HAL open science

Formulation d'un nouveau traitement de conversion chimique sans chrome pour la protection anticorrosion d'alliages d'aluminium aéronautiques

Quentin Boyer

▶ **To cite this version:**

Quentin Boyer. Formulation d'un nouveau traitement de conversion chimique sans chrome pour la protection anticorrosion d'alliages d'aluminium aéronautiques. Matériaux. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2018. Français. NNT : 2018TOU30364 . tel-02494420

HAL Id: tel-02494420

https://theses.hal.science/tel-02494420v1

Submitted on 28 Feb 2020

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.

Université Fédérale
Toulouse Midi-Pyrénées

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université de Toulouse

Présentée et soutenue par

Quentin BOYER

Le 18 décembre 2018

Formulation d'un nouveau traitement de conversion chimique sans chrome pour la protection anticorrosion d'alliages d'aluminium aéronautiques

École doctorale et spécialité
SDM – SCIENCES DE LA MATIERE – Sciences et Génie des Matériaux

Unité de recherche
CIRIMAT – Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux

Directrices de Thèse

Florence ANSART	Professeur – CIRIMAT, *Université de Toulouse*
Sandrine DULUARD	Ingénieur de recherche – CIRIMAT, *Université de Toulouse*

Jury

Juan CREUS	Professeur – LaSIE, *Université de La Rochelle*	Rapporteur
Jean-Yves HIHN	Professeur – UTINAM, *Université de Franche-Comté*	Rapporteur
Fabrice MAUVY	Professeur – ICMCB, *Université de Bordeaux*	Examinateur
Claudie JOSSE	Ingénieur – UMS Castaing, *Université de Toulouse*	Examinatrice
Célia MALFATTI	Professeur – LAPEC, *UFRGS, Porto Alegre, Brésil*	Invitée
Benoît FORI	Ingénieur – Mécaprotec Industries, *Muret*	Invité
Jean-Pierre BONINO	Ingénieur de recherche	Invité

Remerciements

Ces travaux ont été réalisés au sein de l'équipe Revêtements et Traitements de Surface du Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des MATériaux (CIRIMAT) de l'Université Paul Sabatier de Toulouse, dans le cadre d'un projet FUI baptisé NEPAL (NouvellEs Protections de l'ALuminum).

Je souhaite tout d'abord remercier Monsieur Christophe LAURENT, Professeur à l'Université de Toulouse et Directeur du CIRIMAT pour m'avoir accueilli durant ces trois années.

Je remercie vivement Monsieur Fabrice MAUVY, Professeur de l'Université de Bordeaux, d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse. Je remercie également Monsieur Juan CREUS, Professeur à l'Université de La Rochelle et Monsieur Jean-Yves. HIHN, Professeur à l'Université de Franche-Comté, d'avoir accepté de juger ces travaux en qualité de rapporteurs.

Je suis très reconnaissant envers Madame Claudie JOSSE, Ingénieur à l'UMS Castaing, qui a largement contribué à l'étude microstructurale et qui a gentiment accepté d'examiner l'ensemble de ce travail.

Je remercie sincèrement Monsieur Benoît FORI, Ingénieur dans la société Mécaprotec Industries, qui m'a accompagné dans le projet durant ces trois années et qui a partagé avec moi sa vision industrielle de la recherche. Je tiens à remercier également l'ensemble des membres du projet NEPAL.

Mes remerciements vont également à Madame Célia MALFATTI, Professeur à l'Université Fédérale du Rio Grande do Sul (UFRGS - Brésil), qui m'a chaleureusement accueilli durant deux mois au sein du Laboratoire de recherche en corrosion (LAPEC - Brésil) et avec qui j'ai beaucoup échangé scientifiquement, mais également aux sujets de la ville rose ou des merveilleux paysages du Brésil. Et merci pour la churrascaria !

Je tiens à remercier infiniment mes directrices de thèse Madame Florence ANSART et Madame Sandrine DULUARD. Et même s'il a évité la fastidieuse période de correction du manuscrit pour se lancer dans une carrière de musicien, je souhaite inclure à ces formidables encadrants Monsieur Jean-Pierre BONINO. C'est suite à mon stage de fin d'étude avec vous trois que j'ai eu l'envie de continuer en thèse. Pourquoi ce choix ? Parce que le sujet de recherche était intéressant, parce que le contexte industriel était stimulant et parce que le métier visé d'ingénieur de recherche était attrayant, mais surtout parce que ces trois années allaient se dérouler avec vous. Le principal souvenir que j'ai de nos échanges scientifiques, c'est un doctorant déçu de ses résultats de manip et douteux pour la suite de sa thèse qui ressort de réunion fiers de son travail et motivé. Vous êtes, en effet, bienveillants, mais vous savez également faire preuve de franchise. Je me souviens de cette que réunion un peu bâclée de ma part (Mon excuse : une défaite de l'équipe de France en finale de l'euro 2016 la veille au soir…). J'ai bien compris que la présentation ne vous convenait pas, mais tout s'est terminé dans la bonne humeur ! En tout cas, je ne retiens que du positif de ces trois années avec vous et je suis certain que vos prochains étudiants en tireront les mêmes conclusions. Merci à vous !

Je souhaite exprimer ma reconnaissance à Fall COUNDOUL et Rémy BOICHOT, deux stagiaires avec qui j'ai travaillé et qui ont largement contribué à ces travaux. Bon courage pour la suite !

Je remercie également toutes les personnes du CIRIMAT m'ayant apporté leur aide scientifique ou technique mais également leur sympathie comme Marie-Claire, Nabila, Maryse, Sandrine, Barbara, Murielle, Benjamin, Raphael, Jean-Jacques, Pascal, Geogeo (et bien d'autres…)

Un grand merci également à tous les collègues de pause-café, de kebab, d'afterwork, de futsal ou encore de bar à jeu : Abdé (MacGyver), Vincent, Jessie, Andréas, Frédéric, Fanny, Arnaud, Julien, Juliano ; aux anciens doctorants qui nous ont accueillis à bras ouverts : Claire, Jessica, Candida, Elodie, Yinghui, Romain N., Robin, Florent, Ugrass ; aux collègues du LAPEC (Brésil) : Sabrina, Janice, Thais, Eliane, Billy Joël, Alexander, Leonardo avec une pensée particulière à Maria Rita qui m'a fait découvrir la vie brésilienne en chantant du Edith Piaf et du Jacques Brel !! ; merci aux « petits poussins » bien sûr ! : Marie (#MDLN, dont la patience n'a pas de limite ! N'est-ce pas Joe ?), Inthu (j'arrête de t'embêter maintenant), Loïc, Dasha, Laura ; et enfin aux collègues du bureau 3 : Marie (encore), Guillaume (café ou maïs grillé ?), Karim (tu n'aurais pas vu la vis ?), Shue (ginger !), Léo (Onizuka) et Itchy !

Bien évidemment, je tiens à remercier mes proches dont mes deux sœurs, mes deux beaux-frères, tantes et oncles et particulièrement mes deux parents, merci d'avoir amené du Pic-Saint-Loup pour le pot de thèse et surtout merci de faire en sorte de toujours être présent pour moi.

Enfin, mes derniers remerciements vont à la personne avec qui j'ai partagé tous ces moments de doute, de procrastination, de stress, mais surtout de joie et de bonheur. Merci, Winnie, de m'avoir toujours soutenu, tout ceci est en grande partie grâce à toi.

Table des matières

Introduction 1

Chapitre I : Etat de l'art 8

I.1. L'aluminium et ses alliages 12

I.1.a. Propriétés de l'aluminium 12

I.1.b. Alliage d'aluminium 2024-T3 13

I.2. Généralités sur la corrosion de l'aluminium et ses alliages.....14

I.2.a. Les formes de corrosion 14

I.2.b. Sensibilité à la corrosion de l'aluminium et ses alliages 16

I.3. Solutions anticorrosion et réglementation 21

I.3.a. Moyens de protection contre la corrosion 22

I.3.b. Couches de conversion à base de chromates ou de chrome (III) 23

I.4. Couches de conversion sans chrome 31

I.4.a. Inhibiteurs de corrosion compatibles REACh.....31

I.4.b. Etapes clefs pour l'élaboration d'une couche de conversion 42

I.5. Analyse des propriétés anticorrosion via l'électrochimie.....43

I.5.a. Généralités sur la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) 43

I.5.b. Etude par impédance des couches de conversion sur alliages d'aluminium.....51

I.6. Conclusion du chapitre et démarche scientifique de l'étude 64

Chapitre II :Techniques expérimentales.....68

II.1. Elaboration des couches de conversion.....71

II.1.a. Prétraitement de surface.....71

II.1.b. Conversion chimique 72

II.2. Observations microscopiques.....72

II.2.a. Préparation des échantillons 73

II.2.b. Microscope Electronique à Balayage (MEB) 74

II.2.c. Microscope Electronique en Transmission (MET).....74

II.3. Analyses en composition et structurales 75

II.3.a. Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX) 75

II.3.b. Diffraction des Rayons X (DRX) 76

II.3.c. Spectrométrie à Décharge Luminescente (SDL ou GDOES) 77

II.4. Analyses électrochimiques 77

II.4.a. Montage des cellules de corrosion 77

II.4.b. Mesure du potentiel d'abandon (OCP) 79

II.4.c. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) 79

II.5. Test industriel 80

Chapitre III : Etude préliminaire 82

III.1. Propriétés des couches de conversion en milieu semi-agressif 86

III.1.a. Couches de conversion de référence : ZrCC et TCP 87

III.1.b. Comparaison des couches de conversion sans chrome 94

III.1.c. Première étude paramétrique sur les couches à base de Ce^{3+} et WO_4^{2-} 101

III.2. Corrélation entre comportement électrochimique et test de corrosion industriel 113

III.2.a. Résumé des performances des couches de conversions retenues 113

III.2.b. Influence de la configuration des cellules de corrosion 115

III.3. Synthèse du chapitre 117

Chapitre IV : Analyse des couches de conversion à base de Cr^{3+}, Ce^{3+} et WO_4^{2-} : morphologie, composition et comportement 120

IV.1. Morphologies des couches à base de chrome, de tungstène et de cérium 124

IV.1.a. Morphologie avant immersion dans l'électrolyte 124

IV.1.b. Morphologie après exposition à l'électrolyte semi-agressif 133

IV.2. Evolution du comportement électrochimique au cours de l'exposition 140

IV.2.a. Analyse du comportement électrochimique 140

IV.2.b. Circuits électriques équivalents 146

IV.3. Synthèse du chapitre 158

Chapitre V : Optimisation des couches de conversion à base de WO_4^{2-} 162

V.1. Influence des conditions de stockage 165

V.2. Optimisation des paramètres de conversion chimique 166

V.2.a. Influence de la concentration et du temps de conversion 167

V.2.b. Influence du pH dans la solution de conversion 173

V.2.c. Analyse via l'utilisation de circuits électriques équivalents 188

V.3. Effet du post-traitement 192

V.3.a. Ajout du post-traitement PACS sur la couche de référence TCP 193

V.3.b. Ajout du post-traitement PACS sur les couches à base de tungstates 195

V.4. Synthèse du chapitre 199

Conclusion 201

Références bibliographiques 209

Introduction

L'aéronautique et le spatial sont deux secteurs pour lesquels l'utilisation de matériaux de structure à la fois performants mécaniquement et légers est primordiale. En effet, l'allègement des structures est une priorité afin de réduire les consommations énergétiques. Des matériaux tels que l'aluminium, et notamment les alliages d'aluminium de la série 2xxx, sont largement utilisés pour ce type d'applications du fait de leurs propriétés mécaniques élevées et leur faible masse volumique. Ces hautes caractéristiques mécaniques sont induites par le durcissement structural issu de l'incorporation d'éléments d'addition, le tout associé à des traitements thermomécaniques. Néanmoins, la présence de ces éléments d'addition, et plus particulièrement du cuivre, conduit à une hétérogénéité dans la microstructure du matériau, ce qui rend ce type d'alliages très sensibles aux phénomènes de corrosion.

Une protection anticorrosion est donc indispensable afin de garantir la durabilité des structures. Pour cela, des traitements de surface tels que l'anodisation ou la conversion chimique sont mis en œuvre au niveau industriel. Ils permettent de modifier la morphologie et la nature de la surface d'une pièce métallique afin d'en accroître la résistance à la corrosion. Il s'agit principalement de faire croître une couche d'oxyde à la place de la couche d'oxyde native. La couche formée présente alors d'excellentes propriétés barrières en combinaison avec un inhibiteur de corrosion qui permet la cicatrisation du système lorsque des défauts sont générés. L'un des inhibiteurs les plus couramment utilisés, encore à ce jour, est le chrome, sous la forme de chrome hexavalent. Cet inhibiteur agit via des processus d'oxydo-réduction et facilite la régénération de la couche d'oxyde protectrice.

La problématique actuelle est essentiellement environnementale puisque le chrome hexavalent est classé CMR (Cancérigène, Mutagène et Reprotoxique) par plusieurs réglementations. L'une d'entre elles, la réglementation environnementale européenne REACh (Regulation Evaluation Authorization of Chemicals) vise à interdire toute substance à base de chrome hexavalent au niveau des bains de traitement d'ici 2024. Les industriels s'orientent donc temporairement vers l'utilisation de chrome trivalent mais il pourrait s'agir d'une solution envisageable à moyen terme seulement. Dans une perspective de développement durable, des solutions exemptes de chrome sont nécessaires mais aucune n'a encore permis d'atteindre les excellentes performances des conversions à base de chrome en termes de protection anticorrosion. Il devient donc urgent de développer, pour le secteur aéronautique en particulier, une alternative à ces procédés utilisés depuis plusieurs décennies.

Pour cela, un consortium d'industriels et de partenaires académiques du secteur aéronautique s'est regroupé au sein du projet NEPAL (NouvellE Protection de l'Aluminium). Les partenaires de ce projet sont très complémentaires puisqu'ils permettent de couvrir l'ensemble de la filière "traitement de surface". Plus précisément, ces partenaires sont :

- *Dassault Aviation*, grand constructeur aéronautique mondial dont l'activité se répartit entre les avions militaires, les équipements spatiaux et les avions d'affaire.
- *Liebherr-Aerospace Toulouse*, équipementier spécialisé dans les systèmes de traitement d'air pour applications aéronautiques, ferroviaires et automobiles.
- *UTC Ratier Figeac*, équipementier spécialisé dans la conception d'hélices hautes performances et équipements pour cockpit et cabine.
- *UTC Goodrich*, équipementier spécialisé dans la conception de commandes de vol primaires pour avions et hélicoptères ainsi que dans les actionneurs de plan horizontal et les bâches hydrauliques.
- *Daher Socata*, constructeur d'avions et équipementier qui conçoit et produit des fuselages complets d'avions d'affaires ou de cellules d'hélicoptères, et qui est également spécialisé dans les sous-ensembles équipés pour les avions commerciaux.
- *Constellium*, fournisseur de matière du projet, est leader mondial dans le développement de produits à base d'aluminium innovants et à forte valeur ajoutée, destinés à plusieurs types de marchés tels que l'aéronautique, l'automobile et l'emballage.
- *Mécaprotec Industries*, coordinateur du projet FUI NEPAL, spécialiste du traitement de surface pour le secteur aéronautique sur divers matériaux métalliques tels que les aciers, aciers inoxydables, alliages d'aluminium, alliages de titane. Mécaprotec met également en application des peintures (primaires et finitions) et réalise de l'usinage chimique et des contrôles non destructifs.
- *GIT*, traiteur de surface également et applicateur de peintures sur pièces métalliques.
- *Mapaéro*, formulateur de peintures aéronautiques.
- *Socomore*, formulateur de procédés de traitement de surface
- *CIRIMAT équipe RTS*, Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des MATériaux qui mène des recherches sur les grandes familles de matériaux et est labellisé Institut Carnot (Chimie Balard CIRIMAT) L'équipe Revêtements et Traitements de Surface propose une approche pluridisciplinaire de la modification physico-chimique de la surface des matériaux par traitement spécifique ou par dépôt de revêtements (de nature métallique, céramique ou composite) en vue de leur adaptation à diverses fonctions et sollicitations.

o *CIRIMAT équipe MEMO*. L'équipe « MEcanique, Microstructure, Oxydation, corrosion » étudie le comportement mécanique et la réactivité en environnement plus ou moins complexe des matériaux de structures tels que les alliages métalliques mais également des matériaux fonctionnels, des multimatériaux, voire des céramiques.

o *IRCP/Chimie ParisTech (équipe PCS)*, L'Institut de Recherche de Chimie Paris étudie, via l'équipe Physico-Chimie des Surfaces, la structure et les propriétés des surfaces métalliques, des interfaces solide-gaz et solide-liquide et également le rôle des couches superficielles d'oxyde dans la réactivité des surfaces.

Dans ce projet, le donneur d'ordre Dassault Aviation et les équipementiers ont donné leurs visions sur les performances attendues et proposeront un cahier des charges industriel précis. La dernière étape est de vérifier l'adéquation des solutions proposées avec le cahier des charges par la réalisation de tests industriels.

Les travaux présentés dans ce manuscrit impliquent le CIRIMAT équipe RTS et font partie intégrante du lot 4 du projet FUI NEPAL. L'objectif porte sur la formulation d'une nouvelle solution de traitement de conversion chimique totalement exempte de chrome sur alliage d'aluminium 2024-T3 ainsi que l'étude paramétrique associée. Un objectif secondaire est de mieux comprendre les relations structure/propriétés des couches de conversion sans chromates. Le manuscrit s'articule autour de cinq chapitres.

Le premier chapitre regroupe une synthèse bibliographique qui introduit dans un premier temps le contexte ainsi que des notions de corrosion importantes pour la compréhension de ces travaux. Un état de l'art sur les différents inhibiteurs de corrosion compatibles avec les réglementations sera ensuite présenté. Le chapitre se clôturera par la présentation d'une méthode de caractérisation électrochimique, la spectroscopie d'impédance électrochimique, avec une revue de la littérature sur son utilisation pour la caractérisation de couches de conversion chimique.

Le chapitre suivant (Chapitre II) sera consacré à la présentation des techniques de caractérisation mises en œuvre ainsi que des conditions d'analyse spécifiques.

Le troisième chapitre concerne une partie centrale du manuscrit avec l'étude de plusieurs inhibiteurs de corrosion, connus et étudiés dans d'autres types de revêtements durant de précédents projets au CIRIMAT ou recensés dans la littérature. Ainsi, des éléments de type

lanthanides comme le cérium ou des composés incluant des métaux de transition comme les tungstates et les molybdates feront l'objet d'une première étude. Cette première approche consiste à déterminer les propriétés électrochimiques, principalement par chronopotentiométrie et spectroscopie d'impédance électrochimique, et à analyser parallèlement la microstructure des couches de conversion élaborées à partir de ces inhibiteurs de corrosion. Ceci sera systématiquement présenté en référence à une couche à base de chrome trivalent. Une étude paramétrique simplifiée permettra de sélectionner deux précurseurs d'inhibiteur de corrosion pour la suite des travaux.

Le quatrième chapitre se focalisera sur les deux couches de conversion ainsi sélectionnées. Celles-ci feront l'objet de caractérisations microscopiques approfondies ainsi que d'une analyse par spectroscopie d'impédance électrochimique et d'une interprétation via l'utilisation de circuits électriques équivalents. L'utilisation de tels circuits alliée à des caractérisations physicochimiques fines permet de donner une interprétation physique et/ou chimique aux phénomènes physico-chimiques ayant lieu au sein du système. L'intérêt de cette étape est de démontrer qu'il existe une corrélation entre la structure d'une couche de conversion et ses propriétés électrochimiques. Ceci permet de fournir des éléments de compréhension sur le rôle de chaque composant de ces systèmes de conversion afin d'orienter plus précisément les recherches.

Enfin, le cinquième et dernier chapitre concerne l'optimisation de la solution de conversion retenue. Ces travaux ont pour but d'optimiser les performances en anticorrosion du système global via l'étude de l'influence de paramètres tels que la concentration en inhibiteur, la durée de conversion, le pH et la durée de stockage. La solution de conversion optimisée sera ensuite évaluée dans le cas d'un post-traitement. Certains résultats conduiront à un début de transfert à l'échelle pilote sur les lignes de R&D de l'industriel, Mécaprotec Industries.

Pour finir, une conclusion générale et des perspectives à ces travaux seront proposées.

Chapitre I :

Etat de l’art

Chapitre I :

Chapitre I : Etat de l'art 8

I.1. L'aluminium et ses alliages 12

I.1.a. Propriétés de l'aluminium 12

I.1.b. Alliage d'aluminium 2024-T3 13

I.2. Généralités sur la corrosion de l'aluminium et ses alliages 14

I.2.a. Les formes de corrosion 14

i. Corrosion généralisée 14

ii. Corrosion localisée 15

I.2.b. Sensibilité à la corrosion de l'aluminium et ses alliages 16

i. Aluminium pur 16

ii. Alliages d'aluminium 18

I.3. Solutions anticorrosion et réglementation 21

I.3.a. Moyens de protection contre la corrosion 22

i. Traitement de conversion électrochimique ou anodisation 22

ii. Traitement de conversion chimique 23

I.3.b. Couches de conversion à base de chromates ou de chrome (III) 23

i. Couche de conversion à base de chrome hexavalent 24

ii. Réglementation environnementale REACh 26

iii. Couche de conversion à base de chrome trivalent 26

iv. Post-traitement des couches de conversion chimique à base de Cr^{3+} 30

I.4. Couches de conversion sans chrome 31

I.4.a. Inhibiteurs de corrosion compatibles REACh 31

i. Lanthanides 33

ii. Métaux de transition 35

iii. Autres inhibiteurs de corrosion 41

I.4.b. Etapes clefs pour l'élaboration d'une couche de conversion 42

I.5. Analyse des propriétés anticorrosion via l'électrochimie 43

I.5.a. Généralités sur la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) 43

i. Définition et principe de la SIE 43

ii. Modélisation des diagrammes d'impédance à l'aide de circuits équivalents 47

I.5.b. Etude par impédance des couches de conversion sur alliages d'aluminium.....51

i. Influence des propriétés de l'électrolyte.....52

ii. Diagramme d'impédance de l'alliage d'aluminium 2024-T3 dans un électrolyte.....53

iii. Circuits électriques équivalents pour des couches de conversion 55

I.6. Conclusion du chapitre et démarche scientifique de l'étude 64

Ce chapitre bibliographique présente l'état de l'art sur les couches de conversion chimique avec et sans chrome. Il débutera avec des généralités sur l'aluminium et ses alliages et les notions relatives aux phénomènes de corrosion seront également énoncées. Dans un second temps, une description des couches de conversion actuellement utilisées dans le secteur aéronautique sera introduite. Ces couches sont à base de Cr(VI) et plus récemment de Cr(III). Les motivations pour le développement de solutions de conversion sans chrome seront justifiées. Un état de l'art des différentes solutions de conversion sans chrome décrites dans la littérature sera également exposé avec un point en particulier sur les lanthanides et les composés à base de métaux de transition. Les paramètres influençant les mécanismes de dépôt et les performances en termes de durabilité des couches seront abordés.

Puis, l'évaluation des propriétés anticorrosion par une méthode de caractérisation électrochimique sera abordée. Cette dernière partie introduit le principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique. Les différentes études sur alliage d'aluminium et sur couches de conversion chimique par SIE seront décrites ainsi que les circuits équivalents proposés et utilisés dans la littérature.

Finalement, la démarche scientifique de ces travaux de thèse seront exposés dans une dernière partie.

I.1. L'aluminium et ses alliages

L'aluminium est le troisième élément le plus abondant sur Terre après l'oxygène (48%) et le silicium (28%). Il constitue 8% de l'écorce terrestre et se trouve sous forme de bauxite à l'état naturel. La bauxite, qui représente la quasi-totalité des sources naturelles de ce métal, est un minerai riche en aluminium (40 à 60%) caractérisé par sa forte teneur en alumine (Al_2O_3) et oxyde de fer et dont les principales réserves minières se situent en Amérique Centrale, en Afrique et en Australie. Quatre tonnes de bauxite permettent d'obtenir deux tonnes d'alumine de laquelle sera extraite 1 tonne d'aluminium. C'est en 1886, grâce au français Paul Héroult et à l'américain Charles Martin Hall, que le premier procédé d'extraction de l'aluminium est inventé. Il s'agit du procédé Bayer qui consiste à broyer la bauxite et à l'attaquer à chaud par de la soude. La liqueur ainsi obtenue est ensuite traitée afin d'en retirer les oxydes de fer et de silicium et de faire précipiter l'alumine. Cette dernière subit alors un traitement électrolytique dans un bain de cryolite (Na_3AlF_6) qui permet à l'aluminium de se déposer en fond de cuve et d'être siphonné puis mis en forme. Le procédé d'obtention de l'aluminium nécessite beaucoup d'énergie électrique (13000 kWh pour 1 tonne d'aluminium). Il a donc fallu attendre le développement de l'électrisation dans les années 50 pour constater une forte augmentation de la production [1,2]. Actuellement, la production mondiale s'élève à un peu plus de 53 Mt/an d'aluminium primaire.

I.1.a. Propriétés de l'aluminium

L'aluminium pur possède des propriétés spécifiques qui font qu'il est très utilisé dans divers domaines nécessitant légèreté, résistance mécanique, résistance à la corrosion ou conductivité thermique et électrique élevées (*cf.* Tableau I.1). L'aluminium présente également d'autres avantages tels qu'une grande ductilité qui permet de mettre en forme des pièces complexes, ainsi que sa recyclabilité qui est totale et qui n'engendre pas de dégradation des propriétés.

