Noakes TCQ (2008) Behaviour of copper during alkaline corrosion of Al–Cu alloys. *Corros. Sci.* **50**, 1475–1480.
- 215 Harvey TG, Hughes AE, Hardin SG, Nikpour T, Toh SK, Boag A, McCulloch D & Horne M (2008) Non-chromate deoxidation of AA2024-T3: Sodium bromate–nitric acid (20–60°C). *Appl. Surf. Sci.* **254**, 3562–3575.
- 216 Vander Kloet J, Hassel AW & Stratmann M (2005) Effect of Pretreatment on the

- Intermetallics in Aluminum Alloy 2024-T3. *Zeitschrift für Phys. Chemie* **219**, 1505–1518.
- 217 Hughes AE, Harvey TG, Nikpour T, Muster TH & Hardin SG (2004) Non-chromate deoxidation of AA2024-T3 using Fe(III)-HF-HNO₃. *Surf. Interface Anal.* **36**, 15–23.
- 218 Ricci D & Braga PC (2004) Recognizing and avoiding artifacts in AFM imaging. *Methods Mol. Biol.* **242**, 25–37.
- 219 Mizuno K, Nylund A & Olefjord I (2001) Surface reactions during pickling of an aluminium–magnesium–silicon alloy in phosphoric acid. *Corros. Sci.* **43**, 381–396.
- 220 Chen GS, Gao M & Wei RP (1996) Microconstituent-Induced Pitting Corrosion in Aluminum Alloy 2024-T3. *Corrosion* **52**, 8–15.
- 221 Kolics A, Besing AS & Wieckowski A (2001) Interaction of Chromate Ions with Surface Intermetallics on Aluminum Alloy 2024-T3 in NaCl Solutions. *J. Electrochem. Soc.* **148**, B322.
- 222 Buchheit RG, Montes LP, Martinez M a, Michael J & Hlava PF (1999) The electrochemical characteristics of bulk-synthesized Al₂CuMg. *J. Electrochem. Soc.* **146**, 4424–4428.
- 223 Bibber JW (1991) N. *Prod. Finish.* **56**, 51.
- 224 Liu Y, Arenas M a., de Frutos a., de Damborenea J, Conde a., Skeldon P, Thompson GE, Bailey P & Noakes TCQ (2008) Influence of nitric acid pre-treatment on Al–Cu alloys. *Electrochim. Acta* **53**, 4454–4460.
- 225 Liu Y, Colin F, Skeldon P, Thompson GE, Zhou X, Habazaki H & Shimizu K (2003) Enrichment factors for copper in aluminium alloys following chemical and electrochemical surface treatments. *Corros. Sci.* **45**, 1539–1544.
- 226 Strehblow HH, Melliar-Smith CM & Augustyniak WM (1978) Examination of Aluminum-Copper Films during the Galvanostatic Formation of Anodic Oxide. *J. Electrochem. Soc.* **125**, 915.
- 227 Sun X, Li R, Wong KC, Mitchell KAR & Foster T (2001) Surface effects in chromate conversion coatings on 2024-T3 aluminum alloy. *J. Mater. Sci.* **36**, 3215–3220.
- 228 Meng Q & Frankel GS (2004) Effect of Copper Content on Chromate Conversion Coating Protection of 7xxx-T6 Aluminum Alloys. *Corrosion* **60**, 897–905.
- 229 Grams J (2007) *New Trends and Potentialities of ToF-SIMS in Surface Studies* Nova Science Publishers, Inc.
- 230 Hess A, Kemnitz E, Lippitz A, Unger WES & Menz DH (1994) ESCA, XRD, and IR

