



HAL
open science

Protection contre la corrosion des alliages d'aluminium par la conversion TCP : influence de la chimie de surface

Rémi Viroulaud

► To cite this version:

Rémi Viroulaud. Protection contre la corrosion des alliages d'aluminium par la conversion TCP : influence de la chimie de surface. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2016. Français. NNT : 2016PA066606 . tel-01647213

HAL Id: tel-01647213

<https://theses.hal.science/tel-01647213>

Submitted on 24 Nov 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.

THÈSE DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité
Chimie Physique et Chimie Analytique (Paris Centre, ED 388)

Présentée par
Rémi VIROULAUD

Pour obtenir le grade de :
DOCTEUR de L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Protection contre la corrosion des alliages d'aluminium par la conversion TCP : influence de la chimie de surface

Directeur de Recherche : Philippe MARCUS

Soutenance prévue le 21 Octobre 2016, devant le jury composé de :

M. Herman TERRYN	Professeur, Vrije Universiteit Brussel (VUB)	Rapporteur
M. Dominique THIERRY	Directeur de l'Institut de la Corrosion	Rapporteur
Mme Eliane SUTTER	Professeur, Université Pierre et Marie Curie	Examinatrice
M. Joffrey TARDELLI	Ingénieur Chercheur, IRT-M2P	Examinateur
M. Alain VIOLA	Ingénieur SAFRAN, IRT-M2P	Examinateur
Mme Jolanta ŚWIATOWSKA	Chargée de Recherche	Encadrante
M. Philippe MARCUS	Directeur de Recherche	Directeur de thèse



Institut
de Recherche
de Chimie Paris



THÈSE DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité

Chimie Physique et Chimie Analytique (Paris Centre, ED 388)

Présentée par

Rémi VIROULAUD

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Protection contre la corrosion des alliages d'aluminium par la conversion TCP : influence de la chimie de surface

Directeur de Recherche : Philippe MARCUS

Soutenance prévue le 21 Octobre 2016, devant le jury composé de

M. Herman TERRYN	Professeur, Vrije Universiteit Brussel (VUB)	Rapporteur
M. Dominique THIERRY	Directeur de l'Institut de la Corrosion	Rapporteur
Mme Eliane SUTTER	Professeur, Université Pierre et Marie Curie	Examinatrice
M. Joffrey TARDELLI	Ingénieur Chercheur, IRT-M2P	Examineur
M. Alain VIOLA	Ingénieur SAFRAN, IRT-M2P	Examineur
Mme Jolanta ŚWIATOWSKA	Chargée de Recherche	Encadrante
M. Philippe MARCUS	Directeur de Recherche	Directeur de thèse

Remerciements

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été en majorité effectués à l'Institut de Recherche de Chimie Paris (IRCP), au sein de l'équipe de Physico-Chimie des Surfaces (PCS), dans le cadre d'une collaboration avec l'IRT-M2P.

Je tiens tout d'abord à remercier M. Philippe Marcus, pour m'avoir accueilli au sein de l'équipe PCS et pour avoir assuré la direction scientifique de cette thèse. Je le remercie également pour les nombreuses discussions que nous avons pu avoir, qui m'ont permis d'enrichir ce manuscrit et, de manière générale, mon savoir et ma démarche scientifique. De façon parallèle, je tiens à remercier Messieurs Nicole, Millière et Mudry de m'avoir accueilli au sein de l'IRT-M2P.

Tous mes remerciements vont à mon jury de thèse, à M. Terryn et M. Thierry pour avoir accepté d'être mes rapporteurs, à Mme Sutter pour avoir présidé ce jury et à Messieurs Tardelli et Viola pour avoir été mes examinateurs.

Je vais de nouveau remercier Joffrey Tardelli, ainsi que Jolanta Światowska, pour leur encadrement au cours de ces trois ans. Merci beaucoup pour toutes les discussions que l'on a pu avoir, principalement scientifiques, mais pas que...

Un grand grand merci à toutes les personnes du laboratoire PCS. En particulier, merci à Sandrine (vive le pays basque!) et Antoine (le broomball, c'est avec des balais volants comme dans Harry Potter?) pour votre aide pour les manip, ainsi que pour la relecture de ce manuscrit. Merci à Dimitri également pour la relecture et les nombreuses

discussions ; ton arrivée a changé, et va changer j'en suis persuadé, beaucoup de choses au labo (et vive la bière belge et le PS... Ah non ça je ne peux pas, désolé.). Et comment ne pas remercier les nombreux collèges doctorant(e)s : Shadi pour ses “non mais laissez moi...” ainsi que ses nombreux ppt ; Zuzana pour son organisation et son “Voilà !” ; Emna pour les gâteaux, les thés et les appels en kit main libre le matin ; Svetlana pour les “ça n'arrête” et sa cheville forte ; Marion, qui a montré que même les bretons pouvaient avoir l'élégance du hérisson ; Elise pour le rose évidemment ; Pauline pour les nombreuses discussions matinales ; Anne-Ilham pour sa folie et ses expressions orléanaises douteuses ; Mohammed pour ses “j'te jure” et les discussions de fond,... et enfin tous ceux que je ne connais pas assez pour chamberer : Anca-Iulia, Eléa, Hu, Marie, Zuocheng. Un merci aussi pour la mission chat à toutes celles ayant participer !

Merci également à M. Loiseau pour la DRX et à l'équipe de métallurgie pour la découpe d'échantillons et les discussions amicales.

Je tiens à remercier les alsaciens de Duppigheim pour leur accueil. En particulier, merci à Estelle et Selim, et ne vous laissez pas faire là-bas ! Merci également aux collègues de l'IRT-M2P, en particulier à Andrea toujours aussi rapide à répondre, et à Jason, Dimitri et Caminde du projet New SURF !

Un grand remerciement à tous ceux qui m'ont permis de changer d'air, les toulousains expatriés à Paris, ou non, et tout particulièrement Paul et Boubou ; les bridgeurs bien évidemment (champions de France!), et puis les anciens de l'école, dont les galères de thèse ont alimenté de nombreux repas. Merci aussi à Mme Klok pour ces trois ans.

Merci à ma famille, à mes parents, ma sœur et mon “beauf” pour m'avoir soutenu dans des moments vraiment pas évidents ; à Isabelle et François pour les rangements/travaux d'appartement. Merci enfin à toi Caillou, tu as dû supporter tellement de choses insupportables, merci pour ton soutien inconditionnel qui m'a permis de traverser ces trois années, et d'arriver au bout, en ta compagnie.

MERCI !

Table des matières

Introduction Générale	1
1 Synthèse Bibliographique	5
1.1 L'aluminium : ses alliages, ses atouts, ses applications	6
1.1.1 Applications des alliages d'aluminium dans l'aéronautique	8
1.1.2 Microstructure des alliages d'aluminium	9
1.1.2.1 Généralités	9
1.1.2.2 Microstructure des alliages 2024 et 2618	10
1.2 Corrosion de l'aluminium et de ses alliages	12
1.2.1 La corrosion par piqûres	14
1.2.2 La corrosion intergranulaire	16
1.3 Les traitements de surface sur les alliages d'aluminium	18
1.3.1 Les prétraitements	19
1.3.1.1 Dégraissages alcalins décapants puis blanchiment	20
1.3.1.2 Dégraissages alcalins doux puis décapage acide	21
1.3.2 La conversion chimique	23
1.3.2.1 Les couches de conversion au Cr^{6+} : <i>Chromate Conversion Coatings</i> CCC	25
1.3.2.2 Les couches de conversion au chrome trivalent Cr^{3+} : <i>Trivalent Chromium Coatings</i> TCC ou TCP	27
1.4 Tenue à la corrosion des alliages d'aluminium convertis au chrome trivalent	34
1.5 Conclusions de l'étude bibliographique et objectifs de la thèse	37
2 Techniques et Méthodes expérimentales	39
2.1 Matériaux utilisés	39

TABLE DES MATIÈRES

2.1.1	Aluminium pur	39
2.1.2	Alliages 2024-T351 et 2618-T851	40
2.2	Préparation des surfaces	41
2.2.1	Echantillons	41
2.2.2	Polissage	41
2.3	Les bains de traitements de surface	42
2.3.1	Dégraissants	43
2.3.2	Décapants	43
2.3.3	Conversion chimique	43
2.4	Techniques de caractérisation	46
2.4.1	Les caractérisations chimiques fines de surface	46
2.4.1.1	La spectroscopie de photoélectrons X ou XPS	46
2.4.1.2	La spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol ou ToF-SIMS	53
2.4.2	Les caractérisations morphologiques	56
2.4.2.1	Le microscope optique numérique (MO)	56
2.4.2.2	Le microscope électronique à balayage (MEB)	56
2.4.2.3	La microscopie à force atomique (AFM)	57
2.4.3	Les caractérisations électrochimiques et le brouillard salin	59
2.4.3.1	Les méthodes électrochimiques	59
2.4.3.2	Le brouillard salin	64
3	Caractérisation des matériaux d'étude et évolution de la chimie de surface avec les prétraitements	65
3.1	Caractérisation des matériaux	66
3.1.1	Aluminium pur	66
3.1.1.1	Microscopie électronique à balayage (MEB)	66
3.1.1.2	Caractérisation chimique de surface par XPS	67
3.1.2	Alliage 2024-T351	69
3.1.2.1	Microscopie Électronique à Balayage (MEB)	69
3.1.2.2	Diffraction des Rayons-X (DRX)	71
3.1.2.3	Caractérisation chimique de surface par XPS	71
3.1.3	Alliage 2618-T851	73
3.1.3.1	Microscopie Électronique à Balayage (MEB)	73
3.1.3.2	Diffraction des Rayons-X (DRX)	75
3.1.3.3	Caractérisation chimique de surface par XPS	76
3.2	Effets des prétraitements sur la chimie de surface	78
3.2.1	Influence du dégraissage alcalin doux	78

3.2.2	Influence du décapage sulfo-ferro-nitrique	83
3.3	Conclusions	92
4	Influence des prétraitements sur la couche de conversion TCP	95
4.1	Caractérisation de la conversion sur les différents matériaux	96
4.1.1	Conversion sans prétraitement	96
4.1.1.1	Sur l'aluminium pur	96
4.1.1.2	Sur les alliages 2024 et 2618	102
4.1.1.3	Calcul du taux de recouvrement " Θ " à partir des données XPS	107
4.1.2	Conversion après dégraissage et après décapage	111
4.1.2.1	Analyses de surface des matériaux après différents prétraitements	111
4.1.2.2	Structure et épaisseur de la couche TCP après différents prétraitements	119
4.2	Discussions des conséquences du décapage susceptibles d'engendrer l'exfoliation de la couche TCP	125
4.2.1	Enrichissement en fluorure d'aluminium et en cuivre métallique à la surface	125
4.2.2	Augmentation de l'épaisseur de la couche de conversion	127
4.2.3	Augmentation de la rugosité locale	129
4.2.4	Effet des particules intermétalliques de grande dimension sur la conversion TCP	133
4.2.4.1	Conversion des particules de grande dimension de l'alliage 2024	133
4.2.4.2	Conversion des particules de grande dimension de l'alliage 2618	141
4.2.5	Désoxydation de la surface	146
4.3	Conclusions	149
5	Tenue à la corrosion des couches TCP et influence d'un post-traitement à l'eau oxygénée	153
5.1	Tenue à la corrosion des alliages 2024 et 2618 ayant subi différents prétraitements avant conversion	155
5.1.1	Tenue à la corrosion des alliages 2024 et 2628	157
5.1.1.1	Mesures électrochimiques	157
5.1.1.2	Tests en enceinte climatique	166
5.1.1.3	Conclusions sur la tenue à la corrosion des éprouvettes	169
5.1.2	Conclusion de cette étude : développement de la gamme dégraissage <i>Promo- clean TP50</i> puis conversion	170
5.2	Influence d'un post-traitement à l'eau oxygénée	174
5.2.1	Analyse de la chimie de la couche	174
5.2.2	Mesures électrochimiques de la tenue en corrosion de la couche TCP post-traitée	180
5.2.2.1	Suivi du potentiel libre de corrosion	181

5.2.2.2	Courbes de polarisation	181
5.3	Conclusions	184
6	Influence d'une couche d'oxyde d'aluminium déposée par ALD sur la conversion	
	TCP	187
6.1	Principe de l'ALD et utilisation dans cette étude	188
6.1.1	Bref historique de l'ALD	188
6.1.2	L'ALD pour la prévention de la corrosion	188
6.1.3	Principe de fonctionnement de l'ALD	189
6.2	Méthodologie employée	193
6.3	Résultats sur l'aluminium pur	195
6.3.1	Création et mesure des différentes épaisseurs d'alumine	195
6.3.2	Dépôt des couches TCP sur les couches d'alumine de différentes épaisseurs	199
6.3.3	Caractérisation de la structure des dépôts par profils ToF-SIMS	207
6.4	Conclusions et discussion	215
	Conclusion Générale et Perspectives	217
	Annexes	223
	A Paramètres utilisés pour la décomposition des spectres XPS	223
	B Essais de conversion TCP sur des éprouvettes d'alliage 2024 laminées	227
	C S.I.E. sur les éprouvettes des alliages 2024 et 2618 suivant les gammes de traitements de surface	235
C.1	S.I.E. sur l'alliage 2024	235
C.2	S.I.E. sur l'alliage 2618	240
	Liste des Figures	246
	Liste des Tableaux	248
	Références	249

Introduction Générale

Les alliages d'aluminium sont des matériaux de choix pour l'industrie des transports, et plus particulièrement pour l'industrie aéronautique, du fait de leur excellent rapport propriétés mécaniques/poids et de leur relativement faible coût de fabrication. En particulier, les alliages d'aluminium de la série 2000 (Al-Cu-Mg), avec l'alliage 2024 en tête, sont très utilisés pour les pièces de structure. Cependant, ces alliages sont susceptibles, suivant le milieu dans lequel ils se trouvent, d'être affectés par plusieurs types de corrosion localisée, engendrant la dégradation de la pièce et pouvant amener à son retrait ou à sa défaillance. De nombreuses stratégies ont été mises en œuvre afin de pallier cette faiblesse, et, parmi elles, la formation ou le dépôt d'une couche protectrice à la surface des alliages est celle la plus utilisée. C'est le cas notamment des couches de protections obtenues par le procédé d'anodisation des alliages d'aluminium, et des couches de conversion. C'est sur ces couches de conversion que ce travail a porté.

Les couches de conversion sont aujourd'hui couramment utilisées dans l'industrie aéronautique, principalement pour améliorer la tenue à la corrosion des pièces, et donc leur durée de vie, mais aussi pour faciliter l'accroche de couches organiques (peintures) ainsi que pour conserver une conductivité électrique suffisante de certaines pièces non peintes. Cependant, le procédé de conversion, tout comme celui de l'anodisation, est directement impacté par la réglementation européenne (REACH), qui interdira dès Septembre 2017 l'utilisation de certains composants clés dans les traitements de surface,

en particulier le chrome hexavalent. Or, le chrome hexavalent a été utilisé pour toutes les couches de conversion (CCC) ou couches d'oxydes anodiques (OAC) depuis l'après guerre, ainsi que pour les prétraitements usuels afin de nettoyer/décaper les surfaces des pièces. Ces questions peuvent être très sensibles : par exemple, Nexter indique qu'aujourd'hui il leur sera impossible de tenir la date butoir pour le remplacement des procédés de conversion chimique.

Il est donc nécessaire et urgent de trouver des solutions de remplacement, et ce travail porte sur une solution brevetée dès 2004 utilisant des sels de zirconium et de chrome trivalent, appelée solution TCP (*Trivalent Chromium Process*). Cependant, les premiers essais de remplacement de la couche CCC par la couche TCP n'ont pas permis l'obtention d'assez bonnes propriétés de tenue à la corrosion pour permettre leur implantation dans l'industrie. Les prétraitements utilisés pour le dépôt de l'ancienne couche de conversion ont été conservés et rien n'indique qu'ils soient les mieux adaptés pour le dépôt de la couche TCP. L'objectif de cette thèse est donc d'étudier l'influence des prétraitements usuels sur le dépôt de la couche de conversion TCP, dans le but de déterminer l'état de surface le plus adapté pour favoriser la tenue à la corrosion des alliages d'aluminium de la série 2000 convertis TCP.

Ce travail de recherche a été réalisé dans le cadre du projet New Surf de l'IRT-M2P, en collaboration avec Safran, Airbus Helicopters, GIT, Coventya et le GIE-Harmony.

Ce mémoire s'organise autour de six chapitres. Le premier chapitre est une synthèse bibliographique. Il comprend notamment des généralités sur l'aluminium et ses alliages, et présente les connaissances actuelles sur la microstructure de ces matériaux. Ensuite, une présentation des principaux mécanismes de corrosion des alliages d'aluminium est effectuée, et est complétée par un état des lieux sur les études concernant les traitements de surface, avec une focalisation sur les prétraitements et les traitements de conversion chimique que sont les traitements CCC et, bien sûr, TCP.

Le deuxième chapitre porte sur les méthodes expérimentales utilisées, avec un développement spécifique sur les techniques d'analyse chimique fine des surfaces utilisées dans le cadre de cette étude. Les matériaux, les bains de traitements de surface et les autres techniques de caractérisations sont également présentés dans cette partie.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude des états de surface des matériaux utilisés dans ce travail, que sont l'aluminium pur (comme matériau de référence), l'alliage 2024 et l'alliage 2618. Après avoir identifié les particules intermétalliques à la surface des alliages et les épaisseurs des oxydes natifs, l'influence des prétraitements de surface usuels (un dégraissage alcalin doux et un décapage sulfo-ferro-nitrique agressif) est présentée.

Le chapitre quatre porte sur l'influence des prétraitements étudiés au chapitre 3 sur le dépôt de la couche de conversion TCP. Pour cela, l'étude de la couche de conversion sans aucun prétraitement a été réalisée en parallèle afin de pouvoir comparer les résultats. La composition chimique, la structure ainsi que la continuité de la couche de conversion sur les différents matériaux ont été étudiées grâce aux techniques d'analyse chimique fine de surface.

Le cinquième chapitre porte sur des mesures de tenue à la corrosion d'une couche de conversion TCP obtenue d'un autre fournisseur que celle présentée dans le chapitre précédent. Ainsi, l'étude de la tenue à la corrosion d'éprouvettes normalisées a été menée grâce à des mesures électrochimiques au laboratoire, qui ont été complétées par des tests en enceinte climatique (tests de brouillard salin) à l'IRT-M2P. En outre, un nouveau prétraitement commercial est proposé et la gamme de traitement de surface est testée d'un point de vue tenue à la corrosion des pièces traitées. Pour conclure ce chapitre, un post-traitement à l'eau oxygénée est également présenté sur l'alliage 2618.

Enfin, le sixième et dernier chapitre porte sur des questions mécanistiques et sur l'influence de l'épaisseur d'un film d'oxyde d'aluminium continu sur la conversion chimique TCP. Une couche mince d'alumine a été déposée par ALD (*Atomic Layer Deposition*), dont le principe est expliqué dans cette partie, puis des épaisseurs locales différentes sont réalisées grâce au canon d'érosion ionique du ToF-SIMS et sont mesurées précisément par XPS. Enfin, le traitement de conversion est réalisé et l'influence de l'épaisseur de l'oxyde d'aluminium avant conversion est étudiée.

Synthèse Bibliographique

Dans ce chapitre, une revue sur les différents travaux déjà réalisés sera effectuée. Elle concernera l'aluminium et ses alliages, la corrosion de l'aluminium et de ses alliages et les couches de conversion, avec une présentation des couches au chrome hexavalent que l'on souhaite remplacer, et un approfondissement sur les travaux effectués sur les couches au chrome trivalent, les couches TCP. Enfin, une attention particulière est portée également sur les travaux concernant les prétraitements de surface avant le dépôt des couches de conversion.

1.1 L'aluminium : ses alliages, ses atouts, ses applications

La production d'aluminium n'a cessé d'augmenter depuis les années 1950 jusqu'à aujourd'hui, comme le montre la Figure 1.1 :

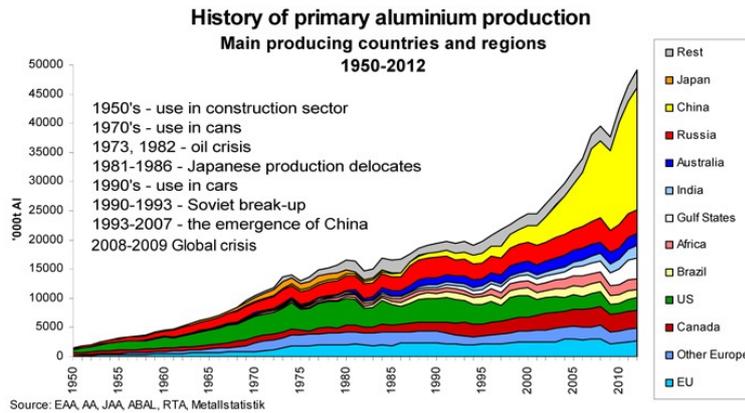


FIGURE 1.1 – Evolution de la production d'aluminium primaire dans le monde des années 1950 jusqu'à 2012. Source : <http://www.european-aluminium.eu/>

Le développement des applications de l'aluminium et de ses alliages, et la croissance soutenue de son utilisation s'expliquent par plusieurs propriétés qui sont autant d'atouts pour le choix des concepteurs et des utilisateurs. On peut notamment citer la légèreté, les différents types d'alliages, la résistance à la corrosion ou encore la recyclabilité comme autant d'avantages à son utilisation.

La classification des différents alliages d'aluminium est contrôlée par un institut américain, *the American National Standards Institute* (ANSI) [1, 2]. Les alliages d'aluminium sont classés selon un code de 4 chiffres. Le premier chiffre permet de repérer l'élément métallique ajouté le plus présent dans l'alliage (*cf.* Tableau 1.1). Pour les familles 2000 à 8000, le deuxième chiffre est réservé aux modifications chimiques de l'alliage permettant d'améliorer certaines propriétés. Par exemple, la composition de l'alliage 2024 a été brevetée en 1954, celle du 2124 en 1970 et celle du 2224 en 1978, et ainsi de suite. Enfin les deux derniers chiffres permettent d'identifier l'alliage dans la série.

Les différents types d'alliage sont répertoriés ci-dessous (Tableau 1.1). On peut les classer selon leur type de durcissement mécanique : durcissement par écrouissage ou durcissement structural. Cette classification est approximative, car tous les alliages durcissent par écrouissage, mais les alliages qui ne durcissent pas grâce à leur structure sont les seuls classés dans cette catégorie.

Mode de durcissement	Série	Element d'alliage	Teneur (% mass.)	Element d'addition	R_m (MPa)
Durcissement par écrouissage	1000	-	-	Cu	50-160
	3000	Mn	0,5 à 1,5	Mg, Cu	100-240
	5000	Mg	0,5 à 5	Mn, Cr	100-340
	8000	Fe	0,6 à 2	Si	130-190
Durcissement structural	2000	Cu	2 à 6	Si, Mg	300-480
	4000	Si	0,8 à 1,7	-	150-400
	6000	Mg	0,5 à 1,5	Cu, Si, Cr	200-320
	7000	Zn	5 à 7	Mg, Cu	320-600

TABLEAU 1.1 – Classement à 4 chiffres des différentes familles d'alliages d'aluminium. R_m = Résistance Mécanique de l'alliage en MPa [3]

En dehors de l'élément d'alliage principal ajouté, de nombreux autres éléments peuvent être insérés dans la composition d'un alliage, afin d'en améliorer certaines propriétés comme la corrosion ou la soudabilité. Ces éléments sont appelés éléments d'addition et, par exemple, l'alliage 2024 contient du zinc, du magnésium, du fer... (cf. Tableau 1.1)

L'introduction des éléments d'alliage ou d'addition entraîne la précipitation de nouvelles phases dans le matériau, ce qui permet son durcissement. Dans la suite de

cette étude, nous allons nous concentrer sur la série 2000 car c'est la plus fréquemment utilisée dans l'industrie aéronautique, comme nous allons le voir dans la partie suivante.

1.1.1 Applications des alliages d'aluminium dans l'aéronautique

Les principaux critères de choix d'un matériau pour l'aéronautique sont sa légèreté, ses bonnes caractéristiques mécaniques et son usinage facile : autant de critères auxquels répondent les alliages d'aluminium. C'est pour cette raison, ainsi que par le faible coût de l'aluminium, que ces matériaux sont les composants majoritaires dans la fabrication des avions chez Boeing ou Airbus [4].

De manière très nette, les alliages de la série 2000 (Al-Cu-Mg) et les alliages de la série 7000 (Al-Zn-Cu) sont les deux familles les plus utilisées dans ce domaine. On peut citer par exemple les alliages 2014, 2024, 2214, 2219 et 2618 pour la famille 2000 ou les alliages 7010, 7020, 7050, 7075, 7175 et 7475 pour les alliages de la série 7000.

Par exemple, 75% de la masse de l'avion A380 de Airbus est liée à la présence d'alliages d'aluminium dans les pièces de structure de l'avion, comme le présente la Figure 1.2.

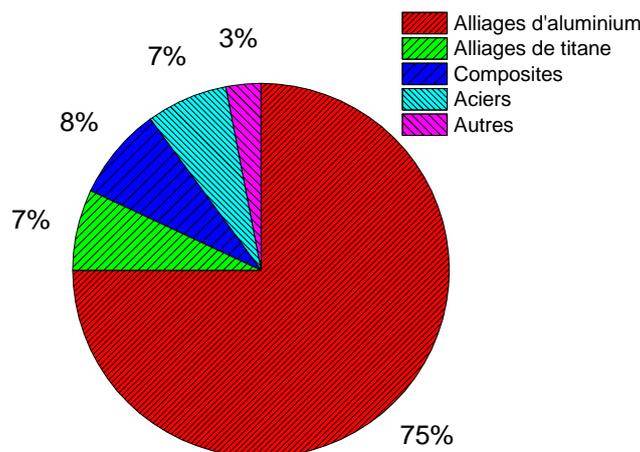


FIGURE 1.2 – Répartition des matériaux constituant certains appareils d'Airbus Industries (% massique) Source : <http://aeronautiques2.free.fr/Alliages.php>

Les alliages de la série 7000 présentent de meilleures propriétés anti-corrosion que ceux de la série 2000, mais de moins bonnes caractéristiques mécaniques, en terme de tenue en fatigue ou de ténacité. L'alliage 2024-T3 est l'alliage le plus utilisé de la série 2000 et compose en grande partie le fuselage des avions. L'alliage 2618 est un alliage permettant une meilleure tenue en température [5]. Par contre, il a une composition particulière car il contient du nickel. Les propriétés de résistance à la corrosion de cet alliage sont mauvaises, y compris vis-à-vis des autres alliages de la série 2000.

Ce sont pour ces raisons que ces deux alliages ont été étudiés dans la suite de ce mémoire. Leur composition nominale est donnée dans le chapitre 2, mais une revue sur leur microstructure a été effectuée.

1.1.2 Microstructure des alliages d'aluminium

1.1.2.1 Généralités

Les phases induites par l'ajout d'éléments métalliques peuvent être classées selon leur taille ou leur moment d'apparition au cours de l'élaboration de l'alliage [6] :

- Les particules intermétalliques,
- Les dispersoïdes,
- Les précipités durcissants.

Les particules intermétalliques "grossières" (ex : Al_2CuMg)

Ces particules peuvent atteindre des tailles importantes de 1 à 30 μm . Elles se forment au cours de la fusion dans l'état liquide ou lors de la solidification. Elles résultent de l'interaction entre les éléments d'alliage et les impuretés présentes (silicium et fer) [7]. Il est possible qu'il se forme des agrégats de particules intermétalliques si la quantité d'impuretés est importante.

Les dispersoïdes (ex : $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$)

Les dispersoïdes sont formés lors des traitements d'homogénéisation de l'alliage. Leur taille allant de 20 nm à 2 μm permettent de contrôler la taille des grains et de contrôler la recristallisation des produits travaillés à chaud [8]. En raison de leur haute température de fusion, ces particules ne peuvent plus être dissoutes une fois formées.

Les précipités durcissants (ex : Al₂Cu)

Les précipités durcissants apparaissent classiquement lors de l'étape de maturation des alliages, soit suite à un vieillissement naturel (à température ambiante), soit suite à un vieillissement artificiel (à température contrôlée) appelé aussi revenu. Ils ont une taille allant de 10 nm à 200 nm et sont principalement localisés dans les grains, même s'ils peuvent être présents aussi au niveau des joints de grain. Ils assurent le durcissement structural de l'alliage [9, 10].

Cependant, les propriétés de résistance à la corrosion de l'aluminium sont réduites par l'apparition de ces phases à la surface, comme nous allons le voir dans la partie 1.2.

1.1.2.2 Microstructure des alliages 2024 et 2618

L'alliage 2024 a beaucoup été étudié. Cet alliage contient un grand nombre de particules intermétalliques, estimé à environ 300000/cm². De façon classique, ces particules sont divisées en deux grandes familles [11–14] :

- Les particules de type AlCuFeMn : qui forment des dispersoïdes ou des particules “grossières”,
- Les particules de type AlCuMg : qui forment les deux phases les plus connues dans les alliages de la série 2000, la phase Θ Al₂Cu qui est un précipité durcissant et la phase S Al₂CuMg qui est soit durcissante, soit une particule “grossière”.

Buchheit *et al.* [15] ont montré sur l'alliage 2024 que 61,3% des particules de diamètre supérieur à 500 nm présentes sont des phases S Al₂CuMg, 12,3% des phases Al₆(Cu,Mn,Fe), 5,2% des phases Al₇Cu₂Fe et 4,3% des phases (Al,Cu)₆Mn. Les phases S sont donc les particules les plus présentes à la surface des alliages et représentent environ 2,7% de la surface de l'alliage. Ces auteurs n'ont pas trouvé la présence de phase Θ Al₂Cu à la surface du matériau. Cependant, 17% des particules n'ont pas pu être classées, et les phases Θ sont de petite dimension.

Hughes *et al.* [16] ont conduit une analyse similaire par microsonde de Castaing et cartographie EDX sur 10 lots différents d'alliage 2024-T3. Ils différencient 6 types de particules intermétalliques à la surface, comme le présente la Figure 1.3. De façon intéressante, ces différentes particules sont présentes en plus ou moins grande quantité

suivant les lots, les lots anciens ayant une quantité plus importante de fer et de silicium en leur sein. Enfin, la phase Θ Al_2Cu pourrait contenir quelques pourcentages atomiques de magnésium d'après ces auteurs, tout comme l'indiquent Gao *et al.* [17].

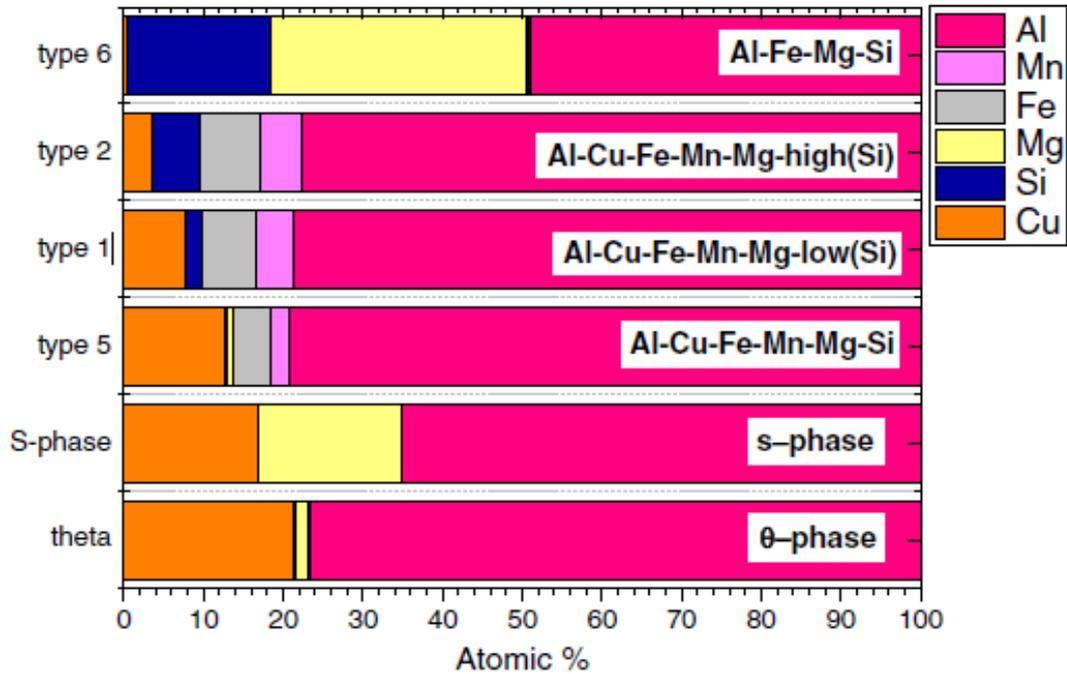


FIGURE 1.3 – Les 6 types de particules intermétalliques pour l'alliage 2024 selon Hughes *et al.* [16]

L'alliage 2618 a beaucoup moins été étudié dans la littérature. Cet alliage contient, en plus du cuivre et du magnésium, une assez grande quantité de nickel et de fer, ce qui en fait un alliage atypique de la série 2000. Oguocha *et al.* [18] ont montré la présence de particules de type Al_xFeNi à la surface de l'alliage. Les travaux récents de Liu *et al.* [19] et de Elgallad *et al.* [20] ont suggéré la stœchiométrie Al_9FeNi et ont mis en évidence la présence des phases S, Θ et $\text{Al}_7(\text{Cu},\text{Ni})_5$ ainsi que des particules de silicium à la surface, comme le montre la Figure 1.4.

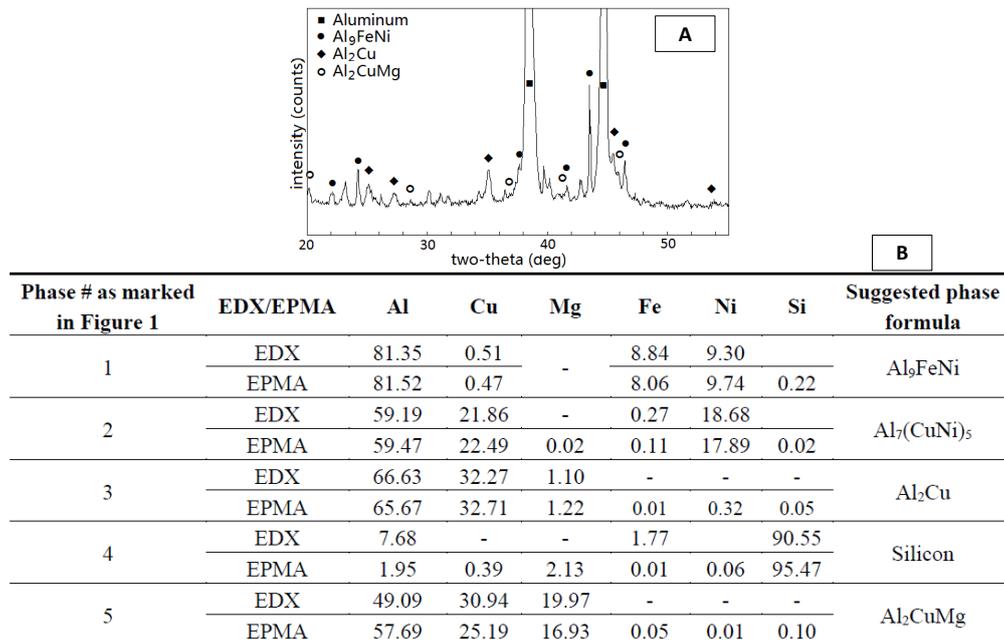


FIGURE 1.4 – Les différents types de particules intermétalliques à la surface de l’alliage 2618 selon Liu *et al.* [19]. Analyse DRX (A) et analyse chimique EDX/microsonde de Castaing (B)

Si les microstructures de ces alliages ont été étudiées, une faible attention a été apportée dans la littérature à l’état chimique de surface sur ces alliages. Cette attention sera portée dans la suite de ce mémoire (*cf.* Chapitre 3).

1.2 Corrosion de l’aluminium et de ses alliages

L’utilisation de l’aluminium dans l’industrie permet de montrer que la tenue à la corrosion de l’aluminium et de certains de ses alliages (les séries 1000, 3000, 5000, 6000 et 8000) est excellente, et s’inscrit dans le temps, même sans aucun traitement de surface. Cela permet à la fois d’allonger la durée de vie des équipements, mais aussi de faciliter l’entretien et de préserver l’aspect du matériel.

Pourtant, l’aluminium possède un des potentiels d’oxydo-réduction les plus négatifs (-1660 mV/ENH) et est donc très facilement oxydable. Cependant, sa bonne tenue intrinsèque à la corrosion s’explique par la croissance d’un film passif, l’oxyde d’aluminium ou alumine Al₂O₃, qui se forme spontanément au contact de dioxygène à la

surface du métal. Cet oxyde, très fin (d'une épaisseur de l'ordre de 2 à 4 nanomètres) joue un rôle très important dans l'inhibition de la corrosion car il constitue la première barrière entre le matériau et l'environnement extérieur [21].

Ceci est illustré par le diagramme de Pourbaix de l'aluminium [22]. Dans la gamme de pH allant de 4 à 9, comme dans la plupart des conditions naturelles, l'aluminium est passivé par sa couche d'oxyde naturelle qu'il forme à sa surface. Cette couche est plus ou moins hydratée suivant les conditions et son épaisseur [23].

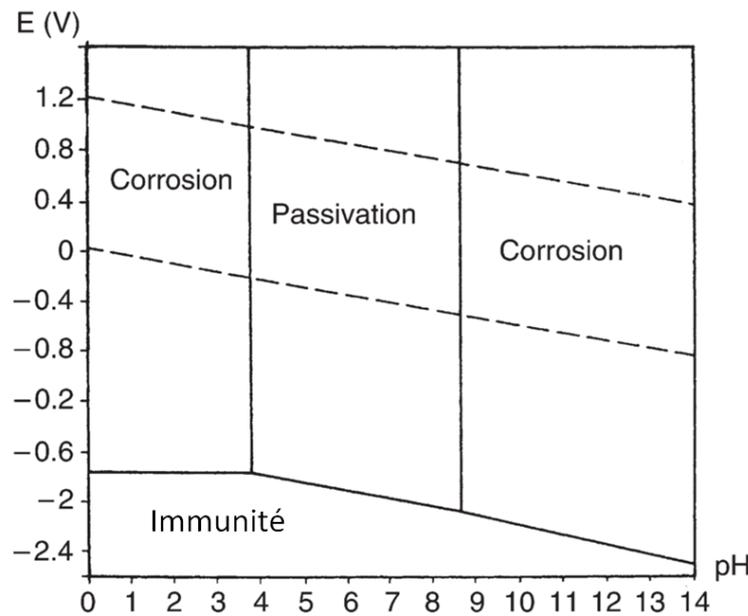


FIGURE 1.5 – Diagramme de Pourbaix (adapté) de l'aluminium dans l'eau à 25°C [22]. En pointillés : domaine de stabilité de l'eau.

Pour des pH acides ($\text{pH} < 4$), l'aluminium dans l'eau va s'oxyder et former l'espèce ionique Al^{3+} . Pour des pH basiques ($\text{pH} > 9$), l'aluminium au contact de l'eau s'oxyde pour former l'ion aluminate $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ou AlO_2^- .

La détérioration de la tenue à la corrosion de l'aluminium allié (et principalement des séries 2000 et 7000) vient de la présence de nouvelles phases, entraînant la corrosion localisée de ces matériaux. Il y a deux principaux types de corrosion localisée pour les alliages considérés :

- La corrosion par piqûration (ou *pitting* en anglais),
- La corrosion intergranulaire.

Il existe cependant d'autres types de corrosion pour les alliages d'aluminium [3, 24], comme la corrosion caverneuse ou bien encore la corrosion filiforme sous un film de peinture, qui ne seront pas traitées en détail dans ce rapport.

1.2.1 La corrosion par piqûres

C'est une des formes de corrosion les plus fréquentes sur les alliages d'aluminium, en particulier pour la série 2000. La corrosion par piqûres est une corrosion localisée qui se traduit par la formation, à la surface du métal, de cavités aux formes irrégulières. Le diamètre et la profondeur de ces cavités (les piqûres ou *pits* en anglais) varient suivant plusieurs paramètres propres au métal, au milieu et aux conditions de service. Elle se produit quand l'aluminium est mis en contact avec une solution aqueuse contenant des ions halogénures, le plus fréquemment des ions chlorures.

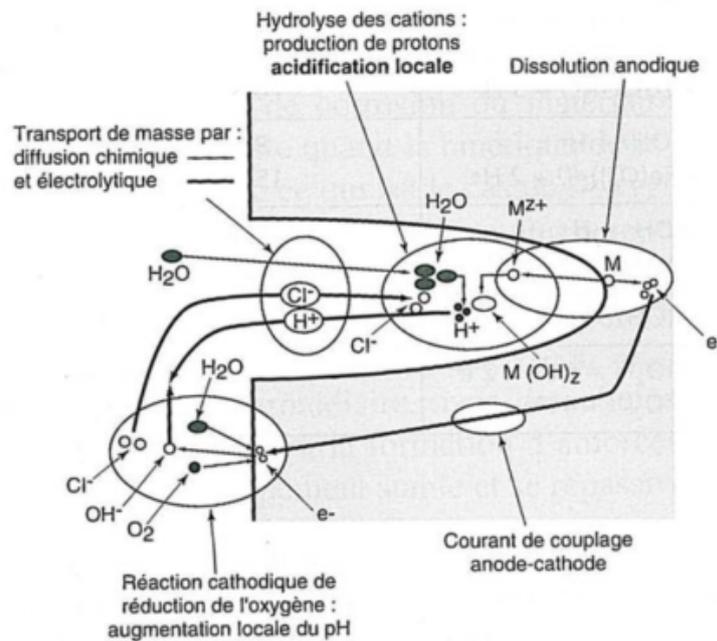


FIGURE 1.6 – Schéma du processus de piqûration en milieu chloré aéré [25]

La Figure 1.6 permet de résumer le mécanisme de formation des piqûres : les ions chlorures migrent vers la surface et déstabilisent le film d'oxyde natif. L'aluminium sous-jacent se dissout alors pour former des ions Al^{3+} , qui s'hydrolysent au contact de

Particule Intermétallique	Potentiel de corrosion dans 0,1M NaCl aérée (mV/SCE)
Al_3Fe	-539
$\text{Al}_{20}\text{Cu}_3\text{Mn}_2$	-565
Al_2Cu (phase θ)	-665
Al (99,999% at.)	-750
Al_2CuMg (phase S)	-883

TABLEAU 1.2 – Potentiel de corrosion des particules intermétalliques (Réf.[27]). SCE : Electrode au calomel saturé

l'électrolyte. Cela entraîne la production de protons et donc une chute du pH favorisant la dissolution ultérieure de l'aluminium [25, 26].

Même si ce n'est pas toujours le cas, la plupart des piqûres se trouvent à des endroits où on note la présence de particules intermétalliques. Il a notamment été montré l'aspect néfaste des particules Al_3Fe et Al_2Cu [23]. D'un point de vue plus systématique, Buchheit *et al.* [15, 27] ont répertorié les potentiels de corrosion pour diverses phases intermétalliques, dans une solution 0,1M NaCl aérée, aidant à identifier les éléments d'une éventuelle cellule galvanique dans les alliages d'aluminium. A titre d'exemple, quelques valeurs sont répertoriées dans le Tableau 1.2.

Il existe donc deux couplages galvaniques possibles à l'origine des piqûres :

- Si le potentiel de corrosion de la particule intermétallique est plus noble que l'aluminium, la réaction de réduction du dioxygène sera favorisée au niveau de la particule en créant une réaction anodique de dissolution de la matrice environnante. Les piqûres s'amorcent donc à côté de la particule, et résultent en une dissolution circonférentielle.
- Si le potentiel de corrosion de la particule intermétallique est plus faible que l'aluminium, cette dernière va se corroder directement. Dans le cas de la particule

S (Al_2CuMg), ce sont l'aluminium et le magnésium qui vont être oxydés et dissous, d'où le phénomène de *de-alloying* très connu dans la littérature.

Beaucoup d'études ont été faites sur la piqûration des alliages d'aluminium [13, 28–32] et principalement sur l'alliage 2024. Parmi elles, une étude récente de Hughes *et al.* [33–35] s'intéresse très précisément à l'initiation des piqûres sur l'alliage 2024-T3 dans un milieu NaCl 0,1M. Dans un premier temps, la phase S subit le phénomène de *de-alloying* puis cette phase et d'autres ($\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$, $\text{Al}_6(\text{Cu,Fe,Mn})$) se corrodent de façon circonférentielle (*trenching*) comme le montre leur figure (Figure 1.7). Enfin, la propagation des piqûres est, pour ces auteurs, très dépendante des agrégats de particules intermétalliques.

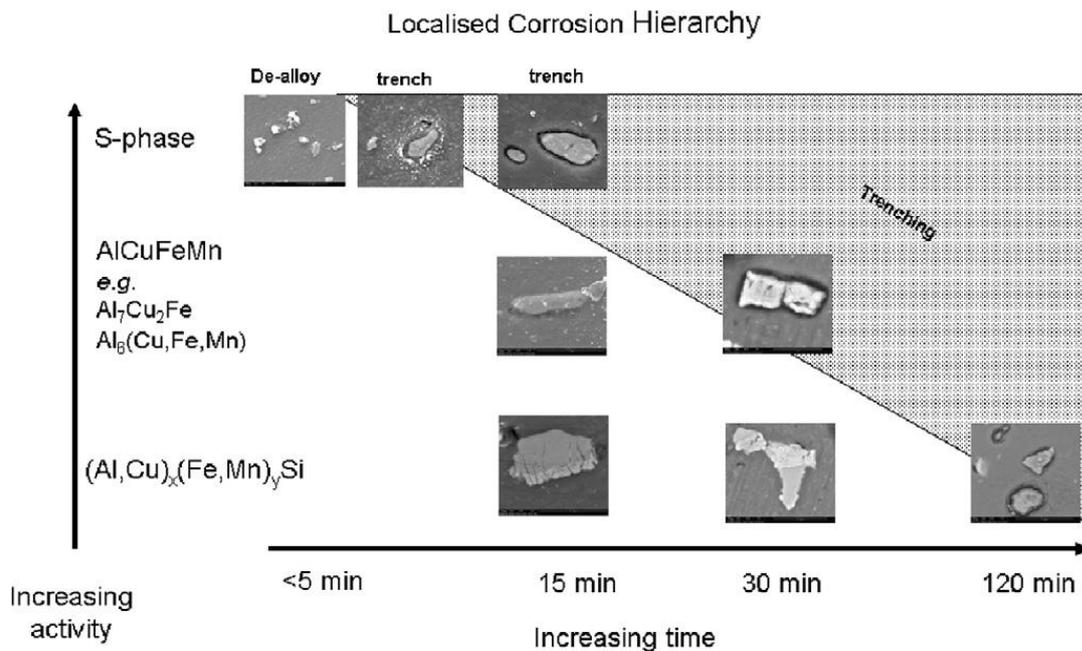


FIGURE 1.7 – Hiérarchie de la corrosion localisée pour les particules intermétalliques de l'alliage 2024 dans un milieu chloruré [33]

1.2.2 La corrosion intergranulaire

La corrosion intergranulaire est une corrosion localisée au niveau des joints de grain. En effet, dans les alliages de la série 2000, des particules intermétalliques contenant Al-Cu-Mg précipitent majoritairement au niveau des joints de grains, formant une zone

juste autour appauvrie en cuivre, ou *potential free zone* (PFZ) [36]. Cette zone est nettement plus anodique que la particule elle-même et va donc être préférentiellement dissoute. Les particules intermétalliques s'enrichissent en cuivre et deviennent encore plus noble par rapport à la PFZ, ce qui va engendrer l'attaque de la matrice environnante. Enfin, la corrosion intergranulaire continuera tant qu'il y aura un chemin anodique préférentiel, comme illustré par la Figure 1.8.

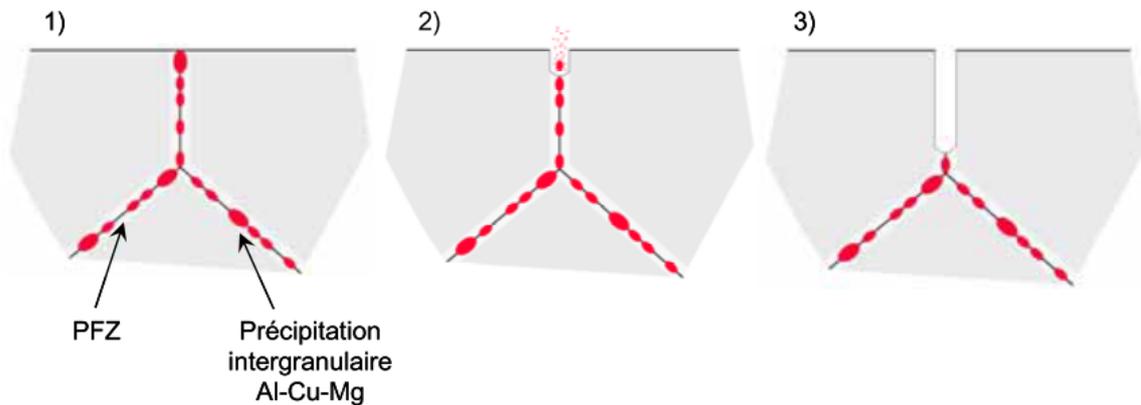


FIGURE 1.8 – Corrosion intergranulaire (1)-Schéma de la PFZ (2)-Initiation de la corrosion intergranulaire par la dissolution de Mg puis Al et (3)-Propagation le long du joint de grain [36]

Beaucoup de stratégies ont été mises en oeuvre afin de prévenir la corrosion des alliages d'aluminium, et en particulier les corrosions localisées principales telle que la corrosion par piqûres et la corrosion intergranulaire. Les plus connues d'entre elles sont l'anodisation et la conversion chimique.

1.3 Les traitements de surface sur les alliages d'aluminium

Les traitements de surface se décomposent généralement en quatre étapes pour les alliages d'aluminium :

1. Les prétraitements : Leur objectif est de préparer le matériau aux traitements ultérieurs permettant la protection à la corrosion. Ces étapes, cruciales, seront abordées dans la suite de ce manuscrit (*cf.* 1.3.1),
2. Le dépôt ou la formation de la couche protectrice : la conversion chimique ou l'anodisation,
3. Le colmatage,
4. La mise en peinture.

Le colmatage et la mise en peinture ne seront pas discutées ici. L'anodisation est un procédé électrolytique visant à substituer l'oxyde naturel (oxyde natif), de quelques nanomètres qui recouvre l'aluminium, par une épaisse couche d'oxyde allant jusqu'à plusieurs micromètres. Les couches d'oxyde produites par anodisation ont une épaisseur voisine de 10 μm , en vue d'apporter une protection contre la corrosion à long terme. Les couches anodisées sont réalisées par oxydation des pièces en aluminium placées en anode dans une cellule d'électrolyse au contact d'un acide plus ou moins dissolvant pour l'aluminium. Différents types d'anodisation peuvent être faites : anodisation barrière ou poreuse. Après l'anodisation, le colmatage permet de colorer ou de renforcer la tenue à la corrosion de la pièce. Le procédé d'anodisation n'est pas celui qui a été étudié au cours de cette thèse et le lecteur est invité à se reporter à d'autres travaux pour plus d'informations [37, 38].

Dans la partie suivante, le but est de détailler précisément les prétraitements et le traitement de conversion chimique et de décliner les objectifs et les problématiques liés à ces traitements spécifiques.

1.3.1 Les prétraitements

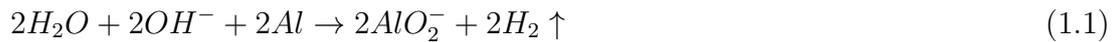
Les prétraitements de surface ont pour but de préparer la surface des alliages au dépôt de la couche protectrice. Il existe différents types de traitements : les traitements à base de solvants organiques, les traitements par voie électrochimique ou encore les traitements par immersion de la pièce dans des bains aqueux. Les dégraissages organiques les plus utilisés sont l'orthodichlorobenzène et le trichloroéthylène. Cependant, en raison de leur toxicité et des difficultés liées à la récupération des effluents, ces solvants sont employés seulement pour des applications très précises comme l'élimination des peintures lors de l'entretien des avions [37]. Les procédés électrochimiques de décapage sont principalement utilisés pour des applications de polissage ou brillantage. Ils permettent d'obtenir des surfaces lisses et brillantes à l'aide d'électrolytes concentrés et visqueux [39] car la vitesse de dissolution est plus élevée pour les aspérités du métal que pour les creux. Cela provoque donc un effet de nivellement [38].

Nous nous intéresserons principalement aux prétraitements par immersion de la pièce, ceux qui sont employés dans l'industrie aéronautique pour des raisons de coûts et de facilité de mise en œuvre. Ces prétraitements se décomposent en 2 étapes : un dégraissage de la pièce suivi d'un décapage. On peut déjà différencier deux grandes familles de traitements par immersion :

- Un “dégraissage” (*etching* en anglais) fortement alcalin ($\text{pH} > 11$) qui a aussi pour rôle de décaper la surface de l'aluminium. Ce type de dégraissage est suivi d'une étape de blanchiment (*de-smutting* en anglais),
- Un dégraissage (*degreasing*) alcalin doux ($9 < \text{pH} < 11$), ayant pour seul rôle le nettoyage de la pièce, suivi d'un décapage fortement acide (*pickling* ou *deoxidizing*), ayant pour objectif la désoxydation de la pièce et l'enlèvement des particules intermétalliques.

1.3.1.1 Dégraissages alcalins décapants puis blanchiment

Les dégraissants à action décapante contiennent généralement de la soude caustique qui permet la dissolution d'une grande quantité de métal suivant la réaction suivante [38] :



Le dihydrogène ainsi formé peut aider au décrochage des souillures superficielles. Il est en effet assez complexe de rincer les pièces traitées de cette manière, car la formation d'oxydes métalliques issus des éléments d'alliage (*smuts* en anglais) se forment durant cette étape, noircissant la pièce. Pour aider à leur enlèvement, une étape de "blanchiment" (*de-smutting* en anglais) est utilisée et consiste en un décapage rapide dans une solution acide, fréquemment de l'acide nitrique ou de l'acide sulfo-chromique. La surface obtenue a alors une apparence métallique.

La vitesse de décapage de ces bains est importante sur l'aluminium. Cependant peu d'études ont porté sur l'action du décapage alcalin sur les particules intermétalliques des alliages de la série 2000. Rangel *et al.* [40] indiquent que l'on obtient un enrichissement en cuivre à l'interface oxyde/métal attribuable à la dissolution sélective de la phase S Al_2CuMg . Pires *et al.* [41] indiquent la formation de cavités plus ou moins profondes à la suite de la dissolution des particules intermétalliques. Le blanchiment suivant a pour objectif de rincer la surface et d'éliminer les contaminations de surface. Harvey *et al.* [42] ont proposé un modèle en 3 étapes pour expliquer la cinétique de ce blanchiment pour l'alliage 2024-T3 :

- L'attaque initiale commence avec une dissolution principale des oxydes restés après le dégraissage alcalin : c'est-à-dire les oxydes de magnésium et les phases contenant du silicium.
- Si l'acide est suffisamment décapant, l'oxyde restant après le dégraissage est complètement enlevé et le décapage de l'alliage sous-jacent commence. C'est l'étape intermédiaire où chaque élément doit atteindre l'équilibre entre accumulation à

l'interface alliage/oxyde et vitesse de dissolution. Cela résulte en l'accumulation progressive des éléments d'alliage par dissolution préférentielle d'aluminium.

- L'épaisseur de l'oxyde atteint un équilibre entre dissolution et croissance, et les éléments d'alliage ont également atteint leur équilibre d'accumulation : c'est suite à cette étape qu'est observée la couche riche en cuivre sous l'oxyde d'aluminium.

L'enrichissement en cuivre peut être expliqué en partie thermodynamiquement. En effet, Habazaki *et al.* [43] ont montré que, pour l'anodisation, seuls les composés dont l'enthalpie libre de formation de l'oxyde est plus importante que celui de l'alumine enrichissent une couche située 1 à 5 nm sous l'oxyde d'aluminium. Cependant, les données thermodynamiques ne peuvent pas expliquer en elles seules l'enrichissement, car sinon, quelle que soit la quantité d'élément incorporée, l'enrichissement devrait toujours être le même, ce qui n'est pas le cas.

Dans le but de développer des surfaces plus propices à la conversion chimique notamment, les traitements de décapages acides à chaud se sont développés et sont alors précédés d'un dégraissage alcalin doux.

1.3.1.2 Dégraissages alcalins doux puis décapage acide

Cette gamme de prétraitement est celle utilisée pour la conversion chimique des pièces dans l'industrie aéronautique.

Pour cette gamme de prétraitements, le dégraissage alcalin n'a pas pour objectif l'attaque du substrat, mais seulement son nettoyage. Ces dégraissants sont formulés avec une base faible (silicates ou triéthanolamine par exemple) et des tensioactifs qui permettent l'emprisonnement des contaminations organiques, par la formation de micelles par exemple. Bien que le pH soit moins élevé (inférieur à 11), il en reste que ce prétraitement peut engendrer une légère attaque si le pH se situe dans la gamme 10-11. Aucune étude à notre connaissance ne porte exclusivement sur l'action d'un tel dégraissage sur la surface d'un alliage d'aluminium.

Après le nettoyage de la pièce, le décapage acide à chaud va donc avoir les mêmes fonctions que le bain alcalin (suivi de l'étape de blanchiment) de la partie précédente, c'est-à-dire la désoxydation de la surface (d'ailleurs l'autre appellation de ce type de

bain est “désoxydant”) ainsi que de retirer les particules intermétalliques susceptibles à la corrosion localisée, et ainsi avoir la surface la plus enrichie possible en aluminium. De nombreuses solutions, commerciales ou testées en laboratoire, existent et contiennent de l’acide nitrique, de l’acide sulfurique, de l’acide chromique, de l’acide phosphorique ou bien une combinaison de ces acides [44].

Le décapage sulfo-chromique est certainement celui qui a été le plus employé jusqu’à aujourd’hui [45]. Il permettait de coupler l’action dissolvante de l’acide sulfurique au pouvoir oxydant de l’acide chromique. Cependant, pour les mêmes raisons de dangerosité du chrome hexavalent que pour les couches de conversion (*cf.* 1.3.2), il est nécessaire de trouver une alternative pour prétraiter les pièces d’aluminium. C’est ainsi que sont apparus les décapants à base d’acide nitrique et de nitrate de fer en remplacement de l’acide chromique, le fer 3+ permettant d’oxyder également l’aluminium grâce à la réaction suivante [37] :



De plus, il a été montré que les nitrates permettent l’attaque préférentielle des particules riches en cuivre et donc aident à l’enlèvement des particules intermétalliques des alliages de la série 2000 [46]. Cependant, l’acide nitrique concentré seul engendre un enrichissement en cuivre comparable à celui obtenu après un décapage alcalin [47], ce qui a été confirmé par l’étude de Moffitt *et al.* [48] qui prouve que l’acide nitrique peut être utilisé pour retirer des oxydes de cuivre à la surface de l’alliage mais pas pour réduire l’enrichissement sous une couche d’oxyde établie. L’acide sulfurique a été conservé et utilisé pour son action dissolvante.

Ainsi, les décapants sulfo-ferro-nitrique se sont positionnés comme des candidats au remplacement du décapage sulfo-chromique. Néanmoins, très peu d’études ont été menées sur l’action de ces décapants sur la surface des alliages. Toh *et al.* [49] ont montré que ces décapants, dopés à l’acide fluorhydrique, étaient les plus efficaces pour attaquer l’oxyde natif et atteignent une vitesse de décapage proche de celle du décapant sulfo-chromique (environ 7 $\mu\text{m/h}$). Hughes *et al.* [50] ont étudié la cinétique et les conséquences chimiques de ce type de décapage sur l’alliage 2024. Ils montrent ainsi que

ce décapage enrichit en cuivre (oxydé et métallique) dès 5 min d'utilisation et en fer métallique pour des temps de décapage plus grand. Ce fer métallique serait un défaut pour la formation d'une couche de conversion ultérieure selon ces auteurs. L'action de ces prétraitements sur le dépôt de ces couches sera discutée dans la partie suivante.

1.3.2 La conversion chimique

La conversion chimique est un procédé utilisé dans l'industrie aéronautique pour remplir plusieurs objectifs :

- Le premier est la protection à la corrosion de la pièce traitée : les couches de conversion sont des couches d'oxydes contenant des inhibiteurs de corrosion de l'aluminium et/ou permettant une protection grâce à un film barrière.
- Le deuxième est de servir de couche d'accroche pour le dépôt ultérieur de films organiques. Dans l'industrie aéronautique, une couche de peinture est utilisée sur les pièces converties ("primer") ainsi qu'une finition organique elle aussi ("top-coat") [51–54]. Ces couches organiques peuvent aussi contenir des inhibiteurs de corrosion et servent de film barrière contre la corrosion des pièces. Cependant, toutes les pièces converties ne sont pas traitées avec ces peintures, d'où la nécessité pour la couche de conversion de protéger "suffisamment" contre la corrosion les alliages d'aluminium. Par exemple, 10% des pièces de structure des avions ne sont pas peintes chez Dassault Aviation [55].
- Enfin, le troisième objectif est de permettre la continuité électrique des couches de conversion, la continuité de masse [56]. Ces couches doivent avoir une résistivité faible, fixée par la norme MIL-DTL-81706B, d'une valeur inférieure à 5Ω par pouce carré (pour l'alliage 6061-T6).

L'attention est principalement portée dans la majorité des travaux, tout comme dans cette thèse, sur la protection à la corrosion que peuvent apporter les couches de conversion. C'est en effet le premier et le plus important objectif de ce traitement. Cependant, on peut déjà souligner une première difficulté dans l'élaboration de ce genre de traitement : protéger une pièce avec une couche d'oxyde et assurer une conductivité électrique suffisante sont deux objectifs assez complexes à mettre en œuvre ensemble.

Pour des raisons pratiques et de coût, les traitements de conversion usuels se font par immersion de l'échantillon (de quelques secondes à quelques minutes) dans une solution acide ($0 \leq \text{pH} \leq 4$) à température modérée (de la température ambiante à 60°C environ). Cette solution acide est généralement composée :

- D'anions "activateurs", tels que les halogénures (fluorures), qui permettent d'activer la réaction de conversion en attaquant le film d'oxyde d'aluminium naturel,
- De sels des éléments qui constitueront les couches de conversion : sels de chrome, de zirconium ou de vanadium par exemple,
- D'un acide permettant l'activation du substrat métallique.

Les couches de conversion au chrome hexavalent ont été les couches utilisées pendant plus de 50 ans dans l'industrie aéronautique. Elles seront détaillées dans la partie suivante. Cependant, la dangerosité du Cr^{6+} a obligé chercheurs, formulateurs et donneurs d'ordres à trouver une alternative à ce procédé. D'un point de vue académique, cela peut se traduire par une recherche intensive sur, tout d'abord, le mode de protection de ces couches, puis sur des systèmes différents tels que les couches au chrome trivalent ou les couches de conversion au cérium. Cette recherche est illustrée par la Figure 1.9 qui présente le nombre de publications scientifiques répondant à la recherche sur *Web of Science*© "conversion coating" en fonction des années. On peut voir que ce nombre croît depuis les années 1995.

Dans la suite de cette partie, seules les couches au chrome hexavalent et celles au chrome trivalent seront précisément détaillées. Il existe cependant de nombreux travaux à l'échelle du laboratoire sur d'autres procédés de conversion chimique : des couches de conversion contenant des terres rares (cérium [57–59], lanthane [60]) ou d'autres inhibiteurs ayant la faculté d'exister sous différents degrés d'oxydation (vanadium [52, 61, 62], manganèse [63–65], molybdène [66, 67]...) Enfin, de nouveaux systèmes ont vu le jour pour tenter de mimer les effets bénéfiques de la couche de conversion au chrome hexavalent, comme le dépôt par voie sol-gel avec ou sans dopage en inhibiteur de corrosion [68–70].

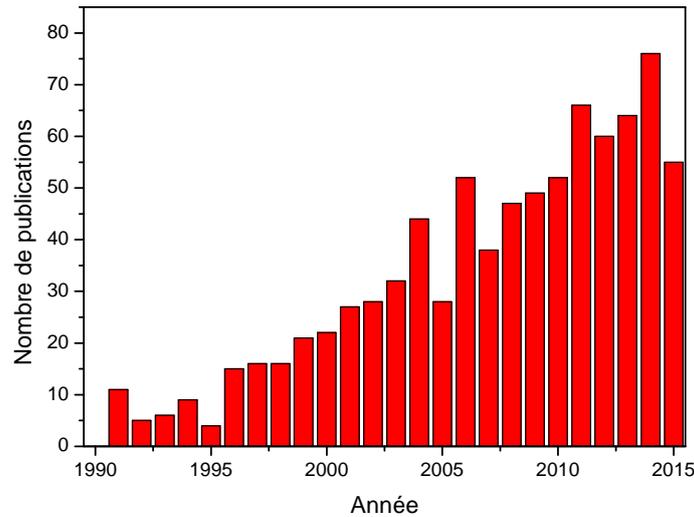


FIGURE 1.9 – Nombre de publications en fonction des années répondant à la recherche “conversion coating” sur Web of Science©

1.3.2.1 Les couches de conversion au Cr^{6+} : *Chromate Conversion Coatings CCC*

Les couches de conversion au chrome hexavalent sont toujours les couches de conversion utilisées aujourd’hui et permettant la meilleure protection des alliages de la série 2000 contre la corrosion atmosphérique. D’un point de vue historique, ce sont Bauer et Vogel qui les ont étudiées les premiers pour les alliages d’aluminium dès 1915 [71]. Ces couches étaient extrêmement prisées car elles permettent d’agir de différentes manières contre la corrosion [72, 73] :

- Elles servent de couches barrières, en ayant une forte résistivité ionique, inhibant ainsi toute réaction d’oxydo-réduction,
- Elles peuvent relâcher “sur demande” des inhibiteurs de corrosion puissants (les Cr^{6+}) qui permettent de ralentir les cinétiques de corrosion même lors de l’apparition de défauts ponctuels. C’est l’effet auto-cicatrisant,
- Enfin, elles servent d’anode sacrificielle et assurent donc une protection cathodique.

De plus, ces CCC forment de parfaites couches d’accroches pour le dépôt de colorants organiques par exemple, et peuvent même être améliorées par des traitements de conversion mixtes chromates/phosphates [74]. Le film d’oxyde amorphe résultant des

CCC est un film complexe, de quelques centaines de nanomètres. Il est composé majoritairement d'un "polymère" d'oxyde de chrome III fortement hydraté (Cr_2O_3 , $\text{Cr}(\text{OH})_3$ et CrOOH), contenant aussi des ions chromates, hexavalents, qui restent mobiles dans cette couche. Ces oxydes peuvent se déposer grâce à la réaction de réduction du Cr^{VI} en Cr^{III} , ce qui implique l'augmentation locale du pH, suivant par exemple l'équation suivante [73] :



Le pH est en effet l'autre paramètre clé lors du dépôt de la couche et permet le dépôt des oxy/hydroxydes de chrome trivalent [75]. En effet, les bains de chrome hexavalent ont un pH très acide ($\text{pH} \leq 1$) qui va permettre l'attaque de l'oxyde d'aluminium natif, puis l'oxydation de l'aluminium métallique sous-jacent. Cette oxydation va engendrer une réaction de réduction du chrome VI en chrome III tout comme l'augmentation locale du pH (par la réduction des protons) et permettre le dépôt du chrome trivalent. De plus, pour des raisons encore mal comprises, une petite proportion de chrome hexavalent est incorporée dans la couche de protection et va permettre la propriété d'auto-cicatrisation de la couche.

Enfin, des ferrocyanates ont été rajoutés dans la formation du bain car ils permettent de jouer le rôle de catalyseur pour le dépôt de cette couche [76, 77] : ils accélèrent le dépôt de chrome trivalent en servant d'intermédiaire de la réaction d'oxydo-réduction comme illustré par la Figure 1.10 :

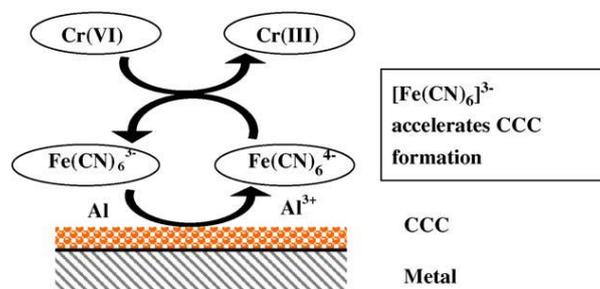


FIGURE 1.10 – Schéma de l'action des ferrocyanates pour la catalyse des dépôts des couches au chrome hexavalent [77]

L'utilisation de ces couches ne serait absolument pas débattue en termes de tenue à la corrosion. Par exemple, l'équipe de Watts présente l'amélioration des propriétés anti-corrosion importante apportée par les CCC sur l'alliage 2219 dans NaCl 3,5% massique [32, 78]. Le problème est la toxicité du chrome hexavalent, qui a été reconnu comme un élément cancérigène. La législation européenne a restreint son utilisation dès 2002 [79], jusqu'à bannir le chrome hexavalent des compositions des bains de traitements de surface d'ici à Septembre 2017. Il est donc nécessaire de développer d'autres systèmes de conversion, et l'un des plus prometteurs est à base de chrome trivalent, et a fait l'objet de cette étude.

1.3.2.2 Les couches de conversion au chrome trivalent Cr^{3+} : *Trivalent Chromium Coatings* TCC ou TCP

Historiquement, c'est la NAVAIR (U.S. National Air Systems Command, Patuxent River, MD) qui a breveté une composition d'un bain de conversion contenant du chrome trivalent et non du chrome hexavalent [80]. Ce brevet a donné pour nom le *Trivalent Chromium Process*, TCP, qui sera employé dans la suite de ce mémoire au même titre que TCC. La solution de conversion contient principalement des fluoro-zirconates de potassium K_2ZrF_6 , de l'acide fluorhydrique HF et une plus faible quantité de sulfate de chrome trivalent $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$.

Consensus sur la formation, la morphologie et la composition des couches TCP

Selon l'étude récente de 2012 de Guo et Frankel [81], la couche de conversion déposée à température ambiante (bain d'AlodineTM 5900S, bain TCP à base de fluorures de zirconium) est de l'ordre de 40 à 120 nm suivant les durées d'immersion et les différents procédés d'obtention, et se compose majoritairement de cations de zirconium (40% en masse), les ions de chrome trivalent ne représentant que 10% de la masse de la couche. De plus, selon les mêmes auteurs, cette couche serait en réalité une double couche :

- La partie à l'interface entre le métal et la couche de conversion est une partie où sont présents des oxydes d'aluminium ainsi que des fluorures d'aluminium,
- La partie externe de la couche est, elle, composée d'oxydes de zirconium et de chrome.

L'épaisseur déterminée par mesure sur des microscopies électroniques à transmission est en bon accord avec les mesures effectuées par Dardona *et al.* par ellipsométrie [82].

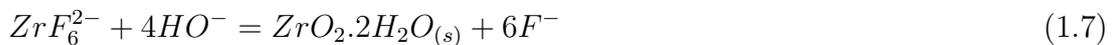
Cependant, la croissance des oxydes de Zr-Cr ne se fait pas par réduction de ces éléments (comme dans le cas des CCC) mais seulement grâce à l'augmentation locale du pH due aux réactions cathodiques de réduction de l'oxygène ou des protons. L.L. Li *et al.* [83] ont mesuré le pH de la solution de conversion très près de la surface grâce à une micro-pointe en tungstène, et ont pu déterminer que le pH augmentait localement d'environ 3 unités pour le bain d'AlodineTM 5900S. Le mécanisme de formation généralement adopté débute de la même manière que pour les CCC. En effet, les ions fluorures et les conditions acides permettent de dissoudre le film d'oxyde protecteur de l'aluminium, et l'oxydation de l'aluminium métallique par la réaction classique :



La réduction associée est celle de l'oxygène dissous ou des protons (plus probable étant donné le pH acide du bain de conversion) :



Ayant pour effet l'augmentation du pH, ce qui permet l'hydrolyse des zirconates et des ions chromes trivalents, donc le dépôt d'oxydes de zirconium et d'oxydes de chrome hydratés suivant les réactions [81] :



Ce mécanisme est confirmé par Chen *et al.* [84] avec une formulation similaire du bain de conversion (fluoro-zirconates, sulfate de chrome(III) et fluorure de sodium). Ces auteurs montrent que des durées d'immersion trop importantes (ici, supérieures à 5 min) détériorent la qualité de la couche de conversion obtenue, et réduisent même légèrement l'épaisseur de la couche. Une autre étude de Li *et al.* [85] valide le dépôt en « double couche » du film TCP sur l'alliage 2024-T351, en étudiant, *via* des analyses de surfaces

(spectroscopie d'électrons Auger, spectroscopie XPS ou spectroscopie de décharge lumineuse *GDOES*), la composition des films en profondeur. La couche externe, d'épaisseur environ 30 nm, est composée d'oxyde-hydroxyde de zirconium principalement (et de chrome de façon minoritaire), alors que la couche interne, d'épaisseur environ 20 nm, est composée de fluorure d'aluminium avec des ions potassium issus des sels de zirconium. Cette structure est illustrée par la Figure 1.11.

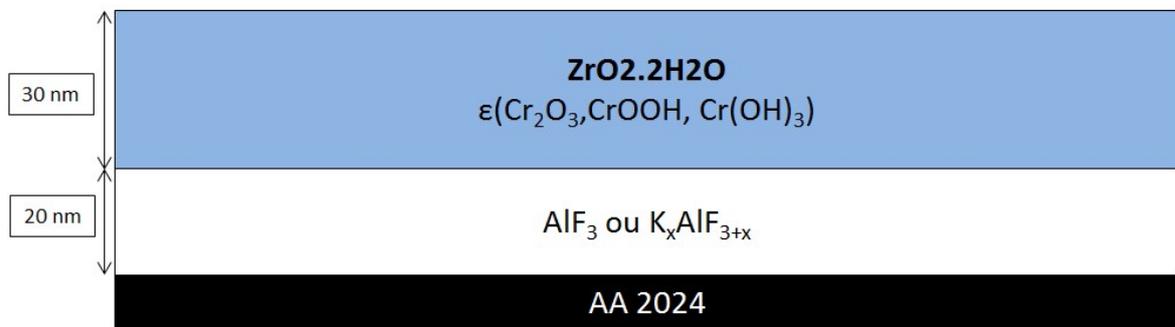


FIGURE 1.11 – Vue simplifiée de la couche TCP sur l'AA2024 (inspiré de [85])

Très récemment, Qi *et al.* ont mesuré les épaisseurs par microscopie MET des films TCP obtenus sur l'aluminium pur [86] et sur l'alliage 2024 [87] avec le bain Surtec 650TM de la société Surtec[®]. Ils ont déterminé une vitesse de dépôt d'environ 0,27 nm.s⁻¹ durant les 300 premières secondes sur l'aluminium et seulement durant les 120 premières secondes sur l'alliage 2024 (Figure 1.12). Ainsi, le dépôt se fait beaucoup plus lentement par limitation de la diffusion des réactifs et de la diffusion électronique, causées par l'augmentation de l'épaisseur de la couche interne. Au bout de 300 s de dépôt sur l'alliage 2024, l'épaisseur du film est d'environ 50 nm, en bon accord avec les travaux de Li *et al.* [85].

La Figure 1.12 permet de voir que la cinétique de dépôt est légèrement impactée par les prétraitements utilisés sur l'alliage 2024. Cette partie est justement peu documentée et sera étudiée dans le paragraphe suivant.

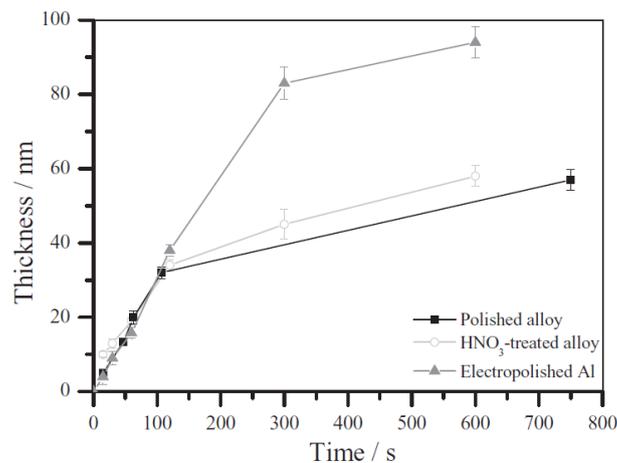


FIGURE 1.12 – Épaisseur de la couche de conversion TCP en fonction du temps d’immersion pour l’aluminium pur (triangle gris) et pour l’alliage 2024 poli (carré noir) ou poli puis décapé à l’acide nitrique (rond gris) [87]

Discussion sur les contradictions de la littérature

L’exposé bref sur les couches de conversion au chrome trivalent présenté jusqu’ici est une synthèse des conclusions communes aux différents travaux effectués par différents laboratoires. Cependant, quelques points sensibles sont encore débattus aujourd’hui et vont être présentés dans la suite de ce chapitre.

La première interrogation qui a été soulevée concerne la présence de chrome hexavalent au sein de la couche de conversion. Les premiers travaux concernant ces couches TCP ont conclu en l’absence de Cr^{VI} dans la couche [81, 84, 88–94]. Depuis, les travaux les plus récents semblent indiquer le contraire [85–87, 95, 96]. Parmi ces travaux, le groupe de Swain a beaucoup étudié la chimie et le mécanisme de dépôt des couches de conversion TCP [83, 85, 90, 95, 97, 98]. Ces auteurs ont montré que juste après conversion sur l’alliage 2024, aucune présence de chrome hexavalent est avérée par spectroscopie Raman [85]. Néanmoins, le Cr^{VI} se forme lors du vieillissement dans une solution de chlorure de sodium ou de sulfate de sodium [95]. Cette présence est conditionnée par l’exposition dans une solution saturée en oxygène dissous. De plus, un plus grand signal de chrome hexavalent a été détecté proche des régions riches en cuivre. Cela a permis aux auteurs d’émettre l’hypothèse que le cuivre engendrerait la réduction de l’oxygène en eau oxygénée, au niveau de ces composés riches en cuivre,

qui elle-même serait capable d'oxyder du chrome III en chrome VI. Ce mécanisme est schématisé par la Figure 1.13.

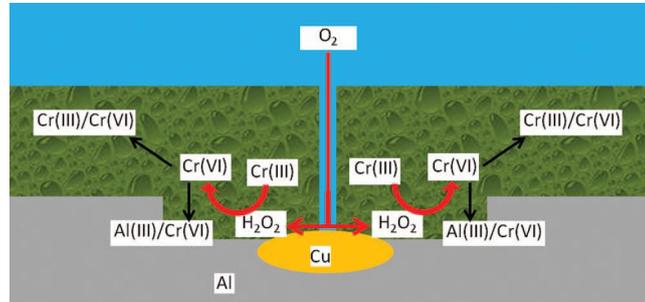


FIGURE 1.13 – Schéma de la formation de chrome hexavalent dans les couches de chrome trivalent [95]

Très récemment, le groupe de Thompson a étudié ces couches sur l'aluminium pur [86] puis sur l'alliage 2024-T351 [87, 99] et a conclu à la présence de chrome hexavalent à la surface des couches de conversion dès la fin de la conversion, par spectroscopie XPS sur les deux matériaux. L'eau oxygénée se formerait donc aussi sur l'aluminium pur, et n'aurait pas besoin de la présence de cuivre pour favoriser une réduction partielle. Cependant, la superposition des pics correspondant au chrome hexavalent avec celui correspondant au fluorure de chrome rend difficile l'interprétation précise de ces spectres. En faisant l'hypothèse que le chrome hexavalent est uniformément réparti dans la couche de conversion, ils estiment entre 0,1 et 1% la masse de Cr^{VI} par rapport au poids de couche sur l'aluminium pur [86].

La présence -ou non- de chrome hexavalent est un point critique puisque c'est précisément ce qui pose problème dans les couches de conversion utilisées aujourd'hui. Cependant, ce chrome VI ne serait présent qu'en petite quantité au sein des couches, respectant largement les contraintes légales, et surtout n'a pas été détecté au sein des bains de traitement de conversion [86, 87]. Cette dernière condition est cruciale, car la législation REACH interdit la présence de chrome hexavalent au sein de ces bains. Ce chrome hexavalent dans les couches pourrait être un point sensible d'un point de vue "politique" des donneurs d'ordres mais pas du point de vue technique ou réglementaire.

Une autre interrogation porte sur la composition chimique de la couche. Qi *et al.* ont récemment émis l'hypothèse de la présence de sulfate et de fluorure de chrome au sein de la couche de conversion [86]. D'autres auteurs considèrent que seul l'oxyde de chrome, ou un oxy-hydroxyde de chrome est présent. De plus, le zirconium est sous sa forme tétravalente ZrO_2 , mais de nombreux travaux indiquent la présence d'une faible quantité de fluorure de chrome, toujours par spectroscopie XPS [81, 95].

Enfin, la dernière interrogation concerne le bon état de surface permettant le dépôt de ce type de couche. Comme nous l'avons montré précédemment, la conversion chimique a toujours été précédée de deux prétraitements : un dégraissage alcalin doux suivi d'un décapage sulfo-ferro-nitrique. S'il semble que l'étape de dégraissage est bien nécessaire, une pièce "sale" ne pouvant subir des traitements de surface efficaces, celle de décapage a été peu étudiée pour la conversion chimique, et encore moins pour la conversion au chrome trivalent.

La plupart des travaux étudiant l'influence d'un décapage acide sur la conversion chimique a été réalisée sur les couches de conversion au chrome hexavalent [100, 101] ou sur les couches de conversions au cérium [40, 102, 103]. Ici, déjà, une différence notable est présente : il apparaît que l'enrichissement en cuivre que crée ce genre de décapage engendre une conversion du chrome hexavalent moins efficace, car cela permet la migration du cuivre au travers de la couche et ce cuivre se redépose à la surface des couches, mais par contre favorise le dépôt des couches de conversion au cérium car le cuivre va permettre la catalyse des réactions de réduction qui vont permettre un dépôt plus épais de la couche, la couche de conversion au cérium se déposant grâce à un mécanisme proche de celle de la couche de conversion au chrome trivalent. On remarque donc que le même prétraitement sur deux couches de conversion différentes engendre, d'un côté, une détérioration de sa faculté de formation, et de l'autre une exaltation de cette faculté.

En ce qui concerne les couches au chrome trivalent, seulement deux travaux portant sur l'influence des prétraitements sont disponibles à notre connaissance.

La première étude porte sur un dégraissage/décapage alcalin suivi d'un blanchiment. Les auteurs ont testé différents bains commerciaux et présentent un résultat inattendu :

quels que soient les prétraitements employés, le résultat sur les propriétés anti-corrosion de la couche de conversion ainsi que sur sa structure est le même [81], bien que le bain de dégraissage alcalin riche en silicates engendre un enrichissement de la surface en silicium. En d'autres termes, l'influence de ces prétraitements est minime sur les propriétés de corrosion et le dépôt de la couche. Cela est probablement dû à la bonne optimisation de ces prétraitements par ces auteurs.