Tableau I.1 – Caractéristiques principales de l'aluminium

Symbole	Al
Numéro atomique	13
Masse molaire	27 g/mol
Réseau cristallin	Cubique à faces centrées
Température de fusion	660°C
Température d'ébullition	2056°C
Masse volumique	2,7 g/cm^3 (à 20°C)
Conductivité thermique	240 W/m.°C (à 20°C)
Module d'élasticité	67 000 MPa

En revanche, pour certaines applications, ces propriétés ne sont pas adaptées et c'est pourquoi différents types d'alliages d'aluminium ont été développés. En effet, l'ajout d'éléments en proportions variables tels que le magnésium, le silicium, le manganèse, le cuivre ou encore le fer permet de conférer à l'alliage différents compromis en termes de propriétés (mécaniques, mise en forme, anticorrosion,…). Ces alliages d'aluminium sont classés par séries de 1xxx à 7xxx en fonction de l'élément d'addition majoritaire (*cf.* Tableau I.2).

Tableau I.2 – Désignation des alliages d'aluminium pour corroyage

N° séries	Principaux éléments d'alliage
1XXX	99% minimum d'aluminium
2XXX	Cu
3XXX	Mn
4XXX	Si
5XXX	Mg
6XXX	Mg-Si
7XXX	Zn
8XXX	Autres éléments

I.1.b. Alliage d'aluminium 2024-T3

L'alliage d'aluminium 2024 est un alliage majoritairement composé d'aluminium et de cuivre ainsi que d'une proportion de magnésium non négligeable comme l'indique le Tableau I.3. Ces éléments d'alliage permettent, après traitements thermomécaniques, de conférer de nouvelles propriétés et/ou d'en renforcer certaines [2]. Ainsi, le cuivre, par exemple, apporte à l'alliage 2024 une excellente résistance mécanique. Cet alliage a d'ailleurs remplacé l'alliage d'aluminium 2017 (commercialisé sous le nom de « Duralumin ») pour les applications aéronautiques, en tant que premiers matériaux de structure.

Tableau I.3 – Composition chimique (% m) de l'alliage 2024

Eléments	Al	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Autres
%mass.	90,7-94,7	0,5	0,5	3,8-4,9	0,3-0,9	1,2-1,8	0,1	0,25	0,15	0,15

Le traitement thermomécanique T3 (mise en solution, écrouissage et maturation) engendre la formation de particules intermétalliques grossières de taille comprises entre 1 et 20 µm (ex: Al_2CuMg) et des dispersoïdes de taille inférieure à 200 nm (ex: $Al_{20}Cu_2Mn_3$). Ces différentes phases conduisent au durcissement structural de l'alliage. Le Tableau I.4 recense les particules intermétalliques majoritaires dans l'alliage 2024-T3.

Tableau I.4 – Distribution des particules intermétalliques intervenant dans le processus de durcissement structural de l'alliage 2024-T3 d'après leur nature chimique [3]

Particules intermétalliques	Proportion en nombre	Fraction surfacique
Al_2CuMg	61,3	2,69
$Al_6(Cu,Fe,Mn)$	12,3	0,85
Al_7Cu_2Fe	5,2	0,17
$(Al,Cu)_6Mn$	4,3	0,11
Indéterminé	16,9	0,37

Le composé Al_2CuMg, également appelé « phase secondaire » ou « phase S » est le principal composé intermétallique présent dans la structure [4]. Cette phase joue un rôle important dans les processus de corrosion. Ce dernier point sera abordé dans la suite de ce chapitre (*cf.* I.2.b.ii).

I.2. Généralités sur la corrosion de l'aluminium et ses alliages

Le terme de corrosion traduit la détérioration d'un élément par réaction chimique ou électrochimique avec son environnement. Ce phénomène prend plus particulièrement effet sur les systèmes métalliques. En effet, certains d'entre eux sont très sensibles à l'environnement extérieur tel qu'un milieu acide, basique ou oxydant.

I.2.a. Les formes de corrosion

Deux principales formes de corrosion se distinguent : la corrosion généralisée (ou uniforme) et la corrosion localisée, selon que les sites anodiques et cathodiques sont discernables (corrosion localisée) ou pas à la surface du matériau.

i. *Corrosion généralisée*

La corrosion généralisée est la forme la plus classique et est essentiellement observée dans les milieux très acides ou très alcalins dans lesquels le film d'oxyde peut se dissoudre plus rapidement qu'il ne se reforme [5]. Ce film passif, qui ralentit la vitesse de corrosion par effet barrière, correspond à un oxyde d'aluminium Al_2O_3 appelé alumine, typique des alliages d'aluminium. La corrosion généralisée se caractérise par la formation de microcavités dont la taille est de l'ordre du micromètre. Ce phénomène engendre ainsi une perte de matière, et ce, de façon continue dans le temps. La vitesse de dissolution peut varier de quelques microns par an à plusieurs microns par heure en fonction de la nature du milieu.

ii. ***Corrosion localisée***

La corrosion localisée est définie comme un phénomène altérant des sites localisés d'un matériau. Elle est engendrée par la présence d'hétérogénéités de microstructure mais également par l'exposition à un environnement agressif principalement en milieu électrolytique, c'est-à-dire dans un milieu où le transport de courant est permis par le déplacement des ions. Ce type de corrosion s'observe sous différentes formes [5] :

* *Corrosion par piqûres :* La corrosion par piqûres est généralement déclenchée par la présence d'ions halogénures (principalement des ions Cl^- mais également F^-, Br^- et I^-) en milieu oxydant (présence de protons ou d'oxygène). Elle se manifeste sur des métaux ou alliages métalliques protégés par un film mince et passif tel qu'un oxyde. Cet oxyde présente généralement de nombreux points faibles tels que des défauts sous forme de microfissures. Lorsque certains de ces sites adsorbent les espèces agressives de l'électrolyte, l'initiation et la propagation de la piqûre dans le substrat métallique prennent effet. Cela engendre une multitude de piqûres dont certaines se repassivent instantanément [6]. Les plus grandes piqûres conduisent à la formation de cavités larges de quelques dizaines de micromètres de diamètre. Un mécanisme détaillé de ce phénomène de corrosion par piqûre sur alliage d'aluminium est présenté dans la partie I.2.b.ii.

* *Corrosion caverneuse :* Cette forme de corrosion se développe dans des zones appauvries en oxygène. Il s'agit principalement de milieux confinés (crevasses, fissures, espaces sous un dépôt) où l'oxygène accède difficilement. Une pile d'aération différentielle se produit entre ces zones et le métal en contact avec l'électrolyte. L'acidification et l'augmentation de la concentration en espèces agressives prennent alors effet dans ces zones. La corrosion s'amorce lorsque le pH de dépassivation du métal est atteint (pH 3 pour l'aluminium et ses alliages qui dépend notamment de la teneur en éléments d'alliage).

* *Corrosion galvanique :* La corrosion galvanique prend effet lorsque deux métaux de potentiels électrochimiques différents sont mis en contact dans un milieu électrolytique. Cela conduit à la formation d'un couple galvanique plus communément appelé « pile ». Le métal le plus noble prend le rôle de cathode tandis que le métal le plus électronégatif constitue l'anode et se dégrade rapidement par oxydation du métal. L'aluminium, par exemple, est un métal qui a un comportement très anodique par rapport à la plupart des métaux couramment utilisés.

* *Corrosion intergranulaire :* La corrosion intergranulaire est une forme de corrosion structurale. Elle dépend donc de la microstructure d'un matériau et plus précisément des joints de grains. Elle se propage selon ces joints de grains et peut atteindre des profondeurs

suffisamment importantes (fissures) pour dégrader les propriétés mécaniques d'une pièce métallique. Les alliages métalliques sont particulièrement sensibles à cette forme de corrosion du fait de la distribution hétérogène en éléments d'additions et particules intermétalliques dans la matrice.

* *Corrosion sous contrainte :* Il s'agit d'une autre forme de corrosion, de type structurale, qui ne sera pas la forme majeure de corrosion dans le cas de cette étude.

I.2.b. Sensibilité à la corrosion de l'aluminium et ses alliages

i. ***Aluminium pur***

L'aluminium est l'un des métaux les plus faciles à oxyder [7]. Cette caractéristique en fait d'ailleurs un élément très utilisé en tant que combustible, par exemple, dans les boosters de fusée [4]. Cette faculté à former rapidement un oxyde, que ce soit en milieu aqueux ou aéré, est dû à son potentiel standard très électronégatif qui vaut -1,66 V/ENH (ENH = Electrode Normale à Hydrogène). Lors de la mise en contact du métal avec un milieu oxydant, un film d'oxyde passif, principalement de l'alumine Al_2O_3 amorphe très adhérent, se crée en surface [4]. Ce film d'oxyde d'aluminium d'une épaisseur de 2 à 4 nm [8] concentre une quantité importante de microfissures du fait de sa dureté élevée et de sa fragilité [9]. Cependant, ce film a tendance à s'hydrolyser en milieu humide ce qui engendre la formation d'une seconde couche d'oxyde hydraté en surface (Al_2O_3, $3H_2O$ et AlOOH, H_2O). L'ensemble des deux couches protège l'aluminium de l'environnement externe agressif. Cependant, cet oxyde ainsi créé n'est stable et ne confère un effet barrière au métal que dans une certaine gamme de pH (à pH neutre : $4 < pH < 9$) [10,11]. Le diagramme de Pourbaix de l'aluminium dans l'eau à 25°C présenté sur la Figure I.1 [10,11] donne des informations sur les différents états de l'aluminium en fonction du potentiel et du pH.

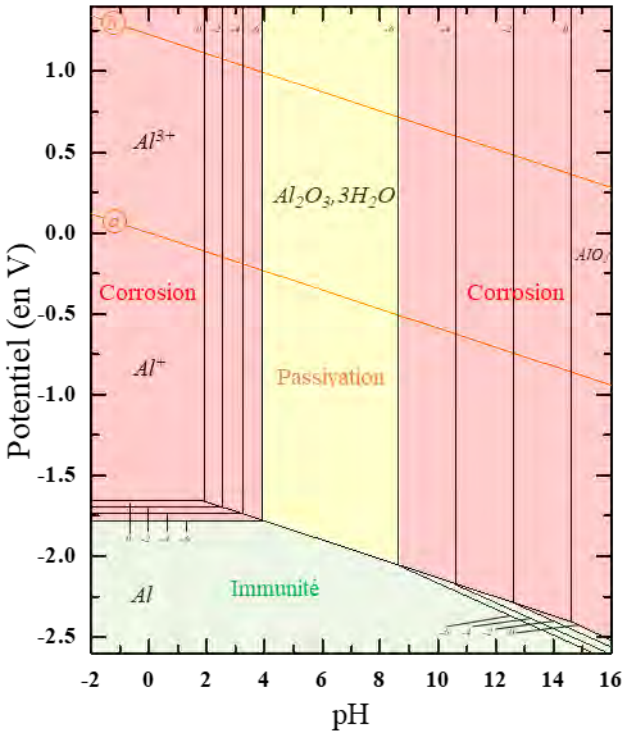


Figure I.1 – Diagramme de Pourbaix de l'aluminium dans l'eau pure à 25°C

Trois états se distinguent sur le diagramme de Pourbaix de l'aluminium :

- Un état dans lequel le métal est sujet à la corrosion. Il s'agit de la dissolution du métal au cours de laquelle l'élément Al s'oxyde à l'état +III. Ce phénomène de corrosion se trouve à des valeurs de pH inférieures à 4 pour lesquelles l'aluminium est présent sous forme de cation Al^{3+} :

$$Al + 3H^{+} \rightarrow Al^{3+} + {}^{3}/_{2}\, H_2 \qquad \text{Eq. I.1}$$

Il apparaît également à des valeurs de pH supérieures à 9 pour lesquelles l'aluminium est présent sous forme anionique AlO_2^{-} :

$$Al + H_2O + OH^{-} \rightarrow AlO_2{}^{-} + {}^{3}/_{2}\, H_2 \qquad \text{Eq. I.2}$$

- Le domaine de passivation est compris entre des valeurs de pH de 4 à 9. Dans ce domaine, la couche d'oxyde (et/ou hydroxyde) d'aluminium est stable et présente un degré d'oxydation +III. Les espèces ioniques H^{+} et OH^{-} étant peu présentes, la couche passive se forme principalement selon l'Equation suivante :

$$4Al + 3H_2O + {}^{3}/_{2}\, O_2 \rightarrow 2Al_2O_3 + 3H_2 \qquad \text{Eq. I.3}$$

- Enfin, le domaine d'immunité traduit la stabilité de l'aluminium au degré d'oxydation zéro. Il s'agit d'un domaine impossible à atteindre en solution aqueuse car il nécessite des valeurs de potentiel très négatives.

ii. ***Alliages d'aluminium***

Dans le cas des alliages d'aluminium et plus particulièrement de l'alliage AA2024-T3, les particules intermétalliques formées lors du traitement thermomécanique tendent à diminuer la résistance à la corrosion localisée. De nombreux travaux de recherche ont été réalisés pour comprendre les raisons de cette sensibilité à la corrosion. En 1995, Buchheit [12] a recensé toutes les valeurs de potentiel de corrosion précédemment reportées dans la littérature de ces phases secondaires dans le cas des alliages d'aluminium de type Al-Cu. Une partie de ces valeurs est présentée dans le Tableau I.5 et correspond à une mesure du potentiel des particules en milieu agressif oxydant (53 g/L de NaCl avec 3 g/L de H_2O_2) [13]. Ces données permettent de souligner le comportement cathodique ou anodique des particules intermétalliques en fonction de leur composition chimique. Cela suppose qu'elles vont donc avoir une grande influence sur les microcouplages galvaniques présents en surface de l'alliage ou à cœur. Ces microcouplages sont souvent à l'origine de corrosion localisée [14].

Tableau I.5 – Potentiel de corrosion de quelques particules intermétalliques présentes dans l'alliage 2024-T3 dans une solution corrosive composée de 53 g/L de NaCl avec 3 g/L de H_2O_2 (ASTM G69) [13]

	Particules intermétalliques	**Potentiel de corrosion (en V/ECS)**
Particules cathodiques	Si	-1,7
	Al_3Ni	-4,3
	Al_2Cu	-4,4
	Al_3Fe	-4,7
	Al_6Mn	-7,6
	Al	**-8,4**
Particules anodiques	Al_2CuMg	-9,1
	$MgZn_2$	-9,6
	Al_3Mg_2	-11,5
	Mg_2Si	-11,9
	Al_8Mg_5	-12,4

Buchheit et al. [3,15] ont également évoqué un phénomène de "déalliation" (de l'anglais "dealloying") prenant place au niveau des particules intermétalliques moins nobles que la matrice. Une illustration de ce phénomène est présentée sur la Figure I.2. Il s'agit en fait d'une

dissolution préférentielle de l'élément Mg et, dans une moindre mesure, de Al, au niveau des particules Al_2CuMg. Comme vu précédemment (*cf.* Tableau I.4), ces particules sont prépondérantes en nombre et en fraction surfacique dans l'alliage 2024-T3. La déalliation conduirait ensuite à la formation de particules poreuses enrichies en élément Cu et ayant un comportement plus cathodique que l'aluminium.

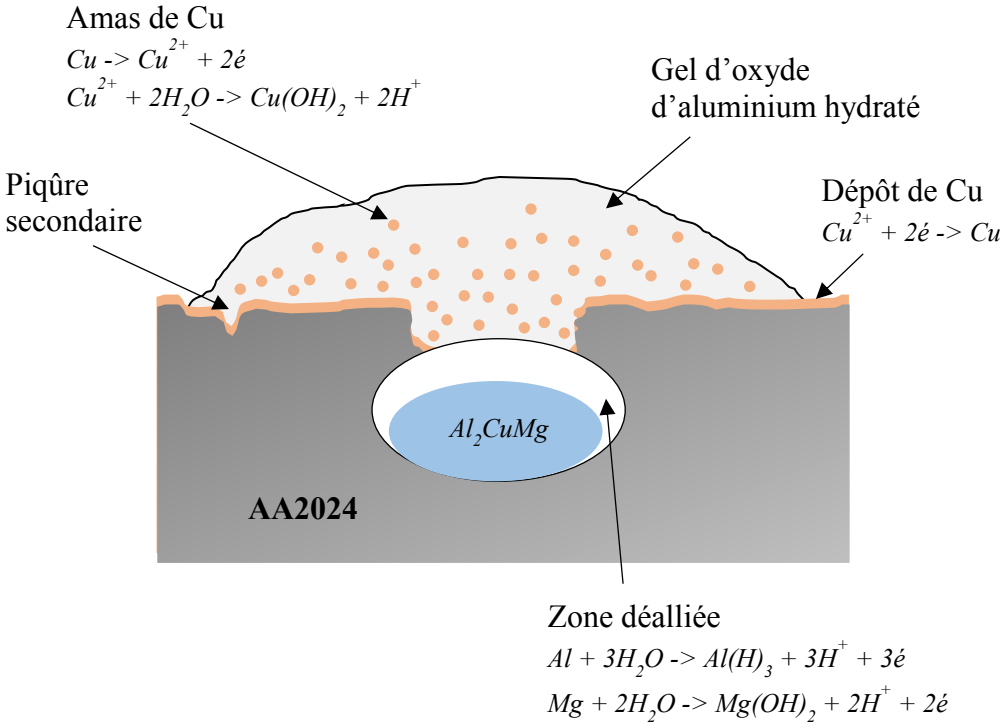


Figure I.2 – Mécanisme de déalliation des particules intermétalliques Al_2CuMg [15]

Des micro-couplages galvaniques se forment entre les particules au comportement cathodique (naturellement cathodiques ou après déalliation) et la matrice aluminium et mènent à la dissolution de la matrice d'aluminium telle que présentée par le mécanisme de la Figure I.3. L'alliage AA2024-T3 est très sensible à la corrosion par piqûre. En effet, cette forme de corrosion s'amorce et se propage plus facilement en présence de particules cathodiques.

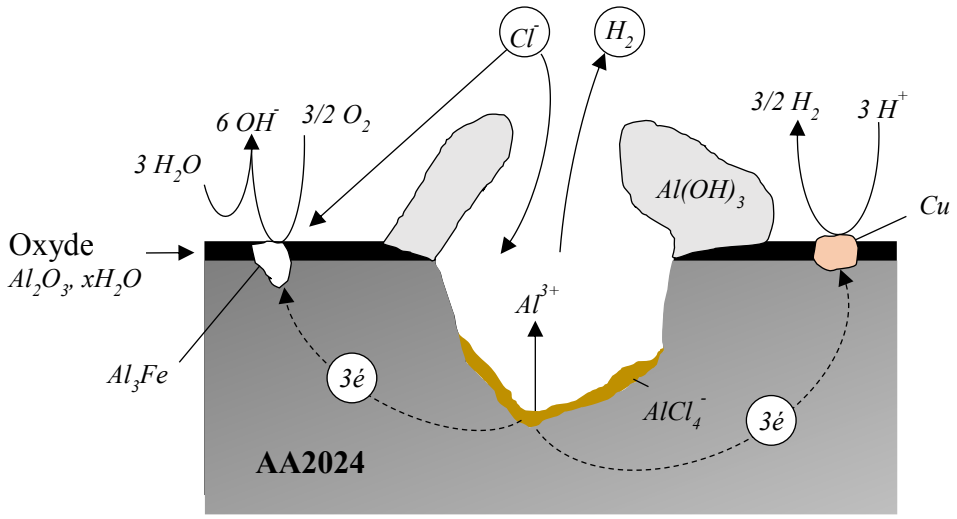


Figure I.3 – Proposition de mécanisme de la piqûration d'alliage d'aluminium [5]

Ce mécanisme de corrosion, plutôt complexe, a été décrit en dix étapes par Reboul et al. [5]. Cependant, deux grandes phases se distinguent : l'amorçage et la propagation [16,17] :

* *Amorçage de piqûre :* La phase d'amorçage correspond à l'adsorption des ions Cl^- en surface du film d'oxyde d'aluminium principalement au niveau des défauts. Des travaux de Szklarska-Smialowska [6] ont montré que la surface d'un oxyde est en effet hétérogène et qu'elle présente donc plusieurs sites d'adsorption avec des énergies différentes. Seulement quelques-uns de ces sites permettent réellement l'adsorption des espèces agressives. Ces ions agressifs vont ensuite migrer et diffuser à travers le film d'oxyde jusqu'à l'interface avec le métal [18]. La migration est plus ou moins favorisée en fonction du pH local. En effet, en-dessous d'une certaine valeur de pH (pH correspondant au potentiel de charge nulle et qui vaut 9,5 dans le cas de l'oxyde d'aluminium [19,20]), les ions Cl^- sont électrostatiquement attirés. Il se produit alors, dans le temps, la rupture locale du film d'oxyde et le substrat est mis à nu.

* *Propagation de piqûre :* La propagation d'une piqûre suit une série de réactions électrochimiques. Il s'agit de réactions d'oxydoréduction avec transfert d'électrons (perte d'électron à l'anode (fond de piqûre) et gain d'électron à la cathode). En fond de piqûre, il y a dissolution de l'aluminium par la réaction d'oxydation suivante (Eq. I.4) :

$$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^- \qquad \text{Eq. I.4}$$

Les ions Al^{3+} réagissent avec les ions Cl^- pour former un complexe chloruré $AlCl_4^-$ en fond de piqûre. L'hydrolyse de ce complexe engendre la production de protons et donc la chute du pH

(compris entre 1 et 3) ce qui entretient voire accentue la propagation [21]. En parallèle, à la surface de la piqûre, un transfert d'électrons vers les particules intermétalliques cathodiques s'effectue selon deux types de réactions cathodiques (Eq. I.5 et I.6) :

$$3H^+ + 3e^- \rightarrow {}^3/_2\, H_2 \qquad \text{Eq. I.5}$$

$${}^3/_2\, O_2 + 3e^- \rightarrow 6OH^- \qquad \text{Eq. I.6}$$

Il y a alors augmentation du pH et ce milieu de plus en plus alcalin entraîne la précipitation des ions Al^{3+} à l'extérieur de la piqûre. En effet, ces ions Al^{3+} s'hydrolysent au contact de l'électrolyte (plus précisément au contact de l'eau) pour former des ions $Al(OH)^{2+}$ et précipitent sous forme d'amas d'$Al(OH)_3$. Le dépôt de cet hydroxyde d'aluminium peut obstruer l'ouverture de la piqûre et ralentir ou arrêter le processus de corrosion [5].

Les modes de corrosion de l'alliage 2024-T3 ayant été décrits, de nombreux travaux se sont consacrés à diminuer sa sensibilité à la corrosion.

I.3. Solutions anticorrosion et réglementation

Dans le secteur aéronautique, les matériaux sont soumis à des variations atmosphériques et de températures importantes. Ces conditions dépendent de leur domaine d'utilisation, les pièces en alliage d'aluminium sont par exemple exposées à des températures comprises entre - 50 et 150°C. Afin de s'assurer de la durabilité des pièces et donc de celle de la structure finale, il est indispensable de protéger le matériau via un traitement de surface qui permet de créer ou d'amplifier le caractère anticorrosif, adhérent, isolant ou encore lubrifiant (et bien d'autres) d'un matériau. Plusieurs types de revêtements et traitements de surface existent afin de protéger les alliages métalliques de la corrosion. Ainsi, il est possible de les séparer en quatre grandes classes [22] :

* *Revêtements simples :* Le matériau d'apport ne réagit pas ou peu avec le substrat métallique. Il s'agit d'un simple dépôt à la surface de ce dernier.

* *Traitements de conversion :* Le matériau d'apport réagit seulement en surface du substrat métallique. La couche ainsi formée dépend de la composition du matériau d'apport mais également de la composition du substrat.

* *Traitements par diffusion :* Le matériau d'apport réagit en surface du substrat mais diffuse également dans celui-ci et peut réagir avec lui.

* *Traitements par transformation structurale :* Le matériau d'apport correspond au substrat métallique lui-même. Aucun composé n'est additionné. La surface est ainsi modifiée par des moyens mécaniques et/ou thermiques.

I.3.a. Moyens de protection contre la corrosion

Comme déjà présenté dans la partie précédente, l'une des principales sollicitations environnementales pour l'alliage 2024-T3 est liée au phénomène de corrosion. Dans le cas des alliages d'aluminium, un traitement de surface est nécessaire afin de s'affranchir ou de ralentir les phénomènes de corrosion pouvant s'initier à la surface du métal. L'un des principaux traitements de surface utilisés est la conversion électrochimique ou chimique. Ces procédés s'intègrent généralement dans un système peinture tel que celui présenté sur la Figure I.4 [23]. La conversion ou l'anodisation ont pour rôle de protéger contre la corrosion et de promouvoir l'adhérence du primaire de peinture. Ce dernier joue également un rôle important contre la corrosion et se compose également d'inhibiteur de corrosion. Enfin, la finition est la couche finale de peinture qui est parfois présent à but décoratif mais surtout afin d'offrir une protection anticorrosion supplémentaire.