- characterization of aluminum oxide, hydroxyfluoride, and fluoride surfaces in correlation with their catalytic activity in heterogeneous halogen exchange reactions. *J. Catal.* **148**, 270–280.
- 231 Selvasekarapandian S, Vijayakumar M, Gnanasekaran T, Fujihara S & Koji S (2003) Ion conduction studies on LaF₃ thin film by impedance spectroscopy. *Phys. B Condens. Matter* **337**, 52–57.
- 232 Sunding MF, Hadidi K, Diplas S, Lovvik OM, Norby TE & Gunnaes AE (2011) XPS characterisation of in situ treated lanthanum oxide and hydroxide using tailored charge referencing and peak fitting procedures. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **184**, 399–400.
- 233 Anderson JA & Fierro JLG (1994) Bulk and surface properties of copper-containing oxides of the general formula LaZr_{1-x}Cu_xO₃. *J. Solid State Chem.* **108**, 305–313.
- 234 Piascik JR, Wolter SD & Stoner BR (2011) Development of a novel surface modification for improved bonding to zirconia. *Dent. Mater.* **27**, e99–e105.
- 235 Stypula B & Stoch J (1994) The characterization of passive films on chromium electrodes by XPS. *Corros. Sci.* **36**, 2159–2167.
- 236 Aronniemi M, Sainio J & Lahtinen J (2005) Chemical state quantification of iron and chromium oxides using XPS: The effect of the background subtraction method. *Surf. Sci.* **578**, 108–123.
- 237 Yang WP, Costa D & Marcus P (1994) Resistance to Pitting and Chemical Composition of Passive Films of a Fe-17 % Cr Alloy in Chloride-Containing Acid Solution. *J. Electrochem. Soc.* **141**, 2669–2676.
- 238 Ünveren E, Kemnitz E, Hutton S, Lippitz a. & Unger WES (2004) Analysis of highly resolved x-ray photoelectron Cr 2p spectra obtained with a Cr₂O₃ powder sample prepared with adhesive tape. *Surf. Interface Anal.* **36**, 92–95.
- 239 Pratt AR & McIntyre NS (1996) Comment on 'Curve fitting of Cr 2p photoelectron spectra of Cr₂O₃ and CrF₃'. *Surf. Interf. Anal.* **24**, 529–530.
- 240 Biesinger MC, Payne BP, Grosvenor AP, Lau LWM, Gerson AR & Smart RSC (2011) Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Appl. Surf. Sci.* **257**, 2717–2730.
- 241 Machet A, Galtayries A, Zanna S, Klein L, Maurice V, Jolivet P, Foucault M, Combrade P,

- Scott P & Marcus P (2004) XPS and STM study of the growth and structure of passive films in high temperature water on a nickel-base alloy. *Electrochim. Acta* **49**, 3957–3964.
- 242 Maurice V, Yang WP & Marcus P (1994) XPS and STM Investigation of the Passive Film Formed on Cr (110) Single-Crystal Surfaces. *J. Electrochem. Soc.* **141**, 3016–3027.
- 243 Marcus P & Grimal JM (1990) The antagonistic roles of chromium and sulphur in the passivation of NiCrFe alloys studied by XPS and radiochemical techniques. *Corros. Sci.* **31**, 377–382.
- 244 Chidambaram D, Halada GP & Clayton CR (2001) Development of a technique to prevent radiation damage of chromate conversion coatings during X-ray photoelectron spectroscopic analysis. *Appl. Surf. Sci.* **181**, 283–295.
- 245 Tanuma T, Okamoto H, Ohnishi K, Morikawa S & Suzuki T (2009) Activated zirconium oxide catalysts to synthesize dichloropentafluoropropane by the reaction of dichlorofluoromethane with tetrafluoroethylene. *Appl. Catal. A Gen.* **359**, 158–164.
- 246 Pantano CG & Brow RK (1988) Hydrolysis Reactions at the Surface of Fluorozirconate Glass. *J. Am. Ceram. Soc.* **71**, 577–581.
- 247 Qi J, Hashimoto T, Thompson GE & Carr J (2016) Influence of Water Immersion Post-Treatment Parameters on Trivalent Chromium Conversion Coatings Formed on AA2024-T351 Alloy. *J. Electrochem. Soc.* **163**, 131–138.
- 248 Carniato S, Dufour G, Rochet F, Roulet H, Chaquin P & Giessner-Prettre C (1994) Theory assisted interpretation of copper phthalocyanine core levels XPS spectra. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **67**, 189–209.
- 249 Ilevbare GO, Scully JR & Kelly RG (2000) Inhibition of pitting corrosion on aluminum alloy 2024-T3: Effect of soluble chromate additions vs chromate conversion coating. *Corrosion* **56**, 227–242.
- 250 Ivanova P, Naumkin AW & Vasilyev LA (1996) An XPS study of compositional changes induced by argon ion bombardment of the LaPO₄ surface. *Vacuum* **47**, 67–71.
- 251 Kang J-G, Kim Y-I, Won Cho D & Sohn Y (2015) Synthesis and physicochemical properties of La(OH)₃ and La₂O₃ nanostructures. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **40**, 737–743.
- 252 Fleming P, Farrell RA, Holmes JD & Morris MA (2010) The rapid formation of La(OH)₃ from La₂O₃ powders on exposure to water vapor. *J. Am. Ceram. Soc.* **93**, 1187–1194.
- 253 Oswald S, Gostin PF, Helth A, Abdi S, Giebeler L, Wendrock H, Calin M, Eckert J & Gebert