La seconde étude, très récente, vient confirmer l'importance de l'étape de décapage sur le dépôt ultérieur de la couche de conversion [98]. En effet, un décapant sulfo-ferro-nitrique commercial contenant des fluorures a été testé sur différentes périodes sur le 2024-T3 et les auteurs concluent sur le fait que de trop longues expositions à ce décapant créent beaucoup de défauts à la surface. Cela induirait un dépôt moins homogène de la couche, réduisant ses propriétés de protection, comme le montre la Figure 1.14.

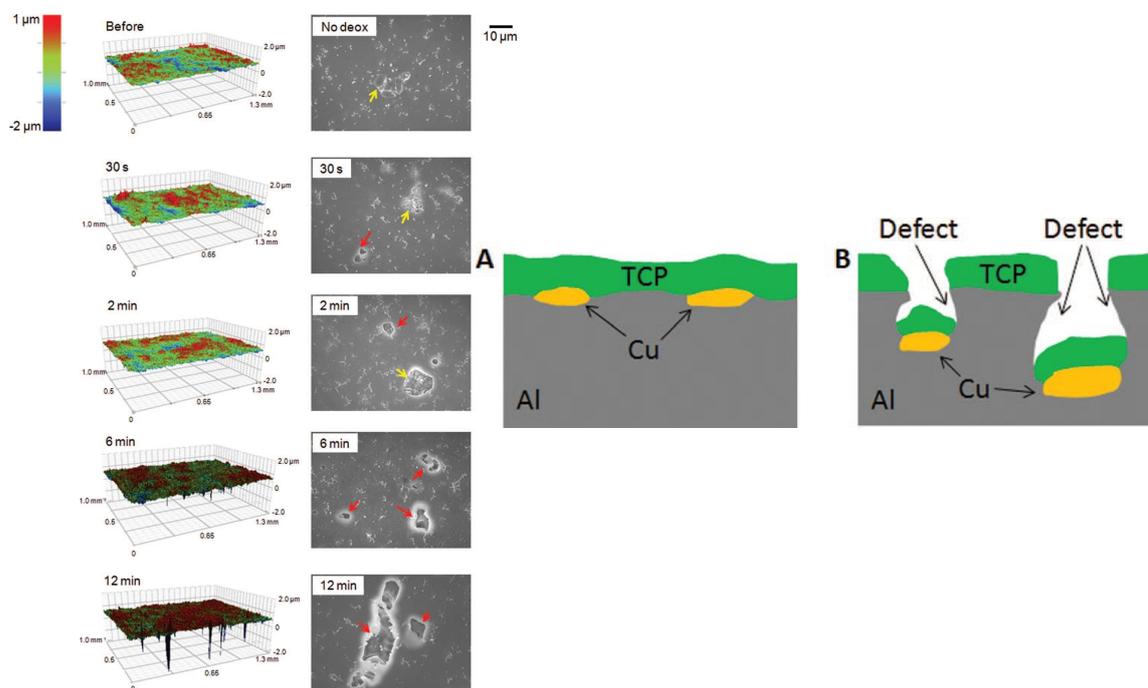


FIGURE 1.14 – Modification de la surface suite à un décapage acide pendant différentes périodes, suivie par profilométrie et MEB, et conversion TCP sans formation d'une rugosité importante (A) et associée aux trous profonds créés par le décapage (B) [98]. Sur les images MEB, les flèches rouges indiquent la formation de piqûres, les jaunes la présence de particules intermétalliques

1.4 Tenue à la corrosion des alliages d'aluminium convertis au chrome trivalent

Relativement peu d'études portent sur la tenue à la corrosion des alliages d'aluminium convertis avec des couches TCP. La plupart s'intéresse au degré de protection apporté par ces couches sans étudier d'autres traitements ou la gamme de prétraitements utilisés, sur l'alliage 2024-T3 [56, 81, 83, 85, 89, 99]. Une seule étude, très récente, porte, à notre connaissance, sur la protection de l'aluminium pur par ces couches TCP [86]. Enfin, quelques études ont porté sur d'autres alliages que le 2024, comme les alliages de la série 6000 ou 7000 [97], ou sur des matériaux différents (zinc [91] ou encore acier [92]).

La plupart de ces études utilisent des caractérisations électrochimiques (courbes de polarisation ou spectroscopie d'impédance électrochimique) afin d'étudier la protection à la corrosion fournie par la couche TCP. Sur les matériaux autres que l'aluminium, cette tenue est moins bonne que celle fournie par les couches au chrome hexavalent [91, 92] mais suffisante pour atteindre les objectifs fixés par différentes normes. Sur les alliages d'aluminium, Li *et al.* [85, 97, 98] ont beaucoup étudié la tenue à la corrosion dans des électrolytes faiblement concentrées en chlorures, fréquemment des mélanges de sulfate de sodium et de chlorure de sodium ($0,5\text{M Na}_2\text{SO}_4 + 0,05\text{M NaCl}$), par spectroscopie d'impédance électrochimique et courbes de polarisation. Leurs résultats montrent notamment une amélioration d'environ un ordre de grandeur de la résistance de polarisation de l'alliage 2024 converti par rapport au même alliage sans revêtement [83]. Les propriétés anti-corrosion de la même couche sur les alliages 6061 et 7075 montrent de meilleurs résultats avec une augmentation de la résistance de polarisation d'environ 2 ordres de grandeurs (Figure 1.15). Les meilleures propriétés électrochimiques de la couche sont expliquées par le déplacement du potentiel de piqûration vers les potentiels nobles, ainsi que grâce à la prévention des réactions cathodiques de réduction du dioxygène dissous dans l'électrolyte [81, 85, 87].

De façon très intéressante, ces auteurs constatent une amélioration de la tenue à la corrosion sur l'alliage 2024 lorsque ces couches de conversion sont vieilles plusieurs jours (jusqu'à 7 jours) avant analyse, ou lors de leur vieillissement accéléré par chauffage à

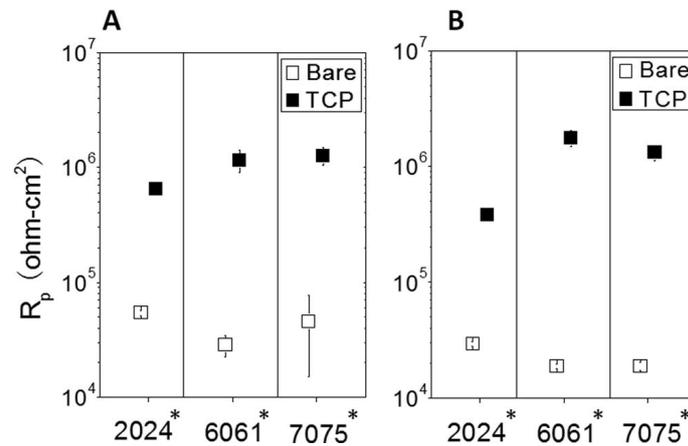


FIGURE 1.15 – Résistances de polarisation des alliages 2024, 6061 et 7075 sans (*bare*) et avec une couche de protection TCP *Alodine 5900* obtenues dans un électrolyte 0,5M Na₂SO₄ (A) et 0,5M Na₂SO₄ + 0,05M NaCl (B) [83]. Les astérisques montrent des valeurs sûres à 95%.

55°C ou 100°C [90]. Ils attribuent cela à la formation d'une couche plus hydrophobe (par déshydratation) et la formation d'une couche d'oxyde d'aluminium moins défectueuse sur les régions non converties. Cependant l'effet d'un tel vieillissement sur l'adhésion des couches organiques (*primer* et *top-coat*) n'est pas discuté [90].

De plus, Li *et al.* ont aussi montré qu'un temps de décapage trop important réduisait les propriétés anti-corrosion de la couche de conversion TCP déposée sur l'alliage 2024 [98]. En effet, la résistance de polarisation est divisée par 5 entre un alliage non décapé et converti et décapé 12 minutes puis converti. Cela confirme l'importance des prétraitements sur le dépôt d'une couche TCP protectrice, et surtout le manque de données précises sur ce sujet.

Enfin, très récemment, Qi *et al.* ont montré, par spectroscopie d'impédance électrochimique, que la protection d'un échantillon d'aluminium pur électropoli par la couche de conversion TCP Surtec 650 était très faible (Figure 1.16) et, surtout, seulement pour les courts temps de conversion (60 secondes). Après ce temps, des craquelures peuvent apparaître dans la couche de conversion.

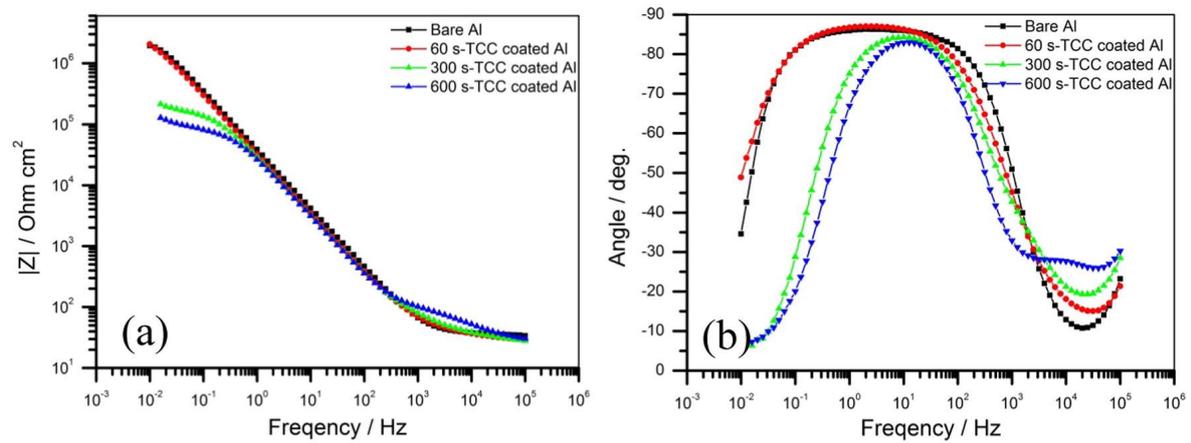


FIGURE 1.16 – Variations du module (a) et de la phase (b) de l'impédance en fonction de la fréquence, dans 0,1M Na_2SO_4 pour l'aluminium pur non converti et converti au *Surtec 650* à 40°C pendant 1, 5 et 10 minutes [86]

1.5 Conclusions de l'étude bibliographique et objectifs de la thèse

Beaucoup de travaux ont été effectués sur la microstructure des alliages d'aluminium de la série 2000 ainsi que sur leur corrosion, fortement liée à cette microstructure. Les couches de conversion ont été étudiées sur ces matériaux, dans le but de comprendre leur mécanisme de dépôt et leur mécanisme de protection à la corrosion. Dans un premier temps, une attention particulière a été portée sur les couches au chrome hexavalent (CCC), puis, à cause de la dangerosité du Cr^{6+} et des contraintes réglementaires, les études se sont portées sur des bains dépourvus de chrome hexavalent. Les couches de conversion au chrome trivalent (TCP) ont un mécanisme de dépôt proche de celui des CCC, mais pas identique. En effet, l'augmentation locale du pH est le véritable moteur du dépôt des couches TCP contrairement à un dépôt contrôlé par réduction du chrome VI en chrome III pour les couches CCC, même si cette réduction du chrome est déclenchée par le même facteur que l'augmentation locale du pH : l'attaque et l'oxydation de l'aluminium métallique. Néanmoins, les prétraitements classiques qui permettaient l'obtention d'une couche CCC protectrice à la corrosion ont été conservés pour la conversion TCP.

Très peu d'études portent sur les étapes de prétraitements avant la conversion, toutes aussi impactées par la réglementation européenne interdisant l'utilisation de bains contenant du chrome hexavalent pour Septembre 2017. Encore plus rares sont celles qui concernent les prétraitements classiques utilisés aujourd'hui dans l'industrie aéronautique, que sont les dégraissages alcalins doux suivis d'un décapage acide à chaud, et leur influence sur la couche de conversion ayant les propriétés les plus prometteuses pour remplacer les couches de Cr^{VI} : les couches de conversion au chrome trivalent ou couches TCP.

Ce travail portera donc principalement sur l'influence des prétraitements classiques de surface sur la conversion au chrome trivalent. Une attention particulière sur des caractérisations chimiques fines de surface sera apportée après chaque prétraitement. Cela permettra de discriminer l'influence de chacun des prétraitements (dégraissage

et décapage) sur le dépôt de la couche de conversion. Pour cela, des prétraitements commerciaux usuels ont été choisis comme référence et seront présentés dans la partie expérimentale. La tenue à la corrosion des alliages sur éprouvettes standardisées converties sera menée également pour compléter/confirmer les résultats obtenus. Cela sera effectué par des mesures électrochimiques ainsi que par des tests normalisés en enceinte climatique (tests de brouillard salin). Enfin, une attention particulière sera portée sur l'influence de l'épaisseur d'un oxyde d'aluminium sur le dépôt de la couche TCP. Nous tenterons ainsi de répondre à la question fondamentale pour le procédé de conversion chimique : quel est le bon état de surface des alliages 2024 et 2618 permettant l'obtention des meilleures propriétés de protection à la corrosion apportée par les couches de conversion TCP ?

Techniques et Méthodes expérimentales

Dans ce chapitre nous présenterons les matériaux, les bains de prétraitement et de conversion ainsi que les techniques expérimentales de caractérisation utilisés.

2.1 Matériaux utilisés

Dans le but de mieux comprendre les mécanismes de conversion, le matériau le plus simple a tout d'abord été testé : l'aluminium pur. Dès lors, la comparaison avec d'autres matériaux utilisés dans l'industrie a été menée et s'est effectuée sur les alliages 2024 et 2618 détaillés ci-dessous.

2.1.1 Aluminium pur

L'aluminium pur a été fourni par la société GoodFellow[®]. Il est assuré avec une pureté de 99,999% at. Cependant quelques impuretés sont présentes et listées dans le Tableau 2.1.

Elément	Fe	Si	Al
Conc. (ppm)	1,8	1,2	Matrice

TABLEAU 2.1 – Composition de l’aluminium pur utilisé

Alliage		Cu	Zn	Mg	Fe	Si	Mn	Cr	Ti	Ni	Autres	Al
2024	%massique	3,8-4,9	0,25	1,2-1,8	0,5	0,5	0,3-0,9	0,1	0,15	-	0,15	Reste
	%at.	1,7-2,2	0,1	1,3-2	0,24	0,48	0,1-0,5	0,05	0,08	-	-	Reste
2618	%massique	1,8-2,7	0,15	1,2-1,8	0,9-1,4	0,25	0,25	-	0,2	0,8-1,4	0,15	Reste
	%at.	0,8-1,2	0,06	1,3-2	0,4-0,7	0,24	0,12	-	0,11	0,3-0,7	-	Reste

TABLEAU 2.2 – Composition des alliages d’aluminium utilisés dans cette étude

2.1.2 Alliages 2024-T351 et 2618-T851

Tous les alliages utilisés ont été fournis par l’IRT-M2P (Institut de Recherches Technologiques : Matériaux Métallurgie et Procédés) sous la forme d’éprouvettes de dimension $125 \times 90 \times 5$ mm³. Ils ont été choisis car ce sont parmi les plus sensibles à la corrosion localisée (voir chapitre 1) et parce qu’ils sont très utilisés dans l’industrie aéronautique. Leur composition nominale est donnée dans le Tableau 2.2.

Lors de leur élaboration, les alliages subissent des traitements thermiques qui permettent la précipitation fine et homogène de particules intermétalliques, et donc l’amélioration des propriétés mécaniques des alliages par durcissement structural. Les traitements thermiques concernant cette étude sont les suivants [3] :

- T-351 : l’alliage est mis en solution ($T = 495 \pm 5^\circ\text{C}$) à l’air puis subit une trempe à l’eau et un maintien à température ambiante (maturation) pendant 4 jours au minimum. Il est ensuite déformé à chaud par traction puis subit une trempe à l’eau et un sous-revenu à environ 200°C pendant quelques minutes. Ces traitements concernent l’alliage 2024,

- T-851 : L'alliage est mis en solution ($T = 530 \pm 5^\circ\text{C}$) puis subit une trempe à l'eau et un revenu ($T = 190 \pm 3^\circ\text{C}$ pendant 20 heures). Il est ensuite déformé à chaud par traction puis subit une trempe et un sous-revenu à environ 200°C pendant quelques minutes. Ces traitements concernent l'alliage 2618.

2.2 Préparation des surfaces

2.2.1 Échantillons

Afin de pouvoir caractériser les échantillons avec les méthodes présentes au laboratoire, des petites dimensions sont requises. Les échantillons ont donc tous été découpés pour obtenir des carrés de 8 mm de côté et percés d'un trou de 1 mm de diamètre à un de leur coin (Figure 2.1). Ce trou permet de glisser un fil de téflon à l'intérieur et de suspendre les échantillons de façon verticale dans les bains de traitement de surface.

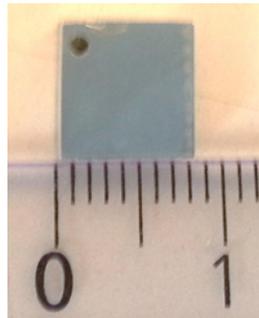


FIGURE 2.1 – Exemple d'un échantillon utilisé dans ce travail

Quelques éprouvettes non découpées ont également été utilisées, possédant déjà un trou dans un coin et étant gravé de leur numéro de série et du type d'alliage correspondant.

2.2.2 Polissage

Pour les études électrochimiques de mesure de résistance à la corrosion, tous les petits échantillons ont été polis sur papier abrasif de carbure de silicium aux grades 1200 puis 2400. En ce qui concerne les caractérisations fines de surface, les carrés ont

été polis jusqu'au grade 2400 au papier SiC, puis sur des feutres avec des solutions d'alumine de granulométries 2-3 μm , 1 μm et 0,3 μm pour l'obtention d'un polissage miroir. Les tapis et les solutions de polissage utilisés proviennent de la société ESCIL[®].

Pour les éprouvettes non découpées, aucune étape de polissage n'a été réalisée afin d'avoir les mêmes surfaces que lors des traitements réalisés à l'IRT-M2P et dans le monde de l'industrie.

Toutes les surfaces ont été nettoyées par passage aux ultrasons durant deux minutes successivement dans l'isopropanol (propan-2-ol) puis dans l'éthanol. Enfin les échantillons ont été séchés à l'air comprimé filtré.

2.3 Les bains de traitements de surface

Les bains ont été versés dans des béchers de 100 mL pour un volume approximatif de 75 mL. Ce volume a, au maximum, été utilisé pour 4 échantillons. Ils ont été montés avec de l'eau ultra pure d'une résistivité égale à 18,2 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$.

Cependant, quelques essais ont été réalisés à l'IRT-M2P sur des dimensions beaucoup plus importantes (les éprouvettes entières). Contrairement au laboratoire, les éprouvettes ont alors été traitées directement dans des béchers de 5 L ou dans des cuves de traitements de surface installées de 150 L.

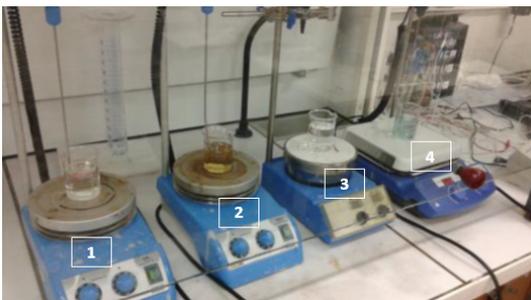


FIGURE 2.2 – Ligne de traitement de surface au laboratoire :
 1-Dégraissant, 2-Décapant,
 3-Rinçage (eau ultra-pure),
 4-Conversion TCP



FIGURE 2.3 – Cuves de 150 L utilisées au IRT-M2P

2.3.1 Dégraissants

Les bains utilisés sont commerciaux et sont répertoriés dans le Tableau 2.3. Leur rôle est de permettre d'enlèvement de toutes les contaminations organiques présentes à la surface et issues des étapes de mise en forme de la pièce (huiles de coupe...). Pour cela, un dégraissant alcalin doux a été testé dans cette thèse.

Le bain Sococlean A3431[®] est un bain de la société Socomore et a été le dégraissant commercial utilisé pendant cette étude. Il est composé d'un mélange complexe de tensioactifs et d'une base : la triéthanolamine. Son pH est légèrement alcalin (9-10).

2.3.2 Décapants

Deux bains principaux ont été utilisés. Le bain Turco SmutGo NC[®], commercialisé par la société Henkel, et le bain Socosurf[®], commercialisé par la société Socomore. Les différents paramètres d'utilisation sont détaillés dans le Tableau 4.2. Ces deux bains sont des bains composés d'acide sulphurique, d'acide nitrique et de sulfate de fer. Ces solutions à base d'acide sulfurique, d'acide nitrique et de nitrate de fer ont pour objectifs de dissoudre l'oxyde natif présent en surface des alliages d'aluminium afin de permettre une meilleure réactivité du substrat métallique et également d'assurer une action plus localisée au niveau des particules intermétalliques permettant leur dissolution/déchaussement. Ces décapants ont été développés afin de substituer les solutions à base d'acide chromique utilisés préalablement. Notons enfin que le bain Turco SmutGo NC[®] contient, de plus, une faible proportion d'acide NaHF₂, contrairement au bain Socosurf[®].

2.3.3 Conversion chimique

Deux bains commerciaux de conversion au chrome trivalent ont été testés durant cette étude. C'est dans ce bain que la réaction de conversion a lieu (voir partie bibliographique) et que la couche est formée. Le bain référence à base de chrome hexavalent (*Alodine*[®] 1200) a aussi été utilisé ponctuellement pour comparer les résultats. Les conditions d'utilisation sont présentées dans le Tableau 2.5.

Le bain de Surtec 650[®] provient de la société Surtec et le bain Lanthane 613.3[®] a été fourni par la société Coventya. Ils sont majoritairement composés de hexafluorozirconate de potassium et de sulfate de chrome. Les pH d'utilisation ont été ajustés si besoin grâce à des solutions d'acide sulfurique ou d'hydroxyde de sodium peu concentrées (1% et 5% v/v respectivement).

Après chaque conversion, les échantillons sont rincés une minute dans l'eau ultrapure, puis sous un jet d'éthanol et séchés à l'air comprimé déshuilé. Les échantillons ont été laissés une nuit sous dessiccateur à pression atmosphérique avant toute analyse de surface, mis à part celles réalisées juste après les étapes de prétraitements, qui ont été effectuées le plus rapidement possible après le prétraitement dans le but d'éviter tout effet significatif du vieillissement à l'air.

Le bain de référence de la conversion au chrome hexavalent (*Alodine[®] 1200*) a aussi été utilisé ponctuellement pour comparer les résultats. Il est utilisé à température ambiante et durant 90 secondes.

Nom	Base	Concentration	Température(°C)	pH	Durée (min)
Sococlean A3431	$N(Et(OH))_3$	10%(v/v)	45	10	6

TABLEAU 2.3 – Le bain de dégraissage utilisé

Nom	Base	Concentration	Température(°C)	pH	Durée (min)
Turco SmutGo NC	H_2SO_4 $NaHF_2$ $Fe_2(SO_4)_3$ HNO_3	225g/L + 40g/L HNO_3	45	< 1	5
Socosurf	H_2SO_4 $Fe_2(SO_4)_3$ HNO_3	Partie A1858 25%(v/v) Partie A1806 10%(v/v)	31	< 1	15

TABLEAU 2.4 – Les bains de décapage utilisés

Nom	Base	Concentration	Température(°C)	pH	Durée (min)
Surtec 650	$Cr_2(SO_4)_3$ K_2ZrF_6	20%(v/v)	40	3,8-4,0	4
Lanthane 613.3	$Cr_2(SO_4)_3$ K_2ZrF_6	100mL/L partie A 75mL/L partie B	40	3,8-4,0	5
Alodine 1200	H_2CrO_4	prêt à l'emploi	25	1	1,5

TABLEAU 2.5 – Les bains de conversion utilisés

2.4 Techniques de caractérisation

Le but de cette partie est d'expliquer les principes généraux des différentes techniques de caractérisation. Ces techniques peuvent être scindées en trois groupes :

- les techniques de caractérisation chimiques fines de surface (ToF-SIMS et XPS),
- les techniques de caractérisation morphologiques (MEB couplé à l'EDX, AFM)
- les techniques de caractérisation électrochimiques et de résistance à la corrosion (suivi du potentiel libre de corrosion, courbes de polarisation, impédance électrochimique et brouillard salin).

Avant toute caractérisation, les échantillons convertis ont été laissés dans un dessiccateur à pression atmosphérique pendant une nuit (analyse entre 16 et 24h après conversion). Les échantillons prétraités ont été caractérisés le plus rapidement possible après prétraitement, dans un délai maximum de 2h.

2.4.1 Les caractérisations chimiques fines de surface

2.4.1.1 La spectroscopie de photoélectrons X ou XPS

Cette technique permet l'obtention d'informations chimiques d'extrême surface (sur une épaisseur inférieure ou égale à 10 nm). Elle est, de plus, non destructive et permet l'obtention de données quantitatives. L'XPS (*pour X-ray Photoelectron Spectroscopy*), ou ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*), a été mis au point dans les années 1960 à Uppsala en Suède dans l'équipe de Kai SIEGBAHN, ce qui lui valut le prix Nobel de physique en 1981¹.

Principe de l'XPS

Cette technique repose sur une interaction rayonnement-matière. A l'aide d'une source de rayons X monochromatisée (cathode en aluminium, $AlK\alpha = 1486,6$ eV dans notre cas), la surface de l'échantillon à analyser est irradiée. Il en résulte, entre autre, l'émission d'électrons de la surface, appelés photoélectrons, dont l'énergie cinétique va pouvoir être mesurée grâce à un analyseur et un détecteur (Figure 2.4). D'après la loi de conservation de l'énergie, on peut alors écrire :

1. http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1981/

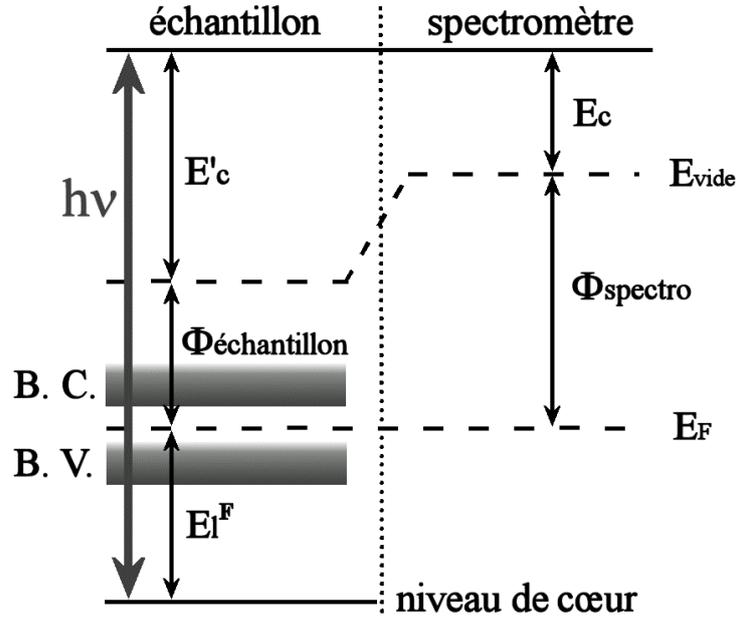


FIGURE 2.4 – Principe général de l’XPS par le schéma de répartition des énergies dans l’échantillon et dans le spectromètre, l’énergie de liaison étant référencée par rapport au niveau de Fermi. (B. V. = bande de valence, B. C. = bande de conduction)

$$E_{tot} = h\nu_{RX} = E_C + E_l^F(ndl) + \phi_{spectro} \quad (2.1)$$

Avec $h\nu_{RX}$ l’énergie connue du rayonnement X, E_C l’énergie cinétique détectée du photoélectron, $E_l^F(ndl)$ l’énergie de liaison de l’électron initial dans l’orbitale ndl et $\phi_{spectro}$ le travail de sortie des électrons du spectromètre utilisé (non montré sur la figure). Dans le cadre de cette étude, ce travail de sortie a été fréquemment mesuré grâce à un étalon d’or ($E_l^F(\text{Au } 4f_{7/2}) = 84,0 \text{ eV}$) et sa valeur est de 4,3 eV. Il va donc être aisé de remonter à l’énergie de liaison de l’électron à la surface du matériau, et cette énergie est caractéristique de l’élément auquel l’électron appartient et de son environnement chimique (degré d’oxydation et liaison chimique).

Aspects qualitatifs de l’XPS

L’observation simple d’un spectre général, où l’on va balayer une grande gamme d’énergies cinétiques, et donc aussi d’énergies de liaisons des électrons, permet l’obtention

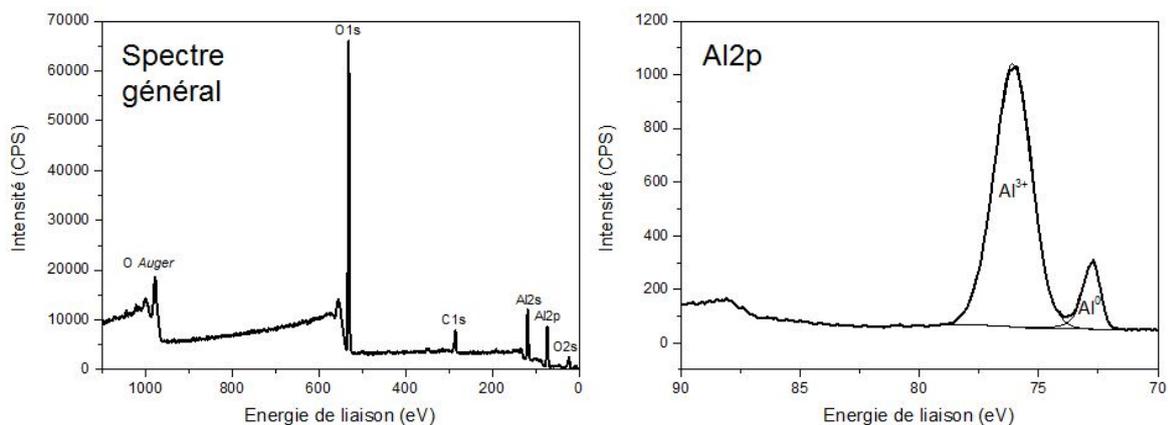


FIGURE 2.5 – Exemple d’un spectre général et d’un spectre à haute résolution en énergie (Al 2p) obtenus par XPS sur un échantillon d’aluminium pur poli miroir

des éléments constitutifs de la surface. Par exemple, pour un échantillon d’aluminium pur juste poli, on détecte 3 éléments chimiques : l’aluminium, l’oxygène et le carbone (Figure 2.5 *spectre général*). Plusieurs aspects des spectres XPS généraux peuvent être observés sur cette figure :

- Le bruit de fond est continu sur tout le domaine d’énergie. Un certain nombre de photoélectrons vont subir des collisions inélastiques au cours de leur remontée à la surface de l’échantillon et donc perdre de l’énergie.
- Les déplacements chimiques qui permettent de déterminer l’environnement chimique des atomes dont l’électron est issu. Lorsque deux atomes sont en liaison chimique, ils mettent en commun leurs électrons de valence. Les électrons de cœur qui vont être émis vont alors traverser la barrière de potentiel constituée par les électrons de valence et leur énergie va être modifiée. Pour la plupart des éléments, plus le degré d’oxydation d’un élément va être important, plus cette barrière sera grande et donc les photoélectrons sortiront avec une énergie cinétique plus faible (*i.e.* une énergie de liaison plus importante). Il est donc par exemple possible de distinguer un métal de son oxyde.
- Les spectres XPS peuvent s’avérer très complexes de par la diversité des structures secondaires qu’ils peuvent avoir :
 - On peut voir ici la désexcitation par émission d’électrons Auger : lors du processus de photoémission, l’atome photoionisé possède une lacune électronique

dans un niveau de cœur. Cette lacune peut être comblée par un électron d'une énergie supérieure. Lors de la désexcitation, l'énergie libérée peut être émise sous forme de photons (fluorescence) ou alors peut servir à éjecter un autre électron de cœur : il s'agit de l'électron Auger.

- Les pertes d'énergies discrètes par excitation de plasmon : Lorsque la surface a un caractère métallique, une partie de l'énergie cinétique du photoélectron peut servir à l'excitation des électrons de conduction. Cette excitation collective d'électrons de conduction engendre des pics satellites appelés plasmons.

Dès lors, il est possible d'ajuster l'énergie de passage de l'analyseur dans le but d'augmenter la résolution en énergie. Ainsi, il est possible de mesurer le spectre de cœur Al 2p de l'aluminium à haute résolution comme le montre la Figure 2.5 *Al 2p*. Il est alors aisé de décomposer le spectre de l'aluminium en sa composante correspondant à l'aluminium métallique et sa composante correspondant à l'aluminium oxydé Al^{III}.

Enfin, les niveaux de cœur des différents éléments se décomposent en utilisant le couplage spin-orbite. Toutes les orbitales atomiques peuvent s'écrire selon la nomenclature nl_j avec n le nombre quantique principal, l le nombre quantique secondaire et j le moment angulaire de spin. Dès que $l \geq 1$ (toutes les orbitales sauf les s), les photoélectrons issus de ces orbitales peuvent donner des doublets ayant des énergies de liaison différentes et dont l'écart est indépendant de la matrice dans lequel l'élément se trouve. Le rapport des aires du doublet est aussi un paramètre fixe qui dépend de la dégénérescence de chaque état de spin. Par exemple, pour le niveau de cœur 2p, où $n=2$ et $l=1$, j sera égal à $\frac{1}{2}$ ou $\frac{3}{2}$. Le ratio des aires correspondant aux deux spins ($2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$) sera 1:2 correspondant à 2 électrons dans l'orbitale $2p_{1/2}$ et à 4 électrons dans l'orbitale $2p_{3/2}$ ². Ces ratios ont été pris en compte dans le fit des énergies des orbitales p d et f, et sont indiqués dans le Tableau 2.6.

2. L'aluminium est un cas particulier car le couplage spin-orbite de l'orbitale 2p n'est pas évident sur le spectre. C'est pour cette raison que l'intensité totale du pic correspondant à l'orbitale 2p est utilisée de façon classique.

Orbitales Atomiques	Valeurs de j	Ratio des Aires
s	$\frac{1}{2}$	n.a.
p	$\frac{1, 3}{2, 2}$	1:2
d	$\frac{3, 5}{2, 2}$	2:3
f	$\frac{5, 7}{2, 2}$	3:4

TABLEAU 2.6 – Ratio des aires en fonction des valeurs de moment angulaire de spin pour les différentes orbitales atomiques

Par exemple, pour le zirconium, le niveau de coeur le plus intense est l'orbitale Zr3d, qui forme un doublet ($3d_{3/2}$ et $3d_{5/2}$) ayant un écart en énergie de liaison égal à 2,43 eV et un ratio d'intensité 2:3.

Expression de l'intensité des signaux : aspects quantitatifs

Une fois décomposé, le spectre XPS peut être traité quantitativement. L'intensité de chaque pic (proportionnelle à l'aire sous la courbe) est reliée à la quantité d'éléments émetteurs selon une loi de type Beer-Lambert. Plus précisément, l'intensité des photo-électrons émis par un élément A dans une matrice AB à une profondeur z , notée I_{AB}^A est donnée par :

$$I_{AB}^A(z) = k \cdot T(E_C) \cdot \sigma_A \cdot \int_0^z D_{AB}^A(z) \cdot \exp\left(\frac{-z}{\lambda_{AB}^A \cdot \sin(\theta)}\right) dz \quad (2.2)$$

Avec :

- k : une constante liée à l'appareillage utilisé qui inclut le flux de photons, l'aire de l'échantillon analysée (environ 0,2 mm²) et le rendement du détecteur,
- $T(E_C)$: facteur de transmission de l'analyseur (dépendant de l'énergie cinétique du photoélectron analysé),

- σ_A : La section efficace de photoionisation pour l'élément A. Elle correspond à la probabilité d'émettre un photoélectron à partir d'une orbitale d'un atome lorsqu'il est irradié par un photon d'énergie $h\nu$. Les calculs ont été réalisés avec les valeurs de sections efficaces théoriques calculées par Scofield [104],
- $D_{AB}^A(z)$: la densité de l'élément A dans la matrice AB à la profondeur z ,
- λ_{AB}^A : le libre parcours moyen inélastique des électrons de l'élément A dans la matrice AB. Il correspond à la distance moyenne parcourue par l'électron entre deux chocs inélastiques. La méthode Tanuma, Powell et Penn appelée TPP-2M [105] a été utilisée pour estimer les valeurs, grâce au programme QUASES-IMFP-TPP2M, sauf pour l'aluminium où les valeurs ont été adaptées de Marcus *et al.* [106],
- θ : l'angle de détection des photoélectrons par rapport à la surface. Il est, dans l'ensemble des études, égal à 90° donc le $\sin(\theta)$ est égal à 1.

L'intégration de l'équation 2.2 se fait selon un modèle représentant la surface étudiée. Dans cette thèse, la couche TCP est approximativement considérée comme homogène sur ses premiers nanomètres et d'une épaisseur "infinie" pour l'XPS, c'est-à-dire beaucoup plus grande que le libre parcours moyen inélastique des électrons dans la couche TCP. En effet, on peut voir que l'intensité du signal est proportionnelle à $\exp\left(\frac{-d}{\lambda}\right)$, donc 95% du signal provient d'une profondeur inférieure ou égale à 3λ ; or ici, 3λ quel que soit l'élément choisi, ne dépasse pas 10 nm, et la couche a une épaisseur d'environ 100 nm, d'où la notion d'épaisseur "infinie" des couches TCP pour l'XPS.

Dès lors, en intégrant entre 0 et ∞ , l'intensité de l'élément A émise par une matrice AB homogène devient :

$$I_{AB}^A = k \cdot T(E_C) \cdot \sigma_A \cdot D_{AB}^A \cdot \lambda_{AB}^A \quad (2.3)$$

Appareillage XPS et paramètres expérimentaux

Le spectroscope utilisé est un ESCALAB[®] 250 de la société Thermo Electron. Il est équipé de 3 chambres principales (Figure 2.6) :

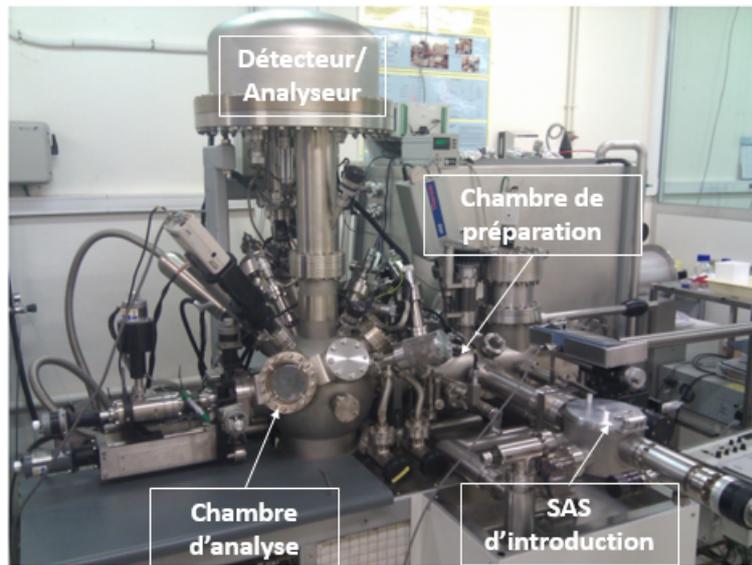


FIGURE 2.6 – Photo du spectromètre ESCALAB[®] 250

- un sas d'introduction qui permet le passage rapide de la pression atmosphérique à une pression de 10^{-3} mbar,
- une chambre de préparation qui permet de décaper ou de chauffer l'échantillon et d'un LEED (*Low Energy Electron Diffraction*, non utilisé au cours de cette étude). La pression y est d'environ 10^{-8} à 10^{-9} mbar,
- une chambre d'analyse où l'analyse a lieu et où la pression est de 10^{-9} mbar à 10^{-10} mbar

La source utilisée est la raie monochromatisée $K\alpha$ émise par une anode en aluminium, d'une longueur d'onde $\approx 0,834 \text{ \AA}$ et donc d'une énergie $E(AlK\alpha) = h\nu = 1486,6 \text{ eV}$. Les spectres généraux ont été enregistrés avec une énergie de passage de 100 eV et un pas de 1 eV, les niveaux de coeur sont enregistrés avec une énergie de passage de 20 eV et un pas de 0,1 eV. Les données ont été traitées avec le logiciel Advantage[®] de Thermo Electron en utilisant un bruit de fond de type Shirley, les pics sont formés avec un ratio Lorentzien/Gaussien de 30/70. Enfin, la correction des effets de charge est aujourd'hui encore compliquée. Les niveaux de coeur des différents composés ne subissent pas le même effet de charge car ils se trouvent à des altitudes différentes sur la surface. Quand une détermination chimique a été réalisée, les spectres ont été calibrés grâce à l'énergie du carbone C 1s de contamination, qui a une énergie de liaison de $285 \pm 0,2 \text{ eV}$, mais

cela ne permet pas d'ôter toute incertitude sur la position précise en énergie de certains éléments.

2.4.1.2 La spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol ou ToF-SIMS

La spectrométrie ToF-SIMS (*Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry*) est une technique d'analyse physico-chimique basée sur le principe du SIMS. Elle permet de caractériser chimiquement la surface en faisant des profils de concentration des éléments en profondeur ou en imageant la distribution des différentes espèces chimiques à la surface [107]. Cette technique présente l'avantage de détecter, en parallèle, toutes les masses élémentaires ou moléculaires. En mode spectrométrie, elle permet l'analyse de l'extrême surface (2 à 3 monocouches) en décelant des concentrations pouvant descendre au ppm voire au ppb [108].

Principe du ToF-SIMS

Un faisceau d'ions primaires est envoyé, suite à une courte impulsion, sur la surface de l'échantillon. L'impact de ces particules avec la surface entraîne une cascade de collisions et l'émission de particules neutres et ionisées caractéristiques de la surface (atomes ou molécules neutres, ions secondaires positifs ou négatifs et clusters d'ions). Les ions secondaires ainsi émis vont être extraits sélectivement en fonction de leur charge vers l'analyseur. Ils sont accélérés à une même énergie cinétique, donc à une certaine vitesse v , grâce à un champ électrique engendré par une tension dite d'accélération (V_{acc}). Le temps de vol (t_{vol}) de l'ion pour arriver au détecteur (soit un parcours de longueur L) dépendra donc de sa masse (m) et de sa charge (q) par la relation (2.4) :

$$t_{vol} = \frac{L}{v} = L \cdot \sqrt{\frac{m}{2 \cdot q \cdot V_{acc}}} \quad (2.4)$$

Le détecteur permet la mesure du temps de vol entre le pulse émis d'ions primaires et l'arrivée des ions secondaires, ce qui permet de déterminer le rapport m/q des ions expulsés. La technique ToF-SIMS n'est pas quantitative dans le cadre de cette

étude. Le rendement de pulvérisation S défini par la quantité de particules émises sous l'impact des ions primaires n'est pas connu précisément. Il en est de même pour les rendements ioniques globaux S^+ et S^- correspondant aux nombres d'ions positifs et négatifs. De plus, une large majorité des particules émises lors du bombardement sont des particules neutres, or seules les espèces chargées (environ 1%) sont recueillies et analysées. L'intensité des signaux mesurés n'est donc pas directement représentative des concentrations en surface, sauf dans le cas où la même matrice est analysée.

Modes d'analyses du ToF-SIMS

L'analyse en profondeur permet l'obtention de profils de concentration en profondeur par alternance de cycles d'analyse et d'érosion. Les analyses ont été réalisées par bombardement aux ions Bi^+ ($i = 1,2 \text{ pA}$, $E = 25 \text{ keV}$) et le décapage grâce aux ions Cs^+ ($i = 100 \text{ nA}$, $E = 2 \text{ keV}$). L'aire décapée a été $300 \times 300 \mu\text{m}^2$ ou $400 \times 400 \mu\text{m}^2$, l'aire analysée a toujours été $100 \times 100 \mu\text{m}^2$.

L'imagerie chimique permet de réaliser une cartographie des composés dans le plan de la surface. Il est possible de détecter des hétérogénéités de surface grâce à ce mode. Les ions primaires sont balayés sur la zone d'intérêt, dont l'intensité est très réduite (environ $0,1 \text{ pA}$) ce qui permet de contrôler la résolution latérale. En effet, plus le courant est faible, plus la zone perturbée par les ions Bi^+ est petite. La résolution latérale peut alors être de 150 nm . Les images chimiques ont une aire égale à $100 \times 100 \mu\text{m}^2$.

Le spectromètre ToF-SIMS

L'appareil utilisé est le spectromètre TOF.SIMS5[©] fourni par ION-TOF GmbH (Figure 2.7). Il est composé de :

- Un sas d'introduction qui permet le passage à une pression de 10^{-6} mbar (rouge),
- Une chambre d'analyse qui fonctionne à 5.10^{-10} mbar (gris)
- La source d'ions primaires (Bi^+) qui bombarde des ions ou des clusters de bismuth à une énergie de 25 keV pour l'analyse (bleu),
- Le canon d'ions Cs^+ qui permet d'éroder la surface (vert),
- L'analyseur à temps de vol qui associe au temps de vol mesuré le rapport $\frac{m}{q}$ de la particule (jaune),

- Une chambre de préparation (orange) et un Dewar à azote (bleu turquoise) pour l'étude de liquides gelés (non utilisé ici).

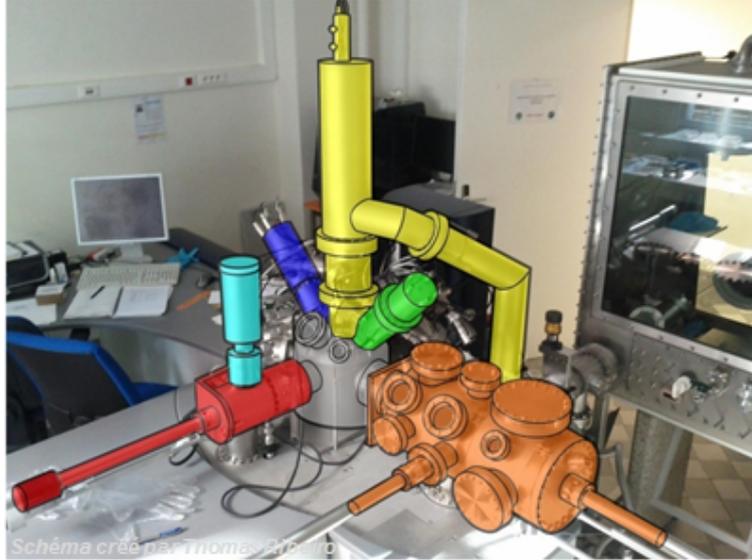


FIGURE 2.7 – Photo du spectromètre TOF.SIMS5[®][109]

Reconstruction des images/profils

Dans cette étude, quelques expériences d'imagerie en profondeur ont été réalisées pour cartographier en profondeur les espèces chimiques détectées. Pour cela, des images chimiques de 512×512 pixels avec 5 coups/pixels ont été réalisées et couplées avec un décapage de 4 s suivi d'un temps de pause de 0,5 s.

Afin de traiter les données, des régions d'intérêt ont pu être délimitées grâce au logiciel SurfLAB6[®] utilisé pour traiter les résultats.

2.4.2 Les caractérisations morphologiques

2.4.2.1 Le microscope optique numérique (MO)

Le microscope numérique utilisé est un microscope VHX 5000 de la société Keyence[®]. Il dispose d'un objectif VH-Z500T qui permet l'obtention d'image avec un grossissement de 500 à 5000. Bien que ce microscope n'ait pas été utilisé dans cette étude pour des images en 3 dimensions, il peut, grâce à une reconstruction numérique, obtenir des informations suivant les 3 axes, X, Y et Z. Il est également possible de faire des images sur de grandes dimensions (de l'ordre de grandeur d'une dizaine de centimètres) grâce à un contrôle automatique de la platine de support de l'échantillon et une recombinaison (*stitching*) des images.

2.4.2.2 Le microscope électronique à balayage (MEB)

Les clichés MEB ont été réalisés grâce à l'appareil FEG-SEM S440 LEICA (Figure 2.8) possédant un filament en tungstène, au sein du LISE (Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques, UMR 8235 à l'UPMC) avec l'aide de Françoise Pillier.

Le MEB est une technique d'imagerie utilisant des électrons comme signal perturbateur et récolté. Un faisceau d'électrons focalisé et monocinétique est envoyé à la surface de l'échantillon, entraînant l'émission d'électrons de la surface par collisions élastiques ou inélastiques. Les électrons de basse énergie résultant de collisions inélastiques sont appelés électrons secondaires et permettent l'obtention d'images où la morphologie de la surface est bien visible. Une partie du faisceau est réfléchi par la surface, et les électrons rétrodiffusés résultants permettent l'obtention d'une imagerie beaucoup plus sensible à la composition de surface et aux différentes phases présentes. Ces deux modes d'imagerie, complémentaires, ont donc été utilisés dans cette étude. Enfin, l'appareillage est équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie, ce qui a permis une analyse chimique semi-quantitative par EDX ainsi que la réalisation de cartographies chimiques par rayons X.



FIGURE 2.8 – Microscope MEB utilisé au LISE

Les observations ont été réalisées dans des conditions standards. La tension d'accélération des électrons a été de 15 kV, le courant du faisceau d'électrons est de l'ordre de 180 pA et la pression à l'intérieur de l'enceinte est inférieure à 10^{-6} mbar.

Enfin, une coupe FIB (Focused Ion Beam) a été réalisée à l'institut de minéralogie et de physique des matériaux et de cosmochimie (IMPMC, UMR 7590) à l'UPMC. L'appareil utilisé a été le FIB Zeiss NeonEsB[®] qui utilise des ions Ga^+ avec une tension d'accélération de 30 kV et un courant de 2 nA (pour creuser) puis un courant de 500 pA pour nettoyer et aplanir la zone analysée. Les observations MEB ont été réalisées sur place grâce à une colonne Gemini sous une tension d'accélération de 10 et 2 kV. Un dépôt protecteur de platine a été réalisé préalablement et a consisté en un dépôt de platine grâce aux électrons (Pt électronique) puis un dépôt grâce aux ions Ga^+ (Pt ionique, *cf.* chapitre 4 §4.2.3).

2.4.2.3 La microscopie à force atomique (AFM)

L'AFM est une technique de microscopie à champ proche qui repose sur la mesure de forces d'interaction entre une pointe fine et la surface de l'échantillon. La pointe est attachée à un microlevier ou "cantilever" comme le montre la Figure 2.9. Les interactions attractives et/ou répulsives entre la pointe et la surface engendrent une déviation du microlevier qui est mesurée, permettant l'obtention d'une image topographique.

Ces variations sont mesurées grâce à un faisceau laser qui est réfléchi sur le microlevier et qui est capté par une photo-diode. Les déplacements verticaux et horizontaux du

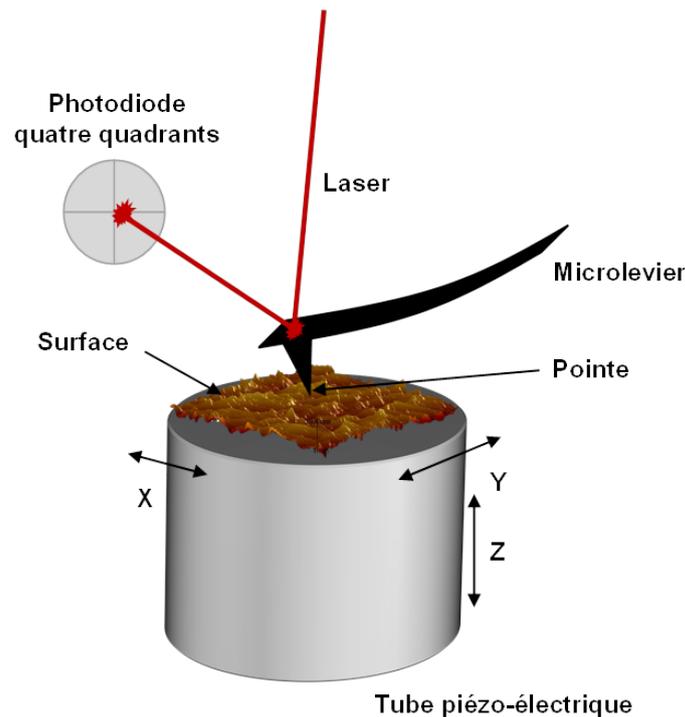


FIGURE 2.9 – Principe de l'AFM, schéma issu de www.biophyresearch.com/technique-analyse/microscopie-a-force-atomique/

faisceau laser se produisent par la courbure du microlevier, engendrée elle-même par la topographie et la friction (forces latérales) de la surface.

Les images AFM ont été réalisées en mode contact par intermittence (ou *tapping[®] mode*). Dans ce mode, le cantilever oscille de façon sinusoïdale proche de sa fréquence de résonance. Dès lors les forces entre la pointe et la surface engendrent des modifications dans l'amplitude, la phase et la fréquence de résonance du microlevier. Le système est asservi électroniquement, pour garder la même fréquence d'oscillation déterminée par l'opérateur ainsi qu'une distance entre la pointe et la surface constante. La pointe balaye alors une surface sélectionnée et l'image topographique est le produit de la tension nécessaire pour garder l'amplitude de l'oscillation constante par la sensibilité du piézoélectrique (nm.V^{-1}). Les images AFM ont été réalisées grâce à un appareil Agilent 5500 utilisé à l'air. Un microlevier avec une force constante comprise entre 25 et 75 N.m^{-1} et une fréquence de résonance entre 200 et 400 kHz a été utilisé. Le rayon de l'extrémité de la pointe est inférieur à 10 nm.

2.4.3 Les caractérisations électrochimiques et le brouillard salin

Ce sont les seules caractérisations présentes dans cette étude qui permettent de tester la tenue à la corrosion des matériaux étudiés. Une partie de ces mesures ont été réalisées au laboratoire, et ont été complétées par des tests sur des échantillons de plus grande dimension ainsi que par des essais en brouillard salin effectués à l'IRT-M2P.

2.4.3.1 Les méthodes électrochimiques

Les méthodes électrochimiques sont des outils importants pour la caractérisation de couches inhibitrices [3]. Dans le cadre de ces travaux, la chronopotentiométrie, la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), la mesure de la résistance à la polarisation (R_p) et la polarisation potentiodynamique ont été utilisées.

Les mesures ont été réalisées dans une solution de chlorure de sodium NaCl concentrée à 0,1 M ou dans des solutions mixtes composées de sulfate de sodium Na_2SO_4 et de chlorure de sodium NaCl. Les ions chlorures sont connus pour être agressifs vis-à-vis de l'aluminium et de ses alliages, et ont donc été utilisés pour caractériser la résistance à la corrosion de la couche TCP ou du matériau nu utilisé. Les ions sulfates sont par contre inoffensif pour l'aluminium, ils ont donc été utilisés pour caractériser les propriétés intrinsèques de la couche de conversion ou de l'oxyde natif sur nos matériaux, mais également comme électrolyte support quand les concentrations en chlorure ont été réduites. Les cellules électrochimiques utilisées sont représentées par les Figures (2.10) et (2.11).

Au laboratoire, un montage à trois électrodes a été utilisé, composé :

- d'une électrode de référence au calomel saturé en KCl (ECS ou SCE, +248 mV/ENH) ; elle n'est pas directement en contact avec l'électrolyte, grâce à une allonge, dans le but de ne pas perturber son potentiel par des pollutions ou des produits de corrosion,
- d'une contre électrode en platine,

– d’une électrode de travail correspondant au matériau étudié (aluminium pur ou alliage). Elle est maintenue dans un porte échantillon en Néo-Flon (Kel-F) et l’étanchéité est assurée par un joint torique. La surface d’analyse est de $0,126 \text{ cm}^2$. Le contrôle et l’acquisition des signaux sont pilotés par un potentiostat/galvanostat PGSTAT30[®] de la société Autolab et le traitement des données est effectué avec le logiciel GPES[®] (*Global Purpose Electrochemical System*).

Des études comparatives ont été effectuées à l’IRT-M2P sur éprouvettes standardisées et sur des surfaces environ 100 fois plus grandes ($13,85 \text{ cm}^2$). Identiquement, un montage à 3 électrodes a été utilisé et est composé :

- d’une électrode de référence au sulfate mercurique saturée en K_2SO_4 (ESM ou SSE, $+656 \text{ mV/ENH}$),
- d’une contre électrode se présentant sous la forme d’une grille de platine qui permet le passage en son centre de l’électrode de référence,
- d’une électrode de travail consistant en l’alliage d’aluminium testé. L’étanchéité est assurée par un joint torique. La surface d’analyse est de $13,85 \text{ cm}^2$.

L’acquisition des signaux est pilotée par un potentiostat/galvanostat Gamry 600[®] de la société Gamry.

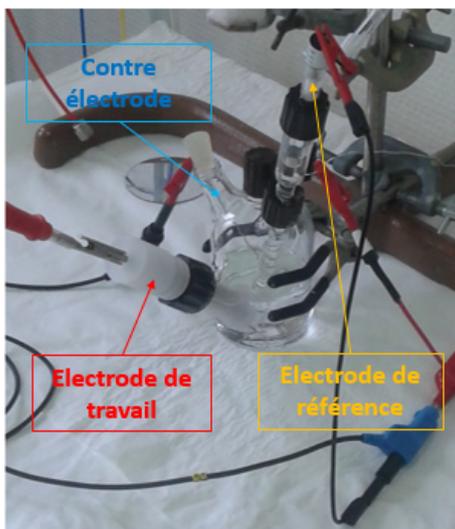


FIGURE 2.10 – Cellule électrochimique utilisée au laboratoire

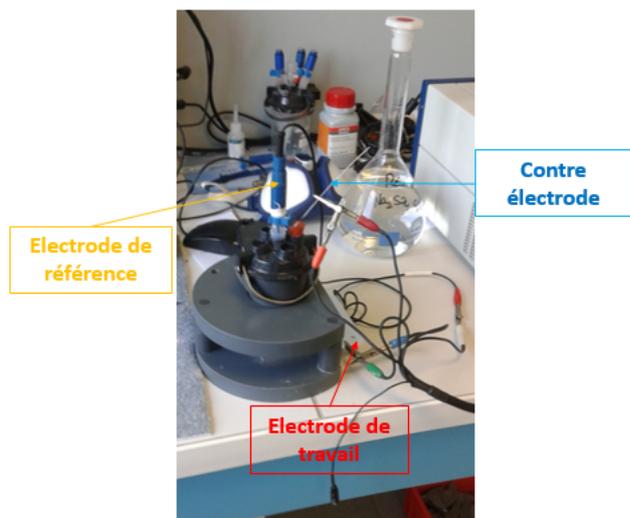


FIGURE 2.11 – Cellule électrochimique utilisée à l’IRT-M2P

Suivi du potentiel de corrosion (chronopotentiométrie)

Pour ces mesures, les échantillons sont immergés dans l'électrolyte et le potentiel libre (aussi appelé potentiel de corrosion, E_{corr} , ou potentiel d'abandon) est mesuré au cours du temps, sur différentes périodes allant de la demi-heure à la journée.

Mesure de la résistance à la polarisation R_p

Suite à la mesure du potentiel de corrosion, la mesure de la résistance à la polarisation a été effectuée en balayant le potentiel entre $E_{corr}-20$ mV et $E_{corr}+20$ mV à la vitesse de balayage de 0,167 mV/s et en mesurant la densité de courant. La réponse linéaire du système permet de remonter à la résistance de polarisation suivant l'équation :

$$\frac{1}{R_p} = \left[\frac{dI}{dE} \right]_{E=E_{corr}} \quad (2.5)$$

Cette valeur donne une indication de la vitesse de corrosion. Plus R_p est grande, plus la vitesse de corrosion est faible.

La spectroscopie d'impédance électrochimique SIE

La SIE est une technique non-stationnaire qui consiste à mesurer la réponse en courant d'une électrode suite à la perturbation sinusoïdale du potentiel de polarisation E (Figure 2.12). Cette perturbation est variable en fréquence et est donc du type

$$\Delta E(\omega) = |\Delta E| \sin(\omega t) \quad (2.6)$$

où $|\Delta E|$ représente l'amplitude du signal et ω la pulsation ($\omega=2\pi f$). L'amplitude doit être suffisamment faible pour ne pas sortir du domaine de linéarité du signal. Dans le domaine linéaire, la réponse en courant sera aussi de type sinusoïdale du type

$$\Delta I(\omega) = |\Delta I| \sin(\omega t + \Phi) \quad (2.7)$$

où Φ est le déphasage par rapport à la perturbation du potentiel.

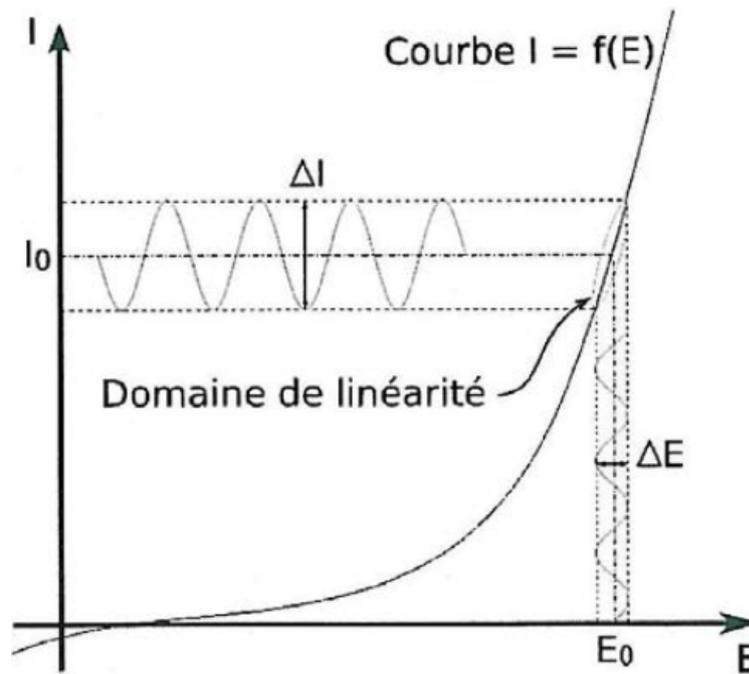


FIGURE 2.12 – Principe de la perturbation sinusoïdale d'un système électrochimique non-linéaire

L'impédance électrochimique $Z(\omega)$ se définit alors comme le rapport des équations (2.6) sur (2.7). Le passage en nombre complexe permet de faciliter les équations et d'obtenir diverses informations. Dès lors on peut écrire :

$$Z(\omega) = \frac{|\Delta E|}{|\Delta I|} \cdot \exp(j\phi) = |Z| \cdot \exp(j\phi) \quad (2.8)$$

où $|Z|$ est le module de l'impédance et ϕ sa phase. Comme tout nombre complexe, l'impédance peut aussi s'écrire sous la forme :

$$Z(\omega) = |Z| \cdot (\cos(\phi) + j \sin(\phi)) = \Re(Z) + j \Im(Z) \quad (2.9)$$

avec $\Re(Z)$ et $\Im(Z)$ les parties réelles et imaginaires de l'impédance.

A partir de ces relations, plusieurs représentations peuvent être effectuées pour montrer les variations de l'impédance en fonction de la fréquence. Les plus fréquentes sont :

- les diagrammes de Bode, qui consistent à tracer le logarithme du module l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence ($\log(|Z|) = f(\log(f))$) ainsi que l'opposé de la phase en fonction du logarithme de la fréquence ($-\phi = f(\log(f))$)
- le diagramme de Nyquist, qui consiste à tracer sur un graphique orthonormé l'opposé de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle pour les différentes fréquences imposées ($-\Im(Z) = f(\Re(Z))$)

Dans cette étude, les représentations de Bode ont été largement utilisées car elles permettent l'obtention graphique des paramètres déterminés. Cependant, suivant les informations désirées, la représentation de Nyquist a également pu être tracée.

Polarisation potentiodynamique

Suites aux mesures de chronopotentiométrie, des mesures de polarisation ont été réalisées en partant du potentiel cathodique et en allant vers les potentiels anodiques. La vitesse de balayage a été fixée à 1 mV/s et la gamme de potentiel est de 1 V : $E_{corr}-0,5$ V à $E_{corr}+0,5$ V. Pour les mesures effectuées sur les éprouvettes de grande dimension, les courbes de polarisation ont été obtenues en dissociant la branche cathodique de la branche anodique en réalisant deux expériences distinctes, en balayant 1 V de part et d'autre du potentiel de corrosion à la même vitesse de balayage de 1 mV/s.

Les valeurs des pentes de Tafel ont été déterminées lorsque cela a été possible, et elles permettent de déterminer la résistance de polarisation d'une deuxième méthode. En effet, la densité de courant de corrosion j_{corr} dépend de R_p :

$$j_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (2.10)$$

où B est une constante qui dépend des constantes anodique (b_a) et cathodique (b_c) de Tafel :

$$B = \frac{b_a \times b_c}{2,3 \times (b_a + b_c)} \quad (2.11)$$

Malheureusement, lorsque les échantillons sont plongés dans un électrolyte chloré, le phénomène de piqûration a lieu (*cf.* chapitre 1) et le comportement tafelien n'est pas respecté, donc la valeur de b_a n'est plus accessible. Néanmoins, une approximation

de j_{corr} a été réalisée en prenant compte de la branche cathodique, au comportement pseudo-tafelien (*cf.* chapitre 5 Figure 5.15).

2.4.3.2 Le brouillard salin

Un autre moyen d'évaluer la résistance à la corrosion des éprouvettes converties est l'exposition à un brouillard salin neutre dans une enceinte climatique dont les conditions d'utilisation (température, débit, humidité) sont définies suivant la norme ISO 9227:2006 ou ASTM-B 117. Le brouillard salin neutre est une technique largement utilisée dans l'industrie aéronautique, notamment pour assurer le suivi des lignes de production. La majorité des spécifications aéronautiques de tenue à la corrosion font référence à cette technique.

Plusieurs essais ont été réalisés dans deux enceintes climatiques de brouillard salin neutre de type Weiss SC/KWT 450-1000 (Figure 2.13) et Zundar ZYQ100, avec l'aide d'Aimé Ramakistin. D'une capacité respective de 400 et 1000 litres, elles permettent d'exposer à un brouillard salin neutre de NaCl à 5% sous une température de 35°C entre cinquante et deux cents éprouvettes de dimension 120×90×5 mm³.

Les éprouvettes sont placées sur un support plastique de façon à former un angle de 20 degrés par rapport à la verticale. L'enceinte climatique est maintenue à une température de 35 ± 2°C avec un débit de 1,5 ± 0,5 mL/h, comme indiquée dans la norme ISO ou ASTM.

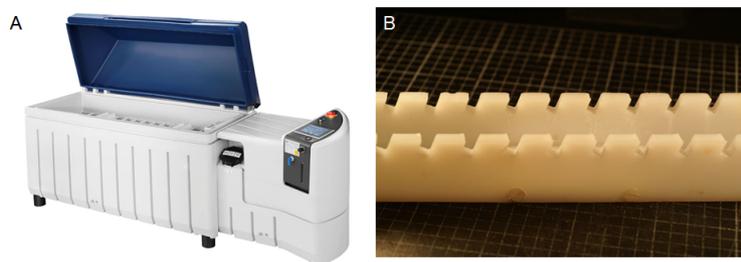


FIGURE 2.13 – Enceinte climatique Weiss SC/KWT 450-1000 (A, source : <http://weiss-uk.com/>) et support plastique utilisé (B)

Caractérisation des matériaux d'étude et évolution de la chimie de surface avec les prétraitements

Le but de ce chapitre est de présenter l'évolution de la chimie de surface en fonction des prétraitements "classiques" utilisés dans l'industrie aéronautique avant le dépôt d'une couche de conversion, qui sont un dégraissage légèrement alcalin et un décapage acide. Les objectifs de ces prétraitements ont été donnés dans le chapitre bibliographique.

Différents matériaux ont été étudiés : l'aluminium pur (que nous appellerons aluminium dans la suite de ce mémoire), l'alliage AA2024-T351 usiné (appelé 2024) et l'alliage AA2618-T851 usiné (appelé 2618). Les techniques principalement utilisées ont été l'XPS et le ToF-SIMS, soit des techniques de caractérisation chimique fine de surface.

Préalablement à l'application de ces prétraitements, la caractérisation des différents matériaux et alliages a été réalisée grâce à la diffraction des rayons X et à la microscopie électronique à balayage, en complément des techniques déjà citées.

3.1 Caractérisation des matériaux

La caractérisation des matériaux a été réalisée sur des échantillons polis mécaniquement, jusqu'à une finition miroir à $0,3 \mu\text{m}$ puis rincés dans différents bains dans une cuve à ultrasons suivant le protocole décrit dans le chapitre 2.

3.1.1 Aluminium pur

3.1.1.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Aucune seconde phase n'a pu être observée même à fort grossissement (Figure 3.1), preuve de la pureté de l'aluminium. Cependant, quelques îlots ont pu être observés à certains endroits à très fort grossissement. D'un diamètre d'environ 100 nm , ils sont attribués à des particules d'alumine restées à la surface après polissage, malgré les rinçages à l'éthanol et à l'iso-propanol. Cependant, compte tenu de leur dimension, de leur nombre et de leur composition, ces particules ne sont pas problématiques pour l'étude de l'aluminium pur.

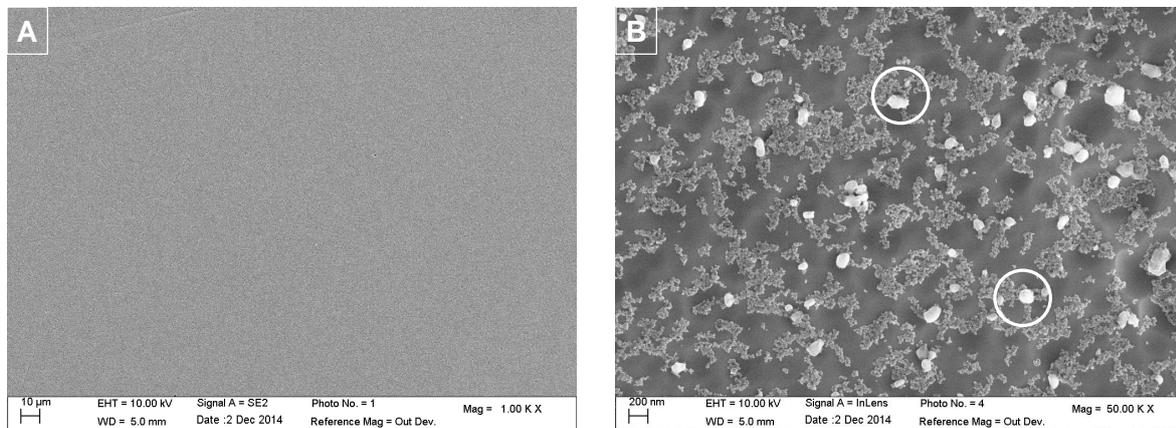


FIGURE 3.1 – Clichés MEB d'un échantillon d'aluminium pur poli (Good Fellow, pureté : 99,999 %at.) x1000 (A) et x50000 (B)

Les analyses EDX et l'étude par cartographie X de ce matériau confirment ce résultat : aucun autre élément métallique que l'aluminium n'est visible.

Étant donnée la pureté de l'aluminium, aucune caractérisation par diffraction des rayons X n'a été mise en œuvre pour ce matériau.

3.1.1.2 Caractérisation chimique de surface par XPS

La Figure 3.2 présente les spectres obtenus en XPS sur l'aluminium pur.

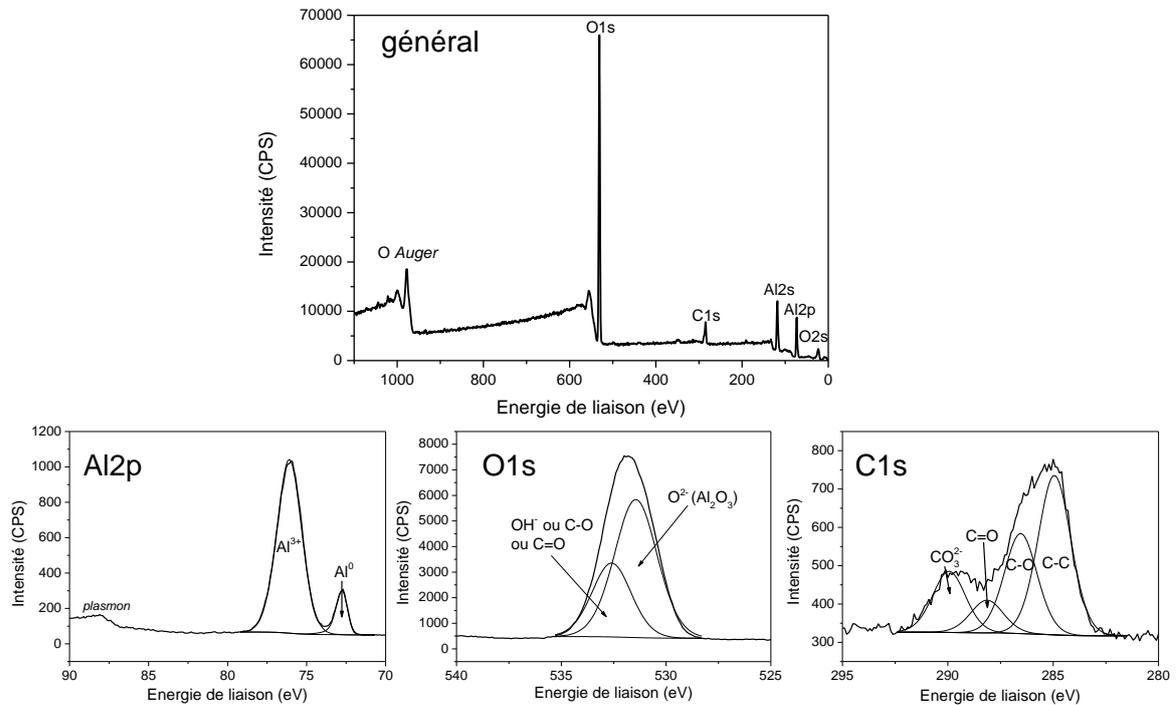


FIGURE 3.2 – Spectres XPS obtenus sur l'aluminium pur (général, Al 2p, O 1s et C 1s)

L'aluminium, l'oxygène et le carbone sont les seuls éléments observés sur le spectre général. Le carbone est attribué à de la contamination de surface, liée au passage à l'air. Il présente donc un spectre caractéristique d'un carbone de contamination. Le pic à 285 eV est celui qui permet de calibrer l'ensemble des spectres en énergie de liaison. Il correspond aux liaisons C-C, le pic à 286,6 eV aux liaisons C-O, celui à 288,2 eV aux liaisons C=O et enfin celui à 290 eV à la présence de carbonates (CO_3^{2-}) [110–112].

Le spectre de l'aluminium (Al 2p) présente deux pics à des énergies de liaison de 72,6 eV et 76 eV. Ils correspondent respectivement à l'aluminium métallique et à l'aluminium Al^{3+} issu de l'oxyde/hydroxyde d'aluminium [113–115]. De plus, on remarque un pic de très faible intensité et mal résolu en énergie à environ 88 eV qui correspond à des émissions plasmons de volume de l'aluminium métallique [113, 116].

L'oxygène présente un pic large, difficile à décomposer. Le signal de l'oxygène sera dans la suite de ce rapport décomposé en deux pics, le premier à basse énergie de liaison correspondant à l'oxygène O^{2-} , et le second, à plus haute énergie de liaison, à la présence d'une composante hydroxylée à la surface [111] et à l'oxygène lié au carbone présent à cause de la contamination de surface. Les pics associés aux deux composantes (O^{2-} et OH^-) seront systématiquement décomposés en utilisant la même largeur à mi-hauteur et un écart en énergie de 1,3 eV entre ces deux composantes. Cette méthode arbitraire permet une décomposition identique de tous les spectres de l'oxygène O 1s. Les résultats seront donc comparables mais nous ne donnerons aucune information quantitative concernant l'oxyde par rapport à l'hydroxyde.

Le ratio oxygène sur aluminium, en ne prenant pas en compte les contaminations de surface, est de 2 atomes d'oxygène pour 1 atome d'aluminium. Ce ratio est légèrement plus élevé que celui de l'alumine (Al_2O_3) mais nettement inférieur à celui de l'hydroxyde d'aluminium ($Al(OH)_3$). Nous avons donc fait l'hypothèse que nous avons majoritairement de l'oxyde d'aluminium à la surface avec des îlots d'hydroxyde en extrême surface. Dès lors, il a été possible de déterminer l'épaisseur de l'oxyde d'aluminium en faisant l'hypothèse d'une couche uniforme à la surface. Dans ce cas là, l'équation suivante peut être écrite [106, 117–119] :

$$d = \lambda_{Al_2O_3}^{Al} \cdot \ln \left(1 + \frac{I_{Al_2O_3}^{Al}}{I_{Al_{met}}^{Al}} \cdot \frac{\lambda_{Al_{met}}^{Al}}{\lambda_{Al_2O_3}^{Al}} \cdot \frac{D_{Al_{met}}^{Al}}{D_{Al_2O_3}^{Al}} \right) \quad (3.1)$$

Avec $\lambda_{Al_2O_3}^{Al}$ (respectivement $\lambda_{Al_{met}}^{Al}$) le libre parcours moyen inélastique des photoélectrons issus de l'aluminium dans l'oxyde d'aluminium (resp. dans l'aluminium métallique), $D_{Al_2O_3}^{Al}$ (respectivement $D_{Al_{met}}^{Al}$) la quantité d'aluminium dans l'oxyde d'aluminium (resp. dans l'aluminium métallique) par unité de volume et $I_{Al_2O_3}^{Al}$ (respectivement $I_{Al_{met}}^{Al}$) les intensités mesurées. Toutes les valeurs utilisées dans ce travail ont été listées dans l'Annexe A.

En effectuant le calcul, l'épaisseur de l'oxyde d'aluminium est alors de 5,1 nm. Cette valeur est élevée pour un oxyde natif, qui a une épaisseur plutôt proche de 2-4 nm [3]. Cette épaisseur moyenne élevée est attribuée à l'étape de polissage à l'eau puis aux nettoyages aux ultrasons qui peuvent induire la formation d'une couche d'oxyde plus

épaisse à la surface de l'aluminium. Cette valeur déterminée permettra de comparer les épaisseurs d'oxyde en fonction des différents prétraitements appliqués dans la suite de ce travail.

3.1.2 Alliage 2024-T351

3.1.2.1 Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

L'alliage présente de nombreuses phases secondaires, les particules intermétalliques, comme le montre la Figure 3.3. Elles se décomposent en deux catégories de particules que l'on peut différencier par leurs dimensions : les particules les plus grandes, appelées particules "grossières", dont la taille est généralement comprise entre 1 et 20 μm et sont principalement les phases Al_2CuMg et $\text{Al}(\text{Cu,Fe,Mn,Si})$ [16, 33, 61], et les particules les plus petites (≤ 200 nm), appelées précipités durcissants, qui correspondent principalement, pour les alliages de la série 2000, à la phase Al_2Cu [16].

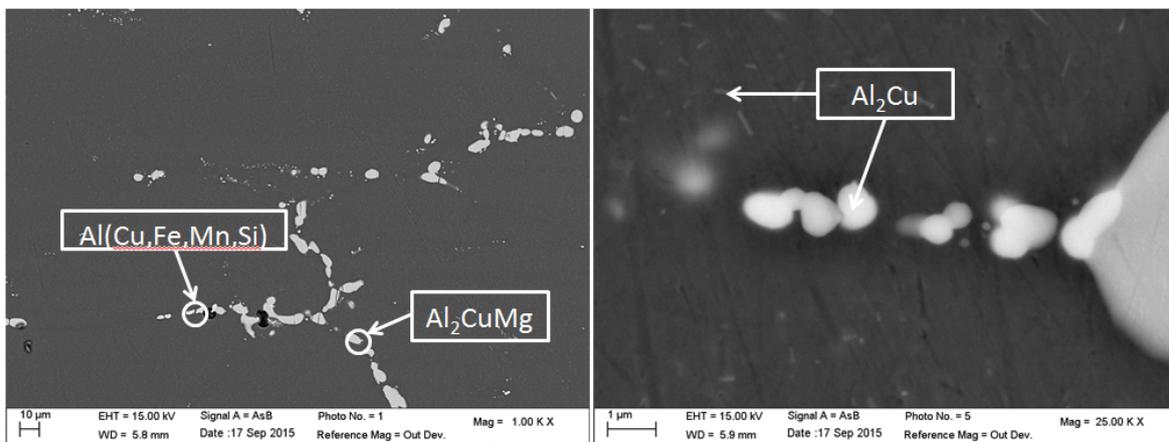


FIGURE 3.3 – Clichés MEB de l'alliage 2024-T351 à deux grossissements différents

Les particules intermétalliques "grossières" se forment majoritairement lors de la fusion de l'alliage, à l'état liquide, car elles possèdent une température de fusion supérieure à celle de l'alliage. Une fois formées, ces particules ne sont plus impactées par les traitements thermiques que subit l'alliage [37].

Au contraire, les particules intermétalliques durcissantes résultent d'une précipitation contrôlée et maîtrisée suite aux étapes de mise en solution puis de traitement thermique,

qui assurent leur répartition homogène dans tout l'alliage et entraînent une amélioration des propriétés mécaniques de l'alliage par durcissement structural [3].

La cartographie X d'une région contenant les différents types de particules intermétalliques grossières est donnée par la Figure 3.4. On remarque que les particules contenant du magnésium ne contiennent pas de fer, manganèse ou silicium, et réciproquement. Enfin le cuivre est présent dans toutes ces particules intermétalliques.

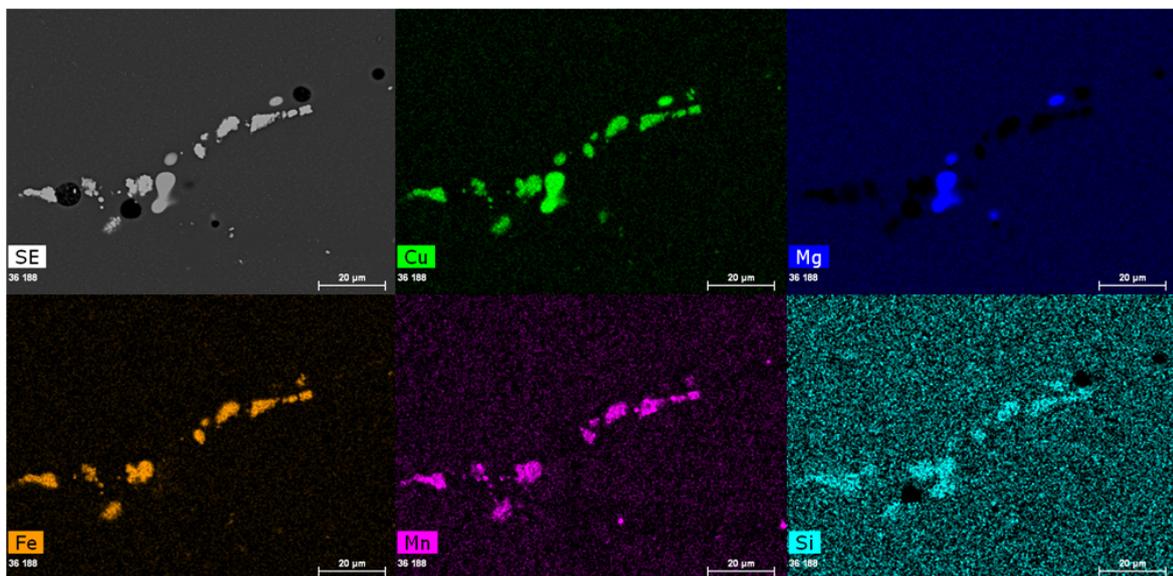


FIGURE 3.4 – Cartographie X de l'alliage 2024-T351

Les analyses EDX réalisées sur les différentes particules intermétalliques grossières présentes en surface permettent de conclure que la stœchiométrie de la phase S est en fait $\text{Al}_{2,4}\text{Cu}_{1,1}\text{Mg}$ et celle de la phase quinaire AlCuFeMnSi est $\text{Al}_{36,5}\text{Cu}_{9,5}\text{Fe}_3\text{MnSi}_{0,1}$. Ces concentrations sont approximatives puisque l'épaisseur et les dimensions latérales mesurées peuvent inclure des portions d'aluminium de la matrice. Les mesures ont été réalisées sur au moins trois particules de chaque type. La phase AlCuFeMnSi peut provenir des phases ternaires $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ où une proportion de fer a été substituée par le manganèse [7, 17], ainsi que des phases $\text{Al}_{16}\text{Mn}_4\text{Si}_3$ [37] avec la même substitution Fe-Mn.