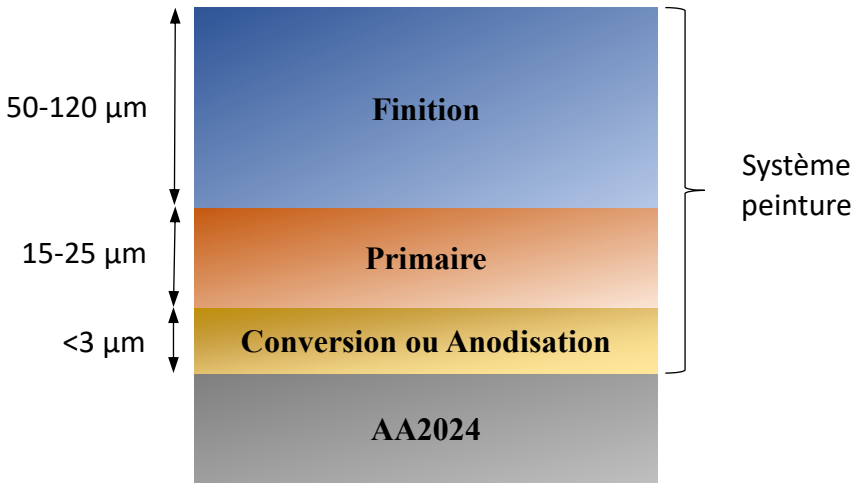


Figure I.4 – Schéma d'un système peinture classiquement utilisé dans l'aéronautique [23]

i. ***Traitement de conversion électrochimique ou anodisation***

Ce procédé est le plus utilisé dans le secteur aéronautique pour ses propriétés anticorrosion intrinsèques, son aptitude à l'adhérence des peintures et son influence modérée sur les caractéristiques de l'alliage sous-jacent. Il nécessite d'immerger la pièce métallique dans

un bain contenant un électrolyte. L'application d'un courant sous tension imposée (matériau à traiter en tant qu'anode) permet de faire croître une couche d'oxyde à partir du métal de base. L'épaisseur de couche est de quelques micromètres. Les caractéristiques de la couche se contrôlent en modifiant les paramètres électriques (générateur) et chimiques (électrolyte). Des bains à base d'acide sulfurique (OAS pour Oxydation Anodique Sulfurique) permettent, par exemple, d'atteindre des épaisseurs de couches comprises entre 5 et 25 µm. Les bains à base d'acide chromique (OAC pour Oxydation Anodique Chromique) ou d'acide phosphorique conduisent plutôt à des épaisseurs comprises entre 2 et 8 µm. Il existe aussi des anodisations dites « dures » qui forment en surface de l'alliage une couche d'oxyde qui peut atteindre 500 µm d'épaisseur. Cette dernière présente d'excellentes performances en anticorrosion et une microdureté très élevée (400 $HV_{0,05}$). En plus d'être épaisses, les couches d'anodisation sont généralement poreuses (à l'exception des anodisations « dures »). Un traitement de colmatage par conversion chimique ou à l'eau bouillante est requis pour former un oxyde hydraté compact. Les couches anodiques favorisent également l'accroche de revêtements organiques par effet mécanique et chimique [24].

Dans le cadre du projet FUI NEPAL, les travaux se focalisent seulement sur le second type de traitement de conversion : la conversion chimique.

ii. ***Traitement de conversion chimique***

Il s'agit d'un second type de traitement de conversion largement employé pour la protection des alliages d'aluminium car il convient parfaitement pour une mise en œuvre à la fois rapide et peu coûteuse. En effet, à la différence de la conversion électrochimique, ce procédé ne dépend que de la composition du bain et des conditions opératoires (temps, température, pH) puisqu'aucun courant n'est appliqué. Les couches de conversion ainsi formées sont plus fines mais offrent de bonnes performances en termes d'anticorrosion et d'adhérence. Pour les alliages d'aluminium, les couches sont classiquement obtenues dans des bains acides ou basiques qui se composent également d'inhibiteurs de corrosion [2]. A ce jour, l'inhibiteur le plus efficace et le plus utilisé pour ce type d'applications est le chrome (VI) (chromatation) avec un premier substitut récent qu'est le chrome (III).

I.3.b. Couches de conversion à base de chromates ou de chrome (III)

Les couches de conversion à base de chromates ont pris une place importante dans le secteur aéronautique car elles offrent d'excellentes performances contre la corrosion.

Cependant, l'évolution des réglementations environnementales (notamment REACh dont l'échéance est prévue pour 2024 [25]) vise leur suppression à court ou moyen terme. Des solutions de conversion de substitution à base de chrome (III) ont été développées depuis plusieurs années et seront aussi présentées dans ce paragraphe.

i. ***Couche de conversion à base de chrome hexavalent***

Les couches de conversion à base de chrome hexavalent (CCC, de l'anglais "Chromate Conversion Coating") sont les couches de conversion les plus utilisées et les plus efficaces à ce jour.

* *Mécanisme de formation de couche :* Les CCC sont élaborées par immersion du substrat métallique dans une solution aqueuse à base de chrome hexavalent. Plus précisément, cette solution se compose d'un sel de Cr^{6+} (CrO_3 ou $Na_2Cr_2O_7$), d'un sel de fluorures F^- (NaF ou KF) et d'un sel de ferrocyanures $[Fe(CN)_6]^{3-}$. Plusieurs solutions commerciales existent sur le marché telles que l'Alodine 1200S de Henkel [26] ou l'Iridite de MacDermid [27]. D'autres additifs peuvent être présents dans la solution tels que du tétrafluoroborate de potassium KBF_4 et de l'hexafluorozirconate de potassium K_2ZrF_6 [26]. Les rôles des différents constituants de ces solutions sont précisés dans la littérature. Les sels de CrO_3 ou $Na_2Cr_2O_7$ sont les précurseurs principaux puisqu'ils sont la source d'inhibiteur de corrosion, en l'occurrence le Cr^{6+}. Les ions fluorures F^- présents dans les composés NaF, KF ou KBF_4 ont un rôle d'activateur de la surface métallique. Ils dissolvent partiellement la couche d'alumine native selon l'Equation I.7:

$$Al_2O_3 + 2xF^- + 6H^+ \rightarrow 2AlF_x^{3-x}(soluble) + 3H_2O \qquad \text{Eq. I.7}$$

Cette couche d'oxyde natif est épaisse de 2 à 4 nm, les fluorures ne l'éliminent pas complètement ce qui permet la diffusion ionique de Al^{3+} et le passage des électrons par effet tunnel [28]. Les réactions de réduction peuvent donc voir lieu à la surface de la couche d'alumine et le dépôt de la couche de conversion est alors possible. Le ferricyanure $[Fe(CN)_6]^{3-}$ est utilisé en tant que catalyseur afin d'accélérer la réaction d'oxydoréduction entre le substrat d'aluminium et les ions chromates (Eq. I.8) :

$$Cr_2O_7^{2-} + 2Al + 8H^+ \rightarrow 2Al^{3+} + 2Cr(OH)_3 + H_2O \qquad \text{Eq. I.8}$$

Le ferricyanure réagirait aussi avec l'aluminium métallique et se réduirait en $[Fe(CN)_6]^4$. Ce composé favoriserait ensuite la réduction du Cr(VI) en Cr(III) et par conséquent,

la formation de la couche et l'épaississement de celle-ci par formation d'oxyde Cr_2O_3 [29–32]. Enfin, le dernier composé généralement utilisé dans les CCC est l'hexafluorozirconate K_2ZrF_6. Il a été mis en évidence par Chidambaram et al. [33] que les ions ZrF_6^{2-} permettent de diminuer la tension interfaciale sur le substrat ce qui augmente la mouillabilité de ce dernier. Une couche hydratée de Al-Zr-F-O se forme alors. L'uniformité de la couche de conversion en est améliorée.

* *Structure et composition de couche :* La couche de chromatation formée est essentiellement composée, outre l'aluminium oxydé, d'un mélange de chrome trivalent Cr(III) sous forme d'oxyde hydraté et de chrome hexavalent Cr(VI) adsorbé [32,34,35]. La couche contient également des éléments du bain tels que des fluorures et ferricyanures [36]. D'autre part, des études de Rabbo et al. [37] ont montré que la couche CCC est principalement de type amorphe sur un substrat d'aluminium pur. Enfin, Hughes et al. [31] ont proposé une structure en trois couches pour les CCC qu'ils étudient par spectroscopie photoélectronique X (XPS). La couche externe serait composée d'hydroxyde CrOOH, de ferrocyanures $[Fe(CN)_6]^{3-}$ et d'espèces chromatées Cr(VI). La couche intermédiaire serait un mélange d'oxyde Cr_2O_3 et d'hydroxyde CrOOH imprégné de fluorures F^- et de ferrocyanures $[Fe(CN)_6]^{3-}$. Enfin, la couche interne se composerait plutôt d'oxyfluorures (Cr,Al)OF et d'oxyde d'aluminium Al_2O_3.

* *Mécanisme de protection contre la corrosion :* Les nombreux travaux réalisés sur les couches de conversion au chrome hexavalent ont mis en évidence que la protection contre la corrosion apportée par ces couches est liée à une combinaison de facteurs [38]. La couche CCC agit tout d'abord en tant que barrière vis-à-vis des ions agressifs. Cet effet barrière est principalement induit par la couche d'oxyde de Cr(III) qui est insoluble en milieu aqueux. La présence d'espèces chromatées Cr(VI) adsorbées à la surface, mis en évidence par XPS et spectrométrie d'absorption des rayons X (XANES), joue également un rôle important puisque l'adsorption des ions Cl^- n'est alors pas possible (ou du moins réduite). D'autre part, le Cr(VI) présent dans la couche la rend active en lui conférant un effet autocicatrisant. Plus précisément, le Cr(VI) présente la faculté de se dissoudre sous forme d'ions $HCrO_4^-$ ou CrO_4^{2-} puis de migrer au niveau des défauts localisés (zones non recouvertes ou défectueuses). Il se réduit ensuite sous forme d'hydroxyde de Cr(III), $Cr(OH)_3$, par un processus d'oxydation-réduction ce qui améliore la résistance à la corrosion du métal en limitant la diffusion des espèces agressives vers le substrat [39–41].

ii. ***Réglementation environnementale REACh***

Plusieurs études se sont concentrées sur la toxicité du chrome hexavalent [42,43]. Des risques élevés de toxicité et de cancer chez l'être humain ont été démontrés. En effet, des recherches ont révélé que le processus de réduction du Cr(VI) en Cr(III) conduit à un endommagement de l'ADN [23,43,44]. Aux Etats-Unis, un texte intitulé « Occupational Exposure to Hexavalent Chromium » rédigé en 2006 a pour but de réguler et d'encadrer l'utilisation du chrome hexavalent [45]. En Europe, la directive RoHS (« Restriction of Hazardous Substances ») impose une limitation du chrome hexavalent à 1000 ppm [46]. Le chrome hexavalent fait également partie de l'annexe XIV de la réglementation européenne REACh (« Registration, Evaluation and Autorisation of Chemicals »). Celle-ci prévoyait de soumettre son utilisation à autorisation à partir de Septembre 2017 [25]. Cependant en raison de la difficulté de remplacement de cet élément, cette date limite a été repoussée jusqu'en septembre 2024 avec toutefois des conditions d'utilisation restrictives soumises à autorisation.

Des recherches sur de nouvelles solutions de conversion sans chrome hexavalent sont à l'étude par ailleurs depuis plusieurs années. L'une des solutions les plus abouties et déjà commercialisée consiste à utiliser des précurseurs de chrome trivalent.

iii. ***Couche de conversion à base de chrome trivalent***

Les procédés à base de chrome trivalent (TCP, de l'anglais « Trivalent Chromium Process ») ont connu un fort développement suite à des études prometteuses [43,47]. Ce sont à ce jour les traitements de conversion qui atteignent des performances les plus proches de celles des conversions chimiques chromatées (CCC). Ce procédé TCP a d'ailleurs été breveté par la NAVAIR (« U.S. Naval Air Systems Command ») en 2002 [48].

Tableau I.6 – Composition des différents bains de TCP

Nom commercial	Composition	Référence
Metalast TCP-HF (Chemeon TCP-HF)	Cr^{3+}, ZrF_6^{2-}, F^-, BF^{4-}, SO_4^{2}	[48]
Alodine 5900S (Bonderite M-NT 650 Aero)	Cr^{3+}, ZrF_6^{2-}, F^-, BF^{4-}, SO_4^{2}	[49]
PreCoat A32	Cr^{3+}, ZrF_6^{2-}, F^-	[50]
Lanthane 613.3	Cr^{3+}, additif organique	[51]
SurTec 650	Cr^{3+}, ZrF_6^{2-}	[52]
Interlox 338	Cr^{3+}, ZrF_6^{2-}, inhibiteur de corrosion	[53]
TCS	Cr^{3+}, ZrF_6^{2-}, SO_4^{2-}	[54]

* *Mécanisme de formation de couche :* Les solutions commerciales TCP se composent généralement de chrome trivalent ainsi que de fluorozirconates. Le Tableau I.6 recense la composition des principales solutions commerciales, seuls les ions principaux sont mentionnés.

Contrairement aux couches de conversion chromatées (CCC), les couches de conversion TCP ne se forment pas par un processus d'oxydoréduction mais par précipitation d'oxy-hydroxydes de Cr/Zr due à l'augmentation locale du pH [49]. Li et al. [55] ont mesuré le pH de la solution à proximité de la surface à l'aide d'une micro-électrode de tungstène et ont noté une augmentation du pH de 3 unités dans un bain d'Alodine 5900S. Plusieurs réactions sont nécessaires à l'élaboration d'une couche TCP. Une première, similaire aux couches CCC, consiste en la dissolution partielle en milieu acide de la couche d'oxyde natif par les fluorures F^- (présents dans K_2ZrF_6 ou KBF_4). Cet amincissement de la couche d'oxyde natif est nécessaire à la formation d'une couche TCP comme l'ont montré Dardona et al. [56] par spectroscopie ellipsométrique in situ. L'aluminium métallique est, quant à lui, oxydé en ions Al^{3+} selon l'Equation I.4 présentée précédemment. La réaction complémentaire est la réduction des protons (Eq I.9) ou de l'oxygène dissous (Eq I.10) :

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \qquad \text{Eq. I.9}$$

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O \qquad \text{Eq. I.10}$$

La réduction de ces composés entraîne l'augmentation du pH local ce qui permet le dépôt d'oxy-hydroxydes de Cr/Zr par précipitation [49,57] (Eq. I.11 et I.12) :

$$ZrF_6^{2-} + 4OH^- \rightarrow ZrO_2.2H_2O_{(s)} + 6F^- \qquad \text{Eq. I.11}$$

$$Cr^{3+} + 3OH^- \rightarrow Cr(OH)_{3(s)} \qquad \text{Eq. I.12}$$

Li et al. [58] ont mesuré l'évolution du potentiel d'abandon (*cf.* Figure I.5) dans une solution TCP au cours de la formation de la couche. Ils ont mis en évidence plusieurs étapes. Dans un premier temps, une chute du potentiel entre 0 et 50-75 secondes est caractéristique de l'attaque de la couche d'alumine par les ions fluorures. La valeur du potentiel réaugmente entre 50-75 et 100-200 secondes. Cela est attribué à la formation de la couche et notamment à la précipitation des oxy-hydroxydes de Cr/Zr sur la surface [59]. Enfin, jusqu'à la fin de l'immersion, le potentiel est stable et cela est lié à la croissance continue de la couche. Les travaux de Dardona et al. [56] ont également mis en évidence un mécanisme en trois étapes.

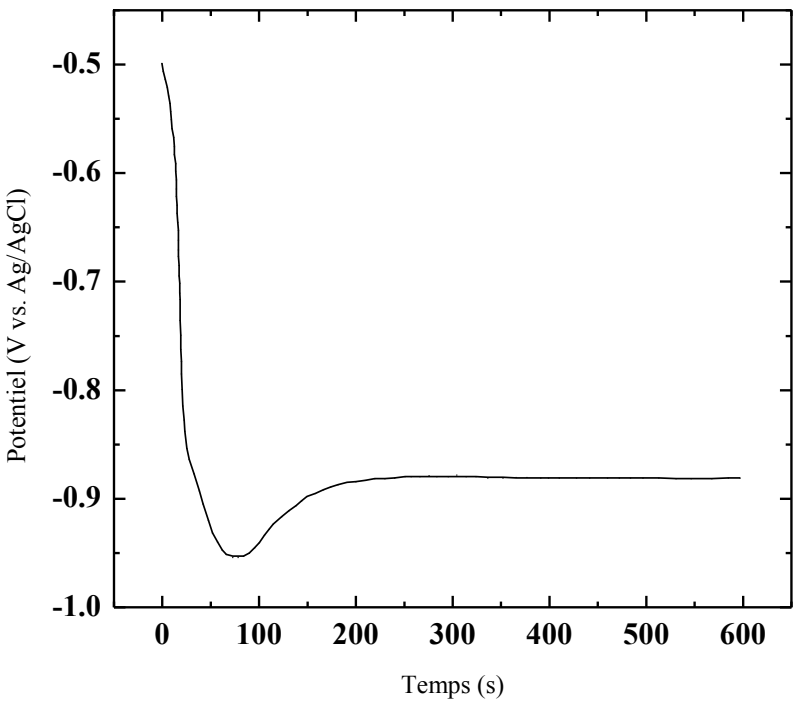


Figure I.5 – OCP en fonction du temps pendant la formation du TCP sur AA2024 de l'Alodine 5900 RTU [58]

* *Structure et composition de couche :* La structure des couches TCP a été largement étudiée dans la bibliographie. La composition et l'épaisseur peuvent légèrement varier en fonction des protocoles et solutions mis en œuvre. De manière générale, les conclusions se rejoignent sur plusieurs points. Guo et Frankel [49] ont démontré par MET/EDX que ces couches sont bi-structurées et d'une épaisseur comprise entre 40 et 120 nm. D'autres auteurs comme Li et al. [55] ou Chen et al. [60] ont également observé une épaisseur de cet ordre de grandeur (90 nm). La première couche à l'interface avec le substrat se compose majoritairement d'oxyde d'aluminium Al_2O_3 et de fluorures d'aluminium AlF_3 ou K_xAlF_{3+x}. Les travaux de Li et al. [58], via les spectroscopies Auger, XPS et GDOES, ont également validé la présence de fluorures d'aluminium dans cette couche interne. La deuxième couche se situe en surface et se compose plutôt d'oxy-hydroxydes de zirconium et, dans une moindre mesure, de chrome (environ 10 %mass.) [49,58]. En ce qui concerne la microstructure, les travaux de Guo et al. [49] soulignent la présence de nodules sphériques d'environ 200 nm de diamètre en surface du TCP. La présence de ces nodules confirme les étapes de précipitation puis de croissance de la couche et a été confirmée par Li et al. [58,59]. Il est intéressant de noter que cette caractéristique se retrouve également pour les couches de conversion CCC et pour les couches à base de zirconium [59,61]. Des études ont montré que la morphologie de cette couche TCP peut varier en fonction du temps d'immersion dans la solution de conversion. Par exemple, Chen et al. [57]

ont étudié la formation de la couche TCP sur alliage d'aluminium AA5052 et ont démontré qu'un temps trop long (de 300 à 600 s) engendre l'apparition de fissures dans la couche. Selon ces auteurs, leur présence serait dûe à un second phénomène de dissolution pour les temps d'immersion les plus longs.

* *Mécanisme de protection contre la corrosion :* La littérature recense peu d'études sur le mécanisme de protection anticorrosion des couches TCP. Ce type de couche permettrait d'offrir un effet barrière suffisamment efficace pour protéger le substrat et respecter les exigences de tenue à la corrosion [49,62,63]. Des études ont en effet démontré que la présence de chrome permet d'obtenir une couche plus dense comparée à des couches à base de zirconium seul [60]. La densité de la couche interne du TCP serait d'ailleurs plus marquée selon Dong et al. [64] ce qui bloque le passage des ions agressifs jusqu'au substrat. Li et al. [58] ont montré que la couche de TCP induit une protection anodique par un blocage physique des sites riches en aluminium et une protection cathodique par un blocage physique des particules intermétalliques riches en cuivre. En plus de cet effet passivant marqué, la protection dite "active" des couches TCP a été démontrée par des travaux de Guo et al. [63] sur l'alliage AA2024-T3. Les auteurs ont immergé la surface d'un échantillon non converti et d'un échantillon recouvert d'une couche TCP dans un même électrolyte. Ils ont ensuite mis en évidence via une analyse XPS de la surface de l'échantillon et une analyse par spectrométrie de masse à plasma induit (ICP) de l'électrolyte que, lors de l'immersion d'une couche TCP dans un électrolyte semi-agressif, le chrome passe en solution et peut se redéposer sous forme de CrOOH et CrO_4^{2-}. Il s'agirait d'un mécanisme de formation transitoire du Cr(VI) qui serait tout d'abord dissous pour migrer vers les zones de défaut et s'y réduire. Selon Li et al. [65], la formation de Cr(VI) serait favorisée en milieu oxygéné au niveau des particules intermétalliques riches en cuivre. L'oxygène diffuserait à travers la couche de TCP hydratée et se réduirait en H_2O_2 au niveau des particules intermétalliques. Le peroxyde d'hydrogène ainsi formé, grâce à son fort pouvoir oxydant, oxyderait le Cr(III) en Cr(VI). Un schéma de ce mécanisme est proposé par Li et al. [65] sur la Figure I.6. De nombreuses études ont confirmé la présence du chrome hexavalent dans les couches de conversion TCP [49,52,58,62,65,66].

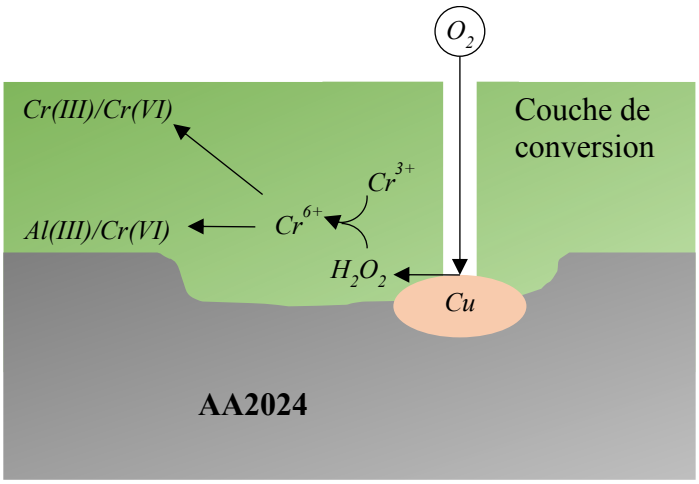


Figure I.6 – Mécanisme de formation du Cr(VI) proposé par Li et al [65] *au sein d'une couche TCP*

Le principe de fonctionnement des couches de conversion TCP, tout comme les couches CCC, peut donc s'expliquer par deux effets combinés :

- Ces couches ont tout d'abord un rôle de barrière vis-à-vis de l'électrolyte et notamment des ions agressifs. Cette propriété est induite par la formation d'une matrice principalement formée par un élément chimique qui ne présente qu'un seul état de valence stable (le zirconium à l'état +IV). En général, l'oxyde ainsi formé est peu soluble car il ne prend pas part à des réactions d'oxydoréduction.
- D'autres composés permettent d'intégrer à ces couches des éléments à plusieurs états de valence qui réagissent en milieu oxydant (exemple du chrome avec des états de valence +III et +VI stables). Les processus d'oxydoréduction engagés par ces éléments confèrent à la couche la capacité à s'autocicatriser.

iv. ***Post-traitement des couches de conversion chimique à base de Cr^{3+}***

Certains protocoles commerciaux ou études académiques utilisent une quatrième étape dite de post-traitement lors de la préparation des couches de conversion. Cette étape intervient donc généralement juste après l'étape de conversion et permet de modifier la microstructure et la composition chimique de la couche de conversion afin d'en améliorer les performances anticorrosion. Qi et al. [66] ont par exemple utilisé un post-traitement à l'eau à une température de 20°C pendant 120 sec. Ils ont montré qu'un post-traitement à pH 5 permettait d'augmenter la résistance à la corrosion contrairement à pH 9. En se basant sur un brevet déposé en 2013 [54], Ely et al. [67] ont également étudié, par XPS et spectrométrie de masse à ionisation secondaire par temps de vol (ToF-SIMS), l'effet d'un post-traitement à base de lanthane et de

peroxyde d'oxygène sur une couche TCP (*cf.* Tableau I.7) . Il a été démontré que l'utilisation d'un tel post-traitement permettait d'améliorer la résistance à la corrosion de la couche de conversion. Selon les auteurs, l'épaisseur de la couche n'a pas été modifiée mais la composition de surface a été enrichie en Cr(VI) et en La. Le peroxyde d'hydrogène facilite la pénétration du lanthane qui vient bloquer les pores et défauts de la couche. Cette dernière s'appauvrit en fluor et devient moins sensible à la déshydratation.

Tableau I.7 – Composition des différents bains de TCP

Solution	Composition	Référence
Conversion (TCS)	Cr^{3+}, ZrF_6^{2-}, F^-, SO_4^{2-}	[54]
Colmatage (PACS)	La^{3+}, H_2O_2	

Finalement, bien que le chrome hexavalent ne soit pas présent dans la solution de conversion et que les contraintes légales soient respectées, sa présence dans les couches TCP pourrait à nouveau soulever le problème lié à l'innocuité de cette solution compte tenu de la toxicité du Cr(VI). Il est donc nécessaire de trouver une solution totalement exempte de Cr(VI). Dans cette optique, de nombreuses recherches sur l'élaboration de couches de conversion ont pour but de s'affranchir totalement du chrome (hexavalent et trivalent).

I.4. Couches de conversion sans chrome

Depuis plus d'une vingtaine d'années, des inhibiteurs de corrosion autres que le chrome sont à l'étude. Ces recherches se sont surtout accentuées avec la mise en vigueur des récentes réglementations visant le chrome hexavalent, et indirectement, le chrome trivalent.