- A (2014) XPS and AES sputter-depth profiling at surfaces of biocompatible passivated Ti-based alloys: Concentration quantification considering chemical effects. *Surf. Interface Anal.* **46**, 683–688.
- 254 Steinberger R, Duchoslav J, Arndt M & Stifter D (2014) X-ray photoelectron spectroscopy of the effects of Ar⁺ ion sputtering on the nature of some standard compounds of Zn, Cr, and Fe. *Corros. Sci.* **82**, 154–164.
- 255 Steinberger R, Walter J, Greunz T, Duchoslav J, Arndt M, Molodtsov S, Meyer DC & Stifter D (2015) XPS study of the effects of long-term Ar⁺ ion and Ar cluster sputtering on the chemical degradation of hydrozincite and iron oxide. *Corros. Sci.* **99**, 66–75.
- 256 Hughes AE, Gorman JD, Miller PR, Sexton BA, Paterson PJK & Taylor RJ (2004) Development of cerium-based conversion coatings on 2024-T3 Al alloy after rare-earth desmutting. *Surf. Interface Anal.* **36**, 290–303.
- 257 Heller DK, Fahrenholtz WG & O’Keefe MJ (2009) Effect of Phosphate Source on Post-Treatment of Cerium-Based Conversion Coatings on Al 2024-T3. *J. Electrochem. Soc.* **156**, C400.
- 258 Delebecque A, Thomas C, Pradier CM, Methivier C, Paoli H, Coffre E & Carré M (2008) On the reactivity of NO/N₂ mixtures with aluminum surfaces: A combined PM-IRRAS and QCM investigation. *Surf. Sci.* **602**, 283–290.
- 259 Schram T (1998) Nondestructive Optical Characterization of Chemical Conversion Coatings on Aluminum. *J. Electrochem. Soc.* **145**, 2733.
- 260 Stromberg C, Thissen P, Klueppel I, Fink N & Grundmeier G (2006) Synthesis and characterisation of surface gradient thin conversion films on zinc coated steel. *Electrochim. Acta* **52**, 804–815.
- 261 Kendig M, Jeanjaquet S, Addison R & Waldrop J (2001) Role of hexavalent chromium in the inhibition of corrosion of aluminum alloys. *Surf. Coatings Technol.* **140**, 58–66.
- 262 Frankel GS & McCreery RL (2001) Inhibition of Al Alloy Corrosion by Chromates. *Interface*, 34–38.
- 263 Yasakau KA, Zheludkevich ML, Lamaka S V. & Ferreira MGS (2006) Mechanism of corrosion inhibition of AA2024 by rare-earth compounds. *J. Phys. Chem. B* **110**, 5515–5528.
- 264 Aballe A, Bethencourt M, Botana FJ & Marcos M (2001) CeCl₃ and LaCl₃ binary solutions

as environment-friendly corrosion inhibitors of AA5083 Al–Mg alloy in NaCl solutions. *J. Alloys Compd.* **323–324**, 855–858.