3.1.2.2 Diffraction des Rayons-X (DRX)

Le diffractogramme obtenu après 14h d'analyse est présenté sur la Figure 3.5. Les intensités des raies correspondant aux secondes phases sont très peu intenses et il est difficile de confirmer l'information chimique obtenue par EDX. En utilisant la base de données JCPDS, les raies correspondant à la phase Al_2Cu (fiche 01-074-7053), Al_2CuMg (fiche 04-012-5728), $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_9\text{Mn}_6$ (fiche 00-047-1641) et $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ (fiche 00-049-1511) ont pu être repérées. Cependant on peut voir que tous les pics n'ont pas pu être attribués, du fait de la complexité de l'alliage et du diffractogramme résultant.

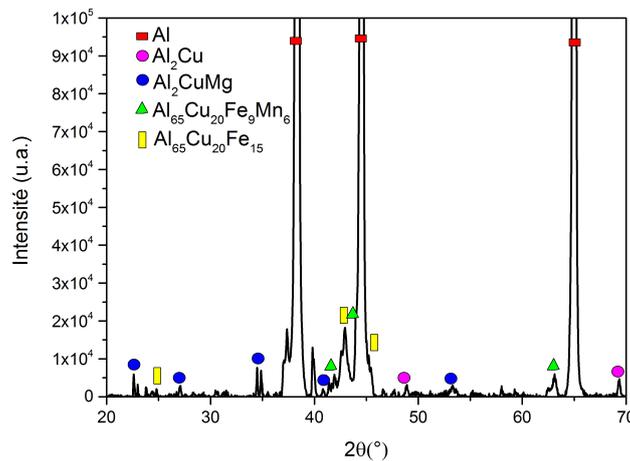


FIGURE 3.5 – Diffractogramme de l'alliage 2024-T351

Nous avons donc bien la confirmation de la présence de trois types de particules intermétalliques : les précipités durcissants Al_2Cu et les particules intermétalliques grossières Al_2CuMg et AlCuFeMnSi avec peu de silicium.

3.1.2.3 Caractérisation chimique de surface par XPS

Les spectres XPS obtenus sur l'alliage 2024 sont présentés par la Figure 3.6

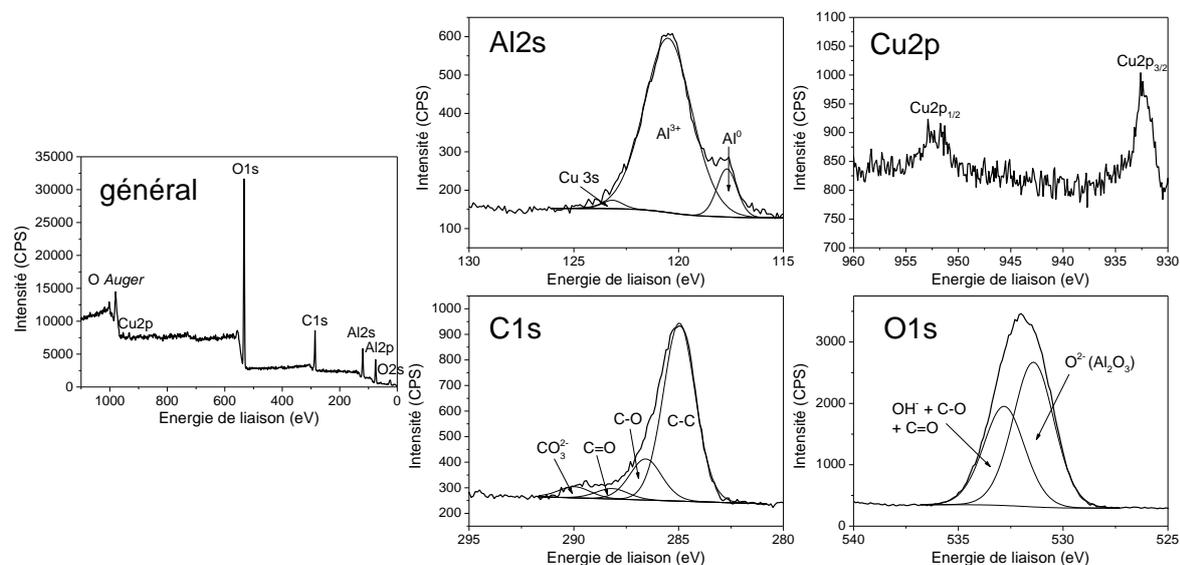


FIGURE 3.6 – Spectres XPS obtenus sur l’alliage 2024 (général, Al 2s, Cu 2p, O 1s et C 1s)

Le cuivre est le seul élément métallique autre que l’aluminium à avoir été détecté par XPS. Le magnésium, le manganèse et le fer sont présents en trop faible quantité à la surface pour être détectés par XPS (dont la limite de détection est de 0,1 à 1% at.).

Le niveau de cœur Al 2s sera utilisé pour caractériser l’aluminium dans les alliages car il existe un important recouvrement entre les niveaux de cœur Al 2p et Cu 3p (*cf.* chapitre 2). Les pics aux énergies de liaison 120,5 eV et 117,7 eV correspondent à l’aluminium Al^{3+} et l’aluminium métallique respectivement [112]. Un pic a cependant été rajouté sur ce spectre XPS correspondant aux photoélectrons issus de l’orbitale Cu 3s à une énergie de liaison de ≈ 123 eV [120, 121].

En adaptant l’équation 3.1 avec les bons libres parcours moyens inélastiques, et en faisant l’hypothèse que l’oxyde présent est composé majoritairement d’oxyde d’aluminium, l’épaisseur de cette couche est alors de 4,3 nm, cohérente avec les valeurs d’épaisseurs d’oxydes natifs mesurés sur les alliages d’aluminium [3].

L’intensité du cuivre est très faible et l’orbitale 2p se décompose en un doublet correspondant à $\text{Cu } 2p_{3/2}$ et $\text{Cu } 2p_{1/2}$. Il est très difficile de déterminer avec précision le degré d’oxydation du cuivre à la surface, car le spectre Auger à ≈ 570 eV n’est pas détectable. Cependant, en faisant l’approximation que le cuivre est métallique (contenu

dans les particules intermétalliques), l'alliage est alors composé de 9% at. de cuivre sous la couche d'oxyde. Cela est légèrement supérieur à la teneur nominale de l'alliage mais peut être expliqué par la précipitation à la surface des particules intermétalliques riches en cuivre, comme montré par EDX préalablement, ou bien par le fait que le cuivre soit en partie oxydé et donc présent dans la couche d'oxyde.

Le carbone est attribué, comme pour l'aluminium pur, à la contamination de surface. L'oxygène est principalement lié à l'aluminium pour former un oxyde d'aluminium ainsi que, dans une moindre mesure, des liaisons hydroxyles avec l'aluminium, et une petite quantité se trouve également liée au carbone dans la contamination de surface.

3.1.3 Alliage 2618-T851

3.1.3.1 Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

La micrographie de surface de cet alliage est présentée sur la Figure 3.7. La densité des particules intermétalliques est très importante à la surface de ce matériau. Contrairement à l'alliage 2024, un seul type de particules grossières a été détectée, riches en aluminium, en fer, en nickel et, dans une moindre mesure, en silicium.

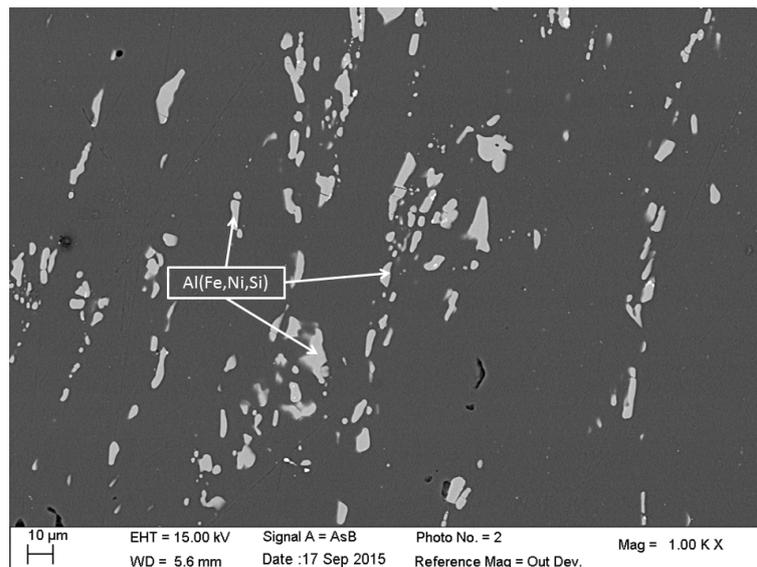


FIGURE 3.7 – Cliché MEB de l'alliage 2618-T851

CHAPITRE 3. CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX D'ÉTUDE ET ÉVOLUTION DE LA CHIMIE DE SURFACE AVEC LES PRÉTRAITEMENTS

La cartographie X de cet alliage (Figure 3.8) confirme l'homogénéité chimique des particules intermétalliques grossières présentes à la surface. A de rares endroits le cuivre est enrichi et le magnésium se trouve uniquement en solution solide dans cet alliage. Il est intéressant de noter que le silicium est très enrichi dans certaines zones où l'on observe des "trous" à la surface en microscopie MEB, peut être témoins de régions où les particules semblent avoir été déchaussées d'après l'image en électrons secondaires. Quelques auteurs recensent la formation de silicium sur la surface de cet alliage, et ces régions pourraient en être la preuve [19]. Cependant elles n'ont pas été détectées sur tous les échantillons analysés. Une autre possibilité serait le déchaussement des particules intermétalliques grossières lors du polissage au carbure de silicium, et l'enrichissement sélectif en silicium, bien que cela semble moins probable.

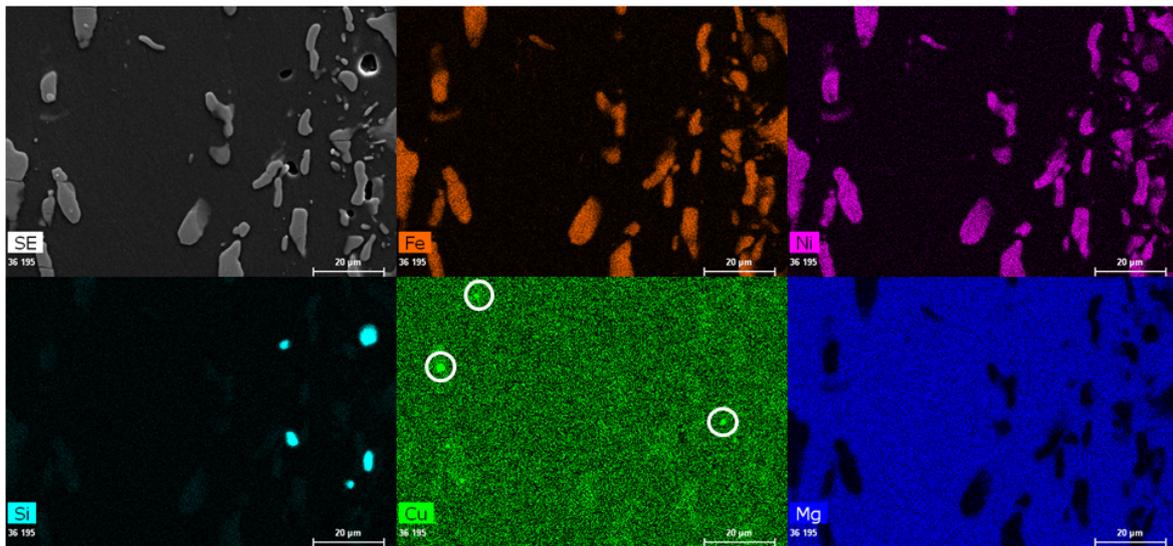


FIGURE 3.8 – Cartographie X de l'alliage 2618-T851

Il est intéressant de constater sur les cartographies effectuées que le cuivre et le silicium semblent être légèrement plus présents dans les phases riches en nickel et en fer (d'après un léger contraste d'intensité au niveau de ces phases). Il est possible que localement des atomes de cuivre ou de silicium puissent substituer le fer ou le nickel contenu dans les particules intermétalliques, comme il a été montré pour d'autres types de particules sur des alliages de la série 2000 [37, 122].

L'analyse EDX de ces différentes particules a permis de déterminer la composition chimique moyenne de ces phases : la stœchiométrie de la phase AlFeNiSi correspond à $\text{AlFe}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{Si}_{0,01}$. Ces moyennes ont été effectuées sur au moins 4 particules de même type. La faible teneur en silicium mesurée dans ces particules suppose que celui-ci provient probablement de la matrice environnante ou que la solubilité du silicium dans la phase intermétallique AlFeNi n'est pas nulle. Ces particules peuvent donc être assimilées à un composé de type AlFeNi.

3.1.3.2 Diffraction des Rayons-X (DRX)

Le diffractogramme obtenu est présenté dans la Figure 3.9. Comme pour le 2024, les intensités des raies correspondant aux phases intermétalliques sont peu intenses. On observe cependant que les raies les plus intenses (hors celles de l'aluminium) correspondent à la phase Al_2Cu (fiche 01-074-7053), ce qui suppose sa présence sous forme de précipités durcissants, et aux phases ternaires Al-Fe-Ni (fiches 04-016-4983 et 00-042-1042). La phase Al_9FeNi est bien connue comme étant la phase prépondérante dans ces alliages [5, 18, 19] et est très proche de la stœchiométrie trouvée par analyse EDX.

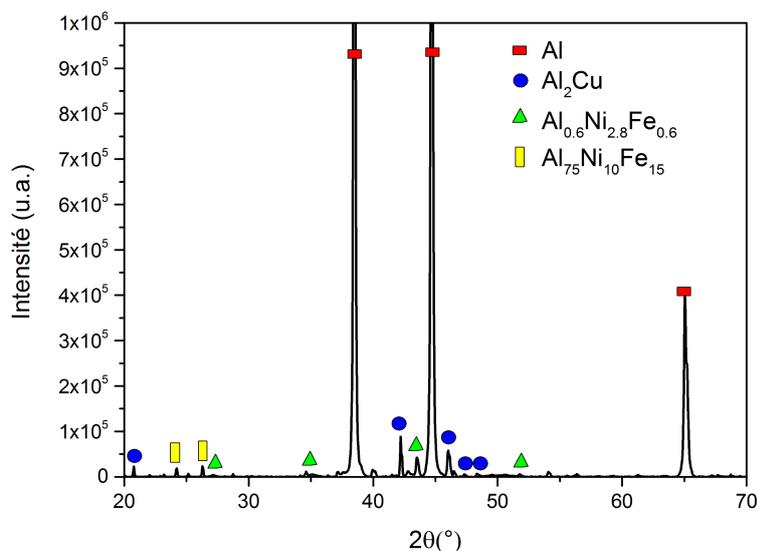


FIGURE 3.9 – Diffractogramme de l'alliage 2618-T351

3.1.3.3 Caractérisation chimique de surface par XPS

Contrairement à l'alliage 2024, beaucoup d'éléments d'alliage ont pu être identifiés à la surface de l'alliage 2618. Outre l'aluminium, l'oxygène, le carbone et le cuivre, du magnésium et du nickel ont été détectés. Cependant, les pics associés à ces éléments sont de faibles intensités, traduisant une teneur faible en surface.

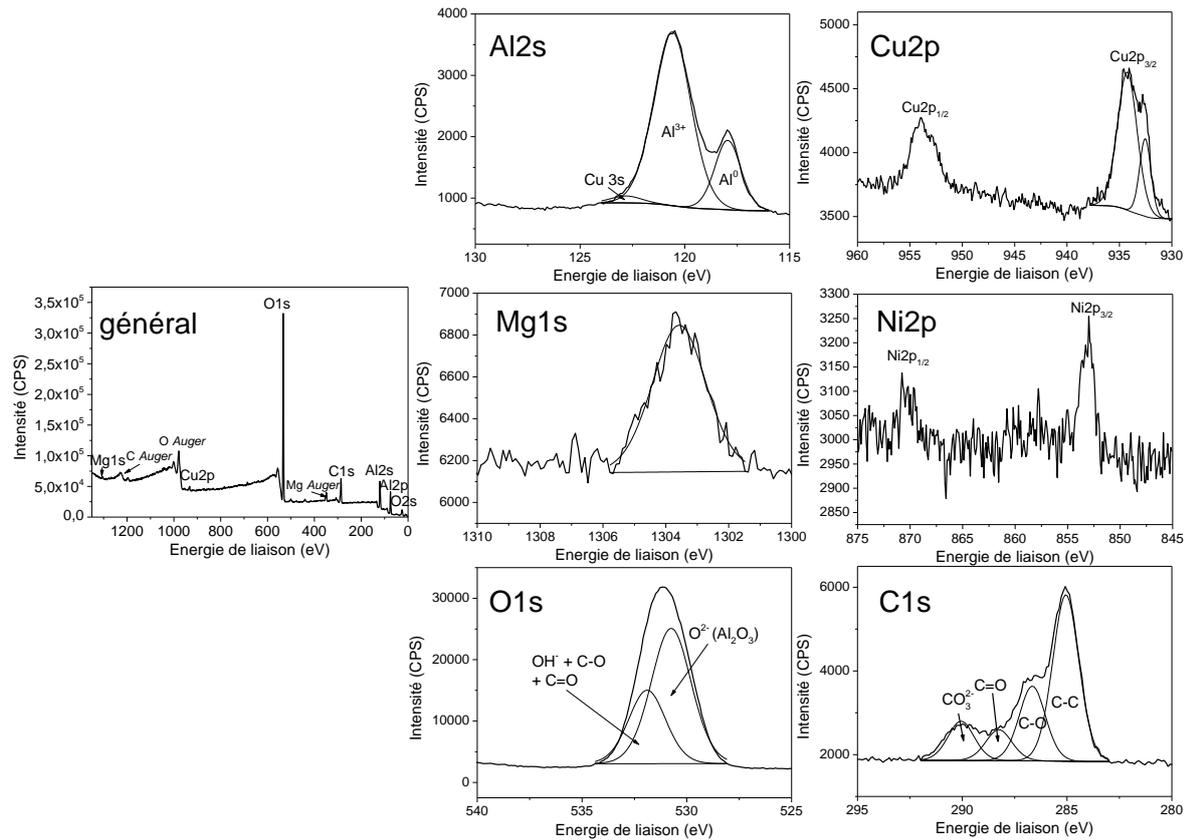


FIGURE 3.10 – Spectres XPS obtenus sur l'alliage 2618 (général, Al 2s, Cu 2p, Mg 1s, Ni 2p, O 1s et C 1s)

La décomposition du spectre de l'aluminium est similaire à celle de l'aluminium pour l'alliage 2024.

Le spectre du cuivre pour les photoélectrons issus de l'orbitale $2p_{3/2}$ présente un doublet aux énergies de liaisons de 932,5 eV et de 934,3 eV. La première valeur pourrait correspondre au cuivre métallique présent sous la couche d'oxyde et la seconde à un hydroxyde de cuivre $\text{Cu}(\text{OH})_2$ [123, 124] contenu dans la couche d'oxyde. Cependant, la faible intensité du spectre Auger du cuivre, due à la très faible intensité détectée

%at.(Al ³⁺)	%at.(O ²⁻)	%at.(Cu)	%at.(Mg)
22,7	76,1	0,6	0,6

TABLEAU 3.1 – Composition de surface de l’alliage 2618 par XPS

pour cet élément, rend impossible son exploitation et ne nous permet pas d’affirmer ce résultat avec certitude.

Le spectre du magnésium (Mg 1s) présente un pic large à une énergie de liaison de 1303,5 eV. Il est associé à du magnésium sous forme métallique et/ou oxydé [125–127].

Le nickel (Ni 2p) présente un doublet de très faible intensité correspondant aux photoélectrons issus des orbitales 2p_{3/2} et 2p_{1/2}. La valeur de l’énergie de liaison du pic Ni 2p_{3/2} à 853 eV est associée à du nickel métallique sous la couche d’oxyde [128, 129].

Enfin, l’oxygène et le carbone présentent des spectres XPS analogues à ceux obtenus sur l’aluminium pur et sur l’alliage 2024.

D’un point de vue quantitatif, la composition de la surface a été déterminée en supposant une surface homogène, et est répertoriée dans le Tableau 3.1. Le carbone de contamination ainsi que l’aluminium métallique et le nickel n’ont pas été pris en compte dans ce calcul. Ce modèle suppose, en première approximation, que le cuivre et le magnésium sont oxydés et donc présents dans la couche d’oxyde en surface. Ces valeurs seront utiles dans la suite de ce mémoire pour étudier l’influence des prétraitements. Il est cependant complexe de donner la stœchiométrie des différentes espèces présentes à la surface de l’alliage 2618, de nombreuses hypothèses ayant été faites pour donner les concentrations atomiques à la surface (décompositions des signaux de l’oxygène O 1s et du carbone C 1s, degrés d’oxydation du magnésium et du cuivre). Pour ces raisons, l’analyse stœchiométrique n’a pas été réalisée à la surface des alliages.

On remarque que l’aluminium Al³⁺ est le cation largement majoritaire à la surface par rapport au magnésium, cuivre et nickel. En prenant la même approximation que pour l’alliage 2024, à savoir que l’oxyde d’aluminium est le composé largement majoritaire, l’épaisseur de cet oxyde a été calculée comme préalablement et est égale à 3,4 nm. Cette

valeur est légèrement inférieure à celle trouvée sur l'alliage 2024 et sur l'aluminium pur, sans que cela puisse être expliqué.

3.2 Effets des prétraitements sur la chimie de surface

3.2.1 Influence du dégraissage alcalin doux

Dégraissant Sococlean A3431

Ce dégraissant est un dégraissant alcalin doux ($\text{pH} \approx 10$) à base de triéthanolamine et de nombreux surfactants. Il a été utilisé 6 minutes à 45°C (*cf.* chapitre 2) comme préconisé industriellement. Aucune étude, à notre connaissance, n'a porté sur les conséquences de ce bain ou d'un bain de dégraissage alcalin doux sur la composition de surface de l'aluminium pur et de ses alliages.

Les spectres XPS obtenus sur les trois matériaux (aluminium pur, alliages 2024 et 2618) après polissage (A) et après polissage et dégraissage (B) sont présentés sur la Figure 3.11.

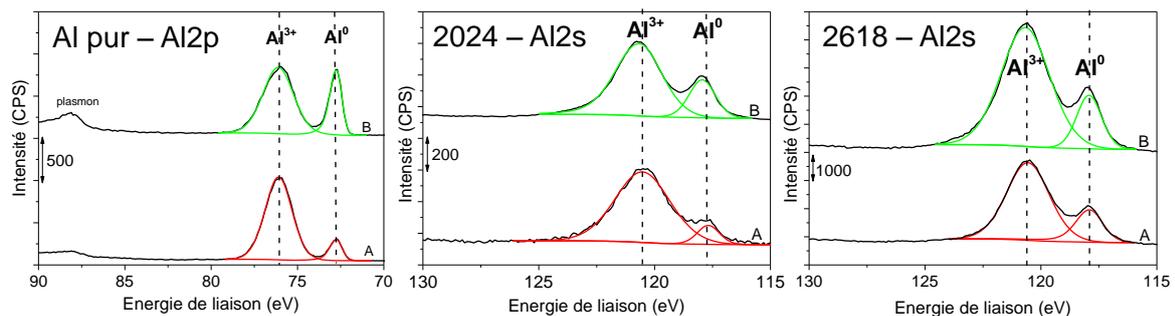


FIGURE 3.11 – Spectres XPS de l'aluminium pour l'aluminium pur et les alliages 2024 et 2618 polis (A) et polis puis dégraissés (B)

Pour l'aluminium pur et l'alliage 2024, le rapport d'aire des pics associés à Al⁰ sur celui associé à Al³⁺ augmente suite au dégraissage, contrairement à ce qui est observé sur l'alliage 2618.

Le dégraissage a donc une action désoxydante sur l'aluminium pur et l'alliage 2024. Le Tableau 3.2 répertorie les valeurs des épaisseurs d'oxyde d'aluminium (en nanomètres) calculées à partir des données XPS. L'épaisseur de la couche d'oxyde d'aluminium diminue fortement sur l'aluminium pur, légèrement sur l'alliage 2024 et reste constante voire augmente légèrement sur l'alliage 2618.

Matériau	d(nm) oxyde après polissage	d(nm) oxyde après dégraissage
Al pur	5,1	2,7
2024	4,3	3,3
2618	3,4	3,7

TABLEAU 3.2 – Comparaison des épaisseurs (d) d'oxyde d'aluminium (en nanomètre) avant et après dégraissage au *Sococlean A3431*

L'effet légèrement désoxydant de ce bain sur l'aluminium pur est certainement dû à son alcalinité : le pH du bain *Sococlean A3431* est d'environ 10, ce qui est légèrement hors du domaine de stabilité de l'oxyde d'aluminium d'après le diagramme de Pourbaix [22]. Le fait que ce bain désoxyde peu ou pas les alliages 2024 et 2618 sera discuté ultérieurement.

La microscopie MEB a été utilisée pour observer les surfaces après dégraissage sur l'alliage 2024 (Figure 3.12). Aucune modification morphologique majeure n'est observée : il y a toujours une présence importante de particules intermétalliques à la surface. Néanmoins, les analyses EDX réalisées sur certaines de ces particules montrent que l'oxygène est uniquement détecté sur ces particules intermétalliques, ce qui suggère que l'oxyde à la surface est plus épais sur ces régions-là. Dans le paragraphe précédent, nous avons pu remarquer la densité extrêmement importante de ces particules intermétalliques sur l'alliage 2618. L'augmentation globale de l'épaisseur de l'oxyde d'aluminium en moyenne (calculée par XPS) à la surface de cet alliage est donc probablement causée par une augmentation de l'épaisseur de l'oxyde sur ces particules. La raison pour laquelle l'oxyde est plus épais sur ces particules est difficilement explicable avec les analyses

EDX, mais ce point sera discuté en se fondant sur les analyses XPS de la surface après dégraissage.

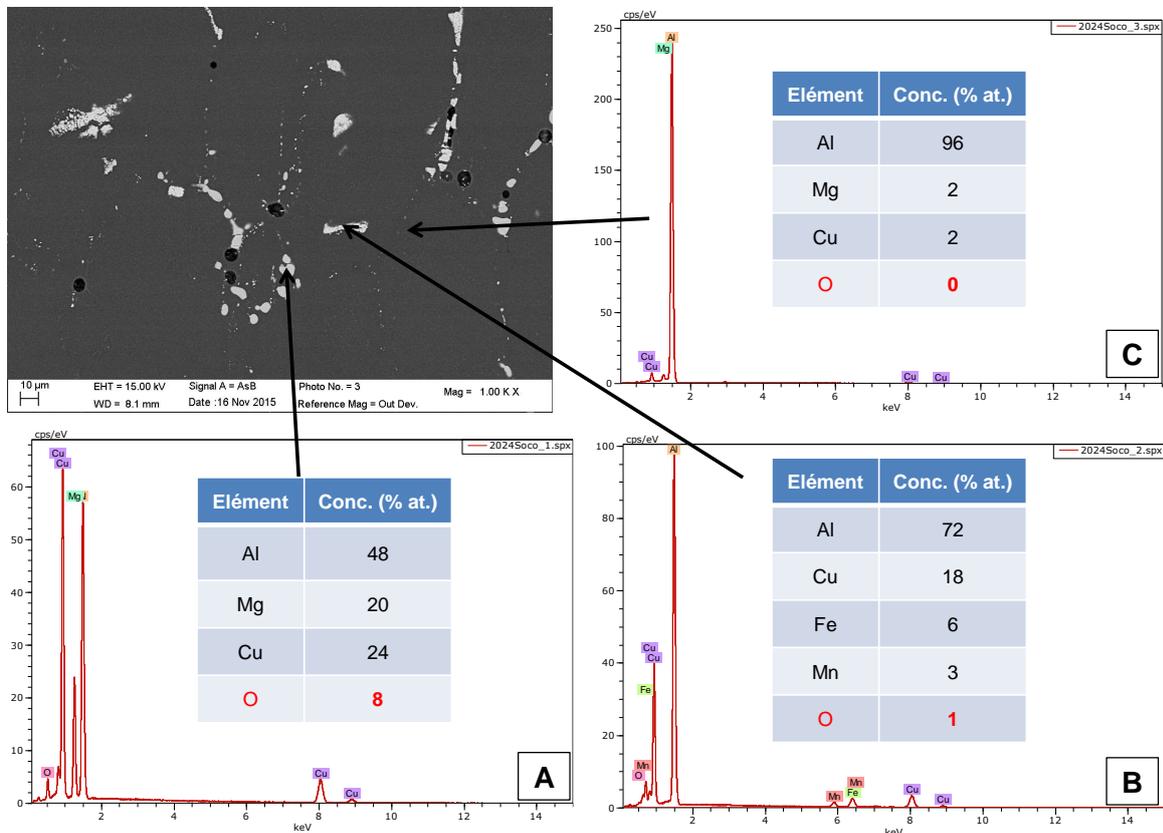


FIGURE 3.12 – Analyses EDX d’une particule Al_2CuMg (A), d’une particule AlCuFeMnSi (B) et de la matrice (C) de l’alliage 2024 dégraissé au Sococlean A3431

L’autre effet important du dégraissage à la surface des alliages est la présence en plus grande concentration des éléments d’alliage à la surface. La Figure 3.13 présente les spectres XPS du cuivre (Cu 2p) pour l’alliage 2024, et ceux du cuivre (Cu 2p), du magnésium (Mg 1s) et du nickel (Ni 2p_{3/2}) pour l’alliage 2618, avant et après dégraissage au Sococlean A3431.

L’enrichissement, léger, en élément d’alliage est dû, en partie, à la dissolution de l’oxyde d’aluminium par le dégraissage comme illustré préalablement. La composition de surface des différents alliages est montrée dans le Tableau 3.3, en ne tenant pas compte de la contamination organique de surface.

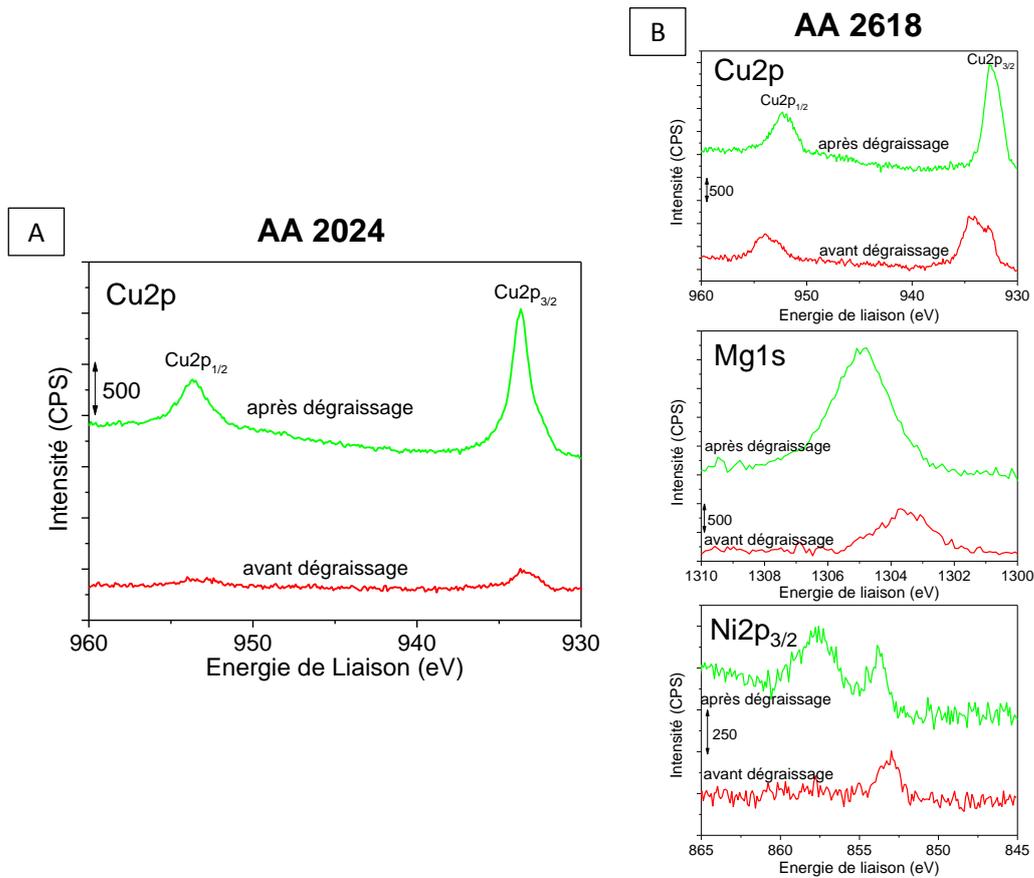


FIGURE 3.13 – Spectres XPS du cuivre pour l’alliage 2024 (A), et du cuivre, du magnésium et du nickel pour l’alliage 2618 (B), avant et après dégraissage *Sococlean A3431*

Alliage	%at.(Al ³⁺)	%at.(O ²⁻)	%at.(Cu)	%at.(Mg)	%at.(Ni)
AA2024	33,8	65,4	0,8	-	-
AA2618	32,2	65,3	0,7	1,5	0,3

TABLEAU 3.3 – Composition de surface des alliages 2024 et 2618 dégraissés au *Sococlean A3431*, obtenue par XPS

Si on compare la composition de surface avant et après dégraissage pour l’alliage 2618, le pourcentage atomique du magnésium passe de 0,6 à 1,5 %at. De plus, le léger décalage en énergie vers les hautes énergies de liaison observé pour le pic correspondant à Mg 1s

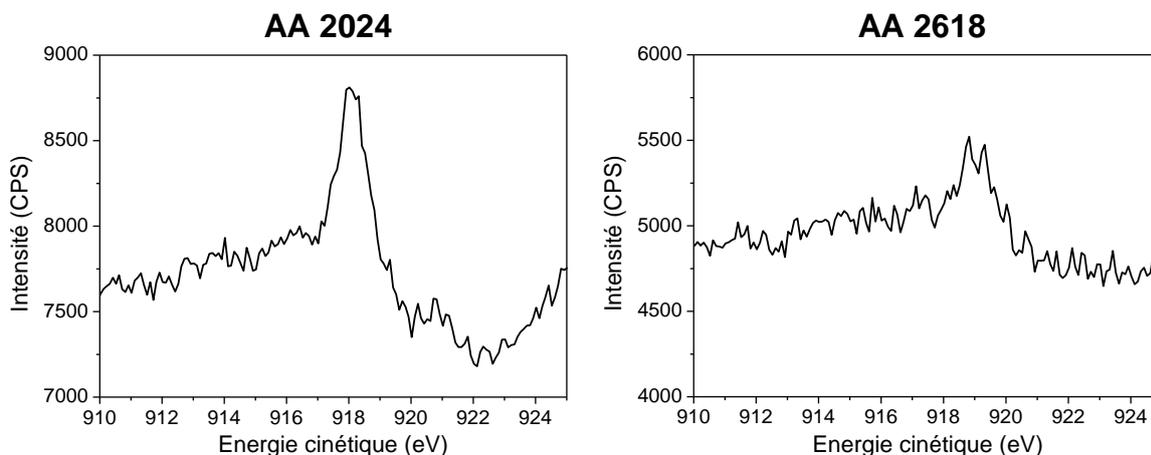


FIGURE 3.14 – Raies Auger du cuivre pour les alliages 2024 et 2618 dégraissés

après dégraissage pourrait indiquer une oxydation légère du magnésium métallique par le traitement de dégraissage, avec une énergie de liaison élevée de 1304,8 eV associée au magnésium oxydé [125]. De la même façon pour le nickel, un pic supplémentaire à environ 857,6 eV est attribué à la formation d'hydroxyde de nickel ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) [128]. Enfin, le cuivre est légèrement enrichi à la surface des deux alliages après dégraissage, mais il est difficile de conclure sur son état chimique de surface car le spectre Auger n'a pas une intensité suffisante pour être exploité sans ambiguïté. En effet, la Figure 3.14 présente les spectres Auger obtenus sur les deux alliages après dégraissage. Pour l'alliage 2024, la transition LMM, de plus grande intensité, a une énergie cinétique de 918,1 eV, pointant vers la présence de cuivre métallique, mais la position énergétique du signal $\text{Cu } 2p_{3/2}$ est de 933,7 eV, trop élevée pour être du cuivre métallique [124]. Pour l'alliage 2618, l'intensité du signal Auger est trop faible pour son interprétation. Néanmoins, l'allure des spectres des niveaux de cœur $\text{Cu } 2p$ fait penser à un mélange entre cuivre métallique à la surface des alliages, au niveau des particules intermétalliques, et cuivre oxydé (Cu^+ ou Cu^{2+}) contenus dans la couche d'oxyde, pour les deux alliages [130].

Les éléments d'alliage, en particulier le magnésium et le nickel, seraient donc légèrement oxydés par le traitement de dégraissage *Sococlean A3431*. Ces éléments sont, pour la majorité, contenus dans les particules intermétalliques. Or, il a été montré par analyse EDX que la couche d'oxyde à la surface de ces particules était plus épaisse que sur la matrice aluminium adjacente (Figure 3.12). Cela pourrait donc être expliqué

par l'oxydation locale des éléments composant les particules intermétalliques par le dégraissant utilisé.

L'oxyde d'aluminium reste l'oxyde largement majoritaire à la surface. Enfin, ce prétraitement n'a pas l'air d'avoir une influence sur une éventuelle dissolution des particules intermétalliques.

3.2.2 Influence du décapage sulfo-ferro-nitrique

Décapant Turco SmutGo NC

Ce décapant fait partie des décapants acides ($\text{pH} \approx 0$) contenant de l'acide sulfurique, de l'acide nitrique et des nitrates de fer, visant à remplacer l'acide chromique utilisé préalablement [45]. Il contient, de plus, une faible proportion d'acide fluorhydrique permettant une plus grande vitesse d'attaque. Il a été utilisé pour des traitements à 45 °C pendant 5 min selon les préconisations industrielles (*cf.* chapitre 2).

La Figure 3.15 présente les spectres XPS obtenus pour l'aluminium sur les trois matériaux poli (A), poli-dégraissé (B) et poli-dégraissé-décapé (C).

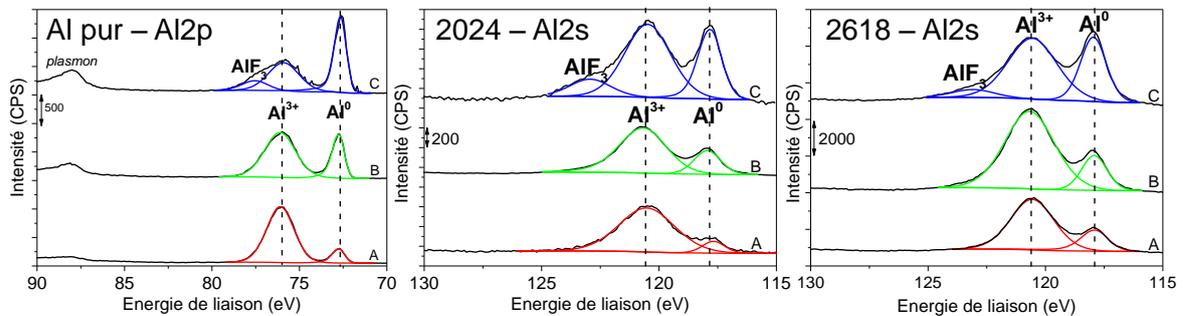


FIGURE 3.15 – Spectres XPS de l'aluminium pour l'aluminium pur et les alliages 2024 et 2618 polis (A), polis puis dégraissés (B) et polis dégraissés puis décapés (C)

L'action désoxydante du bain de décapage est très claire sur les trois matériaux. Le ratio des intensités $I(\text{Al}_{\text{met}})/I(\text{Al}_{\text{ox}})$ augmente significativement après décapage. De plus, une autre composante à haute énergie de liaison est visible pour tous les matériaux à respectivement 77,6 eV pour l'aluminium pur (signal de Al 2p) et 123,1 eV pour les alliages (signal de Al 2s), correspondant à la formation d'un fluorure d'aluminium

[131, 132]. En effet, le spectre XPS du fluor (F 1s, Figure 3.16) est clairement visible et a une position en énergie de 687 eV, caractéristique du fluorure d'aluminium [132]. Ce fluorure d'aluminium peut se former en raison de la présence d'acide fluorhydrique dans le bain de décapage *Turco SmutGo NC*. Ce fluorure d'aluminium n'a jamais été montré dans les précédents travaux à notre connaissance, cependant Hughes *et al.* [49, 50] indiquent la formation initiale de fluorure de magnésium dans les premiers instants d'immersion dans ce type de bain sur l'alliage 2024. Enfin, l'augmentation visible de l'intensité des plasmons après décapage sur le spectre de l'aluminium pur, qui correspondent à des plasmons volumiques, est une preuve supplémentaire de la présence d'une couche d'oxyde d'aluminium plus fine à la surface, qui engendre la détection d'une plus grande quantité d'aluminium métallique, après traitement de décapage [33, 113].

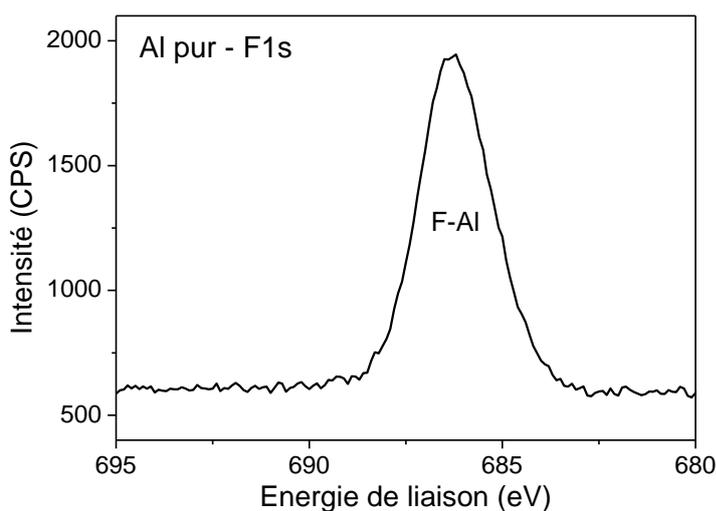


FIGURE 3.16 – Spectre XPS du fluor (F 1s) sur l'aluminium pur décapé au *Turco SmutGo NC*

Le calcul des épaisseurs des oxydes d'aluminium a été réalisé sans tenir compte du fluorure d'aluminium présent à la surface (Figure 3.17). On remarque que la désoxydation est importante malgré le passage à l'air rapide des échantillons avant analyse XPS. En effet, les épaisseurs des oxydes d'aluminium sont toutes inférieures ou égales à environ 2 nm, qui est l'épaisseur d'un oxyde d'aluminium "neuf" s'étant reformé lors du passage à l'air de l'échantillon. Cela confirme bien la destruction du film d'oxyde natif à la

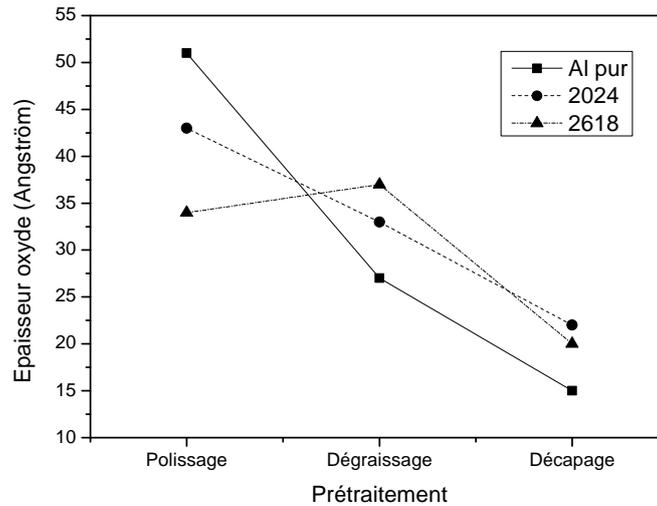


FIGURE 3.17 – Epaisseurs des oxydes d'aluminium déterminées par XPS après les différents prétraitements pour les 3 matériaux

surface et son remplacement par un nouveau suite au rinçage et au passage à l'air des échantillons après le bain de décapage, comme montré préalablement par l'étude de Hughes *et al.* [50]. La dissolution de l'oxyde d'aluminium natif présent sur l'aluminium et les alliages d'aluminium est bien un des objectifs de ce bain de décapage, aussi appelé bain de désoxydation.

Par ailleurs, nous pouvons également remarquer que ce prétraitement entraîne, en surface, un enrichissement important en cuivre comme le montre la Figure 3.18, qui présente le spectre XPS $\text{Cu}2p_{3/2}$ obtenu sur les alliages 2024 et 2618 après dégraissage et après décapage, ainsi que les spectres Auger correspondant après l'étape de décapage.

L'allure générale des spectres après décapage rappelle celle des spectres correspondant au cuivre métallique. Pour lever l'ambiguïté, le calcul du paramètre Auger modifié a été réalisé. Il correspond à la somme de l'énergie de liaison des photoélectrons issus de l'orbitale $\text{Cu}2p_{3/2}$ et de l'énergie cinétique du pic le plus intense du spectre Auger (transition LMM). Ce calcul donne les valeurs de 1851,3 eV pour l'alliage 2024 et 1851,6 eV pour l'alliage 2618, qui correspondent bien à celles du cuivre métallique [124, 130].

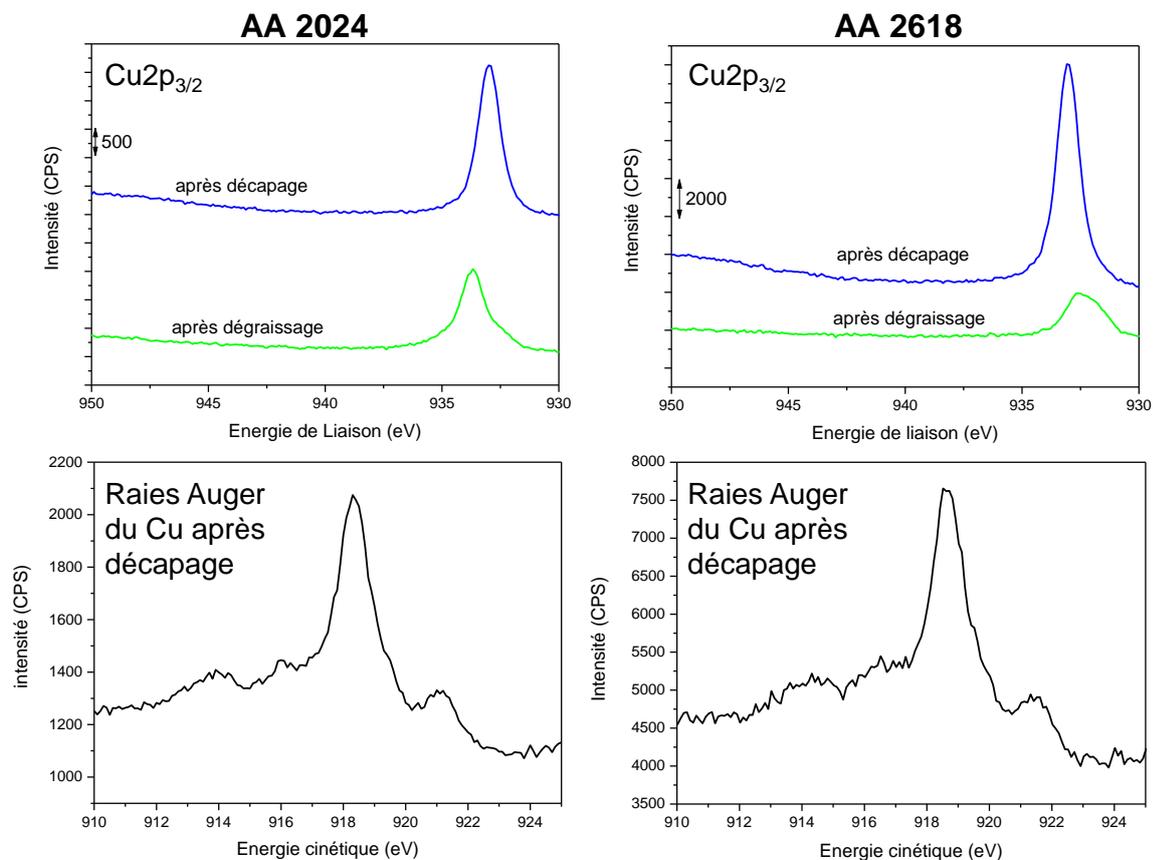


FIGURE 3.18 – Spectres XPS du cuivre avant et après décapage sur les alliages 2024 et 2618, et spectres Auger du cuivre sur les deux alliages après décapage

Ce cuivre métallique se situe, selon toute vraisemblance, sous la couche d'oxyde d'aluminium présent à la surface des alliages. Dès lors le modèle pris pour estimer la quantité de cuivre présent sous la couche d'oxyde (donc dans la partie métallique de la surface de l'alliage) est une couche d'oxyde d'aluminium au dessus d'un alliage Al-Cu. En utilisant ce modèle, la quantité de cuivre métallique est de l'ordre de 21 %at. pour l'alliage 2024 après décapage, soit plus de deux fois supérieure à la quantité détectée sur l'alliage juste poli en faisant l'approximation que le cuivre n'est présent que sous forme métallique. Pourtant, les microscopies MEB de ces alliages après décapage montre la dissolution des particules intermétalliques riches en cuivre (Figure 3.19). Pour l'alliage 2024 cela concerne les particules "grossières" Al₂CuMg et AlCuFeMnSi tout comme les précipités durcissants Al₂Cu, comme il avait été montré par Li *et al.* [98]. Pour l'alliage 2618, cela concerne essentiellement les précipités durcissants Al₂Cu se situant

dans les grains mais surtout au niveau des joints de grain, d'où une attaque très sévère de ces derniers. Les particules "grossières" du 2618 (Al_9FeNi) sont moins impactées par ce prétraitement et subsistent à la surface de l'alliage. Un début de dissolution périphérique est cependant visible sur certaines d'entre elles. Ces particules ne sont ôtées que par ce mécanisme qui est plus lent que la dissolution des particules [33].

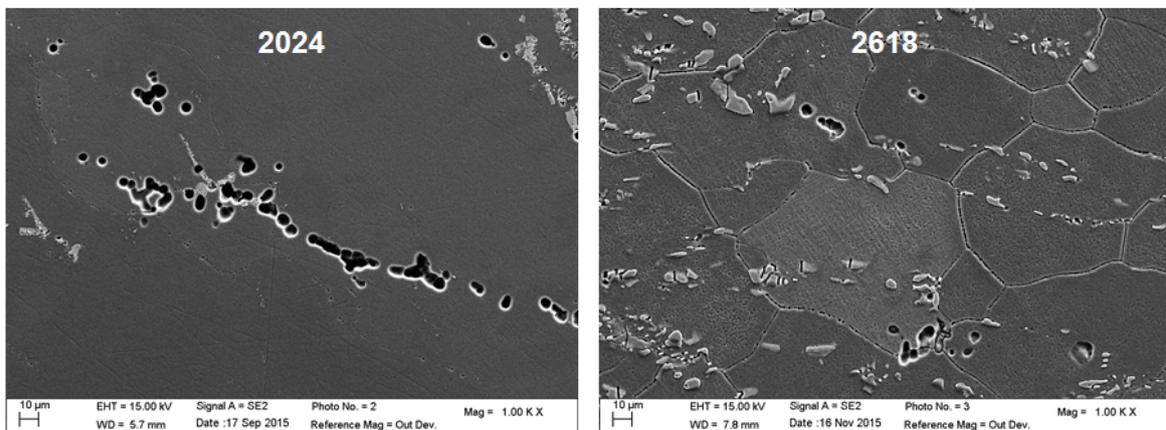


FIGURE 3.19 – Images MEB des alliages 2024 et 2618 décapés au Turco SmutGo NC

L'enrichissement en cuivre résultant de ce décapage sulfo-ferro-nitrique a déjà été montré pour un temps de décapage équivalent [50]. L'explication avancée est la dissolution sélective des autres éléments métalliques des particules S qui laisse à la surface le cuivre non dissous, correspondant au phénomène de *de-alloying* de cette particule [133], ou bien la dissolution de la matrice qui révèle du cuivre dans des particules dispersoïdes. Cependant, les images chimiques ToF-SIMS obtenues après dégraissage (Figure 3.20A) et après décapage (Figure 3.20B) sur la surface de l'alliage 2024 montrent que l'enrichissement en cuivre est homogène à la surface de l'alliage après décapage, alors que le cuivre est toujours très localisé après dégraissage, preuve de la présence des particules "grossières". Pour l'obtention de ces images, les échantillons ont préalablement été érodés environ 5 secondes par le canon d'ion césium du ToF-SIMS pour retirer l'oxyde natif.

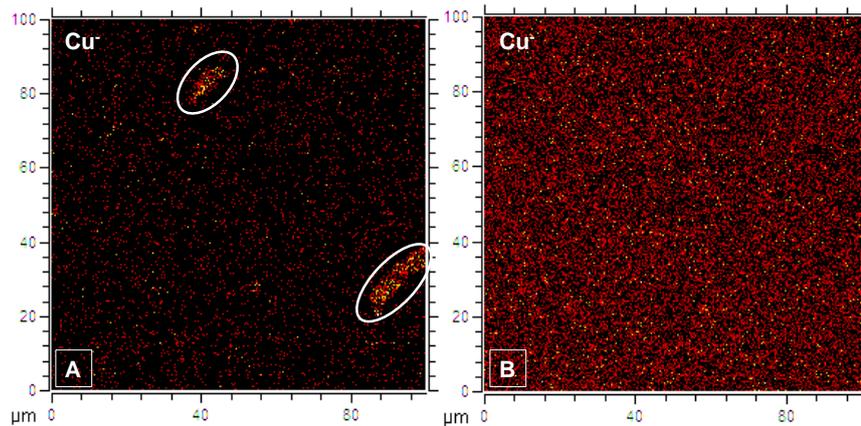


FIGURE 3.20 – Images chimiques ($100 \times 100 \mu\text{m}^2$) ToF-SIMS du cuivre (Cu^-) sur l’alliage 2024 après dégraissage (A) et après décapage (B)

Dès lors, l’hypothèse la plus probable est que des nanoparticules de cuivre se redéposent par réduction du cuivre dissout Cu^{2+} présent en solution suite à la dissolution, lors de l’étape de décapage, des particules intermétalliques riches en cuivre (Al_2Cu , Al_2CuMg). Ce mécanisme, déjà observé par Buchheit *et al.* [15], pourrait expliquer la répartition homogène du cuivre métallique à la surface des échantillons après décapage. Il pourrait être accompagné d’un enrichissement en cuivre métallique lié à la dissolution de l’aluminium de la matrice.

Pour l’alliage 2618, l’enrichissement en cuivre à la surface est accompagné par un enrichissement en nickel ainsi qu’en fer (qui devient détectable par XPS), ainsi qu’un appauvrissement en magnésium à la surface de l’alliage. La Figure 3.21 présente les spectres XPS du nickel ($\text{Ni } 2p_{3/2}$) et du magnésium ($\text{Mg } 1s$) avant et après décapage, ainsi que le spectre XPS du fer ($\text{Fe } 2p$) dont la quantité permet sa détection par XPS. Comme pour l’alliage 2024, l’enrichissement en cuivre à la surface de l’alliage 2618 provient de la dissolution clairement visible des précipités durcissants Al_2Cu sur la micrographie de la Figure 3.19 au niveau des joints de grain et même intragranulaire, ce cuivre se redéposant, ou à l’enrichissement au niveau de l’interface oxyde/métal lié à l’attaque de l’aluminium par le décapant.

Par contre, l’enrichissement en nickel et en fer prouve que les particules grossières sont peu impactées par le traitement de décapage. Notons tout de même que la quantité

de fer détectée peut être légèrement surestimée car une raie Auger du nickel $L_3M_{23}L_{45}$ est localisée à une énergie de liaison de 712 eV [128]. Cependant le doublet $Fe\ 2p_{3/2}/Fe\ 2p_{1/2}$ semble être présent sur la Figure 3.21. Enfin, l'appauvrissement en magnésium à la surface de cet alliage après ce prétraitement indique que ce composé est principalement présent à la surface sous sa forme oxydée et que le décapage permet l'élimination efficace de l'oxyde de magnésium en plus de celui d'aluminium.

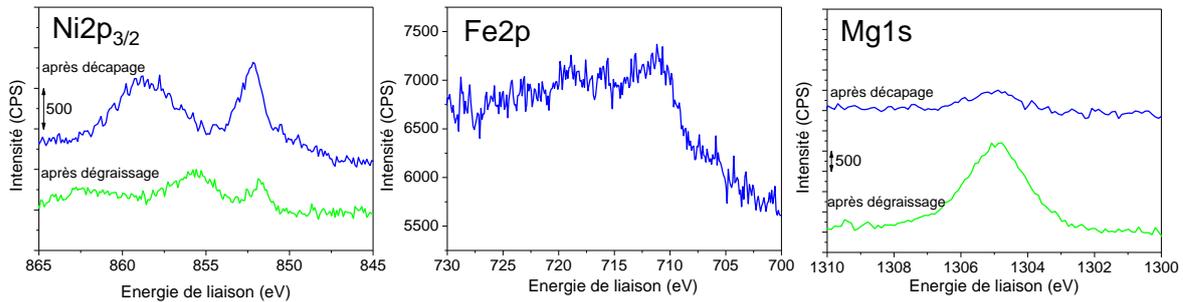


FIGURE 3.21 – Spectres XPS du nickel ($Ni\ 2p_{3/2}$) et du magnésium ($Mg\ 1s$) après dégraissage et après décapage, et spectre XPS du fer ($Fe\ 2p$) après décapage, sur l'alliage 2618

Les imageries chimiques réalisées après décapage confirment ces résultats (Figure 3.22). La présence localisée de nickel et de fer, dont des exemples ont été indiqués sur la Figure par des cercles blancs, montre que les particules Al_9FeNi ne sont pas éliminées après décapage. Le fer semble présent également sur la matrice de l'alliage, d'une part parce que l'alliage 2618 contient du fer dans sa composition (*cf.* chapitre 2), mais pourrait être aussi une indication d'un léger dépôt de fer issu du bain de décapage contenant des ions Fe^{3+} et comme montré par la référence [50]. Le cuivre est lui présent uniformément à la surface de l'alliage, ce qui confirme qu'il se redépose à la surface de l'alliage et peut être qu'il s'enrichit à l'interface alliage/oxyde. Le signal du cuivre (Cu^-) semble toutefois toujours légèrement plus intense au niveau des particules intermétalliques, ce qui confirme qu'il peut certainement substituer localement le nickel, les rayons atomiques de ces deux éléments étant très proches (1,25Å pour Ni, 1,28Å pour Cu [134]).

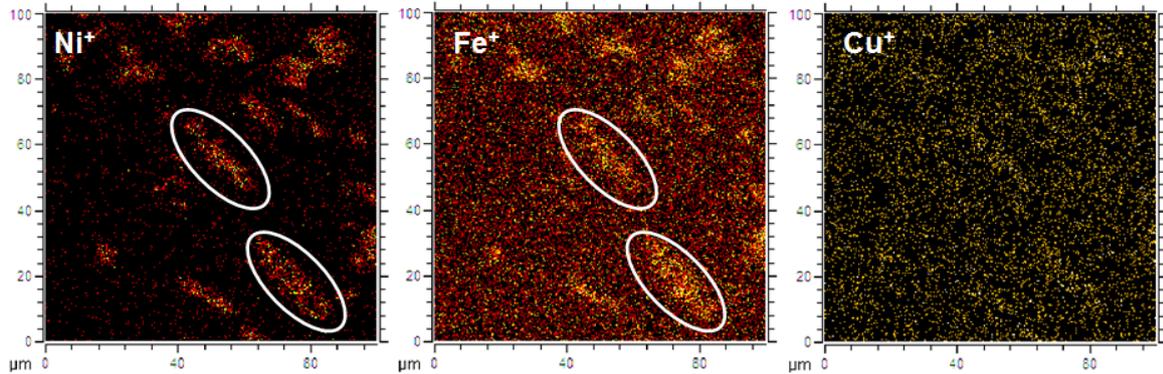


FIGURE 3.22 – Images chimiques ToF-SIMS ($100 \times 100 \mu\text{m}^2$, polarisation positive) du nickel, du fer et du cuivre sur l’alliage 2618 décapé. Les particules Al_9FeNi sont présentes à la surface de l’alliage

Enfin, un autre effet de ce prétraitement n’est pas de nature chimique mais morphologique : la création des trous en lieu et place des particules intermétalliques de grande dimension engendre une augmentation locale de la rugosité.

L’augmentation de la rugosité est une conséquence des traitements de décapage, puisque le substrat est attaqué. Pour les décapants basiques, l’attaque est homogène et crée une surface “bosselée” bien connue sur les alliages 2024 [135]. Les décapants sulfo-ferro-nitrique ont une action moindre sur l’aluminium et ciblent principalement les particules intermétalliques, ce qui engendre une augmentation de la rugosité plus locale. Cela est montré par microscopie AFM (Figure 3.23). Préalablement au décapage, la rugosité mesurée sur une surface de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ par AFM est de 22 nm. L’augmentation de la rugosité est très locale et dépend de la présence -ou non- des particules grossières décapées. Une zone éloignée ($\approx 100 \mu\text{m}$) des particules dissoutes a une rugosité équivalente à celle avant décapage (21,3 nm pour la zone A de la Figure 3.23), alors qu’une région à la périphérie d’une particule ôtée voit, quant-à elle, sa rugosité doubler (52 nm pour la zone B de la Figure 3.23). Le choix d’une zone en périphérie d’une particule enlevée et non en plein centre d’une région contenant plusieurs trous importants a été fait pour éviter d’endommager l’appareillage. Il est raisonnable de penser que la rugosité est bien plus importante dans une région contenant beaucoup de particules intermétalliques grossières décapées, comme le montrent Li *et al.* [98].

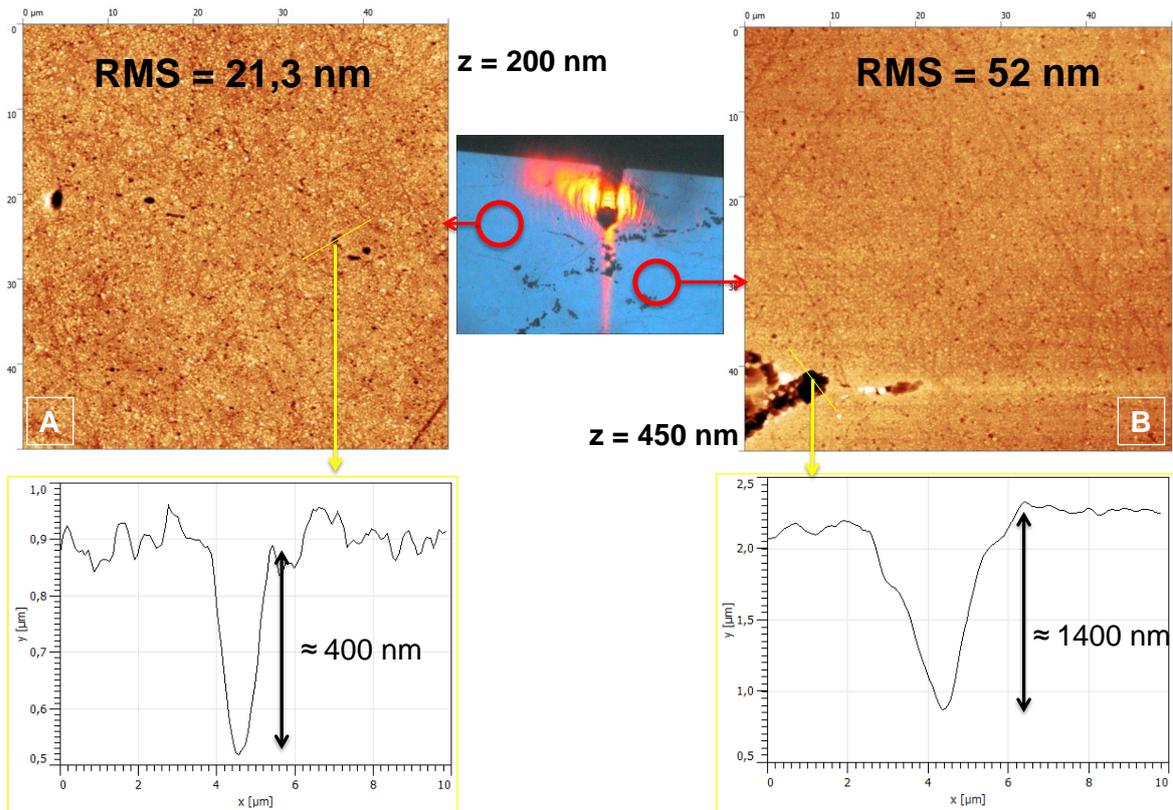


FIGURE 3.23 – Microscopie AFM ($50 \times 50 \mu\text{m}^2$) sur 2 zones différentes de l’alliage 2024 décapé : une zone “loin” des grosses particules intermétalliques décapées (A), et une à la périphérie d’une particule grossière décapée (B)

3.3 Conclusions

Dans un premier temps, la surface des matériaux d'étude a été caractérisée après polissage miroir (finition à $0,3 \mu\text{m}$). La pureté en surface de l'aluminium a été démontrée par analyses XPS. Les alliages 2024 et 2618 sont polyphasés et contiennent deux types de particules intermétalliques :

- Les précipités durcissants de petites dimensions ($\leq 200 \text{ nm}$) répartis de façon homogène à la surface de l'alliage,
- Les particules grossières, de plus grandes dimensions ($\geq 1 \mu\text{m}$), réparties de manière aléatoire à la surface de l'alliage.

Deux types de particules intermétalliques grossières ont été identifiées à la surface de l'alliage 2024, contrairement à la surface de l'alliage 2618, où seul un type de particule de grande dimension a pu être observé. En revanche, le durcissement structural des alliages 2024 et 2618 est assuré par la précipitation fine et homogène de la phase Al_2Cu . Les résultats sont résumés par le Tableau 3.4.

Alliage	Particule grossière	Précipité durcissant
2024	Al_2CuMg , $\text{Al}(\text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Si})$	Al_2Cu
2618	Al_9FeNi	Al_2Cu

TABLEAU 3.4 – Particules intermétalliques de grande dimension et précipités durcissants à la surface des alliages 2024 et 2618

Enfin, en faisant l'hypothèse d'une couche d'oxyde d'aluminium homogène et uniforme à la surface des matériaux, les épaisseurs des oxydes natifs ont pu être calculées grâce aux données XPS. Cet oxyde natif est légèrement plus épais sur l'aluminium pur ($\approx 5 \text{ nm}$) que sur les alliages 2024 et 2618 (respectivement ≈ 4 et $\approx 3,5 \text{ nm}$). Ceci est peut-être dû à des oxydes natifs moins homogènes, ou moins riches en aluminium, sur les particules intermétalliques [136, 137].

Dans un second temps, l'effet des prétraitements classiques sur la chimie de surface a été étudié.

Le dégraissage alcalin doux (*Sococlean A3431*, pH=10) désoxyde légèrement la surface de l'aluminium pur, alors qu'il n'a que très peu d'influence sur les épaisseurs des oxydes d'aluminium sur les surfaces des alliages 2024 et 2618. Ceci a été expliqué par la présence des particules intermétalliques sur les alliages, qui sont moins impactées par la désoxydation que la matrice adjacente. De plus, ce prétraitement enrichit légèrement en cuivre l'alliage 2024, et en nickel, magnésium et cuivre l'alliage 2618, et semble oxyder ces éléments, augmentant localement l'épaisseur de l'oxyde sur les particules "grossières".

Le décapant sulfo-ferro-nitrique étudié (*Turco SmutGoNC*, pH=0) engendre de nombreuses modifications à la surface des matériaux. Il détruit totalement l'oxyde natif à la surface des matériaux, et engendre la formation d'un oxyde final de beaucoup plus faible épaisseur (≤ 2 nm). En outre, il crée un fluorure d'aluminium à la surface des matériaux dû à la présence d'acide fluorhydrique ou NaHF_2 dans le bain de décapage. De plus, il entraîne la dissolution ou le déchaussage de la majorité des particules intermétalliques de grande dimension ainsi que des précipités durcissants à la surface de l'alliage 2024. Cependant, il n'a que très peu d'effet sur les particules grossières de l'alliage 2618, et se contente de dissoudre les précipités durcissants sur cet alliage. La dissolution des particules intermétalliques riches en cuivre entraîne une augmentation locale de la concentration en ions Cu^{2+} dans la solution de décapage. Cet enrichissement en ions Cu^{2+} au voisinage de l'interface alliage/électrolyte, et donc en présence d'aluminium métallique (connu comme étant un réducteur puissant, $E^0(\text{Al}^{3+}/\text{Al}^0) = -1,66$ V/ENH) engendre probablement le fait que le cuivre métallique se redépose de façon homogène à la surface des échantillons suivant la réaction $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}^0$ juste sous la couche d'oxy-fluorure d'aluminium. Ainsi, pour l'alliage 2024, les analyses XPS permettent d'estimer un enrichissement en surface d'environ 21 %at. de cuivre. Ce phénomène pourrait être accompagné par la dissolution sélective de l'aluminium métallique par le bain de décapage. Sur l'alliage 2618, le nickel et le fer sont aussi légèrement enrichis à la surface, certainement à cause de la plus faible quantité d'oxyde d'aluminium détecté

après décapage, et sont une preuve de la non-dissolution des particules Al_9FeNi par le bain de décapage. Le magnésium est, quant-à-lui, totalement éliminé de la surface, preuve de l'efficacité de ce traitement pour dissoudre des oxy/hydroxydes de magnésium. Enfin, la dissolution des particules intermétalliques grossières de l'alliage 2024 crée une rugosité locale importante (qui est déjà multipliée par 2 pour des zones où seule une particule "grossière" a été enlevée), avec la formation de trous de plusieurs micromètres de profondeur. Cette augmentation de la rugosité dépend de la présence -ou non- de particules de grande dimension sur les régions analysées.

La connaissance de l'état de surface des matériaux après les différentes étapes successives de préparation de surface va permettre l'étude de l'influence de ces prétraitements sur la conversion chimique de ces matériaux, qui est présentée dans le chapitre suivant.

Influence des prétraitements sur la couche de conversion TCP

Suite à l'étude de l'influence des prétraitements usuels sur l'état de surface de l'aluminium pur et des alliages 2024 et 2618, le traitement de conversion a été réalisé par immersion dans le bain *SurTec 650* pendant 4 minutes et à la température de 40°C (*cf.* chapitre 2). L'objectif de ce chapitre est de caractériser la couche de conversion formée sur les substrats non-prétraités dans un premier temps, puis de comprendre les influences des prétraitements sur la formation de cette couche. Pour cela, les méthodes de caractérisation chimique fine de surface (XPS et ToF-SIMS) ont été principalement utilisées pour étudier la composition ainsi que l'homogénéité de la couche. Ces observations ont été complétées par de l'imagerie par microscope électronique à balayage ou encore par microscopie optique.

Enfin, une discussion sur les effets du décapage sur la conversion sera menée, en essayant de hiérarchiser les paramètres de ce prétraitement influençant l'exfoliation de la couche TCP.

4.1 Caractérisation de la conversion sur les différents matériaux

4.1.1 Conversion sans prétraitement

4.1.1.1 Sur l'aluminium pur

Dans cette partie, la conversion sans application de prétraitement commercial a été réalisée sur les matériaux d'étude. Après conversion, le dépôt sur la surface donne une teinte légèrement bleutée aux échantillons préalablement polis miroir. L'analyse XPS de l'aluminium pur converti permet l'identification des éléments caractéristiques de la couche de conversion, que sont le zirconium, le chrome, l'oxygène et le fluor (Figure 4.1). L'aluminium a été détecté en petite quantité après conversion et le carbone issu de la contamination atmosphérique est toujours observé. Le spectre du carbone (C 1s) a été décomposé de la même manière que dans le chapitre 3. Le carbone étant issu de la contamination dû au passage à l'air des échantillons, son signal ne sera pas étudié dans ce chapitre. Il a cependant permis la compensation de l'effet de charge en calibrant l'énergie de liaison de tous les spectres XPS par rapport à la liaison aliphatique C-C à 285 eV. L'oxygène (O 1s) présente un spectre mal défini en énergie, contenant tous les oxydes et hydroxydes des différents métaux détectés (aluminium, zirconium et chrome), mais aussi de l'oxygène provenant de la contamination de surface. La complexité de ce spectre rend difficile sa décomposition, et c'est pour cela que la même décomposition que celle effectuée au chapitre 3 a été utilisée dans ce chapitre. Le fluor (F 1s) présente un pic très large également, et représentatif des fluorures d'aluminium et de chrome détectés.

Les différents éléments détectés sont en bon accord avec les caractérisations par XPS préalablement effectuées sur les couches de conversion au chrome trivalent [81, 86]. Cependant, le soufre n'a pas été détecté contrairement à ce qui a pu être observé par Qi *et al.* [86] pour la même conversion TCP.

Le spectre XPS du niveau de cœur le plus intense du zirconium (Zr 3d) présente un doublet séparé d'une énergie de 2,4 eV, avec un rapport d'aire de 2:3. Il correspond donc

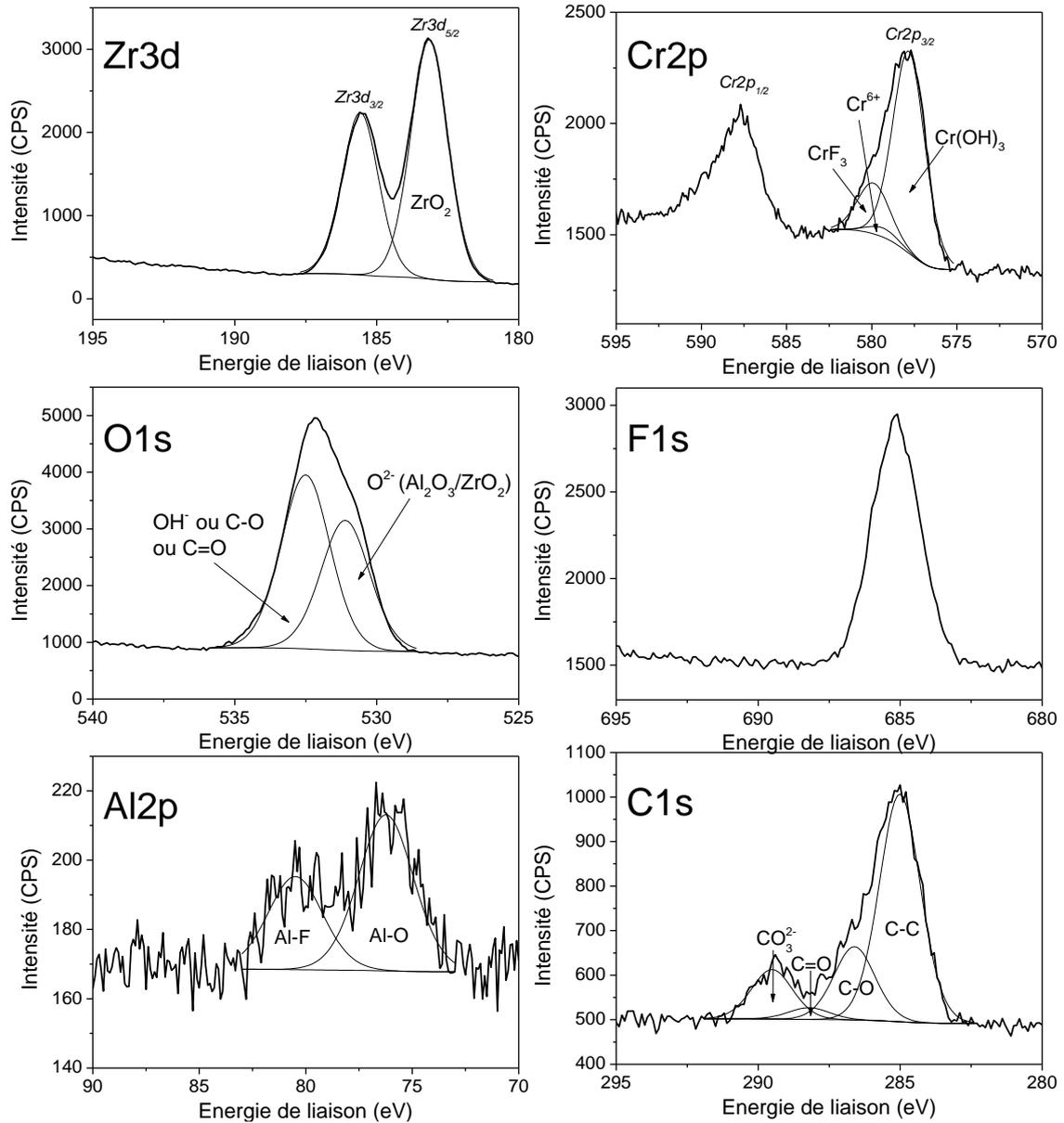


FIGURE 4.1 – Spectres XPS obtenus sur l'aluminium pur converti au *Surtec 650* : Zr 3d, Cr 2p, O 1s, F 1s, Al 2p et C 1s

au couplage spin-orbite Zr $3d_{5/2}$ et Zr $3d_{3/2}$ [138]. L'énergie de liaison des photoélectrons de l'orbitale Zr $3d_{5/2}$ ($E_l = 183,2$ eV) correspond à l'oxyde de zirconium ZrO_2 [139–141]. La présence de fluorure de zirconium n'a pas été clairement établie dans cette étude, contrairement à certains travaux sur les couches TCP ou sur les couches de conversion au zirconium [86, 142], mais une très faible quantité ne peut être exclue (en dessous de la limite de détection de l'XPS qui est d'environ 1 %at).

Le spectre XPS de Cr 2p présente un doublet, séparé de 9,8 eV, de rapport d'aire 1:2. Il correspond au couplage spin-orbite Cr $2p_{3/2}$ et Cr $2p_{1/2}$ [143]. Grâce à cette nette séparation, seul le signal correspondant à Cr $2p_{3/2}$ sera étudié dans la suite de ce rapport. La décomposition de ce pic fait intervenir trois composantes : la première à 577,7 eV, dont l'énergie à mi-hauteur est de $2,4 \pm 0,2$ eV, correspondant à l'hydroxyde de chrome $Cr(OH)_3$, bien que son énergie de liaison soit légèrement supérieure à celles reportées dans la bibliographie ($577,4 \pm 0,2$ eV) [86, 144–146]. Cela peut être expliqué par une charge légèrement différente du chrome 3+ par rapport au carbone. On ne peut pas non plus exclure la présence de liaisons fluorées à cette énergie de liaison, qui formeraient ainsi un hydroxy-fluorure de chrome trivalent. La deuxième composante est à une énergie de liaison égale à 579,4 eV avec une largeur à mi-hauteur de 2,2 eV et est attribuée à du chrome hexavalent. Cela est confirmé par l'oxydation ultérieure des couches de conversion par l'eau oxygénée qui a permis de localiser le pic correspondant au Cr^{VI} à cette énergie de liaison (*cf.* chapitre 5). Ce pic est en bon accord avec les données bibliographiques pour le chrome hexavalent [86, 143]. Enfin, la troisième composante à haute énergie de liaison (580 eV) correspond au fluorure de chrome CrF_3 [86, 144]. On remarque que le chrome hexavalent est très faiblement détecté à la surface de l'aluminium pur converti, à la limite de sensibilité de l'appareillage, et que les très proches énergies de liaison entre fluorure de chrome et chrome hexavalent rend incertaine la quantification en Cr^{VI} réalisée.

L'intensité du spectre de l'aluminium (Al 2p) est très faible. Néanmoins, il est attribué à un mélange oxyde/hydroxyde (à 76,1 eV) et fluorure (à 80,4 eV). Cette dernière valeur est très élevée pour le fluorure d'aluminium [131] ayant une énergie de liaison d'environ 78 eV, indiquant peut être un effet de charge différent pour ce composé

4.1. CARACTÉRISATION DE LA CONVERSION SUR LES DIFFÉRENTS MATÉRIAUX

%at.(Al ³⁺)	%at.(Zr ⁴⁺)	%at.(Cr ³⁺)	%at.(Cr ⁶⁺)	%at.(O ²⁻)	%at.(F ⁻)
6,2	16,5	5,5	0,2	61,3	10,3

TABLEAU 4.1 – Composition, obtenue par XPS, de l’extrême surface de la couche de conversion *Surtec 650* sur l’aluminium pur

de celui de l’oxyde d’aluminium. Cela pourrait s’expliquer par la présence de particules de fluorure d’aluminium présentant un contact faible avec la surface.

Une analyse quantitative a été effectuée. Le carbone n’a pas été quantifié car il se trouve seulement à la surface sous forme de contamination et ne fait donc pas parti de la couche de conversion. Les résultats sont présentés dans le Tableau 4.1.

Le zirconium est le cation majoritaire de la couche de conversion, le ratio zirconium sur chrome est 3:1. Il est légèrement plus faible que celui trouvé par Qi *et al.* sur la conversion TCP de l’aluminium pur (3,7:1) [86], ces auteurs utilisant une durée de conversion deux fois plus courte. Guo et Frankel [81] indiquent que la couche TCP est constituée à 40% en masse de zirconium, alors que le chrome ne compose que 10% en masse de la couche de conversion. Ce ratio, et les études précédentes, montrent clairement que les couches de conversion au chrome trivalent sont principalement composées d’oxyde de zirconium en surface. Les fluorures détectés à la surface sont en partie liés au chrome sous forme de fluorure de chrome, et le restant est lié à l’aluminium pour former un fluorure d’aluminium. Enfin l’oxygène est très présent dans la couche, sous la forme d’oxyde de zirconium et d’hydroxyde de chrome mais aussi d’oxyde d’aluminium et de contamination de surface avec le carbone. D’un point de vue stœchiométrique, l’équilibre des charges n’est pas rigoureusement respecté, car la quantité d’oxygène est légèrement surévaluée à cause de l’oxygène lié au carbone qui n’a pas été retiré. Si cette soustraction est effectuée, d’après la décomposition du signal du carbone C 1s, environ 13%at. d’oxygène est soustrait aux 61,3% quantifiés, et l’équilibre des charges est alors respecté. De plus, grâce aux décompositions présentées par la Figure 4.1, on peut déterminer que 2,3%at. d’aluminium et 1,1%at. de chrome sont liés au fluor. En prenant la stœchiométrie AlF₃ et CrF₃, la quantité théorique

de fluor à la surface devrait être $3 \cdot (2,3+1,1) = 10,2\% \text{at.}$, très proche de la quantité expérimentale déterminée ($10,3\% \text{at.}$). Cela confirme la décomposition et les attributions effectuées sur la Figure 4.1. Néanmoins, il est nécessaire de prendre ces quantifications avec précaution. En effet, l’XPS nous apporte seulement une information d’extrême surface, seuls environ les 10 premiers nanomètres de la couche sont analysés, et c’est pour cette raison que les valeurs en chrome et zirconium sont importantes, car la couche est enrichie en ces éléments en extrême surface comme nous le montrerons grâce aux analyses en profondeur de la couche par profilométrie ToF-SIMS.