I.4.a. Inhibiteurs de corrosion compatibles REACh

Plusieurs substances chimiques ayant montré de bonnes performances anticorrosion ont été étudiées dans des traitements de conversion chimique. En plus d'être compatibles avec les normes environnementales de non-toxicité, ces éventuels inhibiteurs de corrosion doivent remplir des critères tels que l'abaissement de la vitesse de corrosion du métal (sans en affecter les propriétés mécaniques), la stabilité en présence d'espèces oxydantes et aux températures d'utilisation, l'efficacité à faible concentration et le coût réduit du procédé [68].

Les inhibiteurs de corrosion peuvent se distinguer en fonction de leur composition chimique, de leur mode d'action ou de la nature électrochimique du processus comme le présente le Tableau I.8 [68,69].

Tableau I.8 – Différentes catégories d'inhibiteurs de corrosion [69]

Paramètre	Catégories d'inhibiteurs de corrosion
Composition chimique	Organiques Inorganiques (minéraux)
Mode d'action	Adsorption Passivation (film passivant)
Processus électrochimique	Processus anodique Processus cathodique Processus anodique et cathodique

Le mécanisme d'action électrochimique mis en jeu par un inhibiteur de corrosion peut être anodique, cathodique ou mixte. Un inhibiteur cathodique inhibe les réactions électrochimiques au niveau des sites cathodiques qui sont principalement la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou la réduction du proton H^+ en milieu acide (Figure I.7-a). En revanche, les inhibiteurs anodiques forment une couche barrière sur la surface métallique et bloque les sites anodiques qui sont le siège de l'oxydation du métal (Figure I.7-b). L'association d'un inhibiteur cathodique avec un inhibiteur anodique permet de bloquer à la fois les réactions d'oxydation et de réduction et diminue considérablement la sensibilité à la corrosion par piqûre.

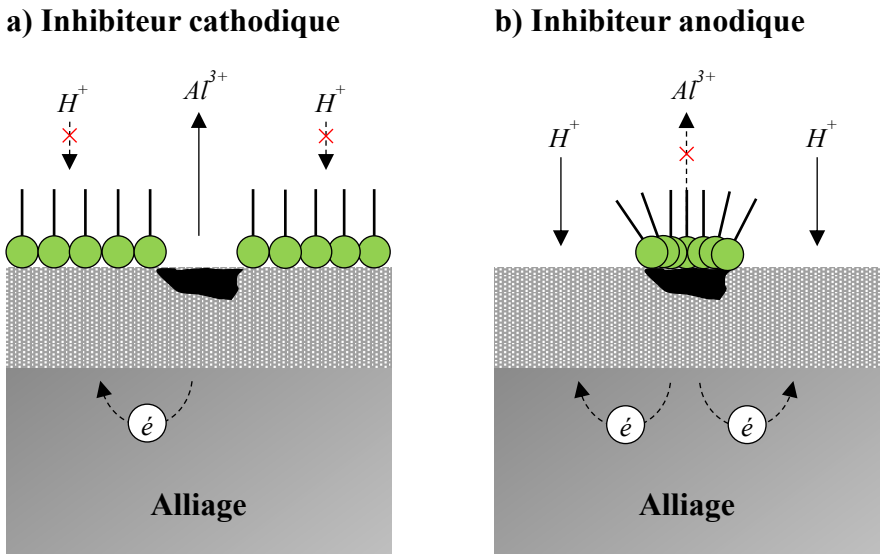


Figure I.7 – Formation du couche barrière cathodique (a) ou anodique (b) qui inhibe les réactions électrochimiques sur site cathodique et anodique. Sur ce schéma en milieu acide [70]

Un point sur les avancées en ce qui concerne l'utilisation d'inhibiteurs inorganiques dans les couches de conversion est présenté ci-dessous. Cet état de l'art se concentre avant tout sur deux familles d'éléments chimiques amplement étudiées pour ce type d'application et que l'on peut positionner sur la classification périodique des éléments établie par Mendeleïev (*cf.* Figure I.8). Il s'agit de la famille des lanthanides et de la famille des métaux de transition. Peu de travaux ont été réalisés sur alliages d'aluminium pour certains de ces éléments, c'est pourquoi cet état de l'art a été élargi à l'étude des propriétés anticorrosion sur différentes natures de substrat.

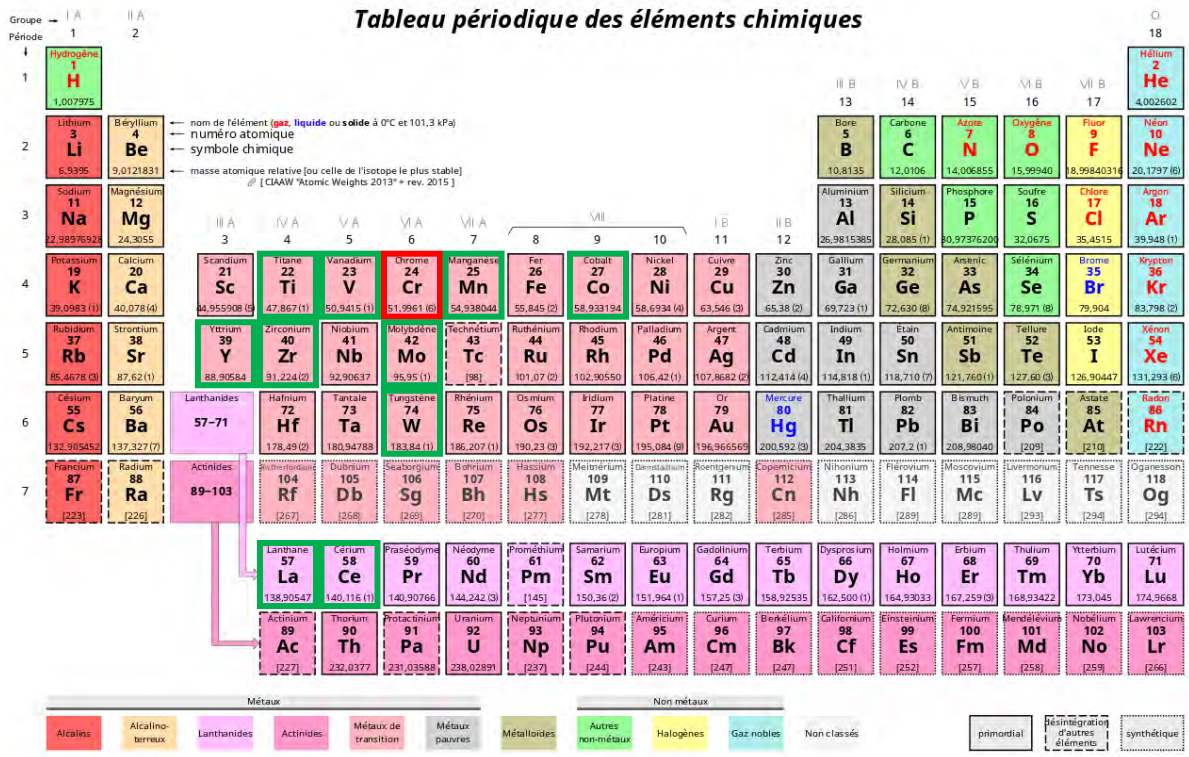


Figure I.8 – Tableau périodique des éléments chimiques. Les éléments qui font l'objet de cet état de l'art sont encadrés en vert

i. ***Lanthanides***

* *Cérium :* le cérium est un élément très abondant dans la nature. Il est l'un des éléments les plus étudiés en vue du remplacement du chrome. Son pouvoir inhibiteur (de type cathodique) a été largement exposé dans la littérature et notamment dans la revue de Harvey pour l'élaboration de couches de conversion sur alliages d'aluminium [71]. Cette terre rare serait l'une des plus efficaces contre la corrosion, du fait de ses deux états d'oxydation stables (+III et +IV) qui conduisent à la formation d'oxy-hydroxydes quasi-insolubles dans l'eau. De plus, l'article de Hayes et al [72] fait état d'un domaine de précipitation du cérium(IV) élargi

vers de faibles valeurs de pH suite à la révision du diagramme de Pourbaix du cérium [11]. La Figure I.9 permet de comparer l'évolution du diagramme de prédominance des composés du cérium suite aux travaux de Hayes et al. [72].

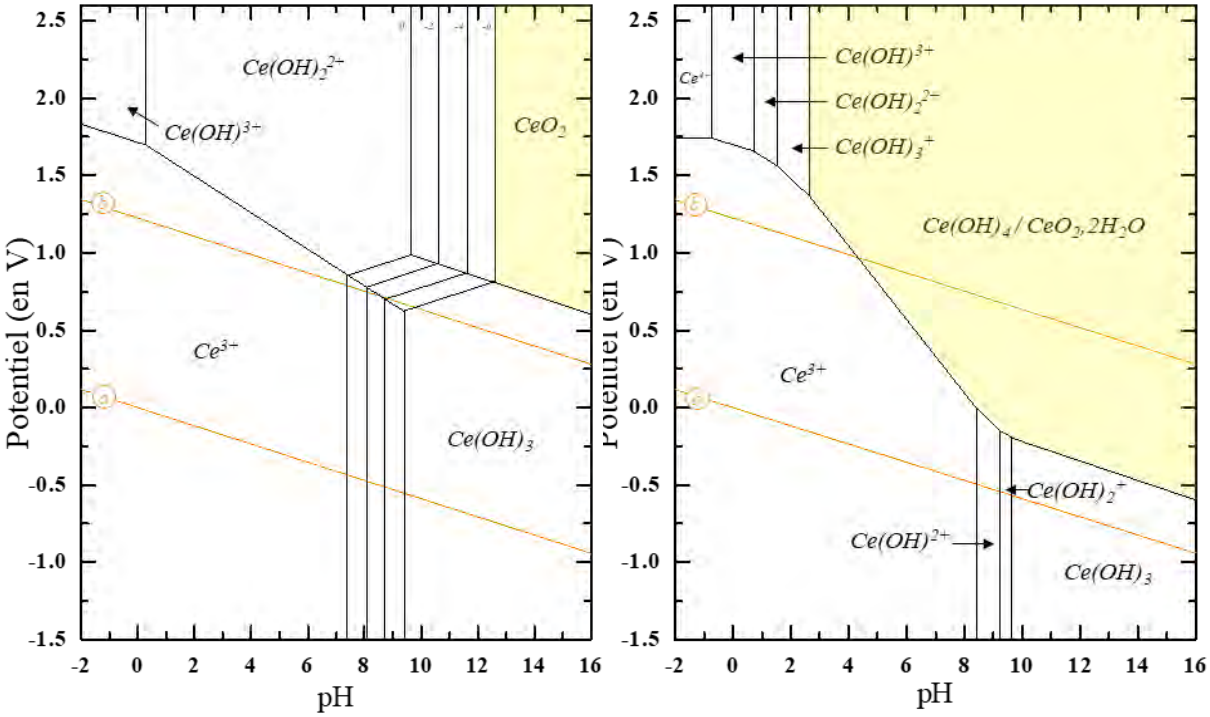


Figure I.9 – Diagramme de Pourbaix du cérium dans l'eau [11] *(a) et diagramme potentiel-pH du cérium dans H_2O-$HClO_4$ révisé* [72] *(b)*

Généralement, les protocoles d'élaboration de couches de conversion à base de cérium se basent sur le brevet de Wilson et Hinton [73]. Ces couches sont formées à pH faible (vers pH 2) à partir d'une solution de conversion contenant un sel de cérium(III) et du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 [74–78]. Le peroxyde d'hydrogène permet d'accélérer la formation de la couche par dissociation de H_2O_2 en OH^- et/ou par oxydation de Ce^{3+} en Ce^{4+}. Ainsi une couche de conversion plus épaisse et plus protectrice est formée. Bethencourt et al. [79] ont proposé une activation thermique afin d'amplifier la croissance du film. Deux types de mécanismes de formation de la couche sont proposés dans la littérature [78,80]. Dans les deux cas, la réduction de l'oxygène dissous joue un rôle prépondérant en surface de l'alliage et engendre l'augmentation locale du pH. Certains auteurs admettent que l'oxydation du cérium s'effectue dans la couche avec la précipitation préalable d'hydroxyde de cérium(III) $Ce(OH)_3$ puis l'oxydation en oxyde de cérium(IV) CeO_2 [81,82]. D'autres indiquent que cette étape d'oxydation a lieu en solution. Le Ce^{3+} s'oxyderait donc en Ce^{4+} pour ensuite précipiter sous forme d'oxyde de cérium(IV) CeO_2 [80,83]. Arnott et al. [84] ont analysé par spectroscopie des

électrons Auger et spectroscopie photoélectronique X une couche de conversion à base de cérium. Ils en ont conclu qu'elle se compose d'un mélange de cérium(IV) (CeO_2 et $Ce(OH)_4$) et de cérium(III) ($Ce(OH)_3$). Les couches à base de cérium sont amorphes et constituées de nodules de taille allant de 5 à 500 nm de diamètre. Elles sont généralement fissurées ce qui a été attribué à l'étape de séchage [71]. C'est pourquoi, certains post-traitements (phosphates, colmatage à l'eau chaude,…) sont parfois ajoutés pour diminuer le phénomène de fissuration et augmenter les propriétés barrières de la couche [85]. D'autres travaux ont démontré l'importance de certains facteurs comme la nature du précurseur. Par exemple, Dabalà et al. [86] ont observé que l'utilisation de nitrate de cérium(III) conduit à la formation d'une couche plus uniforme et plus fine qu'avec du chlorure de cérium(III). En termes de mécanisme de protection contre la corrosion, il est admis qu'une protection dite active du cérium est mise en jeu. En effet, l'oxy-hydroxyde de cérium(IV) peut se solubiliser en $Ce(OH)_2^{2+}$. Ce dernier se réduit en Ce^{3+} et précipite sous forme de $Ce(OH)_3$ au niveau des zones de défaut [87].

* *Lanthane :* Les propriétés anticorrosion du lanthane sont peu étudiées dans la littérature. Les oxy-hydroxydes de lanthane sont très stables thermiquement [88]. En revanche, contrairement au cérium, le lanthane et ses ions ne présentent pas de réactions d'oxydoréduction ce qui le rend intéressant pour l'inhibition de réactions cathodiques [89] et l'amélioration des propriétés barrières [90].

Des couches à base de lanthane ont déjà été étudiées dans quelques travaux, plus particulièrement en association avec du cérium [88,91]. Shoja Gharabagh et al. [92] ont élaboré une couche de conversion à base de lanthane sur alliage d'aluminium 2024-T3. La couche se compose d'une monocouche d'oxyde de lanthane La_2O_3 présentant quelques micro-fissures. Le lanthane est également utilisé en tant que post-traitement dans le but de colmater et de diminuer la susceptibilité à la fissuration [67].

ii. ***Métaux de transition***

* *Molybdène :* le molybdène se situe dans la même colonne du tableau périodique que le chrome. Il s'agit d'un métal de transition hypervalent et réductible en solution aqueuse [93]. Il peut se présenter sous différentes formes comme l'indique le diagramme potentiel-pH de la Figure I.10.

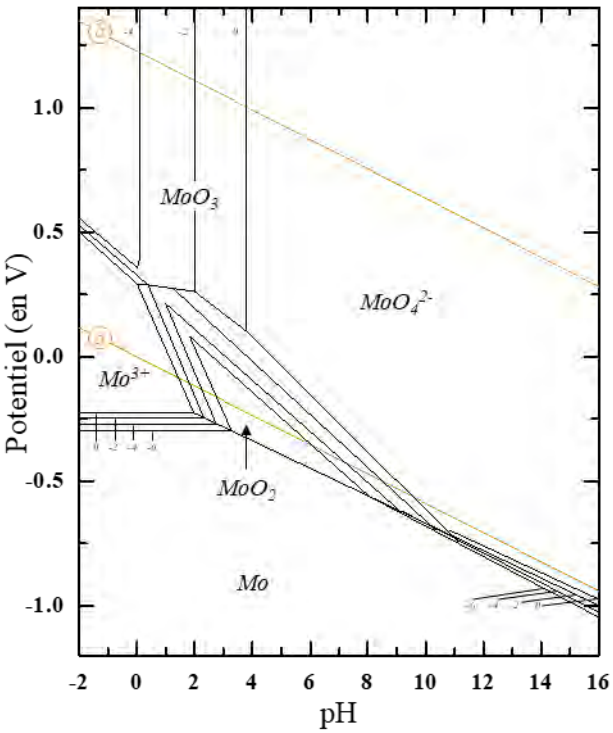


Figure I.10 – Diagramme potentiel-pH du molybdène Mo dans l'eau à 25°C [94]

Le molybdène agit en tant qu'inhibiteur de corrosion sous la forme d'ions molybdates MoO_4^{2-} très mobiles. Ces ions molybdates présentent une géométrie tétraédrique analogue à celle des chromates CrO_4^{2-}. Les molybdates sont des inhibiteurs de corrosion de type anodique et bloquent donc la réaction d'oxydation du métal [95]. De la même manière que les chromates, ils agissent par adsorption compétitive avec les ions chlorures Cl- au niveau des défauts comme l'expliquent Emregul et al. [96]. Ils précipitent ensuite sous forme d'oxydes. Monticelli et al. [97] confirment également cet effet inhibiteur lié à la formation d'une couche adsorbée qui fait barrière aux ions chlorures. Des travaux de Shaw et al. [98] ont mis en évidence une augmentation de la résistance à la corrosion par piqûres de l'aluminium (déposé par pulvérisation sur Si) suite à l'incorporation d'ions molybdates. Cependant, d'autres auteurs affirment que l'efficacité du molybdène est faible sur les alliages d'aluminium [23,99–102]. En effet, bien qu'ils agissent avec un mécanisme similaire aux chromates, leur pouvoir oxydant limité ainsi que leur taille plus importante les rendent moins efficaces [23]. Ces propriétés anticorrosion seraient plus mauvaises sur alliage 2024 riche en cuivre que sur alliage 7075 [103] et principalement dépendantes de la concentration en chlorures et non du pH [101].

Au niveau du mécanisme de formation des couches de conversion à base de Mo, des auteurs évoquent le fait que le molybdène atteint différents états d'oxydation (0, +III et +IV) avant de former un oxyde de Mo sur alliage d'aluminium [101]. Certains décrivent d'ailleurs la

bonne stabilité des oxydes de molybdène [23,43]. Liang et al. [102] ont également étudié l'efficacité et la composition d'une couche de conversion à base de molybdates et de phosphates. Ils obtiennent une meilleure résistance à la corrosion sur alliage d'aluminium 8021 et indiquent que cette couche se compose essentiellement de MoO_3, $(MoO_3)_x(P_2O_5)_y$ et de $Al_2(MoO_4)_3$. Hinton [104] a travaillé sur alliage d'aluminium 7075 et a mis en évidence les propriétés anticorrosion du molybdate. En effet, après immersion dans une solution à 0,01 mol/L de Na_2MoO_4 à pH 8, la couche de conversion a permis d'augmenter le potentiel de piqûration de 0,1 V/ECS ce qui est synonyme d'une meilleure protection contre la corrosion. La coloration dorée des couches de conversion à base de molybdate est une caractéristique importante pour les industriels car elle permet un contrôle visuel des pièces traitées. La coloration serait plus marquée en milieu acide [68]. D'autre part, Magalhães et al. [102] ont mis en évidence que la nature de l'acide utilisé pour l'ajustement du pH a une influence importante sur la morphologie des couches de conversion. Leur étude a montré que l'ajustement du pH avec H_3PO_4 conduit à des couches à base de molybdates plus compactes. Par contre, l'ajustement du pH avec H_2SO_4 et HNO_3 conduit à des couches fissurées.

* *Tungstène :* De la même manière que le molybdène, le tungstène est un élément qui fait partie de la même colonne du tableau périodique que le chrome. Il agit sous forme d'ions tungstates WO_4^{2-} et ses propriétés inhibitrices sont proches de celles du molybdène [68]. Plusieurs formes de tungstates peuvent exister en fonction du pH. Les domaines d'existence et/ou de prédominance des différentes espèces du tungstène dans l'eau pour une concentration de $[WO_4^{2-}]=10^{-4}$ mol/L sont présentés sur la Figure I.11. Ce diagramme potentiel-pH tiré des travaux de Anik et al. [105] confirme qu'à des valeurs de pH inférieures à 2, le tungstène précipite sous forme d'oxyde WO_3. En revanche, pour des gammes de pH autour de 5, deux formes sont en compétition, à savoir l'ion $W_{12}O_{39}^{6-}$ et l'ion WO_4^{2-}. Abdel Rehim et al. [106] ont démontré que les ions tungstates ont un rôle dans l'inhibition de la corrosion sur aluminium pur, alliages d'aluminium riches en cuivre ou riches en silicium. Selon eux, les tungstates seraient même plus efficaces que les molybdates. Cependant, ils notent qu'une concentration élevée en tungstates est nécessaire pour amplifier le pouvoir protecteur qui est directement lié à la quantité d'ions tungstates adsorbés.

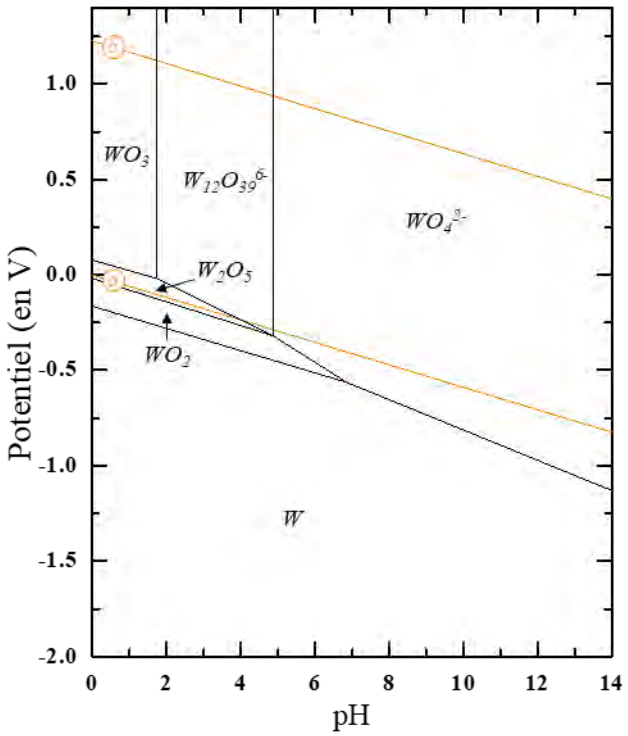


Figure I.11 – Diagramme potentiel-pH du tungstène W dans l'eau pour une concentration à 10^{-4} mol/L en tungstène [105]

Peu de travaux portent sur l'élaboration et les performances de couches de conversion à base de tungstates. Da Silva et al. [107] ont étudié l'influence de la concentration en tungstates (0,1 mol/L, 0,3 mol/L et 1,5 mol/L) mais aussi l'influence du pH (1, 3, 5 et 7) pour différents temps de conversion (1 min, 5 min, 10 min et 20 min) sur des plaques de zinc. Ils ont évalué les performances anticorrosion par immersion dans un électrolyte contenant des ions sulfates et ont fixé des conditions optimales pour un temps d'une minute à pH égal à 3 quelle que soit la concentration. Briles et al. [108] ont, quant à eux, sélectionné les tungstates en tant qu'inhibiteur de corrosion actif pour la protection anticorrosion d'alliages de magnésium. Le brevet déposé faisait état de tungstates à une concentration entre 1 et 2 g/L (entre $3{,}4.10^{-3}$ mol/L et $6{,}8.10^{-3}$ mol/L) dans une solution de conversion contenant des phosphates, des fluorures et un tensioactif et à pH compris entre 5 et 7.

* *Vanadium :* Le vanadium, et principalement les ions vanadates, ont été plus largement étudiés. Des travaux ont mis en évidence leurs propriétés en tant qu'inhibiteurs de corrosion en solution [109–111]. Le vanadate se présente sous différentes formes en fonction du pH et de sa concentration comme l'indique le diagramme de la Figure I.12 extrait des travaux de Ralston et al. [111]. Ce diagramme de prédominance illustre la complexité de la chimie des vanadates. Ces mêmes auteurs ont étudié l'influence des différentes formes de vanadates sur la protection

anticorrosion de l'alliage d'aluminium 2024-T3 et ont démontré que cette protection est effective lorsque le pH est alcalin, c'est-à-dire lorsque le vanadate est en coordination tétraédrique. En revanche, le pouvoir inhibiteur du vanadate en coordination octaédrique (à pH acide) n'a pas été souligné. Les vanadates offrent une protection anodique indépendamment de l'oxygène et une protection cathodique en supprimant la réduction de l'oxygène en milieu aéré et en déplaçant donc le potentiel de piqûre [111].