265 Bethencourt M, Botana FJ, Calvino JJ, Marcos M & Rodriguez-Chacon M a. (1998) Lanthanide compounds as environmentally friendly corrosion inhibitors of aluminium alloys: a review. *Corros. Sci.* **40**, 1803.

Annexe 1 : Taux de Cr(VI) dans une couche de conversion TCP ayant subi le post-traitement

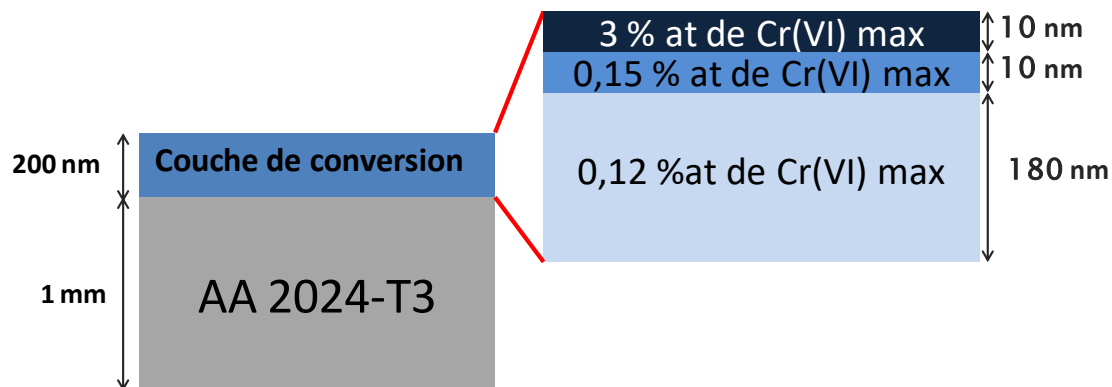


Figure VI-19 : Schéma d'une pièce d'aluminium recouverte d'une couche de TCP ayant subi le post-traitement complet indiquant le pourcentage de Cr(VI) maximum correspondant à chaque zone.

Données:

- Epaisseur de la plaque d'aluminium AA 2024 : 1 mm
- Epaisseur de la couche de TCP (10 minutes, pH 3,9) + post-traitement complet: 200 nm
- Poids de couche de la couche de conversion : $410 \text{ mg/m}^2 = 4,1 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^2$
- densité de l'alliage d'aluminium AA2024 : $2,77 \text{ g/cm}^3$
- Quantité de Cr(VI) maximale que peut contenir l'échantillon d'après les résultats présentés dans la partie VI.II.4 (Figure 1)
 - Entre la surface et 10 nm de profondeur : 3% at de Cr(VI)
 - Entre 10 et 20 nm de profondeur : 0,15% at de Cr(VI)
 - A partir de 20 nm de profondeur et jusqu'au substrat : 0,12 %at de Cr(VI)

Quantité de Cr(VI) dans la couche de conversion TCP ayant subi le post-traitement complet (pourcentage atomique):

$$[Cr(VI) \text{ dans la couche}] = \frac{10}{200} \times 3 + \frac{10}{200} \times 0,15 + \frac{180}{200} \times 0,12 = 0,26 \% \text{ at. de Cr(VI)}$$

Quantité de Cr(VI) sur l'article, en considérant la pièce d'aluminium d'1 mm d'épaisseur recouverte d'une couche de TCP ayant subi le post-traitement complet (pourcentage massique):

$$[Cr(VI)] = \frac{[Cr(VI) \text{ dans la couche}] \times m \text{ couche}}{m \text{ article}} \times 100$$

$$[Cr(VI)] = \frac{\frac{0,26}{100} \times 4,1 \times 10^{-5}}{2,77 \times 0,1} \times 100 = 3,8 \times 10^{-5} \% \text{ massique}$$

Conclusion

La quantité totale de chrome hexavalent contenu dans la couche de conversion qui a subi de post-traitement représente un maximum de 0,26 % atomique de la couche.