Pour étudier la structure de la couche de conversion, des profils ToF-SIMS ont été réalisés. Le profil sur l’aluminium pur directement converti (sans prétraitement) est présenté par la Figure 4.2. Les profils ont été acquis en polarité négative (détection des ions négatifs) car ce mode offre une meilleure sensibilité aux oxydes ou hydroxydes. Les ions caractéristiques de la couche de conversion et du substrat sont représentés : Al_2^- ($m=53,96$), AlO_2^- ($m=58,97$), AlF_2^- ($m=64,98$), CrO_2^- ($m=83,93$) et ZrO_2^- ($m=121,89$). Ils représentent respectivement l’aluminium métallique (le substrat), l’oxyde d’aluminium, le fluorure d’aluminium, l’hydroxyde de chrome et l’oxyde de zirconium. Le profil de l’ion $^{18}\text{O}^-$ ($m=18,00$) a aussi été enregistré et est caractéristique de la présence d’une couche oxydée. Cet ion a été choisi car l’ion représentatif de l’isotope prépondérant de l’oxygène ($^{16}\text{O}^-$) sature le détecteur. Enfin, l’intensité des ions a été tracée en échelle logarithmique afin de mieux percevoir les variations d’intensité des ions donnant de faibles intensités.

Trois régions sont visibles sur ce profil :

- **i** : l’extrême surface de la couche de conversion, où les signaux CrO_2^- et ZrO_2^- sont très intenses. Cette région est riche en hydroxyde de chrome et en oxyde de zirconium, d’après les résultats XPS. De plus, le chrome est situé légèrement plus proche de l’extrême surface que le zirconium, car l’intensité maximale de l’ion CrO_2^- est atteinte pour des temps d’érosion plus courts que celle de l’ion ZrO_2^- , respectivement environ 7 s pour le premier et 15 s pour le second,
- **ii** : la partie interne de la couche de conversion, où les signaux AlO_2^- et AlF_2^- sont très intenses contrairement aux intensités des ions CrO_2^- et ZrO_2^- qui chutent

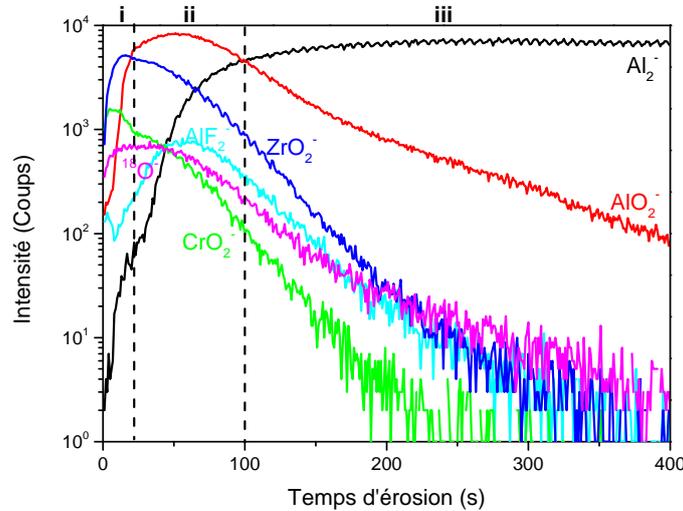


FIGURE 4.2 – Profil ToF-SIMS d'un échantillon d'aluminium pur converti directement. Aire analysée : $100 \times 100 \mu\text{m}^2$, aire érodée : $300 \times 300 \mu\text{m}^2$

significativement. Cette région interfaciale entre la couche et le substrat est donc enrichie en fluorure et en oxyde d'aluminium,

- **iii** : le substrat, caractérisé par le signal très élevé de l'ion Al_2^- , qui atteint un plateau d'intensité après environ 100 secondes d'érosion. Dans le substrat, l'ensemble des signaux caractéristiques des oxydes, hydroxydes et fluorures chutent significativement.

Cette structure de la couche de conversion a déjà été montrée sur l'aluminium pur par Qi *et al.* [86] par analyse EDX sur des microscopies électronique à transmission (MET), ainsi que sur l'alliage 2024 par Li *et al.* [85] par spectroscopie de décharge lumineuse (*GDOES*). Elle est vérifiée ici par profilométrie ToF-SIMS.

De plus, les profondeurs des cratères formés après érosion de la surface ont été mesurées par profilométrie optique. Une vitesse moyenne d'érosion de la couche de conversion, par les ions césium du canon d'abrasion du ToF-SIMS, a pu être déterminée et est d'environ $0,55 \text{ nm/s}$. Ainsi, on peut calculer l'épaisseur de la couche de conversion dans la zone analysée, à partir de la durée nécessaire pour traverser la couche de conversion et atteindre le substrat métallique, ici environ 100 s, soit une couche d'environ 55 nm d'épaisseur. Cette valeur est légèrement plus faible que celle déterminée par Qi

et al. [86] (environ 80 nm) mais ces auteurs ont effectué un polissage électrochimique de l'aluminium pur avant le dépôt. Enfin, il est possible que la vitesse d'érosion de la couche de conversion soit légèrement plus élevée que celle du substrat métallique, induisant ainsi une erreur lorsque la profondeur du cratère total (couche + début du substrat) a été mesurée.

4.1.1.2 Sur les alliages 2024 et 2618

La couche de conversion sur les alliages d'aluminium utilisés dans cette étude présente une composition et une structure très proche de celle formée sur l'aluminium pur. Cela permettra de valider l'aluminium pur comme un bon matériau modèle pour étudier l'influence des prétraitements sur la conversion.

Les spectres XPS obtenus après conversion des alliages sans aucun prétraitement indiquent la formation des mêmes espèces chimiques à la surface. Afin d'éviter les répétitions, seuls les spectres obtenus sur l'alliage 2024 converti seront discutés ici, et sont présentés dans la Figure 4.3.

Les spectres du carbone de contamination (C 1s) et de l'oxygène (O 1s, pic symétrique dont la largeur à mi-hauteur est grande, qui ne présente pas une résolution suffisante pour être décomposé) sont semblables à ceux déjà observés sur l'aluminium pur. Ils ne seront pas présentés ni discutés dans cette partie. Le spectre XPS du fluor (F 1s) n'a pas été décomposé. Il présente un mélange de fluorure de chrome et d'aluminium.

Le spectre XPS du chrome (Cr 2p_{3/2}) présente les trois mêmes composantes que celles observées sur l'aluminium pur, c'est-à-dire un hydroxyde de chrome, un fluorure de chrome et une très faible quantité de chrome hexavalent.

Le spectre XPS du zirconium (Zr 3d_{5/2}) est décomposé en un seul pic à une énergie de liaison de 183 eV correspondant, comme pour l'aluminium pur, à l'oxyde de zirconium ZrO₂.

Le signal de l'aluminium (Al 2s), peu intense, se décompose en un pic correspondant à l'élément oxydé Al³⁺ à 121 eV et un pic correspondant à l'élément métallique à 117,7 eV. La présence du signal de l'aluminium métallique par XPS est une preuve que la couche de conversion n'est pas complètement couvrante à la surface de l'alliage. En effet, cette

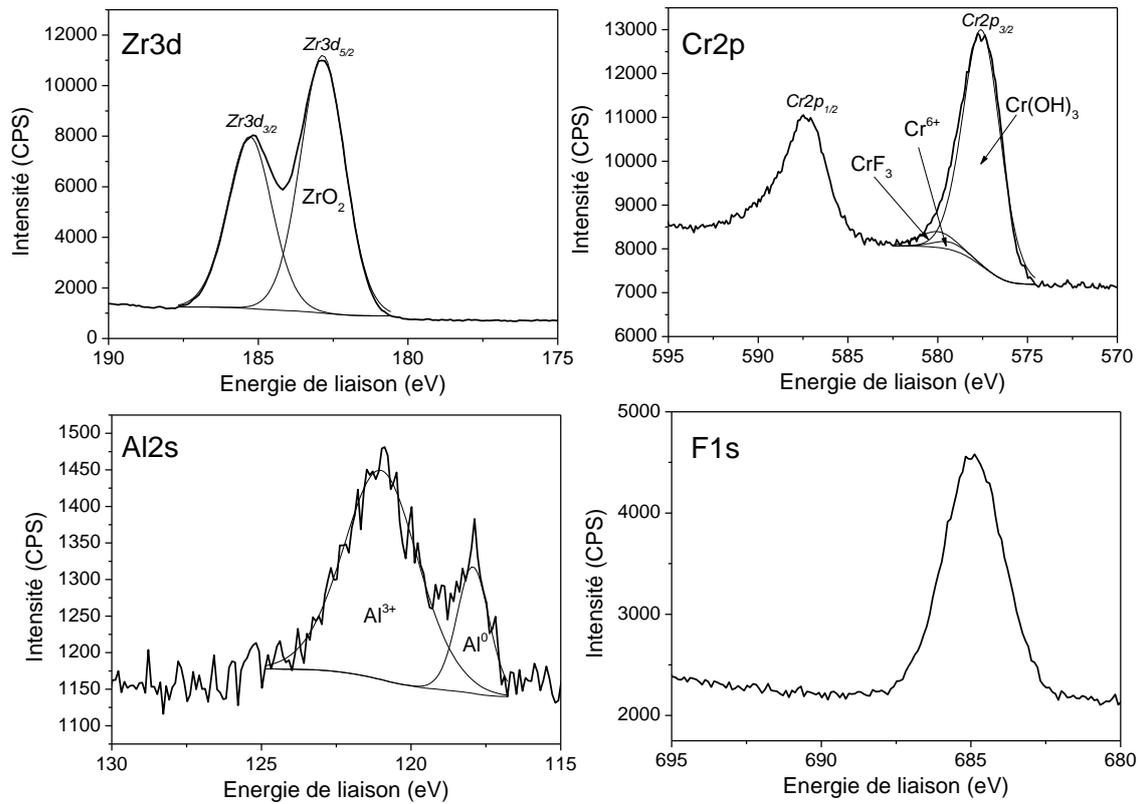


FIGURE 4.3 – Spectres XPS obtenus sur l’alliage 2024 converti au *Surtec 650* : Zr 3d, Cr 2p, Al 2s et F 1s

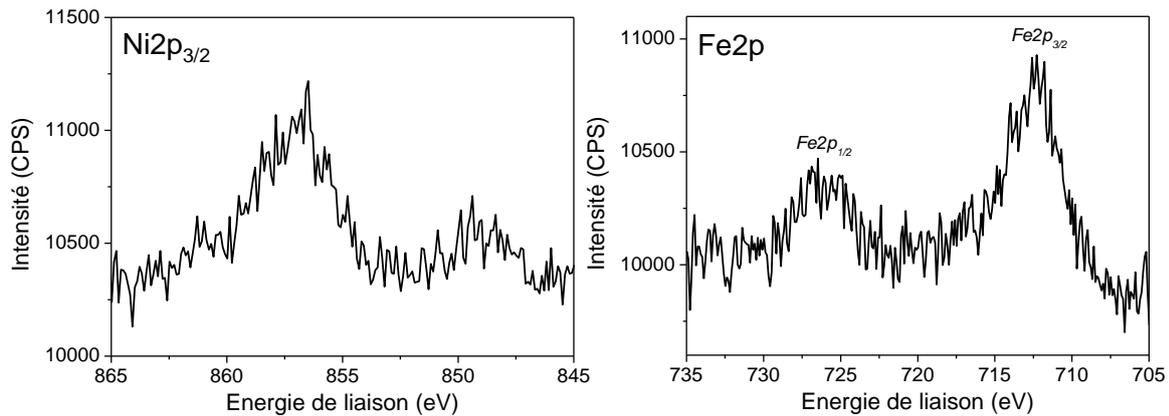


FIGURE 4.4 – Spectres XPS du nickel (Ni 2p_{3/2}) et du fer (Fe 2p) obtenus sur l’alliage 2618 après conversion au *Surtec 650*

couche de conversion est plus épaisse que la profondeur d’analyse de l’XPS (*cf.* profils ToF-SIMS), qui est d’environ 10 nm. Dès lors, le signal de l’aluminium métallique ne peut provenir que de zones à la surface non couvertes par la couche de conversion. Nous verrons dans la partie suivante qu’un taux de recouvrement approximatif de la couche de conversion (ici d’environ 96%) a pu être calculé grâce à la décomposition des spectres de l’aluminium (*cf.* §4.1.1.3).

De la même façon, la couche de conversion sur l’alliage 2618 n’est pas totalement couvrante. Sur cet alliage, le nickel et le fer ont été détectés sous leur forme oxydée : les énergies de liaison des pics associés à Ni 2p_{3/2} et Fe 2p_{3/2} sont respectivement de, 856,7 eV et 712,3 eV [147–149]. Les spectres sont présentés dans la Figure 4.4. Ces éléments font parti des particules intermétalliques “grossières” caractéristiques de cet alliage, et sont certainement des marqueurs de défauts locaux de la couche de conversion. Cela sera discuté dans la suite de ce travail.

De façon intéressante, le cuivre n’a pas été détecté à la surface des alliages, bien qu’il soit l’élément d’alliage majoritaire.

Enfin, tout comme pour l’aluminium pur, une quantification a été effectuée et les résultats sont montrés dans le Tableau 4.2. Le carbone de contamination n’a, de nouveau, pas été pris en compte dans ce calcul, tout comme l’aluminium métallique.

4.1. CARACTÉRISATION DE LA CONVERSION SUR LES DIFFÉRENTS MATÉRIAUX

Alliage	%at.(Al ³⁺)	%at.(Zr ⁴⁺)	%at.(Cr ³⁺)	%at.(Cr ⁶⁺)	%at.(O ²⁻)	%at.(F ⁻)	%at.(Ni)	%at.(Fe)
AA2024	5,8	19,5	8,9	0,2	59,4	6,2	-	-
AA2618	1,9	12,3	8,1	0	63,8	12,5	0,6	0,8

TABLEAU 4.2 – Composition, obtenue par XPS, de l’extrême surface après conversion *Surtec 650* sur les alliages 2024 et 2618

Le zirconium reste bien le cation majoritaire dans ces couches de conversion. De plus, comparativement à l’aluminium pur converti, on détecte moins d’aluminium à la surface des échantillons. Le revêtement semble donc plus couvrant. Pour l’alliage 2024, le ratio zirconium sur chrome est d’environ 2:1 légèrement inférieur à celui déterminé sur l’aluminium pur, la quantité de zirconium détectée restant en bon accord avec celle relevée par XPS par Qi *et al.* [87]. Pour l’alliage 2618 ce ratio est environ de 1,5:1. La différence marquée des ratios Zr/Cr pour les alliages convertis par rapport à l’aluminium pur converti s’explique par la détection d’une quantité importante de chrome trivalent (environ 9 et 8 %at. sur les alliages 2024 et 2618 respectivement) en surface. La raison de cet enrichissement en chrome à la surface des alliages sera discutée ultérieurement dans ce travail, par l’étude de la conversion sur les particules intermétalliques de grande dimension sur les deux alliages (*cf.* §4.2.4). Le chrome hexavalent est détecté sous la forme de trace à la surface de l’alliage 2024, et n’est pas détecté à la surface de l’alliage 2618. Cela confirme bien que ce composé est très faiblement présent à la surface des échantillons convertis et analysés après moins de 24h à l’air. La quantité de fluor est deux fois plus grande à la surface de l’alliage 2618 que sur l’alliage 2024. Bien qu’il soit encore difficile d’expliquer cette différence, il est possible que les éléments d’alliage détectés par XPS sur l’alliage 2618 soient liés en partie au fluor, et donc responsables d’une concentration plus élevée et des hautes énergies de liaison des pics XPS associés au nickel et au fer, par rapport aux valeurs décrites dans la littérature pour les oxydes (Figure 4.4). Notons cependant que les éléments d’alliage détectés sont très faiblement présents à la surface (proche de la limite de détection de l’XPS).

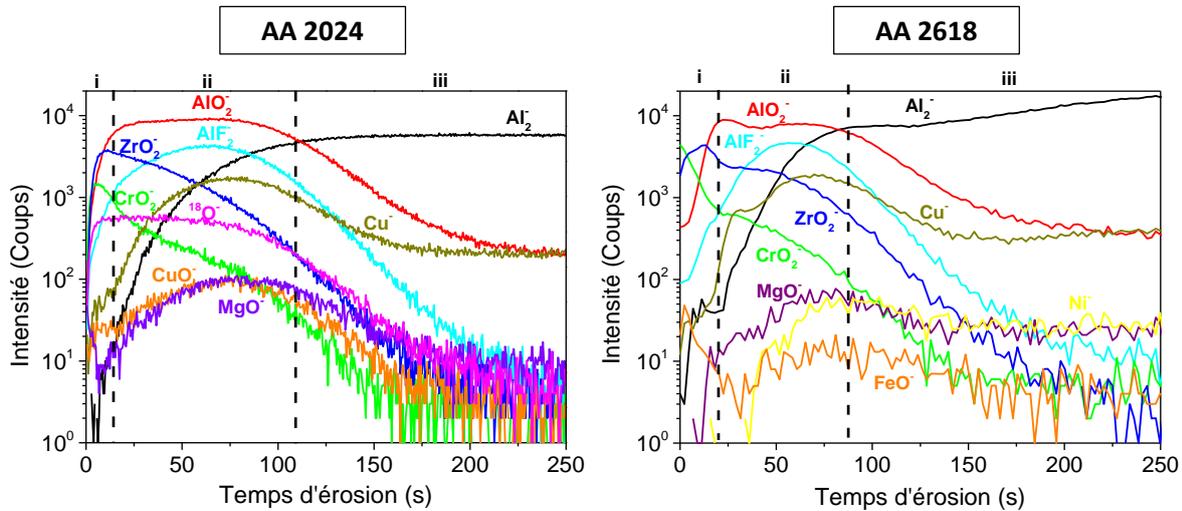


FIGURE 4.5 – Profil ToF-SIMS des alliages 2024 et 2618 convertis directement. Aire analysée : $100 \times 100 \mu\text{m}^2$, aire érodée : $300 \times 300 \mu\text{m}^2$

Les profils ToF-SIMS sur les deux alliages convertis ont été réalisés (Figure 4.5). En plus des ions préalablement présentés, les profils des ions caractéristiques des éléments d’alliages ont été tracés également : Cu^- ($m=62,94$) caractéristique du cuivre métallique ou du cuivre contenu dans l’oxyde de cuivre, CuO^- ($m=78,94$) caractéristique de l’oxyde de cuivre, MgO^- ($m=39,98$) caractéristique de l’oxyde de magnésium (Mg^- n’est pas détecté en polarité négative), FeO^- ($m=71,93$) caractéristique de l’oxyde de fer (Fe^- n’est pas détecté en polarité négative) et enfin Ni^- ($m=57,94$) caractéristique du nickel métallique.

On remarque que la couche de conversion possède la même structure que celle observée sur l’aluminium pur, c’est-à-dire (i) une couche externe enrichie en oxyde de zirconium et en hydroxyde de chrome, (ii) une couche interne proche de l’interface principalement composée d’oxyde et de fluorure d’aluminium et enfin (iii) l’alliage métallique substrat. Les épaisseurs de la couche TCP sont proches de celle estimée sur l’aluminium pur converti, avec une couche d’une épaisseur d’environ 60 nm sur l’alliage 2024 et d’environ 50 nm sur l’alliage 2618. Ces épaisseurs sont en bon accord avec les récents travaux de Li *et al.* [85], Guo et Frankel [81] et Qi *et al.* [87, 99] sur l’alliage

2024. C'est la première fois que la couche de conversion TCP a été caractérisée sur l'alliage 2618, et la première fois par ToF-SIMS sur l'alliage 2024, à notre connaissance.

En résumé, la couche de conversion TCP est donc d'une épaisseur supérieure ou égale à 50 nm sur l'ensemble des matériaux analysés. Il est donc certain que les caractérisations effectuées par XPS ne sondent que la partie externe de la couche, précisément la partie enrichie en chrome et zirconium de la couche TCP. Cela explique les valeurs élevées en chrome et en zirconium déterminées à partir des données XPS et quantifiées dans les Tableaux 4.1 et 4.2.

De plus, il est impossible que le substrat métallique soit visible par XPS sauf si la couche de conversion n'est pas présente dans certaines régions. En outre, d'après les profils ToF-SIMS, seule la partie interne de la couche est enrichie en fluorure et oxyde d'aluminium, il semble donc que les photoélectrons détectés en XPS et correspondant à l'oxyde d'aluminium, ne proviennent que de régions n'ayant pas été converties. C'est à partir de ces hypothèses que le calcul d'un taux de recouvrement de la surface par la couche de conversion va pouvoir être établi.

4.1.1.3 Calcul du taux de recouvrement " Θ " à partir des données XPS

Le taux de recouvrement Θ de la couche de conversion *Surtec 650* sur les différents matériaux a été calculé en prenant un modèle simplifié de la surface de nos échantillons, qui est présenté par la Figure 4.6. Ce taux de recouvrement varie entre 0 et 1, 0 signifiant que le zirconium, *i.e.* la couche de conversion, ne s'est pas déposé, 1 signifiant que la couche de conversion est continue sur la surface. En effet, ce modèle repose sur l'hypothèse que tout l'aluminium détecté en XPS provient des régions qui ne sont pas converties. Cette hypothèse sera discutée par la suite. La couche de conversion est assimilée à un oxy-fluorure mixte de chrome et de zirconium, et l'intensité du pic de zirconium sera utilisée pour les calculs. L'épaisseur de cette couche est considérée comme "infinie" par rapport à la profondeur d'analyse de l'XPS.

Ces hypothèses sont justifiées par l'acquisition des profils ToF-SIMS, où il apparaît que la couche de conversion est enrichie en zirconium et en chrome en extrême surface

et qu'elle a une épaisseur de plus de 50 nm quels que soient les matériaux convertis, largement supérieure donc à l'épaisseur analysée par XPS (≈ 10 nm).

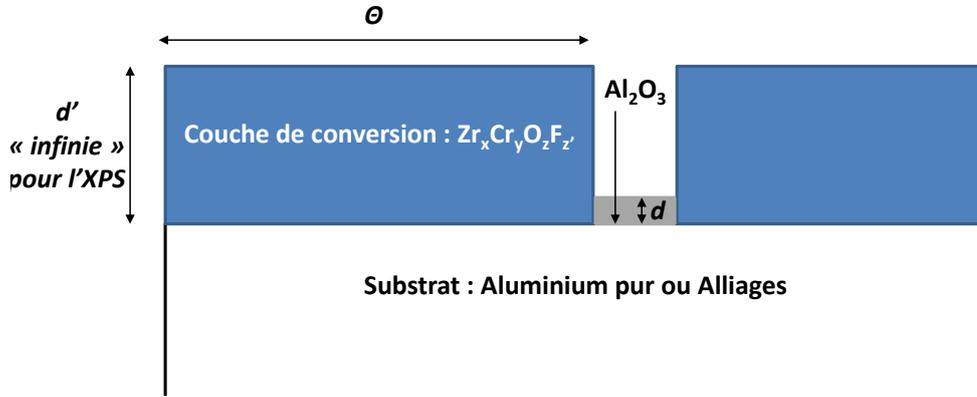


FIGURE 4.6 – Schéma du modèle pour le calcul du taux de recouvrement Θ de la couche de conversion sur les différents matériaux

Deux cas se sont présentés dans cette étude en fonction des résultats XPS obtenus. Dans le premier cas (modèle 1) un pic associé à l'aluminium métallique est détecté lors de l'analyse XPS. Dès lors, le modèle d'un oxyde d'aluminium d'une épaisseur finie (d sur la Figure 4.6) au dessus de l'aluminium métallique a été considéré. L'intensité du pic correspondant à l'aluminium métallique peut donc s'écrire de la manière suivante (avec un angle de détection des photoélectrons toujours égal à 90°) :

$$I_{Almet}^{Al} = k \cdot (1 - \Theta) \cdot T_{Al} \cdot \sigma_{Al} \cdot D_{Almet}^{Al} \cdot \exp\left(\frac{-d}{\lambda_{Alox}^{Al}}\right) \cdot \int_d^\infty \exp\left(\frac{-(z-d)}{\lambda_{Almet}^{Al}}\right) dz \quad (4.1)$$

$$I_{Almet}^{Al} = k \cdot (1 - \Theta) \cdot T_{Al} \cdot \sigma_{Al} \cdot D_{Almet}^{Al} \cdot \exp\left(\frac{-d}{\lambda_{Alox}^{Al}}\right) \cdot \lambda_{Almet}^{Al} \quad (4.2)$$

Le facteur $(1-\Theta)$ représente la fraction non recouverte par la couche de conversion où l'aluminium métallique est visible, puisque Θ représente la fraction d'aire recouverte par la couche de conversion. Les autres paramètres ont été présentés dans la partie expérimentale (*cf.* chapitre 2) et les différentes valeurs utilisées pour ces paramètres sont listées dans l'Annexe A.

Le second cas (modèle 2) est lorsque le pic d'aluminium métallique n'est pas détecté, mais seulement celui correspondant à l'aluminium oxydé. Dans ce cas-là, l'hypothèse

choisie est celle d'une couche d'oxyde d'aluminium d'épaisseur "infinie" ($d = \infty$ sur la Figure 4.6) pour l'XPS dans les régions où l'aluminium est détecté. L'intensité du pic d'oxyde d'aluminium peut donc s'écrire de la manière suivante :

$$I_{Al_{ox}}^{Al} = k \cdot (1 - \Theta) \cdot T_{Al} \cdot \sigma_{Al} \cdot \lambda_{Al_{ox}}^{Al} \cdot D_{Al_{ox}}^{Al} \quad (4.3)$$

Quel que soit le cas, l'intensité du zirconium dans la couche de conversion aura toujours la même expression, donnée par l'équation suivante, correspondant à une couche épaisse :

$$I_{TCP}^{Zr} = k \cdot \Theta \cdot T_{Zr} \cdot \sigma_{Zr} \cdot \lambda_{TCP}^{Zr} \cdot D_{TCP}^{Zr} \quad (4.4)$$

Pour la valeur du libre parcours moyen inélastique (λ_{TCP}^{Zr}), la couche de conversion a été assimilée à une couche d'oxyde de zirconium ZrO_2 . Le facteur D_{TCP}^{Zr} a été calculé de la manière suivante :

$$D_{TCP}^{Zr} = \%at.(Zr) \cdot \frac{d(ZrO_2)}{M(ZrO_2)} \quad (4.5)$$

Avec $\%at.(Zr)$ la quantité de zirconium dans la couche de conversion (composée de zirconium, chrome, oxygène et fluor), $d(ZrO_2)$ la densité de l'oxyde de zirconium et $M(ZrO_2)$ la masse molaire de l'oxyde de zirconium.

Dès lors, en faisant le ratio entre les expressions associées à l'intensité du zirconium et de l'aluminium métallique (modèle 1) ou du zirconium et de l'aluminium dans l'oxyde (modèle 2), le taux de recouvrement s'exprime de la manière suivante :

Modèle 1

$$\Theta = \left[1 + \frac{I_{Al_{met}}^{Al} \cdot \sigma_{Zr} \cdot \lambda_{TCP}^{Zr} \cdot D_{TCP}^{Zr} \cdot T_{Zr}}{I_{TCP}^{Zr} \cdot \sigma_{Al} \cdot \lambda_{Al_{met}}^{Al} \cdot D_{Al_{met}}^{Al} \cdot T_{Al}} \cdot \exp\left(\frac{d}{\lambda_{Al_{ox}}^{Al}}\right) \right]^{-1} \quad (4.6)$$

Modèle 2

$$\Theta = \left[1 + \frac{I_{Al_{ox}}^{Al} \cdot \sigma_{Zr} \cdot \lambda_{TCP}^{Zr} \cdot D_{TCP}^{Zr} \cdot T_{Zr}}{I_{TCP}^{Zr} \cdot \sigma_{Al} \cdot \lambda_{Al_{ox}}^{Al} \cdot D_{Al_{ox}}^{Al} \cdot T_{Al}} \right]^{-1} \quad (4.7)$$

L'hypothèse la plus discutable pour effectuer le calcul de ce taux de recouvrement vient du modèle choisi : il n'est pas certain que tout l'aluminium détecté provienne des régions où la couche de conversion n'est pas présente. Cependant, le but même de la conversion chimique est de remplacer l'oxyde d'aluminium natif par une couche d'oxy-hydroxyde mixte de chrome et de zirconium, et nous avons pu voir que la couche était très enrichie en ces éléments en extrême surface, zone analysée par l'XPS.

Les calculs ont été menés pour les trois substrats et les valeurs du taux de recouvrement sont listées dans le Tableau 4.3. Ces valeurs correspondent à des moyennes obtenues après analyse par XPS de 3 échantillons.

Substrat	Θ	Modèle utilisé
Al pur	0,89±0,05	Modèle 2
AA 2024	0,96±0,03	Modèle 1
AA 2618	0,97±0,02	Modèle 2

TABLEAU 4.3 – Taux de recouvrement (Θ) de la couche *Surtec 650* estimé par XPS sur les trois matériaux étudiés

On remarque que ces taux de recouvrement sont élevés (proches de 1) pour tous les matériaux, signe d'une couche relativement couvrante à la surface. Ces valeurs vont servir de référence pour étudier la continuité de la couche de conversion sur la surface après introduction des prétraitements de dégraissage et de décapage dans la gamme de traitement de surface.

Ayant connaissance de la composition, de la structure et de la continuité de la couche sur des échantillons juste polis avant conversion, l'influence des prétraitements conventionnels sur cette couche TCP a pu être déterminée, et fait l'objet du paragraphe suivant.

4.1.2 Conversion après dégraissage et après décapage

Les prétraitements utilisés sont ceux étudiés dans le chapitre précédent (chapitre 3) :

- Un dégraissant alcalin doux (pH=10) *Sococlean A3431*, utilisé 6 minutes à 45°C,
- Un décapant sulfo-ferro-nitrique acide (pH=0) *Turco SmutGo NC*, utilisé 5 minutes à 45°C.

Les caractérisations de la couche de conversion *SurTec 650* déposée après dégraissage ou après dégraissage et décapage ont été menées en deux étapes : la première est une caractérisation chimique de la surface effectuée par spectroscopie XPS et imagerie ToF-SIMS, la seconde est une caractérisation de la structure en profondeur (l'agencement) et de l'épaisseur de la couche par profilométrie ToF-SIMS.

4.1.2.1 Analyses de surface des matériaux après différents prétraitements

La Figure 4.7 présente les spectres XPS de l'aluminium après conversion sur l'aluminium pur (Al 2p) et sur les alliages 2024 et 2618 (Al 2s) pour les différents prétraitements : échantillons polis (A, en rouge) ; échantillons polis et dégraissés (B, en vert) et échantillons polis dégraissés et décapés (C, en bleu).

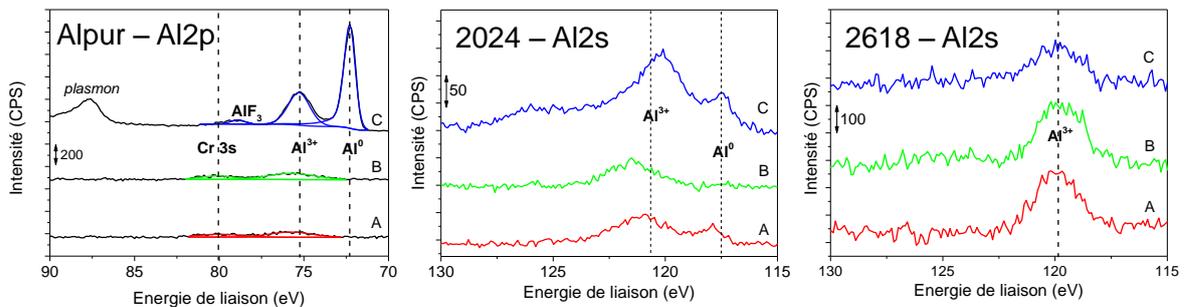


FIGURE 4.7 – Spectres XPS de l'aluminium sur les trois matériaux obtenus après conversion et après différents prétraitements : aucun (A), dégraissage (B) et dégraissage+ décapage (C)

La quantité totale d'aluminium détectée sur l'aluminium pur dégraissé décapé et converti est beaucoup plus importante que pour les échantillons avec les autres prétraitements. De plus on note une quantité importante d'aluminium métallique à la surface de cet échantillon C, et la détection en parallèle des plasmons à environ 88 eV

[113]. Pour les alliages, on détecte peu d'aluminium sur les différents substrats quels que soient les prétraitements utilisés. Néanmoins, on observe une légère augmentation de la quantité d'aluminium (sous forme métallique et oxydée) sur l'alliage 2024 ayant subi le traitement de décapage (**C**). Pour l'alliage 2618, aucune tendance particulière n'est repérée.

Les autres éléments caractéristiques de la couche de conversion ont été détectés sur les différents matériaux. Il y a toujours un hydroxyde et un fluorure de chrome trivalent à la surface des échantillons convertis ainsi qu'une faible quantité de chrome hexavalent, un oxyde de zirconium, la présence de fluorures de chrome et d'aluminium, et la détection en faible quantité des éléments d'alliage (nickel et fer pour l'alliage 2618) après conversion. De plus, le cuivre est détectable par XPS sur les échantillons d'alliage 2024 après dégraissage et après dégraissage+décapage. Cela provient certainement du fait qu'un enrichissement en cuivre a eu lieu après ces prétraitements, comme cela a été montré dans le chapitre 3. Enfin, le magnésium n'a jamais été détecté après conversion.

Le Tableau 4.4 (page 115) présente les quantifications XPS effectuées pour tous les matériaux, en ne tenant pas compte de la contamination organique de surface. Notons que l'analyse stœchiométrique, présentée dans le paragraphe §4.1.1.1, a été menée et présente des résultats cohérents quels que soient les gammes de traitement et les matériaux utilisés.

Pour l'aluminium pur, l'étape de dégraissage avant conversion ne modifie pas la composition chimique de surface par rapport à un échantillon converti directement. En revanche, l'étape de décapage induit de grandes modifications chimiques de surface. Une quantité importante d'aluminium, et d'aluminium métallique, est détectée à la surface. Cela traduit probablement un plus faible recouvrement de la surface par la couche de conversion TCP. En effet, si l'on compare le ratio zirconium sur chrome pour tous les échantillons d'aluminium pur, il est proche de 3 quel que soit le prétraitement appliqué avant conversion. La composition chimique de la couche de conversion semble donc peu affectée par les différents traitements chimiques. Dès lors, dans notre hypothèse où l'aluminium détecté ne provient que des régions où la couche de conversion n'est pas présente, l'augmentation de la quantité d'aluminium après décapage traduit bien

une moins bonne continuité de la couche TCP. L'aluminium devient alors le cation majoritairement détecté à la surface de l'échantillon dégraissé et décapé après conversion. En outre, on remarque un enrichissement en fluor notable, d'autant plus important si on considère la faible quantité de chrome et de zirconium détectée sur cette surface. Il est associé à la formation d'un fluorure d'aluminium dans les régions où la couche de conversion n'est pas présente.

Les mêmes tendances sont observables sur l'alliage 2024, bien que le dégraissage ait un rôle plus important sur la chimie de surface, en réduisant d'environ 3 %at. la quantité de zirconium, de chrome et d'aluminium détectée par rapport à l'échantillon non dégraissé, et en augmentant la quantité de fluor à la surface. Cependant, les plus grandes modifications chimiques sont observées après l'étape de décapage, où aluminium oxydé et métallique sont détectés en plus grande quantité à la surface. Ceci traduit, comme pour l'aluminium pur, une diminution de la continuité de la couche de conversion suite au prétraitement de décapage. De plus, le cuivre devient très nettement détectable, mais son degré d'oxydation est difficile à déterminer car le spectre Auger est de trop faible intensité pour être exploitable. Néanmoins, la détection de cuivre est en bon accord avec son enrichissement en surface après l'étape de décapage (que nous avons reporté dans le chapitre 3) et la présence d'une couche moins couvrante, laissant apparaître la surface de l'alliage par endroits. Cela confirme donc les résultats de Li *et al.* [98] montrant une couche plus défectueuse après utilisation d'un décapant acide avant conversion TCP sur l'alliage 2024.

Les différences sur l'alliage 2618 sont beaucoup plus ténues. Malgré les fortes modifications chimiques et morphologiques causées par l'étape de décapage (*cf.* chapitre 3), la composition de surface sur un échantillon décapé et converti est très similaire par rapport à celle des autres échantillons. En particulier, le ratio Zr/Cr reste voisin de 1,5 quels que soient les prétraitements appliqués avant conversion. On peut toutefois remarquer le léger enrichissement en élément d'alliage à la surface de ce matériau, en particulier pour le cuivre qui devient détectable par XPS, après dégraissage et après décapage. Ce léger enrichissement pourrait être une preuve d'une couche légèrement

moins couvrante à la surface, puisque ces éléments sont caractéristiques de l'alliage, bien que la quantité d'aluminium soit la même quels que soient les prétraitements.

Matériau	Prétraitement avant conversion	Quantification XPS (% at.)										Ratio $\frac{Zr}{Cr}$
		Zr ⁴⁺	Cr ³⁺	Cr ⁶⁺	Al ³⁺	Al ⁰	F ⁻	O ²⁻	Cu	Ni	Fe	
Al pur	aucun*	16,5	5,5	0,2	6,2	0	10,3	61,3	-	-	-	2,9
	dégraissage	17,2	5,8	0	6,6	0	11	59,4	-	-	-	3
	dégraissage-décapage	6,8	2,3	0	10	17,3	12,9	51,7	-	-	-	3
AA 2024	aucun*	19,3	8,8	0,2	5,8	1,2	6,1	58,7	0	-	-	2,2
	dégraissage	16,3	5,4	0	2,6	0	11,5	63,9	0,3	-	-	3
	dégraissage-décapage	11	3,6	0,3	10,5	1,3	16,2	55,8	1,3	-	-	2,8
AA 2618	aucun*	12,3	8,1	0	1,9	0	12,5	63,8	0	0,6	0,8	1,5
	dégraissage	11,6	7,5	0	1,7	0	12	64,8	0,6	0,7	1,1	1,5
	dégraissage-décapage	11,7	7,4	0	1,8	0	11,8	64,9	0,6	0,5	1,3	1,6

TABLEAU 4.4 – Composition de surface obtenue par XPS sur les trois matériaux convertis au *Surtec 350* et prétraités de différentes manières : aucun* prétraitement (*nettoyage isopropanol-éthanol aux ultrasons) ; dégraissage au *Sococlean A3431* ; dégraissage *Sococlean A3431* puis décapage *Turco SmutGo NC*

Enfin, ces résultats (Tableau 4.4) montrent la très faible concentration en chrome hexavalent à la surface des couches de conversion laissées moins de 24h à l'air avant analyse. Cette concentration est très faible et est à la limite de détection de l'XPS. Cela est en bon accord avec les récents travaux de quantification XPS sur ces couches TCP [85, 87].

Les taux de recouvrement, sur les différents substrats et en fonction des prétraitements avant conversion, ont été calculés suivant les équations présentées dans le paragraphe §4.1.1.3. Ils sont reportés dans la Figure 4.8. On remarque que ce taux de recouvrement chute d'environ 30% sur l'aluminium pur décapé puis converti, comme nous l'avions proposé compte tenu de la grande quantité d'aluminium détecté à la surface. Il chute également d'environ 15% pour les alliages 2024 décapés puis convertis par rapport à ceux dégraissés puis convertis ou juste polis et convertis. Cela indique la formation d'une couche déjà plus défectueuse à la surface de cet alliage après décapage. Enfin ce taux de recouvrement reste constant et élevé (0,97) pour les alliages 2618 quels que soient les prétraitements appliqués avant conversion. L'invariabilité du taux de recouvrement en fonction des prétraitements est cohérente avec les très faibles variations chimiques détectées en XPS.

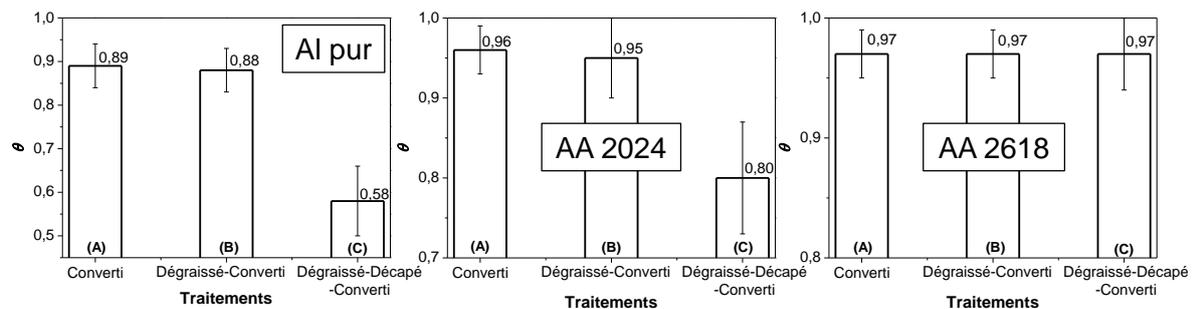


FIGURE 4.8 – Taux de recouvrement calculés avec les données XPS pour les trois matériaux obtenus après conversion et après différents prétraitements : aucun (A), dégraissage (B) et dégraissage + décapage (C)

La fissuration de la couche explique une diminution du taux de recouvrement sur l'aluminium pur et sur l'alliage 2024 (Figure 4.9). En effet, les microscopies MEB réalisées sur l'alliage 2024 dégraissé et converti (A) ou dégraissé, décapé et converti (B)

indiquent clairement une couche non fissurée sur l'échantillon qui n'a pas été décapé, alors que la fissuration est visible sur celui qui a subi le décapage acide avant conversion. En plus de cette fissuration, d'autres défauts sont apparents sur le cliché MEB de

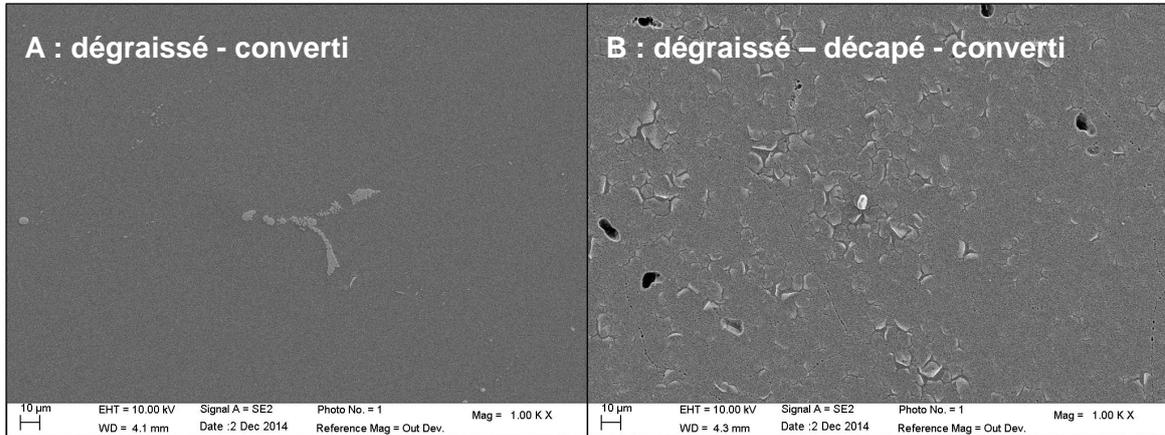


FIGURE 4.9 – Micrographie MEB obtenues sur l’alliage 2024 dégraissé converti (A) et dégraissé décapé et converti (B)

l’alliage 2024 dégraissé décapé et converti (Figure 4.9B) : on remarque des cavités d’un diamètre d’environ $10\ \mu\text{m}$ à la surface, vestiges de certaines particules intermétalliques “grossières” préalablement éliminées par le traitement de décapage acide. Au contraire, sur l’échantillon non décapé, un îlot de particules est observé au centre de l’image (Figure 4.9A), qui correspond ici à des particules Al_2CuMg ou AlCuFeMnSi .

Des images chimiques de la surface ont été réalisées par ToF-SIMS afin d’évaluer l’uniformité chimique de la couche à la surface de l’alliage 2024 ayant subi différents prétraitements (Figure 4.10). Les ions représentatifs des hydroxydes de chrome (CrO_2^-) et de l’oxyde de zirconium (ZrO_2^-) sont uniformément répartis à la surface de la couche pour l’alliage 2024 dégraissé et converti (A), signifiant une couche homogène et couvrante à la surface, comme conclu précédemment à partir des résultats XPS. Cependant, lorsque l’étape de décapage est ajoutée (B), on remarque des zones où les ions ZrO_2^- et CrO_2^- ne sont plus détectés. Ces zones coïncident avec des régions où le cuivre (représenté par l’ion Cu^-) et le fluorure d’aluminium (représenté par l’ion AlF_2^-) sont détectés. Ces régions (dont un exemple est entouré en blanc sur la Figure 4.10B) correspondent donc aux zones où la couche de conversion n’est pas présente à la surface de l’alliage.

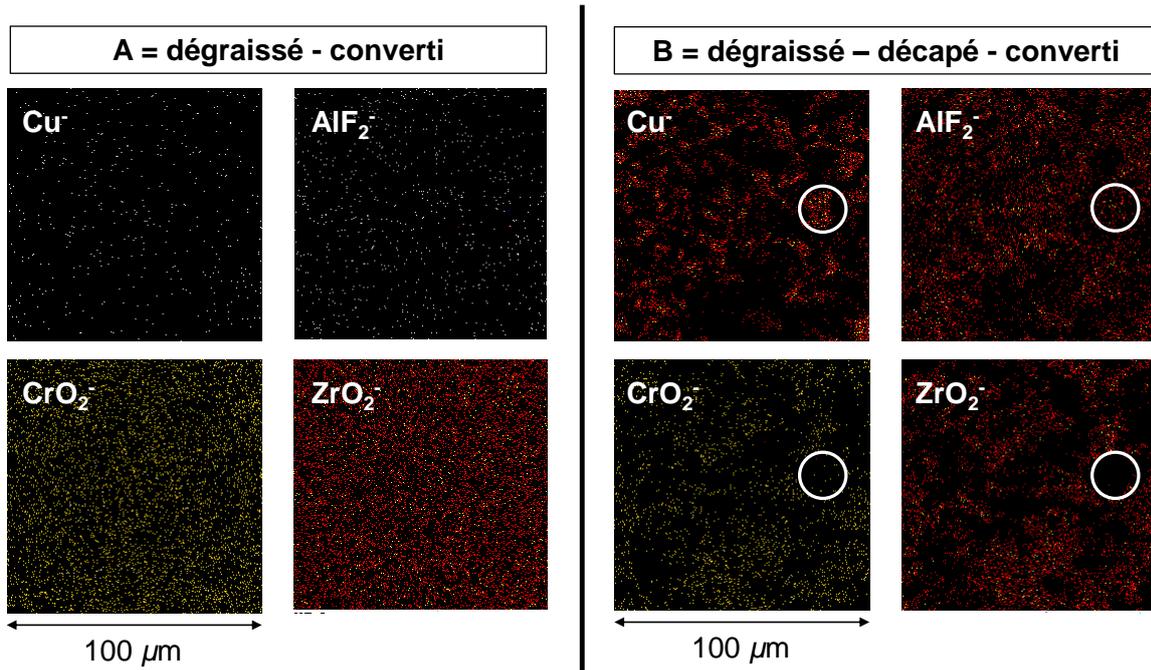


FIGURE 4.10 – Images chimiques ToF-SIMS ($100 \times 100 \mu\text{m}^2$) à la surface d’alliages 2024 dégraissé et converti (A) et dégraissé, décapé et converti (B)

Le phénomène de fissuration de la couche de conversion TCP a déjà été mentionné par différents auteurs [81, 87] et est attribué à la déshydratation de la couche au cours du temps. Cependant, il n’est observé que pour l’aluminium pur et l’alliage 2024 préalablement décapés avant conversion. Dans cette étude, nous parlerons d’exfoliation de la couche, terme choisi après l’analyse FIB-MEB présentée dans le paragraphe §4.2.3, car le substrat métallique devient nettement visible lorsque ce phénomène se produit. Les raisons pour lesquelles l’exfoliation de la couche ne se produit qu’après l’utilisation du décapage acide seront discutées dans le paragraphe suivant (*cf.* §4.2). Notons enfin que l’exfoliation peut être exacerbée par la mise sous vide des échantillons lors de leur caractérisation par XPS, MEB ou ToF-SIMS, qui pourrait accélérer le processus, bien que des clichés de la microscopie optique réalisés à pression atmosphérique (présentés par la Figure 4.11) sur l’alliage 2024 dégraissé décapé et converti montre déjà des zones exfoliées à la surface de l’alliage.



FIGURE 4.11 – Microscopie optique d'un alliage 2024 dégraissé-décapé et converti

4.1.2.2 Structure et épaisseur de la couche TCP après différents prétraitements

Afin d'étudier la structure de la couche de conversion en profondeur, des profils ToF-SIMS ont été réalisés sur les différents matériaux convertis en fonction des prétraitements avant conversion.

Afin de simplifier les interprétations, seuls quelques ions caractéristiques seront représentés sur les profils obtenus. Sur l'aluminium pur, seuls les profils des ions Al_2^- et ZrO_2^- sur le substrat converti après différents prétraitements sont présentés sur la Figure 4.12. On remarque que les échantillons convertis directement après polissage (juste nettoyés suivant la procédure indiquée dans le chapitre 2) et ceux dégraissés au *Sococlean A3431* puis convertis ont des profils d'intensité très proches pour ces deux ions : la couche de conversion a une structure et une épaisseur équivalente, confirmant la faible influence du prétraitement de dégraissage. Cette conclusion est néanmoins à relativiser car nos échantillons sont systématiquement polis puis nettoyés avant conversion, ce qui, en soit, correspond déjà à une étape de dégraissage.

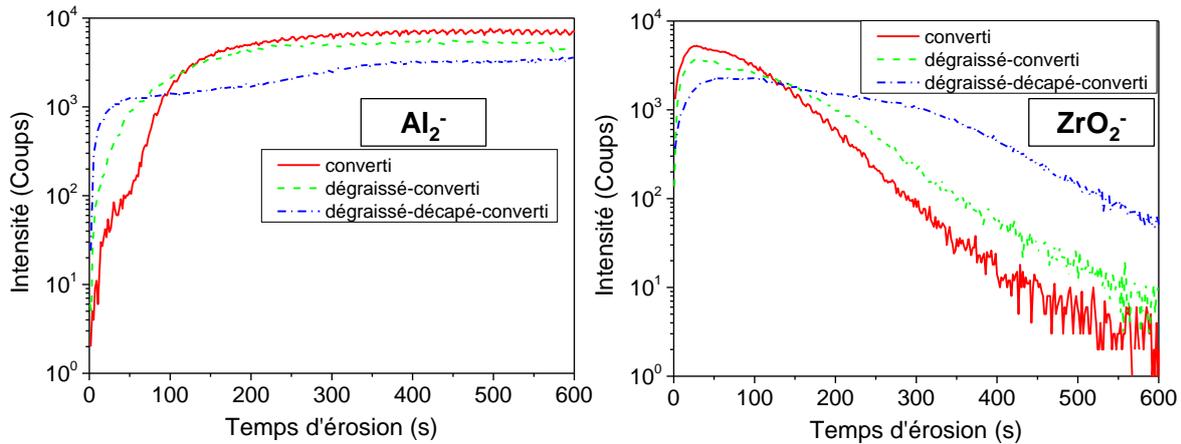


FIGURE 4.12 – Profils ToF-SIMS des ions Al_2^- et ZrO_2^- sur l'aluminium pur converti, dégraissé puis converti et dégraissé, décapé puis converti. Aire analysée $100 \times 100 \mu m^2$; aire érodée $400 \times 400 \mu m^2$

L'effet du décapage *Turco SmutGo NC* est, par contre, nettement plus significatif. Sur le profil de l'ion Al_2^- , deux différences notables peuvent être observées après l'ajout de l'étape de décapage :

1. Le temps d'érosion nécessaire pour traverser la couche (déterminé par le plateau d'intensité de l'ion Al_2^-) est d'environ 300 secondes comparativement à environ 150 secondes pour les deux autres échantillons. Cela signifie que la couche de conversion a une épaisseur plus importante lorsque l'étape de décapage est ajoutée à la gamme de prétraitements. Cela vient probablement de la désoxydation qu'engendre le décapant, qui accélère la cinétique de conversion, comme nous le discuterons dans la chute suivante (*cf.* §4.2),
2. Dès les temps très courts d'érosion, l'intensité de l'ion Al_2^- est élevée. Par exemple, après 30 secondes d'érosion, l'intensité de cet ion sur l'aluminium pur dégraissé-décapé-converti est de ≈ 1000 coups, alors qu'elle n'est que de ≈ 400 coups pour l'aluminium pur dégraissé-converti et ≈ 70 coups pour l'aluminium pur converti directement. L'augmentation significative de l'intensité de l'ion Al_2^- aux temps courts d'érosion indique que de nombreuses zones de l'échantillon sont non ou mal couvertes par la couche de conversion lorsque l'étape de décapage est ajoutée dans la gamme de prétraitements.

La plus grande épaisseur de la couche de conversion lorsque l'aluminium pur a été décapé est confirmé par le profil de l'ion ZrO_2^- . On remarque que le pseudo-plateau d'intensité correspondant à l'épaisseur de la couche de conversion s'étend sur environ 300 secondes d'érosion pour l'échantillon d'aluminium pur ayant subi un décapage avant conversion, alors qu'il n'est que de l'ordre de 150 secondes d'érosion pour l'aluminium directement converti ou dégraissé et converti.

Les mêmes conclusions peuvent être tirées sur l'alliage 2024 dont les profils d'intensité des ions Al_2^- , ZrO_2^- , Cu^- et MgO^- sont présentés par la Figure 4.13. L'ion MgO^- a été pris comme ion caractéristique du magnésium car l'ion Mg^- est indétectable en polarité négative.

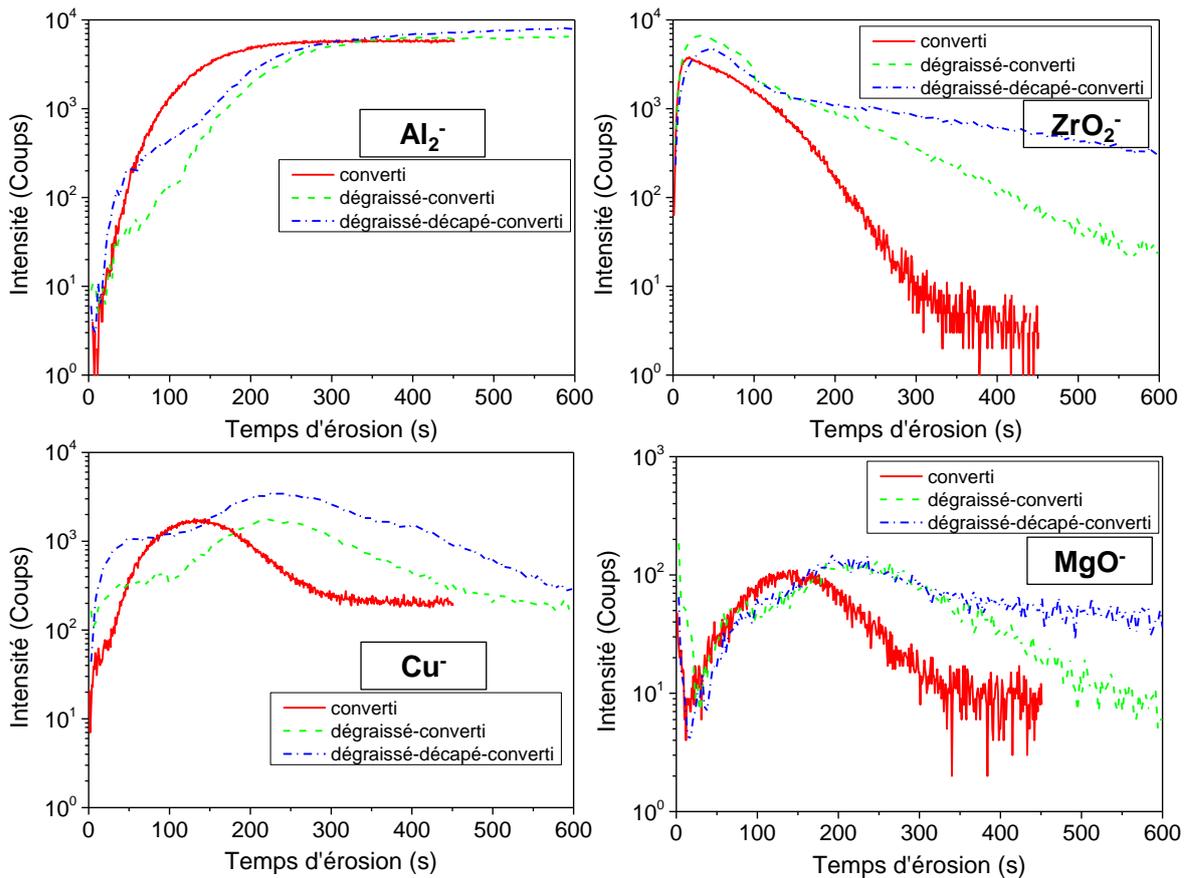


FIGURE 4.13 – Profils ToF-SIMS des ions Al_2^- , ZrO_2^- , Cu^- et MgO^- sur l'alliage 2024 converti, dégraissé puis converti et dégraissé, décapé puis converti. Aire analysée $100 \times 100 \mu\text{m}^2$; aire érodée $400 \times 400 \mu\text{m}^2$

On remarque que l'alliage 2024 directement converti a une épaisseur de couche TCP (toujours déterminée à partir du plateau d'intensité sur le signal de l'ion Al_2^-) inférieure à celle déterminée sur les alliages dégraissés ou dégraissés/décapés avant traitement de conversion. De plus, aucune modification du maximum d'intensité pour l'ion MgO^- n'a été détectée quelle que soit la gamme de prétraitements, alors que ce maximum pour l'ion Cu^- est doublé (environ 4000 coups par rapport à 2000 coups) lorsque l'alliage a été décapé. Cela confirme bien l'enrichissement en cuivre observé après le traitement de décapage (*cf.* chapitre 3). Ce cuivre semble, en outre, pouvoir diffuser légèrement dans la couche de conversion puisque le signal de l'ion Cu^- présente un plateau d'intensité à l'intérieur de la couche TCP entre 25 et 100 secondes d'érosion (à environ 300 coups pour l'alliage dégraissé puis converti, et à environ 1000 coups pour l'alliage dégraissé décapé et converti). Une telle diffusion du cuivre a déjà été montrée par des études sur les couches de conversion au chrome hexavalent [100], et semble être d'autant plus importante que la concentration en cuivre augmente à la surface de l'alliage.

Les profils obtenus sur l'alliage 2618 pour les ions Al_2^- , ZrO_2^- , Cu^- et Ni^- sont présentés par la Figure 4.14. L'influence des différents prétraitements sur la conversion n'est pas aussi marquée que sur l'alliage 2024. En effet, les épaisseurs des couches de conversion sont très proches quelle que soit la gamme de traitement utilisée. On remarque cependant que le temps d'érosion pour atteindre les plateaux des ions Al_2^- et Ni^- , ions caractéristiques du substrat métallique, sont légèrement plus élevés lorsque l'étape de décapage est ajoutée. Il y a donc bien une légère augmentation de l'épaisseur de la couche TCP lorsque ce prétraitement est utilisé. Enfin, tout comme l'alliage 2024, l'enrichissement en cuivre dans la partie interne de la couche et à l'interface TCP/substrat est plus grand lorsque le décapant est utilisé, le maximum d'intensité de l'ion Cu^- passant de 2000 coups pour les échantillons non décapés puis convertis, à environ 6000 coups pour les échantillons décapés et convertis.

Les épaisseurs des couches de conversion déposées sur les différents matériaux augmentent donc avec l'utilisation du décapant. Ces épaisseurs ont pu être déterminées de la même manière que sur l'aluminium pur, en calculant la vitesse moyenne d'érosion à partir de la profondeur du cratère ToF-SIMS. Pour un cratère de $400 \times 400 \mu m^2$,

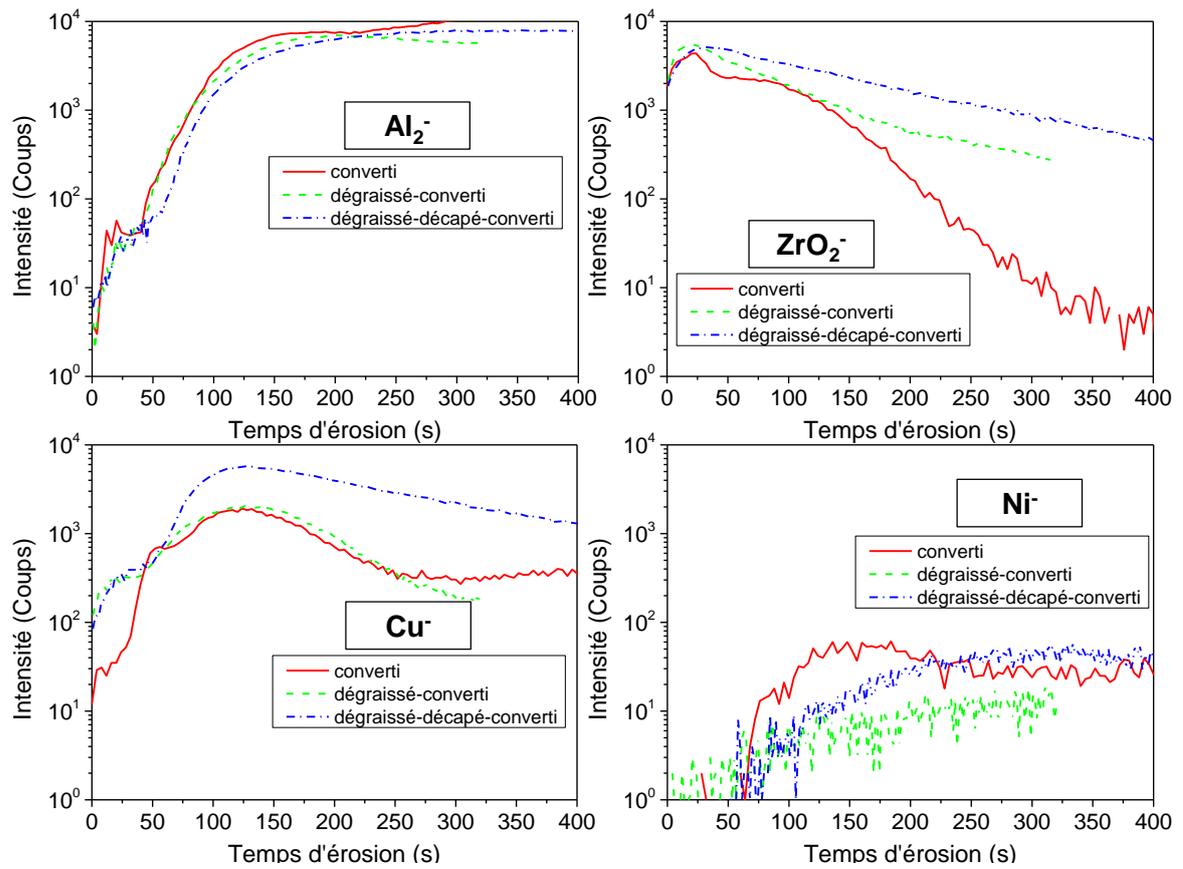


FIGURE 4.14 – Profils ToF-SIMS des ions Al_2^- , ZrO_2^- , Cu^- et Ni^- sur l'alliage 2618 converti, dégraissé puis converti et dégraissé, décapé puis converti. Aire analysée $100 \times 100 \mu m^2$; aire érodée $400 \times 400 \mu m^2$

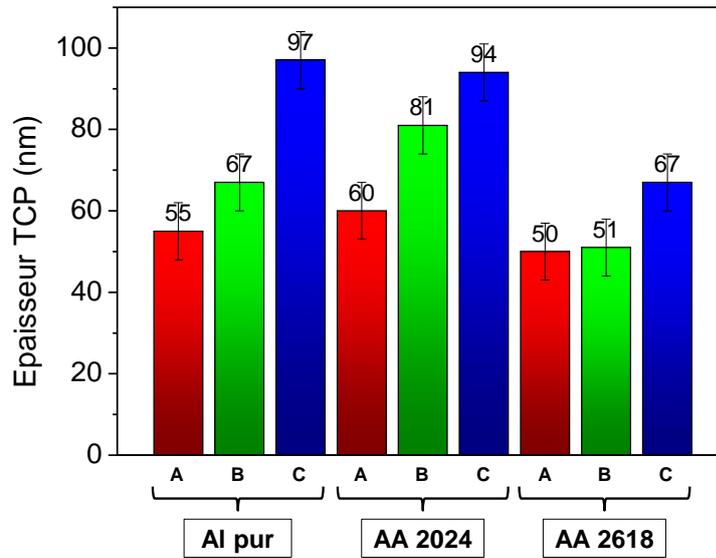


FIGURE 4.15 – Epaisseur de la couche de conversion TCP *Surtec 650* sur les différents matériaux en fonction des prétraitements : A = aucun prétraitement (rinçage isopropanol/éthanol aux ultrasons) ; B = dégraissage au *Sococlean A3431* ; dégraissage au *Sococlean A3431* puis décapage au *Turco SmutGo NC*

la vitesse moyenne d'érosion est d'environ 0,27 nm/s. Bien que cette valeur soit un peu faible, elle reste en bon accord avec la vitesse déterminée pour des cratères de $300 \times 300 \mu\text{m}^2$ ($\approx 0,55$ nm/s). En effet, puisque le rapport des aires érodées est de 9:16, le rapport des vitesses d'érosion devrait être identique.

Grâce à cette vitesse d'érosion, les épaisseurs mesurées des couches TCP sur les différents matériaux suivant les prétraitements utilisés ont pu être déterminées et sont présentées sur la Figure 4.15. Le temps d'érosion nécessaire pour atteindre le plateau de l'ion Al_2^- a été utilisé pour évaluer l'épaisseur de la couche de conversion. L'incertitude sur la mesure de ce temps d'érosion a été estimée à ± 25 s d'érosion, soit environ ± 7 nm.

Les variations d'épaisseur de la couche de conversion en fonction de la gamme de traitement utilisée seront discutées dans la partie suivante (*cf.* §4.2). Notons tout de même que les épaisseurs mesurées sont en bon accord avec les travaux effectués soit par ellipsométrie, soit par spectroscopie à décharges lumineuses (*GDOES*), soit par microscopie électronique à transmission (*MET*) [81, 82, 85, 86], qui situent l'épaisseur de ces couches entre 40 et 120 nanomètres, principalement sur l'alliage 2024.

4.2 Discussions des conséquences du décapage susceptibles d'engendrer l'exfoliation de la couche TCP

Dans cette partie nous discuterons les différents effets du décapage acide et leurs influences potentielles sur l'exfoliation de la couche de conversion. Dans cette partie, l'accent sera porté sur les cinq phénomènes suivants, mis en évidence après décapage acide (chapitres 3&4) :

1. L'enrichissement en fluor et en cuivre de la surface décapée,
2. La modification de l'épaisseur de la couche de conversion,
3. L'augmentation de la rugosité locale due à l'enlèvement des particules intermétalliques de grande dimension,
4. L'effet des particules intermétalliques "grossières" sur la conversion TCP,
5. La désoxydation sévère et le retrait de l'oxyde natif.

4.2.1 Enrichissement en fluorure d'aluminium et en cuivre métallique à la surface

Ce sont les observations les plus marquantes à la surface des matériaux étudiés, montrées dans le chapitre 3. L'idée que ces deux éléments puissent nuire à l'homogénéité de la couche de conversion provient de l'analyse des résultats précédents, et plus particulièrement des images ToF-SIMS de la surface de l'alliage 2024 (Figure 4.10). Sur ces cartographies chimiques de surface, on voit nettement la présence de cuivre et de fluorure d'aluminium dans les régions non converties.

Cependant, le fluorure d'aluminium ne semble pas nuire au dépôt de la couche de conversion, car celle-ci se dépose de façon uniforme sur l'alliage 2618 décapé puis converti. Pour essayer de mieux comprendre l'influence des modifications chimiques de surface, des suivis de potentiel ont été réalisés pendant 15 minutes lors de l'étape de conversion sur l'alliage 2024 préalablement dégraissé ou dégraissé/décapé sur l'alliage

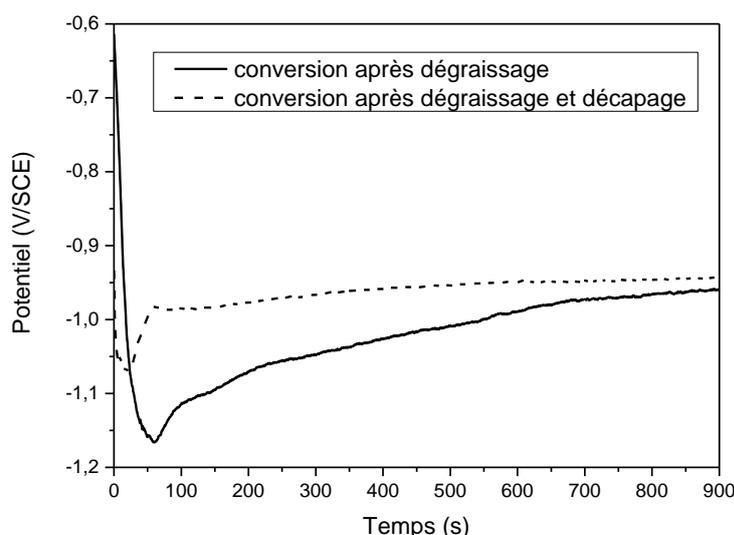


FIGURE 4.16 – Suivi du potentiel durant la conversion *Surtec 650* sur l’alliage 2024 dégraissé (trait plein) ou dégraissé et décapé (pointillés)

2024, et sont présentés sur la Figure 4.16. Les échantillons ont été dégraissés puis convertis ou dégraissés-décapés et convertis. On remarque que le potentiel de départ des échantillons non décapés est beaucoup plus noble que celui des échantillons décapés (-0,61 V/SCE par rapport à -0,93 V/SCE). Cela est causé par la présence d’un oxyde de plus grande épaisseur sur les alliages dégraissés, comme nous l’avons montré dans le chapitre 3, ainsi que par la présence des particules intermétalliques riches en cuivre contrairement à l’autre échantillon dégraissé/décapé. La chute de potentiel au cours du temps est attribué à la dissolution chimique nécessaire de l’oxyde natif pour permettre la formation des couches de conversion TCP [85, 86], dissolution qui prend nettement plus de temps dans le cas des échantillons uniquement dégraissés (minimum de potentiel atteint au bout de 60 s par rapport à 20 s pour des échantillons décapés). Dès lors, la croissance de la couche s’effectue et le potentiel remonte, pour atteindre un plateau de potentiel à environ -0,95 V/SCE pour les deux types d’échantillon, suggérant que la croissance de la couche s’arrête.

L’évolution du potentiel lors de l’étape de conversion montre donc que la cinétique de dépôt de la couche de conversion TCP est plus rapide lorsque les échantillons ont été décapés, malgré la présence de fluorures d’aluminium ou de cuivre métallique à la surface. En outre, le cuivre est bien connu pour catalyser les réactions de réduction à la

surface des alliages d'aluminium, et donc accélérer les réactions de conversion au cérium [103] ou au zirconium [150]. Or, ces mécanismes de conversion étant très proches de ceux mis en jeu lors du dépôt des couches TCP, la formation d'une couche de conversion s'exfoliant à la surface ne peut pas être attribuée à la présence de cuivre ou des fluorures d'aluminium à la surface empêchant localement la couche de se former.

4.2.2 Augmentation de l'épaisseur de la couche de conversion

Il a été montré que l'épaisseur de la couche de conversion sur l'aluminium pur ou sur l'alliage 2024 augmentait lorsque l'étape de décapage était ajoutée aux prétraitements. L'augmentation de l'épaisseur est attribuée à l'accélération de la cinétique de conversion, du fait de la dissolution de l'oxyde natif lors de l'étape de décapage qui permet d'initier plus rapidement la réaction de conversion. Au contraire, sans décapage, la dissolution de l'oxyde natif dans la solution de conversion est plus lente, si bien que la cinétique de formation de la couche est également ralentie. L'observation indirecte de la dissolution de l'oxyde d'aluminium dans le bain de conversion sera montrée dans le chapitre 6.

Une couche de conversion plus épaisse va engendrer nécessairement une déshydratation plus importante en volume qu'une couche d'épaisseur moindre, et donc provoquer d'avantage de contraintes dans la couche et conduire à une plus grande exfoliation. Cela pourrait expliquer la diminution des taux de recouvrement obtenus après décapage et conversion sur l'aluminium pur et l'alliage 2024. Afin de vérifier que l'épaisseur de la couche de conversion influe sur le taux de recouvrement, des analyses XPS ont été menées sur un échantillon d'alliage 2024 décapé puis converti seulement 2 minutes au lieu des 4 minutes préconisées pour la conversion TCP *Surtec 650*. Le spectre de l'aluminium (Al 2s), du zirconium (Zr 3d) et du chrome (Cr 2p) sont présentés par la Figure 4.17. On détecte très peu d'aluminium à la surface, alors que l'oxyde de zirconium, l'hydroxyde de chrome et le fluorure de chrome sont bien présents.

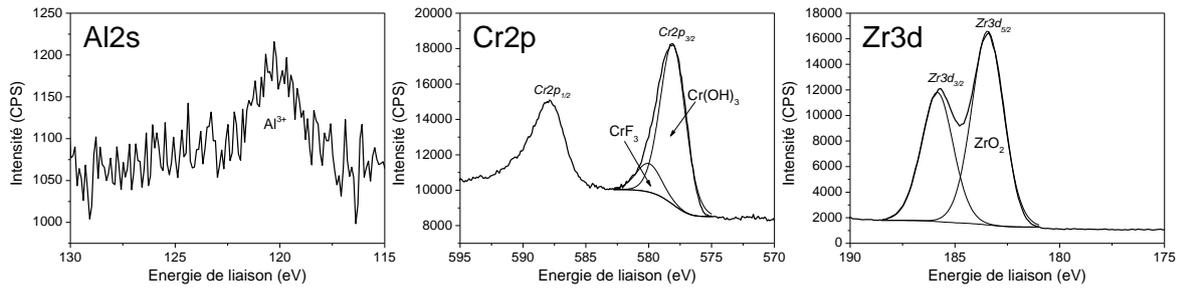


FIGURE 4.17 – Spectres XPS de l’aluminium (Al 2s), du zirconium (Zr 3d) et du chrome (Cr 2p) obtenus après dégraissage, décapage et conversion seulement 2 minutes au *Surtec 650*

Il en résulte que le taux de recouvrement calculé est de 0,97, nettement supérieur à celui déterminé après 4 minutes de conversion (0,85). Cela confirme qu’une conversion de trop longue durée sur un alliage 2024 décapé engendre une exfoliation plus importante. Après 2 minutes de conversion, l’épaisseur de la couche TCP, mesurée grâce à un profil ToF-SIMS, est de ≈ 54 nm, en accord avec les résultats de Qi *et al.* [87] pour des mêmes durées de conversion. Elle est environ deux fois plus petite que sur l’alliage dégraissé/décapé et converti 4 minutes (≈ 97 nm). Cependant, les clichés MEB réalisés sur l’alliage 2024 converti seulement 2 minutes, après décapage, montrent la présence de régions où la conversion commence déjà à s’exfolier (Figure 4.18), contrairement à cet alliage non-décapé et converti (Figure 4.9A). Dès lors, l’épaisseur peut être une des raisons qui entraîne l’exfoliation massive de la couche de conversion, mais ce n’est probablement pas la seule.

Enfin, sur l’alliage 2618, l’épaisseur de la couche de conversion n’augmente pas de façon aussi significative lorsque l’étape de décapage est ajoutée à la gamme de prétraitements avant conversion. Le taux de recouvrement, calculé à partir des données XPS, reste constant et très proche de 1 (0,97) quels que soient les prétraitements. La plus faible épaisseur de la couche de conversion sur cet alliage semble prévenir son exfoliation générale. Néanmoins, nous verrons dans le chapitre suivant que les propriétés anti-corrosion de la couche TCP sont impactées de façon négative par l’étape de décapage, malgré une épaisseur de couche légèrement plus importante. Cela sera discuté dans le chapitre 5.

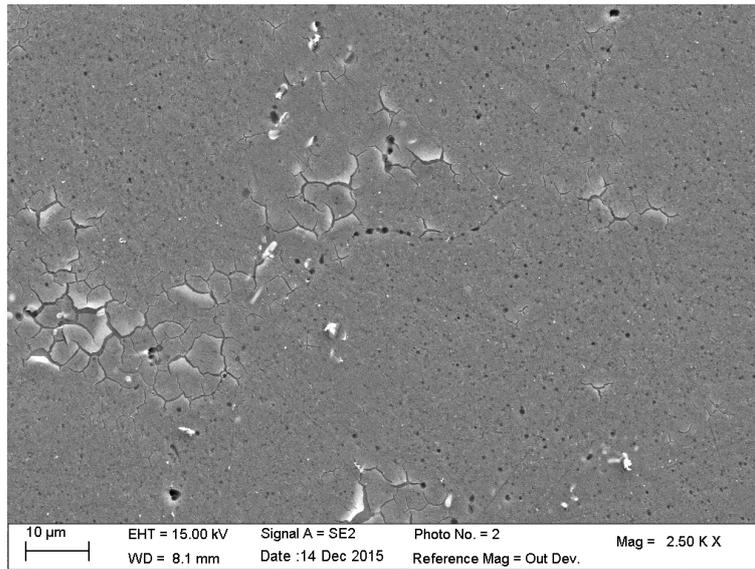


FIGURE 4.18 – Image MEB d'un alliage 2024 dégraissé-décapé-converti seulement 2 minutes. Quelques régions où la couche commence à s'exfolier sont visibles

4.2.3 Augmentation de la rugosité locale

Li *et al.* ont suggéré [98] que la rugosité créée par l'enlèvement des particules intermétalliques de la surface de l'alliage 2024 est responsable de la formation d'une couche de conversion TCP défectueuse au niveau de ces trous. Pour vérifier l'homogénéité de la couche au fond des trous laissés par l'enlèvement des particules intermétalliques, des coupes FIB avec imagerie MEB ont été effectuées à l'Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC, UMR 7590 - UPMC/CNRS). Le FIB utilisé est un *Zeiss Neon40 EsB* possédant un faisceau d'ion gallium (Ga^+) *LMIS* d'Orsay Physics d'une résolution de 7 nm à 30 kV. L'analyse MEB a été effectuée grâce à une colonne *Gemini* d'une résolution de 1,1 nm à 30 kV. Les coupes FIB ont été effectuées avec une tension d'accélération de 30 kV et des courants de coupe de 2 nA, puis les images ont été rendues plus nettes avec un courant de 500 pA. Les imageries MEB ont été effectuées avec deux tensions d'accélération : 10 et 2 kV, en utilisant l'imagerie des électrons secondaires ou des électrons rétrodiffusés. Afin de protéger la surface, un dépôt de platine a été réalisé préalablement à la coupe, et consiste en un dépôt de platine grâce au faisceau d'électrons de faible intensité (platine électronique), puis en un dépôt grâce aux ions gallium à 30 kV (dépôt ionique).

L'alliage 2024 analysé a été dégraissé (*Sococlean A3431*), décapé (*Turco SmutGo NC*) et converti (*Surtec 650*) dans les conditions standards présentées dans le chapitre 2. La Figure 4.19 montre les différentes étapes de l'analyse effectuée.

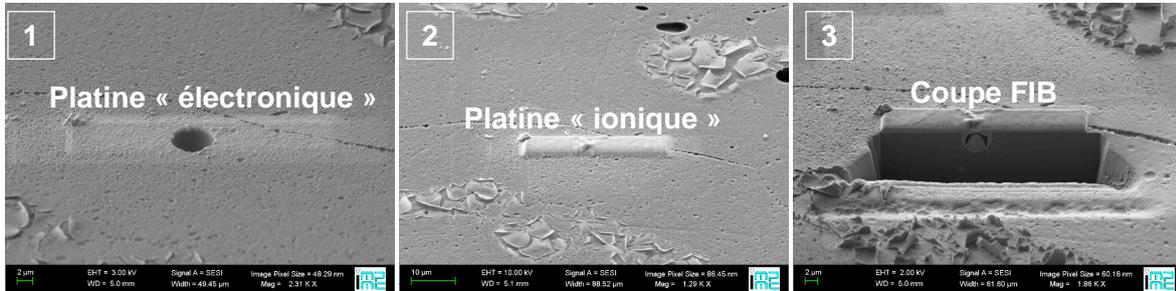


FIGURE 4.19 – Etapes de l'analyse FIB-MEB effectuée sur l'alliage 2024 dégraissé-décapé-converti. Dépôt du platine protecteur par le faisceau d'électrons (1), puis par le faisceau d'ions (2) et coupe avec le faisceau d'ions (3)

L'imagerie d'une première région contenant un trou isolé est présentée sur la Figure 4.20. La couche de conversion (en rouge sur l'image de droite) est présente sous la couche de protection de platine "électronique" (en bleu sur l'image de droite) sous la couche de platine "ionique". La délamination légère de la couche de conversion est causée par le nettoyage de la surface grâce aux ions Ga^+ d'intensité 500 pA.

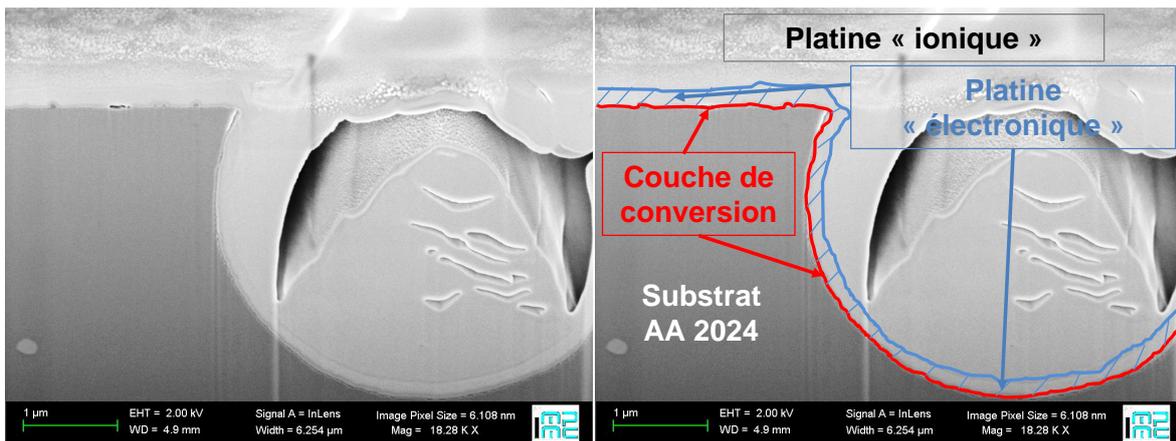


FIGURE 4.20 – Images MEB de la couche de conversion sur la paroi et au fond d'un trou isolé. L'image de droite a été coloriée pour simplifier la lecture

Les micrographies montrent que la couche de conversion épouse parfaitement les bords du trou, sans discontinuité. Une épaisseur légèrement plus importante de la couche

4.2. DISCUSSIONS DES CONSÉQUENCES DU DÉCAPAGE SUSCEPTIBLES D'ENGENDRER L'EXFOLIATION DE LA COUCHE TCP

semble être déposée au fond du trou, mais la résolution de l'image ainsi que l'angle d'analyse ne nous permettent pas de la quantifier. Cependant, l'ordre de grandeur de l'épaisseur de la couche est en bon accord avec l'épaisseur déterminée par analyse en profilométrie ToF-SIMS, c'est-à-dire environ 90 nm.