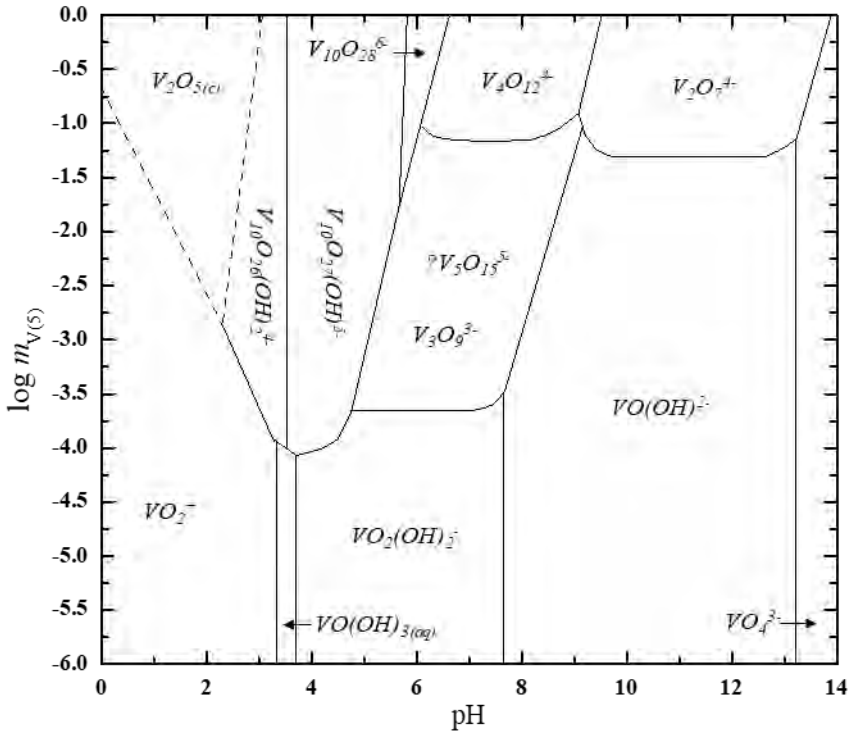


Figure I.12 – Diagramme concentration-pH du vanadium V dans l'eau. La ligne en pointillé indique la limite entre la coordination octaédrique (à gauche) et tétraédrique (à droite) [111]

Plusieurs études ont également confirmé l'intérêt des vanadates dans une couche de conversion [112–114]. Les oxydes de vanadium ainsi formés seraient suffisamment stables à pH élevés mais pas autant que les oxydes de chrome trivalent comme l'indiquent Kendig et al. [43]. Guan et al. [112] ont par exemple élaboré, à pH 1,7, une couche de conversion à base de vanadates sur alliage d'aluminium 2024-T3 en présence d'un catalyseur $K_3Fe(CN)_6$ et d'un activateur NaF. Le mécanisme de formation est similaire à celui des couches à base de Cr(III) puisqu'il s'agit d'une augmentation locale de pH qui engendre la précipitation d'un oxyde de vanadium hydraté à différents états d'oxydation. La couche ainsi formée, donnant une coloration jaunâtre à la couche, améliore significativement la protection contre la corrosion.

Les composés du vanadium ne sont pas cancérigènes mais présentent tout de même des effets nocifs sur la santé et notamment sur les voies respiratoires [115].

* *Manganèse :* L'élément manganèse a fait l'objet de quelques études afin d'évaluer ses propriétés anticorrosion. Les permanganates MnO_4^- sont des inhibiteurs de type anodique de la même manière que les molybdates et les chromates [116].

Selon Hinton [104], l'oxoanion permanganate est peu efficace en tant qu'inhibiteur de corrosion sur alliages d'aluminium. Kulinich et al. [117] appuient ce point en expliquant qu'il n'y a pas d'ions MnO_4^- adsorbés dans la couche et que cela limite la capacité d'auto-cicatrisation de la couche de conversion. Cependant, Bibber [118,119] a breveté des couches de conversion à base de permaganates avec d'excellentes performances en termes de protection contre la corrosion. Les couches formées nécessitent un traitement de colmatage puis un traitement dans une solution organique avant de valider les tests anticorrosion normalisés[119]. Kendig et al. [120] ont étudié la structure et la composition de ce type de couches de conversion sur alliage d'aluminium 2024-T3. Ils ont observé une couche de conversion d'environ 70 nm avec une structure bicouche et une répartition chimique similaire à celle des couches TCP. L'inhibiteur de corrosion, en l'occurrence le manganèse sous forme MnO_4^-, apparaît principalement dans la couche externe tandis que la couche interne se compose majoritairement d'oxyde d'aluminium Al_2O_3.

* *Zirconium et Titane :* Contrairement aux métaux de transition précédemment cités, certains métaux de transition comme le zirconium et le titane ne présentent qu'un seul état de valence stable (+IV). Cette caractéristique ne leur permet pas de prendre part dans des processus d'oxydo-réduction au sein d'une couche de conversion par exemple, ils n'ont donc pas d'effet autocicatrisant. En effet, les oxydes de Zr et Ti (de même que Hf et Ta) ne sont pas facilement réductibles [121]. De plus, il est difficile de trouver des précurseurs solubles dans l'eau. C'est pourquoi ces éléments sont généralement utilisés sous forme de complexes peroxo ou d'acides fluorés à pH faible.

Comme énoncé précédemment à propos des couches TCP, le zirconium est déjà largement utilisé pour l'élaboration de couches de conversion. Il permet en effet de former un oxyde stable. Le zirconium est également très utilisé en association avec le titane. Ces couches de conversion mixtes sont prépondérantes dans le secteur automobile notamment pour le remplacement de la phosphatation (*cf.* I.4.a.iii) [121]. Des solutions commerciales ont d'ailleurs été développées par Henkel telles que l'Alodine 5200 et 5700 de Henkel. Ce type de couches octroie également d'excellentes propriétés d'adhérence ce qui les rend performantes dans un système complet de peinture [122]. Le mécanisme de formation est identique à celui des couches TCP avec une étape d'activation de la surface, de précipitation de l'oxyde suite à l'augmentation locale du pH et de croissance de la couche [123]. Le film d'oxyde de Zr/Ti se

forme préférentiellement au niveau des zones cathodiques et la croissance se poursuit latéralement [23]. Adhikari et al. [124] ont confirmé cette croissance préférentielle au niveau des sites cathodiques par l'ajout de cuivre dans la solution de conversion. Ce cuivre se dépose sur la surface et accélère la formation de la couche par la création de nouveaux sites d'alcalinisation. De plus, Rumyantsev et al. [125] ont utilisé la diffusion dynamique de la lumière (DLS, de l'anglais « Dynamic Light Scattering ») pour mettre en évidence la stabilité d'une suspension d'oxyde de zirconium en fonction du pH. Ils ont montré qu'à pH compris entre 3 et 4, des particules submicroniques d'oxyde de zirconium forment une suspension colloïdale mono-disperse stable tandis qu'à pH supérieur à 4,5, des agglomérats de taille plus importante apparaissent. En termes de composition, Scram et al. [126] ont étudié une couche à base de zirconium et mis en évidence une structure bicouche qui se compose d'une couche interne d'oxyde d'aluminium et d'une couche externe riche en zirconium et en fluorure. Yi et al. [127] ont également noté la présence de ce type de structure pour une couche de conversion élaborée à partir de H_2TiF_6, H_2ZrF_6, NaF et d'acide gallique. Ils montrent qu'une première couche interne correspond au composé Na_3AlF_6 tandis que la couche principale externe est constituée d'un complexe organométallique de titane et d'aluminium. L'acide gallique permet par ailleurs de donner une coloration à la couche qui, de base, est incolore. En termes de performances anticorrosion, ces mêmes auteurs ont constaté un effet barrière amélioré sur substrat d'aluminium et de magnésium du fait de la réduction de la densité de courant d'un facteur 20 à travers la couche. Les couches de conversion Zr/Ti élaborées par Andreatta et al. [128] permettent de réduire l'écart de potentiel entre les particules intermétalliques et la matrice d'aluminium sur alliage AA6016 ce qui améliore la résistance à la corrosion.

* *Cobalt :* Le cobalt a été utilisé dans l'élaboration de couches de conversion. Schriever et al. ont d'ailleurs breveté des solutions pour le secteur aéronautique [129,130]. Cependant, cet élément est toxique et présente des risques importants pour la santé et pour l'environnement. Pour ces raisons, il va être soumis à réglementation en intégrant l'annexe XIV (autorisations) ou l'annexe XVII (restrictions) de REACh [25].

iii. ***Autres inhibiteurs de corrosion***

D'autres types d'inhibiteurs de corrosion existent en dehors des lanthanides et métaux de transition précédemment cités mais ne seront pas présentés de manière exhaustive dans ce manuscrit.

* *Phosphates :* Les phosphates présentent des propriétés inhibitrices sous la forme de phosphate trisodique Na_3PO_4 ou de monohydrogénophosphate de sodium Na_2HPO_4 [68]. Ils sont utilisés de préférence sous forme de polyphosphates afin de limiter les risques d'eutrophisation (développement des algues au niveau des effluents). Ces inhibiteurs sont de type cathodique et présentent de meilleures performances à pH compris entre 5 et 7 et en présence d'ions Ca^{2+} et/ou Zn^{2+} et d'oxygène [68].

* *Composés organiques :* Les inhibiteurs organiques offrent l'avantage d'être synthétisés à la demande dans le but d'améliorer l'efficacité des propriétés anticorrosion. Ils peuvent présenter aussi d'autres avantages comme la solubilité en milieu aqueux, la mouillabilité ou encore l'adhérence. Les éléments susceptibles de fonctionner en tant qu'inhibiteurs organiques sont des éléments comme N, O, S et P. Il s'agit en fait de centres actifs permettant l'échange d'électrons avec le métal [68].

Notons que l'étude de ces inhibiteurs organiques n'a pas été priorisée dans le cadre de ces travaux, l'idée étant de conserver le même protocole de conversion que celui utilisé dans les systèmes de peinture actuels et de ne remplacer que le précurseur chromaté dans un premier temps.

I.4.b. Etapes clefs pour l'élaboration d'une couche de conversion

En plus de la composition d'une solution de conversion et des conditions opératoires (temps, température, pH), plusieurs paramètres importants interviennent dans l'obtention d'une couche de conversion protectrice.

* *Préparation de surface :* la préparation de surface du métal conditionne la croissance de la couche de conversion mais surtout de la couche d'oxyde interfaciale se formant lorsque le métal nu entre en contact avec un oxydant (l'air) en fin de préparation de surface. La préparation de surface se compose généralement d'un dégraissage et d'un décapage. En fonction du mécanisme d'action de ces deux traitements, les particules intermétalliques présentes en surface de l'alliage sont ou non éliminées [131]. De plus, un phénomène de redépôt du cuivre métallique extrait des particules intermétalliques survient dans certaines conditions de décapage comme l'ont montré Campestrini et al. [78]. En effet, en fonction de la nature de la solution de décapage, des particules de cuivre métallique peuvent se redéposer uniformément sur la surface du substrat ou se concentrer au niveau des particules intermétalliques restantes. Ces particules cathodiques sont des sites de nucléation/précipitation préférentiels et vont grandement influencer la croissance et la qualité de la couche de conversion. Enfin, lors du

décapage, la rugosité de surface peut être modifiée et ce paramètre joue un rôle important sur l'homogénéité et l'uniformité de la couche de conversion [132].

* *Vieillissement :* Les conditions de stockage peuvent modifier les caractéristiques de la couche de conversion. Guo et al. [49] ont noté l'apparition de fissures après 48 h de stockage à l'air sur des couches TCP. Il s'agirait d'un séchage naturel de la couche sous conditions atmosphériques. Li et al [133] ont étudié des couches TCP après une semaine de vieillissement à l'air à température ambiante, leur résistance à la corrosion augmente par rapport à des couches de conversions non vieillies. De même, un traitement thermique compris entre 55°C et 100°C provoque une déshydratation de la couche et en améliore dans ce cas les performances anticorrosion. Selon eux, ces vieillissements à température ambiante ou peu élevée agissent sur les propriétés chimiques de la couche TCP et notamment sur la mouillabilité de la surface. Par contre, pour des températures de traitement thermique plus élevées (150°C), une déshydratation importante de la couche engendre un phénomène de fissuration voire d'écaillage qui nuit à la durabilité du système.

I.5. Analyse des propriétés anticorrosion via l'électrochimie

Les propriétés anticorrosion des revêtements et plus particulièrement des couches d'oxyde peuvent être évaluées par une analyse électrochimique. Ces techniques dites stationnaires comme la chronopotentiométrie ou la voltampérométrie permettent d'obtenir des données sur la thermodynamique et la cinétique d'un système électrochimique. L'intérêt d'utiliser la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) se manifeste lorsqu'il est nécessaire de contourner des limitations liées à un système trop résistant ou trop dégradé [134]. Cette technique dite transitoire permet d'évaluer le comportement global d'un système électrochimique mais peut également fournir de précieuses informations sur les phénomènes physicochimiques mis en jeu dans les différentes couches du système.

I.5.a. Généralités sur la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)

i. ***Définition et principe de la SIE***

En électrochimie, il existe une multitude de techniques dites « stationnaires » qui se basent sur des mesures de potentiel et/ou de courant comme la chronopotentiométrie, la chronoampérométrie ou encore la voltampérométrie. Elles permettent d'étudier la thermodynamique et la cinétique des systèmes. La spectroscopie d'impédance électrochimique

(SIE) est une technique dite « transitoire » ou « pseudo-stationnaire » et repose sur la mesure d'une fonction de transfert sur une large gamme de fréquences suite à la perturbation volontaire du système. Elle permet d'étudier des systèmes électrochimiques complexes en déplaçant les réactions de leur état stationnaire. Etant donné que chaque processus évolue à une vitesse différente, les différentes composantes du système peuvent être dissociées puis étudiées.

Comme énoncé précédemment, le principe de la SIE repose sur la perturbation du système électrochimique. Deux modes de perturbation existent : galvanostatique et potentiostatique. Le mode galvanostatique consiste à imposer une perturbation en courant de faible amplitude et à mesurer la réponse en potentiel. Ce mode de perturbation est préféré lorsque les courants au voisinage du potentiel de polarisation sont importants et engendrent une dégradation de l'électrode de travail. Il est principalement destiné à l'étude de systèmes faiblement résistifs et c'est pourquoi il est plus communément utilisé dans le domaine de la production et du stockage de l'énergie (piles à combustible, batteries, …). A l'inverse, le mode potentiostatique vise à imposer une perturbation en potentiel, également de faible amplitude, de manière à mesurer la réponse en courant du système étudié. Ce mode se destine plutôt aux systèmes très résistifs. Il est privilégié notamment dans le domaine de la corrosion, des traitements de surface et des capteurs.

Deux grandeurs sont à considérer lorsqu'on parle de fonction de transfert (Figure I.13) : un signal entrant $x(t)$ et un signal sortant $y(t)$. En SIE, le signal entrant correspond à une perturbation de type sinusoïdal de la forme $x(t) = Asin(\omega t)$. Le signal sortant traduit la réponse du système électrochimique à cette perturbation sinusoïdale et prend la forme $y(t) = Bsin(\omega t + \varphi)$ avec la pulsation $\omega = 2\pi f$, la fréquence f, et l'angle de phase φ.

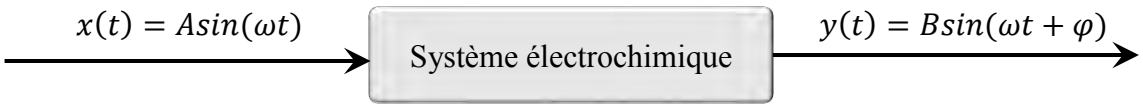


Figure I.13 – Schéma d'une fonction de transfert

En mode potentiostatique, le signal perturbateur de type sinusoïdal impose une variation de potentiel E d'amplitude ΔE. Il engendre une réponse I en courant d'amplitude ΔI également de forme sinusoïdale mais qui sera déphasée d'un angle φ par rapport au potentiel (Figure I.14) :

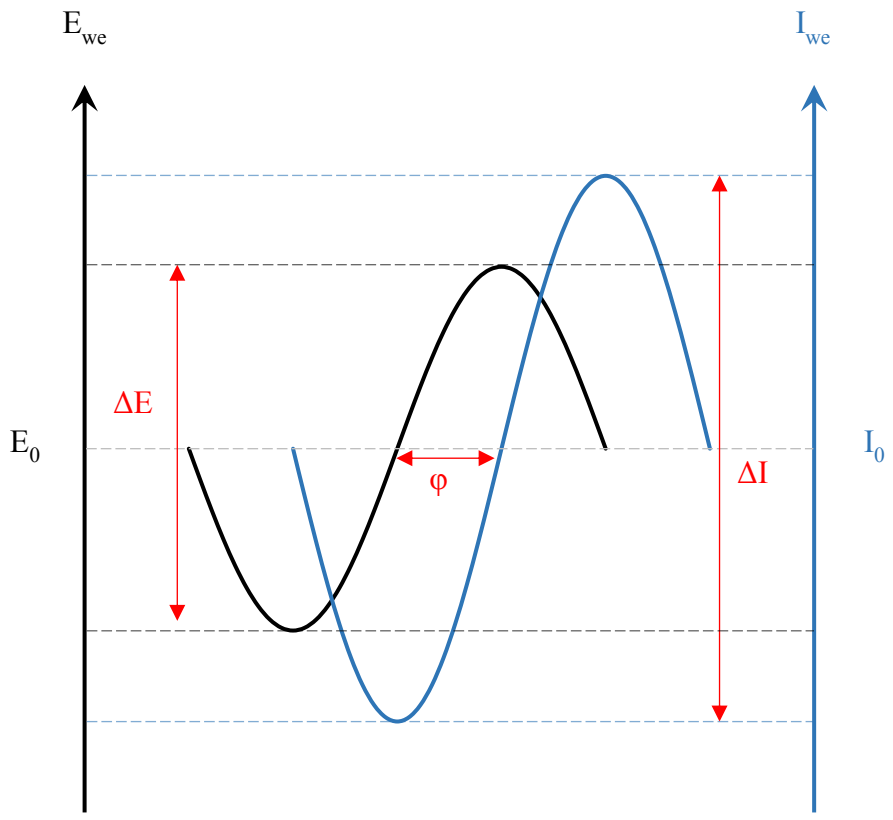


Figure I.14 – Déphasage entre une perturbation sinusoïdale en potentiel (noir) et sa réponse en courant (bleu)

Le potentiel et le courant s'expriment alors :

$$E(w) = E_0 + \Delta E \sin(\omega t) \qquad \text{Eq. I.13}$$

$$I(w) = I_0 + \Delta I \sin(\omega t - \varphi) \qquad \text{Eq. I.14}$$

L'impédance $Z(w)$ est définie par le rapport entre le potentiel et le courant :

$$Z(w) = \frac{E(w)}{I(w)} = |Z|e^{j\varphi} \qquad \text{avec } j = \sqrt{-1} \qquad \text{Eq. I.15}$$

L'impédance $Z(w)$ se caractérise par un module $|Z|$ et une phase φ. Il s'agit d'un nombre complexe qui peut s'exprimer sous une seconde forme (Eq. I.16) en faisant intervenir une partie réelle Z_r et une partie imaginaire Z_j :

$$Z(w) = Z_r(w) + jZ_j(w) \qquad \text{Eq. I.16}$$

$$|Z| = (Z_r^2 + Z_j^2)^{1/2} \quad \text{et} \quad \varphi = \tan^{-1}(Z_j/Z_r) \qquad \text{Eq. I.17}$$

$$Z_r = |Z| \cos\varphi \quad \text{et} \quad Z_j = |Z| \sin\varphi \qquad \text{Eq. I.18}$$

Généralement, les systèmes électrochimiques sont non linéaires et non stables dans le temps et c'est pourquoi il est nécessaire de prendre plusieurs précautions. Tout d'abord il est important de s'assurer que le système reste suffisamment stable (« quasi-stable ») sur toute la durée de la mesure. Il convient ensuite de vérifier que l'amplitude de la sinusoïde soit suffisamment faible afin d'engendrer une réponse linéaire (Figure I.15).

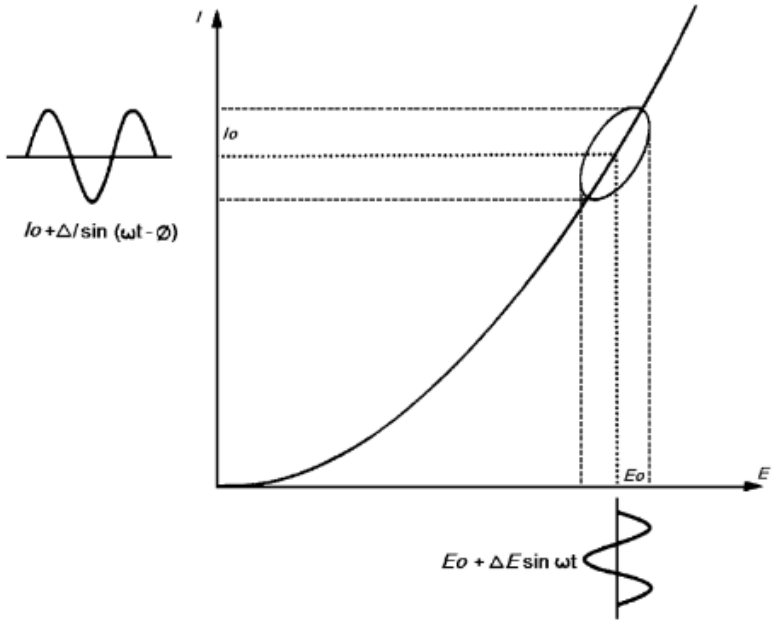


Figure I.15 – Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale

La fonction :

$$\frac{\left|\frac{\Delta E}{\Delta I}\right|_f}{\left|\frac{\Delta E}{\Delta I}\right|_{f=0}} = f(\Delta E) \qquad \text{Eq. I.19}$$

est égale à 1 quand le système est dans un domaine de réponse linéaire. Son tracé permet de déterminer l'amplitude maximale applicable à un système donné pour que la perturbation reste dans le domaine linéaire. La Figure I.16 représente le tracé de l'Equation I.19 pour deux systèmes que sont le fer en milieu sulfurique à 10 Hz et le nickel passif en milieu sulfurique à 40 Hz. Le domaine de linéarité est visible sur ces courbes (partie horizontale) et s'étend sous une amplitude maximale ΔE déterminée par le point d'inflexion de la courbe (indiquée par le trait pointillé vertical).

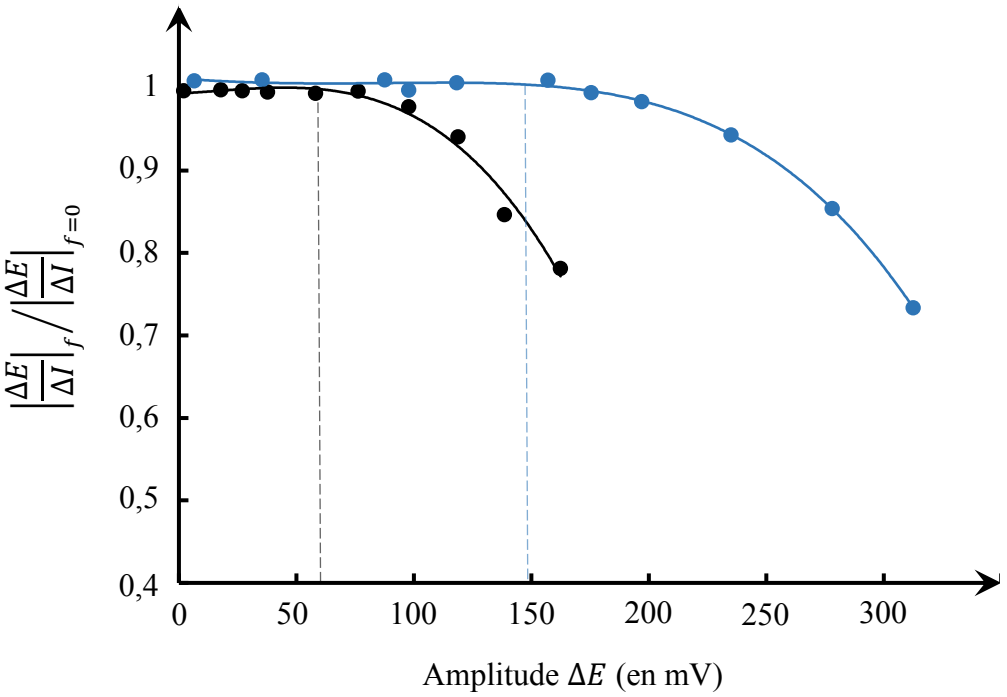


Figure I.16 – Exemple de tracé de l'Equation I.19 pour deux systèmes : le fer à 10 Hz (en noir) et le nickel à 40 Hz (en bleu) en milieu sulfurique [135]

Les résultats de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) sont souvent représentés sous forme de diagramme de Bode ou de Nyquist. Le diagramme de Bode représente le module de l'impédance $|Z|$ et l'angle de phase φ en fonction de la fréquence et le diagramme de Nyquist représente la partie imaginaire de l'impédance Z_j en fonction de sa partie réelle Z_r.

ii. ***Modélisation des diagrammes d'impédance à l'aide de circuits équivalents***

Une fois mesurés, les diagrammes d'impédance d'un système inconnu peuvent être comparés à des circuits équivalents connus, dans le but de sélectionner le ou les circuits qui simulent le mieux les données expérimentales et qui donnent l'explication physique des phénomènes la plus satisfaisante. Pour réduire le risque d'interprétation erronée, des analyses complémentaires des systèmes doivent être réalisées pour valider les hypothèses, les données du modèle devront être comparées aux données expérimentales et la simplification de la représentation sera recherchée [136].