Si l'on considère une plaque d'aluminium de 1 mm d'épaisseur recouverte de TCP + post-traitement, la concentration de Cr(VI) sur cet article est de $3,8 \times 10^{-5}$ % massique, ce qui est très largement inférieur à la limite de 0,1% m tolérée par la réglementation REACH.

Conversion chimique des surfaces d'alliages d'aluminium sans chrome hexavalent

Les couches de conversion actuellement utilisées dans l'industrie aéronautique, pour protéger le métal de la corrosion et favoriser l'adhérence de la peinture, contiennent du chrome hexavalent, composé toxique et cancérigène dont l'utilisation va prochainement être interdite par la réglementation européenne REACH. L'une des pistes envisagée pour remplacer ces couches chromatées est l'utilisation de couches de conversion TCP (Trivalent Chromium Protection).

Ces travaux portent sur l'étude des couches de TCP et s'attachent à caractériser chaque étape du traitement de surface industriel, incluant les étapes de prétraitement et de post-traitement. Des techniques d'analyse de surface (XPS, ToF-SIMS, AFM, MEB et PM-IRRAS) ont été utilisées pour analyser la composition chimique et la morphologie de la surface après chaque étape du traitement. Cette étude a été réalisée sur un alliage d'aluminium AA 2024-T3, très utilisé en aéronautique pour ses propriétés mécanique, mais présentant une faible résistance à la corrosion. Les résultats obtenus ont notamment mis en évidence que la couche de TCP se forme sur toute la surface de l'alliage (composés intermétalliques et cavités), et ont permis de comprendre comment le post-traitement permet d'améliorer la résistance à la corrosion de la couche de TCP. Ces travaux s'intéressent également à des couches de conversion sans chrome, à base de zirconium, étudiées ici pour servir de point de départ au développement d'une conversion sans chrome qui respecterait les exigences de résistance à la corrosion.

Mots-Clefs : AA 2024-T3, TCP (Trivalent Chromium Protection), prétraitement, post-traitement, conversion sans chrome, analyse de surface (XPS, ToF-SIMS)

Conversion coating on aluminium alloy without hexavalent chromium

Conversion coatings are used in aerospace industry to protect the metal from corrosion and to promote paint adhesion. Currently, chromate conversion coatings are used, but chromate is toxic and carcinogenic and its use will be forbidden by the European REACH regulation. TCP (Trivalent Chromium Protection) conversion coatings, are considered as a promising alternative to replace chromate conversion coating.

This work focuses on the characterisation of the TCP layer and considers each step of the industrial surface treatment, including pre-treatment and post-treatment steps. Surface analytical techniques (XPS, ToF-SIMS, AFM, SEM and PM-IRRAS) were used to analyse the chemical composition and morphology of the surface after each step in the process. This work was done on an aluminium alloy AA 2024-T3, commonly used in the aerospace industry for its good mechanical properties, but poorly resistant to corrosion. The results obtained demonstrate, among other things, that the TCP layer totally covers the surface (intermetallic compounds and cavities) and enable to understand how the post-treatment can improve the corrosion resistance of the TCP coating. This work also focuses on conversion coating based on zirconium, which are studied here to be used as a starting point to develop a new conversion coating without chromium, meeting the corrosion resistance requirement.

Keywords : AA 2024-T3, TCP (Trivalent Chromium Protection), pretreatment, post-treatment, conversion coating, surface analysis (XPS, ToF-SIMS)