La même conclusion a pu être effectuée sur une zone où plusieurs trous de dimensions différentes (diamètres compris entre ≈ 200 nm et quelques micromètres, Figure 4.21). Quelle que soit la dimension du trou laissé à la surface suite à l'enlèvement des particules intermétalliques, la couche de conversion est présente.

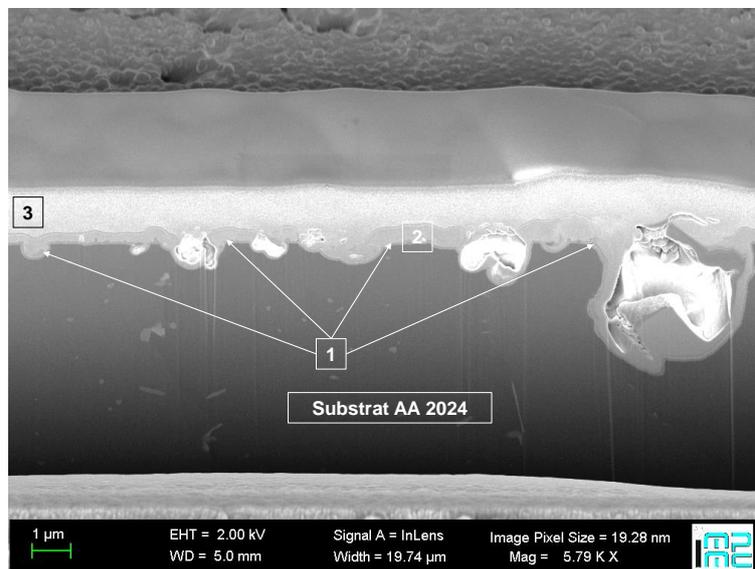


FIGURE 4.21 – Images MEB de la couche de conversion sur au fond et sur les parois d'une succession de trous de différentes dimensions. (1) couche de conversion TCP, (2) platine "électronique", (3) platine "ionique"

Ces résultats obtenus à partir de quelques coupes FIB indiquent, *a priori*, que la rugosité créée par l'enlèvement des particules intermétalliques de grande dimension ne modifie pas la continuité de la conversion TCP au niveau de ces trous, en particulier au niveau de la paroi des trous créés. L'utilisation d'un prétraitement permettant la dissolution/le déchaussage des particules intermétalliques n'engendre donc pas forcément une couche de conversion moins continue à la surface de par la création des trous.

Par contre, une région où a eu lieu l'exfoliation de la couche a été également imagée (Figure 4.22A). On remarque aisément, sur l'imagerie d'électrons rétrodiffusés obtenue

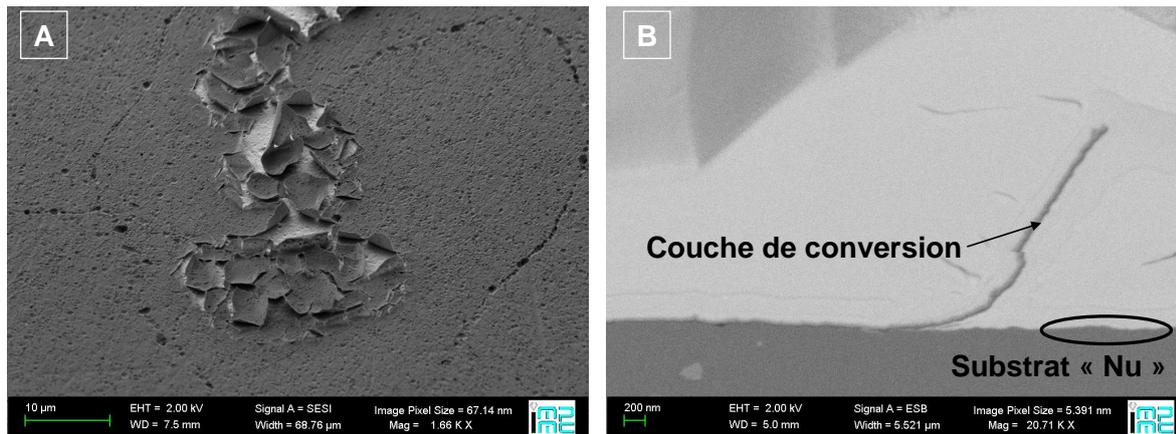


FIGURE 4.22 – Images MEB de la zone exfoliée étudiée (A) et de la coupe FIB effectuée dans cette région (B)

après FIB (Figure 4.22B), que dans ces zones exfoliées, le substrat est alors exposé à l'environnement. C'est, par ailleurs, pour cette raison que le terme d'exfoliation a été choisi dans ce travail, et non fissuration, car la fissure peut ne pas traverser la couche, contrairement aux résultats montrés. De plus, ces régions exfoliées ne correspondent pas nécessairement à des régions où les particules intermétalliques de grande dimension ont été enlevées par décapage.

Ces imageries confirment la moins bonne uniformité et continuité de la couche de conversion déposée sur l'alliage 2024 pendant 4 minutes sur les échantillons décapés au Turco SmutGo NC, comme il avait été montré par le calcul du taux de recouvrement après les analyses XPS. Cependant, cette hétérogénéité n'est pas due à la formation de trous profonds à la surface suite à l'enlèvement des particules intermétalliques de grande dimension, mais seulement à des régions où la couche s'est exfoliée.

En outre, il est intéressant de rappeler que cette exfoliation ne se produisait pas lorsque seule l'étape de dégraissage était appliquée avant conversion. Les particules intermétalliques sont alors présentes à la surface des alliages. La question de la formation de la couche de conversion sur ces particules par rapport à la matrice se pose alors, et fait l'objet du paragraphe suivant.

4.2.4 Effet des particules intermétalliques de grande dimension sur la conversion TCP

Une meilleure continuité de la couche de conversion sur l'alliage 2024 a été montrée dans la partie précédente en absence de l'étape de décapage sulfo-ferro-nitrique dans la gamme de prétraitements. Dans le chapitre 3, on a vu que l'une des conséquences majeures de cette étape est l'enlèvement des particules intermétalliques à la surface des alliages, ce phénomène étant plus marqué pour l'alliage 2024. Si la création de trous à la surface des alliages ne semble pas nuire à l'uniformité de la couche (Figure 4.21), l'objectif de cette partie est d'étudier la conversion sur les particules intermétalliques de grande dimension sur les deux alliages.

Pour cela, la méthodologie utilisée pour les deux alliages consiste en : (i) repérer une zone à la surface par imagerie ionique ToF-SIMS, contenant des particules intermétalliques, puis (ii) marquer cette zone en gravant un « 1 » à sa périphérie (en utilisant le canon d'analyse du ToF-SIMS en courant continu). Les alliages sont ensuite convertis avec le bain *Surtec 650* après nettoyage à l'iso-propanol/éthanol aux ultrasons. Enfin, des imageries tridimensionnelles ont été obtenues sur les échantillons dans la même zone qui avait été analysée avant conversion. Le protocole d'obtention des images 3D est décrit dans le chapitre 2.

4.2.4.1 Conversion des particules de grande dimension de l'alliage 2024

La zone repérée par analyse chimique ToF-SIMS est présentée sur la Figure 4.23. Les ions Al^+ , Mg^+ , Cu^+ , Fe^+ , Mn^+ et Si^+ sont représentés. Le magnésium permet d'identifier les deux types de particules intermétalliques : la zone centrale ainsi qu'une petite région à droite des images chimiques présentent un fort enrichissement en magnésium et sont donc des particules de la phase S (Al_2CuMg), et les particules contenant du cuivre du fer et du manganèse, et donc ne contenant pas de magnésium, correspondent aux particules quinaires AlCuFeMnSi . Le silicium est très faiblement détecté, cela conforte la quantification EDX effectuée au chapitre 3.

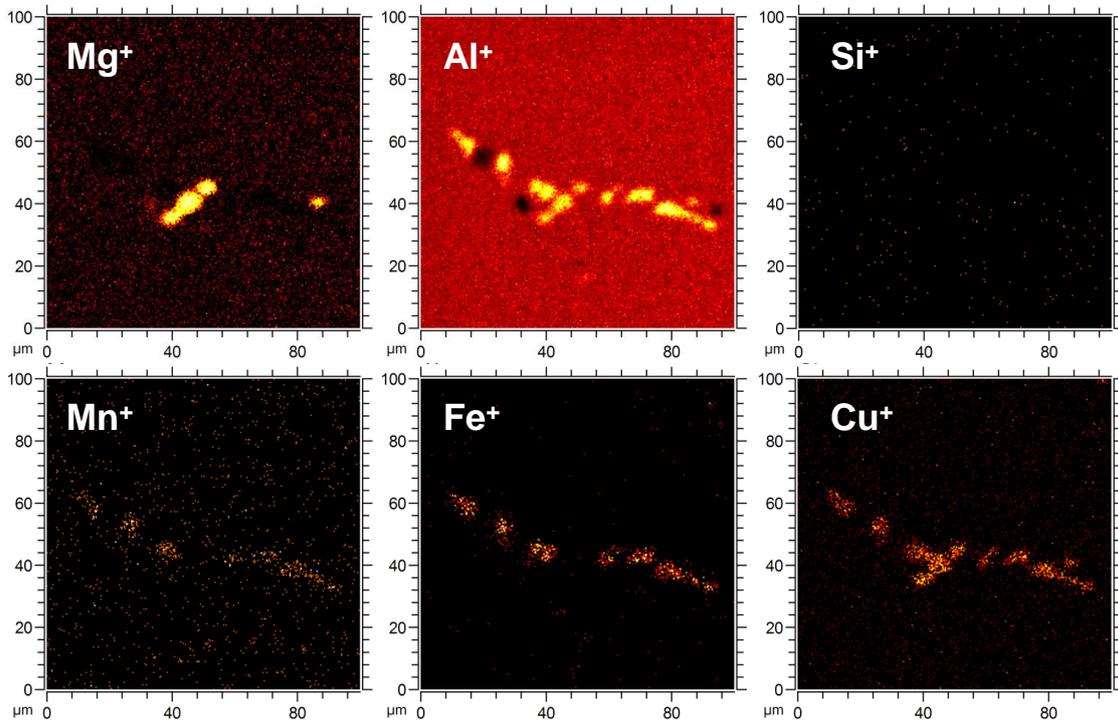


FIGURE 4.23 – Images chimiques des ions Mg^+ , Al^+ , Si^+ , Mn^+ , Fe^+ et Cu^+ à la surface de l’alliage 2024 (polarité positive). Les différentes particules intermétalliques “grossières” sont identifiables grâce à l’ion Mg^+

Après le traitement de conversion, les images chimiques ToF-SIMS tridimensionnelles (somme de toutes les images obtenues selon l’axe z), obtenues pour les ions CrO_2^- , ZrO_2^- , AlF_2^- et Cu^- , sont présentées sur la Figure 4.24. Bien que la position de l’échantillon ait été légèrement modifiée entre les deux analyses, la zone préalablement repérée avant la conversion TCP est facilement identifiable. Il est intéressant de noter que les rendements d’émission ionique ont été légèrement modifiés du fait de l’implantation de césium durant l’analyse effectuée avant conversion (“cadre” sur les images).

L’amas de particules intermétalliques est clairement visible sur les images du fluorure d’aluminium (ion AlF_2^-), du cuivre (Cu^-), des oxydes de zirconium (ZrO_2^-) et hydroxyde de chrome (CrO_2^-). La surface de ces particules semble être moins riche en fluorure d’aluminium et plus riche en composants typiques de la couche de conversion TCP :

4.2. DISCUSSIONS DES CONSÉQUENCES DU DÉCAPAGE SUSCEPTIBLES D'ENGENDRER L'EXFOLIATION DE LA COUCHE TCP

ZrO₂ et Cr(OH)₃. Enfin, la concentration en cuivre est plus grande au niveau des particules intermétalliques.

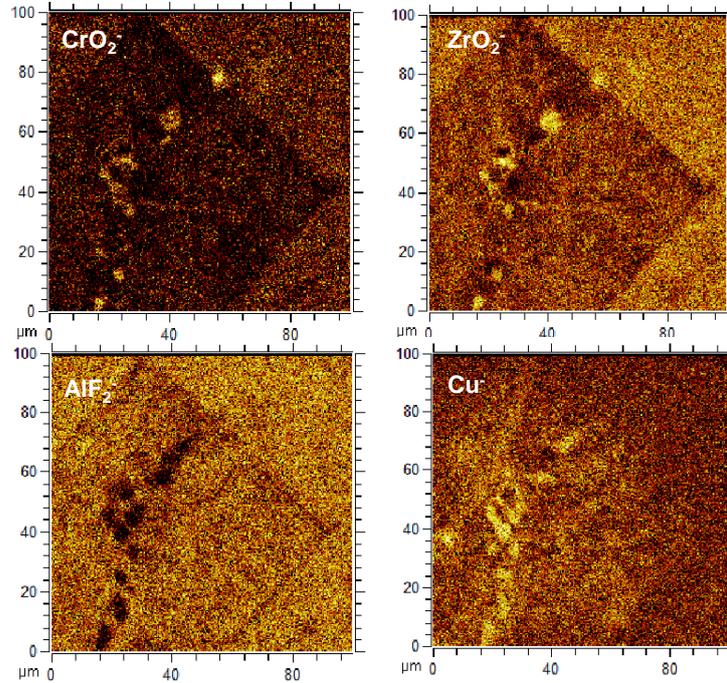


FIGURE 4.24 – Images chimiques tridimensionnelles obtenues par ToF-SIMS sur l'alliage 2024 converti

La conversion a donc également eu lieu au niveau des particules intermétalliques. Afin de l'étudier plus précisément, des régions d'intérêts (ROI, pour *Region Of Interest*) ont été définies à partir de l'analyse des images chimiques obtenues avant conversion. Les différentes régions d'intérêt sélectionnées sont les suivantes :

- ROI 1 : La conversion sur les particules intermétalliques quinaires AlCuFeMnSi. La surface que cela représente est 1,31% de la surface totale,
- ROI 2 : La conversion sur les phases S Al₂CuMg. La surface de cette région est 0,39% de la surface totale,
- ROI 3 : La conversion sur la matrice du 2024, la zone prise représentant 2,87% de la surface totale.

La Figure 4.25 présente les signaux des ions AlO₂⁻, Cu⁻, ZrO₂⁻ et CrO₂⁻ dans les différentes régions d'intérêt. La concentration en zirconium et en chrome diffère légèrement parmi les mêmes types de particules pour la première zone d'intérêt (phase

quinaire AlCuFeMnSi), sans que cela puisse être expliqué précisément. Ces variations n'ont *a priori* aucun rapport avec la concentration en cuivre au sein de ces phases, puisque cette dernière varie aussi légèrement mais ne suit pas les mêmes tendances que les variations en chrome et zirconium.

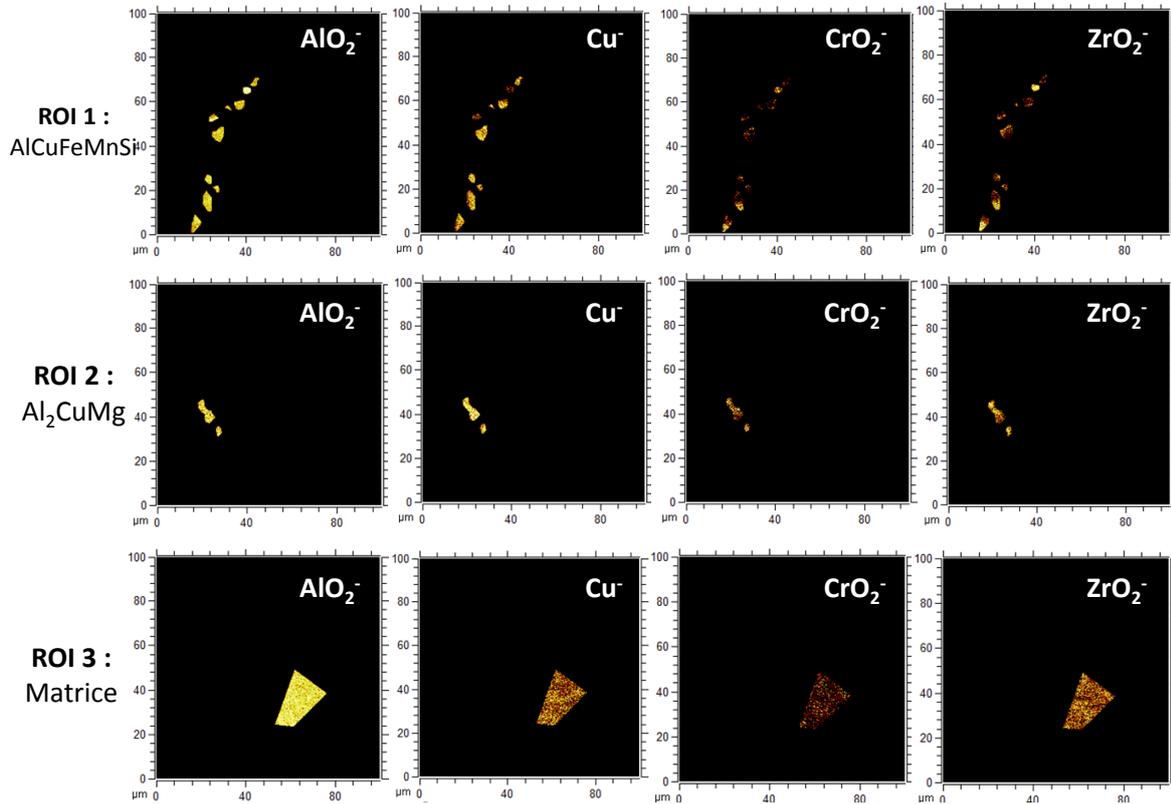


FIGURE 4.25 – Images chimiques tridimensionnelles obtenues en ToF-SIMS ($100 \times 100 \mu\text{m}^2$) pour les différentes régions d'intérêt sélectionnées. ROI 1 : Phase AlCuFeSiMn, ROI 2 : Phase Al_2CuMg et ROI 3 : Matrice environnante

En ce qui concerne les deux autres régions d'intérêt, une bonne homogénéité chimique peut être observée. On remarque une plus grande intensité des signaux ZrO_2^- et CrO_2^- pour la ROI 2 correspondant à la conversion sur les particules intermétalliques Al_2CuMg par rapport à la ROI 3 qui, elle, correspond à la matrice environnante de l'alliage.

Grâce à l'acquisition des images chimiques tridimensionnelles et la définition des régions d'intérêt, des profils de composition chimique ont pu être tracés rétrospectivement sur chaque région d'intérêt et sont présentés sur la Figure 4.26. En considérant que les rendements de pulvérisation ionique sont égaux pour toutes les zones de l'échantillon,

une normalisation de l'intensité des ions a été effectuée en prenant l'aire de la matrice de l'alliage (ROI 3) comme référence. Ainsi, les intensités des ions ont été multipliées par (2,87/1,31) pour la première région, et (2,87/0,39) pour la deuxième. Cela explique le décalage observé sur l'axe des ordonnées (de 2 et 7 coups respectivement) pour les profils correspondant aux régions ROI 1 et ROI 2, car les profils sont tracés en échelle logarithmique.

Plusieurs remarques intéressantes peuvent être faites concernant l'allure générale de ces profils localisés :

- L'allure de l'ion caractéristique du substrat (Al_2^-) est très différente entre les régions représentant les phases intermétalliques (**ROI 1&2**) par rapport à celle représentant la matrice (**ROI 3**). Alors que l'intensité de cet ion augmente progressivement au cours de l'érosion ionique sur les particules intermétalliques, elle augmente très rapidement sur la matrice jusqu'à obtenir presque une constante à 100-200 coups dès 100 secondes d'érosion. Il est donc nécessaire de bombarder plus longtemps la surface pour arriver au plateau d'intensité de cet ion sur les particules intermétalliques. Cela indique que, localement, la couche TCP est plus épaisse sur les particules grossières que sur la matrice.
- L'intensité de l'ion AlF_2^- , caractéristique des fluorures d'aluminium, est nettement moins élevée dans les régions concernant les particules intermétalliques que sur la matrice environnante. Cette décroissance confirme l'appauvrissement en fluorures d'aluminium des particules intermétalliques converties.

La plus grande épaisseur de la couche de conversion sur les particules intermétalliques semble confirmer les imageries MEB effectuées sur l'alliage 2024 converti, où un effet de charge important est visible au niveau des particules intermétalliques (*cf.* Figure 4.31). De plus, très récemment, Qi *et al.* [87] viennent de reporter que la couche TCP était plus épaisse sur les particules intermétalliques caractéristiques de l'alliage 2024 (Al_2Cu , Al_2CuMg ou encore AlCuFeMnSi) par observation directe au MET. Néanmoins, ici nous pouvons clairement faire la différence entre l'influence des différentes particules intermétalliques : on remarque que la décroissance du signal AlO_2^- sur les particules de la phase S (ROI 2 sur la Figure 4.26) ne débute qu'à 200 secondes d'érosion alors

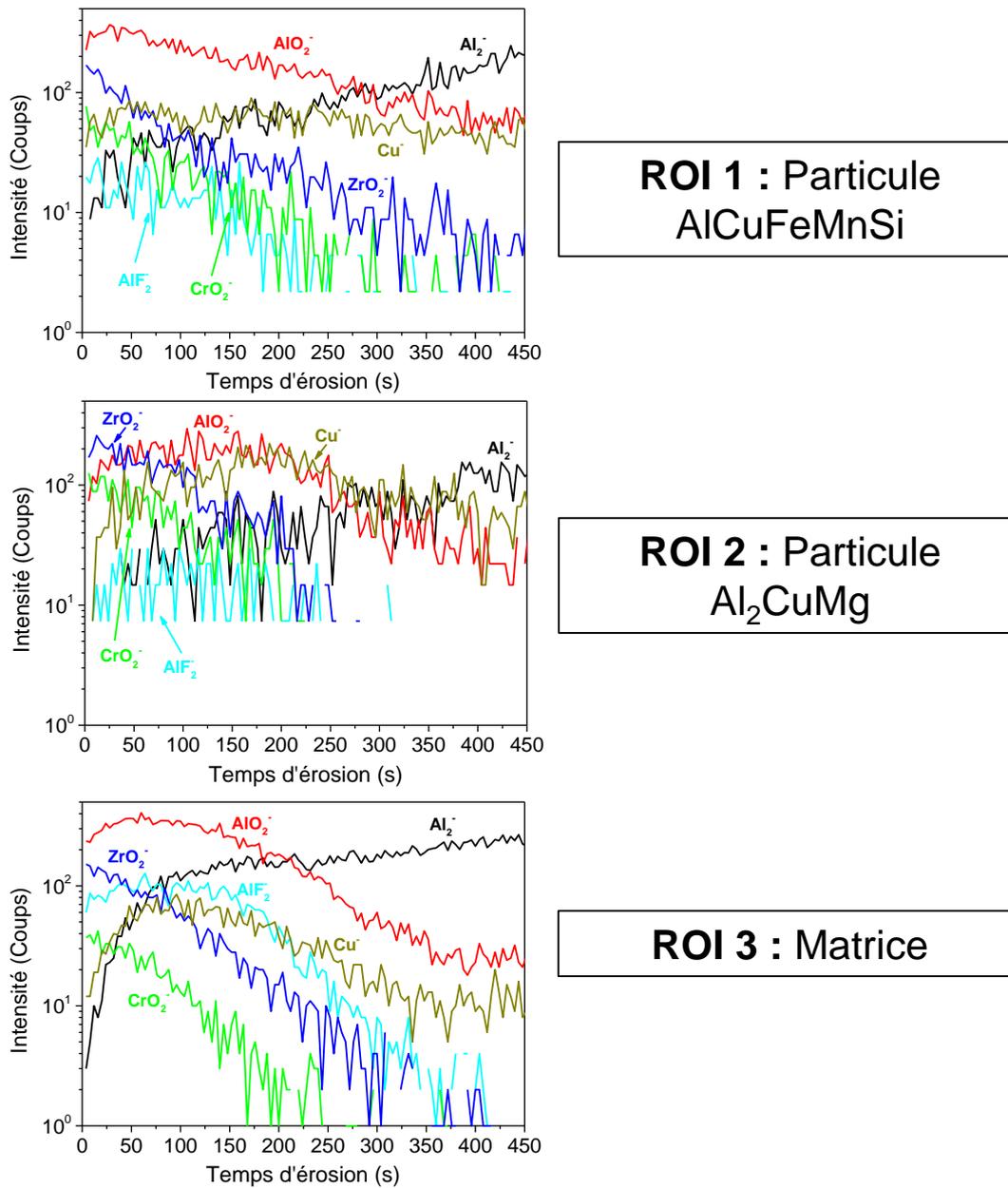


FIGURE 4.26 – Profils normalisés ToF-SIMS de la couche de conversion pour les différentes régions d'intérêts. ROI 1 : Phase AlCuFeMnSi, ROI 2 : Phase Al_2CuMg et ROI 3 : Matrice environnante.

que la décroissance de ce signal se produit dès 50 secondes d'érosion sur les particules AlCuFeMnSi. Cela indique que la région interfaciale de la couche de conversion débute à des profondeurs plus importantes sur les particules de la phase S, et donc que la couche de conversion est plus épaisse sur ces particules par rapport aux particules AlCuFeMnSi. Ainsi, l'influence des particules sur le dépôt de la couche de conversion TCP dépend de la nature chimique de cette particule. Les phases S semblent accélérer encore plus fortement la cinétique de dépôt de la couche que les phases contenant du fer ou du manganèse.

Enfin, c'est la première fois, à notre connaissance, que l'appauvrissement en fluorure d'aluminium au niveau des particules intermétalliques est observé. Nous montrerons, dans la suite de ce travail, que le fluorure d'aluminium est une conséquence de l'attaque de l'oxyde d'aluminium natif par les ions fluorures du bain de conversion (*cf.* chapitre 6). Dès lors, ici, l'oxyde natif sur les particules intermétalliques n'a pas besoin d'être attaqué pour engendrer la couche TCP. Cela pourrait être expliqué de la manière suivante : l'oxyde natif sur les particules intermétalliques est peut-être plus défectueux que sur la matrice [4]. Dès lors, la différence de potentiel entre la particule et la matrice [27] engendre une réaction de conversion spontanée à la surface de la particule (*cf.* chapitre 1). La cinétique de conversion est alors accélérée, en bon accord avec la plus grande épaisseur de couche TCP trouvée sur ces particules. Cette cinétique serait encore plus accélérée sur les particules de la phase S que sur celles de type AlCuFeMnSi comme nous l'avons montré précédemment.

En outre, des différences moins marquées sont observables pour les signaux des ions ZrO_2^- et CrO_2^- en fonction des régions d'intérêt. Le Tableau 4.5 présente les intensités normalisées (par rapport à la matrice de l'alliage), pour les ions ZrO_2^- et CrO_2^- après 8 s de bombardement ionique pour les trois régions étudiées (particules AlCuFeMnSi, Al_2CuMg et la matrice métallique). Un temps court d'érosion a été choisi (8 secondes) pour s'assurer d'être dans la partie externe de la couche de conversion et ainsi être certain que les rendements de pulvérisation ionique sont identiques puisque la couche est composée des mêmes éléments en extrême surface, à savoir hydroxyde de chrome et oxyde de zirconium majoritairement.

	ROI 1	ROI 2	ROI 3
I(ZrO₂⁻) en coups	153,6	199,1	146,2
I(CrO₂⁻) en coups	48,2	88,4	39,0
Rapport (Zr/Cr)	3,2	2,3	3,7

TABLEAU 4.5 – Intensité des ions ZrO₂⁻ et CrO₂⁻ normalisées par rapport à la matrice de l’alliage, dans les différentes régions d’intérêt, après 8 s de bombardement ionique

La première remarque concerne le rapport des signaux zirconium sur chrome. L’utilisation du rapport Zr/Cr est extrêmement intéressante car cela permet de s’affranchir de l’effet de matrice existant en ToF-SIMS et donc d’obtenir des données “quantitatives”, caractéristiques de la couche de conversion. Dans ces conditions, et quelle que soit la région d’intérêt, on remarque que ce rapport est en bon accord avec le rapport des quantités de zirconium et de chrome déterminées par XPS sur l’alliage 2024 converti (environ 2,5).

De plus, on note que pour la première région d’intérêt (ROI 1 = particules AlCuFeMnSi), le rapport des intensités normalisées du zirconium et du chrome est proche de celui obtenu sur la matrice (3,2 et 3,7 respectivement), bien que l’intensité du chrome soit légèrement plus élevée (+24%) sur les particules AlCuFeMnSi par rapport à la matrice métallique.

Par contre, des différences significatives sont observées lorsque l’on s’intéresse à la deuxième région d’intérêt (ROI 2 : particules Al₂CuMg). En effet, le signal du zirconium augmente de 36% par rapport à la matrice, et celui du chrome de 127%. Cela se traduit par une nette diminution du rapport Zr/Cr dans la ROI 2 comparé à celui calculé sur la matrice (2,3 et 3,7 respectivement). On observe donc un enrichissement important en chrome à la surface des phases S.

A partir de ces résultats, la présence des particules intermétalliques permet d’expliquer l’origine de la quantité de chrome plus importante détectée par XPS sur l’alliage 2024 par rapport à l’aluminium pur (*cf.* Tableau 4.4), du fait d’un dépôt important

4.2. DISCUSSIONS DES CONSÉQUENCES DU DÉCAPAGE SUSCEPTIBLES D'ENGENDRER L'EXFOLIATION DE LA COUCHE TCP

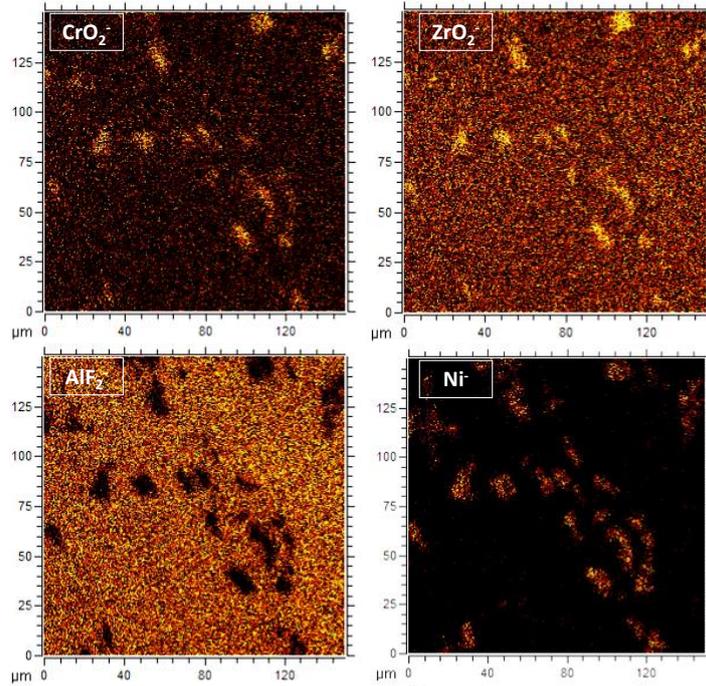


FIGURE 4.27 – Somme des images chimiques obtenues après conversion de l’alliage 2618 pour les ions CrO_2^- , ZrO_2^- , AlF_2^- et Ni^- . Aire analysée $150 \times 150 \mu\text{m}^2$; aire érodée $400 \times 400 \mu\text{m}^2$

de chrome au niveau des particules. Les raisons de ce dépôt plus important, et ses conséquences, seront plus amplement discutées après l’étude de la conversion sur les particules “grossières” de l’alliage 2618.

4.2.4.2 Conversion des particules de grande dimension de l’alliage 2618

En appliquant la même méthodologie, nous avons pu montrer que l’alliage 2618 présentait un seul type de particule intermétallique de grande dimension, de composition Al_9FeNi . Par conséquent, à partir des imageries ToF-SIMS obtenues sur le substrat métallique (avant prétraitement et/ou conversion), seules deux régions d’intérêts ont été définies : une correspondant aux phases Al_9FeNi , et l’autre à la matrice métallique de l’alliage. La Figure 4.27 présente les images chimiques tridimensionnelles obtenues après conversion (*Surtec 650*), pour les ions ZrO_2^- , CrO_2^- , AlF_2^- et Ni^- .

De la même manière que pour l’alliage 2024, les intensités des ions caractéristiques de la couche de conversion, que sont CrO_2^- et ZrO_2^- , sont nettement plus élevées dans les

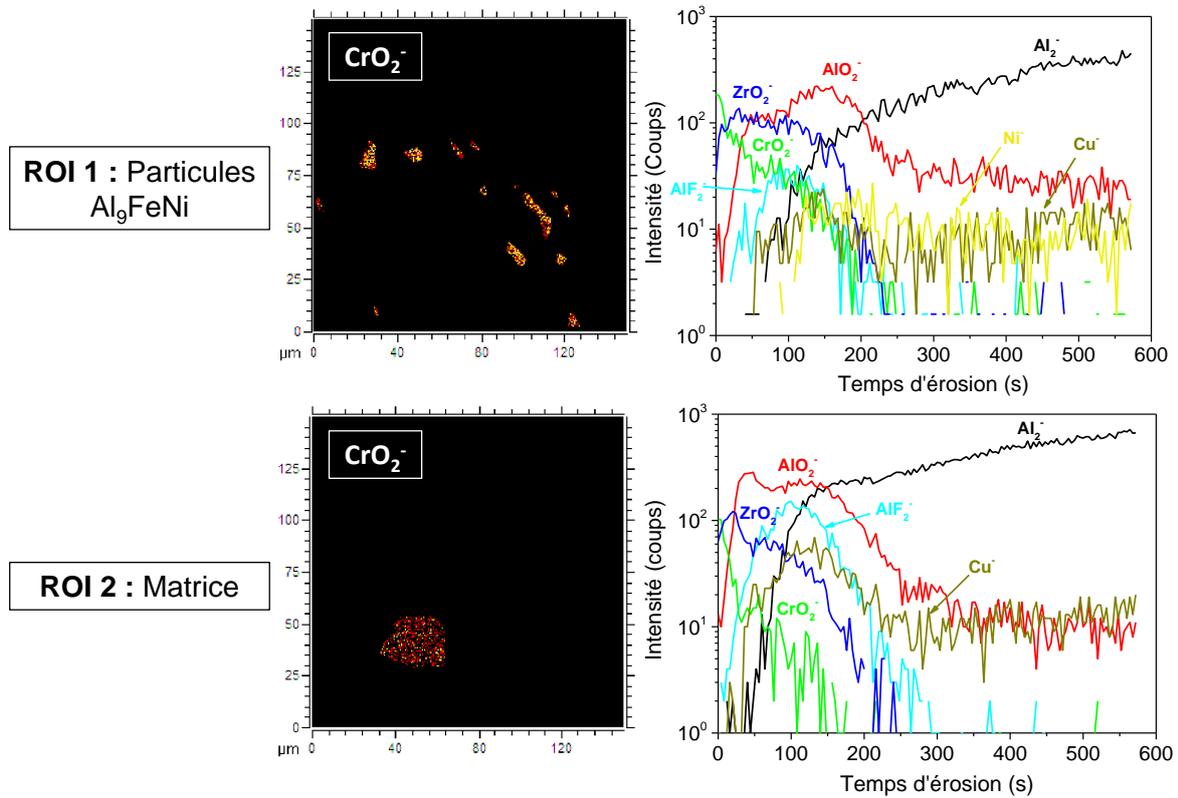


FIGURE 4.28 – Profils normalisés ToF-SIMS de la couche de conversion après reconstruction des images tridimensionnelles sur les différentes régions d'intérêts de l'alliage 2618. ROI 1 : Phases Al_9FeNi , ROI 2 : Matrice environnante

régions correspondant aux particules intermétalliques (représentées par les zones où l'ion Ni^- est détecté). Comme précédemment sur l'alliage 2024, les fluorures d'aluminium (caractérisés par l'ion AlF_2^-) sont appauvris sur ces particules intermétalliques.

Suite à ces premières observations, les deux régions d'intérêts ont alors été sélectionnées et les profils ToF-SIMS des intensités normalisées des ions caractéristiques, pour chacune des deux régions d'intérêt, ont été tracés et sont présentés par la Figure 4.28. La région d'intérêt correspondant aux particules Al_9FeNi représente 63% de l'aire de celle correspondant à la matrice. Dès lors, les intensités des ions détectés ont été multipliées par $1/0,63$.

Au travers de ces profils, il est intéressant de remarquer que le signal de l'ion AlF_2^- est plus intense sur la matrice de l'alliage que sur les particules intermétalliques. Le fluorure d'aluminium est donc enrichi à l'interface couche de conversion/matrice

métallique par rapport aux particules intermétalliques, comme cela avait été observé sur l'alliage 2024. Le nickel (Ni^-) n'est détecté que sur les particules intermétalliques, preuve qu'il n'est pas en solution solide dans la matrice de l'alliage. L'ion Al_2^- atteint un pseudo-plateau d'intensité dès 150 secondes d'érosion sur la matrice de l'alliage, alors que ce pseudo-plateau n'est atteint qu'à partir d'environ 200 secondes sur les particules intermétalliques. Cela confirme également que l'épaisseur de la couche de conversion est plus grande sur les particules Al_9FeNi , bien que cela soit moins marqué que sur l'alliage 2024. La raison pour laquelle le signal de l'ion Al_2^- continue de légèrement croître entre 300 et 600 secondes d'érosion au niveau de la matrice de l'alliage pourrait être une rugosité importante de l'alliage 2618 avant conversion, malgré le polissage miroir.

Une preuve supplémentaire que la couche de conversion est plus épaisse sur les particules intermétalliques que sur la matrice métallique est fournie par la Figure 4.29, qui présente les images chimiques tridimensionnelles obtenues pour la fin de l'analyse (pour des temps d'érosion allant d'environ 200 à 400 secondes sur les profils de la Figure 4.28). On note clairement que les ions caractéristiques de la couche de conversion sont plus intenses sur les particules Al_9FeNi (représentées par les zones où l'ion Ni^- est détecté) indiquant que la couche de conversion n'a pas été traversée entièrement pour 200 secondes d'érosion, à savoir qu'elle est plus épaisse localement. Cependant, l'augmentation de l'épaisseur de la couche de conversion est comparable à celle observée sur les particules AlCuFeMnSi de l'alliage 2024, et reste donc moindre que celle observée sur les particules de la phase S de l'alliage 2024. En effet, si l'on considère des vitesses d'érosion égales lors de ces analyses tridimensionnelles et les profilométries présentées préalablement, l'épaisseur de la couche TCP sur la matrice est environ égale à 50 nm alors que sur les particules est environ égale à 60 nm.

Enfin, les profils des ions caractéristiques de la couche de conversion (CrO_2^- et ZrO_2^-) sont très différents sur les particules Al_9FeNi par rapport à ceux de la matrice de l'alliage, et seront discutés dans la suite de ce paragraphe.

Pour comparer les intensités des ions CrO_2^- et ZrO_2^- entre les différentes régions d'intérêt, la même exploitation des résultats que pour l'alliage 2024 a été réalisée (Tableau 4.6). On remarque qu'après 8 secondes d'érosion, le zirconium n'est pas

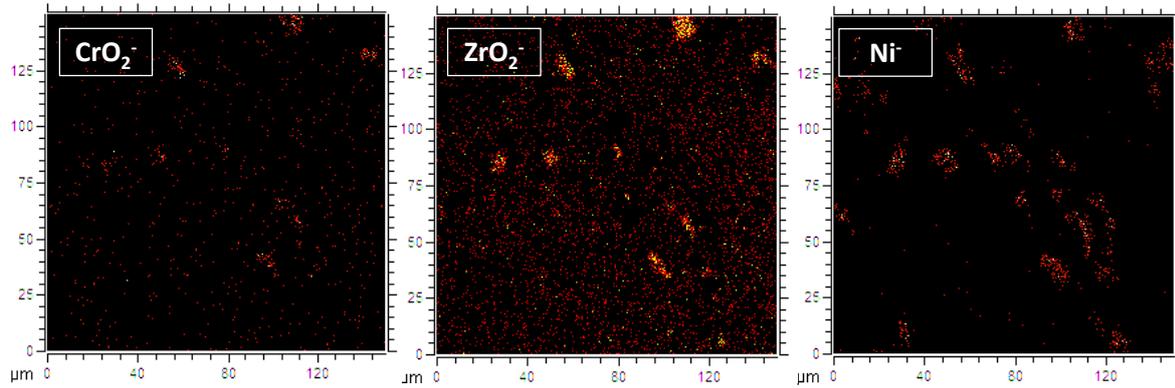


FIGURE 4.29 – Images tridimensionnelles obtenues pour des temps d'érosion entre 200 et 400 secondes environ sur l'alliage 2618 converti

enrichi à la surface des particules Al_9FeNi , par contre l'enrichissement en chrome est extrêmement important (+240%), et est à l'origine de la chute du ratio zirconium sur chrome à la surface des particules intermétalliques par rapport à la matrice de l'alliage (0,6 et 1,5 respectivement).

	ROI 1	ROI 2
$I(\text{ZrO}_2^-)$ en coups	97,1	99,1
$I(\text{CrO}_2^-)$ en coups	153,0	64,1
Rapport (Zr/Cr)	0,6	1,5

TABLEAU 4.6 – Intensité des ions ZrO_2^- et CrO_2^- normalisées par rapport à la matrice de l'alliage, dans les différentes régions d'intérêt, après 8 s de bombardement ionique. ROI 1 : Phases Al_9FeNi , ROI 2 : Matrice environnante

Le zirconium est quant-à-lui enrichi dans la partie interne de la couche. Cela est observé sur les profils d'intensité de ces ions, normalisés en fonction de l'aire analysée (Figure 4.30). On note, d'une part, l'enrichissement en chrome dès les faibles temps d'érosion et, d'autre part, le léger enrichissement en zirconium dans la partie interne de la couche de conversion formée à l'aplomb des particules intermétalliques (ROI 1). En toute rigueur, il est plus hasardeux de conclure sur un réel enrichissement en zirconium

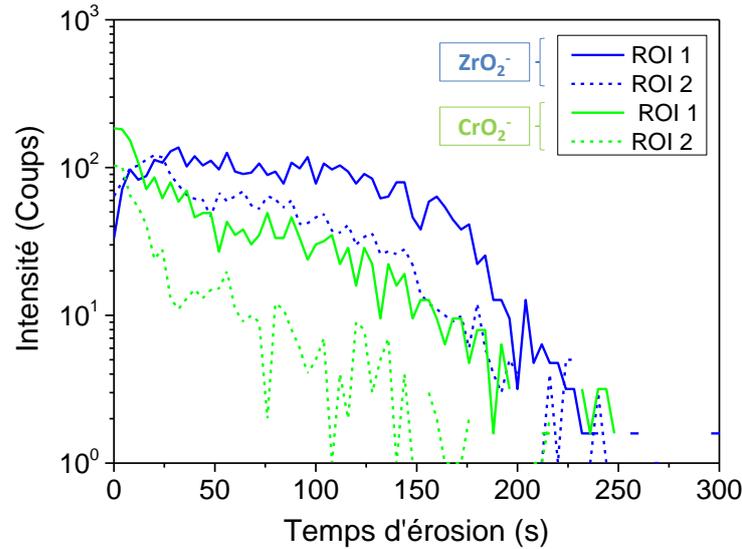


FIGURE 4.30 – Profils normalisés ToF-SIMS des ions ZrO_2^- et CrO_2^- pour les différentes régions d'intérêts de l'alliage 2618. ROI 1 : Phases Al_9FeNi , ROI 2 : Matrice environnante

et en chrome dans ces régions, puisque la matrice est légèrement différente (sur les particules nous sommes encore dans une région riche en zirconium et chrome, alors que pour la matrice nous sommes déjà proches du substrat métallique) et les rendements de pulvérisation ionique peuvent être modifiés, ce qui est moins le cas en extrême surface de la couche de conversion.

Qi *et al.* [87] ont très récemment reporté sur l'alliage 2024 que le zirconium était présent sur les particules de la phase S (Al_2CuMg) dès 15 secondes de conversion dans le bain *Surtec 650*. L'enrichissement en zirconium continue sur toutes les phases intermétalliques jusqu'à 120 secondes d'immersion dans le bain de conversion, puis cette tendance n'est plus observée, même après 750 secondes de conversion [87]. Il apparaît donc certain que les particules intermétalliques jouent le rôle de catalyseur de la réaction de conversion. Cependant, ce travail a permis de montrer l'enrichissement en chrome à la surface des particules de grandes dimensions de la série 2000. Il est raisonnable de penser qu'il en est de même au niveau des précipités durcissants, de composition chimique Al_2Cu (phases Θ). La raison de cet enrichissement pourrait être la conséquence d'une plus grande sensibilité du chrome aux variations locales de pH, qui sont plus importantes au niveau des particules (de par leur réactivité électrochimique

accrue par rapport à la matrice), par rapport au zirconium. Or, le chrome est un des meilleurs inhibiteurs à la corrosion pour les alliages d'aluminium. Son enrichissement, malgré la conservation des particules intermétalliques, est peut être la meilleure façon de protéger les surfaces des alliages. En outre, l'enrichissement en zirconium, observé dans la partie interne de la couche TCP sur les particules intermétalliques, peut également contribuer à améliorer la protection de ces sites localisés, souvent cités dans l'amorçage de la corrosion localisée des alliages d'aluminium [26].

Enfin, il est possible que ces particules jouent un rôle important dans l'adhésion de la couche, car même pour des temps de conversion élevés (15 minutes), la couche TCP ne présente pas le phénomène d'exfoliation, quand les différents intermétalliques sont conservés. C'est ce que nous allons voir dans le paragraphe suivant.

4.2.5 Désoxydation de la surface

Il a été montré dans le chapitre 3 que le décapant *Turco SmutGo* dissout l'oxyde natif d'aluminium présent à la surface. Cela conditionne la surface et accélère la vitesse de dépôt de la couche de conversion (*cf.* §4.2.1). Cependant, nous avons observé une exfoliation de la couche sur l'aluminium pur et sur l'alliage 2024 lorsque le décapant est utilisé. Dès lors, quel rôle joue l'oxyde d'aluminium natif, d'une part, dans l'adhésion de la couche de conversion et, d'autre part, dans la protection à la corrosion des pièces converties ? C'est l'objet de ce paragraphe.

En effet, les échantillons de l'alliage 2024 non décapés puis convertis présentent une couche TCP parfaitement adhérente, qui ne présente pas de zones exfoliées, même après des durées de conversion importantes (15 minutes dans les imageries de la Figure 4.31). Les seules régions où la couche TCP "se fissure" correspondent aux particules intermétalliques grossières, où la couche de conversion est plus épaisse. De plus, cette fissuration ne se produit que lors des imageries MEB, et non lors d'observations par microscopie optique sous pression atmosphérique environ 1 heure après la conversion sur l'alliage 2024. Cette fissuration locale peut donc provenir de la mise sous vide de l'échantillon. Par contre, l'alliage 2024 dégraissé décapé puis converti 15 minutes présente à sa surface un grand nombre de zones exfoliées observables par microscopie

4.2. DISCUSSIONS DES CONSÉQUENCES DU DÉCAPAGE SUSCEPTIBLES D'ENGENDRER L'EXFOLIATION DE LA COUCHE TCP

optique. Ce n'est pas, dans ce cas, l'effet de la déshydratation sous vide, mais une perte très rapide de la continuité de la couche TCP dès 1 heure après traitement de conversion.

La prévention de l'exfoliation pourrait être expliquée par une meilleure inhibition de la réaction de conversion en présence de l'oxyde d'aluminium natif à la surface des substrats métalliques. En effet, la présence de l'oxyde natif ralentit la cinétique de croissance de la couche TCP, ce qui pourrait permettre l'obtention d'une couche moins épaisse et plus adhérente à la surface des alliages. Cela sera plus profondément étudié dans le chapitre 6.

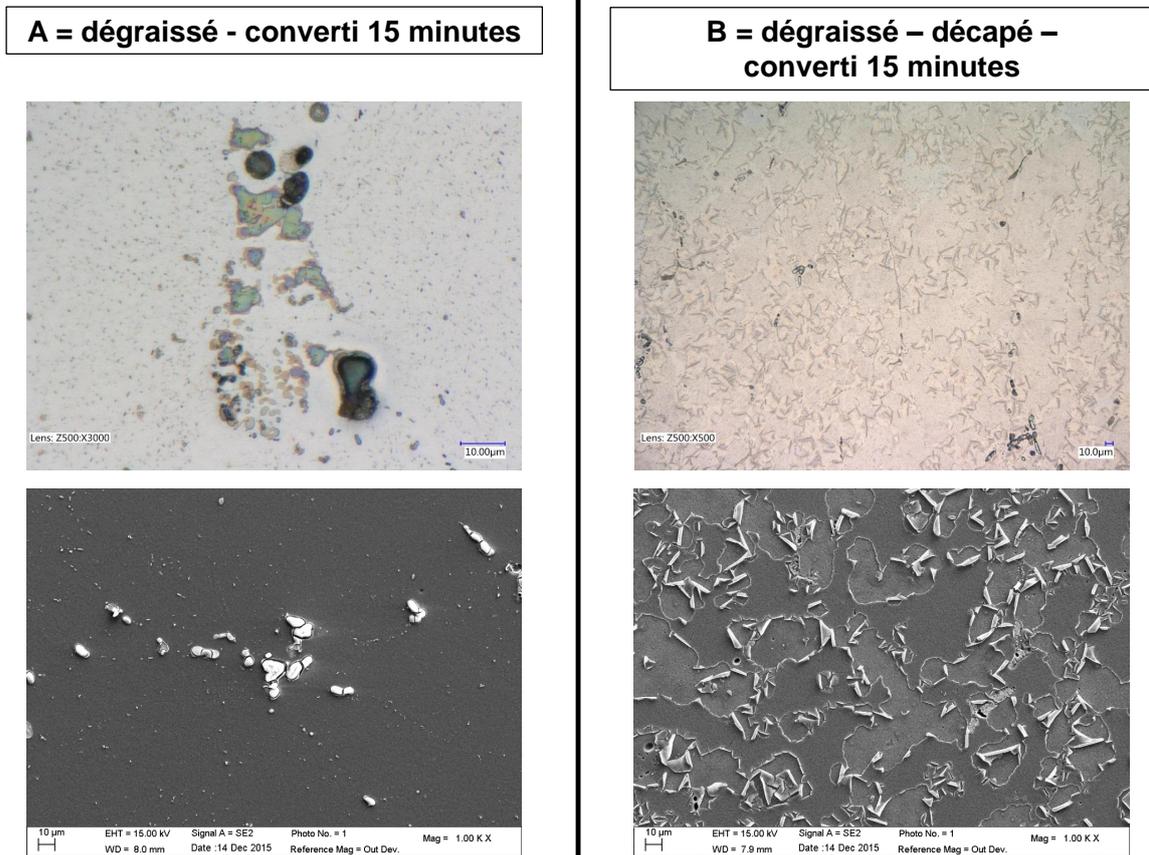


FIGURE 4.31 – Clichés de l'alliage 2024 dégraissé puis converti 15 minutes (A) et dégraissé-décapé puis converti 15 minutes (B) obtenu par microscopie optique et par MEB. L'exfoliation de la couche est visible pour les échantillons décapés dès 1 heure après conversion, alors que la couche de conversion reste uniforme sur l'alliage non décapé, et seule une fissuration de la couche sur les particules de l'alliage est visible lors de la mise sous vide au MEB

Enfin, des travaux récents soulignent l'importance de la partie interne de la couche de conversion pour la tenue à la corrosion [99]. Or cette partie interne est riche en oxyde et en fluorure d'aluminium. Lorsque les échantillons sont convertis sans prétraitement agressif, cette région est enrichie en oxyde d'aluminium par rapport aux échantillons ayant subi un prétraitement, en particulier un décapage. Cela explique peut-être, en partie, la meilleure tenue à la corrosion des échantillons directement convertis que nous montrerons dans le chapitre suivant.

4.3 Conclusions

Les couches de conversion TCP ont été caractérisées chimiquement grâce aux techniques d'analyse fine de surface que sont l'XPS et le ToF-SIMS. Sans aucun prétraitement commercial, les couches sont majoritairement composées en extrême surface d'oxyde de zirconium et d'hydroxyde de chrome. Une petite quantité de fluorure de chrome a également été détectée, et on ne peut exclure la présence d'une infime proportion de chrome hexavalent puisqu'il a été détecté sur certains échantillons. Les quantifications XPS ont montré que le ratio zirconium sur chrome était d'environ 3 pour 1 sur l'aluminium pur, mais diminuait sur les alliages de la série 2000, passant à environ 2,5 pour 1 sur l'alliage 2024 et à environ 1,5 pour 1 sur l'alliage 2618. Cela a été expliqué par un enrichissement en chrome de la couche de conversion sur les zones correspondant aux particules intermétalliques comme il a été montré par imagerie tridimensionnelle ToF-SIMS sur les deux alliages.

Les profils d'intensité des ions caractéristiques obtenus en ToF-SIMS ont permis de confirmer la structure de la couche de conversion, la couche externe étant enrichie en hydroxyde de chrome et en oxyde de zirconium, la couche interne étant enrichie en fluorure d'aluminium et en oxyde d'aluminium, quel que soit le substrat caractérisé.

L'introduction des prétraitements usuels avant la conversion TCP a ensuite été étudiée. Le dégraissant ne semble modifier ni la composition ni l'épaisseur de la couche de conversion. Le décapant a, par contre, une forte influence sur la conversion TCP. En effet, la quantité d'aluminium détectée par XPS sur l'aluminium pur et l'alliage 2024 augmente significativement lorsque le décapage est réalisé avant conversion. De plus, lors du décapage de la surface, l'uniformité de la couche de conversion est moins bonne et des zones exfoliées sont observées. Les taux de recouvrement de la surface par la couche de conversion, calculés à partir des données XPS, présentent une diminution d'environ 30% sur l'aluminium pur décapé-converti et d'environ 15% pour l'alliage 2024 décapé-converti, par rapport aux mêmes substrats directement convertis. La continuité de la couche TCP est donc directement impactée par le prétraitement de décapage.

Les raisons de l'exfoliation de la couche sur ces matériaux ont été discutés dans ce chapitre. Les enrichissements en cuivre et en fluorure d'aluminium ne semblent

pas perturber la réaction de conversion, le cuivre uniformément enrichi permettant probablement le dépôt d'une couche plus épaisse en favorisant les réactions de réduction à la surface. Il a été montré que l'épaisseur de la couche de conversion a un rôle important. Ainsi, il a été remarqué que l'épaisseur de la couche doublait pour l'aluminium pur et l'alliage 2024 décapés puis convertis par rapport à une couche déposée sans prétraitement préalable. Une épaisseur plus importante introduit une hydratation en volume de la couche TCP plus importante et dès lors une déshydratation sévère et nuisible. Cela permet d'expliquer la bonne homogénéité de la couche sur l'alliage 2618 décapé puis converti, car l'épaisseur de la couche de conversion n'augmente que faiblement sur cet alliage (passant d'environ 50 nm à environ 60 nm). En revanche, la rugosité locale induite par l'enlèvement des particules intermétalliques sur l'alliage 2024 n'apparaît pas comme un facteur d'inhomogénéité important pour la conversion TCP, comme l'ont montré les images MEB obtenues grâce à des coupes FIB au fond des cavités laissées à la surface.

Cependant, l'exfoliation plus importante de la couche de conversion sur une surface décapée n'est pas entièrement causée par un effet d'épaisseur. Il a été noté dans ce travail que les couches de conversion déposées sur une surface de l'alliage 2024 non décapée ne s'exfolient pas, même après 15 minutes d'immersion dans le bain de conversion. De plus, seulement 2 minutes de conversion sur une surface décapée engendrent déjà un début d'exfoliation de la couche pour une épaisseur comparable à celle déposée sans décapage (environ 50 nm). Deux raisons ont été avancées pour expliquer ce phénomène :

- La conversion sur les particules intermétalliques permet une accroche de la couche de conversion à la surface de l'alliage 2024. Il a été montré que la couche de conversion était enrichie en chrome sur les particules grossières de cet alliage, et est localement plus épaisse, en particulier sur les particules intermétalliques Al_2CuMg . Il est possible les précipités durcissant assurent un dépôt plus adhérent à la surface de l'alliage.
- L'oxyde d'aluminium natif a un rôle important, qui reste encore à déterminer, sur l'adhésion de la couche de conversion : il permettrait une inhibition de la réaction de conversion et surtout engendrerait une couche plus adhérente à la surface.

Un travail supplémentaire mérite d'être mené pour bien comprendre le rôle de la couche d'oxyde. Une partie de ce travail sera présentée dans le chapitre 6.

Enfin, l'influence des prétraitements sur le dépôt et l'homogénéité de la couche a donc été présentée dans ce chapitre. Cependant, il reste à vérifier que l'action négative sur l'alliage 2024 du décapant sulfo-ferro-nitrique pour le dépôt de la couche de conversion se traduit par des propriétés de tenue à la corrosion moins élevées. C'est ce qui sera étudié sur cet alliage 2024 et sur l'alliage 2618, sur des éprouvettes standardisées utilisées à l'IRT-M2P, et présenté dans le chapitre suivant.

Tenue à la corrosion des couches TCP et influence d'un post-traitement à l'eau oxygénée

Ce chapitre porte sur la caractérisation de la tenue à la corrosion des couches de conversion TCP sur des éprouvettes standardisées à l'aide de deux techniques d'analyse différentes :

- des mesures électrochimiques au laboratoire,
- des tests de tenue en enceinte climatique effectués à l'IRT-M2P.

Les mesures électrochimiques ont été effectuées dans des électrolytes mixtes Na_2SO_4 - NaCl , en s'inspirant de travaux antérieurs réalisés par Li *et al.* [85, 97]. Une concentration faible en chlorures (10^{-3} M) s'est avérée nécessaire pour obtenir des résultats reproductibles. Pour cette raison, et pour garder une conductivité suffisante de la solution, du sulfate de sodium (à 0,1 M) a été ajouté à l'électrolyte. Le sulfate de sodium a été choisi car les ions sulfates ne sont pas réactifs vis-à-vis des alliages d'aluminium [151]. Les tests en enceinte climatique ont été conduits dans une enceinte respectant les conditions utilisées par l'industrie aéronautique, fixées par la norme ISO 9227:2006 ou ASTM-B 117 (*cf.* chapitre 2).

Tout d'abord, des caractérisations de surface ont été menées sur les couches TCP *Lanthane 613.3TM* de la société Coventya[®], partenaire du projet. Les bains utilisés sont proches de ceux utilisés dans les chapitres 3&4. Pour des raisons de confidentialité, l'analyse chimique fine de surface ne sera pas présentée dans ce chapitre. Elle a néanmoins permis de conclure sur la ressemblance entre les couches de conversion issues de ce bain et celles préalablement étudiées. En particulier, la couche de conversion *Lanthane 613.3* a la même structure que celle *Surtec 650*, c'est-à-dire avec une couche externe riche en oxyde de zirconium et hydroxyde de chrome majoritairement, et une couche interne riche en oxy-fluorure d'aluminium (*cf.* chapitre 4). De plus, les prétraitements étudiés ont les mêmes conséquences que pour la couche *Surtec 650*, avec, en particulier, une diminution de la continuité de la couche suite au décapage sulfo-ferro-nitrique.

Ensuite, les caractérisations électrochimiques et les tests en enceinte climatique ont été effectués sur des échantillons protégés par la couche de conversion *Lanthane 613.3* et ayant reçu les différents prétraitements détaillés dans le chapitre précédent : dégraissage au *Sococlean A3431* et décapage *Turco SmutGoNC*.

Enfin, la dernière partie de ce chapitre concernera l'influence d'un post-traitement après conversion TCP, qui consiste en un bain d' H_2O_2 1M pendant différentes durées : 2, 10 et 20 minutes. L'étude a porté sur l'alliage 2618, qui est l'un des alliages les plus sensibles à la corrosion et notamment après exposition en enceinte climatique. Tous les alliages 2618 ont été *iso*-prétraités, c'est-à-dire nettoyés aux ultrasons, dans des bains d'isopropanol et d'éthanol suivant le protocole décrit au chapitre 2.

5.1 Tenue à la corrosion des alliages 2024 et 2618 ayant subi différents prétraitements avant conversion

L'objectif de ce paragraphe est double :

- Le premier est d'étudier la tenue à la corrosion des alliages 2024 et 2618 en fonction des prétraitements avant conversion TCP. L'idée est de vérifier que les résultats, en terme de continuité de la couche, présentés dans le chapitre 4, engendrent bien des tenues en corrosion différentes suivant la gamme de prétraitement. Pour cela des mesures électrochimiques au laboratoire ont été menées, et complétées avec des tests en enceinte climatique effectués à l'IRT-M2P (*cf.* chapitre 2).
- Le second est d'utiliser des éprouvettes normalisées servant de références pour les tests de tenue à la corrosion en brouillard salin dans l'industrie selon la norme ISO 9227 (*cf.* chapitre 2).

Les éprouvettes utilisées sont des éprouvettes usinées d'alliage 2024 et 2618, d'une dimension $120 \times 90 \times 5$ mm³. Elles ne sont pas polies miroir dans ce travail, pour correspondre à l'état de surface avant traitement dans l'industrie, et présentent un R_a de $0,8 \mu\text{m}$.

Afin de réaliser des caractérisations électrochimiques sur ces éprouvettes de grande dimension, une cellule particulière, empruntée à l'IRT-M2P, a été utilisée et est présentée dans le chapitre 2. Un des attraits de cette cellule est la grande surface de contact entre l'éprouvette et l'électrolyte ($13,85 \text{ cm}^2$), permettant de s'affranchir de l'influence sur les résultats d'éventuelles densités de particules intermétalliques différentes. Trois caractérisations différentes par éprouvette ont pu être réalisées au maximum.

L'électrolyte utilisé est un électrolyte mixte composé de $0,1\text{M Na}_2\text{SO}_4$ et de 10^{-3}M NaCl . Tous les tests effectués ont débuté par un suivi pendant 30 minutes du potentiel libre (potentiel de corrosion), puis plusieurs expériences ont été menées suivant les protocoles indiqués dans le chapitre 2, et consiste en :

- Mesure de la résistance de polarisation R_p ,
- Polarisation anodique,
- Polarisation cathodique,

- Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (**SIE**). Notons que cette technique n'a été utilisée que dans le simple but de caractériser la tenue à la corrosion, et non d'étudier les mécanismes de corrosion. Les données, issues de ces expériences, sont exposées dans l'Annexe C.

Le bain de conversion est le bain de *Lanthane 613.3*. Les différents prétraitements utilisés ont été les mêmes que ceux utilisés dans le chapitre 4. Le Tableau 5.1 présente l'ensemble des essais réalisés sur les éprouvettes des alliages 2024 et 2618. Afin de simplifier les notations, les trois gammes de traitements ont été nommées **C.** (pour converti), **D.C.** (pour dégraissé et converti) et **D.D.C.** (pour dégraissé-décapé et converti). De plus, des éprouvettes références, notées **Réf.**, nettoyées à l'acétone aux ultrasons, ont été également utilisées. Enfin, les expériences ont été répétées au moins deux fois par gamme de traitement. Les résultats sont répétables, comme nous allons le voir pour la mesure du potentiel libre de corrosion. Cependant, pour toutes les autres caractérisations électrochimiques, seule une de ces expériences (la première) est présentée afin de ne pas surcharger les figures.

Nom sur les Figures	Traitements	Code couleur
Réf.	Nettoyage (5 minutes à l'acétone aux ultrasons)	Noir
C.	Nettoyage + Conversion (<i>Lanthane 613.3</i>)	Rouge
D.C.	Nettoyage + Dégraissage (<i>Sococlean A3431</i>) + Conversion	Vert
D.D.C.	Nettoyage + Dégraissage + Décapage (<i>Turco SmutGo NC</i>) + Conversion	Bleu

TABLEAU 5.1 – Les différentes gammes de traitements de surface réalisées sur les alliages 2024 et 2618

5.1.1 Tenue à la corrosion des alliages 2024 et 2628

5.1.1.1 Mesures électrochimiques

La Figure 5.1 présente les mesures de potentiel libre (potentiel de corrosion) sur les éprouvettes des alliages 2024 et 2618 ayant subi les différents traitements. On note pour les deux alliages que le potentiel est stable après 30 minutes dans l'électrolyte, ce qui va permettre les caractérisations ultérieures.

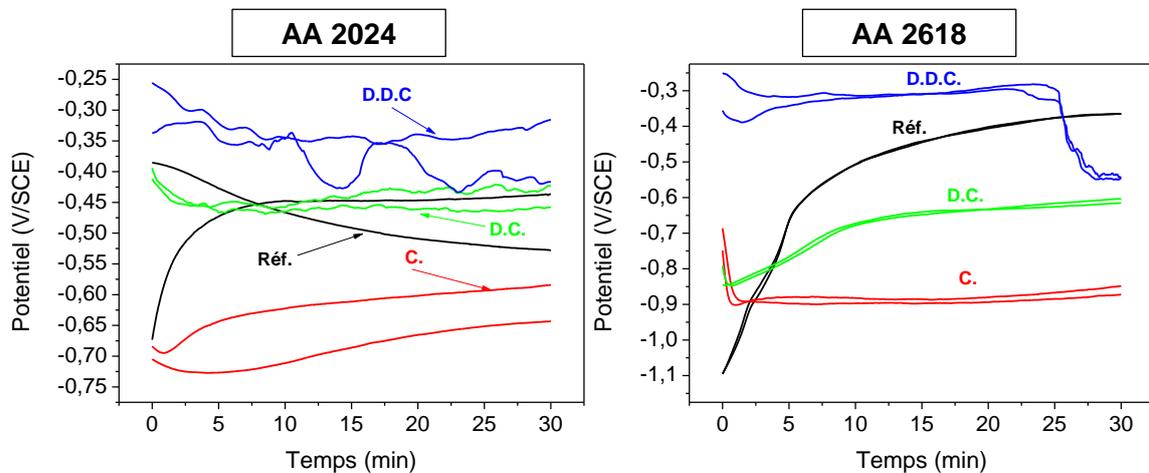


FIGURE 5.1 – Mesure du potentiel libre de corrosion pendant 30 min dans 0,1M Na₂SO₄ + 10⁻³M NaCl sur les éprouvettes des alliages 2024 et 2618 ayant subi les différents traitements : Réf. = Nettoyées ; C. = Nettoyées et Converties ; D.C. = Nettoyées + Dégraissées et Converties ; D.D.C. = Nettoyées + Dégraissées + Décapées et Converties

Pour l'alliage 2024, après 30 minutes d'immersion dans l'électrolyte, le potentiel des éprouvettes n'ayant pas subi le traitement de conversion (**Réf.**) est d'environ $-0,48 \pm 0,05$ V/SCE, en bon accord avec la littérature [151]. On note que seules les éprouvettes dégraissées décapées et converties (**D.D.C.**) possèdent un potentiel de corrosion plus noble que l'éprouvette de référence, d'environ $-0,36 \pm 0,06$ V/SCE. Les éprouvettes dégraissées puis converties (**D.C.**) ont un potentiel de corrosion proche de celles non traitées ($-0,44 \pm 0,02$ V/SCE) alors que les éprouvettes converties après nettoyage (**C.**) ont un potentiel de corrosion plus cathodique ($-0,62 \pm 0,03$ V/SCE). Le bruit électrochimique clairement visible sur les éprouvettes **D.D.C.** est peut être causé par un début de détérioration de la couche de conversion durant le temps d'immersion

dans l'électrolyte. Enfin, les valeurs des potentiels de corrosion sur les éprouvettes peuvent varier de 100 mV d'une éprouvette à une autre à cause de l'état de surface : les éprouvettes sont utilisées sans aucune étape de polissage mécanique, dans les mêmes conditions que dans le pilote industriel de l'IRT-M2P.

Pour l'alliage 2618, toutes les éprouvettes ayant été converties ont un potentiel de corrosion plus cathodique, après 30 minutes d'immersion, que les éprouvettes références. En effet, le potentiel de corrosion est de $-0,37 \pm 0,01$ V/SCE sur l'éprouvette référence, de $-0,54 \pm 0,02$ V/SCE sur l'éprouvette dégraissée décapée et convertie, de $-0,61 \pm 0,02$ V/SCE sur l'éprouvette dégraissée et convertie et de $-0,86 \pm 0,03$ V/SCE pour l'éprouvette convertie directement. On note cependant une chute importante du potentiel pour les éprouvettes **D.D.C.** (d'environ 0,3 V) après 25 minutes d'immersion, qui pourrait correspondre à un début d'attaque de la couche de conversion. Cependant ce potentiel redevient très vite stable et l'ensemble des mesures suivantes peuvent être réalisées après 30 minutes d'immersion.

Il est souvent indiqué dans la littérature qu'un potentiel plus noble pour les alliages d'aluminium signifie une meilleure protection de l'alliage à la corrosion. Cela est expliqué par une diminution des réactions anodiques se déroulant à la surface, engendrant donc un potentiel plus élevé, et la principale réaction anodique sur les alliages est l'oxydation de l'aluminium (en aluminium 3+) correspondant à l'attaque du substrat métallique. Ce raisonnement est parfaitement adapté pour les couches d'anodisation formées sur les alliages d'aluminium par exemple [38].

Cependant, l'autre possibilité d'explication d'un potentiel de corrosion plus faible est l'inhibition plus importante des réactions cathodiques à la surface des alliages. Dès lors, si tel est le cas, la vitesse de corrosion s'en trouve ralentie. En définitive, la seule mesure du potentiel de corrosion ne permet pas de conclure sur les meilleures propriétés d'une couche par rapport à une autre, et c'est pour cette raison que des tests potentiodynamiques ont été réalisés et sont présentés par la suite.

Les premiers tests potentiodynamiques ont permis d'estimer la résistance à la corrosion des éprouvettes, au travers des mesures de résistances de polarisation (R_p), selon le protocole décrit dans le chapitre 2. La Figure 5.2 présente les valeurs de ces

résistances de polarisation (R_p) sur les alliages 2024 et 2618 traités de différentes manières.

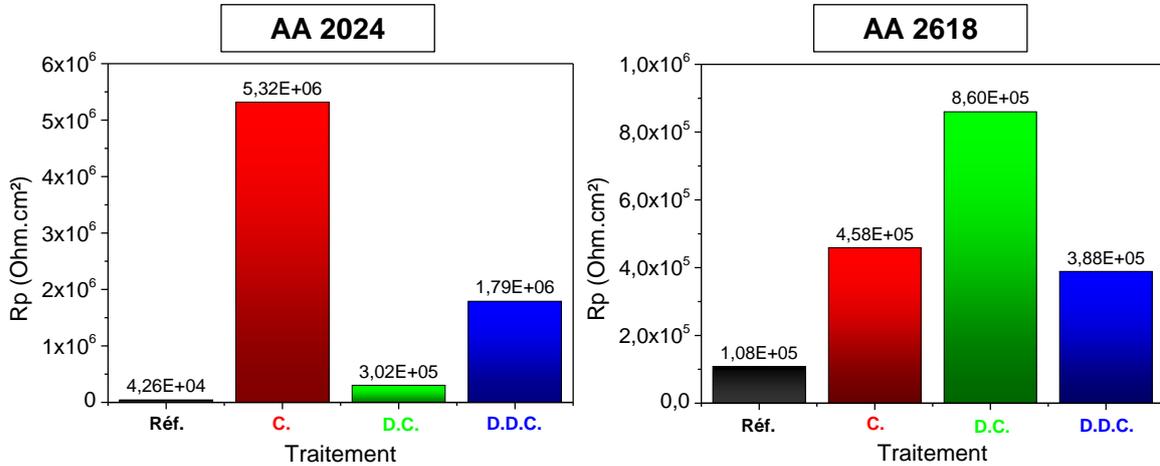


FIGURE 5.2 – Résistances de polarisation (R_p) des éprouvettes d’alliages 2024 et 2618 ayant subi différents traitements : Réf. = Nettoyées; C. = Nettoyées et Converties; D.C. = Nettoyées + Dégraissées et Converties; D.D.C. = Nettoyées + Dégraissées + Décapées et Converties. Electrolyte = 0,1M Na_2SO_4 + 10^{-3} M NaCl

La résistance de polarisation de l’alliage 2024 non protégé est d’environ $4,26 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Cette valeur est comprise entre celles trouvées par Li *et al.* dans 0,5M Na_2SO_4 (environ $5,0 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$, réf. [85]) et dans 0,5M Na_2SO_4 +0,05M NaCl (environ $3,0 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$, réf. [97]). L’électrolyte utilisé ici est d’un degré d’agressivité intermédiaire entre ces deux électrolytes (0,1M Na_2SO_4 +0,001M NaCl), et nos résultats sont donc en bon accord. On remarque que quels que soient les prétraitements avant conversion, cette résistance de polarisation croît d’au moins un ordre de grandeur lorsque l’alliage est protégé. Il est à noter que ces résistances de polarisation suivent toujours les mêmes tendances que celles présentées dans la Figure 5.2, mais les valeurs peuvent différer d’une expérience à une autre d’un facteur 5 en ce qui concerne les R_p des alliages ayant subi le traitement de conversion. C’est pour cette raison que des barres d’erreur n’ont pas été tracées sur cette Figure. Cela démontre néanmoins le caractère protecteur vis-à-vis de la corrosion des couches de conversion TCP pour l’alliage 2024. Néanmoins, les alliages les mieux protégés, c’est-à-dire présentant une résistance de polarisation plus grande, sont ceux qui ont été seulement nettoyés puis convertis (C., $R_p \approx 5,32 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$). La

même tendance est observée, par ailleurs, sur les résistances de polarisation déterminées après spectroscopie d'impédance électrochimique (*cf.* Annexe C). Cela est en bon accord avec les résultats de continuité de la couche présentés dans le chapitre 4, où il avait été remarqué que la couche TCP était plus couvrante lorsque la conversion était effectuée sans aucun prétraitement commercial. Une couche de conversion plus couvrante devrait être, en effet, plus protectrice vis-à-vis des attaques de l'environnement. Cependant, les échantillons dégraissés décapés et convertis (**D.D.C.**) présentent une plus grande résistance de polarisation que ceux dégraissés et convertis (**D.C.**), ce qui n'est pas en accord avec les caractérisations en terme de continuité de la couche présentées dans le chapitre 4. Une possible explication de ce phénomène pourrait être que la couche de conversion est nettement plus épaisse lorsque l'alliage a été décapé (**D.D.C.**, *cf.* chapitre 4) et donc protège mieux les régions où elle se trouve, et ces régions sont suffisamment nombreuses pour moyenner les résultats sur l'alliage 2024 caractérisé.

Le manque de données dans la littérature concernant l'influence des prétraitements sur la tenue à la corrosion rend difficile une discussion avec des travaux préalables. Li *et al.* ont cependant montré que la résistance de polarisation était divisée d'un facteur 5 lorsque le même bain de décapage était utilisé 12 minutes au lieu de 0,5 minute [98]. Dans notre cas, l'utilisation de ce bain pendant 5 minutes divise par environ 3 la valeur de la résistance de polarisation par rapport à un échantillon non prétraité avec des bains industriels. Cependant, le fait que les alliages dégraissés et convertis possèdent la R_p la plus faible pour des pièces ayant subi le traitement de conversion est surprenant, et peut être également une conséquence d'états de surface différents avant conversion, les éprouvettes n'étant pas polies ici contrairement à celles utilisées pour les caractérisations chimiques fines de surface.

En ce qui concerne l'alliage 2618, les résistances de polarisation de l'alliage "nu" et des alliages protégés sont du même ordre de grandeur. Cela indiquerait que la couche de conversion protège de façon moins efficace cet alliage à la corrosion, comparativement à l'alliage 2024. Néanmoins, on observe que la résistance de polarisation est divisée par environ 2 lorsque l'on rajoute l'étape de décapage à la gamme de prétraitement

5.1. TENUE À LA CORROSION DES ALLIAGES 2024 ET 2618 AYANT SUBI DIFFÉRENTS PRÉTRAITEMENTS AVANT CONVERSION

commerciale. C'est, à notre connaissance, la première fois que de telles mesures ont été réalisées sur cet alliage particulier.

Pour continuer l'étude sur ces alliages, des mesures de courant en fonction du potentiel appliqué ont été menées. La Figure 5.3 présente les courbes de polarisation cathodiques (A et C) et anodiques (B et D) obtenues sur les alliages 2024 et 2618 ayant subi les différents traitements de surface, à une vitesse de balayage constante de 1 mV/s.

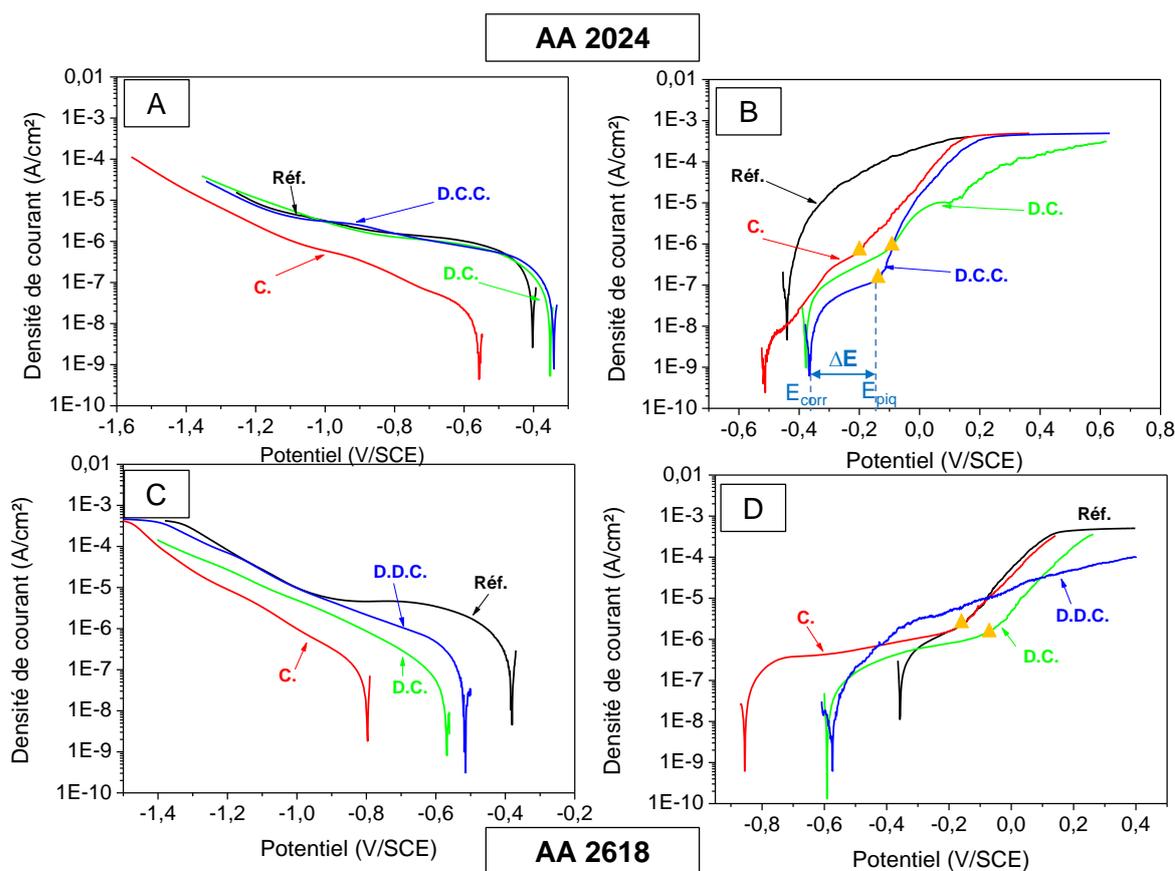


FIGURE 5.3 – Courbes de polarisation sur les alliages 2024 (A,B) et 2618 (C,D) ayant subi différents traitements de surface : Réf. = Nettoyés ; C. = Nettoyés et Convertis ; D.C. = Nettoyés + Dégraissés et Convertis ; D.D.C. = Nettoyés + Dégraissés + Décapés et Convertis. Electrolyte = 0,1M Na₂SO₄ + 10⁻³M NaCl

Pour l'alliage 2024, on remarque que les branches cathodiques (Figure 5.3A) de l'alliage non traité (**Réf.**) et de ceux dégraissés convertis (**D.C.**) et dégraissés décapés et convertis (**D.D.C.**) sont très proches. A ce potentiel, la réduction de l'oxygène dissous dans l'électrolyte est la réaction cathodique majoritaire [3], bien qu'à partir de

-1,2V/SCE on observe une légère augmentation du courant cathodique correspondant à la réduction de l'eau [22]. Par contre, en ce qui concerne l'alliage seulement nettoyé et converti (**C.**), on observe une chute du courant cathodique d'environ un ordre de grandeur sur l'ensemble des potentiels. Les mêmes remarques peuvent être faites pour la branche cathodique sur les alliages 2618 (Figure 5.3C), en notant tout de même que l'échantillon dégraissé et converti (**D.C.**) présente des courants cathodiques également moins élevés que l'alliage référence ou l'alliage dégraissé décapé et converti (**D.D.C.**). Cependant, les courants cathodiques les plus faibles sont aussi atteints sur cet alliage pour l'échantillon nettoyé seulement et converti (**C.**).

Une chute du courant cathodique a déjà été relevée dans la littérature pour des couches de conversion au chrome trivalent sur des alliages d'aluminium [81], mais aussi sur des échantillons de zinc [91]. Dans les autres travaux sur la tenue à la corrosion des couches de conversion TCP sur des alliages d'aluminium, l'accent a principalement été mis sur les polarisations anodiques, et peu d'exploitation des courbes cathodiques ont été effectuées [85, 97].

Pour la partie anodique (Figure 5.3B et D), le plateau d'intensité à environ 7.10^{-4} A.cm⁻² est dû à un courant maximal de mesure fixé sur le potentiostat à 10 mA. Pour les alliages 2024 (Figure 5.3B), on remarque que la densité de courant de l'alliage non traité (**Réf.**) augmente significativement dès que des potentiels plus anodiques que le potentiel de corrosion sont appliqués. Cette augmentation brutale est liée à la piqûration causée par les chlorures, bien connue sur cet alliage [13, 26, 29, 33–35, 152], qui consiste en une oxydation critique locale de l'aluminium. On remarque que les densités de courant sur les alliages 2024 convertis augmentent de manière moins brutale par rapport à l'alliage non traité, en bon accord avec les travaux publiés [81, 85]. De plus, dans la majorité des cas, il est possible de voir une rupture dans l'augmentation de courant pour un potentiel donné, qui correspond au potentiel de piqûration (symbolisé par un triangle orange sur la Figure 5.3B) [31, 36]. Il a alors été possible de déterminer une gamme de potentiels dans laquelle la densité de courant augmente faiblement avec le potentiel. Cette gamme de potentiel (notée $\Delta E = E_{piq} - E_{corr}$) est une indication directe de la protection que peut fournir les couches TCP contre la corrosion par piqûration

5.1. TENUE À LA CORROSION DES ALLIAGES 2024 ET 2618 AYANT SUBI DIFFÉRENTS PRÉTRAITEMENTS AVANT CONVERSION

selon Li *et al.* [85, 97]. Ce ΔE a aussi pu être défini sur les échantillons d'alliage 2618 polarisés anodiquement (Figure 5.3D), et les valeurs de ΔE sont reportées dans le Tableau 5.2.