** Composants électriques idéaux et non-idéaux :*

Souvent des composants électriques simples, tels que des résistances et des capacités, permettent de décrire complètement les systèmes. En plus de ceux-ci, des composants non idéaux ont été introduits par les électrochimistes pour décrire au mieux la réponse en impédance des systèmes électrochimiques réels. Les plus utilisés sont les éléments à phase constante (« constante phase element » (CPE)) et l'impédance de diffusion de Warburg (W). Ces éléments sont brièvement présentés ci-dessous :

- *La résistance* mesure la propension d'un élément à résister à un flux de courant continu. Elle a pour symbole R et s'exprime en Ohms (Ω).
- *La capacitance* est la capacité d'un élément à stocker des charges électriques. Elle a pour symbole C et s'exprime en Farads (F).
- *« Constant Phase Element » (CPE) :* Un CPE est décrit comme une distribution de capacités. Ce type d'élément a été introduit afin de prendre en compte la non-idéalité d'une capacité. En effet, certains éléments d'un système ne sont pas homogènes et/ou présentent de la porosité. Le CPE permet de prendre en compte ces hétérogénéités grâce à l'Equation I.20 :

$$Z_{CPE}(\omega) = \frac{1}{Q(j\omega)^n} \qquad \text{Eq. I.20}$$

où Q est une constante et n traduit l'intensité de déviation par rapport à un système idéal. Il est possible de calculer la capacité effective d'un CPE grâce à l'Equation I.21 :

$$C_{eff} = Q^{1/n} R^{(1-n)/n} \qquad \text{Eq. I.21}$$

Si n est proche de 0, le CPE représente une résistance, s'il est proche de 1, il représente une capacitance, s'il est proche de -1, une inductance et, si n = 0,5, il est équivalent à l'impédance de diffusion de Warburg. Une valeur de C_{eff} élevée signifie que le système est peu résistant à la corrosion [93]. Les valeurs de C_{eff} sont comprises entre 4 et 7 µF/cm² pour une couche d'oxyde natif résistante à la corrosion et sont plus élevées (supérieures à 20 µF/cm²) lorsqu'il s'agit d'un phénomène de transfert de charge lié par exemple à la corrosion du métal [137,138].

- *L'impédance de diffusion* est également appelée impédance de Warburg. Elle correspond à la résistance du courant lié au phénomène de relaxation des éléments actifs dans la couche de diffusion et s'exprime grâce à l'Equation I.22 :

$$Z_W(\omega) = \frac{\sigma\,(1-j)}{\sqrt{\omega}} \qquad \text{Eq. I.22}$$

où σ est le coefficient de Warburg.

** Composants du processus électrochimique :*

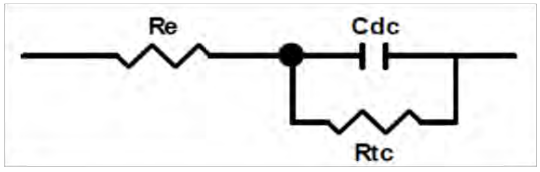
Lors de la mise en contact d'une électrode dans un électrolyte, plusieurs phénomènes physiques et physico-chimiques prennent place à l'interface (interface électrode/électrolyte) [134,139,140]. Les différents composants typiquement associés à ce processus électrochimique sont :

- *L'impédance de la cellule* (fils, contacts, électrodes, artefacts de mesure). La résistance de la cellule est en général négligeable à la condition de limiter les longueurs de câble, un effet inductif non négligeable serait à considérer pour des fréquences supérieures à 1MHz.
- *La conduction* dans le volume de la solution ou du matériau (électrolyte, matériau) et les phénomènes de relaxation associés.
- *La charge électrique* de la double-couche électrochimique C_{dc}
- *Le transfert faradique* d'électrons sur l'électrode T_{tc}
- *La sorption* d'espèces à la surface de l'électrode
- *La diffusion* d'espèces du volume vers la surface de l'électrode Z_{diff}

** Circuits équivalents classiquement utilisés pour les systèmes électrochimiques :*

Deux exemples de circuits équivalents sont présentés sur la Figure I.17. Le circuit a) est un circuit classique souvent utilisé, notamment quand seules la conduction d'espèces dans l'électrolyte et la conduction dans un matériau relativement isolant doivent être considérées. Le circuit b) est une adaptation du circuit a) qui prend en compte l'impédance de diffusion. Il est connu sous le nom de modèle de Randles.

a)



b)

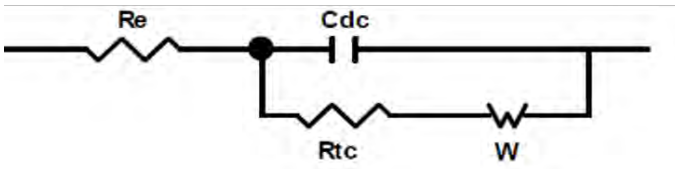


Figure I.17 – Modèle de base dans la construction d'un circuit électrique équivalent (a) et modèle de Randles (b)

En SIE, l'électrode de référence et la contre-électrode sont suffisamment éloignées de l'électrode de travail pour négliger les courants secondaires à hautes fréquences (HF). La chute ohmique se traduit donc par une résistance d'électrolyte R_e (Equation I.23).

$$Z_{R_e}(\omega) = R_e \qquad \text{Eq. I.23}$$

Un autre phénomène dans ces systèmes est l'apparition d'une « double couche électrique » (ou électrochimique) aux interfaces (*cf.* Figure I.18). Elle est également nommée « double couche électrochimique ». A ces interfaces, il se produit fréquemment des séparations de charges électriques lors de l'application d'une perturbation sinusoïdale ce qui créée un comportement de type condensateur C_{dc} (*cf.* Equation I.24).

$$Z_{C_{dc}}(\omega) = -\frac{1}{j\omega C} \qquad \text{avec,} \qquad C = \varepsilon\varepsilon_0 \frac{A}{e} \qquad \text{Eq. I.24}$$

où C est la capacité, $j = \sqrt{-1}$, $\omega = 2\pi f$, ε la permittivité relative du diélectrique, ε_0 la permittivité diélectrique du vide, A l'aire de réaction et e l'épaisseur du diélectrique. La double couche se compose d'une première couche, proche de l'électrode, appelée « couche compacte de « Stern » ou de « Helmholtz » qui peut se subdiviser en deux. Les espèces adsorbées à la surface de l'électrode sont situées dans le plan interne d'Helmholtz (IHP) tandis que les espèces solvatées électrostatiquement attirées se situent dans le plan externe d'Helmholtz (OHP). La deuxième couche est appelée « couche diffuse » ou « couche de Debye ». Elle est plus épaisse (environ 10 nm) et se compose d'ions solvatés et mobiles.

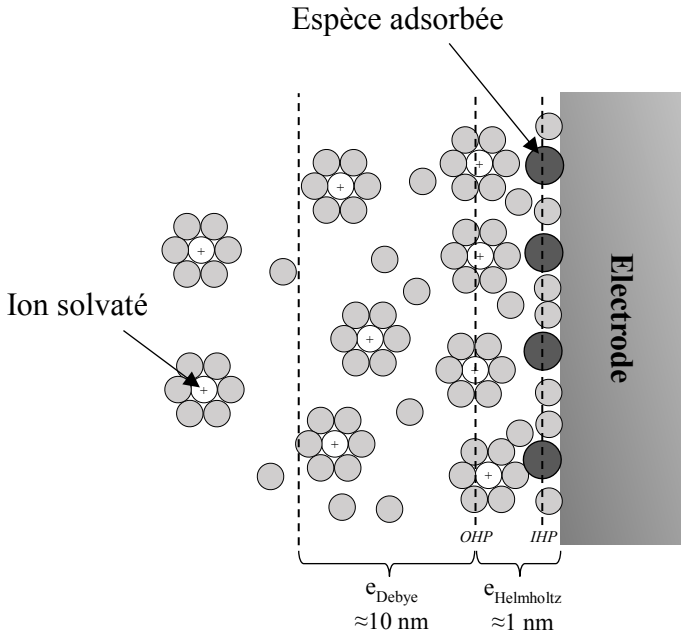


Figure I.18 – Représentation schématique de la double couche par Lvovich [141]

Des processus faradiques entrent également en jeu à la surface de l'électrode. Il s'agit de réactions d'oxydation ou de réduction d'espèces qui obéissent à la loi de Faraday (proportionnalité entre la quantité de matière réduite ou oxydée et la quantité de courant traversant l'interface). Ce phénomène se nomme également « transfert de charges » et est représenté par une résistance R_{tc} (Equation I.25). Dans le cas de système soumis à la corrosion, le terme de « résistance de polarisation » R_p est aussi employé. Cette résistance est inversement proportionnelle au taux de corrosion [141]. Cette valeur de résistance de polarisation $R_p = \Delta E/\Delta i$ peut également être mesurée grâce aux courbes intensité-potentiel. Une résistance de polarisation élevée signifie que la variation de courant de polarisation Δi (courant de sortie) est très faible comparée à la variation du potentiel appliquée ΔE. Le système aura donc un effet isolant sur la surface de l'électrode.

$$Z_{R_{tc}}(\omega) = R_{tc} \qquad \text{Eq. I.25}$$

L'impédance de diffusion Warburg est également un phénomène interfacial lié au nécessaire transport des espèces vers l'électrode. Lorsque la cinétique de réaction (oxydo-réduction) est contrôlée par des processus mixtes d'activation-diffusion, il est nécessaire de prendre en considération le courant lié au phénomène de relaxation des éléments actifs dans la couche de diffusion.

Dans le cas des couches de conversion, le système est plus complexe du fait des multiples couches de matériaux et interfaces en jeu, du caractère poreux de certaines couches et de l'apparition de produits de corrosion. Chacun de ces éléments modifie l'impédance du système. Les circuits équivalents utilisés dans la littérature pour modéliser ces systèmes seront détaillés dans le prochain paragraphe.

I.5.b. Etude par impédance des couches de conversion sur alliages d'aluminium

Dans un premier temps l'influence des conditions d'analyse sur les résultats SIE sera détaillée (nature de l'électrolyte), puis les différents circuits équivalents utilisés dans la littérature ainsi que leur justification seront détaillés.

i. ***Influence des propriétés de l'électrolyte***

Pour l'étude des couches de conversion, les variables les plus importantes sont la composition et la concentration de l'électrolyte, d'autres paramètres ont une influence comme la conductivité, le pH et la température mais ne seront pas traités dans ce paragraphe. Le Tableau I.9 recense de manière exhaustive les différentes compositions et concentrations d'électrolytes utilisées dans la littérature pour la caractérisation SIE des alliages d'aluminium de la série 2000 (principalement 2024), à l'exception des électrolytes destinés à l'anodisation.

Tableau I.9 – Recensement des natures d'électrolyte dans les études par SIE sur alliages d'aluminium de la série 2000 (principalement 2024)

Electrolyte	Concentration	Références
Na_2SO_4	0,001 mol/L Na_2SO_4	[14]
	0,1 mol/L Na_2SO_4	[93,142]
	0,3 mol/L Na_2SO_4	[143]
	0,5 mol/L Na_2SO_4	[58,144–146]
	1 mol/L Na_2SO_4	[147]
K_2SO_4	0,5 mol/L K_2SO_4	[148,149]
Na_2SO_4/NaCl	0,1 mol/L Na_2SO_4 / 0,001 mol/L NaCl	[14]
	0,1 mol/L Na_2SO_4 / 0,05 mol/L NaCl	[150,151]
	0,1 mol/L Na_2SO_4 / 0,1 mol/L NaCl	[93]
	0,5 mol/L Na_2SO_4 / 0,01 mol/L NaCl	[146]
NaCl	0,005 mol/L NaCl	[152]
	0,05 mol/L NaCl	[93,153–159]
	0,1 mol/L NaCl	[160]
	0,5 mol/L NaCl	[2,45,165,166,111,113,149,155,161–164]
	0,6 mol/L NaCl	[92,93,173,143,161,167–172]
	1 mol/L NaCl	[174]

Il est à noter que deux types d'ions sont utilisés : les sulfates SO_4^{2-} et les chlorures Cl^-. Les sulfates sont généralement employés pour des études sur les phénomènes électrochimiques, les propriétés diélectriques et la morphologie (porosité, défaut, …) de la couche d'oxyde avant détérioration et pour promouvoir l'attaque sélective des zones riches en cuivre [14,143,148,175].

Les chlorures sont très représentatifs des conditions extrêmes auxquelles les alliages sont soumis lorsqu'ils sont en fonctionnement. Les ions Cl^- produisent de la corrosion localisée [175]. Leur attaque se concentre plus particulièrement sur la phase « aluminium » [146]. Ils permettent d'évaluer les performances de la couche d'oxyde après détérioration [148]. En effet, il a été montré que les ions chlorures ont un degré de corrosion supérieur à celui des ions sulfates [163,176]. Ceci est lié à leur fort pouvoir de pénétration dans la couche d'oxyde, ce qui en plus d'induire la corrosion du substrat, ralentit la cinétique de réparation de la couche [177]. D'ailleurs, en SIE, la littérature rend compte que l'analyse en milieu chlorure fait apparaître une boucle inductive à basses fréquences (BF) sur le diagramme de Nyquist qui correspond également à un angle de phase négatif. Cette boucle traduit un phénomène d'adsorption des ions chlorures dans la couche [143,178,179].

Comme présenté dans le Tableau I.9, les ions SO_4^{2-} et Cl^- sont présents en concentrations plus ou moins importantes selon les études. Une concentration élevée aura pour objectif d'accélérer la vitesse de dégradation du système. A contrario, de faibles concentrations en ions permettront de ralentir la vitesse de dégradation afin d'étudier les phénomènes d'autocicatrisation mais aussi de diminuer la conductivité de l'électrolyte. Une faible conductivité est nécessaire afin d'améliorer la précision des mesures SIE à basses fréquences [166]. Par ailleurs, certaines concentrations telles qu'une concentration à 0,39 mol/L en Na_2SO_4 utilisée par Franquet et al. [180] permettent d'ajuster la conductivité de l'électrolyte à celle d'une solution à 0,5 mol/L en NaCl. Enfin, d'autres auteurs étudient les films passifs dans des solutions à 0,6 mol/L en NaCl (*cf.* Tableau I.9). Cette concentration correspond à celle de l'eau de mer.

Les électrolytes sont parfois composés simultanément d'ions sulfates et d'ions chlorures (*cf.* Tableau I.9). La concentration en sulfates est généralement plus élevée que celle en chlorures ce qui permet, comme dit précédemment, d'accentuer la localisation des attaques sur les particules riches en cuivre et d'atténuer ou d'éliminer les phénomènes de corrosion par piqûres de la matrice [14].

ii. ***Diagramme d'impédance de l'alliage d'aluminium 2024-T3 dans un électrolyte***

L'alliage d'aluminium 2024-T3 a été analysé en SIE dans différents types d'électrolytes (*cf.* Tableau I.9). En fonction de la composition et de l'agressivité du milieu, le diagramme de Bode fait apparaître des phénomènes différents.

* *Electrolytes à base de SO_4^{2-} :* En présence d'ions sulfates, certains auteurs ont montré qu'une seule constante de temps apparaît sur le diagramme de déphasage en représentation de Bode. Le circuit a) (*cf.* Figure I.17-a) est utilisé pour l'interprétation de ce phénomène qui correspond à la corrosion de l'alliage par l'électrolyte. Ainsi sur le diagramme du module d'impédance en fonction de la fréquence, l'impédance à HF est interprétée classiquement comme étant la résistance de l'électrolyte R_e et l'impédance à BF la résistance de polarisation R_p à l'interface oxyde/métal [146]. Sur le diagramme du déphasage en fonction de la fréquence, la constante de temps qui apparaît est représentative de la double couche électrochimique de capacité C_{dl}. La largeur de cette constante de temps est liée aux propriétés diélectriques du film protecteur. Une constante de temps étalée sur une gamme de fréquences resserrée indique que le film est peu protecteur et s'accompagne généralement d'une faible valeur du module d'impédance à BF. Le circuit équivalent classiquement utilisé pour modéliser le comportement de l'alliage 2024-T3 dans l'électrolyte est donné sur la Figure I.19. Il correspond au circuit A avec R_e la résistance de l'électrolyte, R_p la résistance de polarisation du métal à l'oxydation (résistance de transfert de charge) et CPE_{dl} la capacité non idéale de la double couche électrochimique.

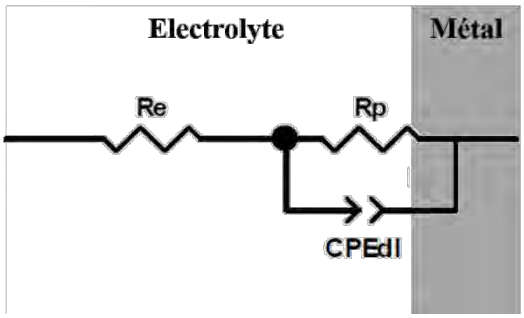


Figure I.19 – Circuit électrique équivalent classique pour la corrosion d'un métal dans un électrolyte [141]

* *Electrolytes à base de SO_4^{2-} et Cl^- :* Li montre qu'avec un électrolyte composé de Na_2SO_4 0,5 mol/L et NaCl 0,01 mol/L, une seule constante de temps apparaît et qu'elle correspond de la même manière qu'en électrolyte SO_4^{2-} à la double couche électrochimique [146]. Il n'y aurait donc pas de différence significative en termes d'interprétation du diagramme d'impédance entre un électrolyte à base de Na_2SO_4 seulement et un électrolyte à base de Na_2SO_4 incluant NaCl en faible concentration.

* *Electrolytes à base de Cl^- :* Pour un électrolyte faiblement concentré en chlorures, les diagrammes d'impédance de Rosero-Navarro et al. [153] présentent deux constantes de temps pour la gamme de fréquences étudiée (de 3.10^5 Hz à 10^{-2} MHz). Ils proposent d'assigner la

première constante de temps à HF (f = 10^2 Hz) à la couche d'oxyde d'aluminium reformée en surface de l'alliage après les prétraitements (aussi nommée couche d'oxyde interfaciale dans la suite du manuscrit) tandis que la constante de temps à BF (f = 10^{-1} Hz) correspond au transfert de charges qui prend effet lors de la corrosion du substrat par l'électrolyte. Une autre interprétation de la constante à haute fréquence serait liée à l'effet capacitif de la couche interfaciale, comme décrit par Li et Jaubert [181].

Ainsi, le signal de l'alliage d'aluminium 2024-T3 se traduit par une constante de temps à HF qui peut être attribuée à la double couche électrochimique ou à la couche d'oxyde natif. Certaines études évoquent une superposition de ces deux phénomènes [144]. La capacité totale correspond aux deux capacités associées en série et peut alors être calculée par l'Equation I.26 :

$$\frac{1}{C^*} = \frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{C_{dl}} \qquad \text{Eq I.26}$$

Où C^*, C_{ox} et C_{dl} représentent respectivement la capacité totale, la capacité de la couche d'oxyde et la capacité de la double couche.

Pour un électrolyte dont la concentration en chlorures est plus élevée, la littérature met en évidence un comportement électrochimique différent. Une valeur négative de l'angle de phase à BF est mise en évidence par une boucle inductive sur le diagramme de Nyquist et traduit l'adsorption des ions Cl^- dans le film de conversion ou dans la couche d'oxyde interfaciale [143,176]. Les ions Cl^- diffusent dans la couche d'oxyde et, parallèlement à cela remplacent les ions OH^- qui sont libérés. Les chlorures atteignent ensuite le substrat d'aluminium et formant des complexes transitoires de chlorure d'aluminium. Ce complexe se dissout ensuite dans l'électrolyte [182].

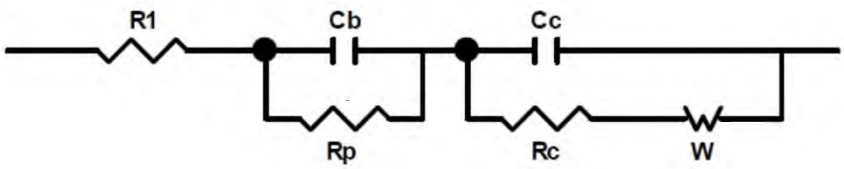
iii. ***Circuits électriques équivalents pour des couches de conversion***

Dans cette partie, plusieurs interprétations du diagramme de Bode sont présentées en relation avec des couches de conversion élaborées sur aluminium pur et sur alliages d'aluminium (avec une attention particulière pour l'alliage d'aluminium 2024-T3). Cet état de l'art se divise en deux catégories qui dépendent de l'agressivité de l'électrolyte.

* *Dans un électrolyte peu agressif :* La catégorie des électrolytes peu agressifs comprend les électrolytes à base de Na_2SO_4 et les électrolytes à base de Na_2SO_4 et NaCl à faible concentration.

Ende et al. [183] ont élaboré une couche de conversion à base de chrome hexavalent et de phosphates sur une plaque d'aluminium. Leurs résultats mettent en évidence la présence de deux constantes de temps sur le diagramme de Bode. Les auteurs proposent un circuit équivalent basé sur deux couches résistives en série : une couche de conversion et une couche d'oxyde natif (aussi nommée couche d'oxyde interfaciale). Ils concluent que la constante de temps à HF est liée à l'épaisseur de la couche de conversion tandis que la constante de temps à BF caractérise plutôt une couche barrière de type couche d'oxyde natif. Les auteurs montrent également que, pour des couches de conversion supérieures à 50 nm d'épaisseur, les deux constantes de temps sont déconvoluées. En revanche, pour des couches inférieures à 50 nm, les constantes de temps ne sont pas séparées. Dans le modèle proposé afin de modéliser le système de conversion (*cf.* Figure I.20), la couche de transition, dite aussi "couche barrière", est définie par les contributions de R_p (résistance de polarisation) et C_b (capacitance de la couche barrière) et la couche de chromate/phosphate est représentée par le couple $R_c//C_c$ et par la diffusion des espèces (impédance de Warburg W) dans cette couche. Il a été démontré un comportement quasi linéaire entre la valeur de R_c et l'épaisseur de la couche de conversion.

a)



b)

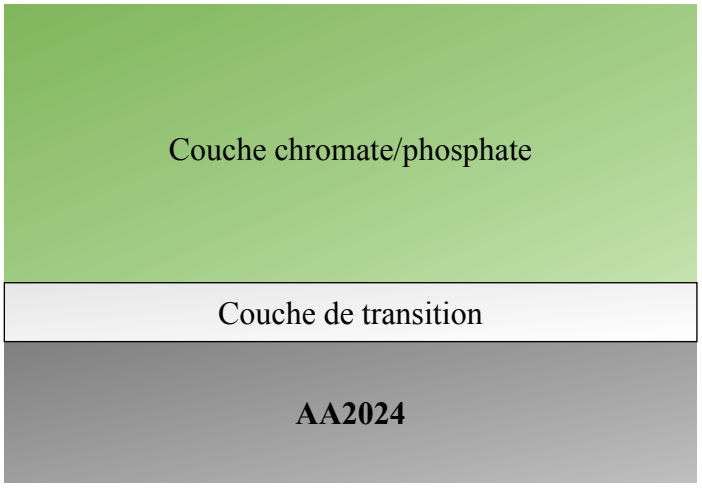


Figure I.20 – Circuit électrique équivalent (a) et modèle duplex couche de transition/couche de conversion à base de chromates/phosphate (b) proposé par Ende et al. après immersion dans 0,1 mol/L de Na_2SO_4 [183]

Ce circuit n'est pas le seul qui a été proposé. Ainsi Goeminne et al. [184] ont travaillé sur alliage d'aluminium 5182 (riche en magnésium) revêtu d'une couche de conversion à base de chromates et de phosphates (Bonderite ALK). Ils ont étudié le comportement électrochimique de leurs échantillons dans des électrolytes différents : K_2SO_4 0,1 mol/L et 0,6 mol/L, dans l'eau et dans l'éthanol. La correspondance entre les spectres mesurés et ceux modélisés d'après les modèles de la littérature (dont le modèle de Ende) n'est pas satisfaisante. Goeminne propose un autre circuit qui considère une couche de conversion poreuse dont les pores n'atteignent pas le substrat (*cf.* Figure I.21) [184]. Il modélise ce système par une résistance R_2 pour la résistance à travers la couche de conversion, un circuit $R_3//C_3$ pour l'impédance de la couche de conversion et Q_3 pour l'impédance des pores. A l'inverse de l'étude de Ende, il n'apparaît pas de signal lié à une couche de transition résistive. La tentative d'interprétation physique de ce circuit valide certains aspects de ce circuit équivalent (évolution de C_3 et R_3 avec l'épaisseur de la couche de conversion) mais d'autres restent discutables.