Alliage	Traitements	E_{corr} (V/SCE)	E_{piq} (V/SCE)	ΔE (mV)
AA 2024	Réf.	-0,44	-0,44	0
	C.	-0,38	-0,09	290
	D.C.	-0,51	-0,19	320
	D.D.C.	-0,36	-0,13	230
AA 2618	Réf.	-0,36	-0,18	180
	C.	-0,86	-0,18	680
	D.C.	-0,59	-0,09	500
	D.D.C.	-0,58	-0,58	0

TABLEAU 5.2 – E_{corr} , E_{piq} et $\Delta E = E_{piq} - E_{corr}$ obtenus à partir des courbes de polarisation anodique des alliages 2024 et 2618

On note que les ΔE des alliages 2024 ayant subi le traitement de conversion sont proches, alors que les valeurs mesurées pour l'alliage 2618 diffèrent considérablement en fonction de la gamme de traitement. Ainsi, il est intéressant de constater que le plus grand ΔE sur l'alliage 2618 est pour l'éprouvette nettoyée seulement et convertie (C.). De plus, la valeur de ΔE diminue dès que l'étape de décapage est ajoutée aux prétraitements, sur les deux alliages. Cela confirme la mauvaise influence du décapant sur la tenue à la corrosion, liée à son influence néfaste sur la continuité de la couche sur l'alliage 2024 (*cf.* chapitre 4). Le ΔE mesuré par Li *et al.* [97] à 350 mV sur l'alliage 2024 est proche des valeurs reportées ici.

Dans le chapitre précédent, nous avons pu constater que, pour l'alliage 2618, l'ajout du prétraitement de décapage ne modifiait pas le taux de recouvrement de la couche

calculé. Cependant, on note que le potentiel de piqûration de l'alliage 2618 dégraissé, décapé et converti est le même que le potentiel de corrosion, bien que la densité de courant n'augmente pas aussi fortement que sur les autres éprouvettes (Figure 5.3D). Cela suggère qu'une surface non décapée serait plus adéquate pour favoriser un traitement de conversion protecteur de la corrosion, même lorsque la couche est continue à la surface. Nous discuterons de cela à la fin de cette partie.

Enfin, la dernière grandeur déterminée grâce au tracé des courbes de polarisation est la densité de courant de corrosion (notée i_{corr}). Elle a pu être déterminée grâce au comportement pseudo-tafélien de la partie cathodique, de la même manière que celle présentée sur la Figure 5.15B. Les valeurs de i_{corr} pour les deux alliages avec les 4 gammes de traitements caractérisées sont présentées sur la Figure 5.4. Seule une expérience de polarisation cathodique a été menée par gamme de traitement, d'où l'absence de barres d'erreur sur cette figure.

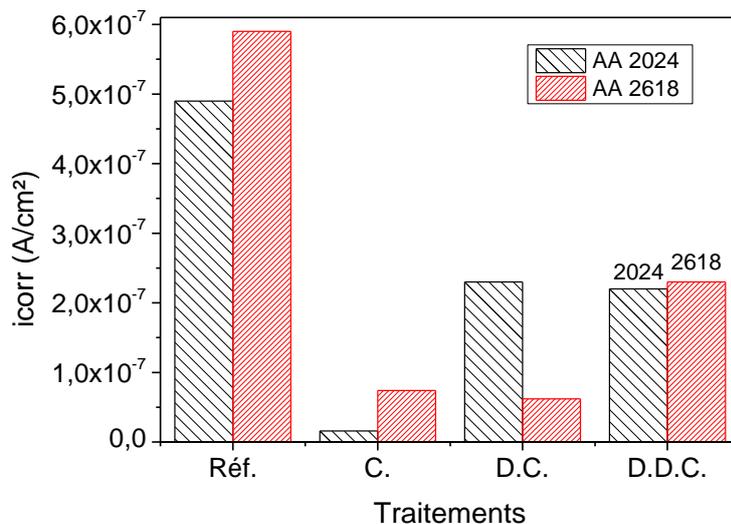


FIGURE 5.4 – Densité de courant de corrosion (i_{corr}) pour les alliages 2024 et 2618 ayant subi les différents traitements : Réf. = Nettoyés; C. = Nettoyés et Convertis; D.C. = Nettoyés + Dégraissés et Convertis; D.D.C. = Nettoyés + Dégraissés + Décapés et Convertis. Electrolyte = 0,1M Na₂SO₄ + 10⁻³M NaCl

On remarque que la densité de courant de corrosion est plus élevée pour les alliages références (non revêtus) que pour les alliages ayant été convertis. La couche de conversion TCP apporte donc bien une protection à la corrosion. La densité de courant de corrosion

de l'alliage 2618 "nu" est d'ailleurs légèrement supérieure à celle de l'alliage 2024 "nu" (environ 6.10^{-7} A.cm⁻² par rapport à environ 5.10^{-7} A.cm⁻²), indiquant une cinétique de corrosion plus rapide pour l'alliage 2618. Ces valeurs sont relativement faibles pour ces alliages non protégés [85, 97], mais cela est expliqué par la faible concentration en chlorures dans le bain (10^{-3} M NaCl) par rapport aux autres études (10^{-2} M NaCl).

L'alliage 2024 nettoyé seulement et converti (**C.**) a une densité de courant de corrosion plus faible d'un ordre de grandeur ($i_{corr}(\mathbf{C.}) \approx 2.10^{-8}$ A.cm⁻²), par rapport aux autres alliages soit dégraissés et convertis (**D.C.**), soit dégraissés, décapés et convertis (**D.D.C.**) ($i_{corr}(\mathbf{D.C.}) \approx i_{corr}(\mathbf{D.D.C.}) \approx 2.10^{-7}$ A.cm⁻²). Les différences sont moins importantes en ce qui concerne l'alliage 2618, où on note que la densité de courant de corrosion est proche pour les échantillons nettoyés et convertis ou dégraissés et convertis (à environ 7.10^{-8} A.cm⁻²). Cependant, on remarque que l'étape de décapage avant conversion entraîne une augmentation de i_{corr} d'un facteur 3 environ (à environ 2.10^{-7} A.cm⁻²).

On observe donc que les éprouvettes nettoyées seulement et directement converties (traitement **C.**) présentent soit les meilleurs résultats pour l'alliage 2024, soit de très bons résultats pour l'alliage 2618, en ce qui concerne les propriétés électrochimiques de tenue à la corrosion. Cela est en bon accord avec les résultats en terme de continuité de couche obtenus dans le chapitre 4. Ainsi, la conservation de l'oxyde natif à la surface des éprouvettes, ainsi que des particules intermétalliques, améliorent la tenue en corrosion des pièces converties. Deux explications peuvent être apportées grâce aux résultats du chapitre 4 : la première est que la couche d'oxyde natif à la surface, ainsi que les particules intermétalliques, améliorent l'adhésion de la couche à la surface, particulièrement par rapport à une couche de conversion déposée lorsque la surface des alliages a été décapée préalablement. La seconde est que la couche d'oxyde d'aluminium natif n'est pas entièrement retirée par le traitement de conversion, et son maintien permet d'enrichir la partie interne de la couche de conversion en oxyde d'aluminium, entraînant une meilleure tenue à la corrosion. En effet, Qi *et al.* ont souligné très récemment, grâce à des mesures d'impédance électrochimiques, que la partie interne de la couche est critique pour favoriser la tenue en corrosion des alliages convertis [99]. Cela

est, de plus, amplifié par les particules intermétalliques, sur lesquelles nous avons observé que localement la couche de conversion est plus épaisse (chapitre 4, §4.2.4) et enrichie en chrome, permettant peut-être une amélioration de la tenue à la corrosion sur ces régions. Enfin, la rugosité de surface sur ces éprouvettes non polies est nécessairement plus élevée que sur nos échantillons polis étudiés dans les chapitres 3&4, et cette rugosité est encore amplifiée par le traitement de décapage. L'influence d'une telle augmentation de rugosité sur le dépôt des couches de conversion n'a pas été étudiée, et il est donc possible qu'elle nuise à un dépôt continu sur la surface des éprouvettes. Cela est néanmoins peu probable étant donné les résultats présentés dans le chapitre 4, §4.2.3.

Enfin les résultats obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique sur les deux alliages sont montrés dans l'Annexe C, et confirment les résultats obtenus grâce aux mesures de résistances de polarisation ainsi que des courbes intensité-potentiel. C'est d'ailleurs la raison pour laquelle ces résultats sont mis en annexe.

5.1.1.2 Tests en enceinte climatique

En parallèle des mesures électrochimiques réalisées au laboratoire, des tests en enceinte climatique (test de brouillard salin) ont été menés à l'IRT-M2P. Les conditions expérimentales ont été présentées dans le chapitre 2.

A titre d'exemple, la Figure 5.5 présente des photographies réalisées après 24h d'exposition au brouillard salin neutre pour l'alliage 2618 nettoyé et converti (traitement **C.**), dégraissé et converti (traitement **D.C.**) et dégraissé, décapé et converti (traitement **D.D.C.**). On remarque très facilement sur les différents échantillons la présence de points blancs, dont des exemples sont indiquées par des flèches rouges, correspondant à des piqûres formées par la corrosion localisée. De plus sur les éprouvettes D.C. et D.D.C. on observe les coulures liées à ces piqûres. Le nombre de ces piqûres est déterminé par éprouvette. La norme pour valider la protection à la corrosion sur les alliages est de 3 piqûres par décimètre carré au maximum (norme ASTM-B 117) après 1 semaine d'exposition¹.

1. En toute rigueur, cette norme est à respecter sur l'alliage 2024-T3 laminé, mais la demande de tenue équivalente pour les autres types d'alliage est fortement encouragée

5.1. TENUE À LA CORROSION DES ALLIAGES 2024 ET 2618 AYANT SUBI DIFFÉRENTS PRÉTRAITEMENTS AVANT CONVERSION

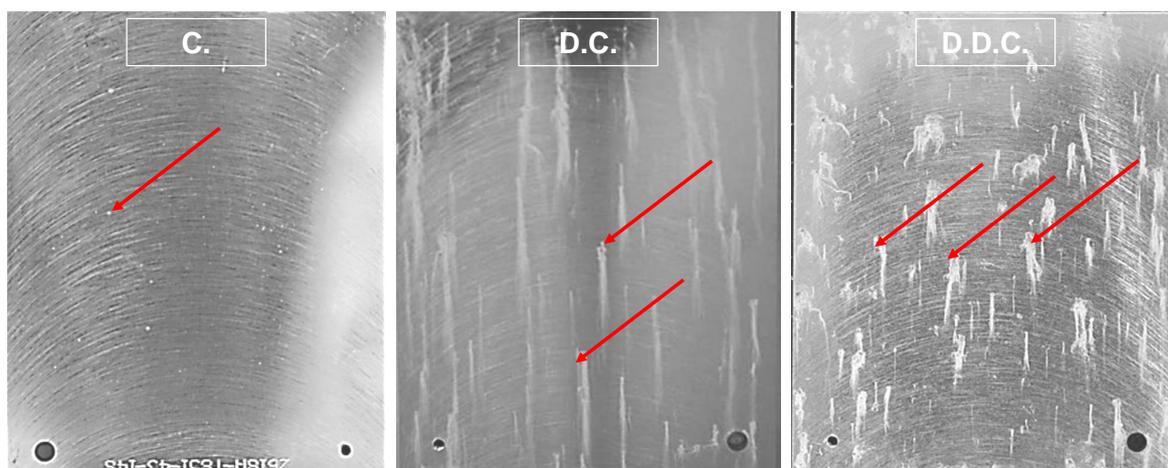


FIGURE 5.5 – Eprouvettes d’alliage 2618 après 24h d’exposition au brouillard salin : alliage nettoyé et converti (traitement C.), alliage dégraissé et converti (traitement D.C.) et alliage dégraissé décapé et converti (traitement D.D.C.)

Le Tableau 5.3 compare le nombre de piqûres comptabilisées pour les différents traitements effectués sur les alliages 2024 et 2618, après différentes durées d’exposition au brouillard salin : 24h, 48h et 72h. Il n’a été d’aucune utilité de prolonger ces tests sur de plus longues durées, toutes les éprouvettes présentant déjà une corrosion localisée sur l’ensemble de leurs surfaces au bout de 3 jours d’exposition.

On peut remarquer que les éprouvettes de l’alliage 2024 les plus résistantes à la corrosion sont celles qui ont été uniquement nettoyées puis converties (C.). En effet, après 24h d’exposition, l’éprouvette #2 ne présente pas de piqûre, alors que les éprouvettes D.C. ou D.D.C. (#3 et #4) ont toutes des piqûres. Ce résultat est en bon accord avec les caractérisations électrochimiques précédentes.

Pour l’alliage 2618, il est difficile de conclure, car toutes les éprouvettes se corrodent dès 24h d’exposition au brouillard salin. Néanmoins, il apparaît que la vitesse de corrosion de celles ayant subi le traitement de décapage avant conversion est plus élevée par rapport à celles ne l’ayant pas subi. Cela est en bon accord avec les mesures électrochimiques.

Cependant, même avec les meilleures gammes réalisées, on remarque que la tenue pendant une semaine dans l’enceinte climatique afin de respecter la norme est loin d’être obtenue, même si cette norme ne concerne qu’un type d’alliage particulier (*cf.* page

CHAPITRE 5. TENUE À LA CORROSION DES COUCHES TCP ET INFLUENCE D'UN POST-TRAITEMENT À L'EAU OXYGÉNÉE

Alliage	Traitement	Numéro de l'éprouvette	Nombre de piqûres		
			24h	48h	72h
AA 2024	Réf.	#1	>50	>50	>50
	C.	#2	0	>20	>50
	D.C.	#3	14	>20	>50
	D.D.C.	#4	>20	>50	>50
AA 2618	Réf.	#1	>50	>50	>50
	C.	#2	10	>20	>50
	D.C.	#3	>20	>20	>50
	D.D.C.	#4	>20	>50	>50

TABLEAU 5.3 – Nombre de piqûres après 24h, 48h et 72h d'exposition au brouillard salin pour les alliages 2024 et 2618 ayant subi différents traitements : Réf. = Nettoyés ; C. = Nettoyés et Convertis ; D.C. = Nettoyés + Dégraissés et Convertis ; D.D.C. = Nettoyés + Dégraissés + Décapés et Convertis

précédente). Néanmoins, l'IRT-M2P a réalisé des essais sur des gammes de conversion au chrome hexavalent sur ces deux alliages, et les résultats pour les échantillons nettoyés et convertis TCP (C.) sont au moins aussi bons, voire meilleurs, que les gammes au chrome hexavalent (CCC), indiquant que l'objectif de non-régression des propriétés anti-corrosion des pièces converties TCP par rapport à celles converties CCC est accompli. La Figure 5.6 présente une photo d'une éprouvette d'alliage 2618 traitée suivant la gamme de référence de Messier-Bugatti-Dowty (MBD), impliquant un dégraissage doux, un décapage à base d'acide chromique et une conversion au chrome hexavalent, après seulement 24h d'exposition au brouillard salin. Cet alliage est particulièrement sensible à la corrosion, et permet de s'interroger de l'utilité d'un tel test sur ce type d'alliage, quelle que soit la conversion effectuée.



FIGURE 5.6 – Photo d’une éprouvette d’alliage 2618 ayant subi une gamme référence de traitement de conversion au chrome hexavalent de MBD (Messier-Buggatti-Dowty), après 24h d’exposition au brouillard salin neutre. Tous les points blancs correspondent à la formation de piqûres traduisant la corrosion de la pièce

5.1.1.3 Conclusions sur la tenue à la corrosion des éprouvettes

Il semblerait donc que le meilleur prétraitement à effectuer sur les alliages 2024 et 2618 avant de déposer une couche de conversion protectrice à la corrosion soit de simplement nettoyer leur surface avant le traitement de conversion TCP. Cela est en bon accord avec les résultats en terme de continuité de couche présentés dans le chapitre 4. Cependant, l’utilisation industrielle de solvants organiques est rendue difficile par les difficultés de gestion des déchets et par leur inflammabilité. A la lumière de ces résultats, un dégraissant aqueux non agressif (pH=7) a été utilisé également comme alternative possible pour les prétraitements avant conversion. Ce dégraissant, commercial, est le *Promoclean TP50*[®] de la société Inventec, qui a développé ce produit en partenariat avec l’IRT-M2P. Le bain s’utilise à 50°C pendant 5 minutes, et quelques résultats sont montrés dans le paragraphe suivant.

5.1.2 Conclusion de cette étude : développement de la gamme dégraissage *Promoclean TP50* puis conversion

Les Figures 5.7 et 5.8 présentent les résultats des tests électrochimiques avec ce dégraissage et la conversion TCP en comparaison avec les traitements déjà présentés. Le nouveau traitement est en bleu clair et nommé **P.C.** (pour *Promoclean TP50* et Converti) sur les graphiques. On remarque que pour les deux alliages, les résultats utilisés avec ce dégraissant suivi de la conversion sont très proches de ceux des alliages nettoyés seulement et convertis (**C.**). En effet, cette gamme de traitement permet de réduire drastiquement les réactions cathodiques se produisant à la surface et permet de retarder le phénomène de piqûration lorsqu'un potentiel anodique est appliqué.

Cette gamme de traitements a été testée au brouillard salin. Les résultats, en nombre de piqûres sur la surface après différentes durées d'exposition, sont présentés dans le Tableau 5.4. Trois éprouvettes ont été utilisées pour vérifier la répétabilité des résultats. Les résultats sont améliorés (*cf.* Tableau 5.3), en particulier sur l'alliage 2024 puisque deux des trois éprouvettes ne présentent pas piqûres visibles après 96 heures d'exposition au brouillard salin. Sur l'alliage 2618, seulement 3 piqûres ont été détectées sur l'éprouvette #3 après 24 heures d'exposition, ce qui constitue le meilleur résultat sur cet alliage.

Alliage	Traitement	Numéro de l'éprouvette	Nombre de piqûres			
			24h	72h	96h	168h
AA 2024	P.C.	#1	0	0	0	9
		#2	0	0	1	20
		#3	0	0	0	1
AA 2618	P.C.	#1	6	15	16	18
		#2	3	9	10	15
		#3	9	10	18	>20

TABLEAU 5.4 – Nombre de piqûres après 24h, 72h, 96h et 168h d'exposition au brouillard salin pour les alliages dégraissés au *Promoclean TP50* et convertis (*Lanthane 613.3*)

5.1. TENUE À LA CORROSION DES ALLIAGES 2024 ET 2618 AYANT SUBI DIFFÉRENTS PRÉTRAITEMENTS AVANT CONVERSION

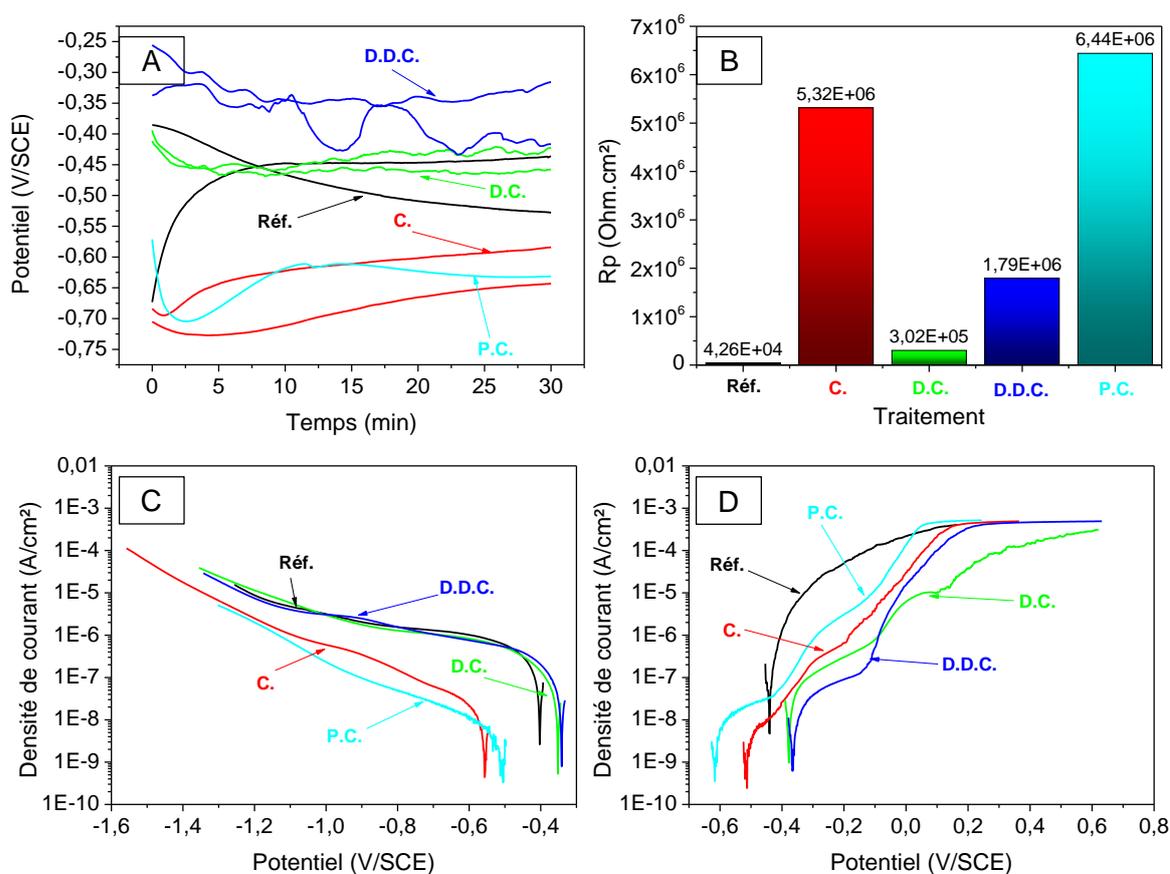


FIGURE 5.7 – Tests électrochimiques réalisés sur les alliages 2024 (A, suivi du potentiel de corrosion ; B, mesure de la résistance de polarisation ; C, polarisation cathodique ; D, polarisation anodique) ayant subi les différents traitements : Réf. = Nettoyés ; C. = Nettoyés et Convertis ; D.C. = Nettoyés + Dégraissés et Convertis ; D.D.C. = Nettoyés + Dégraissés + Décapés et Convertis ; P.C. = Promoclean TP50 + Convertis. Electrolyte = 0,1M Na₂SO₄ + 10⁻³M NaCl

CHAPITRE 5. TENUE À LA CORROSION DES COUCHES TCP ET INFLUENCE D'UN POST-TRAITEMENT À L'EAU OXYGÉNÉE

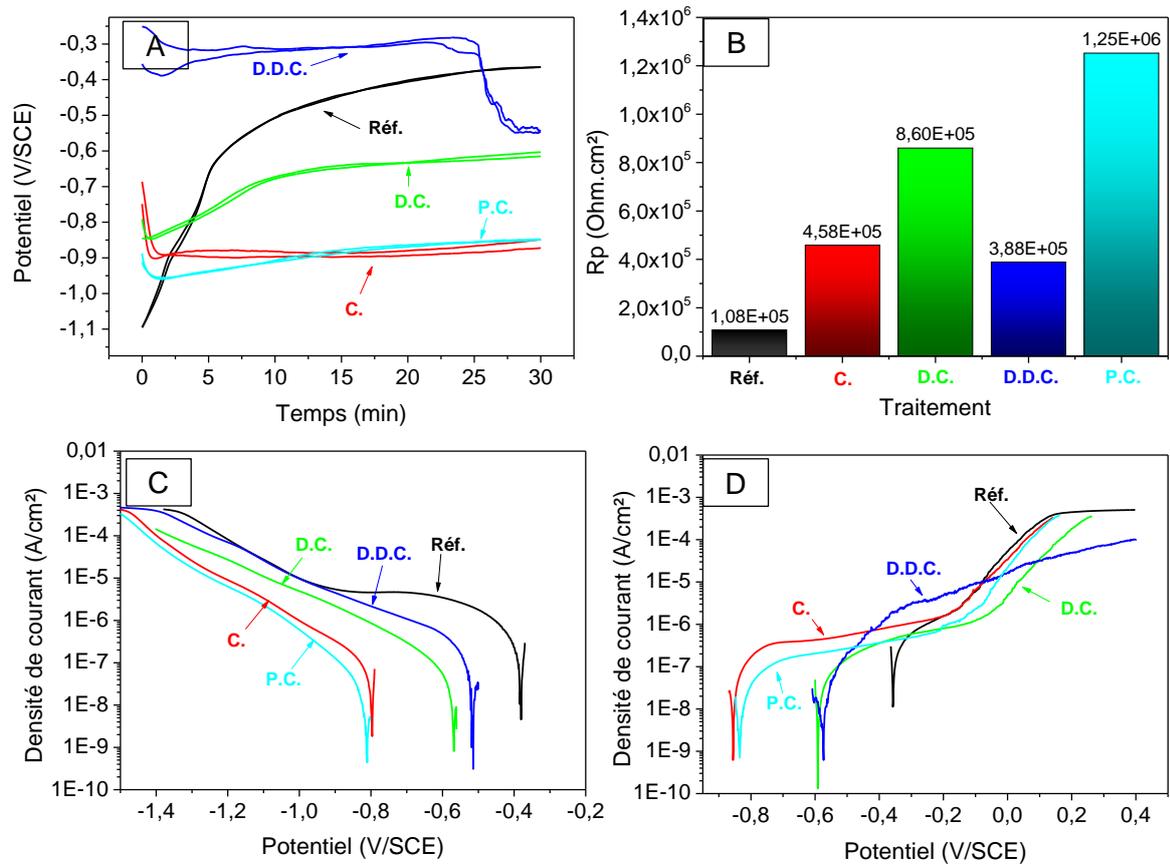


FIGURE 5.8 – Tests électrochimiques réalisés sur les alliages 2618 (A, suivi du potentiel de corrosion ; B, mesure de la résistance de polarisation ; C, polarisation cathodique ; D, polarisation anodique) ayant subi les différents traitements : Réf. = Nettoyés ; C. = Nettoyés et Convertis ; D.C. = Nettoyés + Dégraissés et Convertis ; D.D.C. = Nettoyés + Dégraissés + Décapés et Convertis ; P.C. = Promoclean TP50 + Convertis. Electrolyte = 0,1M Na₂SO₄ + 10⁻³M NaCl

L'utilisation de ce prétraitement suivi de la conversion permet donc d'améliorer la tenue à la corrosion des pièces converties. Cette gamme est d'ailleurs en cours de développement (montée en maturité) à l'IRT-M2P (*TRL 3*²).

Cependant, même si cette gamme permet de respecter le principe de non-régression des propriétés anti-corrosion entre la conversion TCP et la conversion au chrome hexavalent, la corrosion des pièces a toujours lieu pour des temps relativement courts d'exposition au brouillard salin, en particulier pour l'alliage 2618. La problématique sous-jacente est donc d'améliorer "encore plus" ces propriétés de tenue à la corrosion des pièces ayant subi le traitement de conversion TCP. Une des stratégies est alors de réaliser une étape après le traitement de conversion, que l'on appelle post-traitement, qui permet le dépôt d'une autre barrière contre la corrosion et/ou l'amélioration de la tenue de la couche de conversion sans dépôt d'une couche d'oxyde supplémentaire. En effet, il faut rappeler que les couches de conversion doivent, certes, être suffisamment protectrices vis-à-vis de la corrosion, mais doivent aussi avoir une résistivité électrique suffisamment faible (*cf.* chapitre 1). Dès lors, le dépôt d'une grande épaisseur d'oxyde, souvent isolant, n'est pas possible.

Dans ce travail, un post-traitement à l'eau oxygénée a été étudié pour déterminer l'influence de ce post-traitement sur la couche de conversion et sur la tenue à la corrosion de l'échantillon. Ce travail est présenté dans le paragraphe suivant (§5.2).

2. TRL = Technology Readiness Level, outil permettant de juger la robustesse d'un procédé, développé au départ par la NASA. Explications de l'échelle sur les sites :

http://www.entreprises.gouv.fr/files/files/directions_services/politique-et-enjeux/innovation/tc2015/technologies-cles-2015-annexes.pdf

https://esto.nasa.gov/files/trl_definitions.pdf

5.2 Influence d'un post-traitement à l'eau oxygénée

L'étude d'un post-traitement à l'eau oxygénée a été réalisée dans ce travail pour deux raisons principales :

- La première est pour vérifier que l'eau oxygénée, qui est connue pour être un puissant oxydant ($E^0 = 1,77$ V/ENH), oxyde réellement le chrome trivalent en chrome hexavalent dans les couches de conversion TCP, comme il est suggéré dans les travaux sur les couches de conversion TCP par Li *et al.* [95] ou par Qi *et al.* [86, 87],
- La seconde est que l'utilisation d'un bain de post-traitement est l'une des stratégies développées par les formulateurs de bains de conversion pour améliorer les tenues en corrosion des pièces ayant subi le traitement de conversion.

Ces essais ont été réalisés sur l'alliage 2618 ayant été nettoyé à l'isopropanol et à l'éthanol sous ultrasons (*cf.* chapitre 2) avant conversion. Les deux bains de conversion présentés dans ce mémoire ont été utilisés pour la caractérisation chimique par XPS après post-traitement, cependant les caractérisations électrochimiques ont été réalisées seulement avec le bain *Surtec 650*. Le bain de post-traitement consiste en une solution d'eau oxygénée concentrée à 1 mol/L ($\text{pH} \approx 4,5$) à température ambiante. Ce bain a été systématiquement renouvelé après chaque post-traitement.

5.2.1 Analyse de la chimie de la couche

La Figure 5.9 présente le spectre XPS du chrome (Cr 2p) et du zirconium (Zr 3d) sur un échantillon d'alliage 2618 nettoyé et converti (*Surtec 650*) puis immergé 10 minutes dans H_2O_2 1M. Pour le chrome, on remarque que le pic associé au niveau de cœur Cr 2p_{3/2} présente deux composantes distinctes, la première à une énergie de liaison de 577,2 eV attribuée à l'hydroxyde de chrome [86, 144–146], et la seconde à une énergie de liaison de 579,4 eV attribuée à la présence de chrome hexavalent [86, 143]. Afin d'attribuer ce pic de façon certaine à du chrome hexavalent, il faut être sûr qu'il ne corresponde pas à un pic de fluorure de chrome dont nous avons précédemment

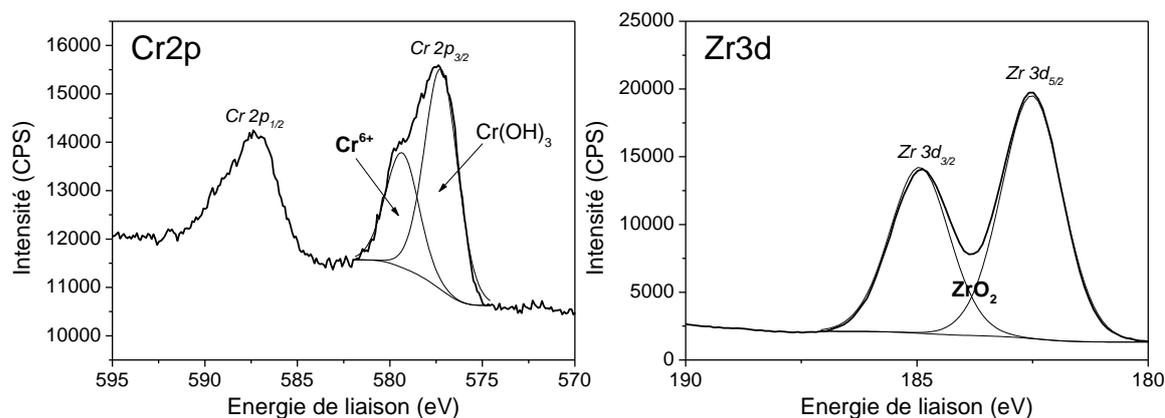


FIGURE 5.9 – Spectres XPS du chrome (Cr 2p) et du zirconium (Zr 3d) sur l’alliage 2618 converti (*Surtec 650*) et post-traité 10 min dans 1M H₂O₂

identifié les caractéristiques (énergie de liaison $580,0 \pm 0,1$ eV et FWHM = $2,4 \pm 0,2$ eV, cf. Annexe A).

La présence de chrome hexavalent est confirmée car la quantité de fluorure détectée à la surface des échantillons post-traités est très faible. La Figure 5.10 présente la quantité de fluor, d’oxygène (Figure 5.10A), de zirconium et de chrome (Figure 5.10B) détectée en fonction du temps d’immersion dans le bain d’eau oxygénée. On remarque que la quantité de fluor diminue fortement avec l’augmentation du temps d’immersion, alors que celle d’oxygène augmente et que celle des cations à la surface de la couche de conversion reste constante. Par exemple, au bout de 10 minutes d’immersion, la quantité de fluor détectée à la surface n’est plus que de 6,5 %at., soit presque quatre fois moins que la quantité initialement présente. Dès lors, il est impossible que le pic XPS détecté à 579,4 eV sur la Figure 5.9 corresponde au fluorure de chrome, d’une part parce que l’énergie de liaison est faible pour ce composé comparée à celle du fluorure, et, d’autre part, parce que la quantité de fluorure décroît à la surface de la couche au cours du temps d’immersion alors que cette composante à 579,4 eV apparaît de plus en plus clairement (Figure 5.11). Nous avons donc bien la présence de chrome hexavalent à cette position énergétique, qui a servi de référence pour le positionnement du chrome hexavalent dans les caractérisations XPS présentées dans le chapitre 4.

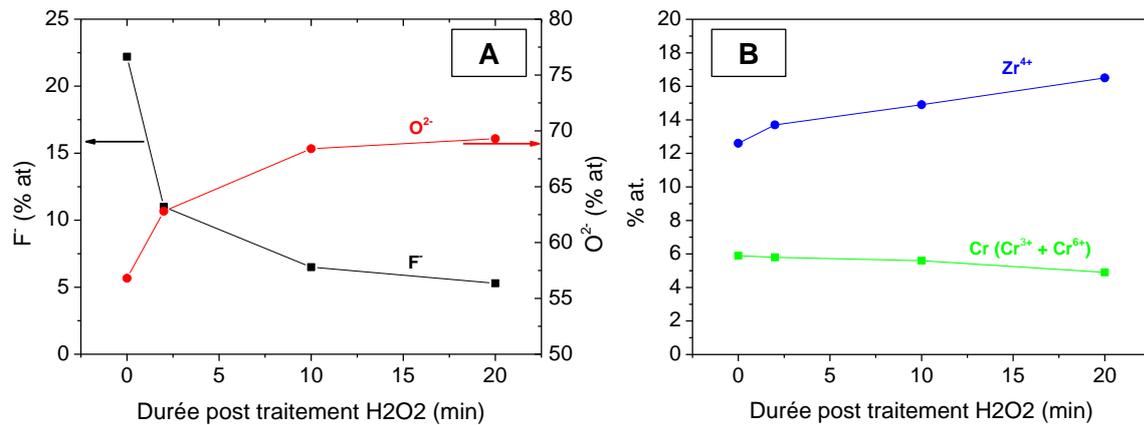


FIGURE 5.10 – Quantités de fluor et d'oxygène (A) et de chrome et de zirconium (B) détectées par XPS, sur l'alliage 2618, à la surface de la couche de conversion *Lanthane 613.3* en fonction du temps d'immersion dans le bain d'H₂O₂

La première raison de l'augmentation de la quantité d'oxygène est l'augmentation du degré d'oxydation de chrome, qui se lie dès lors avec plus d'oxygène qu'auparavant. Une autre raison de la diminution de la quantité de fluor pourrait être le remplacement de certaines liaisons métal-fluore par des liaisons métal-oxygène. Cela pourrait être le cas pour l'aluminium et le chrome. En effet, il a été montré dans le chapitre 4 que ces deux fluorures se formaient à la surface des couches de conversion, et ici, au bout de 10 minutes d'immersion dans le bain d'eau oxygénée, les fluorures de chrome ne sont plus détectés à 580,0 eV (Cr 2p_{3/2} sur la Figure 5.9).

En ce qui concerne le zirconium (Zr 3d sur la Figure 5.9), il est toujours sous la forme tétravalente et est attribué à un oxyde de zirconium ZrO₂ [141, 153, 154]. Cependant, la position énergétique du pic associé à l'orbitale Zr 3d_{5/2} est de 182,5 eV, légèrement inférieure à celle détectée sur les couches de conversion non post-traitées (environ 183 eV). Cette position à une énergie légèrement plus basse peut être expliquée de deux manières différentes : elle pourrait être la conséquence d'une couche de conversion appauvrie en fluor et donc enrichie en oxygène ; l'électronégativité supérieure du fluor comparée à celle de l'oxygène expliquerait le décalage de l'énergie de liaison du zirconium vers les hautes énergies lorsque le bain de post-traitement n'est pas utilisé. Une autre explication pourrait être que des traces de fluorure de zirconium étaient présentes dans la couche de conversion, en dessous de la limite de détection de l'appareillage, et que ces fluorures ont

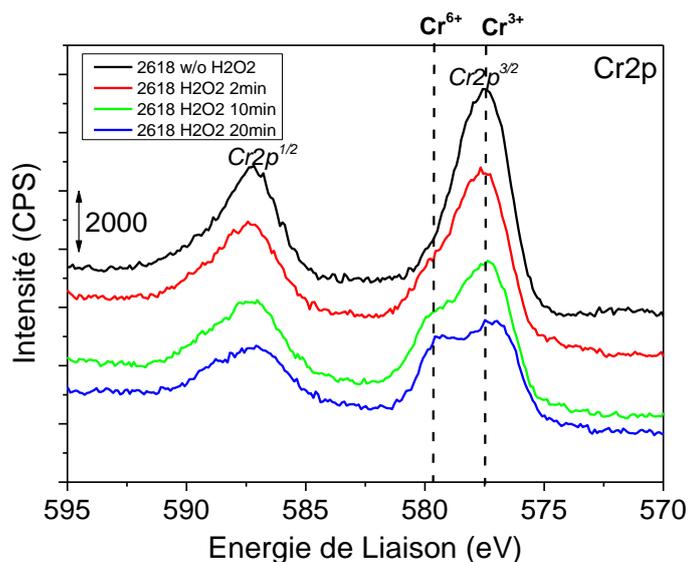


FIGURE 5.11 – Spectres XPS du chrome sur l’alliage 2618 converti (*Lanthane 613.3*) et après différents temps de post-traitement à l’eau oxygénée 1M

été remplacés par des oxydes de zirconium. Cette hypothèse est légèrement renforcée par un autre facteur : la largeur à mi hauteur des pics est de $1,9 \pm 0,1$ eV sans immersion dans le bain d' H_2O_2 , alors qu’elle n’est plus que de $1,8 \pm 0,1$ eV après 20 minutes d’immersion. Cette légère diminution pourrait indiquer que, préalablement au post-traitement, une espèce chimique supplémentaire serait présente en faible quantité à la surface des couches de conversion. En effet, de nombreux travaux pointent la formation de fluorures de zirconium à la surface des couches de conversion [86, 87, 142], mais comme nous l’avons indiqué dans le chapitre 4, ces fluorures de zirconium n’ont pas clairement été établis dans ce travail. Notons enfin que même dans les travaux indiquant la formation de fluorures de zirconium, 95% at. de zirconium est sous la forme d’oxyde [86], renforçant indirectement les décompositions utilisées dans ce mémoire.

La Figure 5.11 montre le spectre XPS du chrome pour l’alliage 2618 converti (*Lanthane 613.3*) et immergé dans le bain d’eau oxygénée 1M durant différentes durées (0, 2, 10 et 20 minutes). L’apparition de chrome hexavalent (Cr^{VI}) à 579,4 eV est facilement détectable, même après seulement 2 minutes de traitement dans le bain d' H_2O_2 . De plus, on remarque que la proportion de chrome hexavalent augmente lorsque la durée du post-traitement augmente. La quantité de Cr^{6+} obtenue par rapport à la

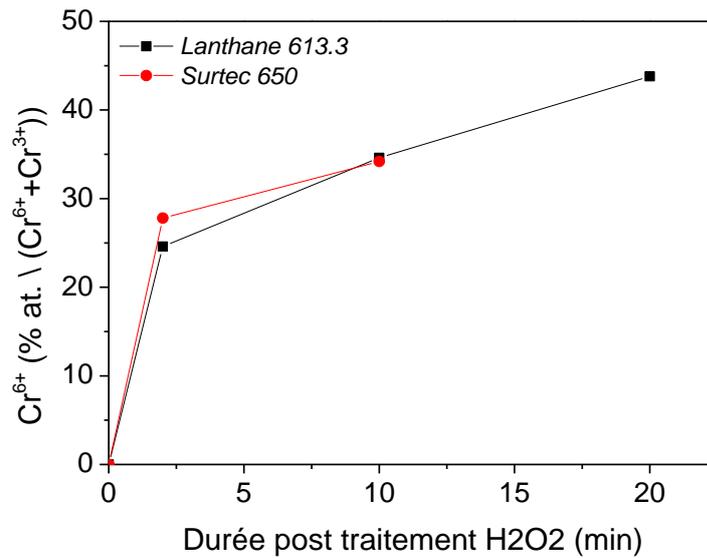


FIGURE 5.12 – Proportion de chrome hexavalent par rapport au chrome trivalent en fonction du temps d’immersion dans l’eau oxygénée (1M) sur l’alliage 2618

quantité totale de chrome, pour les deux couches de conversion étudiées, est présentée par la Figure 5.12. On note que la proportion de chrome hexavalent formée sur les deux couches TCP est la même par rapport à la quantité totale en chrome. Le chrome hexavalent semble se former rapidement (dès 2 minutes d’immersion, environ 25 %at. de chrome est sous forme hexavalente), puis ensuite augmente mais de manière beaucoup plus lente. Cela indique que seul le chrome en extrême surface, en contact avec le bain d’eau oxygénée, peut être oxydé. Par exemple, sur la couche de conversion *Lanthane 613.3*, la proportion de chrome hexavalent est quasi doublée pour des durées de post-traitement multipliées par 10 (de 2 à 20 minutes). Enfin, la concentration en chrome dans les deux films étant d’environ 6 %at., la quantité maximale de chrome hexavalent est donc inférieure à 3 %at., même après 20 minutes d’immersion dans le bain d’eau oxygénée.

L’analyse XPS permet aussi de s’assurer que la quantité totale de chrome et de zirconium ne varie pas grandement suivant les durées d’immersion dans le bain d’H₂O₂ (*cf.* Figure 5.10B). Il semblerait donc que les cations composant la couche de conversion ne soient pas entraînés en solution par le bain de post-traitement, signe que la couche

de conversion n'est pas dissoute par ce bain. Cela est un point critique pour un tel bain oxydant, comme nous le discuterons dans les conclusions de ce chapitre.

Pour vérifier l'absence de dissolution de la couche de conversion après post-traitement, l'analyse chimique de la couche TCP *Lanthane 613.3* en profondeur après 20 minutes de traitement dans l'eau oxygénée a été réalisée par profilométrie ToF-SIMS (Figure 5.13). Très peu de différences sont observables avec la couche avant post-traitement : l'allure du profil de l'ion CrO_3^- suit celle de CrO_2^- et ne permet pas de conclure sur le degré d'oxydation du chrome dans la couche contrairement aux caractérisations XPS. Enfin, le temps d'érosion nécessaire pour arriver au plateau d'intensité de l'ion Al_2^- , caractéristique de l'arrivée dans le substrat métallique, est identique (environ 320 s, région **iii**) à celui observé pour la couche de conversion avant post-traitement. Il n'y a donc pas de variation d'épaisseur notable de la couche.

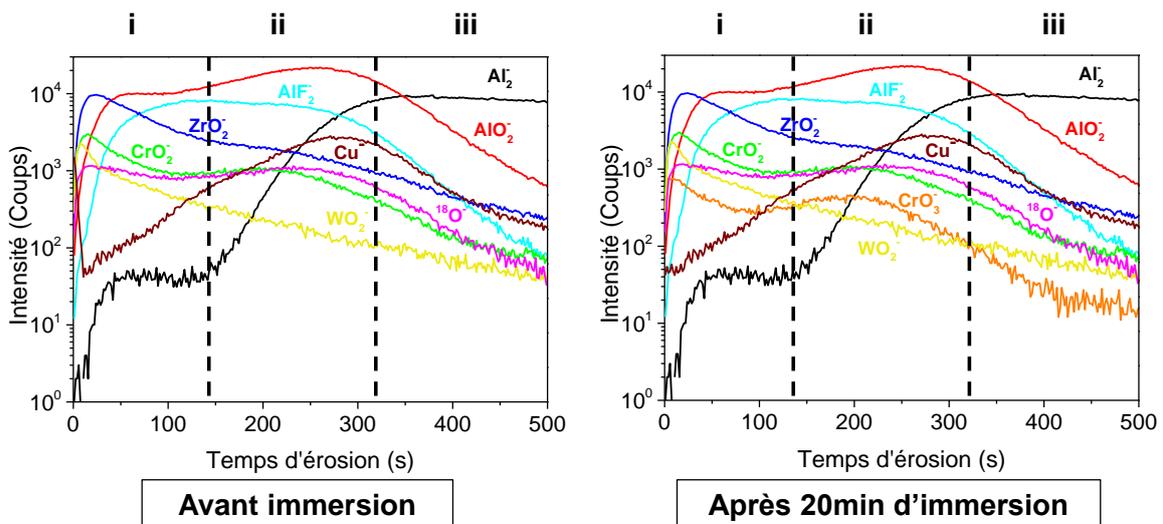


FIGURE 5.13 – Profils ToF-SIMS de la couche TCP sur l'alliage 2618 avant et après immersion 20 min dans H_2O_2

5.2.2 Mesures électrochimiques de la tenue en corrosion de la couche TCP post-traitée

Des expériences électrochimiques ont été réalisées pour étudier la résistance à la corrosion de l'alliage 2618 converti TCP (*Surtec 650*) suivi de l'immersion dans le bain de post-traitement à l'eau oxygénée 1M durant 20 minutes. Les expériences réalisées avec cette gamme de traitements de surface sont nommées **TCP+H₂O₂** sur les Figures présentées dans ce paragraphe. Afin de comparer les propriétés électrochimiques après ces traitements, la conversion sans post-traitement a été caractérisée également (**TCP** sur les Figures) ainsi qu'une conversion à base de chrome hexavalent *Alodine 1200*[®] (**CCC** sur les Figures), toujours sur l'alliage 2618. La composition précise du bain d'*Alodine 1200* est confidentielle, mais il contient de l'acide chromique, du fluorure de sodium et des ferrocyanates de potassium [75–77]. Il a été utilisé à température ambiante (environ 25°C) pendant 90 secondes et son pH est environ égal à 1. Enfin, un échantillon de référence d'alliage 2618 simplement nettoyé à l'isopropanol et à l'éthanol aux ultrasons (**Réf.**) a été également caractérisé.

Les expériences menées ont été les mêmes pour les différents échantillons :

- Suivi du potentiel libre (potentiel de corrosion) pendant 1 heure,
- Tracé des courbes de polarisation de la partie cathodique à la partie anodique, autour du potentiel de corrosion déterminé préalablement.

Les conditions utilisées pour le suivi en courant ont été présentées dans le chapitre 2.

La cellule électrochimique utilisée est celle du laboratoire (*cf.* chapitre 2), c'est-à-dire une cellule à 3 électrodes comprenant une électrode de référence au calomel saturé, une contre électrode en platine (fil) et l'électrode de travail, l'échantillon. L'électrolyte utilisé est 0,1M NaCl, qui est une solution agressive avec les ions chlorures, afin d'étudier la tenue en corrosion de l'alliage 2618. L'aire d'analyse étant beaucoup plus faible que celle des éprouvettes normalisées (0,126 cm²), chaque expérience a été reproduite trois fois pour vérifier la répétabilité.

5.2.2.1 Suivi du potentiel libre de corrosion

Les échantillons ont été immergés 60 minutes dans l'électrolyte et le potentiel de corrosion a été mesuré toutes les secondes. La Figure 5.14A présente les résultats pour toutes les expériences. On peut remarquer que le potentiel de corrosion au bout de 60 minutes diffère très peu quel que soit le traitement effectué. La Figure 5.14B présente les valeurs des potentiels de corrosion au bout d'une heure en fonction des différents traitements.

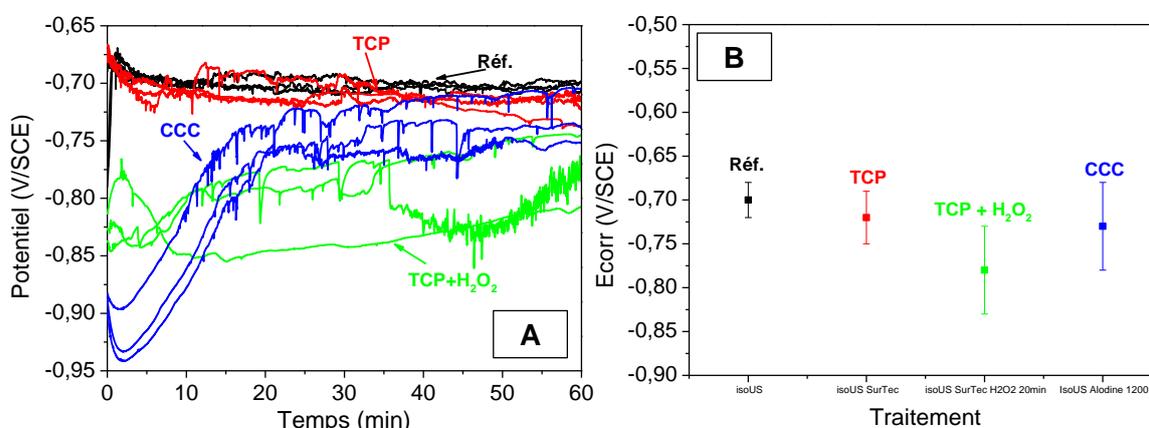


FIGURE 5.14 – Mesure du potentiel libre de corrosion pendant 60 min (A) et valeurs de potentiel de corrosion E_{corr} au bout d'une heure d'immersion dans 0,1M NaCl (B)

On remarque que le potentiel de corrosion est stable pour toutes les expériences dès 20 minutes après immersion. Cependant, on note des variations de faible amplitude en potentiel mais de grande fréquence pour un échantillon converti puis post-traité (TCP+H₂O₂). Ces variations étant très faibles, nous ne les avons pas associées à un phénomène de piqûration où des allures similaires de potentiel ont été montrées [109, 155].

5.2.2.2 Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation ont été réalisées en balayant le potentiel de la partie cathodique vers la partie anodique à la vitesse de 1 mV/s. Les courbes sont tracées sur la Figure 5.15A. Afin de ne pas charger la figure, seule une expérience par gamme de traitement est montrée, mais une bonne reproductibilité des résultats a été observée

et ainsi différents paramètres électrochimiques ont pu être mesurés. En effet, les différentes grandeurs extrapolées graphiquement grâce à ces analyses sont présentées sur la Figure 5.15B et sont :

- Le potentiel de corrosion lors de la polarisation (E_{corr}) : Le potentiel où le courant mesuré est nul (la transition entre le régime cathodique et anodique),
- Le courant de corrosion (i_{corr}) : extrapolé grâce à la partie cathodique au comportement pseudo-tafelien, qui donne une idée de la vitesse de corrosion de l'échantillon.

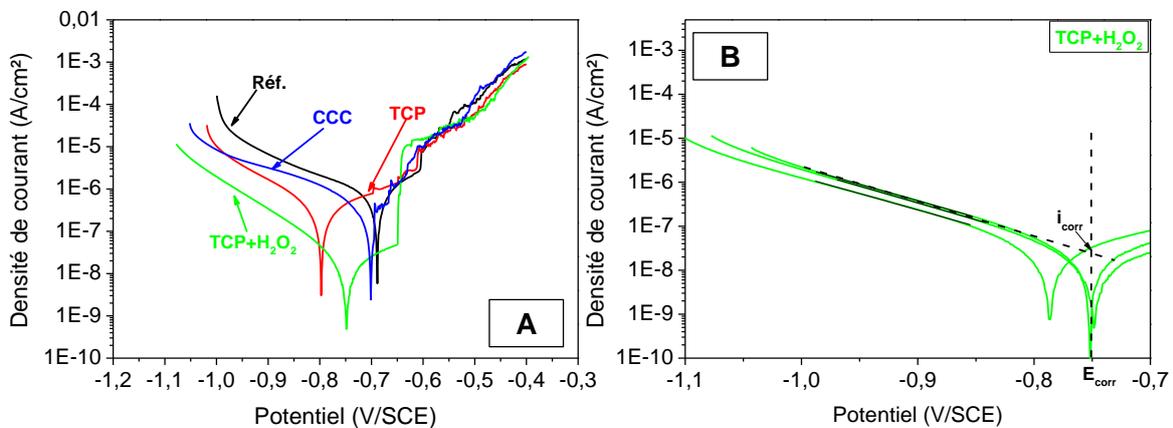


FIGURE 5.15 – Courbes de polarisation pour un échantillon par gamme de traitement de surface (A) et paramètres expérimentaux déterminés graphiquement, ici pour la gamme **TCP+H₂O₂** (B)

Le potentiel de corrosion après polarisation est sensiblement équivalent à celui avant l'expérience pour tous les échantillons, comme le montre la Figure 5.16A. Cela permet de conclure que la polarisation cathodique imposée n'altère pas la surface de l'échantillon et, ainsi, valider les résultats de cette expérience.

En ce qui concerne le courant de corrosion, les résultats sont intéressants (Figure 5.16B). Le courant de corrosion de l'alliage nu est environ deux fois supérieur à ceux des alliages convertis, que ce soit par conversion au chrome trivalent (**TCP**) ou au chrome hexavalent (**CCC**), environ égal à $5,5 \cdot 10^{-7}$ A.cm⁻² par rapport à environ $3 \cdot 10^{-7}$ A.cm⁻². En revanche, lorsque l'étape de post-traitement à l'eau oxygénée est ajoutée, ce courant de corrosion (environ $3 \cdot 10^{-8}$ A.cm⁻²) est alors divisé par 20, par rapport à l'alliage nu.

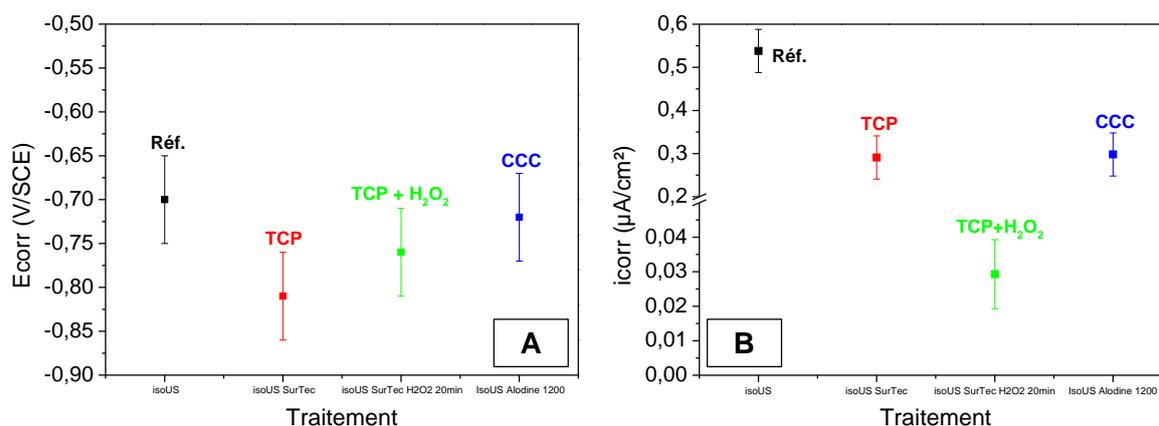


FIGURE 5.16 – Potentiel de corrosion après polarisation (A) et courant de corrosion déterminé graphiquement (B) pour les différents traitements

Le fait que le potentiel de corrosion soit peu différent pour l'alliage nu et pour les échantillons convertis est surprenant : pour une couche d'oxyde, on s'attend à une protection anodique de l'alliage et donc à un décalage de ce potentiel vers les valeurs plus nobles. Cependant, ici, on remarque sur les courbes de polarisation que cette couche inhibe fortement la réaction cathodique (Figure 5.15A), comme dans le paragraphe précédent, et cela pourrait expliquer la très faible variation du potentiel de corrosion des échantillons convertis.

La diminution du courant de corrosion lorsque l'on convertit l'alliage a déjà été observée pour d'autres alliages [81, 97] et semble cohérente avec la nature protectrice de la couche. Cependant, le fait que la couche TCP ait le même courant de corrosion que la couche au Cr^{VI} pour cet alliage est nouveau. Il faut toutefois noter que les prétraitements avant conversion (juste un rinçage à l'isopropanol 5 minutes aux ultrasons) ont été optimisés pour la couche TCP et ne sont peut être pas optimaux (*i.e* les plus adaptés) pour le dépôt d'une couche de conversion au chrome hexavalent (CCC) protectrice.

Enfin, les meilleures propriétés obtenues avec la couche TCP suivie du post-traitement dans un bain d' H_2O_2 1M sont remarquables du point de vue du courant de corrosion. Cela s'explique donc par la combinaison de la couche barrière au zirconium et de la présence de chrome hexavalent en extrême surface, permettant probablement l'effet auto-cicatrisant décrit dans la littérature pour les couches de conversion au chrome hexavalent [71, 73].

5.3 Conclusions

Une étude de la tenue en corrosion des éprouvettes normalisées des alliages 2024 et 2618 ayant subi le traitement de conversion, mais prétraitées de différentes manières, a été réalisée par mesures électrochimiques et tests au brouillard salin. Ces études sont en bon accord avec les résultats du chapitre 4, puisque elles montrent que les meilleures propriétés sont obtenues lorsque les éprouvettes sont converties sans aucun prétraitement commercial. A partir de ces résultats, un dégraissant non-agressif, à pH neutre, a été développé et utilisé préalablement à la conversion, et présente les meilleurs résultats obtenus en ce qui concerne la tenue à la corrosion. Les explications de ces résultats ont été rapidement discutées dans ce chapitre, mais nous y reviendrons (chapitre 6).

Enfin, un post-traitement à base d'eau oxygénée a été utilisé sur des échantillons d'alliage 2618 convertis TCP. La comparaison des propriétés de tenue à la corrosion par rapport à la conversion TCP sans post-traitement, ou bien encore à une conversion au chrome hexavalent (CCC), aujourd'hui utilisée dans l'industrie aéronautique, montre une diminution significative de la densité de courant de corrosion pour les échantillons convertis TCP et post-traités. Cela a été expliqué par la formation de chrome hexavalent à la surface, qui, associé à l'oxyde de zirconium, permet une protection plus efficace des alliages. Cependant, la formation de chrome hexavalent est un point sensible, puisque c'est l'espèce que l'on cherche à remplacer dans les bains de conversion et à la surface des pièces traitées. Ce chrome se situant seulement à la surface de la couche de conversion, la quantité totale de Cr^{VI} est suffisamment faible pour respecter la réglementation européenne, qui ne limite le Cr^{VI} qu'à 0,1% en masse par rapport au poids de l'article (norme RoHS). On peut par ailleurs noter que cette réglementation est déjà respectée par les couches de conversion au chrome hexavalent. Cependant, la réglementation REACH impose des conditions beaucoup plus strictes dans les bains de traitement de surface, interdisant la présence de Cr^{VI} . Bien que les analyses par profilométrie ToF-SIMS n'indiquent pas de dissolution de la couche de conversion dans le bain de post-traitement, il semble peu indiqué d'utiliser un bain oxydant sur le chrome trivalent, car la détection d'une trace de Cr^{VI} dans le bain conduirait au non-respect

des réglementations d'un tel procédé. Il est important, enfin, de noter que ce composé est interdit pour des raisons de santé publique, et opter pour sa formation à la surface des matériaux, peu importe son efficacité pour la prévention de la corrosion, n'est probablement pas une bonne solution sur le long terme.

Dans le chapitre suivant, nous allons nous intéresser principalement à des questions de mécanisme de dépôt de la couche de conversion TCP, en particulier en étudiant l'influence de l'épaisseur d'une couche d'oxyde d'aluminium sur la surface d'un échantillon avant conversion.

Influence d'une couche d'oxyde d'aluminium déposée par ALD sur la conversion TCP

Ce chapitre porte sur l'influence d'une couche d'oxyde d'aluminium continue sur la conversion TCP. Il vient en supplément du chapitre 4, afin de compléter l'étude de l'influence de l'oxyde d'aluminium natif et de son épaisseur sur la conversion chimique.

Pour étudier l'influence de l'épaisseur de l'oxyde d'aluminium sur la conversion, des couches d'oxyde d'aluminium d'épaisseur nanométrique et contrôlée ont été déposées par la technique ALD (*Atomic Layer Deposition*) grâce à un partenariat avec le laboratoire de chimie inorganique de l'université d'Helsinki en Finlande. La première partie de ce chapitre portera donc sur l'explication succincte du fonctionnement de cette technique de dépôt de couches minces, son utilisation dans différents domaines et enfin sur les conditions qui ont été utilisées dans cette étude.

Dans une deuxième partie, un couplage entre les mesures de profil de composition par ToF-SIMS et les analyses par XPS a été réalisé afin de préparer, à partir d'un même dépôt ALD, différentes épaisseurs de couches d'alumine sur le même échantillon.

Enfin, les résultats obtenus sur l'aluminium pur ayant différentes épaisseurs de films d'oxyde d'aluminium avant conversion seront présentés.

6.1 Principe de l'ALD et utilisation dans cette étude

6.1.1 Bref historique de l'ALD

L'ALD (*Atomic Layer Deposition* ou dépôt chimique en phase gazeuse à flux alternés) est une technique permettant le dépôt de couches minces dont l'épaisseur peut descendre jusqu'à la couche atomique [156]. Cette technique est une technique dérivant du dépôt chimique en phase gazeuse (*CVD*) et est idéale pour le dépôt de couches minces de qualité (en termes d'uniformité et de densité des couches).

La technique ALD a été mise au point par le Professeur Tuomo SUNTOLA dans les années 1970 et a débouché sur une série de brevets dès 1977 [157]. Les premières couches déposées par cette méthode ont été des couches polycristallines de sulfure de zinc dopé manganèse et des couches d'alumine pour des dispositifs électroluminescents. Cette dernière application est toujours industrielle aujourd'hui [158].

Depuis son émergence, l'ALD a suscité un grand intérêt, particulièrement avec l'avènement du domaine de la microélectronique basée sur les galettes (*wafers*) de silicium [159–161]. La miniaturisation dans l'industrie des semi-conducteurs a conduit à la construction de dispositifs nanométriques ayant des structures très complexes. L'ALD est alors devenue une technologie de choix pour le dépôt de couches minces couvrantes, dans des conditions douces (température, pression), et dont la composition est rigoureusement contrôlée [158]. En plus de l'industrie microélectronique, l'ALD a trouvé des applications dans les domaines des nanotechnologies [162], dans l'industrie photovoltaïque [163], mais est aussi étudiée comme technique de protection à la corrosion de pièces métalliques.

6.1.2 L'ALD pour la prévention de la corrosion

L'alumine (Al_2O_3) a été beaucoup étudiée dans l'histoire de l'ALD [156, 158, 161, 164, 165]. De plus l'alumine est bien connue pour ses propriétés de protection à la corrosion, ne serait-ce que par le principe de l'anodisation qui a été sommairement présenté dans le chapitre 2. Dès lors, l'alumine déposée par ALD semble être un matériau

prometteur pour protéger des surfaces métalliques dans des conditions de pH proches de la neutralité.

Différents travaux ont été réalisés afin d'étudier le rôle protecteur de l'alumine déposée par ALD, principalement sur des surfaces d'acier [166–173]. A titre d'exemple, Härkönen *et al.* [169] ont étudié un oxyde mixte $Al_xTa_yO_z$ de 50 nm d'épaisseur sur un acier AISI 52100, DIN 100Cr6. Ces auteurs montrent de meilleures tenues à la corrosion pour ces oxydes mixtes que pour des oxydes Al_2O_3 ou Ta_2O_5 , par des méthodes électrochimiques (courbes de polarisation) ainsi que par des tests en enceinte climatique (tests de brouillard salin). De plus, les propriétés d'adhésion de ces couches mixtes sont meilleures lors de l'augmentation de la fraction d'alumine, contrairement à la tenue à la corrosion qui est améliorée avec une augmentation de la fraction d'oxyde de tantale [169].

Sur l'aluminium, deux études ont été réalisées, à notre connaissance, pour évaluer la tenue à la corrosion de couches d'alumine déposées par ALD [174, 175]. Potts *et al.* [174] montrent une faible tenue à la corrosion de l'alliage 2024-T3 protégé par une couche d'alumine déposée par ALD. Ils expliquent cela en constatant une mauvaise adhésion de la couche ALD sur l'alliage. Les travaux de Mirashemihaghighi [175, 176] montrent, par des caractérisations électrochimiques (courbes de polarisation et spectroscopie d'impédance électrochimique), une bonne protection de l'aluminium pur dans 0,5 M NaCl par des couches d'alumine d'épaisseur de 10, 20 et 50 nm. Ainsi, par exemple, le courant de corrosion décroît de $5 \cdot 10^{-7} \text{ A.cm}^{-2}$ pour l'aluminium non revêtu à $1,5 \cdot 10^{-10} \text{ A.cm}^{-2}$ pour l'aluminium revêtu d'une couche d'alumine de 50 nm déposée par ALD.

6.1.3 Principe de fonctionnement de l'ALD

L'ALD est une technique de dépôt de couches minces sous vide. Cette technique de dépôt est basée sur l'utilisation séquentielle de réactions saturantes entre un gaz et un solide. Deux règles doivent cependant être respectées pour qu'un tel dépôt puisse avoir lieu : dans les conditions opératoires les réactifs séparés ne doivent pas réagir seuls, tandis qu'une fois réunis, ils doivent réagir.

Dans le cas d'un composé binaire, il faut donc tout d'abord faire rentrer dans la chambre de réaction le premier réactif, appelé *pulse* 1, puis le gaz porteur (inerte) sans aucun réactif, la *purge* 1, qui permet de s'assurer qu'aucun réactif ni aucun produit de réaction du précédent *pulse* ne soit présent à l'exception d'une couche adsorbée sur la surface du substrat. Dès lors, le second réactif est introduit via le *pulse* 2 et enfin la *purge* 2 peut avoir lieu. On définit alors comme "cycle de croissance" la succession des *pulses* des réactifs suivi de leurs purges associées [158, 161]. La Figure 6.1 permet d'illustrer ce procédé :

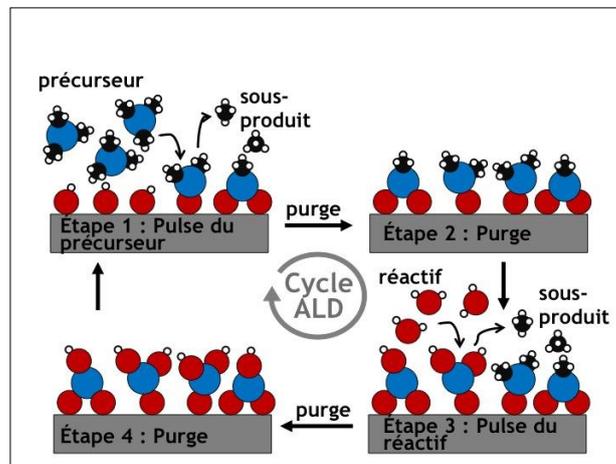
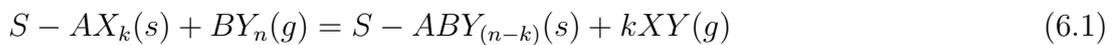


FIGURE 6.1 – Principe d'un cycle ALD

Les équations suivantes décrivent les réactions pouvant avoir lieu à la surface du substrat (S) lorsque les deux précurseurs AX_n et BY_n sont utilisés :



Avec X_n et Y_n les ligands de A et de B respectivement et k un entier compris entre 0 et n qui détermine l'avancement de la réaction.

La chimie des précurseurs joue donc un rôle prédominant dans l'ALD [156, 161]. Les précurseurs doivent être suffisamment volatiles pour être amenés dans la chambre réactionnelle, stables pour qu'ils ne se décomposent pas en phase gazeuse, présenter

une bonne réactivité vis-à-vis des précurseurs des autres éléments de la couche mince, et enfin avoir une bonne chimisorption envers le substrat.

Dans les conditions idéales, une couche atomique et complète du matériau AB est ajoutée au cours du cycle. La croissance étant contrôlée par la surface, on peut garantir l'épaisseur (à la couche atomique près) ainsi que l'uniformité de la couche : c'est le principal avantage de l'ALD. Le taux de croissance est donc proportionnel au nombre de cycles de réaction au lieu d'être proportionnel aux flux de réactifs envoyés. Par conséquent, l'épaisseur formée par ALD dépend du nombre de cycles effectués, le taux de croissance est donné en Å/cycle [177].

Un des principaux inconvénients de l'ALD est la durée des dépôts, car les temps de purge peuvent atteindre plusieurs secondes. De façon générale, cette technique de dépôt est très appréciée pour sa capacité à former des dépôts d'épaisseur submicronique [160, 178].

De nombreux paramètres doivent être contrôlés pendant un procédé ALD afin d'assurer la croissance uniforme des couches minces. Par exemple, les temps de *pulses* doivent être suffisamment longs pour saturer entièrement la surface, les temps de purges doivent permettre d'éliminer tous les réactifs et sous-produits restants, *etc...* [158]

Un des paramètres les plus importants reste cependant la température de dépôt. Le régime de croissance pendant lequel la croissance sera limitée par la surface, indépendamment de la température, sera observé seulement dans une gamme de température appelée "fenêtre ALD" [158, 161]. La saturation des monocouches dépend de la température de croissance et des mécanismes réactionnels ayant lieu durant l'ALD. La Figure 6.2 présente les évolutions possibles de la croissance par cycle, en fonction de la température.

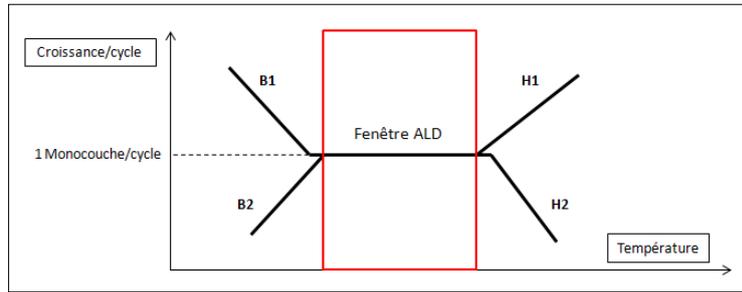


FIGURE 6.2 – Représentation schématique de la vitesse de croissance du dépôt en fonction de la température, adapté de [158, 161]

A basse température, deux tendances peuvent apparaître (*cf.* Figure 6.2) :

- Une vitesse de croissance diminuant en s'éloignant de la fenêtre ALD (B2) caractéristique d'une réaction chimique incomplète limitée par l'énergie d'activation,
- Une vitesse de croissance augmentant en s'éloignant de la fenêtre ALD (B1) signifie que la condensation d'au moins un des réactifs a lieu en surface du substrat.

A haute température, deux tendances peuvent, à nouveau, être observées (*cf.* Figure 6.2) :

- Une vitesse de croissance diminuant en s'éloignant de la fenêtre ALD (H2) qui traduit soit la désorption de réactifs pendant les purges, soit leur décomposition avant d'atteindre le substrat,
- Une vitesse de croissance augmentant en s'éloignant de la fenêtre ALD (H1) typique de réactifs se décomposant sur le substrat suivant une réaction de type *CVD*.

Notons toutefois qu'en pratique il est rare d'avoir des vitesses de croissances exactement égales à une couche atomique par cycle, à cause de l'encombrement stérique des réactifs utilisés. Cependant la réaction reste limitée par la surface, et est donc de type ALD, en atteignant la concentration surfacique maximale de réactifs absorbés, correspondant à la saturation du substrat. Pour cette raison, chaque exposition du substrat à un réactif est effectuée en surdose.

Enfin, de nombreuses variantes existent pour le procédé ALD. La PEALD (*Plasma-Enhanced ALD*) consiste à coupler les bénéfices de l'ALD et de la PECVD (*Plasma-Enhanced CVD*) [179]. L'énergie supplémentaire apportée par le plasma permet d'étendre

la fenêtre ALD vers les plus basses températures. En effet, le type de plasma utilisé est un plasma “froid”, partiellement ionisé, où le gaz est proche de la température ambiante et où les électrons sont suffisamment énergétiques pour activer les réactions chimiques.

6.2 Méthodologie employée

L’ALD a été utilisée dans cette étude pour déposer une couche d’alumine de 20 nm d’épaisseur sur l’aluminium pur. Tout d’abord, les échantillons ont été polis mécaniquement jusqu’à 0,3 μm à l’aide d’une suspension d’alumine, puis rincés à l’isopropanol et à l’éthanol suivant le protocole décrit dans le chapitre 2.

Les échantillons ont ensuite été envoyés au Laboratoire de chimie inorganique de l’université d’Helsinki (E. Salmi, M. Ritala) pour être revêtus. Le réacteur ALD utilisé a été le Picosun SUNALE R-150[®]. Le triméthyle aluminium ($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$) (fourni par AXION[®] PA 1300, 99,9% pur) et l’eau ultrapure (avec une résistivité $>$ à $18\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$) ont été les deux précurseurs utilisés. Ils ont été volatilisés à température ambiante ($\approx 25^\circ\text{C}$). Le cycle ALD a été réalisé au moyen de *pulses* de 0,1 s et de purges de 5 s ont été réalisés pour chaque précurseur. Le diazote ($> 99,999\%$) a été utilisé comme gaz porteur et gaz de purge à un flux de 300 sccm (*standart cubic centimer per minute*) dans la chambre réactionnelle et un flux de 600 sccm dans la partie intermédiaire. Un vide primaire a été assuré grâce à un pompage continu au cours du dépôt. La température dans la chambre réactionnelle a été maintenue à 250°C . Le chauffage du réacteur a pris environ une heure, et le dépôt n’a commencé que 10 minutes après avoir atteint la température de consigne. Un refroidissement à 100°C a été imposé avant le retrait des échantillons du réacteur. La vitesse de dépôt est estimée à 1 $\text{Å}/\text{cycle}$ et le dépôt d’une couche de 20 nm a pris approximativement 33 minutes. Les valeurs des épaisseurs déposées ont été mesurées grâce à la réflectométrie des rayons X (*XRR*) en utilisant un diffractomètre Panalytical X’Pert Pro MPD. Les épaisseurs ont été déterminées sur une galette (*wafers*) de silicium revêtu en même temps que les échantillons. L’interprétation des spectres a été faite grâce au logiciel X’Pert Reflectivity.

Une fois les échantillons renvoyés et reçus à Paris, le protocole suivant a été mis en place pour pouvoir tester différentes épaisseurs d'alumine sur le même échantillon :

1. Les échantillons ont été localement érodés grâce au canon Cs^+ du ToF-SIMS sur des surfaces de $700 \times 700 \mu\text{m}^2$, afin de creuser des “trous” de différentes profondeurs (*i.e.* permettant, à partir d'un unique échantillon recouvert d'une couche de 20 nm, de préparer des zones d'épaisseurs d'alumine différentes),
2. Juste après l'érosion effectuée au ToF-SIMS, une analyse XPS dans les trous ainsi préparés a été réalisée afin de déterminer l'épaisseur d'alumine restante,
3. Le dépôt de la couche de conversion a été réalisé, en nettoyant préalablement la surface deux minutes à l'isopropanol dans une cuve à ultrasons, puis en utilisant le bain *Surtec 650*[®] comme présenté précédemment dans le chapitre 2,
4. Une analyse XPS a été réalisée, à la fois dans les trous préparés par ToF-SIMS, mais également à la surface de la couche d'alumine déposée par ALD,
5. Enfin, une analyse ToF-SIMS a été effectuée en utilisant les mêmes conditions que celles décrites dans le chapitre 2, en particulier une zone érodée de $400 \times 400 \mu\text{m}^2$.

La Figure 6.3 présente des clichés obtenus avec la caméra optique du ToF-SIMS et permet de mieux visualiser ce protocole. La zone érodée permettant de modifier l'épaisseur du dépôt ALD est présentée à gauche (**A**) avec un cratère de $700 \times 700 \mu\text{m}^2$, puis l'échantillon a subi une caractérisation XPS, puis un traitement de conversion, caractérisée par XPS de nouveau, et enfin une analyse ToF-SIMS où l'on voit nettement le cratère d'érosion ($400 \times 400 \mu\text{m}^2$) sur l'image de droite (**B**).

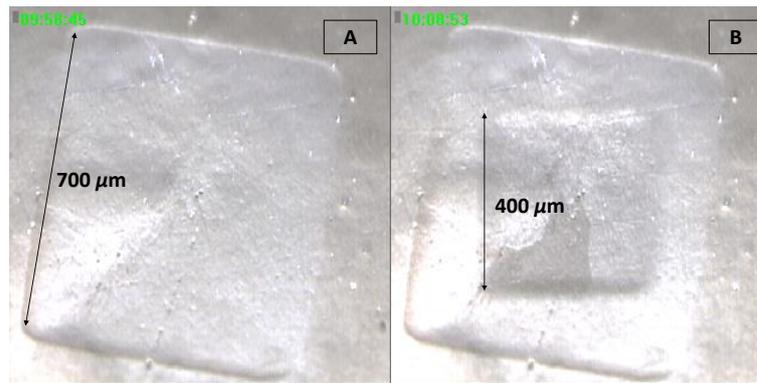


FIGURE 6.3 – Cratères ToF-SIMS pour éroder la couche d'alumine déposée (A) puis pour étudier la couche de conversion déposée au fond des trous (B)

Enfin, le schéma suivant (Figure 6.4) récapitule les principales étapes de cette étude :

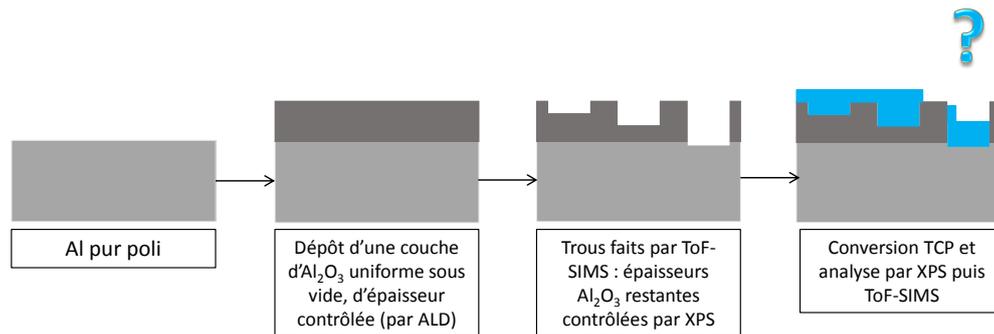


FIGURE 6.4 – Représentation schématique de la méthodologie employée dans cette étude

6.3 Résultats sur l'aluminium pur

6.3.1 Création et mesure des différentes épaisseurs d'alumine

Les profils ToF-SIMS des ions $^{18}\text{O}^-$, Al_2^- et AlO_2^- pour les cinq trous effectués sur la surface de l'aluminium pur avec 20 nm d'alumine sont présentés sur la Figure 6.5. L'ion $^{18}\text{O}^-$ a été choisi pour caractériser l'élément oxygène car l'ion $^{16}\text{O}^-$ sature le détecteur. Les ions Al_2^- et AlO_2^- sont caractéristiques respectivement du substrat métallique et de la couche d'alumine déposée par ALD.

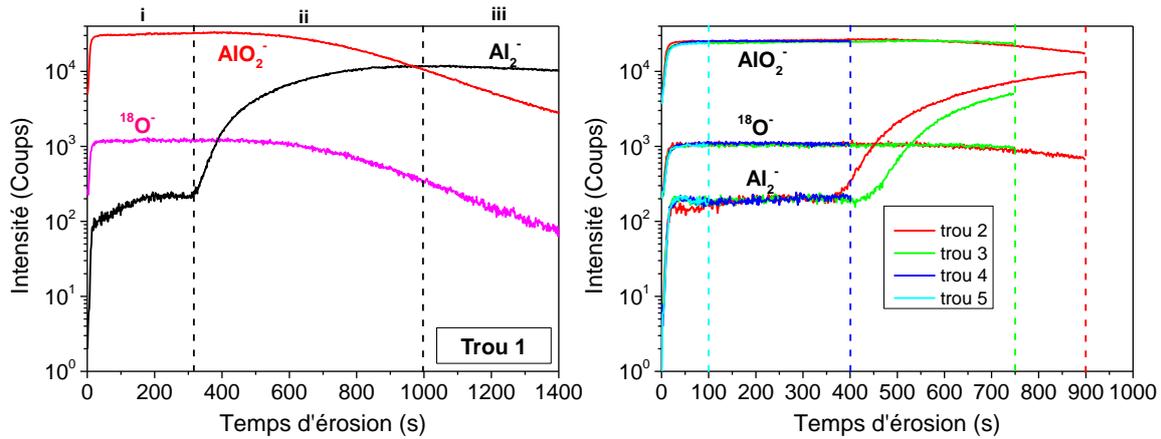


FIGURE 6.5 – Profil ToF-SIMS des ions $^{18}\text{O}^-$, Al_2^- et AlO_2^- du premier trou (trou 1) traversant la couche d'alumine, et des trous 2 à 5 avec des arrêts aux temps d'érosion : 900 s, 750 s, 400 s et 100 s. Aire analysée $100 \times 100 \mu\text{m}^2$; aire érodée $700 \times 700 \mu\text{m}^2$

Le premier profil (trou 1) a été réalisé afin de traverser complètement la couche d'alumine et d'arriver au plateau d'intensité de l'ion Al_2^- caractéristique du substrat. On remarque trois régions sur ce profil : la première (i) où les trois ions $^{18}\text{O}^-$, Al_2^- et AlO_2^- ont une intensité constante et qui correspond à la région où la couche d'alumine est présente ; la deuxième (ii) où l'intensité de l'ion Al_2^- croît et où les intensités des ions $^{18}\text{O}^-$ et AlO_2^- chutent, correspond à une zone interfaciale entre couche ALD et substrat ; enfin, la troisième région (iii) est la région où l'intensité de Al_2^- est constante et maximale, qui correspond au substrat d'aluminium pur.

L'extrémité de la zone correspondant à la couche ALD (couche+interface) se situe à un temps d'érosion d'environ 1000 secondes. Cela a permis l'obtention d'une vitesse moyenne d'érosion de la couche d'alumine d'environ 0,02 nm/s (20 nm en 1000 secondes). Grâce à cette vitesse d'érosion, l'épaisseur restante d'alumine dans les autres trous a pu être choisie approximativement, en arrêtant l'érosion pour les trous 2 à 5 (Figure 6.5). C'est ainsi que des épaisseurs d'alumine restante dans les trous ont été fixées approximativement à 2 nm (trou 2), 5 nm (trou 3), 12 nm (trou 4) et 18 nm (trou 5). Néanmoins, la présence de la large région interfaciale ne permet pas de déterminer une vitesse d'érosion précise des couches ALD. Cette région peut être causée par une rugosité importante de la surface de l'échantillon avant le dépôt de la couche ALD, mais

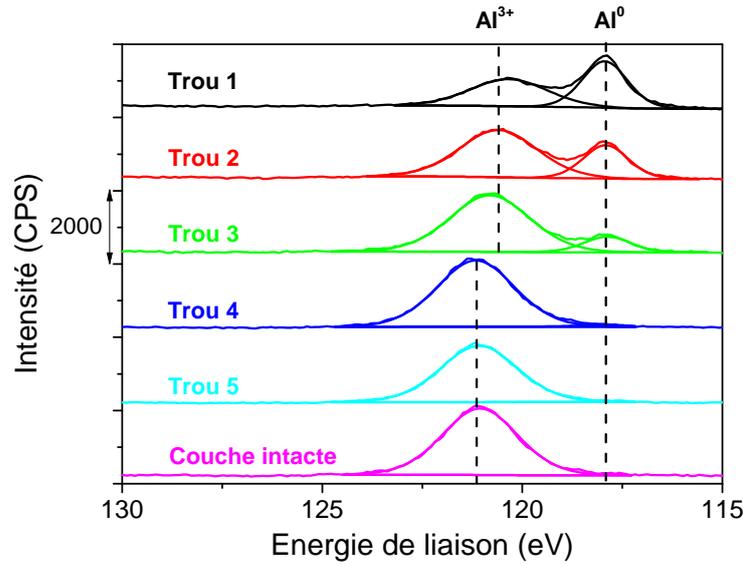


FIGURE 6.6 – Spectres XPS Al 2s obtenus dans les trous creusés au ToF-SIMS ainsi que sur la surface recouverte de la couche d'alumine de 20 nm (*Couche intacte*)

aussi par la présence d'un oxyde d'aluminium natif avant le dépôt de la couche ou bien encore par la croissance d'un oxyde d'aluminium thermique à 250°C dans le réacteur ALD avant le dépôt.

Afin d'être certain de l'épaisseur restante d'alumine au fond des trous, des analyses XPS ont été réalisées. Pour localiser le faisceau XPS à l'intérieur des trous, le diamètre du faisceau de rayons X a été réduit à 320 μm et centré dans le trou de $700 \times 700 \mu\text{m}^2$ creusé par ToF-SIMS. Une petite quantité de césium a été systématiquement détectée à la surface des échantillons. À cause du recouvrement des pics Al 2p et Cs 4d [180], les photoélectrons de l'orbitale Al 2s ont été utilisés pour déterminer l'épaisseur d'alumine restante. La Figure 6.6 présente les spectres obtenus pour Al 2s dans les différentes zones préparées sur la surface (trous) ainsi qu'à la surface de l'aluminium pur recouvert de la couche de 20 nm d' Al_2O_3 (*couche intacte*). On remarque que pour les trous 1 à 3, les pics correspondant à l'aluminium métallique (à 117,8 eV) et à l'aluminium oxydé (à 120,5 eV) sont visibles. Pour le trou 4, une infime composante d'aluminium métallique à 117,8 eV a pu être repérée, et aucune composante de l'aluminium métallique n'est observée dans le trou 5 ou sur la surface non modifiée (*Couche intacte*). Cela confirme la plus grande épaisseur d'alumine à la surface, empêchant la détection de l'aluminium

métallique sous-jacent. Enfin, il est intéressant de constater que, pour les régions ayant les plus grandes épaisseurs d'alumine (trous 4&5 et couche intacte), un léger décalage vers les hautes énergies de liaison du pic Al^{3+} est visible à une position énergétique de 121,1 eV. Cela est attribué à un oxyde d'aluminium plus épais donc plus isolant à la surface et donc à un effet de charge plus conséquent.

En faisant l'hypothèse d'une couche d'alumine uniforme à la surface, les épaisseurs des couches restantes au fond des trous 1 à 4 ont pu être déterminées en utilisant la même équation que celle présentée dans le chapitre 3 (*cf.* Equation 3.1). Les épaisseurs déterminées sont indiquées dans le Tableau 6.1. Les épaisseurs calculées par XPS pour les trous 4 et 5 sont à prendre avec précaution car elles sont supérieures à 3 fois le libre parcours moyen inélastique des photoélectrons dans l'oxyde d'aluminium (environ 2 nm), c'est-à-dire que plus de 95% des photoélectrons émis par l'aluminium métallique ne sont pas détectés (*cf.* chapitre 2). Dès lors, le pic correspondant à l'aluminium métallique est de très faible intensité (par exemple l'aire du pic d' Al^0 mesurée pour le trou 5 est de 9 CPS.eV). La limite de détection de l'XPS est atteinte, et une erreur importante peut donc avoir été commise lors de l'estimation des aires des pics XPS. En particulier, il est probable que cette intensité ait été légèrement surestimée, ce qui expliquerait la grande différence entre épaisseur d'alumine évaluée par ToF-SIMS (respectivement 12 nm et 18 nm) et celle mesurée par XPS (respectivement 8,4 nm et 14 nm). Enfin, il est possible que le bombardement ionique utilisé pour engendrer les trous ait créé, localement, des épaisseurs d'oxyde légèrement différentes, ce qui pourrait expliquer la très faible détection d'aluminium métallique dans ces régions. Cependant, ces valeurs sont très proches de celles visées par ToF-SIMS, et ont donc été conservées pour la suite de ce mémoire.

Pour le trou 1, la raison expliquant la présence d'un oxyde d'aluminium à la surface est le passage à l'air, bref, de l'échantillon après le profil ToF-SIMS, et avant l'analyse XPS, qui engendre nécessairement l'oxydation de l'aluminium métallique mis à nu.

Enfin, les épaisseurs visées pour les trous 2&3, et celles mesurées par XPS, sont en bon accord. La Figure 6.7 présente une vue en coupe de la surface de l'échantillon et permet de résumer les différentes étapes présentées. La surface de l'échantillon étant

Numéro du trou	Épaisseur visée par érosion ToF-SIMS (nm)	Épaisseur déterminée par XPS (nm)
1	“0”	1,7
2	2	2,9
3	5	4,3
4	12	≈ 8,4
5	18	≈ 14

TABLEAU 6.1 – Épaisseurs d'alumine restante pour les trous 1 à 4, visées par érosion ToF-SIMS et déterminées par analyse XPS

étudiée, le traitement de conversion a été effectué et une caractérisation de la couche déposée -ou non- a été menée et est présentée dans la partie suivante.

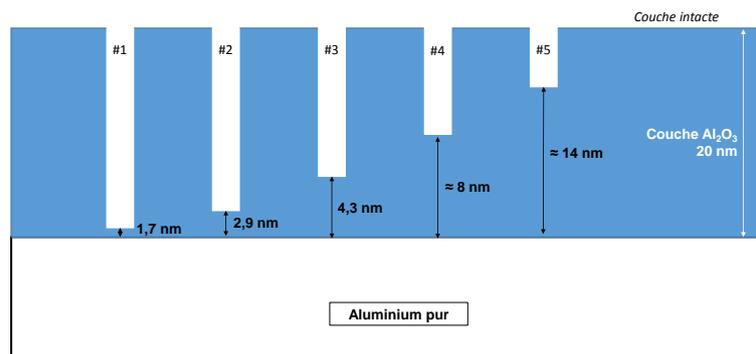


FIGURE 6.7 – Schéma en coupe de l'échantillon creusé par érosion ToF-SIMS

6.3.2 Dépôt des couches TCP sur les couches d'alumine de différentes épaisseurs

Après traitement de conversion, une analyse XPS a été menée dans les trous ainsi qu'à la surface de la couche ALD non érodée. Les éléments caractéristiques de la couche de conversion TCP, que sont le zirconium, le chrome, le fluor, l'oxygène ont tous été détectés dans les 4 premiers trous, de même que l'aluminium. Sur les deux autres régions analysées (trou 5 et couche intacte), les pics du chrome et du zirconium n'ont, par

contre, pas été détectés. Or l'absence de détection de ces cations, majoritaires dans la couche de conversion, indique l'absence de cette couche TCP sur ces zones.

La Figure 6.8 présente les spectres XPS du chrome (Cr 2p, **A**), du zirconium (Zr 3d, **B**) et de l'aluminium (Al 2s, **C**) sur les différentes régions analysées. Un échantillon d'aluminium pur poli puis converti et analysé dans les mêmes conditions a été ajouté comme *référence*. L'épaisseur de l'oxyde natif sur cet échantillon, d'environ 5 nm après polissage, est élevée par rapport aux valeurs classiques de la littérature (2-4 nm), mais peut-être causée par le polissage à l'eau des échantillons. Plusieurs remarques peuvent être faites sur ces spectres XPS (Figure 6.8) : on détecte pour les trous 1 à 4 le signal du chrome et du zirconium à la surface, signifiant que la couche de conversion a pu être déposée, avec cependant des signaux pour l'aluminium métallique et oxydé. Sur l'échantillon *référence*, les intensités des signaux de Cr et Zr sont bien plus grandes, et la forme du doublet pour le pic de zirconium est visible. On note également l'épaule sur les pics du chrome, correspondant au fluorure de chrome mentionné dans le chapitre 4. En outre, on détecte moins d'aluminium à la surface. La couche de conversion est donc présente dans les trous 1 à 4 mais l'intensité élevée des pics associés à l'aluminium suggère soit que la couche de conversion n'est pas continue, soit qu'elle est de très faible épaisseur et permet de détecter les oxy-fluorures d'aluminium présents dans la partie interne de la couche. Enfin, il est possible aussi que la couche de conversion soit moins riche en Zr et Cr dans les trous par rapport à celle sur l'échantillon référence. Cela sera discuté dans la suite de ce travail. Par ailleurs, un léger décalage (d'environ 1 eV) vers les hautes énergies de liaison est visible pour le chrome et le zirconium détectés dans les trous, par rapport à la référence, malgré une correction de l'effet de charge grâce au signal du carbone (liaison C-C à 285,0 eV). Cela est peut être du à un effet de charge différentiel plus important dans ces trous, la couche de conversion s'étant peut-être formée à la surface de couches d'alumine plus isolantes que l'oxyde d'aluminium natif.

Enfin, dans le trou 5 et à la surface de la couche ALD (*Couche intacte*), les signaux du Cr et du Zr ne sont pas détectés et seul Al^{3+} est visible. La couche de conversion n'a donc pas pu se déposer dans ces régions-là du fait de la présence d'une couche d'alumine trop épaisse sur la surface. Ce travail montre donc que la conversion ne se fait pas sur

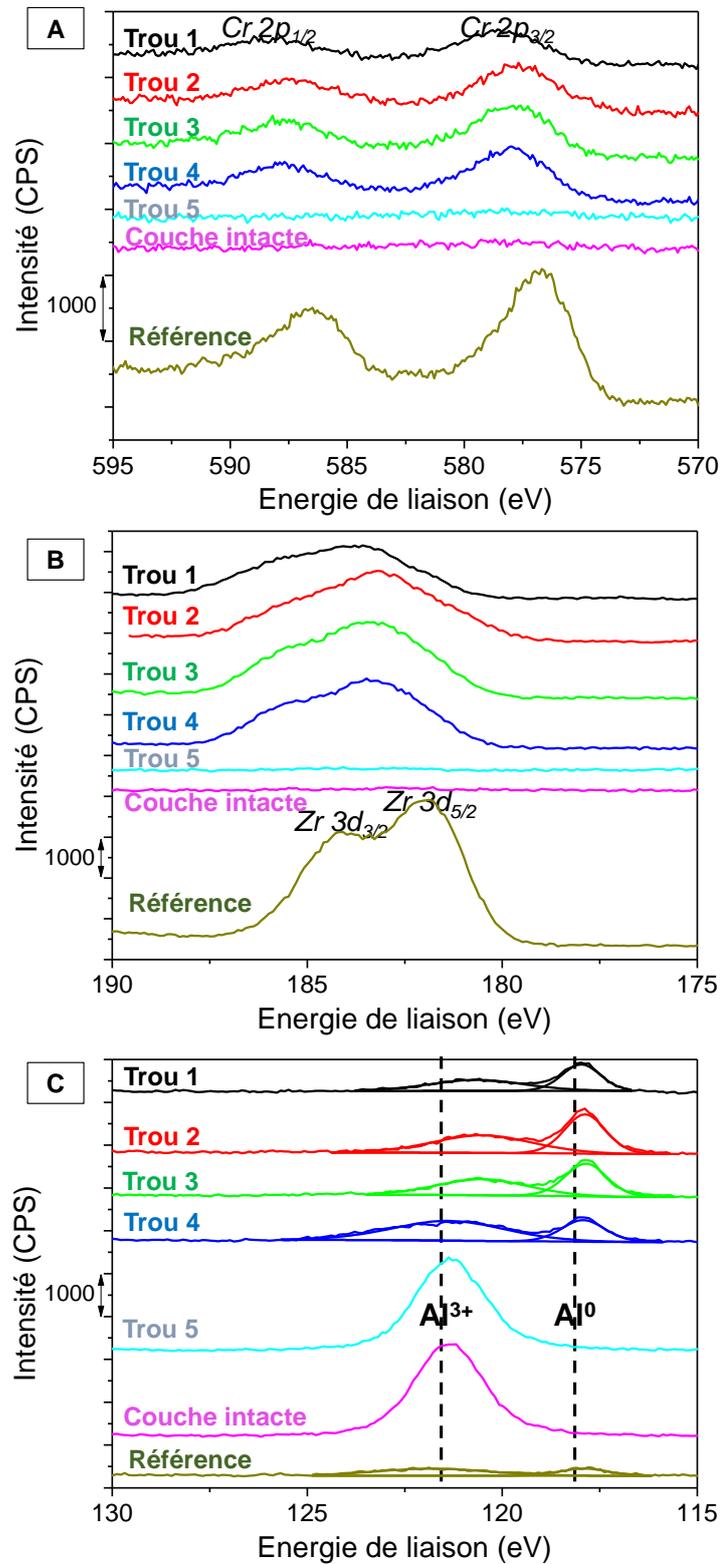


FIGURE 6.8 – Spectres XPS du chrome (Cr 2p, **A**), du zirconium (Zr 3d, **B**) et de l'aluminium (Al 2s, **C**) dans les trous creusés par ToF-SIMS, après dépôt de la couche de conversion et pour un échantillon d'aluminium pur poli également après conversion (Référence)

une couche d'épaisseur supérieure et égale à 14 nm, mais qu'elle est possible pour des couches d'épaisseurs inférieures ou égales à 8 nm.

Une analyse quantitative a été effectuée grâce aux résultats XPS et est présentée dans le Tableau 6.2. La contamination carbonée ainsi que la composante correspondant à l'aluminium métallique n'ont pas été prises en compte dans cette quantification, car ne font pas partie de la couche de conversion TCP. Les spectres XPS du zirconium et du chrome n'ont pas été décomposés pour cette quantification ; nous avons pu voir que le zirconium était sous sa forme tétravalente alors que le chrome était extrêmement majoritaire (à plus de 98%at. de chrome dans la couche) sous sa forme trivalente (*cf.* chapitre 4). Dès lors, l'hypothèse de la seule présence de Zr^{4+} et de Cr^{3+} à la surface a été faite.

Région analysée	%at. Zr^{4+}	%at. Cr^{3+}	%at. Al^{3+}	%at. F^-	%at. O^{2-}	Ratio Zr/Cr
Trou 1	10,0	3,6	13,7	18,5	54,2	2,8
Trou 2	10,2	3,9	18,1	14,4	53,4	2,6
Trou 3	11,1	4,1	15,2	13,4	56,2	2,7
Trou 4	8,7	3,6	20,7	9,1	57,9	2,4
Trou 5	0	0	41,9	2,4	55,7	–
<i>Bulk</i>	0	0	41,9	2,2	55,9	–
Référence	14,8	6,1	6,2	16,3	56,6	2,4

TABLEAU 6.2 – Composition chimique de surface obtenue par XPS sur les différentes régions analysées

La quantité de zirconium et de chrome détectée au fond des trous qui possèdent une couche de conversion (trous 1 à 4) est inférieure à celle sur l'échantillon *référence* qui n'avait pas été recouvert de la couche d'alumine déposée par ALD. Cela est en accord avec la grande quantité d'aluminium oxydé détectée dans ces trous (en moyenne ≈ 17 %at.) par rapport à l'échantillon référence. L'aluminium oxydé peut être détecté soit dans les régions où la couche de conversion n'est pas présente (couche non continue), soit parce que la partie externe riche en zirconium et chrome est de très faible épaisseur,

et permet la détection de l'aluminium de la partie interne de la couche. De façon intéressante, si l'on compare seulement le rapport zirconium sur chrome, on remarque que ce dernier est proche de celui de l'échantillon référence. Néanmoins, il est intéressant de noter que ce rapport déterminé sur l'échantillon *référence* (2,4) est légèrement inférieur à celui déterminé sur le même échantillon dans le chapitre 4 (qui présentait un rapport Zr/Cr égal à 3). La chute de ce rapport ici est due à la moins bonne incorporation du zirconium dans la couche, sans que cela n'ait été expliqué pour cet échantillon. Enfin, sur l'échantillon référence, environ 1/3 du chrome est détecté sous la forme de fluorure de chrome et la moitié de l'aluminium sous la forme de fluorure d'aluminium. En effectuant le calcul de fluor que cela représente, cela donne environ 15 %at. de fluor expliqué par ces deux éléments, très proche de la quantification donnée (environ 16 %at.), validant nos interprétations des signaux XPS.

On remarque que ni zirconium ni chrome ne sont présents dans le trou 5 (où il restait ≈ 14 nm d'alumine) et à la surface de la couche ALD (20 nm d' Al_2O_3). La quantification est, de plus, proche de celle d'une couche d'alumine, avec une petite quantité de fluorures, qui aident certainement à la dissolution de la couche comme nous allons le voir dans la partie suivante. Les résultats sur le trou 4 permettent de conclure qu'une partie de la couche d'alumine est dissoute par le bain de conversion : on remarque qu'avant conversion, l'aluminium métallique était à peine visible sur le spectre XPS de Al 2s dans ce trou (Figure 6.6 *Trou 4*) alors qu'après conversion on a bien la composante métallique nettement visible (Figure 6.8 *Trou 4*). Cela prouve la dissolution d'une partie de la couche d'alumine, et sera étudiée par profil ToF-SIMS.

Un autre point important mérite une discussion sur les spectres XPS : la présence, en grande quantité, d'aluminium (Al 2p) à la surface des différentes régions. Pour le trou 5 et la *couche intacte*, cela est associé, comme nous l'avons indiqué, à la présence d'alumine. En ce qui concerne les trous 1 à 4, malgré le dépôt des éléments caractéristiques de la couche de conversion, l'aluminium, et en particulier l'aluminium métallique, est plus visible que sur l'échantillon *référence*. Cela suggère que la conversion a été moins "efficace" dans les trous que sur l'échantillon référence. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer cela :

1. La réaction de conversion peut être ralentie ou empêchée pour des raisons hydrodynamiques : en effet, les trous ne faisant qu'une surface de $700 \times 700 \mu\text{m}^2$, la solution pourrait avoir du mal à venir mouiller l'intégralité de la surface. Cette hypothèse est néanmoins la moins probable. En effet, il a été remarqué que la couche de conversion était continue dans les cavités laissées par les particules intermétalliques (*cf.* chapitre 4), or ces cavités ont des diamètres bien inférieurs (de l'ordre de grandeur de $10 \mu\text{m}$) par rapport à la dimension des trous. Il est, de plus, important de rappeler que le plus profond de nos trous a une profondeur d'environ 18 nm, qui est donc négligeable en termes de gêne hydrodynamique.
2. L'augmentation locale du pH, qui est le moteur de la déstabilisation des sels de chrome et de zirconium dans le bain de conversion et donc du dépôt de la couche, n'a pas pu être suffisante pour initier fortement le dépôt de la couche. Cela pourrait être expliqué par la relativement faible surface disponible pour que les réactions cathodiques aient lieu, puisque en dehors des trous 1 à 4, seule la dissolution de l'alumine déposée par ALD semble avoir lieu (comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant). Ainsi le pH interfacial n'augmenterait pas suffisamment pour engendrer le dépôt, du fait du blocage de la réaction cathodique autour de la zone dans laquelle la couche ALD a été amincie. En d'autres termes, si la couche ALD était d'une épaisseur de 2 nm sur l'intégralité de la surface de l'échantillon, la quantité d'aluminium visible après conversion serait environ égale à celle visible sur l'échantillon référence. Cette hypothèse est néanmoins à prendre avec précaution : une surface de $700 \times 700 \mu\text{m}^2$ étant peut être suffisante pour engendrer une l'augmentation locale de pH nécessaire. En revanche, il est possible que la plus faible quantité de protons réduits ou d'hydroxydes formés soient moyennée par l'agitation constante appliquée au bain pendant le traitement.
3. La troisième, et dernière hypothèse, est que l'épaisseur d'oxyde d'aluminium limite pour initier le dépôt de la couche de conversion est plus petite pour la couche d'alumine ALD que pour l'oxyde d'aluminium natif. Cette hypothèse sera explicitée quand la notion d'épaisseur limite sera présentée dans la suite de ce chapitre (*cf.* Figure 6.12, p.210).

Enfin, la détection d'aluminium métallique après conversion dans les trous 1 à 4 peut signifier deux choses : la première est que la couche TCP n'est pas couvrante, et donc que les régions non converties sont celles où oxyde d'aluminium et aluminium métallique sont détectés; la deuxième est que la couche de conversion TCP est si fine dans les trous que l'aluminium métallique sous-jacent est toujours détectable. En faisant l'hypothèse que le libre parcours moyen inélastique des photoélectrons issus de l'aluminium est environ le même dans la couche d'oxyde d'aluminium que dans la couche de conversion (environ 1,9 nm, *cf.* Annexe A), le rapport des intensités des pics d'aluminium métallique avant et après conversion va permettre le calcul de l'épaisseur totale de la couche d'oxyde après conversion, par la formule :

$$d_{ox}^{aprèsTCP} = d_{ox=Al_2O_3}^{avantTCP} + \lambda_{Almét}^{ox} \cdot \ln \left(\frac{I_{Almét}^{avantTCP}}{I_{Almét}^{aprèsTCP}} \right) \quad (6.3)$$

Avec $d_{ox=Al_2O_3}^{avantTCP}$ les épaisseurs d'oxyde d'aluminium calculées préalablement dans les trous par XPS.

En effectuant le calcul, les épaisseurs d'oxyde après conversion vont d'environ 3 nm (trou 1, 2 et 3) à 5 nm (trou 4). Si tel était le cas, cela signifierait que dans le trou 1 nous aurions un trou après conversion partiellement comblé, d'une profondeur d'une dizaine de nanomètres (12 nm d'alumine ALD, car une partie de l'alumine a été dissoute, voir après p.212, - 3 nm d'oxyde présent).

Afin d'explorer une telle idée, la Figure 6.9A présente une image obtenue par AFM à la frontière entre le trou 1 converti et la couche d'alumine initiale déposée par ALD. On remarque que l'aspect des deux couches n'est pas le même, avec une couche plus "granuleuse" pour la zone convertie et plus lisse pour la zone couverte par la couche d'alumine. Il est cependant très complexe d'observer des différences d'altitude entre ces deux zones. Un profil suivant la ligne bleue est présenté, avec à gauche la région avec la couche d'alumine ALD et à droite le trou 1 converti (Figure 6.9B). Il semblerait que la différence d'altitude entre ces deux régions soit d'environ 8 nm, ce qui indiquerait que la couche TCP a une épaisseur environ égale à 4 nm, et donc confirmerait que l'aluminium observé en XPS pourrait provenir de régions converties (c'est-à-dire que le

signal détecté est émis par l'aluminium sous la couche ALD résiduelle et sous la couche de conversion déposée). Ce résultat est cependant à prendre avec précaution, car la rugosité de surface peut engendrer des erreurs sur de telles mesures.

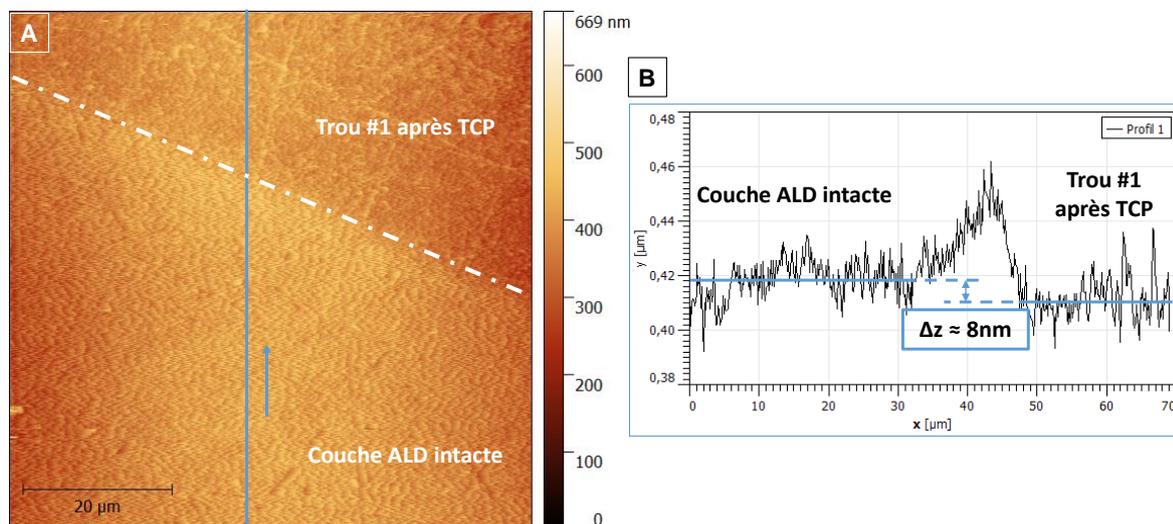


FIGURE 6.9 – image AFM ($70 \times 70 \mu\text{m}^2$) avec les deux couches visibles (A) et profil tracé suivant la ligne (B)

6.3.3 Caractérisation de la structure des dépôts par profils ToF-SIMS

La Figure 6.10 présente les profils ToF-SIMS obtenus dans les trous 1 et 3 après traitement de conversion *Surtec 650*. Ces profils montrent les ions caractéristiques de la couche TCP (ZrO_2^- , CrO_2^- , AlO_2^- , AlF_2^- , $^{18}\text{O}^-$) et du substrat métallique (Al_2^-) comme nous l'avons déjà discuté dans le chapitre 4.

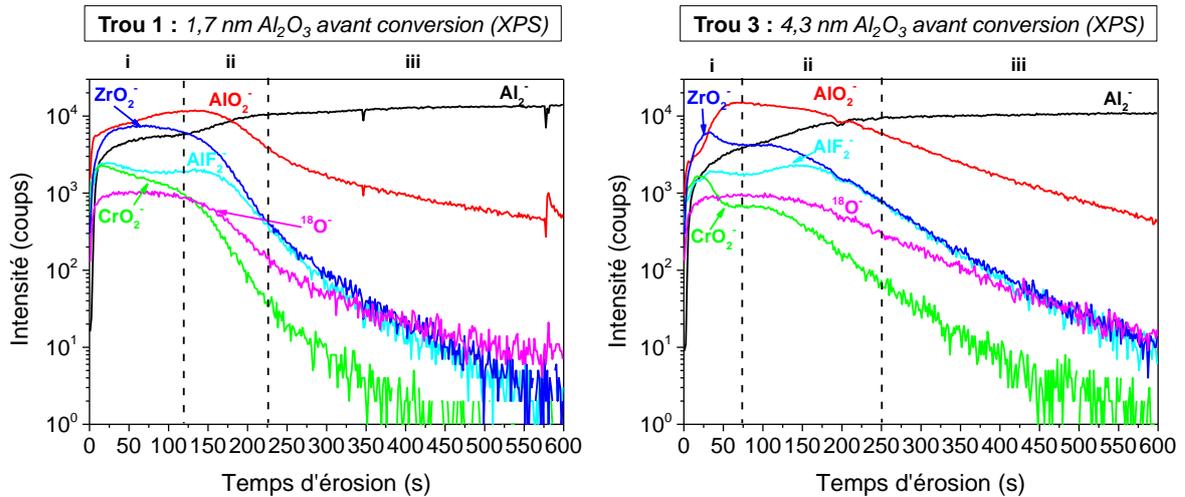


FIGURE 6.10 – Profils ToF-SIMS dans les trous 1 et 3 après traitement de conversion. Aire analysée : $100 \times 100 \mu\text{m}^2$; aire érodée : $400 \times 400 \mu\text{m}^2$

Pris individuellement, ces profils permettent de valider la structure de la couche de conversion déjà présentée précédemment (*cf.* chapitre 4), comprenant une partie externe enrichie en chrome et zirconium (**i**) et une partie interne enrichie en oxy-fluorure d'aluminium (**ii**). Le substrat étant ensuite marqué par le plateau d'intensité de l'ion Al_2^- (**iii**). On détecte néanmoins un signal élevé de l'ion AlF_2^- dans la partie externe de la couche (**i**), ce qui pourrait indiquer la détection de ce composé dans les régions non couvertes par la couche de conversion.

Cependant la comparaison entre ces deux profils est intéressante. Le temps d'érosion pour arriver au plateau d'intensité de l'ion Al_2^- , caractéristique de la fin de la couche TCP et du début du substrat, est de ≈ 225 s pour le trou 1 et de ≈ 250 s pour le trou 3. Ces temps d'érosion sont proches et sont dans l'incertitude de mesure (approximée

à ± 25 s dans le chapitre 4). Ainsi, l'épaisseur de la couche n'est pas très différente dans ces deux cas. Bien qu'en désaccord avec les conclusions réalisées concernant l'augmentation de la cinétique de dépôt de la couche de conversion avec la diminution de l'épaisseur de l'oxyde natif (*cf.* chapitre 4), ces observations montrent que la réaction de conversion est ralentie à l'intérieur du trou de $700 \times 700 \mu\text{m}^2$, qui limite donc la croissance de la couche de conversion. L'image AFM montrée préalablement et réalisée après conversion chimique (Figure 6.9) vient confirmer que les couches de conversion permettent uniquement de combler partiellement les trous creusés.

Néanmoins, une grande différence peut être observée entre partie interne et externe de la couche TCP pour les profils de la Figure 6.10. En effet, dans le trou 1, un plateau d'intensité de l'ion ZrO_2^- à environ 6000 coups est atteint dès 25 s d'érosion puis reste présent jusqu'à environ 125 s d'érosion, marquant la fin de la zone (i). Pour le trou 3, le profil d'intensité de cet ion est très différent, ayant un maximum de 6000 coups pour 25 s d'érosion également, mais présentant un plateau à environ 4000 coups dès 60 s d'érosion. Puisque la matrice d'où sont émis les ions détectés au ToF-SIMS est identique dans les deux cas (la couche TCP), les variations d'intensité ne proviennent que de variations de composition de la couche. Il y a donc moins de zirconium dans la partie interne de la couche (ii) lorsque l'épaisseur de l'oxyde d'aluminium est plus grande avant traitement de conversion. Une conclusion analogue est faite pour le chrome, bien que le plateau dans le trou 1 soit moins bien défini que pour le zirconium.

Les conclusions concernant les diminutions de la concentration en zirconium et en chrome dans la partie interne de la couche lorsque l'épaisseur d'alumine restante avant conversion augmente, sont vérifiées quelle que soit l'épaisseur de la couche d' Al_2O_3 restante comme le confirme la Figure 6.11. Sur cette figure sont tracés les profils d'intensités ToF-SIMS des ions ZrO_2^- , CrO_2^- et AlO_2^- dans les différentes régions analysées après conversion TCP. On remarque bien que plus l'épaisseur d'alumine avant le dépôt est grande (trou 1 à 4), moins les intensités des plateaux de l'ion ZrO_2^- (passant de ≈ 6000 coups pour le trou 1 à ≈ 2000 coups pour le trou 4) et de l'ion CrO_2^- (passant de ≈ 1500 coups pour le trou 1 à ≈ 200 coups pour le trou 4) sont élevées. La matrice étant considérée comme identique quelle que soit la zone analysée, il est possible de

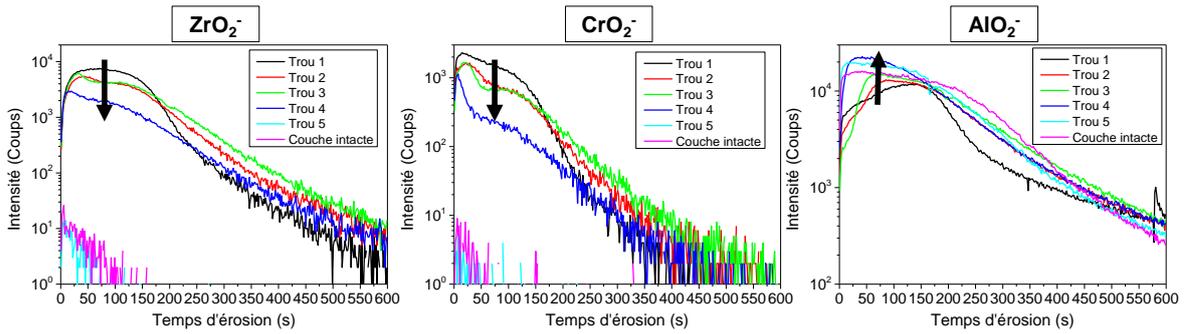


FIGURE 6.11 – Profils ToF-SIMS de la couche de conversion formée dans les trous creusés préalablement et à la surface de la couche ALD (ions ZrO_2^- , CrO_2^- et AlO_2^-)

conclure que, plus l'oxyde d'aluminium restant est épais, moins les concentrations de chrome et de zirconium incorporées dans la couche TCP sont élevées. Cela n'est pas en désaccord avec la quantification XPS réalisée préalablement (Tableau 6.2) car dans la partie externe, les intensités des ions ZrO_2^- et CrO_2^- sont similaires pour les trous 1 à 3, et légèrement plus faibles pour le trou 4. Enfin, il est clair que dans le trou 5 et à la surface de la couche ALD (*Couche intacte*), la couche de conversion ne se dépose pas. Les ions ZrO_2^- et CrO_2^- détectés en très faible intensité (< 10 coups) pour des temps d'érosion faibles sont soit des éléments physisorbés, soit liés à une contamination de la chambre d'analyse après le profilage des autres couches.

Un autre aspect très intéressant est que la chute des signaux de ZrO_2^- et CrO_2^- s'accompagne de l'augmentation du signal de AlO_2^- dans la partie interne (Figure 6.11). Cela peut paraître étonnant car il est clair que pour engendrer la couche de conversion TCP, il est nécessaire, d'après les mécanismes généralement proposés, de supprimer au préalable toute l'alumine à la surface de l'échantillon pour pouvoir amorcer la conversion sur le substrat métallique [81, 85]. Selon ce mécanisme usuel, l'oxyde d'aluminium dans la partie interne de la couche se serait alors déposé de la même manière que le zirconium et le chrome, par augmentation du pH à l'interface. Or, dans ce cas là, il ne devrait pas y avoir de différence majeure de teneur en oxyde d'aluminium de la couche de conversion en fonction de l'épaisseur d'alumine restante à la surface de l'échantillon avant conversion. Cependant ce n'est pas ce qui est observé.

CHAPITRE 6. INFLUENCE D'UNE COUCHE D'OXYDE D'ALUMINIUM DÉPOSÉE PAR ALD SUR LA CONVERSION TCP

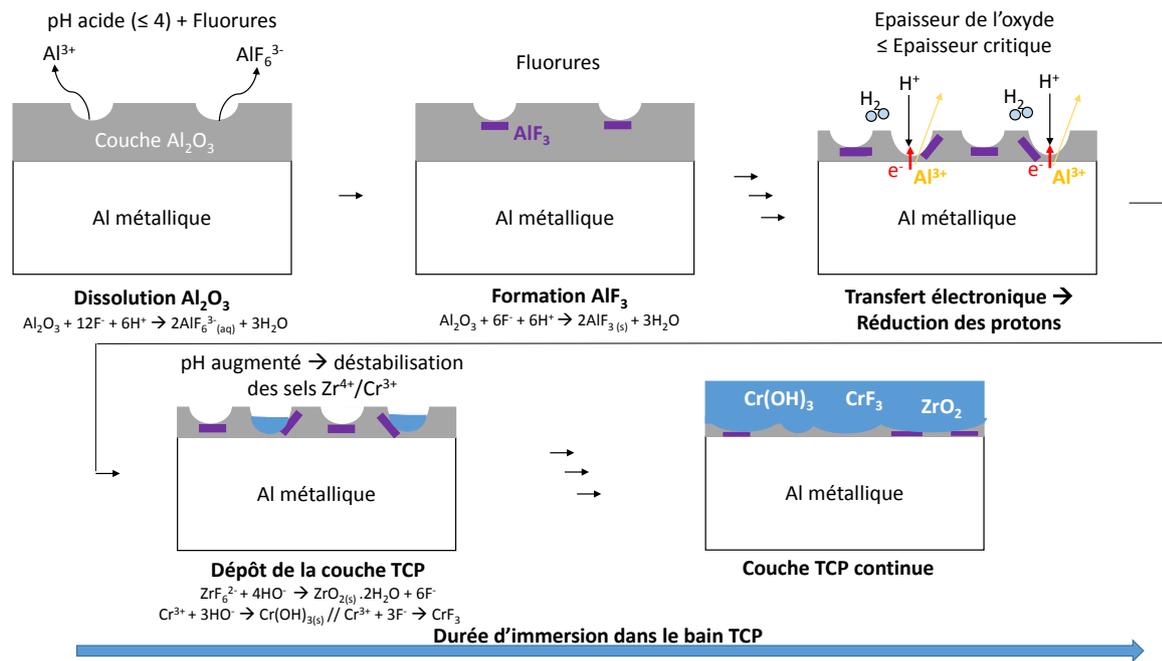


FIGURE 6.12 – Schéma d'un mécanisme de dépôt simplifié d'une couche de conversion TCP proposé sur une couche ultra-mince d'alumine continue

Dès lors, une autre hypothèse peut expliquer ce résultat : il est possible qu'à partir d'une certaine épaisseur d'alumine, la probabilité de transfert d'électrons par effet tunnel ainsi que l'augmentation du champ électrique au travers de la couche d'alumine résiduelle à la surface du substrat, permettent l'activation du dépôt de la couche de conversion. Ce phénomène permettrait alors de faire croître la couche TCP sur un film ultra-mince d'oxyde d'aluminium, même si celui-ci n'a que peu de défauts (comme dans le cas des couches ALD étudiées ici). La Figure 6.12 présente un schéma de principe du fonctionnement du dépôt de la couche TCP sur une faible épaisseur d'oxyde d'aluminium dans lequel la diffusion électronique et la diffusion des ions Al^{3+} sont pris en considération. Par ailleurs, un tel mécanisme a déjà été proposé par Campestrini *et al.* [181] pour la formation des couches de conversion au chrome hexavalent.

Dans un premier temps, la couche d'alumine est attaquée par l'acidité du bain de conversion TCP (contenant au moins de l'acide sulfurique) car son pH est de 3,8-4, à la limite de stabilité de l'oxyde d'aluminium [22]. Cela est de plus amplifié par la présence de fluorures dans la solution qui permettent la complexation de l'aluminium

$3+$ sous forme principalement d'oxy-fluorure ou encore de AlF_6^{3-} [77, 182]. Cela entraîne également le dépôt de fluorures d'aluminium. Cette dissolution continue jusqu'à ce que l'épaisseur de la couche d'alumine soit suffisamment faible pour permettre la diffusion ionique et électronique.

A partir d'une épaisseur critique, la couche est suffisamment mince pour que le champ électrique qui s'y établit permette la diffusion ionique de Al^{3+} , et le passage des électrons par effet tunnel. Dès lors, les réactions de réduction peuvent avoir lieu à la surface même de la couche d'alumine, et engendrent la réduction des protons, majoritairement, et de l'oxygène dissous avec pour conséquence une augmentation locale du pH à l'interface couche d'alumine/bain TCP, rendant possible le dépôt des différents composés constituant la couche de conversion. C'est cette épaisseur d'oxyde d'aluminium qui est l'épaisseur limite mentionnée préalablement. Il est de plus probable que cette épaisseur limite soit différente sur l'oxyde d'aluminium natif que sur l'oxyde d'aluminium déposé par ALD. Ce dernier est en effet moins défectueux et plus dense, donc il est probable que le transfert électronique ne soit possible que pour des épaisseurs d'alumine ALD plus faible que pour l'oxyde d'aluminium natif, ce qui pourrait expliquer aussi la limitation de la réaction de conversion dans les trous (*cf.* hypothèse 3, p.204). Enfin, l'épaisseur limite est peut être atteinte plus rapidement à la surface des particules intermétalliques, ce qui pourrait expliquer le dépôt plus rapide et plus épais de la couche de conversion TCP sur ces lieux, comme il a été montré dans le chapitre 4.

Enfin, la couche TCP recouvre le substrat de façon quasi-uniforme, et le transfert électronique ou la diffusion ionique ne peuvent plus avoir lieu. La réaction est alors auto-contrôlée et la couche ne possède pas de défaut. Cependant, nous avons pu voir que l'aluminium métallique était toujours détecté à la surface des trous convertis (trous 1 à 4 dans la Figure 6.8C). Nous pouvons attribuer cela à deux raisons : il est possible que la couche ait un défaut local de continuité au niveau des bords du trou, ou bien il est possible que la couche de conversion soit si fine que l'aluminium métallique est détecté à travers cette couche, même si celle-ci est continue (*cf.* Figure 6.9).

L'action dissolvante du bain de conversion TCP peut être suivie par l'expérience réalisée. La Figure 6.13 présente les profils d'intensité ToF-SIMS des ions AlO_2^- et

Al_2^- , au niveau de la couche d'alumine non érodée après dépôt ALD (*Couche intacte*), avant et après traitement de conversion *Surtec 650*, et pour la même surface érodée au ToF-SIMS ($400 \times 400 \mu\text{m}^2$).

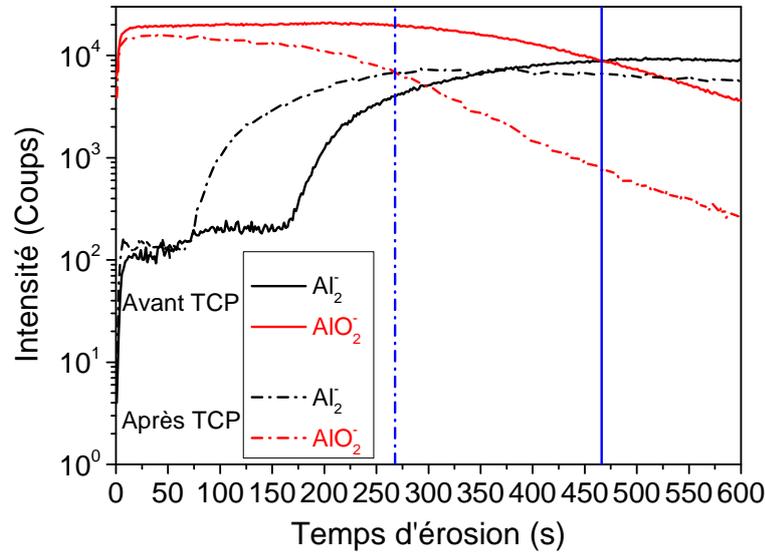


FIGURE 6.13 – Profils d'intensité ToF-SIMS des ions AlO_2^- et Al_2^- , au niveau de la couche d'alumine non trouée (*Couche intacte*), avant et après traitement de conversion *Surtec 650*. Aire érodée : $400 \times 400 \mu\text{m}^2$; aire analysée $100 \times 100 \mu\text{m}^2$

On remarque que le temps d'érosion nécessaire pour atteindre le plateau d'intensité de l'ion Al_2^- est de ≈ 470 s avant traitement et de ≈ 270 s après traitement. En considérant des vitesses d'érosion au canon Cs^+ du ToF-SIMS équivalentes, ce qui semble justifié car les deux couches sont des couches d'alumine déposées par ALD (car la couche de conversion ne s'est pas déposée sur la couche ALD entière, *cf.* Figure 6.8), il est possible de revenir à l'épaisseur d'alumine dissoute par le bain TCP. En effet, avant le traitement de conversion, l'épaisseur de la couche d'alumine était de 20 nm, donc, après traitement, la couche a une épaisseur de :

$$270 \times 20 \div 470 \approx 11,5 \text{ nm} \quad (6.4)$$

Ainsi, l'épaisseur d'alumine dissoute pendant les 4 minutes de traitement au bain *Surtec 650* est d'environ 8,5 nm, soit une vitesse de dissolution d'environ 2,1 nm/minute

d'immersion dans le bain. C'est à partir de cette valeur que la discussion sur la présence d'aluminium métallique en XPS après conversion a été faite (*cf.* p.205).

La valeur de l'épaisseur d'alumine dissoute dans le bain de conversion est intéressante car elle permet d'expliquer la raison pour laquelle le dépôt est possible dans les trous 1 à 4 (où les épaisseurs d'alumine restantes sont toutes inférieures à 8,5 nm), et pourquoi le dépôt dans le trou 5 (≈ 14 nm) et à la surface de la couche d'alumine (≈ 20 nm) n'a pas lieu.

Elle permet également de borner la valeur d'épaisseur d'alumine "critique" à partir de laquelle le dépôt de la couche TCP peut avoir lieu : dans le trou 5, la couche ne s'est pas déposée. Or, nous avons ≈ 14 nm d' Al_2O_3 à la surface de ce trou. Si on considère que la couche est dissoute de façon homogène à la surface de l'échantillon, cela indique qu'à la fin de l'immersion dans le bain de conversion, nous avons $\approx 5,5$ nm d' Al_2O_3 à la surface, et que cette épaisseur n'a pas permis le dépôt de la couche de conversion. Dès lors, l'épaisseur critique de la couche permettant le dépôt se situe entre 0 et 5,5 nm. Cette épaisseur peut être confirmée par le profil ToF-SIMS réalisé dans le trou 5 (Figure 6.14) où on voit que le plateau d'intensité de l'ion Al_2^- correspondant à l'entrée dans le substrat métallique débute dès 175 s d'érosion. D'après l'équation 6.4, il reste $\approx 7,5$ nm d' Al_2O_3 à la surface. Cette valeur, légèrement plus grande que celle déterminée grâce au trou 4, est peut être causée par la rugosité de l'échantillon analysé et/ou une erreur d'estimation de l'épaisseur initiale d'alumine dans le trou 4.

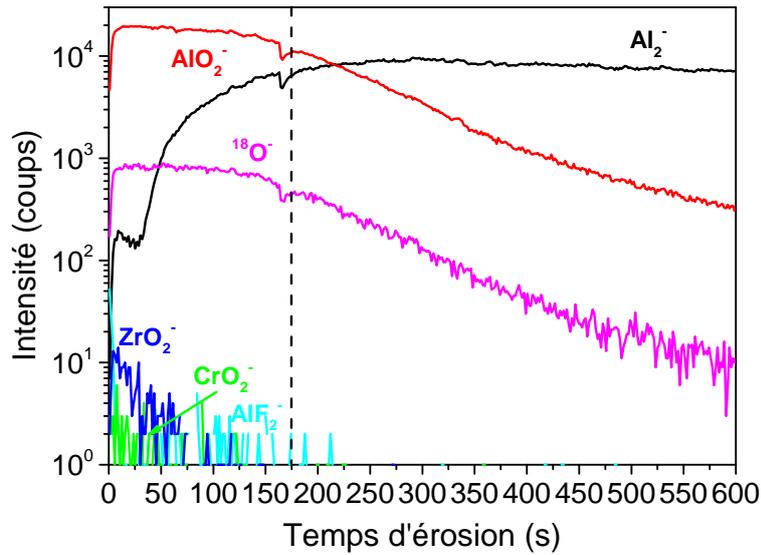


FIGURE 6.14 – Profils d'intensité ToF-SIMS dans le trou 5 après traitement de conversion *Surtec 650*. Aire érodée : $400 \times 400 \mu\text{m}^2$; aire analysée $100 \times 100 \mu\text{m}^2$

Enfin, comme il a été indiqué plus tôt dans ce chapitre, il est possible que cette épaisseur limite soit plus faible sur un oxyde d'aluminium de bonne qualité (comme un oxyde déposé par ALD) que sur l'oxyde d'aluminium natif. En particulier, il a déjà été montré que ces oxydes contiennent des proportions très différentes de fonctions -OH en leur surface [183]. Cela pourrait être une des raisons de la faible épaisseur de couche TCP déposée sur cet oxyde ALD, car il est nécessaire d'atteindre des épaisseurs de couche d'oxyde d'aluminium très faible pour initier le dépôt et/ou la réaction de conversion à une cinétique plus lente sur un oxyde plus dense, moins défectueux et moins hydraté.

6.4 Conclusions et discussion

Les expériences présentées dans ce chapitre ont permis de mettre en évidence plusieurs points importants concernant le dépôt de la couche de conversion TCP :

1. Le bain de traitement de conversion dissout l'oxyde d'aluminium à la surface de l'aluminium pur. La vitesse de dissolution peut être estimée à environ un peu plus de 2 nm par minute dans le bain de conversion (environ 8,5 nm d'alumine dissoute pendant les 4 minutes de traitement).
2. Le dépôt d'une couche de conversion sur un oxyde aussi épais que 8,4 nm est possible, et engendre une couche appauvrie dans sa partie interne en chrome et en zirconium, mais enrichie en oxyde d'aluminium. Cela laisse à penser que la couche de conversion a pu se déposer directement sur un oxyde d'aluminium d'une épaisseur suffisamment faible, appelée épaisseur "limite" ou "critique", et n'a pas besoin nécessairement d'atteindre le substrat métallique pour se déposer. Un mécanisme schématique a été proposé, proche de celui proposé par Campestrini *et al.* [181] pour les couches de conversion au chrome hexavalent.
3. L'épaisseur de la couche d'alumine limite permettant le dépôt de la couche de conversion est inférieure à environ 5,5 nm sur un oxyde d'aluminium déposé par ALD.

Il n'est donc pas nécessaire de désoxyder une pièce seulement recouverte de son oxyde natif pour engendrer le dépôt de la couche de conversion. Néanmoins, la couche formée sera moins épaisse lorsque la pièce est recouverte de son oxyde d'aluminium natif (*cf.* chapitre 4). Nous avons pu voir dans cette partie que la couche TCP sera enrichie en oxyde d'aluminium dans sa partie interne. D'après les résultats de tenue à la corrosion présentés dans le chapitre 5, cet oxyde d'aluminium pourrait jouer un rôle crucial dans la tenue à la corrosion des pièces converties. De plus, Qi *et al.* [99] soulignent, dans une étude très récente, l'importance de cette couche interne pour la protection de l'alliage 2024, grâce à des mesures d'impédance électrochimique. Enfin, dans le mécanisme proposé du dépôt de la couche TCP sur une couche "suffisamment" fine d'oxyde d'aluminium (n'excédant pas l'épaisseur limite, Figure 6.12), cet oxyde

d'aluminium limite la croissance de la couche de conversion et pourrait donc prévenir le phénomène d'exfoliation que nous avons pu observer dans le chapitre 4 pour les échantillons désoxydés.

Cependant, nous montrerons, dans l'Annexe B, que les traitements thermiques des alliages et/ou leur mise en forme (usinage, laminage) peuvent engendrer des couches d'oxyde d'aluminium plus épaisses que l'épaisseur que l'on peut dissoudre par l'utilisation usuelle du bain de conversion. Deux solutions peuvent alors être employées : il est possible d'utiliser un bain désoxydant de manière brève pour dissoudre une partie de cet oxyde d'aluminium et ainsi atteindre une épaisseur suffisamment faible pour pouvoir engendrer le dépôt. Par ailleurs, ce bain peut ne pas être nécessairement un bain de décapage usuel, nous avons pu voir que le bain de dégraissage *Sococlean A3431* étudié possède un caractère désoxydant doux à la surface de la matrice de nos matériaux. Une autre possibilité est de rallonger le temps de traitement dans le bain TCP, suffisamment longtemps de manière à ce que le bain de conversion dissolve l'épaisseur nécessaire d'oxyde d'aluminium afin d'atteindre l'épaisseur limite qui permet le dépôt de la couche de conversion. Cependant cela doit certainement jouer sur la durée de vie du bain de conversion, dont le pH devrait être ajusté plus fréquemment. Cela n'a pas été testé dans cette étude.

Il semble néanmoins important et bénéfique, d'après les résultats présentés dans cette thèse, de conserver au moins en partie l'oxyde d'aluminium natif pour la tenue de la couche TCP et la tenue de la pièce convertie à la corrosion. Il serait intéressant de comparer les résistances à la corrosion locales des différents trous après conversion pour valider cette hypothèse. Ce travail pourra être le sujet d'une prochaine étude.

Conclusion Générale et Perspectives

La réglementation européenne REACH (Registration, Evaluation, Autorisation and Restriction of Chemicals) interdira dès septembre 2017 l'utilisation de chrome hexavalent dans tout type de bains chimiques, pour des raisons de santé et de préservation de l'environnement. Or ce composé est encore très largement utilisé aujourd'hui dans l'industrie aéronautique, pour de nombreuses étapes de traitements de surface, et fait partie intégrante des traitements d'anodisation (OAC) et de conversion chimique (CCC), tant dans les bains permettant le dépôt ou la précipitation des couches protectrices, que dans les étapes de prétraitements avant le dépôt de ces couches. Ce travail de thèse s'inscrit dans ce contexte, en étudiant une solution de conversion commerciale de remplacement de la couche de conversion CCC, à base de chrome trivalent et de zirconium (couche TCP), sur les alliages les plus sensibles à la corrosion localisée, et les plus utilisés comme pièces de structure dans le domaine de l'aéronautique, que sont les alliages d'aluminium de la série 2000. L'étude a également été faite sur l'aluminium pur, ce qui a permis de réduire la complexité inhérente aux alliages d'aluminium.

Ce travail a plus précisément porté sur l'influence des prétraitements commerciaux usuels de remplacement (dégraissage alcalin doux et décapage sulfo-ferro-nitrique) sur le dépôt de la couche de conversion et la tenue à la corrosion de l'aluminium pur et des

alliages d'aluminium convertis. Pour cela, les méthodes de caractérisation chimique fine de surface, que sont la spectroscopie de photoélectrons X (XPS) et la spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS), ont été utilisées pour suivre toutes les étapes de la gamme de traitement. Ainsi, le chapitre 3 présente les caractérisations des différents matériaux d'étude après polissage miroir (finition à $0,3 \mu\text{m}$), et a permis d'observer des différences importantes entre les deux alliages étudiés (alliages 2024 et 2618). En effet, l'identification des différentes phases intermétalliques présentes à la surface des alliages d'aluminium a été réalisée : l'alliage 2024 présente des particules grossières de composition Al_2CuMg (phases S) et AlCuFeMnSi , alors que l'alliage 2618 présente des particules grossières de composition Al_9FeNi , sans cuivre. Les précipités durcissants sont les particules Al_2Cu (phases Θ). Des caractérisations de surface ont été menées par XPS sur les trois matériaux, et ont permis de déterminer la composition chimique de surface et les épaisseurs d'oxyde d'aluminium. L'étude de l'influence des prétraitements sur la chimie de surface a alors été réalisée. Le dégraissage alcalin doux n'a que très peu d'influence sur la surface des matériaux, enrichissant légèrement la surface en éléments d'alliage et désoxydant légèrement l'aluminium pur ou la matrice des alliages. Les conséquences du décapage sulfo-ferro-nitrique sont nettement plus marquées, entraînant le retrait de l'oxyde d'aluminium natif, l'enrichissement en cuivre métallique de la surface des alliages d'aluminium et la dissolution des particules intermétalliques riches en cuivre. Cela résulte en une augmentation locale de la rugosité sur les alliages de la série 2000.

Dans la continuité de ces caractérisations, l'influence des prétraitements sur le dépôt de la couche de conversion TCP a été étudiée. Cette couche de conversion est structurée, avec dans la partie externe un hydroxyde de chrome III, un fluorure de chrome III et un oxyde de zirconium IV, et, dans la partie interne de la couche, un oxyde et un fluorure d'aluminium. Le ratio $\text{Zr}^{IV}/\text{Cr}^{III}$ est plus faible sur les alliages que sur l'aluminium métallique. Il est égal à 3 sur l'aluminium pur, 2,5 sur l'alliage 2024 et 1,5 sur l'alliage 2618. Cette différence est attribuée au fait qu'une plus grande quantité de chrome est présente, dans le cas des alliages, sur les particules intermétalliques, d'après les imageries ToF-SIMS tridimensionnelles. Un modèle de couche a été proposé et a

permis, grâce aux données XPS, le calcul d'un taux de recouvrement de la couche sur les différents matériaux. Il apparaît alors que la couche est moins couvrante, moins continue, sur l'aluminium pur et sur l'alliage 2024 ayant subi le traitement de décapage avant conversion. Les raisons de cette perte de continuité ont été discutées. L'augmentation de l'épaisseur de la couche suite à l'utilisation préalable du bain de décapage engendre une exfoliation de cette dernière, car elle subit alors une déshydratation plus importante. Cela n'est cependant pas la seule raison. En effet, des caractérisations pour des temps de conversion plus courts (2 minutes au lieu de 4 minutes) montrent que l'exfoliation débute déjà après deux minutes de conversion, malgré une épaisseur comparable à celle des couches déposées sur les substrats non décapés (environ 50 nm). Deux hypothèses ont été avancées pour expliquer ce résultat : la première est que les particules intermétalliques assurent une meilleure accroche de la couche de conversion, la seconde est que l'oxyde d'aluminium natif permet la meilleure accroche.

Les résultats de tenue à la corrosion sur des éprouvettes de taille normalisée utilisées à l'IRT-M2P (chapitre 5) présentent bien une diminution de la tenue à la corrosion suite à l'incorporation dans la gamme de prétraitements du décapant sulfo-ferro-nitrique. Cela se vérifie également sur l'alliage 2618, malgré une continuité de couche conservée après décapage et conversion. Outre les caractérisations électrochimiques au laboratoire, les tests en enceinte climatique (tests de brouillard salin) confirment cette tendance. Ce résultat entérine le fait qu'il est important de conserver une couche d'oxyde d'aluminium natif avant conversion. Un prétraitement commercial dégraissant à pH neutre a été testé avant conversion et permet l'obtention de meilleures propriétés pour la tenue à la corrosion des pièces converties. Cependant, dans un souci d'améliorer encore ces propriétés, l'idée d'un post-traitement est envisagée. En effet, un post-traitement à l'eau oxygénée 1M permet une amélioration significative des propriétés anti-corrosion de la couche de conversion, en diminuant de plus d'un ordre de grandeur la densité de courant de corrosion. Néanmoins, la formation d'une faible quantité de chrome hexavalent a été détectée à la surface des échantillons, à hauteur maximale de 3 %at. dans la couche TCP d'après les analyses XPS. Cette démarche, bien qu'elle soit adoptée par certains

industriels, ne semble pas la meilleure sur le long terme, car engendre donc le composé que l'on cherche à remplacer, qui pourrait venir contaminer les bains chimiques.

Enfin, une étude mécanistique du dépôt de la couche de conversion sur un film d'oxyde d'aluminium continu et d'épaisseur contrôlée a été menée sur l'aluminium pur (chapitre 6). Pour cela, la couche d'alumine a été déposée par ALD (*Atomic Layer Deposition*), une technique de dépôt sous vide permettant l'obtention de couches nanométriques d'épaisseur très bien contrôlée. Un couplage entre les techniques XPS et ToF-SIMS a été réalisé et permet de conclure que la couche de conversion peut se déposer sur un oxyde d'aluminium d'une épaisseur suffisamment fine. Cette épaisseur est inférieure à 5,5 nm. En outre, il a été montré que le bain de conversion possède une vitesse d'attaque sur l'oxyde d'aluminium, d'environ 2 nm/minute d'immersion, dans les conditions standards d'utilisation du bain de conversion. Cela signifie que pour des durées de conversion usuelles (environ 5 minutes), il existe des épaisseurs d'oxyde d'aluminium à la surface des matériaux trop importantes afin d'engendrer la précipitation de la couche TCP. Il a été mis ici en évidence qu'une épaisseur d'oxyde d'aluminium supérieure ou égale à 14 nm ne permet pas le dépôt de la couche TCP. Enfin, un mécanisme impliquant un transfert d'électrons par effet tunnel et la diffusion des ions Al^{3+} a été proposé expliquant le dépôt de la couche de conversion sur un oxyde d'aluminium fin et continu.

Il apparaît donc, dans ces travaux de thèse, que la meilleure chimie de surface pour engendrer une couche de conversion TCP protectrice à la corrosion soit de conserver l'oxyde d'aluminium natif et les particules intermétalliques à la surface des alliages d'aluminium de la série 2000. Dès lors, pour des pièces neuves, il suffirait de simplement les nettoyer préalablement à la conversion. Cependant, cette solution est difficilement industrialisable, car la plupart des donneurs d'ordre souhaite conserver l'étape de décapage, cette étape restant utile pour d'autres traitements de surface. De plus, les surfaces peuvent avoir déjà subi d'autres traitements et le décapage permet alors d'homogénéiser la chimie de surface des pièces traitées. L'utilisation d'un décapage moins agressif, ayant une vitesse d'attaque moindre de l'oxyde d'aluminium, serait alors une possibilité.

De nombreuses perspectives s'ouvrent à la suite de ce travail. La première concerne la vérification de l'optimisation du procédé de conversion TCP sans décapage préalable sur les alliages d'aluminium d'autres séries, en particulier sur les alliages de la série 7000 (Al-Zn-Cu-Mg), également très utilisés dans l'aéronautique. Les premiers travaux effectués dans cette voie à l'IRT-M2P semblent confirmer la meilleure tenue des pièces dégraissées puis converties, quelle que soit la série de l'alliage, y compris pour les alliages de fonderie (AS7G06).

Une autre perspective évidente de ce travail consiste à étudier cette solution pour des alliages ayant été fabriqués de manière différente. Dans cette étude, des alliages "usinés" ont été utilisés, mais qu'en est-il des alliages laminés ? Une ébauche de ce travail a été menée dans l'Annexe B, et on a pu voir que les états chimiques de surface d'un même alliage 2024 laminé par différents fournisseurs différaient de façon importante, en particulier en ce qui concerne l'épaisseur d'oxyde natif, et entraînaient des tenues à la corrosion très différentes après la gamme dégraissage-conversion. Ici encore un décapant permettrait une homogénéisation de l'état chimique de surface des alliages laminés, mais les décapants usuels ne permettent pas une bonne tenue à la corrosion des pièces converties. Il est enfin possible d'imaginer un outil permettant d'un point de vue industriel, sur les lignes de production, de tester si l'épaisseur d'oxyde est compatible -ou non- avec une conversion TCP.

La mesure, effectuée pour la première fois dans ce travail, de la vitesse d'attaque de l'oxyde d'aluminium dans le bain de conversion, à environ 2 nm/minute d'immersion pose la question de la cinétique d'attaque de l'oxyde d'aluminium natif. Il serait intéressant de prendre des couches d'alumine épaisses et de laisser plus longtemps dans le bain de conversion, pour voir si la dissolution de l'oxyde permet, à terme, le dépôt de la couche de conversion. La question de l'origine de l'oxyde d'aluminium dans la partie interne de la couche de conversion se pose alors : est-ce une fraction de l'oxyde de la pièce avant conversion ou est-ce le dépôt, au sein du bain de conversion, d'oxyde d'aluminium en parallèle des éléments chrome et zirconium ? A la lumière des travaux effectués, la première hypothèse serait la plus probable, mais une manière de trancher serait de créer

une surface parfaitement métallique au sein même du bain de conversion et d'observer s'il y a formation, ou non, d'oxyde d'aluminium dans la partie interne de la couche.

Enfin, la question, très controversée, du chrome hexavalent présent ou non dans les couches de conversion mérite un éclaircissement. Ce travail, et les travaux les plus récents de la littérature, semble indiquer que la présence de CrVI est possible à la surface des couches TCP. Cela n'est pas un problème d'un point de vue réglementaire, mais entraîne nécessairement la question de la viabilité sur le long terme de telles couches de conversion. Une des perspectives pour éviter cela est d'étudier des couches de conversion sans chrome. De nombreux travaux "académiques" portent sur ce sujet, les résultats les plus prometteurs étant les couches à base de terres rares (cérium) ou de vanadium, mais pour l'instant la transition à l'échelle industrielle n'a pas été effectuée.

Paramètres utilisés pour la décomposition des spectres XPS

Quelques paramètres généraux ont été donnés dans le chapitre 2 pour le fit des spectres XPS. Le but de cette annexe est de présenter les paramètres précis choisis dans cette étude pour tous les signaux décomposés en XPS. Toutes les décompositions des spectres ont été réalisées avec le logiciel *AvantageTM*, fourni avec le spectromètre par la société ThermoElectron.

Elément	Orbitale	Pic (énergie de liaison E_l en eV)	Largeur à mi-hauteur (<i>FWHM</i> en eV)	Attribution	Référence
Cr	Cr 2p _{3/2}	577,5±0,3	2,4±0,2	Cr(OH) ₃	[86, 144]
		579,4	2,2	Cr ⁶⁺	ce travail
		580,0±0,1	= <i>FWHM</i> (Cr(OH) ₃)	CrF ₃	[86, 144]

ANNEXE A. PARAMÈTRES UTILISÉS POUR LA DÉCOMPOSITION DES SPECTRES XPS

Elément	Orbitale	Pic (énergie de liaison E_l en eV)	Largeur à mi-hauteur ($FWHM$ en eV)	Attribution	Référence
Zr	Zr 3d _{5/2}	183,0±0,2	1,9±0,2	ZrO ₂	[138–140]
	Zr 3d _{3/2}	= $E_l(\text{Zr } 3d_{5/2})+2,4$	= $FWHM(\text{Zr } 3d_{5/2})$	ZrO ₂	[138–140]
Al	Al 2p	72,7±0,1	0,8±0,1	Al métal ¹	[112, 114]
		76,0±0,2	2,1±0,3	Al-O	[112, 114]
		77,6±0,2	= $FWHM(\text{Al-O})$	Al-F	[131, 132]
	Al 2s	117,7±0,1	1,4±0,1	Al métal	[112, 114]
		120,8±0,3	2,4±0,2	Al-O	[112, 114]
		123,1±0,3	= $FWHM(\text{Al-O})$	Al-F	[131, 132]

1. Pour les pics associés à l'aluminium métallique, un pic asymétrique a été choisi contrairement à toutes les autres décompositions de signaux

Elément	Orbitale	Pic (énergie de liaison E_l en eV)	Largeur à mi-hauteur ($FWHM$ en eV)	Attribution	Référence
C	C 1s	285,0	$1,9 \pm 0,2$	C-C	[110, 111]
		$= E_l(\text{C-C}) + 1,6$	$= FWHM(\text{C-C})$	C-O	[110, 111]
		$= E_l(\text{C-C}) + 3,2$	$= FWHM(\text{C-C})$	C=O	[110, 111]
		$= E_l(\text{C-C}) + [4,5-5]$	$= FWHM(\text{C-C})$	CO_3^{2-}	[110, 111]
O	O 1s	$530,2 \pm 0,3$	$2,5 \pm 0,3$	oxydes	[111]
		$= E_l(\text{oxydes}) + 1,3$	$= FWHM(\text{oxydes})$	hydroxydes	[111]

TABLEAU A.1 – Décomposition utilisée en XPS des éléments identifiés à la surface

Enfin, les paramètres suivant ont été pris dans les diverses équations, selon les références listées dans le chapitre 2 :

- $\lambda_{Al_2O_3}^{Al} = 21,9 \text{ \AA}$ (Al 2p), $21,6 \text{ \AA}$ (Al 2s)
- $\lambda_{Al_{met}}^{Al} = 19,7 \text{ \AA}$ (Al 2p), $19,4 \text{ \AA}$ (Al 2s)
- $D_{Al_2O_3}^{Al} = 0,077 \text{ mol/m}^3$
- $D_{Al_{met}}^{Al} = 0,1 \text{ mol/m}^3$
- $\sigma_{Al \ 2p} = 0,537$
- $\sigma_{Al \ 2s} = 0,753$
- $T_{Al} = 35938 \text{ USI}$
- $\lambda_{met}^{Cu} = 12,3 \text{ \AA}$
- $\lambda_{ox}^{Cu} = 13,7 \text{ \AA}$
- $\sigma_{Cu \ 2p_{3/2}} = 16,73$
- $T_{Cu} = 63469 \text{ USI}$
- $\lambda_{TCP}^{Zr} = 22,8 \text{ \AA}$
- $\sigma_{Zr \ 3d} = 7,04$
- $T_{Zr} = 37102 \text{ USI}$

Essais de conversion TCP sur des éprouvettes d'alliage 2024 laminées

Tous les échantillons d'alliages 2024 utilisés dans cette étude proviennent d'alliages usinés comme nous l'avons indiqué dans le chapitre 2. Néanmoins les traitements thermiques et la fabrication de la pièce peut jouer un rôle important dans sa tenue à la corrosion [184]. De plus, l'alliage 2024 laminé est énormément utilisé dans l'industrie aéronautique, et, bien que le matériau soit le même, la mise en forme de cet alliage semble jouer sur les propriétés anti-corrosion des éprouvettes testées. Une ébauche d'une explication est menée dans cette partie, en comparant les états de surface d'alliages 2024 laminés et usinés avant conversion.

Il est important de noter également que l'alliage 2024 laminé est l'alliage de référence pour le test en enceinte climatique (test du brouillard salin) décrit par la norme ASTM-B 117. D'un point de vue historique, seul cet alliage devait donc répondre à ces normes de tenue à la corrosion. Or, nous avons pu voir dans cette étude que d'autres alliages, y compris dans la série 2000, ont des susceptibilités très différentes à la corrosion... Aujourd'hui, une étude sur une dizaine d'alliages, les plus utilisés, est systématiquement demandée pour valider tout procédé de traitement de surface dans le domaine de l'aéronautique.

De plus, différents lots ont été caractérisés afin d'avoir différents fournisseurs d'alliages et d'étudier la reproductibilité d'un lot à un autre. Ainsi, deux lots proviennent de l'IRT-M2P (**IRT1** et **IRT2**), un lot de Messier-Bugatti-Dowty (**MBD**) et enfin un dernier de Airbus Helicopters (**AH**).

Des tests de brouillard salin naturel ont été menés à l'IRT-M2P sur l'ensemble de ces lots, à chaque fois sur au moins 3 éprouvettes de chaque lot, sur la gamme de traitement de conversion optimale développée dans ce projet, c'est-à-dire un dégraissage au *Promoclean TP50* suivi de la conversion. La conversion testée a été celle au *Lanthane 613.3*. Les résultats sont présentés dans le Tableau B.1.

Plusieurs remarques intéressantes peuvent être faites sur ces tests en enceinte climatique :

- Pour les lots **AH** et **IRT1**, cette gamme de traitement satisfait les conditions érigées par la norme ASTM ou ISO, puisqu'au maximum trois piqûres par éprouvette ont été observées après une semaine d'exposition. Notons que le lot **IRT1** semble celui le plus résistant à la corrosion, aucune piqûre n'étant observée sur les éprouvettes de ce dernier,
- Au contraire, le lot **IRT2** présente des résultats catastrophiques, avec une corrosion localisée se présentant sur toutes les éprouvettes dès 24h d'exposition au brouillard salin neutre,
- Enfin le lot **MBD** est une illustration même de la variabilité des résultats obtenus à la suite de cette technique de caractérisation au brouillard salin. L'éprouvette #3 ne présente pas de piqûres après 1 semaine d'exposition, alors que l'éprouvette #1 commence à se corroder dès 4 jours d'exposition. L'éprouvette #2 est en quelque sorte à mi-chemin entre les deux.

Ces résultats interpellent : ils concernent bien le même matériau, dont les compositions ont été garanties par les différents fournisseurs, et pourtant les tenues à la corrosion diffèrent énormément avec la même gamme de traitement de surface. Une des hypothèses pour expliquer ces résultats est une grande différence d'état de surface entre les différents lots, à cause de conditions de mises en forme (et donc ici de laminage) différentes.

Lot	Traitement	Numéro de l'éprouvette	Nombre de piqûres			
			24h	72h	96h	168h
AH	P.C. ¹	#1	0	0	0	3
		#2	0	0	0	3
		#3	0	0	0	0
IRT1	P.C.	#1	0	0	0	0
		#2	0	0	0	0
		#3	0	0	0	0
IRT2	P.C.	#1	>50	>50	>50	>50
		#2	>50	>50	>50	>50
		#3	>50	>50	>50	>50
MBD	P.C.	#1	0	0	0	5
		#2	0	0	1	9
		#3	0	0	0	0

TABLEAU B.1 – Nombre de piqûres après 24h, 72h, 96h et 168h d'exposition au brouillard salin pour les alliages 2024 laminés dégraissés au *Promoclean TP50* et convertis (*Lanthane 613.3*), en fonction du lot

Afin de vérifier cette hypothèse, des carrés de 1 cm de côté ont été découpés sur des éprouvettes de chaque lot et analysés par XPS sans aucune autre préparation de surface qu'un simple nettoyage aux ultrasons à l'isopropanol et à l'éthanol. La Figure B.1 présente les spectres XPS de Al 2s sur les différents lots.

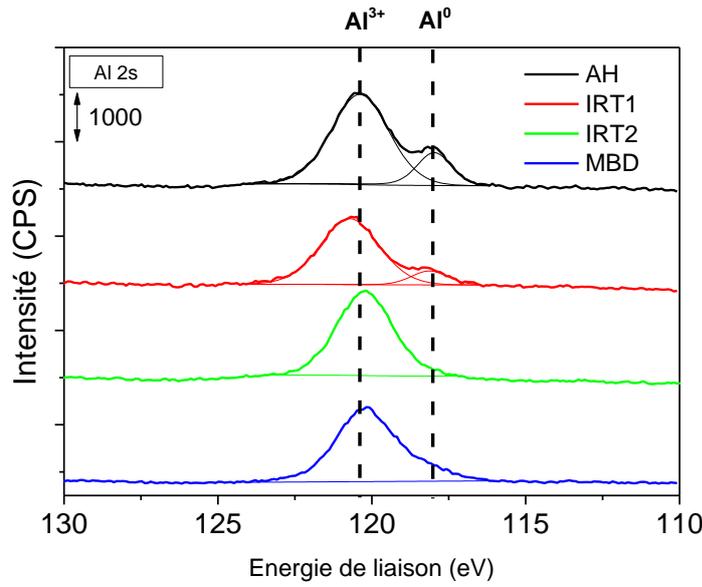


FIGURE B.1 – Spectres XPS de Al 2s sur les différents lots d'alliages 2024 laminés

On remarque que les ratios $I(\text{Al}^{3+})/I(\text{Al}^0)$ diffèrent, indiquant des épaisseurs d'oxyde d'aluminium différentes, d'un lot à l'autre (*cf.* chapitre 3). La rugosité de surface étant importante (ces échantillons n'ont pas été polis avant analyse XPS), le calcul de l'épaisseur de l'oxyde d'aluminium n'a pas été réalisé, car suppose une couche uniforme et homogène à la surface des alliages (*cf.* chapitre 3). Il est néanmoins possible de donner des ordres de grandeurs de cette épaisseur d'oxyde d'aluminium, car le libre parcours moyen inélastique des photoélectrons issus de l'aluminium est seulement de 2 nm. Cela signifie que lorsque l'on détecte l'aluminium métallique, sous-jacent de l'oxyde, on a une épaisseur d'oxyde inférieure à 3 fois ce libre parcours moyen inélastique, et inversement (*cf.* chapitre 3).

Ainsi, on classe les lots suivant l'épaisseur de la couche d'oxyde d'aluminium (d) :

$$d(\text{AH}) \approx d(\text{IRT1}) (\sim 3-5 \text{ nm}) < d(\text{MBD}) (\sim 6-8 \text{ nm}) < d(\text{IRT2}) (\geq 8 \text{ nm}) \quad (\text{B.1})$$

On remarque donc que le lot ayant l'oxyde d'aluminium le plus épais est celui qui se corrode le plus rapidement (**IRT2**, cf. Tableau B.1). D'après les résultats du chapitre 6, il est possible que l'épaisseur de l'oxyde d'aluminium à la surface de ce lot soit trop importante pour que la réaction de conversion se fasse pour la durée d'immersion (5 minutes) dans le bain *Lanthane 613.3*. Ainsi l'épaisseur limite d'oxyde d'aluminium n'est jamais atteinte (cf. chapitre 6) et la couche de conversion ne peut pas être déposée, expliquant les tenues désastreuses en brouillard salin.

Le lot **MBD** a une épaisseur d'oxyde d'aluminium intermédiaire pour les différents lots d'alliages 2024 laminés. Ainsi, il est possible que cette épaisseur soit suffisamment faible pour que le dépôt de la couche de conversion puisse être engendré sur certaines éprouvettes et/ou régions (éprouvette #3 Tableau B.1), mais localement trop grande pour déposer la couche TCP, comme semble l'indiquer les éprouvettes #1 et #2.

Enfin, l'épaisseur de l'oxyde d'aluminium est plus faible sur les éprouvettes des lots **AH** et **IRT1**, et le dépôt de la couche de conversion est réalisé et présente une très bonne tenue à la corrosion sur toutes les éprouvettes. Notons toutefois que l'oxyde d'aluminium sur le lot **IRT1** semble légèrement plus épais en moyenne que sur le lot **AH** (moins d'aluminium métallique est détecté à la surface du lot **IRT1** sur la Figure B.1), et que malgré cela la tenue à la corrosion semble encore meilleure pour ce lot. Cela semble confirmer l'importance de l'enrichissement de la couche interne en oxyde d'aluminium pour la tenue à la corrosion, comme discuté dans le chapitre 6.

L'ensemble de ces résultats est en très bon accord avec les conclusions effectuées au cours de cette thèse, et plus particulièrement dans le chapitre 6.

Cependant, les différentes épaisseurs d'oxyde d'aluminium ne sont pas les seules différences chimiques observées à la surface des différents lots d'alliages 2024 laminés. La Figure B.2 présente les spectres XPS du magnésium (Mg 1s) et du cuivre (Cu 2p) détectés à la surface des différents lots.

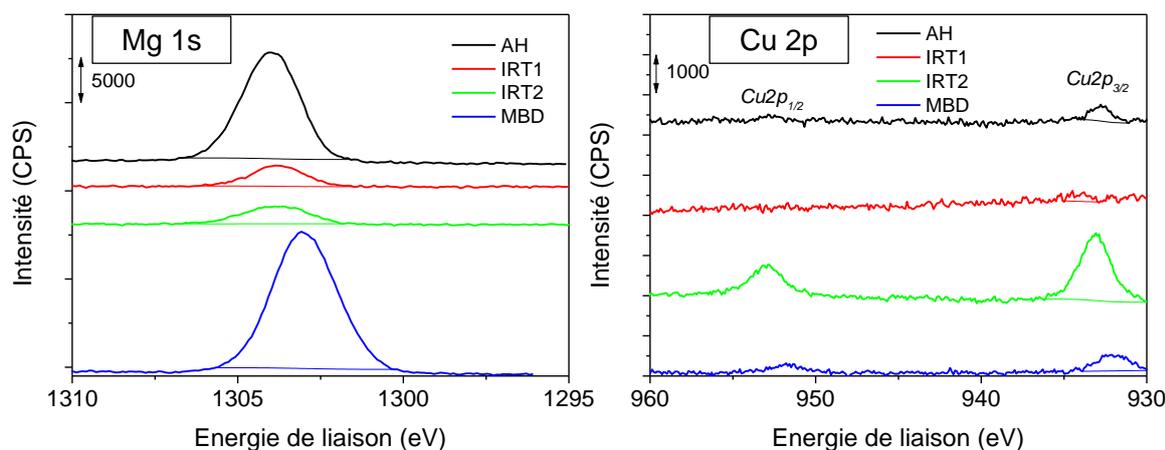


FIGURE B.2 – Spectres XPS du magnésium (Mg 1s) et du cuivre (Cu 2p) sur les différents lots d’alliages 2024 laminés

On note la détection systématique d’un oxyde de magnésium [125] sur l’ensemble des lots d’alliages 2024 laminés. Cependant, cela ne semble pas perturber la réaction de conversion car le lot **AH** présente une grande quantité de magnésium à la surface ainsi qu’une bonne tenue à la corrosion une fois ce lot converti. Cela pourrait s’expliquer par la très facile déstabilisation de l’oxyde de magnésium par les fluorures ou l’acidité du bain de conversion.

De plus, le cuivre est aussi légèrement plus enrichi à la surface des lots **IRT2** par rapport aux autres lots. Ces variations, même si elles restent faibles (le cuivre étant détecté à 1% at. au maximum sur le lot **IRT2**), pourrait indiquer une plus grande teneur en cuivre du lot **IRT2**, en particulier par rapport au lot **IRT1**. Cela pourrait expliquer plus précisément l’explication de la très bonne tenue du lot **IRT1** converti à la corrosion. Cependant, nous ne pensons pas que ce soit l’explication principale des phénomènes observés dans le Tableau B.1, mais bien les différences d’épaisseurs d’oxyde d’aluminium présentées dans la Figure B.1.

Conclusions

Cette annexe présente la difficulté d’adapter un traitement de surface de conversion aux alliages d’aluminium. Non seulement les résultats en terme de tenue à la corrosion diffèrent d’un alliage 2024 à un alliage 2618 par exemple, comme il a été indiqué dans cette thèse, mais en plus ils peuvent également différer pour le même alliage suivant

les fournisseurs des alliages. Ici, nous avons pu démontrer que l'état de surface de 4 lots d'alliages 2024 laminés était différent d'un lot à l'autre, impliquant des énormes différences en terme de tenue à la corrosion de ces lots après traitement de conversion. L'explication est la trop grande épaisseur d'oxyde d'aluminium sur le lot **IRT2** ne permettant pas le dépôt de la couche TCP sans désoxydation préalable.

Il semble donc nécessaire pour les donneurs d'ordre de préciser très rigoureusement les conditions d'obtention des alliages achetés, afin que l'état de surface de l'alliage 2024 laminé se rapproche de celui du lot **AH** ou **IRT1**. Si cela s'avérait irréalisable, il sera alors nécessaire de développer un test pour vérifier l'épaisseur de l'oxyde d'aluminium natif à la surface des pièces traitées, et ainsi s'assurer d'une épaisseur suffisamment faible pour les temps de conversion usuels. Enfin, une autre solution serait de tester l'immersion pendant des temps beaucoup plus longs dans le bain de conversion de pièces fortement oxydées, pour regarder si finalement la couche TCP peut se déposer suite à l'attaque de l'oxyde par le bain de conversion.

S.I.E. sur les éprouvettes des alliages 2024 et 2618 suivant les gammes de traitements de surface

Le but de cette annexe est de montrer les analyses spectroscopiques d'impédance électrochimique sur les alliages 2024 et 2618 ayant subis différents prétraitements avant le traitement de conversion (*cf.* Tableau 5.1) et de vérifier que les conclusions annoncées au chapitre 5 restent vérifiées, *i.e.* que les meilleures propriétés sont obtenues pour les éprouvettes seulement nettoyées puis converties (traitement **C.**) et dégraissées au *Promoclean TP50* puis converties (traitement **P.C.**). Le bain de conversion utilisé est le même qu'au chapitre 5, soit le bain *Lanthane 613.3*. L'électrolyte est identique ($10^{-3}\text{M NaCl} + 10^{-1}\text{M Na}_2\text{SO}_4$) et les échantillons ont été immergés 30 minutes dans l'électrolyte avec toute caractérisation.

C.1 S.I.E. sur l'alliage 2024

La Figure C.1 présente les diagrammes de Bode obtenus sur l'alliage 2024 ayant subi les différents traitements avant conversion.