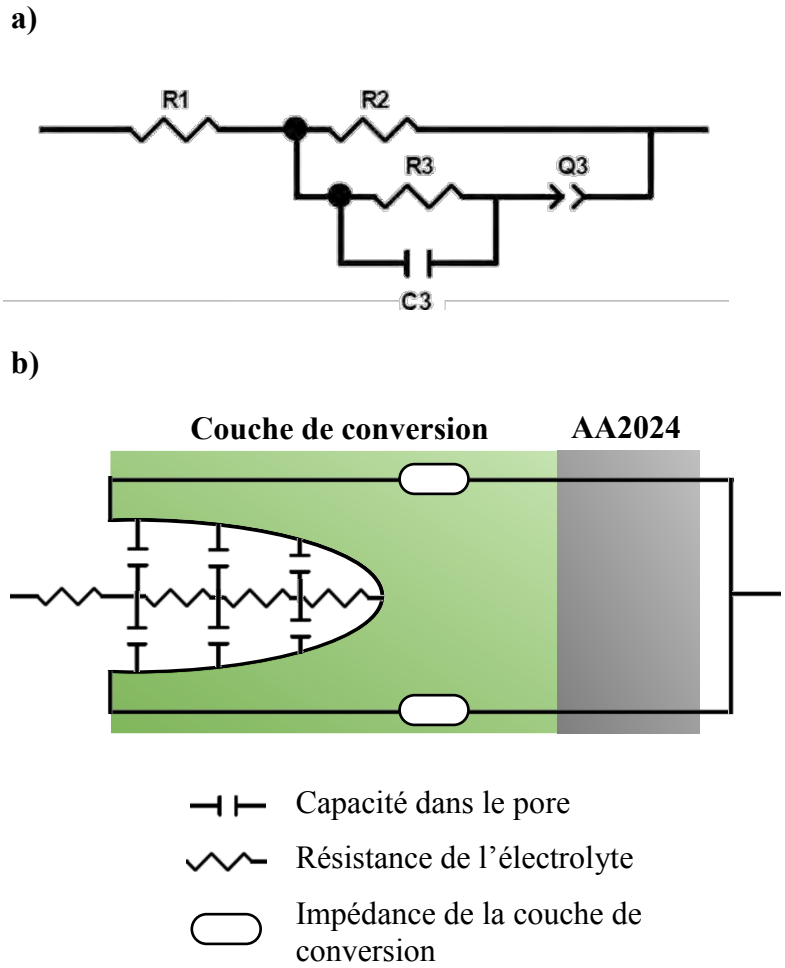


Figure I.21 – Circuit électrique équivalent utilisé par Goeminne (a) et interprétation physique des pores dans la couche de conversion en immersion dans un électrolyte (b) [184]

Campestrini et al. [148] dans leur étude sur le comportement électrochimique d'une couche de conversion à base de chrome hexavalent (Alodine 1200) avec différents prétraitements et dans deux électrolytes différents (0,5 mol/L K_2SO_4 et 0,5 mol/L NaCl) proposent un circuit similaire à Goeminne [184], en ajoutant un élément R//C ainsi que des éléments à phase constante à la place des capacitances pures (*cf.* Figure I.22). Toutefois leur interprétation de la physique du modèle diffère sensiblement. Alors que Goemine et al. intègrent dans le modèle un chemin de conduction dans la couche de conversion, un réseau des résistances de l'électrolyte et des capacités de double couche dans les pores de la couche de conversion, et la capacité ainsi que la résistance de la couche de conversion, Campestrini évoque, pour sa part, la présence d'une couche barrière fine et dense à l'interface avec le substrat aluminium en plus de la couche de conversion poreuse. Dans son interprétation, R1 reste la résistance de l'électrolyte situé entre l'électrode de travail et la contre-électrode, R2 reste la résistance de la couche poreuse, avec des petits pores servant de chemin de conduction dans la couche, mais Q1 est l'impédance de la couche barrière au droit des gros défauts de la couche de conversion. D'après lui, la réponse de la couche barrière sous la couche de conversion intacte n'est pas sondée car elle est en dehors de la gamme de fréquences étudiée. Ainsi Q_1 est proportionnel à l'aire des gros défauts et prend également en compte l'affinement de la couche barrière à la base de ces défauts. Q1 est en série avec deux circuits R//Q, le premier modélise les réactions électrochimiques de transfert de charge et la capacité de double couche dans les gros défauts à l'interface avec la couche barrière (R3//Q2) alors que le second représente la diffusion des porteurs de charge dans la couche fine et dense de produits de corrosion protecteurs formés en solution sulfatée (R4//Q3). Ces conclusions sont appuyées par des analyses morphologiques après vieillissement. Ainsi une couche située à l'interface substrat/revêtement dense et de faible épaisseur est observée ainsi qu'une couche plus épaisse présentant une porosité marquée (petits pores) accompagnée de défauts à l'interface revêtement/électrolyte.

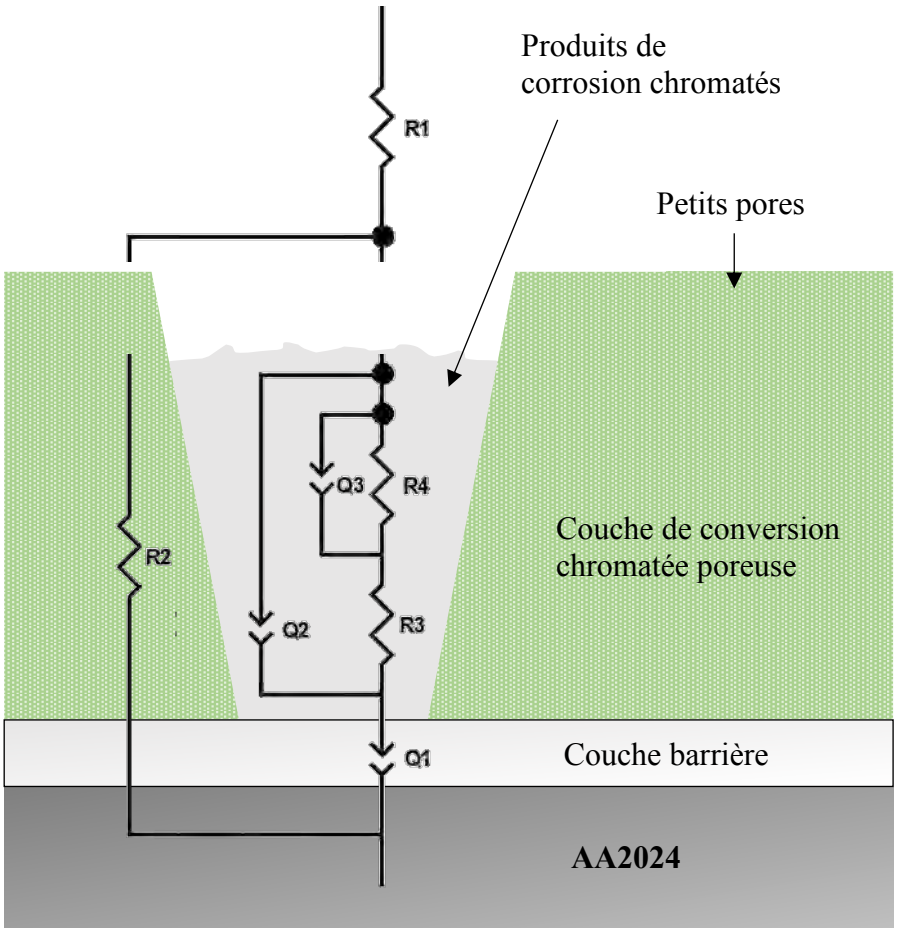


Figure I.22 – Circuit équivalent du système présentant un produit de corrosion protecteur proposé par Campestrini et al. [148]

Ainsi de la même manière que Ende et al. [183], un système bi-couche est considéré, mais à l'inverse de Goemine, Campestrini considère que la couche barrière n'est sondable qu'au niveau des gros défauts dans la gamme de fréquences étudiée. Goemine lui, considère que le diagramme d'impédance signe la présence d'une couche résistive sur toute la surface et introduit donc le circuit R//C de la couche barrière en série.

D'autre part, à partir d'un modèle physique de couche poreuse recouvrant une électrode, Orazem propose un circuit équivalent qui est utilisé par certains auteurs pour l'étude des couches de conversion sur alliage d'aluminium. Il considère une électrode métallique recouverte d'une couche d'un matériau isolant inerte avec des pores traversant exposant l'électrode à l'électrolyte. Le circuit équivalent est présenté sur la Figure I.23-a. Li et al. [58,146,185] ont utilisé ce circuit pour comparer le comportement électrochimique d'une couche de conversion à base de chrome trivalent (TCP) sur différents alliages (2024-T3, 6061 et 7075) dans deux milieux différents : 0,5 mol/L de Na_2SO_4 et 0,5 mol/L de Na_2SO_4 avec 0,05 mol/L de NaCl. Leurs analyses SIE ont démontré que la couche TCP se caractérise par

deux constantes de temps en milieu correspondant à 0,5 mol/L Na_2SO_4. La constante de temps à HF a également été associée aux caractéristiques de la couche et à la présence de tunnels hydratés et/ou de défauts dans celle-ci. La constante de temps à BF a été associée au transfert de charge à la surface du métal et à la double couche électrochimique dans les pores. En ce qui concerne la modélisation du système de conversion, Li et al. [146,185] ont utilisé le circuit précité en adaptant les capacités en CPE afin de traduire les capacités non idéales du revêtement CPE_{co} et de la double couche électrochimique (électrolyte/métal) à la base des pores CPE_{dl} (*cf.* Figure I.23-*b*). Ils se sont également intéressés à étudier l'influence des valeurs de résistances. R_{po} représente la résistance de l'électrolyte dans les tunnels hydratés et/ou défauts du revêtement. En association avec CPE_{co}, elle influe sur la constante de temps à HF. Une augmentation de cette résistance engendre une valeur d'angle de phase plus importante. Des mesures à différents temps de vieillissement (une nuit et 3 jours à l'air) vont dans le sens de cette interprétation. En effet, avec un vieillissement à l'air libre plus long, la couche a un effet barrière plus prononcé car il y a moins de tunnels hydratés et/ou défauts et la constante de temps à HF présente un angle de phase plus élevé [58]. R_p représente la résistance de polarisation (transfert de charge) et, en association avec CPE_{dl}, modifie l'allure de la constante de temps à BF. Une augmentation de cette résistance se traduit par un angle de phase plus important et un décalage vers les BF. Par ailleurs, les travaux de Qi [93] sur aluminium pur ont démontré que la valeur de R_p décroît avec l'augmentation du temps de conversion. Ils expliquent ce résultat par l'accumulation des ions fluorures, à la base du revêtement, qui dissolvent la couche d'alumine naturelle présente sur le substrat. R_p est donc liée à la couche barrière (ou couche interfaciale). Les auteurs ont montré que la couche de conversion la plus homogène a été obtenue sur l'alliage 6061 car les ratios n_{coat} et n_{dl} étaient les plus élevés (0,93 et 1 respectivement). Dans ces travaux, la meilleure modélisation des diagrammes d'impédance est obtenue sans prendre en compte la présence de la couche interfaciale entre le substrat métallique et la couche de conversion.

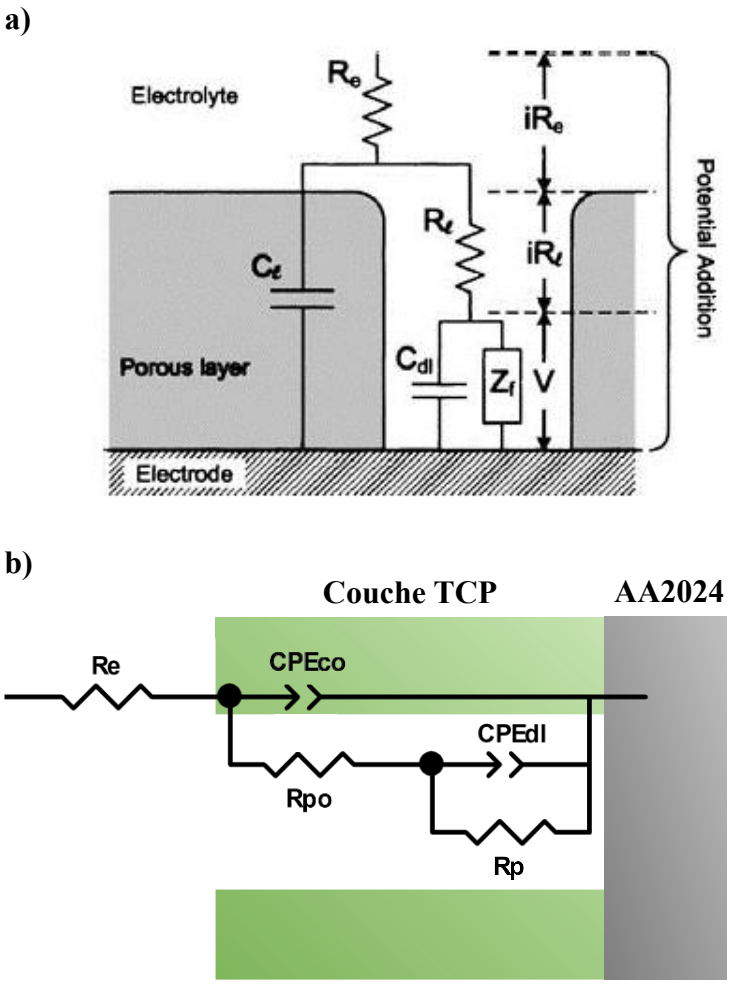
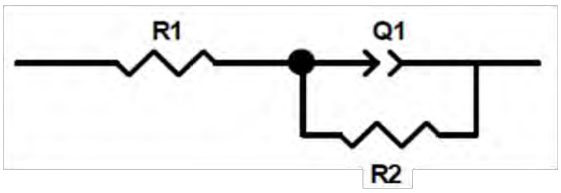


Figure I.23 – Circuit équivalent du système TCP proposé par Orazem et Tribollet [186] *(a) et Li et al* [185] *(b)*

* *Dans un électrolyte agressif :* Dans la catégorie des électrolytes agressifs sont principalement concernés les électrolytes à base de NaCl à forte concentration. Treacy et al. [187] ont travaillé avec une couche de conversion à base de chrome hexavalent sur alliage d'aluminium 2014-T6. Ils ont étudié le comportement électrochimique de cette couche de conversion au cours de l'exposition au brouillard salin en l'analysant dans un électrolyte composé de 0,6 mol/L NaCl (3,5% NaCl). Ils ont mis en évidence l'augmentation du module de l'impédance avec le temps d'immersion dans l'électrolyte et en ont déduit la présence d'un phénomène d'hydratation de la couche au cours des premières heures de vieillissement. Selon eux, ce phénomène correspond à un colmatage des défauts initiaux de la couche. Après deux jours d'exposition, le module de l'impédance décroît. Les auteurs associent cette baisse de performances à une dégradation des propriétés anticorrosion. Ils mettent également en évidence la présence d'une seule constante de temps lorsque la couche est intacte ou totalement dégradée. Pour expliquer cela, ils proposent deux modèles afin de décrire le

comportement électrochimique de leur système de conversion (*cf.* Figure I.24). Au cours des premières heures de vieillissement, la couche reste parfaitement intacte et le circuit a) permet de la modéliser (*cf.* Figure I.24-a). R_2 décrit la résistance au transfert de charge de la couche de conversion et le paramètre Q_1 traduit la capacité de la double couche électrochimique. Il n'y a donc qu'une seule constante de temps et cela rejoint les propos de Deck et al. [188] qui ont mis en évidence dans 0,5 mol/L NaCl (3% NaCl) une seule constante de temps pour une couche de conversion élaborée à partir d'acide fluorozirconique. L'interprétation de ces derniers est différente, puisqu'ils considèrent qu'il n'y a qu'une seule constante de temps car leur système se compose d'une simple couche fine et dense qui a un effet barrière marqué (pas de porosité). Treacy et al. proposent le deuxième modèle (*cf.* Figure I.24-b)) qui correspond au modèle de Orazem de la figure I.21 avec une couche poreuse recouvrant un substrat métallique. Ce circuit est utilisé par Treacy afin de modéliser l'apparition de pores et de défauts dans la couche. Ainsi, R_2 et Q_1 peuvent être attribués à la réponse des régions défectueuses du revêtement (tâches noires). Leur contribution est visible à HF. R_3 et Q_2 sont associés à la couche intacte restante et leur contribution est visible à BF. Enfin, pour un temps de vieillissement supérieur à 10 jours, les auteurs modélisent à nouveau leur système avec le premier circuit (*cf.* Figure I.24-a), R_2 et Q_1 sont, cette fois-ci, attribués à la résistance et la capacité du film constitué entièrement de produits de corrosion.

a)



b)

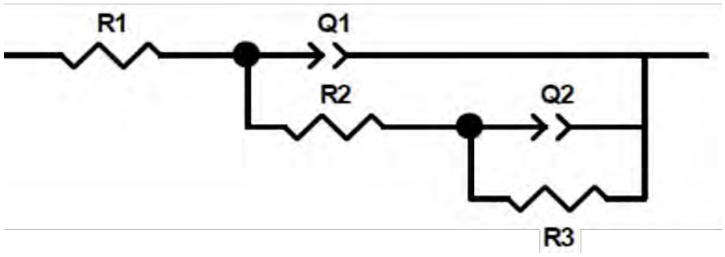


Figure I.24 – Circuits équivalents proposés pour modéliser le système de conversion à base de chrome hexavalent au cours de l'exposition au brouillard salin [187]

Campestrini et al. [148] ont également analysé leur couche de conversion à base de chrome hexavalent dans un électrolyte composé de 0,5 mol/L NaCl (3% NaCl). Ils ont mis en évidence un comportement différent en milieu agressif, la concentration élevée d'ions chlorures sollicite rapidement la totalité des ions chromates adsorbés. Cela se répercute sur la qualité des produits de corrosion formés qui sont trop poreux à cause de la vitesse de formation trop élevée et non protecteurs. Palomino et al. [189,190] ont orienté leurs travaux vers un système de conversion à base de cérium sur alliage d'aluminium AA2024-T3. Leur étude a démontré que la résistance globale de leur couche de conversion augmente au cours des 130 premières heures de vieillissement puis diminue au-delà. L'interprétation de la constante de temps à HF est basée sur celle de Goeminne et al. [184] et Campestrini et al. [148,149] c'est-à-dire qu'elle est attribuée à la présence de la couche de conversion. Au cours du vieillissement, le maximum de cette constante de temps augmente et se décale vers des fréquences inférieures. Ce décalage peut indiquer une éventuelle hydratation de la couche conduisant à l'augmentation de sa capacité ou à un changement de composition et/ou morphologie (blocage des défauts par un produit de corrosion). La constante de temps à BF est associée aux phénomènes de transfert de charge à l'interface. Lorsque cette dernière se décale vers les BF, cela signifie que la présence de la couche est un obstacle au transfert de charge, et diminue donc les phénomènes de corrosion du substrat. Une troisième constante de temps à très basses fréquences est utilisée mais n'est pas discutée. Enfin, Qi [93] s'est intéressé à des couches de conversion à base de chrome trivalent (TCP) dans 0,05 mol/L de NaCl sur AA2024-T3. Son interprétation du système de conversion est similaire à celle de Li et al. [58,146,185] de même que le circuit électrique équivalent. L'auteur a étudié la durée du traitement de conversion et son influence sur le comportement. Il précise qu'un temps de conversion plus long engendre une augmentation de la résistance de polarisation R_p. La couche de conversion est également plus homogène avec un ratio n_{dl} plus proche de 1 et une valeur de capacité Q_{dl} plus faible. En revanche, la valeur de Q_{coat} a tendance à augmenter avec le temps de traitement ce qui est synonyme de l'apparition de défauts dans la couche.

Ainsi, le comportement électrochimique d'un système de conversion (couche de conversion + substrat) analysé par SIE au potentiel de corrosion est décrit par des circuits équivalents différents selon les auteurs. On peut toutefois retenir que dans tous les cas, lorsque deux constantes de temps sont détectées, la constante de temps à HF est interprétée comme traduisant la présence de la couche de conversion. Cette constante est liée à la présence de porosité dans la couche mais également à la présence de défauts. La constante de temps à BF est interprétée différemment selon les études, elle peut être attribuée soit à la résistance de

transfert de charge et à la capacité de la double couche électrochimique soit à la présence d'une couche barrière telle que la couche d'oxyde natif. Il est probable que dans certains cas, les deux processus entrent en jeu, tout comme l'avait montré Bessone et al. [186] dans le cas de l'alliage d'aluminium non revêtu.

I.6. Conclusion du chapitre et démarche scientifique de l'étude

Les notions abordées au cours de ce chapitre ont permis de mettre en évidence les points de faiblesse des alliages d'aluminium et les mécanismes réactionnels entrant en jeu avec le milieu environnant qui conduisent à la détérioration de l'alliage par des phénomènes de corrosion. Les couches de conversion doivent remplir plusieurs critères pour inhiber efficacement ces phénomènes. Une couche de conversion sur alliage d'aluminium de type 2024-T3 doit tout d'abord posséder d'excellentes propriétés barrières de manière à empêcher le passage des espèces corrosives. Au-delà de ces propriétés passives, la deuxième caractéristique nécessaire pour une plus grande efficacité de la couche de conversion est d'inhiber la corrosion de manière active via un inhibiteur de corrosion et des processus d'oxydoréduction. Ces derniers confèrent à cette couche une protection dite d'auto-cicatrisation vis-à-vis du substrat. En plus de ces propriétés anticorrosion, une couche de conversion doit garantir une bonne adhérence sur le substrat mais aussi avec le primaire de peinture sus-jacent.

Plusieurs catégories et familles d'inhibiteurs de corrosion ont été explorées dans la littérature en vue de remplacer les inhibiteurs à base de chrome hexavalent toxiques et/ou de chrome trivalent. Il en ressort que des lanthanides tels que le cérium ou des métaux de transition tels que le molybdène, le tungstène et le zirconium présentent des propriétés intéressantes dans le but de former une couche de conversion. Certains de ces éléments favorisent la formation d'une couche barrière (zirconium) tandis que d'autres peuvent se présenter sous différents états d'oxydation pour participer à l'autocicatrisation via des réactions d'oxydoréduction (cérium, molybdène, tungstène).

Les alliages recouverts de couches de conversion sont analysés dans la littérature par des techniques électrochimiques classiques mais aussi par spectroscopie d'impédance électrochimique. En effet, cette dernière technique permet d'évaluer les propriétés résistives de matériaux mais peut fournir des informations plus fines comme la structuration d'une couche de conversion. Ces informations sont généralement obtenues via l'utilisation de circuits électriques équivalents et peuvent être appuyées par des observations microscopiques. Les circuits électriques équivalents utilisés dans la littérature pour l'étude des couches de

conversion varient sensiblement d'une étude à l'autre, principalement selon l'établissement ou non d'une couche barrière isolante entre le substrat et la couche de conversion mais également en fonction des conditions d'analyse.

Pour ces travaux de thèse et la démarche scientifique suivie, il est important de rappeler que l'objectif est de formuler de nouvelles couches de conversion totalement exemptes de chrome (hexavalent et trivalent) sur alliage d'aluminium 2024-T3. Pour cela, des inhibiteurs de corrosion ayant démontré de bonnes propriétés anticorrosion (cérium, molybdène, tungstène) ont été intégrés dans un protocole adapté de la formulation d'une couche TCP breveté. La démarche scientifique adoptée pour évaluer l'influence et l'efficacité de ces inhibiteurs sur la protection contre la corrosion a consisté à combiner plusieurs techniques d'analyses. Plus précisément, des observations microscopiques par MEB et MET ont été réalisées afin de comprendre le mode d'action de chacun des inhibiteurs en liaison avec la morphologie des couches de conversion à l'échelle de la structure interne. Ces observations ont été grandement appuyées par la technique de spectroscopie d'impédance électrochimique afin de mieux comprendre le lien structure/propriétés anticorrosion.

Dans ce manuscrit, trois études seront présentées afin de répondre à l'objectif de développement de couches de conversion sans chrome et de compréhension des propriétés anti-corrosion de ces couches. Une première approche (chapitre 3) a consisté à discriminer plusieurs inhibiteurs afin d'éliminer les moins prometteurs. Le but étant d'en sélectionner une quantité raisonnable pour réaliser une étude plus avancée. Cette dernière fait l'objet du quatrième chapitre et se concentre principalement sur la corrélation entre les propriétés microstructurales et électrochimiques des deux couches de conversion sélectionnées. L'utilisation de circuits électriques équivalents inspirés de la littérature a été mise en œuvre de manière à proposer une explication pour les phénomènes mis en jeu lors de l'immersion de ces couches dans un électrolyte non agressif. Enfin, le chapitre 5 présente l'étude de plusieurs paramètres qui interviennent dans la composition du bain mais également au niveau de la chaîne de traitement dans le cas du système considéré le plus prometteur. Ces paramètres ont été optimisés dans le but de proposer une solution de conversion sans chrome performante et qui est en cours d'évaluation dans une première étape de pré-industrialisation à Mécaprotec Industries.

Chapitre II :

Techniques expérimentales

Chapitre II :

Chapitre II :Techniques expérimentales 68

II.1. Elaboration des couches de conversion 71

II.1.a. Prétraitement de surface 71

II.1.b. Conversion chimique 72

II.2. Observations microscopiques 72

II.2.a. Préparation des échantillons 73

II.2.b. Microscope Electronique à Balayage (MEB) 74

II.2.c. Microscope Electronique en Transmission (MET) 74

II.3. Analyses en composition et structurales 75

II.3.a. Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX) 75

II.3.b. Diffraction des Rayons X (DRX) 76

II.3.c. Spectrométrie à Décharge Luminescente (SDL ou GDOES) 77

II.4. Analyses électrochimiques 77

II.4.a. Montage des cellules de corrosion 77

II.4.b. Mesure du potentiel d'abandon (OCP) 79

II.4.c. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) 79

II.5. Test industriel 80

Ce chapitre présente les moyens mis en œuvre pour l'élaboration des matériaux développés et leur caractérisation.

Dans un premier temps, les différents paramètres du protocole d'élaboration des couches de conversion seront présentés.

Dans un second temps, les diverses méthodes de caractérisation des propriétés physiques, chimiques, structurales et électrochimiques seront présentées.