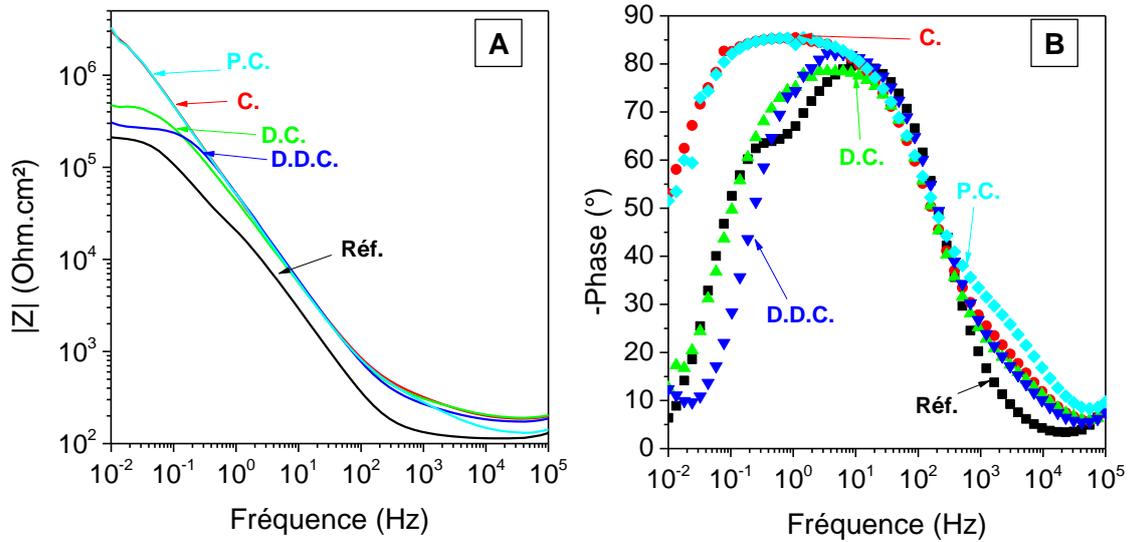


FIGURE C.1 – Spectres de Bode pour les alliages 2024 (A, Module de l’impédance en fonction de la fréquence et B, opposé de la phase de l’impédance en fonction de la fréquence) ayant subis les différents traitements : Réf. = Nettoyé ; C. = Nettoyé et Converti ; D.C. = Nettoyé + Dégraissé et Converti ; D.D.C. = Nettoyé + Dégraissé + Décapé et Converti ; P.C. = Promoclean TP50 + Converti. Electrolyte = 0,1M Na₂SO₄ + 10⁻³M NaCl

Qualitativement, on remarque que les meilleures propriétés sont obtenues pour les éprouvettes simplement nettoyées et converties (traitement **C.**) ou dégraissées au *Promoclean TP50* puis converties (traitement **P.C.**). En effet, le module à basse fréquence de l’impédance est supérieur d’un ordre de grandeur sur ces éprouvettes par rapport aux autres ayant subies le traitement de conversion, et la phase est proche de -90° sur une plus large gamme de fréquence, indiquant un comportement capacitif plus important sur ces éprouvettes.

Pour aller plus loin dans l’analyse, un circuit équivalent classique pour des couches d’oxyde sur des substrats métalliques [185], et déjà fréquemment utilisé pour ces couches de conversion TCP [85, 86], a été pris et est constitué de (Figure C.2) :

- La résistance d’électrolyte ($R_{\text{électrolyte}}$),
- En série avec la résistance de la couche TCP (R_{TCP}) en parallèle de l’élément à phase constante (“CPE” = Q_{TCP}),
- En série avec la résistance de polarisation (R_p) en parallèle du CPE de la double couche (Q_{dc}).

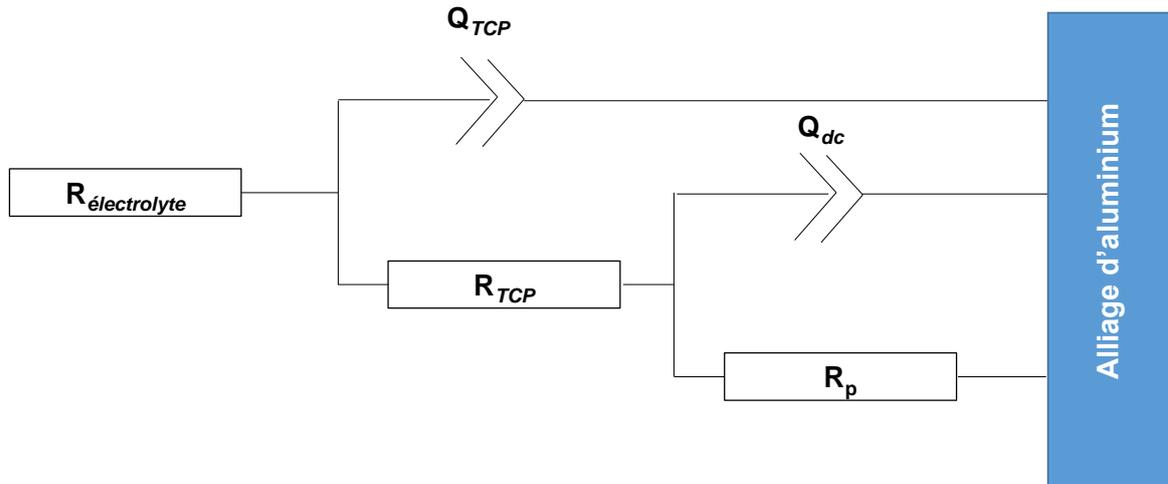


FIGURE C.2 – Circuit équivalent pour modéliser les couches de conversion, d'après les références [85, 86]

Les modélisations ont été réalisées grâce au logiciel EC-Lab[®], en obtenant un $\chi^2 < 0,01$ et en vérifiant systématiquement le fit sur les représentations de Bode et de Nyquist. La Figure C.3 présente justement ce fit sur l'alliage 2024 dégraissé décapé et converti (**D.D.C.**), on note une bonne modélisations des paramètres expérimentaux. Les premiers points à grande fréquence, et les derniers, à basse fréquence, ont fréquemment été retirés pour la modélisation à cause d'une légère divergence observée. Cette instabilité est attribuée à un problème d'électrode de référence (à haute fréquence), et un problème de stabilité du potentiel de corrosion sur de longues durées de mesures (à basse fréquence).

Dès lors, les modélisations ont été réalisées sur l'alliage 2024 ayant subi les différents prétraitements puis ayant été converti, et sont présentés dans le Tableau C.1.

Plusieurs grandeurs intéressantes peuvent être comparées ici. La résistance d'électrolyte ($R_{él}$) est quasi-constante quelle que soit la gamme de traitement, ce qui est cohérent avec le fait que l'électrolyte est toujours le même d'une caractérisation à une autre. On note toutefois une légère baisse sur l'échantillon **P.C.** de cette résistance, sans que cela ait été élucidé (peut être une légère baisse de la concentration de sulfates de sodium engendrant une moins bonne conductivité de l'électrolyte).

ANNEXE C. S.I.E. SUR LES ÉPROUVETTES DES ALLIAGES 2024 ET 2618 SUIVANT LES GAMMES DE TRAITEMENTS DE SURFACE

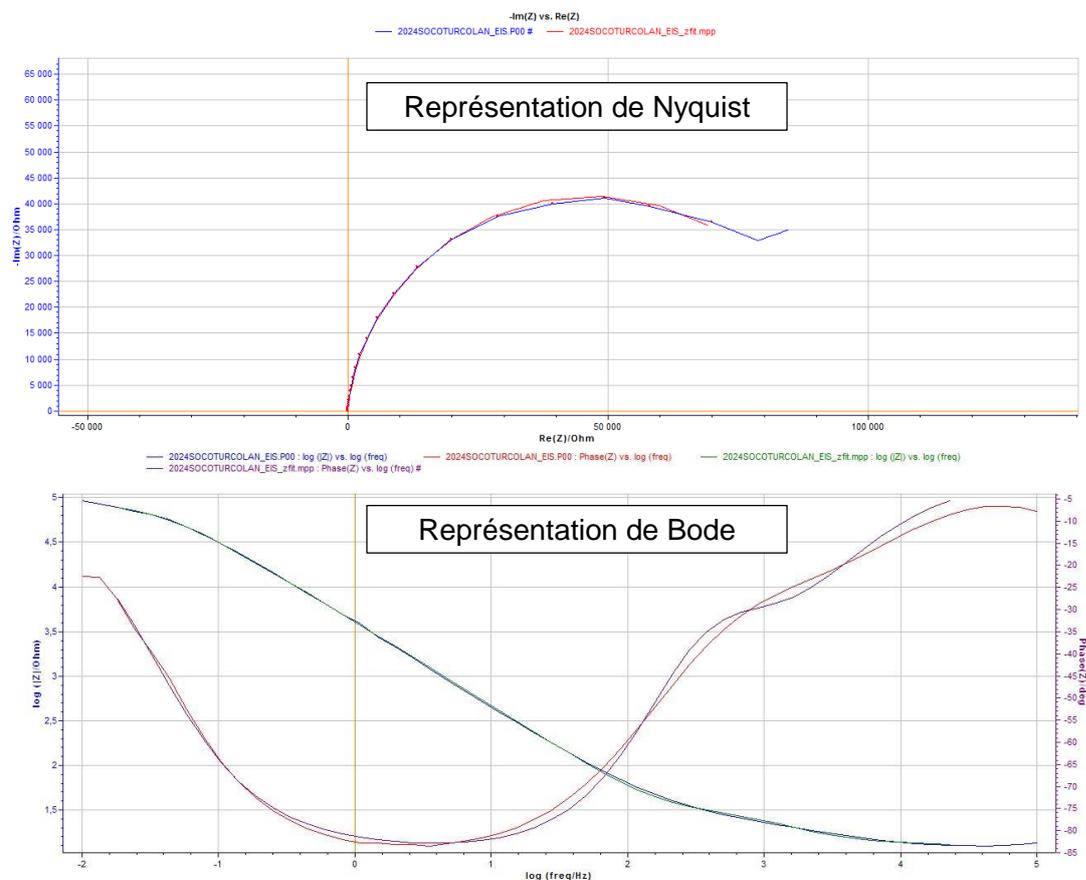


FIGURE C.3 – Modélisation effectuée des courbes d'impédance sur l'alliage 2024 dégraissé, décapé et converti (D.D.C.)

Traitement	$R_{él}$ ($\Omega.cm^2$)	R_{TCP} ($\Omega.cm^2$)	Q_{TCP} ($10^{-6}.s^a/(\Omega.cm^2)$)	a_{TCP}	R_p ($\Omega.cm^2$)	Q_{dc} ($10^{-6}.s^a/(\Omega.cm^2)$)	a_{dc}
C.	192	354	1,04	0,94	5,68.10⁶	2,35	0,95
D.C.	188	236	1,55	0,88	5,05.10⁵	2,81	0,91
D.D.C.	176	331	1,92	0,90	2,82.10⁵	1,35	1
P.C.	139	390	1,14	0,92	8,69.10⁶	2,31	0,95

TABLEAU C.1 – Résultats de la modélisation des spectres d'impédance électrochimique sur l'alliage 2024 ayant subi différents traitements : C. = Nettoyé et Converti ; D.C. = Nettoyé + Dégraissé et Converti ; D.D.C. = Nettoyé + Dégraissé + Décapé et Converti. Electrolyte = 0,1M Na₂SO₄ + 10⁻³M NaCl

La résistance du revêtement (R_{TCP}) est quasi constante également quelle que soit la gamme de traitement de surface. Il y a une légère tendance pour l'augmentation de ce paramètre lorsque l'on n'attaque pas la surface de l'alliage avant conversion (gammes **C.** et **P.C.**), sans que cela soit significatif.

Par contre, la résistance de polarisation présente de grandes différences suivant les traitements utilisés sur l'alliage 2024. On observe une augmentation d'un ordre de grandeur des R_p lorsque les échantillons sont nettoyés et directement convertis (gammes **C.** et **P.C.**), par rapport aux échantillons dont la surface a été attaquée avant conversion, même faiblement, par les prétraitements (gammes **D.C.** et **D.D.C.**). De plus, ces valeurs déterminées par spectroscopie d'impédance électrochimique sont en très bon accord avec celle mesurée directement dans le chapitre 5 (*cf.* Figures 5.2 et 5.7). Par exemple, la R_p mesurée sur la gamme **P.C.** était de $6,44.10^6 \Omega.cm^2$ alors que celle calculée ici est de $8,69.10^6 \Omega.cm^2$. En outre, les prétraitements engendrant la résistance de polarisation la plus faible après conversion sont toujours la gamme où le bain de décapage est utilisé, illustrant une fois encore l'influence négative de ce prétraitement sur la protection à la corrosion des pièces converties.

Ces résultats confirment donc bien les conclusions énoncées au chapitre 5, les meilleurs prétraitements pour engendrer une couche de conversion la plus protectrice contre la corrosion sont le nettoyage de la pièce sans aucune attaque particulière de la surface. De façon plus générale, ces résultats confirment les conclusions de la thèse, avec l'importance de l'oxyde d'aluminium natif sur les tenues à la corrosion des pièces converties.

Il faut toutefois noter que la capacité de double couche calculée ici (Q_{dc}) est faible et ne correspond pas aux valeurs attendues pour une telle grandeur (environ 10 fois trop petite ici). Pour cette raison, afin d'éviter une modélisation erronée, les résultats sur l'alliage 2618 ne seront discutés que qualitativement.

C.2 S.I.E. sur l'alliage 2618

La Figure C.4 présente les diagrammes de Bode obtenus sur l'alliage 2618 ayant subi les différents traitements avant conversion.

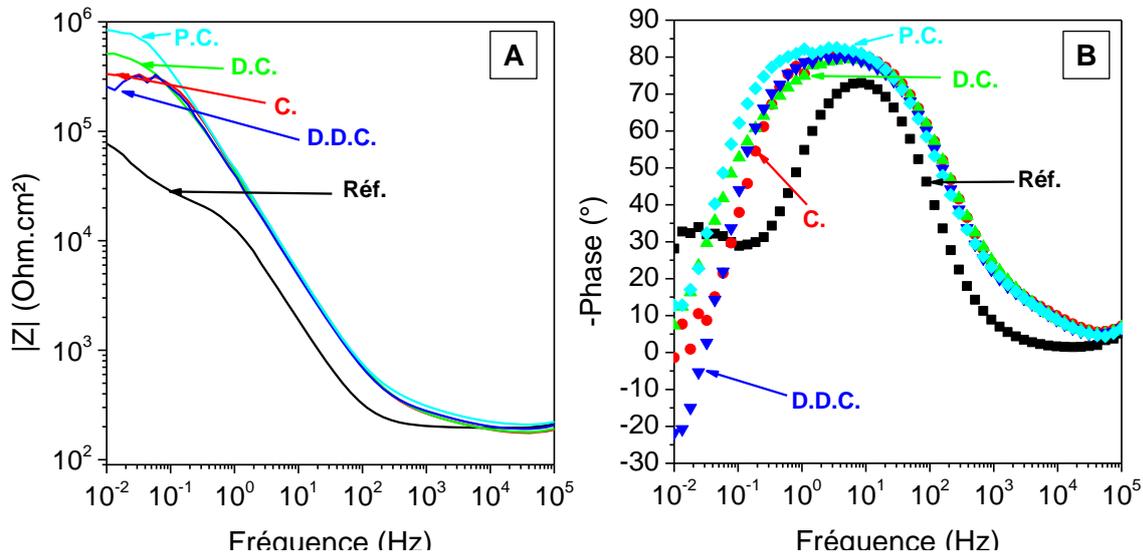


FIGURE C.4 – Spectres de Bode pour les alliages 2618 (A, Module de l'impédance en fonction de la fréquence et B, opposé de la phase de l'impédance en fonction de la fréquence) ayant subis les différents traitements : Réf. = Nettoyé ; C. = Nettoyé et Converti ; D.C. = Nettoyé + Dégraissé et Converti ; D.D.C. = Nettoyé + Dégraissé + Décapé et Converti ; P.C. = Promoclean TP50 + Converti. Electrolyte = 0,1M Na_2SO_4 + 10^{-3}M NaCl

Les mêmes tendances que pour l'alliage 2024 sont observées, c'est-à-dire un plus haut module de l'impédance à basse fréquence et une phase plus proche de -90° lorsque l'échantillon a été dégraissé au *Promoclean TP50* puis converti (**P.C.**). Les différences sont toutefois plus tenues entre les différentes gammes que sur l'alliage 2024, en bon accord avec les autres techniques de caractérisation électrochimique présentées dans le chapitre 5.

Table des figures

1.1	Aluminium dans le temps et dans le monde	6
1.2	Répartition des matériaux constituant certains appareils d'Airbus Industries (% massique)	8
1.3	Les 6 types de particules intermétalliques pour l'alliage 2024 selon Hughes <i>et al.</i>	11
1.4	Les différents types de particules intermétalliques à la surface de l'alliage 2618	12
1.5	Diagramme de Pourbaix de l'aluminium	13
1.6	Principe de la piqûration	14
1.7	Hierarchie de la corrosion localisée pour les particules intermétalliques de l'alliage 2024	16
1.8	Principe de la corrosion intergranulaire	17
1.9	Nombre de publications en fonction des années répondant à la recherche "conversion coating" sur Web of Science©	25
1.10	Schéma de l'action des ferrocyanates pour la catalyse des dépôts des couches au chrome hexavalent	26
1.11	Vue simplifiée de la couche TCP sur l'AA2024 par Li <i>et al.</i> [85]	29
1.12	Epaisseur de la couche de conversion TCP en fonction du temps d'immersion pour l'aluminium pur (triangle gris) et pour l'alliage 2024 poli (carré noir) ou poli puis décapé à l'acide nitrique (rond gris) [87]	30
1.13	Schéma de la formation de chrome hexavalent dans les couches de chrome trivalent	31
1.14	Modification de la surface suite à un décapage acide et schéma de la conversion TCP sans (A) et avec (B) formation des puits profonds [98]	33
1.15	Résistances de polarisation des alliages 2024, 6061 et 7075 sans (<i>bare</i>) et avec une couche de protection TCP <i>Alodine 5900</i> obtenues dans un électrolyte 0,5M Na ₂ SO ₄ (A) et 0,5M Na ₂ SO ₄ + 0,05M NaCl (B) [83]	35

TABLE DES FIGURES

1.16	Variations du module (a) et de la phase (b) de l'impédance en fonction de la fréquence, dans 0,1M Na ₂ SO ₄ pour l'aluminium pur non converti et converti au <i>Surtec 650</i> à 40°C pendant 1, 5 et 10 minutes [86]	36
2.1	Echantillon troué	41
2.2	Traitements de surface au laboratoire	42
2.3	Traitements de surface au GIE	42
2.4	Principe de l'XPS	47
2.5	Spectre général et spectre à haute résolution de l'XPS	48
2.6	Spectroscopie XPS	52
2.7	Spectromètre ToF-SIMS	55
2.8	Microscopie MEB	57
2.9	Principe de l'AFM	58
2.10	Cellule électrochimique au laboratoire	60
2.11	Cellule électrochimique au GIE	60
2.12	Principe de la perturbation sinusoïdale	62
2.13	Enceinte climatique Weiss SC/KWT 450-1000 (A) et support plastique utilisé (B)	64
3.1	Clichés MEB de l'aluminium pur	66
3.2	Spectres XPS sur l'aluminium pur	67
3.3	Clichés MEB de l'alliage 2024-T351	69
3.4	Cartographie X de l'alliage 2024-T351	70
3.5	Diffractogramme de l'alliage 2024-T351	71
3.6	Spectres XPS sur l'alliage 2024	72
3.7	Cliché MEB de l'alliage 2618-T851	73
3.8	Cartographie X de l'alliage 2618-T851	74
3.9	Diffractogramme de l'alliage 2618-T851	75
3.10	Spectres XPS sur l'alliage 2618	76
3.11	Spectres XPS de l'aluminium pour les 3 matériaux polis (A) et dégraissés (B)	78
3.12	Analyses EDX d'une particule Al ₂ CuMg (A), d'une particule AlCuFeMnSi (B) et de la matrice (C) de l'alliage 2024 dégraissé au <i>Sococlean A3431</i>	80
3.13	Spectres XPS du cuivre pour l'alliage 2024, et du cuivre, du magnésium et du nickel pour l'alliage 2618, avant et après dégraissage	81
3.14	Raies Auger du cuivre pour les alliages 2024 et 2618 dégraissés	82
3.15	Spectres XPS de l'aluminium pour les 3 matériaux polis (A), dégraissés (B), et dégraissés-décapés (C)	83
3.16	Spectre XPS du fluor (F 1s) sur l'aluminium pur décapé au <i>Turco SmutGo NC</i>	84

3.17	Epaisseurs des oxydes d'aluminium déterminées par XPS après les différents prétraitements	85
3.18	Spectres XPS du cuivre avant et après décapage sur les alliages 2024 et 2618, et spectres Auger du cuivre sur les deux alliages après décapage	86
3.19	Clichés MEB des alliages 2024 et 2618 décapés au Turco SmutGo NC	87
3.20	Images chimiques ToF-SIMS du cuivre (Cu^-) sur l'alliage 2024 après dégraissage (A) et après décapage (B)	88
3.21	Spectres XPS de Ni $2p_{3/2}$ et Mg 1s avant et après décapage du 2618. Spectre XPS de Fe 2p après décapage	89
3.22	Images chimiques ToF-SIMS ($100 \times 100 \mu\text{m}^2$) du nickel, du fer et du cuivre sur l'alliage 2618 décapé	90
3.23	Microscopie AFM sur 2 zones différentes de l'alliage 2024 décapé	91
4.1	Spectres XPS obtenus sur l'aluminium pur converti	97
4.2	Profil ToF-SIMS d'un échantillon d'aluminium pur converti directement	101
4.3	Spectres XPS obtenus sur l'alliage 2024 converti au <i>Surtec 650</i>	103
4.4	Spectres XPS du nickel (Ni $2p_{3/2}$) et du fer (Fe 2p) obtenus sur l'alliage 2618 après conversion au <i>Surtec 650</i>	104
4.5	Profil ToF-SIMS des alliages 2024 et 2618 convertis directement	106
4.6	Schéma du modèle pour le calcul du taux de recouvrement Θ de la couche de conversion sur les différents matériaux	108
4.7	Spectres XPS de l'aluminium sur les trois matériaux obtenus après conversion et après différents prétraitements : aucun (A), dégraissage (B) et dégraissage+ décapage (C)	111
4.8	Taux de recouvrement calculés avec les données XPS pour les trois matériaux obtenus après conversion et après différents prétraitements : aucun (A), dégraissage (B) et dégraissage + décapage (C)	116
4.9	Micrographie MEB obtenues sur l'alliage 2024 dégraissé converti (A) et dégraissé décapé et converti (B)	117
4.10	Images chimiques ToF-SIMS ($100 \times 100 \mu\text{m}^2$) à la surface d'alliages 2024 dégraissé et converti (A) et dégraissé, décapé et converti (B)	118
4.11	Microscopie optique d'un alliage 2024 dégraissé-décapé et converti	119
4.12	Profils ToF-SIMS des ions Al_2^- et ZrO_2^- sur l'aluminium pur converti, dégraissé puis converti et dégraissé, décapé puis converti	120
4.13	Profils ToF-SIMS des ions Al_2^- , ZrO_2^- , Cu^- et MgO^- sur l'alliage 2024 converti, dégraissé puis converti et dégraissé, décapé puis converti	121
4.14	Profils ToF-SIMS des ions Al_2^- , ZrO_2^- , Cu^- et Ni^- sur l'alliage 2618 converti, dégraissé puis converti et dégraissé, décapé puis converti	123

TABLE DES FIGURES

4.15	Epaisseur de la couche de conversion TCP <i>Surtec 650</i> sur les différents matériaux en fonction des prétraitements	124
4.16	Suivi du potentiel durant la conversion <i>Surtec 650</i> sur l'alliage 2024 dégraissé (trait plein) ou dégraissé et décapé (pointillés)	126
4.17	Spectres XPS de l'aluminium (Al 2s), du zirconium (Zr 3d) et du chrome (Cr 2p) obtenus après dégraissage, décapage et conversion seulement 2 minutes au <i>Surtec 650</i>	128
4.18	Image MEB d'un alliage 2024 dégraissé-décapé-converti seulement 2 minutes	129
4.19	Etapas de l'analyse FIB-MEB effectuée sur l'alliage 2024 dégraissé-décapé-converti	130
4.20	Image MEB de la couche de conversion sur la paroi et au fond d'un trou isolé	130
4.21	Images MEB de la couche de conversion sur le fond et sur les parois d'une succession de trous de différentes dimensions	131
4.22	Images MEB de la zone exfoliée étudiée (A) et de la coupe FIB effectuée dans cette région (B)	132
4.23	Images chimiques des ions Mg^+ , Al^+ , Si^+ , Mn^+ , Fe^+ et Cu^+ à la surface de l'alliage 2024 (polarité positive)	134
4.24	Images chimiques tridimensionnelles obtenues par ToF-SIMS sur l'alliage 2024 converti	135
4.25	Images chimiques tridimensionnelles obtenues en ToF-SIMS pour les différentes régions d'intérêts sélectionnées	136
4.26	Profils normalisés ToF-SIMS de la couche de conversion pour les différentes régions d'intérêts	138
4.27	Somme des images chimiques obtenues après conversion de l'alliage 2618 pour les ions CrO_2^- , ZrO_2^- , AlF_2^- et Ni^-	141
4.28	Profils ToF-SIMS normalisés de la couche de conversion pour les différentes régions d'intérêts de l'alliage 2618	142
4.29	Images tridimensionnelles obtenues pour des temps d'érosion entre 200 et 400 secondes environ sur l'alliage 2618 converti	144
4.30	Profils ToF-SIMS de la couche de conversion pour les différentes régions d'intérêts de l'alliage 2618	145
4.31	Clichés de l'alliage 2024 dégraissé puis converti 15 minutes (A) et dégraissé-décapé puis converti 15 minutes (B) obtenu par microscopie optique et par MEB	147
5.1	Mesure du potentiel libre (potentiel de corrosion) pendant 30 min dans 0,1M Na_2SO_4 + $10^{-3}M$ $NaCl$ sur les éprouvettes des alliages 2024 et 2618 ayant subi les différents traitements	157
5.2	Résistances de polarisation (R_p) des éprouvettes d'alliages 2024 et 2618 ayant subi différents traitements, dans 0,1M Na_2SO_4 + $10^{-3}M$ $NaCl$	159

5.3	Mesure du potentiel libre de corrosion pendant 30 min dans 0,1M Na ₂ SO ₄ + 10 ⁻³ M NaCl sur les éprouvettes des alliages 2024 et 2618 ayant subies les différents traitements	161
5.4	Densité de courant de corrosion (i_{corr}) pour les alliages 2024 et 2618 ayant subi les différents traitements	164
5.5	Eprouvettes d'alliage 2618 après 24h d'exposition au brouillard salin	167
5.6	Photo d'une éprouvette d'alliage 2618 ayant subi une gamme référence de traitement de conversion au chrome hexavalent de MBD (Messier-Buggatti-Dowty), après 24h d'exposition au brouillard salin neutre	169
5.7	Tests électrochimiques réalisés sur les alliages 2024 (A, suivi du potentiel de corrosion ; B, mesure de la résistance de polarisation ; C, polarisation cathodique ; D, polarisation anodique) ayant subi les différents traitements	171
5.8	Tests électrochimiques réalisés sur les alliages 2618 (A, suivi du potentiel de corrosion ; B, mesure de la résistance de polarisation ; C, polarisation cathodique ; D, polarisation anodique) ayant subi les différents traitements	172
5.9	Spectres XPS du chrome (Cr 2p) et du zirconium (Zr 3d) sur l'alliage 2618 converti (<i>Surtec 650</i>) et post-traité 10 min dans 1M H ₂ O ₂	175
5.10	Quantités de fluor et d'oxygène (A) et de chrome et de zirconium (B) détectées à la surface de la couche de conversion <i>Lanthane 613.3</i> en fonction du temps d'immersion dans le bain d'H ₂ O ₂ sur l'alliage 2618	176
5.11	Spectres XPS du chrome sur l'alliage 2618 converti (<i>Lanthane 613.3</i>) après différents temps de post-traitement à l'eau oxygénée	177
5.12	Proportion de chrome hexavalent par rapport au chrome trivalent en fonction du temps d'immersion dans l'eau oxygénée (1M) sur l'alliage 2618	178
5.13	Profils ToF-SIMS de la couche TCP sur l'alliage 2618 avant et après immersion 20 min dans H ₂ O ₂	179
5.14	Mesure du potentiel libre de corrosion	181
5.15	Courbes de polarisation	182
5.16	E_{corr} et i_{corr} après polarisation	183
6.1	Principe d'un cycle ALD	190
6.2	Vitesse de croissance du dépôt en fonction de la température	192
6.3	Cratères ToF-SIMS pour éroder la couche d'alumine déposée (A) puis pour étudier la couche de conversion déposée au fond des trous (B)	195
6.4	Représentation schématique de la méthodologie employée dans cette étude	195
6.5	Profil ToF-SIMS des ions ¹⁸ O ⁻ , Al ₂ ⁻ et AlO ₂ ⁻ du premier trou (trou 1) traversant la couche d'alumine, et des trous 2 à 5 avec des arrêts aux temps d'érosion : 900 s, 750 s, 400 s et 100 s	196

TABLE DES FIGURES

6.6	Spectres XPS Al 2s obtenus dans les trous creusés au ToF-SIMS ainsi que sur la surface recouverte de la couche d'alumine de 20 nm (<i>Couche intacte</i>)	197
6.7	Schéma en coupe de l'échantillon creusé par érosion ToF-SIMS	199
6.8	Spectres XPS du chrome (Cr 2p, A), du zirconium (Zr 3d, B) et de l'aluminium (Al 2s, C) dans les trous creusés par ToF-SIMS, après dépôt de la couche de conversion et pour un échantillon d'aluminium pur poli également après conversion (Référence)	201
6.9	image AFM ($70 \times 70 \mu\text{m}^2$) avec les deux couches visibles (A) et profil tracé suivant la ligne (B)	206
6.10	Profils ToF-SIMS dans les trous 1 et 3 après traitement de conversion	207
6.11	Profils ToF-SIMS de la couche de conversion formée dans les trous creusés préalablement et à la surface de la couche ALD (ions ZrO_2^- , CrO_2^- et AlO_2^-)	209
6.12	Schéma d'un mécanisme de dépôt simplifié d'une couche de conversion TCP proposé sur une couche d'alumine ultra-mince continue	210
6.13	Profils ToF-SIMS dans les trous creusés préalablement et à la surface de la couche ALD, après traitement de conversion, pour les ions ZrO_2^- , CrO_2^- et AlO_2^-	212
6.14	Profils d'intensité ToF-SIMS dans le trou 5 après traitement de conversion <i>Surtec 650</i>	213
B.1	Spectres XPS de Al 2s sur les différents lots d'alliages 2024 laminés	230
B.2	Spectres XPS du magnésium (Mg 1s) et du cuivre (Cu 2p) sur les différents lots d'alliages 2024 laminés	232
C.1	Spectres de Bode pour les éprouvettes des alliages 2024 (A, module de l'impédance en fonction de la fréquence et B, opposé de la phase de l'impédance en fonction de la fréquence) ayant subies les différents traitements	236
C.2	Circuit équivalent pour modéliser les couches de conversion	237
C.3	Modélisation effectuée des courbes d'impédance sur l'alliage 2024 dégraissé, décapé et converti (D.D.C.)	238
C.4	Spectres de Bode pour les éprouvettes des alliages 2618 (A, module de l'impédance en fonction de la fréquence et B, opposé de la phase de l'impédance en fonction de la fréquence) ayant subies les différents traitements	240

Liste des tableaux

1.1	Classement des alliages d'aluminium	7
1.2	Potentiel de corrosion des particules intermétalliques	15
2.1	Aluminium pur utilisé	40
2.2	Composition alliages utilisés	40
2.3	Bains dégraissants	45
2.4	Bains décapants	45
2.5	Bains de conversion	45
2.6	Spin-Orbit Doublet	50
3.1	Composition de surface de l'alliage 2618 par XPS	77
3.2	Comparaison des épaisseurs (d) d'oxyde d'aluminium avant et après dégraissage	79
3.3	Composition de surface des alliages 2024 et 2618 dégraissés au Sococlean A3431, obtenue par XPS	81
3.4	Précipités intermétalliques à la surface des alliages d'aluminium	92
4.1	Composition de l'extrême surface de la couche de conversion <i>Surtec 650</i> sur l'aluminium pur	99
4.2	Composition, obtenue par XPS, de l'extrême surface après conversion <i>Surtec 650</i> sur les alliages 2024 et 2618	105
4.3	Taux de recouvrement (Θ) de la couche <i>Surtec 650</i> estimé par XPS sur les trois matériaux étudiés	110
4.4	Composition de surface obtenue par XPS sur les trois matériaux convertis au <i>Surtec 350</i> et prétraités de différentes manières	115

LISTE DES TABLEAUX

4.5	Intensité des ions ZrO_2^- et CrO_2^- normalisées par rapport à la matrice de l'alliage, dans les différentes régions d'intérêt, après 8 s de bombardement ionique	140
4.6	Intensité des ions ZrO_2^- et CrO_2^- normalisées par rapport à la matrice de l'alliage, dans les différentes régions d'intérêt, après 8 s de bombardement ionique	144
5.1	Les différentes gammes de traitements de surface réalisées sur les alliages 2024 et 2618	156
5.2	E_{corr} , E_{piq} et ΔE obtenus à partir des courbes de polarisation anodique des alliages 2024 et 2618	163
5.3	Nombre de piqûres après 24h, 48h et 72h d'exposition au brouillard salin pour les alliages 2024 et 2618 ayant subi différents traitements	168
5.4	Nombre de piqûres après 24h, 72h, 96h et 168h d'exposition au brouillard salin pour les alliages 2024 et 2618 dégraissés au <i>Promoclean TP50</i> et convertis (<i>Lanthane 613.3</i>) .	170
6.1	Epaisseurs d'alumine restante pour les trous 1 à 4	199
6.2	Composition chimique de surface obtenue par XPS sur les différentes régions analysées	202
A.1	Décomposition utilisée en XPS des éléments identifiés à la surface	225
B.1	Nombre de piqûres après 24h, 72h, 96h et 168h d'exposition au brouillard salin pour les alliages 2024 laminés dégraissés au <i>Promoclean TP50</i> et convertis (<i>Lanthane 613.3</i>) .	229
C.1	Résultats de la modélisation des spectres d'impédance électrochimique sur l'alliage 2024 ayant subi différents traitements	238

Références

- [1] T. A. ASSOCIATION, « International alloy designations and chemical composition limit for wrought aluminum and wrought aluminum alloys », 2015.
- [2] D. ALTERPOHL, *Aluminium : Technology, application and environment*. Metals and Materials Society, 1998.
- [3] C. VARGEL, *Corrosion de l'aluminium*. Paris : Dunod, 1999.
- [4] J. IDRAC, *Comportement électrochimique d'alliages modèles binaires aluminium-cuivre*. Thèse doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2005.
- [5] W. LUO, M. YAN et W. Z. ZHU, « An experimental study on the melt spinning of AA2618 alloy », *Journal of Materials Science*, vol. 37, p. 2685–2691, 2002.
- [6] F. ANDREATTA, *Local electrochemical behaviour of 7XXX alloys*. Thèse doctorat, University of Trento, 2004.
- [7] R. G. HAMERTON, H. CAMA et M. MEREDITH, « Development of the coarse intermetallic particle population in wrought aluminium alloys during ingot casting and thermo-mechanical processing », *Materials Science Forum*, vol. 331-337, p. 143–154, 2000.
- [8] E. STARKE et J. STALEY, « Application of modern aluminium alloys to aircraft », *Progress in Aerospace Science*, vol. 32, p. 131–172, 1996.
- [9] J. PARK et A. ARDELL, « Effect of retrogression and reaging treatments on the microstructure of Al-7075-T651 », *Metallurgical Transactions A*, vol. 15A, p. 1531–1543, 1984.

- [10] J. PARK et A. ARDELL, « Precipitation at grain boundaries in the commercial alloy Al 7075 », *Acta Metallurgica*, vol. 34, p. 2399–2409, 1986.
- [11] I. MULLER et J. GALVELE, « Pitting potential of high purity binary aluminium alloys—I. Al-Cu alloys. Pitting and intergranular corrosion », *Corrosion Science*, vol. 17, no. 3, p. 179 – 193, 1977.
- [12] K. URUSHINO et K. SUGIMOTO, « Stress-corrosion cracking of aged Al-Cu-Mg alloys in NaCl solution », *Corrosion Science*, vol. 19, no. 4, p. 225 – 236, 1979.
- [13] T. SUTER et R. C. ALKIRE, « Microelectrochemical studies of pit initiation at single inclusions in Al 2024-T3 », *Journal of the Electrochemical Society*, 2001.
- [14] P. CAMPESTRINI, E. van WESTING, H. van ROOIJEN et J. de WIT, « Relation between microstructural aspects of AA2024 and its corrosion behaviour investigated using AFM scanning potential technique », *Corrosion Science*, vol. 42, no. 11, p. 1853 – 1861, 2000.
- [15] R. BUCHHEIT, R. GRANT, P. HLAVA, B. MCKENZIE et G. ZENDER, « Local dissolution phenomena associated with S phase Al₂CuMg particles in aluminum alloy 2024-T3 », *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 144, no. 8, p. 2621–2628, 1997.
- [16] A. E. HUGHES, A. M. GLENN, N. WILSON, A. MOFFATT, A. J. MORTON et R. G. BUCHHEIT, « A consistent description of intermetallic particle composition : An analysis of ten batches of AA2024-T3 : Microprobe analyses of ten batches of AA2024-T3 », *Surface and Interface Analysis*, vol. 45, no. 10, p. 1558–1563, 2013.
- [17] M. GAO, C. R. FENG et R. P. WEI, « An analytical electron microscopy study of constituent particles in commercial 7075-T6 and 2024-T3 alloys », *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 29, no. 4, p. 1145–1151, 1998.
- [18] I. N. A. OGUOCHA, S. YANNAKOPOULOS et Y. JIN, « The structure of Al_xFeNi phase in Al-Cu-Mg-Fe-Ni alloy (AA2618) », *Journal of Materials Science*, vol. 31, p. 5615–5631, 1996.
- [19] Y. LIU, M. LIU, L. LUO, J. WANG et L. CHUNZHONG, « The solidification behavior of AA2618 aluminium alloy and the influence of cooling rate », *Materials*, vol. 7, p. 7875–7890, 2014.
- [20] E. ELGALLAD, P. SHEN, . ZZHANG et X.-G. CHEN, « Effects of heat treatment on the microstructure and mechanical properties of AA2618 DC cast alloy », *Materials and Design*, vol. 61, p. 133–140, 2014.
- [21] P. MARCUS, *Corrosion mechanisms in theory and practice*. No. 26 de Corrosion technology, Boca Raton : CRC Press, 3ème éd., 2012.

- [22] M. POURBAIX, *Atlas d'équilibres électrochimiques à 25 °C*. 1963.
- [23] M. REBOUL, « Corrosion des alliages d'aluminium », *Techniques de l'ingénieur*, 2005.
- [24] P. CAMPESTRINI, *Microstructure-related quality of conversion coatings on aluminium alloys*. Thèse doctorat, University of Delft, 2002.
- [25] G. BÉRANGER et H. MAZILLE, *Corrosion des métaux et alliages : mécanismes et phénomènes*. 2002.
- [26] Z. SZKLARSKA-SMIALOWSKA, « Pitting corrosion of aluminum », *Corrosion Science*, vol. 41, no. 9, p. 1743–1767, 1999.
- [27] R. BUCHHEIT, « A compilation of corrosion potentials reported for intermetallic phases in aluminum alloys », *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 142, no. 11, p. 3994–3996, 1995.
- [28] S.-S. WANG, G. S. FRANKEL, J. T. JIANG, J. F. CHEN, S. L. DAI et L. ZHEN, « Mechanism of localized breakdown of 7000 series aluminium alloys », *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 160, no. 10, p. C493–C502, 2013.
- [29] A. SEYEUX, G. S. FRANKEL, N. MISSERT, K. A. UNOCIC, L. H. KLEIN, A. GALTAYRIES et P. MARCUS, « ToF-SIMS imaging study of the early stages of corrosion in Al-Cu thin films », *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 158, no. 6, p. C165–C171, 2011.
- [30] M. K. CAVANAUGH, N. BIRBILIS et R. BUCHHEIT, « A quantitative study on the effects of environment and microstructure on pit initiation in Al-alloys », *ECS Transactions*, p. 1–11, 2009.
- [31] V. GUILLAUMIN et G. MANKOWSKI, « Localized corrosion of 2024 T351 aluminium alloy in chloride media », *Corrosion Science*, vol. 41, no. 3, p. 421 – 438, 1998.
- [32] R. GRILLI, M. A. BAKER, J. E. CASTLE, B. DUNN et J. F. WATTS, « Localized corrosion of a 2219 aluminium alloy exposed to a 3.5% NaCl solution », *Corrosion Science*, vol. 52, no. 9, p. 2855 – 2866, 2010.
- [33] A. BOAG, A. HUGHES, A. GLENN, T. MUSTER et D. MCCULLOCH, « Corrosion of AA2024-T3 Part I : Localised corrosion of isolated IM particles », *Corrosion Science*, vol. 53, no. 1, p. 17–26, 2011.
- [34] A. HUGHES, A. BOAG, A. GLENN, D. MCCULLOCH, T. MUSTER, C. RYAN, C. LUO, X. ZHOU et G. THOMPSON, « Corrosion of AA2024-T3 Part II : Co-operative corrosion », *Corrosion Science*, vol. 53, no. 1, p. 27–39, 2011.

- [35] A. GLENN, T. MUSTER, C. LUO, X. ZHOU, G. THOMPSON, A. BOAG et A. HUGHES, « Corrosion of AA2024-T3 Part III : Propagation », *Corrosion Science*, vol. 53, no. 1, p. 40–50, 2011.
- [36] C. AUGUSTIN, *Prévision des cinétiques de propagation de défauts de corrosion affectant les structures en alliage d'aluminium 2024*. Thèse doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2008.
- [37] J. TARDELLI, *Etude du comportement électrochimique des phases intermétalliques des alliages d'aluminium : approche multi-échelle de matériaux polyphasés*. Thèse doctorat, Université de Lorraine, 2012.
- [38] J. S. SAFRANY, « Anodisation de l'aluminium et de ses alliages », *Techniques de l'ingénieur*, 2008.
- [39] P. A. JACQUET, « Electrolytic and chemical polishing », *Metallurgical Reviews*, vol. 1, no. 1, p. 157–238, 1956.
- [40] C. RANGEL, T. PAIVA et P. da LUZ, « Conversion coating growth on 2024-T3 Al alloy. The effect of pre-treatments », *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, no. 14, p. 3396–3402, 2008.
- [41] I. PIRES, L. QUINTINO, C. RANGEL, G. THOMPSON, P. SKELDON et X. ZHOU, « Influence of pretreatments on the surface condition of 2024-T3 aluminium alloy », *Transactions of The Institute of Metal Finishing*, vol. 78, no. 5, p. 179–185, 2000.
- [42] T. HARVEY, A. HUGHES, S. HARDIN, T. NIKPOUR, S. TOH, A. BOAG, D. McCULLOCH et M. HORNE, « Non-chromate deoxidation of AA2024-T3 : Sodium bromate-nitric acid (20-60 °C) », *Applied Surface Science*, vol. 254, no. 11, p. 3562–3575, 2008.
- [43] H. HABAZAKI, K. SHIMIZU, P. SKELDON, G. E. THOMPSON et X. ZHOU, « Nanoscale enrichments of substrate elements in the growth of thin oxide films », *Corrosion science*, vol. 39, no. 4, p. 731–737, 1997.
- [44] L. BROWN, « Cleaning and pretreatment of aluminium », *Metal Finishing Journal*, vol. 20, no. 233, p. 140–142, 1974.
- [45] G. CRITCHLOW, Y. G.W., D. BAHRANI, A. QUINN et F. ANDREWS, « Strategies for replacement of chromic acid anodising for the structural bonding of aluminium alloys », *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 26, no. 6, p. 419–453, 2006.
- [46] C. BLANC, S. GASTAUD et G. MANKOWSKI, « Mechanistic studies of the corrosion of 2024 aluminum alloy in nitrate solutions », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 150, no. 8, p. B396–B404, 2003.

- [47] Y. LIU, M. ARENAS, A. de FRUTOS, J. de DAMBORENEA, A. CONDE, P. SKELDON, G. THOMPSON, P. BAILEY et T. NOAKES, « Influence of nitric acid pre-treatment on Al-Cu alloys », *Electrochimica Acta*, vol. 53, no. 13, p. 4454–4460, 2008.
- [48] C. E. MOFFITT, D. M. WIELICZKA et H. K. YASUDA, « An XPS study of the elemental enrichment on aluminum alloy surfaces from chemical cleaning », *Surface and Coatings Technology*, vol. 137, no. 2, p. 188–196, 2001.
- [49] S. TOH, A. HUGHES, D. MCCULLOCH, J. DUPLESSIS et A. STONHAM, « Characterization of non-Cr-based deoxidizers on Al alloy 7475-T7651 », *Surface and Interface Analysis*, vol. 36, no. 12, p. 1523–1532, 2004.
- [50] A. E. HUGHES, T. G. HARVEY, T. NIKPOUR, T. H. MUSTER et S. G. HARDIN, « Non-chromate deoxidation of AA2024-T3 using Fe(III)-HF-HNO₃ », *Surface and Interface Analysis*, vol. 37, no. 1, p. 15–23, 2005.
- [51] G. BIERWAGEN, R. BROWN, D. BATTOCCHI et S. HAYES, « Active metal-based corrosion protective coating systems for aircraft requiring no-chromate pretreatment », *Progress in Organic Coatings*, vol. 68, no. 1–2, p. 48 – 61, 2010. Coatings Science International 2009.
- [52] A. S. HAMDY, I. DOENCH et H. MÖWALD, « Intelligent self-healing corrosion resistant vanadia coating for AA2024 », *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 5, p. 1668–1678, 2011.
- [53] R. GRILLI, M. L. ABEL, M. A. BAKER, B. DUNN et J. F. WATTS, « The adsorption of an epoxy acrylate resin on aluminium alloy conversion coatings », *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 31, no. 7, p. 687 – 694, 2011.
- [54] K. SHIMIZU, M.-L. ABEL, C. PHANOPOULOS, S. HOLVOET et J. F. WATTS, « The characterisation of the interfacial chemistry of adhesion of rigid polyurethane foam to aluminium », *Journal of Materials Science*, vol. 47, no. 2, p. 902–918, 2012.
- [55] S. BARBREL, « A3TS échéance 2017 : substitution du CrVI », in *Le traitement de surface des alliages légers : 2017 REACh date limite, maturité des solutions de substitution*, 2015.
- [56] T. MONETTA, A. ACQUESTA, V. MARESCA, R. SIGNORE, F. BELLUCCI, P. DI PETTA et M. LO MASTI, « Characterization of aluminum alloys environmentally friendly surface treatments for aircraft and aerospace industry : Chromium free treatments for alluminum alloys », *Surface and Interface Analysis*, vol. 45, no. 10, p. 1522–1529, 2013.
- [57] T. G. HARVEY, « Cerium-based conversion coatings on aluminium alloys : a process review », *Corrosion Engineering, Science and Technology*, vol. 48, no. 4, 2013.

- [58] F. SCHOLES, C. SOSTE, A. HUGHES, S. HARDIN et P. CURTIS, « The role of hydrogen peroxide in the deposition of cerium-based conversion coatings », *Applied Surface Science*, vol. 253, no. 4, p. 1770–1780, 2006.
- [59] E. MATTER, S. KOZHUKHAROV, M. MACHKOVA et V. KOZHUKHAROV, « Comparison between the inhibition efficiencies of Ce(III) and Ce(IV) ammonium nitrates against corrosion of AA2024 aluminum alloy in solutions of low chloride concentration », *Corrosion Science*, vol. 62, p. 22–33, 2012.
- [60] M. BETHENCOURT, F. BOTANA, J. CALVINO, M. MARCOS et M. RODRÌGUEZ-CHACÓN, « Lanthanide compounds as environmentally-friendly corrosion inhibitors of aluminium alloys : a review », *Corrosion Science*, vol. 40, no. 11, p. 1803–1819, 1998.
- [61] J. LI, B. HURLEY et B. RUDOLPH, « Inhibition performance study of vanadate ion AA2024-T3 at high temperature by SEM, FIB, Raman and XPS », *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 162, no. 6, p. C219–C227, 2015.
- [62] H. GUAN et R. G. BUCHHEIT, « Corrosion protection of aluminum alloy 2024-T3 by vanadate conversion coatings », *Corrosion*, vol. 60, no. 3, p. 284–296, 2004.
- [63] G. YOGANANDAN, J. BALARAJU et V. WILLIAM GRIPS, « The surface and electrochemical analysis of permanganate based conversion coating on alclad and unclad 2024 alloy », *Applied Surface Science*, vol. 258, no. 22, p. 8880–8888, 2012.
- [64] G. YOGANANDAN et J. BALARAJU, « Synergistic effect of V and Mn oxyanions for the corrosion protection of anodized aerospace aluminum alloy », *Surface and Coatings Technology*, vol. 252, p. 35 – 47, 2014.
- [65] S. KULINICH, A. AKHTAR, P. WONG, K. WONG et K. MITCHELL, « Growth of permanganate conversion coating on 2024-Al alloy », *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 23, p. 8386–8392, 2007.
- [66] A. S. HAMDY, A. M. BECCARIA et P. TRAVERSO, « Corrosion protection of AA6061 T6-10% Al₂O₃ composite by molybdate conversion coatings », *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 35, no. 5, p. 467–472, 2005.
- [67] Y. YAO, Y. ZHOU, C. ZHAO, Y. HAN et C. ZHAO, « Preparation and corrosion resistance property of molybdate conversion coatings containing SiO₂ nanoparticles », *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 160, no. 6, p. C185–C188, 2013.
- [68] K. A. YASAKAU, M. L. ZHELUDKEVICH, S. V. LAMAKA et M. G. S. FERREIRA, « Mechanism of Corrosion Inhibition of AA2024 by Rare-Earth Compounds », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 11, p. 5515–5528, 2006.

- [69] A. NAZAROV, A.-P. ROMANO, M. FEDEL, F. DEFLORIAN, D. THIERRY et M.-G. OLIVIER, « Filiform corrosion of electrocoated aluminium alloy : Role of surface pretreatment », *Corrosion Science*, vol. 65, p. 187 – 198, 2012.
- [70] A. FRANQUET, J. D. LAET, T. SCHRAM, H. TERRYN, V. SUBRAMANIAN, W. van OOIJ et J. VERECKEN, « Determination of the thickness of thin silane films on aluminium surfaces by means of spectroscopic ellipsometry », *Thin Solid Films*, vol. 384, no. 1, p. 37 – 45, 2001.
- [71] A. HUGHES et B. R. W. HINTON, « Chromate conversion coatings on 2024 Al alloy », *Surface and Interface Analysis*, vol. 25, p. 223–234, 1997.
- [72] F. PRESUEL-MORENO, M. A. JAKAB, N. TAILLEART, M. GOLDMAN et J. R. SCULLY, « Corrosion-resistant metallic coatings », *Materials today*, vol. 11, no. 10, p. 14–23, 2008.
- [73] S. KULINICH, A. AKHTAR, D. SUSAC, P. WONG, K. WONG et K. MITCHELL, « On the growth of conversion chromate coatings on 2024-Al alloy », *Applied Surface Science*, vol. 253, no. 6, p. 3144–3153, 2007.
- [74] M. P. GIGANDET et L. THIERY, « Traitements de conversion sans chrome hexavalent », *Techniques de l'ingénieur*, 2004.
- [75] P. CAMPESTRINI, E. P. M. VAN WESTING, A. HOVESTAD et J. H. W. DE WIT, « Investigation of the chromate conversion coating on Alclad 2024 aluminium alloy : effect of the pH of the chromate bath », *Electrochimica acta*, vol. 47, no. 7, p. 1097–1113, 2002.
- [76] L. XIA et R. L. MCCREERY, « Structure and fonction of ferricyanide in the formation of chromate conversion coatings on aluminum aircraft alloy », *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 146, no. 10, p. 3696–3701, 1999.
- [77] D. CHIDAMBARAM, C. R. CLAYTON et G. P. HALADA, « The role of hexafluorozirconate in the formation of chromate conversion coatings on aluminum alloys », *Electrochimica Acta*, vol. 51, no. 14, p. 2862–2871, 2006.
- [78] R. GRILLI, M. A. BAKER, J. E. CASTLE, B. DUNN et J. F. WATTS, « Corrosion behaviour of a 2219 aluminium alloy treated with a chromate conversion coating exposed to a 3.5% NaCl solution », *Corrosion Science*, vol. 53, no. 4, p. 1214 – 1223, 2011.
- [79] CONSEIL DE L'UNION EUROPÉENNE, « Directive européenne 2002/95/EC sur la restriction de l'utilisation de substances dangereuses dans les équipements électriques et électroniques », 2002.
- [80] C. MATZDORF, M. KANE et J. GREEN, « Corrosion resistant coatings for aluminium and aluminium alloys », 2004. US Patent 6,375,726 B1.

- [81] Y. GUO et G. FRANKEL, « Characterization of trivalent chromium process coating on AA2024-T3 », *Surface and Coatings Technology*, vol. 206, no. 19-20, p. 3895–3902, 2012.
- [82] S. DARDONA et M. JAWOROWSKI, « In situ spectroscopic ellipsometry studies of trivalent chromium coating on aluminum », *Applied Physics Letters*, vol. 97, no. 18, p. 181908, 2010.
- [83] L. LI, A. L. DESOUZA et G. M. SWAIN, « In situ pH measurement during the formation of conversion coatings on an aluminum alloy (AA2024) », *The Analyst*, vol. 138, no. 15, p. 4398, 2013.
- [84] W.-K. CHEN, J.-L. LEE, C.-Y. BAI, K.-H. HOU et M.-D. GER, « Growth and characteristics of Cr(III)-based conversion coating on aluminum alloy », *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 43, no. 6, p. 989–995, 2012.
- [85] L. LI, G. P. SWAIN, A. HOWELL, D. WOODBURY et G. M. SWAIN, « The Formation, Structure, Electrochemical Properties and Stability of Trivalent Chrome Process (TCP) Coatings on AA2024 », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 158, no. 9, p. C274–C283, 2011.
- [86] J.-T. QI, T. HASHIMOTO, J. WALTON, X. ZHOU, P. SKELDON et G. THOMPSON, « Trivalent chromium conversion coating formation on aluminium », *Surface and Coatings Technology*, vol. 280, p. 317 – 329, 2015.
- [87] J.-T. QI, T. HASHIMOTO, J. WALTON, X. ZHOU, P. SKELDON et G. THOMPSON, « Formation of a trivalent chromium conversion coating on AA2024-T3 alloy », *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 163, no. 2, p. C25–C35, 2016.
- [88] X. DONG, P. WANG, S. ARGEKAR et D. W. SCHAEFER, « Structure and composition of trivalent chromium process (TCP) films on Al alloy », *Langmuir*, vol. 26, no. 13, p. 10833–10841, 2010.
- [89] X. DONG, S. ARGEKAR, P. WANG et D. W. SCHAEFER, « In situ evolution of trivalent chromium process passive film on Al in a corrosive aqueous environment », *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 3, no. 11, p. 4206–4214, 2011.
- [90] L. LI et G. M. SWAIN, « Effects of Aging Temperature and Time on the Corrosion Protection Provided by Trivalent Chromium Process Coatings on AA2024-T3 », *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 5, no. 16, p. 7923–7930, 2013.
- [91] X. ZHANG, C. van den BOS, W. SLOOF, A. HOVESTAD, H. TERRYN et J. de WIT, « Comparison of the morphology and corrosion performance of Cr(VI)- and Cr(III)-based conversion coatings on zinc », *Surface and Coatings Technology*, vol. 199, no. 1, p. 92–104, 2005.

- [92] R. BERGER, U. BEXELL, T. MIKAEL GREHK et S.-E. HÖRNSTRÖM, « A comparative study of the corrosion protective properties of chromium and chromium free passivation methods », *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, no. 2, p. 391–397, 2007.
- [93] H. HOTTA, K. YATA, K. F. B. KAMARUDIN, S. KURIHARA, K.-i. TSUNODA, N. FUKUMOTO, I. KOJIMA et S.-i. KINUGASA, « Determination of chromium(III), chromium(VI) and total chromium in chromate and trivalent chromium conversion coatings by electrospray ionization mass spectrometry », *Talanta*, vol. 88, p. 533–536, 2012.
- [94] S. DARDONA, L. CHEN, M. KRZYMAN, D. GOBERMAN et M. JAWOROWSKI, « Polarization controlled kinetics and composition of trivalent chromium coatings on aluminum », *Analytical Chemistry*, vol. 83, no. 16, p. 6127–6131, 2011.
- [95] L. LI, D. Y. KIM et G. M. SWAIN, « Transient Formation of Chromate in Trivalent Chromium Process (TCP) Coatings on AA2024 as Probed by Raman Spectroscopy », *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 159, no. 8, p. C326–C333, 2012.
- [96] J. LI, C. YAO, Y. LIU, D. LI, B. ZHOU et W. CAI, « The hazardous hexavalent chromium formed on trivalent chromium conversion coating : The origin, influence factors and control measures », *Journal of Hazardous Materials*, vol. 221-222, p. 56–61, 2012.
- [97] L. LI, K. P. DORAN et G. M. SWAIN, « Electrochemical Characterization of Trivalent Chromium Process (TCP) Coatings on Aluminum Alloys 6061 and 7075 », *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 160, no. 8, p. C396–C401, 2013.
- [98] L. LI, A. L. DESOUZA et G. M. SWAIN, « Effect of Deoxidation Pretreatment on the Corrosion Inhibition Provided by a Trivalent Chromium Process (TCP) Conversion Coating on AA2024-T3 », *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 161, no. 5, p. C246–C253, 2014.
- [99] J.-T. QI, T. HASHIMOTO, G. THOMPSON et J. CARR, « Influence of water immersion post-treatment parameters on trivalent chromium conversion coatings formed on AA2024-T351 alloy », *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 163, no. 5, p. C131–C138, 2016.
- [100] X. SUN, R. LI, K. C. WONG, K. R. MITCHELL et T. FOSTER, « Surface effects in chromate conversion coatings on 2024-T3 aluminum alloy », *Journal of materials science*, vol. 36, no. 13, p. 3215–3220, 2001.
- [101] L. FEDRIZZI, A. BIANCHI, F. DEFLORIAN, S. ROSSI et P. BONORA, « Effect of chemical cleaning on the corrosion behavior of painted aluminium alloys », *Electrochimica Acta*, vol. 47, p. 2159–2168, 2002.

- [102] I. DANAEI, H. R. ZAMANIZADEH, M. FALLAHI et B. LOTFI, « The effect of surface pre-treatments on corrosion behavior of cerium-based conversion coatings on Al 7075-T6 : The effect of surface pre-treatments on corrosion behavior », *Materials and Corrosion*, vol. 65, no. 8, p. 815–819, 2014.
- [103] P. CAMPESTRINI, H. TERRYN, A. HOVESTAD et J. de WIT, « Formation of a cerium-based conversion coating on AA2024 : relationship with the microstructure », *Surface and Coatings Technology*, vol. 176, no. 3, p. 365–381, 2004.
- [104] P. SCOFIELD, « Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV », *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 8, p. 129–137, 1976.
- [105] S. TANUMA, C. J. POWELL et D. R. PENN, « Calculations of electron inelastic mean free paths. V. Data for 14 organic compounds over the 50-2000 eV range », *Surface and Interface Analysis*, vol. 21, no. 3, p. 165–176, 1994.
- [106] P. MARCUS, C. HINNEN et I. OLEFJORD, « Determination of attenuation lengths of photoelectrons in aluminium and aluminium oxide by angle-dependent X-ray photoelectron spectroscopy », *Surface and interface analysis*, vol. 20, no. 11, p. 923–929, 1993.
- [107] L. C. FELDMAN et J. W. MAYER, *Fundamentals of surface and thin film analysis*. Elsevier Science, 1986.
- [108] M. MILLET, *Mécanismes de corrosion haute température d'aciers par des acides naphthéniques*. Thèse doctorat, UPMC, 2013.
- [109] T. RIBEIRO, « "Green coating" à l'échelle atomique : étude théorique et expérimentale de l'adsorption d'inhibiteurs de corrosion respectueux de l'environnement sur surfaces d'aluminium ». Thèse doctorat, UMPC, 2013.
- [110] J.-T. LI, V. MAURICE, J. SWIATOWSKA-MROWIECKA, A. SEYEUX, S. ZANNA, L. KLEIN, S.-G. SUN et P. MARCUS, « XPS, time-of-flight-SIMS and polarization modulation IRRAS study of Cr₂O₃ thin film materials as anode for lithium ion battery », *Electrochimica Acta*, vol. 54, no. 14, p. 3700 – 3707, 2009.
- [111] J. SWIATOWSKA-MROWIECKA, S. de DIESBACH, V. MAURICE, S. ZANNA, L. KLEIN, E. BRIAND, I. VICKRIDGE et P. MARCUS, « Li-ion intercalation in thermal oxide thin films of MoO₃ as studied by XPS, RBS, and NRA », *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, no. 29, p. 11050–11058, 2008.
- [112] K. DOMEN et T. J. CHUANG, « Laser induced photodissociation and desorption. I. CH₂I₂ adsorbed on Ag », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 90, no. 6, p. 3332–3338, 1989.

- [113] L. JEURGENS, W. SLOOF, F. TICHELAAR, C. BORSBOOM et E. MITTEMEIJER, « Determination of thickness and composition of aluminium-oxide overlayers on aluminium substrates », *Applied Surface Science*, vol. 144-145, p. 11–15, 1999.
- [114] I. OLEFJORD, H. J. MATHIEU et P. MARCUS, « Intercomparison of surface analysis of thin aluminium oxide films », *Surface and interface analysis*, vol. 15, no. 11, p. 681–692, 1990.
- [115] K. SHIMIZU, C. PHANOPOULOS, R. LOENDERS, M.-L. ABEL et J. F. WATTS, « The characterization of the interfacial interaction between polymeric methylene diphenyl diisocyanate and aluminum : a ToF-SIMS and XPS study », *Surface and Interface Analysis*, vol. 42, no. 8, p. 1432–1444, 2010.
- [116] J.-T. LI, J. PARISI, Z.-B. WANG et Y.-K. PU, « The energy evolution of surface plasmons on an oxidized aluminum surface : the role of the atomic polarizability of oxygen adsorbates and the thickness of the oxide layer », *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 47, no. 42, p. 425304, 2014.
- [117] B. R. STROHMEIER, « An ESCA method for determining the oxide thickness on aluminum alloys », *Surface and Interface Analysis*, vol. 15, no. 1, p. 51–56, 1990.
- [118] J. SWIATOWSKA-MROWIECKA, S. ZANNA, K. OGLE et P. MARCUS, « Adsorption of 1,2-diaminoethane on ZnO thin films from p-xylene », *Applied Surface Science*, vol. 254, no. 17, p. 5530–5539, 2008.
- [119] C. GADOIS, J. ŚWIATOWSKA, S. ZANNA et P. MARCUS, « Influence of titanium surface treatment on adsorption of primary amines », *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, no. 3, p. 1297–1307, 2013.
- [120] G. JOHANSSON, J. HEDMAN, A. BERNDTSSON, M. KLASSON et R. NILSSON, « Calibration of electron spectra », *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 2, no. 3, p. 295–317, 1973.
- [121] E. Z. KURMAEV, V. R. GALAKHOV, V. V. FEDORENKO, L. V. ELOKHINA, S. BARTKOWSKI, M. NEUMANN, C. GREAVES, P. P. EDWARDS, M. AL-MAMOURI et D. L. NOVIKOV, « X-ray emission, photoelectron spectra, and electronic structure of $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{F}_{2+\delta}$ », *Physical Review B*, vol. 52, p. 2390–2394, 1995.
- [122] A. PERNOT-GEHIN, *Étude des procédés de colmatage d'alliages d'aluminium anodisés*. Thèse doctorat, Université de Nancy, 2007.
- [123] N. S. MCINTYRE et M. G. COOK, « X-ray photoelectron studies on some oxides and hydroxides of cobalt, nickel, and copper », *Analytical Chemistry*, vol. 47, no. 13, p. 2208–2213, 1975.

- [124] G. DEROUBAIX et P. MARCUS, « X-ray photoelectron spectroscopy analysis of copper and zinc oxides and sulphides », *Surface and Interface Analysis*, vol. 18, no. 1, p. 39–46, 1992.
- [125] H. SEYAMA et M. SOMA, « X-ray photoelectron spectroscopic study of montmorillonite containing exchangeable divalent cations », *Journal of the Chemical Society, Faraday Transaction 1*, vol. 80, p. 237–248, 1984.
- [126] D. E. HAYCOCK, M. KASRAI, C. J. NICHOLLS et D. S. URCH, « The electronic structure of magnesium hydroxide (brucite) using X-ray emission, X-ray photoelectron, and Auger spectroscopy », *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, p. 1791–1796, 1978.
- [127] V. FOURNIER, P. MARCUS et I. OLEFJORD, « Oxidation of magnesium », *Surface and Interface Analysis*, vol. 34, no. 1, p. 494–497, 2002.
- [128] A. MACHET, *Etude des premiers stades d'oxydation d'alliages inoxydables dans l'eau à haute température*. Thèse doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2005.
- [129] A. P. GROSVENOR, M. C. BIESINGER, R. S. SMART et N. S. MCINTYRE, « New interpretations of XPS spectra of nickel metal and oxides », *Surface Science*, vol. 600, no. 9, p. 1771 – 1779, 2006.
- [130] A. GALTAYRIES et J.-P. BONNELLE, « XPS and ISS studies on the interaction of H₂S with polycrystalline Cu, Cu₂O and CuO surfaces », *Surface and Interface Analysis*, vol. 23, p. 171–179, 1995.
- [131] R. G. HAVERKAMP, J. B. METSON, M. M. HYLAND et B. J. WELCH, « Adsorption of hydrogen fluoride on alumina », *Surface and Interface Analysis*, vol. 19, no. 1-12, p. 139–144, 1992.
- [132] A. HESS, E. KEMNITZ, A. LIPPITZ, W. UNGER et D. MENZ, « ESCA, XRD, and IR characterization of aluminum oxide, hydroxyfluoride, and fluoride surfaces in correlation with their catalytic activity in heterogeneous halogen exchange reactions », *Journal of Catalysis*, vol. 148, no. 1, p. 270 – 280, 1994.
- [133] R. G. BUCHHEIT, M. A. MARTINEZ et L. P. MONTES, « Evidence for Cu Ion Formation by Dissolution and Dealloying the Al₂CuMg Intermetallic Compound in Rotating Ring-Disk Collection Experiments », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 147, no. 1, p. 119–124, 2000.
- [134] D. SHRIVER et D. ATKINS, *Inorganic Chemistry*. Oxford University Press, 2001.

- [135] V. MOUTARLIER, R. VIENNET, J. ROLET, J. GIGANDET et J. HIHN, « Power ultrasound irradiation during the alkaline etching process of the 2024 aluminum alloy », *Applied Surface Science*, vol. 355, p. 26–31, 2015.
- [136] W. J. PRIETO YESPICA, *Etude comparative du comportement électrochimique des alliages d'aluminium 2024 T351 et 7075 T7351 en milieu neutre de sulfate de sodium*. Thèse doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2012.
- [137] P. MARCUS, V. MAURICE et H.-H. STREHLOW, « Localized corrosion (pitting) : A model of passivity breakdown including the role of the oxide layer nanostructure », *Corrosion Science*, vol. 50, p. 2698–2704, 2008.
- [138] D. MAJUMDAR et D. CHATTERJEE, « X-ray photoelectron spectroscopic studies on yttria, zirconia, and yttria-stabilized zirconia », *Journal of Applied Physics*, vol. 70, no. 2, p. 988–992, 1991.
- [139] S. SINHA, S. BADRINARAYANAN et A. SINHA, « An XPS study of hydrogen implanted zirconium », *Journal of the Less Common Metals*, vol. 134, no. 2, p. 229 – 236, 1987.
- [140] R. KAUFMANN, H. KLEWE-NEBENIUS, H. MOERS, G. PFENNIG, H. JENETT et H. J. ACHE, « XPS studies of the thermal behaviour of passivated zircaloy-4 surfaces », *Surface and Interface Analysis*, vol. 11, no. 10, p. 502–509, 1988.
- [141] H. ARDELEAN, I. FRATEUR et P. MARCUS, « Corrosion protection of magnesium alloys by cerium, zirconium and niobium-based conversion coatings », *Corrosion Science*, vol. 50, no. 7, p. 1907 – 1918, 2008.
- [142] A. SARFRAZ, R. POSNER, M. M. LANGE, K. LILL et A. ERBE, « Role of intermetallics and copper in the deposition of ZrO₂ conversion coatings on AA6014 », *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 161, no. 12, p. C509–C516, 2014.
- [143] J. R. SOHN et S. G. RYU, « Surface characterization of chromium oxide-zirconia catalyst », *Langmuir*, vol. 9, p. 126–131, 1993.
- [144] T. GROSS, D. TREU, E. ÜNVEREN, E. KEMNITZ et W. E. S. UNGER, « Characterization of Cr(III) compounds of O, OH, F and Cl by XPS », *Surface Science Spectra*, vol. 15, no. 1, p. 77–123, 2008.
- [145] H. MA, Y. BERTHIER et P. MARCUS, « NH₃ probing of the surface acidity of passive films on chromium », *Corrosion Science*, vol. 44, no. 1, p. 171 – 178, 2002.
- [146] V. MAURICE, S. CADOT et P. MARCUS, « Hydroxylation of ultra-thin films of α -Cr₂O₃(0 0 1) formed on Cr(1 1 0) », *Surface Science*, vol. 471, no. 1–3, p. 43 – 58, 2001.

- [147] A. N. MANSOUR, « Characterization of NiO by XPS », *Surface Science Spectra*, vol. 3, no. 3, p. 231–238, 1994.
- [148] D. BARRECA, G. A. BATTISTON, D. BERTO, R. GERBASI et E. TONDELLO, « Chemical vapor deposited Fe₂O₃ thin films analyzed by XPS », *Surface Science Spectra*, vol. 8, no. 3, p. 240–245, 2001.
- [149] G. CARRARO, A. GASPAROTTO, C. MACCATO et D. BARRECA, « Fluorine-doped iron oxide nanomaterials by plasma enhanced-CVD : An XPS study », *Surface Science Spectra*, vol. 20, no. 1, p. 9–16, 2013.
- [150] J. CEREZO, I. VANDENDAEL, R. POSNER, J. de WIT, J. MOL et H. TERRY, « The effect of surface pre-conditioning treatments on the local composition of Zr-based conversion coatings formed on aluminium alloys », *Applied Surface Science*, vol. 366, p. 339 – 347, 2016.
- [151] G. BOISIER, *Nouvelles voies d'inhibition de la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024 plus respectueuses de l'environnement : applications aux couches d'anodisations colmatées*. Thèse doctorat, Université de Toulouse, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2008.
- [152] G. FRANKEL, « Pitting corrosion of metals - a review of critical factors », *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 145, no. 6, p. 2186–2198, 1998.
- [153] S. ARDIZZONE, M. CATTANIA et P. LUGO, « Interfacial electrostatic behaviour of oxides : correlations with structural and surface parameters of the phase », *Electrochimica Acta*, vol. 39, no. 11–12, p. 1509 – 1517, 1994.
- [154] D. BARRECA, G. A. BATTISTON, R. GERBASI, E. TONDELLO et P. ZANELLA, « Zirconium dioxide thin films characterized by XPS », *Surface Science Spectra*, vol. 7, no. 4, p. 303–309, 2000.
- [155] J. RICHARDSON et G. WOOD, « A study of the pitting corrosion of Al by scanning electron microscopy », *Corrosion Science*, vol. 10, no. 5, p. 313 – 323, 1970.
- [156] R. L. PUURUNEN, « Surface chemistry of atomic layer deposition : A case study for the trimethylaluminum/water process », *Journal of Applied Physics*, vol. 97, no. 12, 2005.
- [157] T. SUNTOLA et J. ANTSON, « Method for producing compound thin films », 1977. US Patent 4,058,430.
- [158] S. M. GEORGE, « Atomic layer deposition : An overview », *Chemical Reviews*, vol. 110, no. 1, p. 111–131, 2010.
- [159] M. LESKELÄ et M. RITALA, « Atomic layer deposition (ALD) : from precursors to thin film structures », *Thin Solid Films*, vol. 409, no. 1, p. 138 – 146, 2002.

- [160] M. LESKELÄ et M. RITALA, « Atomic layer deposition chemistry : recent developments and future challenges », *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 42, no. 45, p. 5548–5554, 2003.
- [161] H. S. NALWA, *Handbook of Thin Film Material*, vol. 5. Academic Press, 2002.
- [162] H. KIM, H.-B.-R. LEE et W.-J. MAENG, « Applications of atomic layer deposition to nanofabrication and emerging nanodevices », *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 8, p. 2563 – 2580, 2009.
- [163] J. A. van DELFT, D. GARCIA-ALONSO et W. M. M. KESSELS, « Atomic layer deposition for photovoltaics : applications and prospects for solar cell manufacturing », *Semiconductor Science and Technology*, vol. 27, no. 7, p. 074002, 2012.
- [164] M. LESKELÄ et M. RITALA, « Atomic layer epitaxy in deposition of various oxide and nitride thin films », *Le Journal de Physique IV*, vol. 5, no. C5, p. C5–937, 1995.
- [165] S. GEORGE, A. OTT et J. KLAUS, « Surface chemistry for atomic layer growth », *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 100, no. 31, p. 13121–13131, 1996.
- [166] B. DÍAZ, J. ŚWIATOWSKA, V. MAURICE, A. SEYEUX, B. NORMAND, E. HÄRKÖNEN, M. RITALA et P. MARCUS, « Electrochemical and time-of-flight secondary ion mass spectrometry analysis of ultra-thin metal oxide (Al_2O_3 and Ta_2O_5) coatings deposited by atomic layer deposition on stainless steel », *Electrochimica Acta*, vol. 56, no. 28, p. 10516 – 10523, 2011.
- [167] B. DÍAZ, E. HÄRKÖNEN, J. ŚWIATOWSKA, V. MAURICE, A. SEYEUX, P. MARCUS et M. RITALA, « Low-temperature atomic layer deposition of Al_2O_3 thin coatings for corrosion protection of steel : surface and electrochemical analysis », *Corrosion Science*, vol. 53, no. 6, p. 2168–2175, 2011.
- [168] E. HÄRKÖNEN, B. DÍAZ, J. ŚWIATOWSKA, V. MAURICE, A. SEYEUX, M. VEHKAMÄKI, T. SAJAVARA, M. FENKER, P. MARCUS et M. RITALA, « Corrosion protection of steel with oxide nanolaminates grown by atomic layer deposition », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 158, no. 11, p. C369–C378, 2011.
- [169] E. HÄRKÖNEN, B. DÍAZ, J. ŚWIATOWSKA, V. MAURICE, A. SEYEUX, M. FENKER, L. TÓTH, G. RADNÓCZI, P. MARCUS et M. RITALA, « $\text{Al}_x\text{Ta}_y\text{O}_z$ mixture coatings prepared using atomic layer deposition for corrosion protection of steel », *Chemical Vapor Deposition*, vol. 19, no. 4-6, p. 194–203, 2013.

- [170] E. HÄRKÖNEN, I. KOLEV, B. DÍAZ, J. ŚWIATOWSKA, V. MAURICE, A. SEYEUX, P. MARCUS, M. FENKER, L. TOTH, G. RADNOCZI, M. VEHKAMÄKI et M. RITALA, « Sealing of hard CrN and DLC coatings with atomic layer deposition », *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 6, no. 3, p. 1893–1901, 2014.
- [171] E. MARIN, A. LANZUTTI, L. GUZMAN et L. FEDRIZZI, « Corrosion protection of AISI 316 stainless steel by ALD alumina/titania nanometric coatings », *Journal of Coating Technology and Research*, vol. 8, no. 5, p. 655–684, 2011.
- [172] E. MARIN, L. GUZMAN, A. LANZUTTI, W. ENSINGER et L. FEDRIZZI, « Multilayer Al₂O₃/TiO₂ Atomic Layer Deposition coatings for the corrosion protection of stainless steel », *Thin Solid Films*, vol. 522, p. 283 – 288, 2012.
- [173] J. MONDAL, A. MARQUES, L. AARIK, J. KOZLOVA, A. SIMOES et V. SAMMELSELG, « Development of a thin ceramic-graphene nanolaminate coating for corrosion protection of stainless steel », *Corrosion Science*, vol. 105, p. 161 – 169, 2016.
- [174] S. E. POTTS, L. SCHMALZ, M. FENKER, B. DÍAZ, J. ŚWIATOWSKA, V. MAURICE, A. SEYEUX, P. MARCUS, G. RADNÓCZI, L. TÓTH et W. M. M. KESSELS, « Ultra-thin aluminium oxide films deposited by Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition for corrosion protection », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 158, no. 5, p. C132–C138, 2011.
- [175] S. MIRHASHEMIHAGHIGHI, *Nanometre-thick alumina coatings deposited by ALD on metals : a comparative electrochemical and surface analysis study of corrosion properties*. These, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2015.
- [176] S. MIRHASHEMIHAGHIGHI, J. ŚWIATOWSKA, V. MAURICE, A. SEYEUX, S. ZANNA, E. SALMI, M. RITALA et P. MARCUS, « Corrosion protection of aluminium by ultra-thin atomic layer deposited alumina coatings », *Corrosion Science*, vol. 106, p. 16 – 24, 2016.
- [177] V. MIIKKULAINEN, M. LESKELÄ, M. RITALA et R. L. PUURUNEN, « Crystallinity of inorganic films grown by atomic layer deposition : Overview and general trends », *Journal of Applied Physics*, vol. 113, no. 2, 2013.
- [178] R. MATERO, A. RAHTU, M. RITALA, M. LESKELÄ et T. SAJAVAARA, « Effect of water dose on the atomic layer deposition rate of oxide thin films », *Thin Solid Films*, vol. 368, no. 1, p. 1 – 7, 2000.
- [179] H. B. PROFIJT, S. E. POTTS, M. C. M. van de SANDEN et W. M. M. KESSELS, « Plasma-Assisted Atomic Layer Deposition : Basics, Opportunities, and Challenges », *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 29, no. 5, 2011.

-
- [180] C. WAGNER, J. MOULDER, L. DAVIS, W. RIGGS et G. MUILENBERG, *Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy : a reference book of standard data for use in x-ray photoelectron spectroscopy*. Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corp., 1979.
- [181] P. CAMPESTRINI, G. GOEMINNE, H. TERRYN, J. VEREECKEN et J. H. W. de WIT, « Chromate conversion coating on aluminum alloys : I. formation mechanism », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 151, no. 2, p. B59–B70, 2004.
- [182] J. AIGUEPERSE, P. MOLLARD, D. DEVILLIERS, M. CHEMLA, R. FARON, R. ROMANO et J. P. CUER, *Fluoride compounds, Inorganic. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley Online Library, 2000.
- [183] J. Van den BRAND, P. C. SNIJDERS, W. G. SLOOF, H. TERRYN et J. H. W. de WIT, « Acid-base characterization of aluminum oxide surfaces with XPS », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, no. 19, p. 6017–6024, 2004.
- [184] F. ANDREATTA, H. TERRYN et J. de WIT, « Corrosion behaviour of different tempers of AA7075 aluminium alloy », *Electrochimica Acta*, vol. 49, no. 17–18, p. 2851 – 2862, 2004. *Electrochemical Methods in Corrosion Research*.
- [185] J. STOULLIL, T. PROSEK, A. NAZAROV, J. OSWALD, P. KRIZ et D. THIERRY, « Electrochemical properties of corrosion products formed on Zn-Mg, Zn-Al and Zn-Al-Mg coatings in model atmospheric conditions », *Materials and Corrosion*, vol. 66, no. 8, p. 777–782, 2015.

PROTECTION CONTRE LA CORROSION DES ALLIAGES D'ALUMINIUM PAR LA CONVERSION TCP : INFLUENCE DE LA CHIMIE DE SURFACE

Les alliages légers d'aluminium de la série 2000 sont utilisés dans l'industrie aéronautique en raison de leurs excellentes propriétés mécaniques. Ils sont néanmoins sensibles à la corrosion localisée, et nécessitent d'être protégés. Les couches de conversion permettent une protection efficace. La conversion utilisée aujourd'hui est à base de chrome hexavalent (Cr^{VI}), composé cancérigène, devant être remplacé. Dès lors, l'étude de nouveaux procédés est nécessaire, et ce travail a porté sur l'utilisation de couches de conversion au chrome trivalent (Cr^{III} , procédé TCP), en combinant des méthodes d'analyse des surfaces (XPS, ToF-SIMS, AFM), des essais de corrosion et des mesures électrochimiques. L'influence des prétraitements sur le dépôt de la couche TCP a été étudiée. Lors du décapage sulfo-ferro-nitrique, un enrichissement en cuivre métallique, la dissolution des particules riches en cuivre et le retrait de l'oxyde d'aluminium natif sont observés. La couche de conversion déposée après ce décapage est moins couvrante que sur une surface qui a été nettoyée mais non décapée par cette méthode. Les résultats de tenue en corrosion confirment l'influence néfaste du décapage sur la protection apportée par les couches TCP. Ces résultats soulignent l'importance de la conservation de l'oxyde d'aluminium natif avant conversion. Une étude du dépôt de la couche TCP sur un substrat d'aluminium préalablement recouvert par ALD d'une couche fine et homogène d'alumine a été réalisée. Le dépôt de la couche TCP est possible pour des épaisseurs d'oxyde suffisamment faibles. Une épaisseur critique d'oxyde d'aluminium a pu être déterminée au-delà de laquelle le dépôt d'une couche TCP est bloqué. Un modèle a été proposé pour expliquer le mécanisme de dépôt de la couche de conversion sur une surface recouverte d'une couche mince d'oxyde d'aluminium.

Mots clés : Alliages d'aluminium ; couche de conversion ; procédé TCP ; corrosion ; prétraitements ; analyses chimiques de surface (XPS, ToF-SIMS).

PROTECTION AGAINST CORROSION OF ALUMINIUM ALLOYS BY TCP CONVERSION COATINGS : INFLUENCE OF THE SURFACE CHEMISTRY

Light 2xxx aluminium alloys are widely used in the aircraft industry because of their good mechanical properties. However, they are prone to localized corrosion and must be protected. Conversion coatings allow such protection. Nowadays, chromate conversion coatings (Cr^{VI}) are still used but they must be replaced. New systems are tested, and in this work we investigated the Trivalent Chromium Process (TCP, Cr^{III} based), by combining surface analysis techniques (XPS, ToF-SIMS, AFM), corrosion tests and electrochemical measurements. The influence of surface pretreatments on the TCP coating deposition has been studied. During the etching step, a metallic copper enrichment, the dissolution of Cu-rich intermetallic particles and the removal of the native aluminium oxide are observed. The subsequent TCP deposited layer is less continuous on such pretreated alloy surfaces than on non-etched, only cleaned alloy surfaces. These results show the importance of the presence of the native oxide layer on the alloy surface. A study of the TCP coating deposition on a pure aluminium pre-coated with a thin homogeneous alumina layer (deposited by Atomic Layer Deposition) shows a critical thickness of the alumina, beyond which, the TCP deposition is blocked. A deposition mechanism of the TCP layer on a thin aluminium oxide is presented.

Key words : Aluminium alloys ; conversion coating ; TCP ; corrosion ; pretreatment ; chemical surface analysis.