II.1. Elaboration des couches de conversion

Au cours de ces travaux, le substrat utilisé est un alliage d'aluminium AA2024-T3 laminé à froid, fourni par un des partenaires du projet : Constellium, entreprise spécialisée dans la fabrication de produits en aluminium. Les échantillons se présentent sous forme d'éprouvettes de dimensions 80*43*3 mm^3, dont la composition a été présentée dans le Chapitre I. Des bains neufs sont utilisés pour chaque nouveau lot d'éprouvettes. Ils contiennent 1L de solution et peuvent accueillir 4 éprouvettes simultanément, soit un total d'environ 300 cm^2 de surface traitée par litre. La chaîne de traitement complète est schématisée sur la Figure II.1 et les différentes étapes sont détaillées ci-dessous.

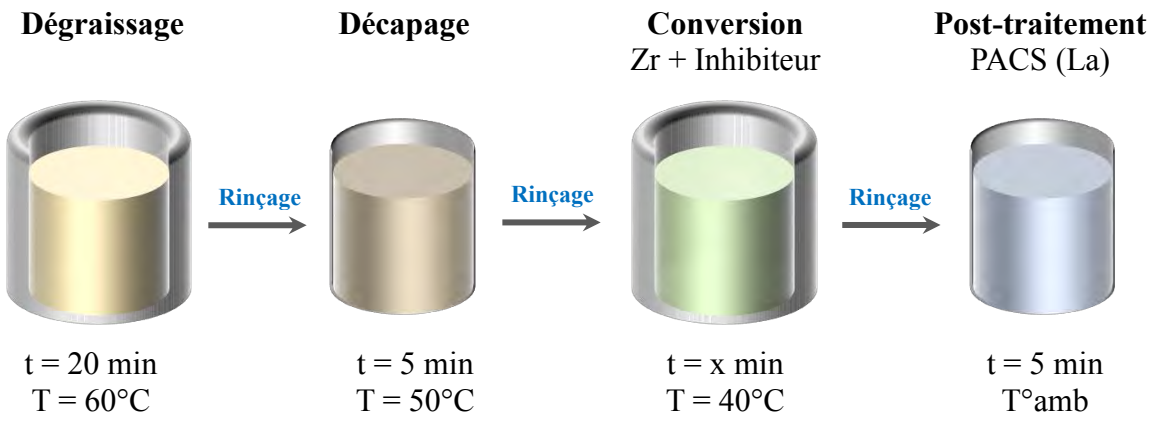


Figure II.1 – Schématisation de la chaîne de traitement de surface des alliages d'aluminium utilisée dans ces travaux

II.1.a. Prétraitement de surface

Avant l'étape de conversion, les pièces à traiter doivent subir un traitement qui les rendent aptes à pouvoir développer ensuite une couche à leur surface. En effet, la surface d'une pièce industrielle est toujours souillée par la présence d'huile et de graisse. Ces produits sont parfois volontairement utilisés afin de limiter l'oxydation du matériau lors du stockage. L'étape de préparation de surface a pour but d'éliminer en totalité toutes présences de graisses et d'oxydes (alumine) présentes naturellement à la surface du matériau. De plus, elle permet d'éliminer la quasi-totalité des particules intermétalliques qui, comme vu précédemment, ont un fort impact sur la dégradation de la tenue à la corrosion. Dans le cadre de ces travaux, le prétraitement est réalisé suivant un protocole précis mis au point par la société Mecaprotec Industries, coordinateur de ce projet.

Tout d'abord, un pré-dégraissage à l'acétone permet d'éliminer, comme énoncé ci-dessus les traces d'huile, de graisse mais aussi de colle (quelquefois, les pièces sont recouvertes d'un film protecteur). Les éprouvettes subissent ensuite une immersion de 20 min dans une

solution de dégraissage alcalin (pH 9) thermostatée à 60°C. Cette solution se compose de tripolyphosphate de sodium ($Na_5P_3O_{10}$) à 40 g/L, de tétraborate de sodium ($Na_2B_4O_7$) à 40 g/L et d'un tensioactif Bonderite C-AK 4215 NC-LT Aero. Il est suivi d'un rinçage à l'eau distillée pendant environ 1 min. Les éprouvettes sont ensuite trempées pendant 5 min dans une solution de décapage acide (pH inférieur à 1) à 50°C. La solution de décapage est un produit commercialisé par l'entreprise Socomore. Il s'agit de Socosurf A1858/A1806. Ce produit est un désoxydant acide contenant de l'acide nitrique, de l'acide sulfurique et un sel de fer. Cette étape est également suivie d'un rinçage à l'eau distillée pendant 1 min.

II.1.b. Conversion chimique

Les traitements de conversion mis en œuvre dans ces travaux consistent à immerger quelques minutes une pièce prétraitée (comme décrit précedemment), dans une solution acide contenant de l'hexafluorozirconate de potassium K_2ZrF_6 concentré à 5 g/L et un précurseur d'inhibiteur de corrosion. Plusieurs précurseurs d'inhibiteur de corrosion ont été étudiés dans ces travaux tels que du sulfate de chrome(III) $Cr_2(SO_4)_3$, $2H_2O$, du chlorure de cérium(III) $CeCl_3$, du nitrate de cérium(III) $Ce(NO_3)_3$, du sulfate de cérium(III) $Ce(SO_4)_3$, de l'acétate de cérium(III) $Ce(CH_3CO_2)_3$, du nitrate d'ammonium cérium(IV) $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$, du tungstate de sodium Na_2WO_4, $2H_2O$ et du molybdate de sodium Na_2MoO_4. Dans ces travaux, les éprouvettes ont été immergées dans une solution thermostatée à 40°C sans agitation afin de permettre l'augmentation locale du pH et donc la précipitation de l'oxyde mixte. D'autres paramètres ont été étudiés tels que la concentration en inhibiteur de corrosion, le temps de conversion, et le pH de la solution. Les éprouvettes converties sont ensuite rincées, séchées au pistolet d'azote puis mises à l'étuve pendant 10 min à 60°C.

II.2. Observations microscopiques

Des observations microscopiques à différentes échelles ont été menées au Centre de Microcaractérisation Raimond Castaing dans le but de visualiser précisément la topographie de surface mais également la morphologie et l'épaisseur des couches de conversion à cœur (*cf.* Figure II.2).

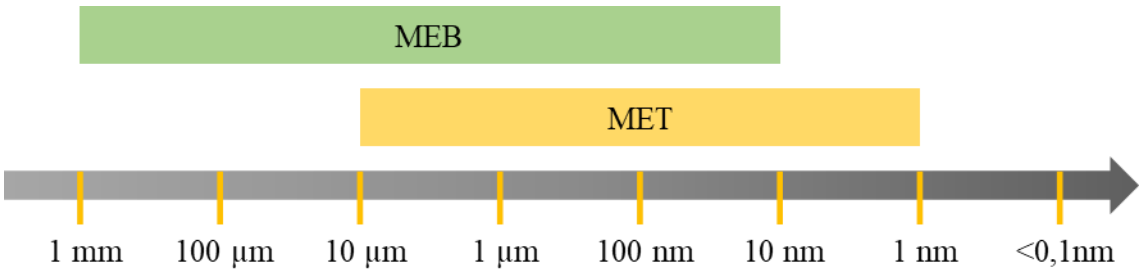


Figure II.2 – Echelle de résolution des techniques de microscopie électronique

II.2.a. Préparation des échantillons

Les échantillons ont été observés en surface mais également en coupe transverse. Compte tenu des très faibles épaisseurs mises en jeu, plusieurs étapes ont été nécessaires afin de faciliter l'observation tout en préservant l'intégrité des couches de conversion.

Tout d'abord, afin d'améliorer l'écoulement des charges électroniques sur l'échantillon, la surface des éprouvettes a été métallisée au platine ou au carbone. Les échantillons observés en début de thèse ont été métallisés au platine grâce à un métalliseur JEOL JFC-2300HR. Cependant, au cours des travaux de thèse et suite aux analyses de composition par analyse dispersive en énergie (EDX), il s'est avéré que le signal du platine (Pt (M) = 2,048 keV) se manifestait à la même énergie que celui du zirconium (Zr (L^{α}) = 2,042 keV). Pour améliorer l'analyse EDX, les échantillons ont donc finalement été préparés par pulvérisation cathodique de carbone (4 flashs) dans un appareil Leica EM ACE600.

L'utilisation d'une sonde ionique focalisée (FIB, de l'anglais « Focused Ion Beam ») couplée à un microscope électronique à balayage (MEB) offre la possibilité de sélectionner précisément la région d'intérêt et de l'observer en tranche. Cette région est préalablement protégée par pulvérisation électronique (EBID de l'anglais "Electron Beam Induced Direct Deposition") à partir d'une colonne électronique Elstar haute résolution (FEG Schottky) à une tension de 5 kV. La couche se compose de platine ou de carbone (couche comprise entre 0,5 µm et 1 µm). Cette couche de métallisation est ensuite complétée par une seconde couche déposée par pulvérisation ionique (IBID de l'anglais "Ion Beam Induced Direct Deposition") à partir d'une colonne ionique Tomahawh à une tension de 30 kV. Cette dernière couche se compose exclusivement de platine et est paramétrée pour 2-3 µm d'épaisseur (*cf.* Figure II.3-a).

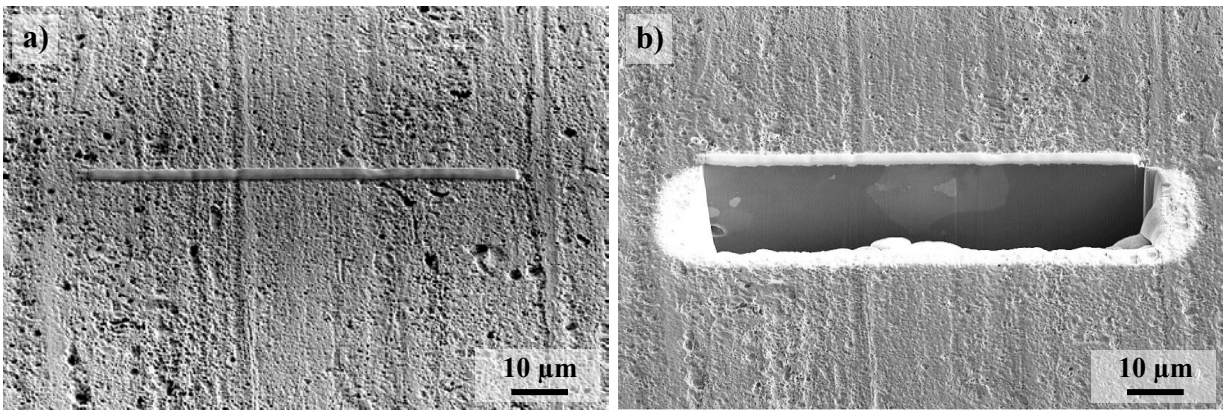


Figure II.3 – Couches de pulvérisation électronique puis ionique sur la surface de l'échantillon (a) et tranche formée par arrachage des atomes métalliques (b) sur une couche de conversion

L'étape finale de préparation des échantillons consiste à émettre un faisceau d'ions Ga^+ d'énergie fixe (30 kV) et d'intensité variable (de 47 nA à 2,5 nA) via un canon ionique. Ceci permet d'arracher les atomes de l'échantillon en amont de la région protégée et de créer une tranche dans l'échantillon (*cf.* Figure II.3-b). Cette étape d'abrasion peut être effectuée une seconde fois sur l'autre côté de la zone protégée dans le but de créer des lames MET d'une épaisseur d'environ 50 à 100 nm. Dans ce cas, l'épaisseur de platine et de carbone à déposer doit être augmentée et l'intensité du faisceau de Ga^+ doit être diminuée.

II.2.b. Microscope Electronique à Balayage (MEB)

L'analyse microstructurale des couches de conversion a été réalisée à l'aide du microscope électronique à balayage FEI HELIOS 600i. Cet appareil combine un canon à électron à émission de champ (FEG, de l'anglais « Field Emission Gun ») et la colonne ionique à ions gallium précédemment introduite. Les observations ont été effectuées en mode électrons secondaires grâce à un détecteur ETD (Everhart – Thornley Detector) ou à un détecteur TLD (Through the Lens Detector) dans le but d'obtenir un contraste topographique. La tension utilisée est de 5 kV.

II.2.c. Microscope Electronique en Transmission (MET)

Compte tenu des échelles observées et sondées, l'étude de la microstructure a été complétée par des observations au microscope électronique en transmission grâce à un appareil JEOL JEM 2100F et un appareil JEOL JEM-ARM200F Cold FEG. Cette technique permet de

détecter les électrons qui sont transmis à travers l'échantillon. Elle a été exploitée dans le but d'examiner plus précisément la structure fine des couches de conversion. Les grilles utilisées pour maintenir les lames dans l'appareil sont à base de molybdène afin de s'affranchir du signal possible du cuivre et la tension appliquée est de 200 kV. L'analyse des transformées de Fourrier a été effectuée avec le logiciel Gatan Microscopy.

II.3. Analyses en composition et structurales

Des techniques de caractérisation supplémentaires ont été employées dans le cadre de ces travaux afin d'apporter des éléments de compréhension en termes de composition et de structure. L'échelle d'utilisation de ces techniques est également représentée sur la Figure II.4.

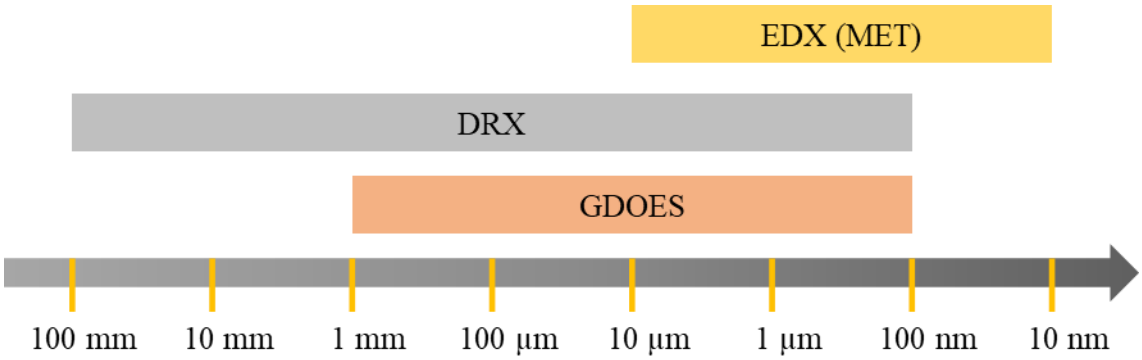


Figure II.4 – Echelle de résolution des techniques d'analyse en composition et structurales

II.3.a. Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX)

La spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS ou EDX, de l'anglais « Energy Dispersive X-ray Spectroscopy ») est une technique analytique qui est souvent couplée à la microscopie électronique (MEB et MET). Elle permet l'analyse élémentaire sur des surfaces dont la dimension peut être de seulement quelques nanomètres (pour l'EDX couplée au MET). Des rayons X sont produits suite à l'impact du faisceau d'électrons sur la surface de l'échantillon (*cf.* Figure II.3). Ces rayons X sont caractéristiques de chaque élément et permettent de déterminer la composition élémentaire de la zone ciblée. L'EDX a permis d'analyser la composition au niveau de plusieurs pointés dans la couche de conversion mais également d'établir un profil de composition.

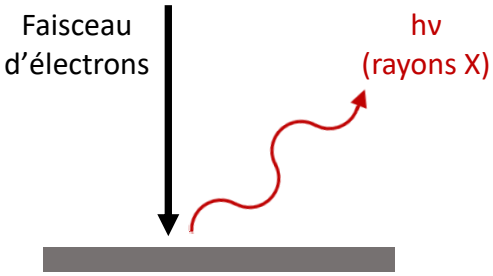


Figure II.5 – Schéma de la production de rayons X par EDX

Le matériel employé varie en fonction de la technique de microscopie qui y est associée. Un analyseur EDX SDD (Silicon Drift Detector) Brucker a été utilisé avec le MET JEOL JEM 2100F alors que le JEOL JEM-ARM200F Cold FEG était équipé d'un analyseur SDD Centurio-X.

II.3.b. Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique non destructrice qui permet de caractériser les matériaux cristallins. La structure, les différentes phases en présence, l'orientation des grains et d'autres paramètres peuvent être déterminés. Un faisceau monochromatique de rayons X est diffusé à différents angles sur l'échantillon. Ces rayons X sont ensuite réfléchis en fonction des plans réticulaires présents au sein du matériau (*cf.* Figure II.6). Les pics d'intensité obtenus sont comparés à une base de données ICDD (également connu en tant que fiches JCPDS) ce qui permet d'identifier les phases.

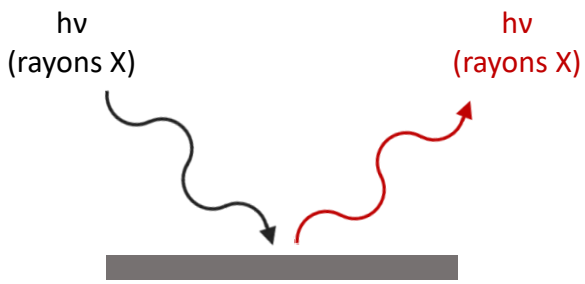


Figure II.6 – Schéma de réflexion des rayons X par DRX

Les diffractogrammes ont été enregistrés sur un diffractomètre BRUKER D4 ENDEAVOR automatisé en configuration θ-2θ. Les rayons X sont générés par une anticathode de cuivre ($\lambda(Cu_{K\alpha 1})$= 0,15406 nm, $\lambda(Cu_{K\alpha 2})$ = 0,15444 nm) à une tension de 40 kV. Le logiciel EVA permet d'identifier les phases en présence.

II.3.c. Spectrométrie à Décharge Luminescente (SDL ou GDOES)

La spectrométrie à décharge luminescente (GDOES, de l'anglais Glow Discharge - Optical Emission Spectrometry) permet l'analyse élémentaire principalement qualitative mais aussi quantitative. Dans le cadre de ces travaux, elle se base sur l'application d'une tension entre deux électrodes. Le diamètre de l'anode est de 4 mm. La source est utilisée à une puissance de 30 W dans un mode d'excitation normal de type RF (Radio Fréquence). Le module de cette source est de 7,5 V et la phase de 5 V. L'ensemble est placé sous pression d'argon (650 Pa) et cela conduit à la formation d'un plasma. La pulvérisation cathodique engendre ensuite le transfert des atomes de la surface de l'échantillon vers le plasma puis les excite (*cf.* Figure II.7).

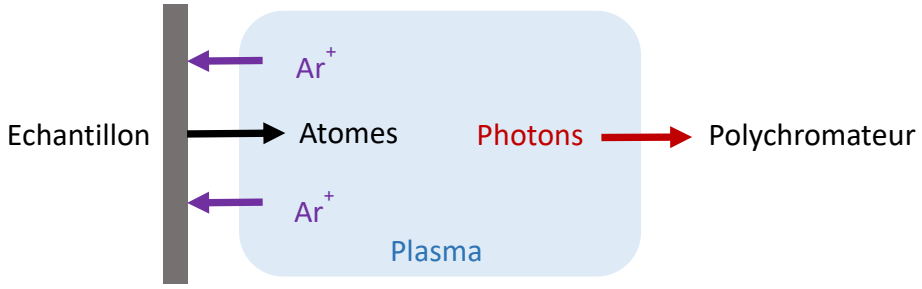


Figure II.7 – Schéma d'excitation des atomes et de génération des photons par GDOES

Les atomes, désexcités, émettent finalement des photons caractéristiques qui sont détectés par un polychromateur (42 éléments) complété par un monochromateur (1 élément au choix). La résolution a été fixée à 0,005 s/pt. L'équipement utilisé est un Spectromètre à décharge luminescente GD-PROFILER 2 produit par HORIBA Scientific.

II.4. Analyses électrochimiques

Des analyses électrochimiques ont permis de comparer les couches de conversion mises en œuvre et de mettre en évidence leur comportement électrochimique. Plusieurs types d'analyses détaillées ci-après ont été réalisées et nous donnent à la fois des informations globales mais également plus locales dans divers media d'analyse.

II.4.a. Montage des cellules de corrosion

Les cellules de corrosion utilisées pour les techniques électrochimiques ont été fabriquées par Gamry Instruments (référence PTC1 Paint test Cell) ou ont été mises au point en

interne. Les caractéristiques et les avantages/inconvénients de ces cellules seront introduits au cours de la discussion dans le chapitre III.

De manière générale, les cellules électrochimiques se composent d'une électrode de travail qui correspond à une éprouvette convertie. Cette dernière est ensuite masquée avec du ruban vinyle 3M 470 qui est un produit qui résiste à la plupart des agents chimiques et qui est généralement utilisé en galvanosplatie (*cf.* Figure II.8).

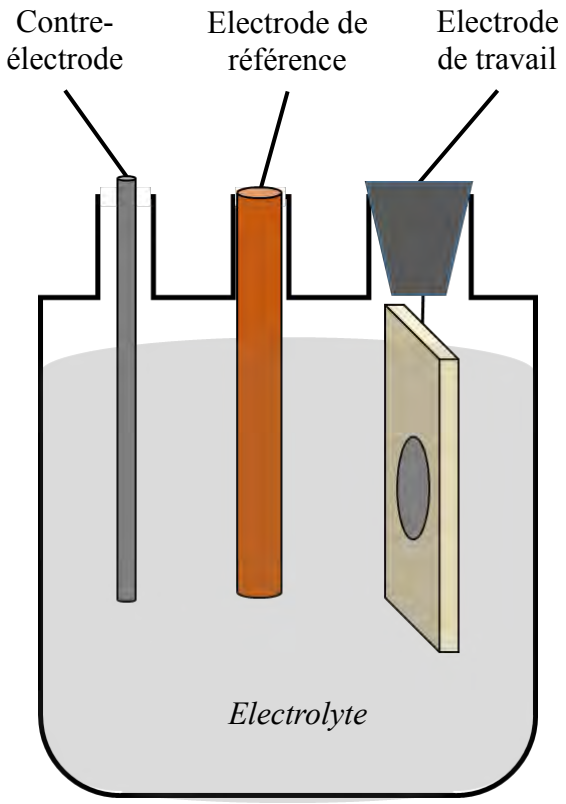


Figure II.8 – Exemple de cellule électrochimique

Une contre-électrode en graphite permet de collecter les électrons émis au niveau de l'électrode de travail qui est le siège de processus d'oxydation. Cette contre-électrode n'est pas limitative sur le courant car elle a une grande surface ce qui permet d'obtenir une densité de courant très faible et un potentiel qui ne varie que très peu. Une électrode de référence au calomel saturé au chlorure de potassium (ECS) vient compléter le montage à trois électrodes. Elle possède un potentiel connu de -0,244 V par rapport à l'électrode à hydrogène (ENH). Elle permet de mesurer la différence de potentiel entre elle-même et l'électrode de travail. Enfin, afin de permettre la circulation du courant, le tout est immergé dans un électrolyte composé de 0,1 mol/L de Na_2SO_4 et de 10^{-3} mol/L de NaCl. L'utilisation d'une électrode de référence au chlorure d'argent Ag/AgCl pourrait être favorisée pour des raisons environnementales mais

l'ion Ag^+ est plus réactif que l'ion mercureux Hg_2^{2+} (par exemple avec les sulfures pour former AgS au lieu de AgCl) ce qui peut entraîner une détérioration de l'électrode. De plus, l'utilisation d'une électrode de référence ECS est préférée à une électrode au sulfate mercureux (ESM) car des chlorures sont présents dans l'électrolyte.

II.4.b. Mesure du potentiel d'abandon (OCP)

Des mesures de potentiel libre ou potentiel d'abandon (OCP, de l'anglais « Open Circuit Potential »), technique également appelée chronopotentiométrie, ont été effectuées à différents temps d'immersion dans l'électrolyte (0,1 mol/L de Na_2SO_4 et de 10^{-3} mol/L de NaCl). Il s'agit de mesurer le potentiel du système étudié pendant un temps donné. Ici, les mesures OCP ont été fixées à 20 ou 30 min car les résultats ont montré que la variation du potentiel était minime au-delà de ces durées. Cette technique permet de mettre en évidence des phénomènes de passivation ou de dissolution de couche. Elle permet également de déterminer l'état stationnaire de l'échantillon lorsque le potentiel n'évolue plus. Les mesures ont été effectuées grâce à un potentiostat VMP3 produit par Bio-Logic associé au logiciel EC-Lab ou à un potentiostat PGSTAT30 de Metrohm Autolab en association avec le logiciel Nova.

II.4.c. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)

Le principe et l'intérêt de cette technique ont été présentés dans le chapitre I (*cf.* I.4 et I.5). La spectroscopie d'impédance électrochimique a été mise en œuvre après stabilisation du potentiel pendant 20 à 30 min (OCP) afin de s'assurer d'être dans un état quasi-stationnaire. L'électrolyte employé est le même que pour l'OCP (0,1 mol/L de Na_2SO_4 et de 10^{-3} mol/L de NaCl). Les mesures SIE ont été enregistrées dans une gamme de fréquences de 100 kHz à 10 mHz avec 6 ou 10 points par décade et avec un signal sinusoïdal de 20 mV (14,14 mV RMS). L'équipement qui a été utilisé est identique à celui présenté précédemment pour la chronopotentiométrie (*cf.* II.4.b). Il s'agit donc d'un potentiostat VMP3 produit par Bio-Logic associé au logiciel EC-Lab ou d'un potentiostat PGSTAT30 de Metrohm Autolab associé au logiciel Nova. L'analyse des spectres SIE a été effectuée à l'aide du logiciel Zview. Ce logiciel permet de construire des circuits électriques équivalents et de calculer les constantes associées à un résultat expérimental de SIE. Des critères comme la valeur de Chi^2 et la cohérence des résultats sont contrôlés pour chaque circuit comme expliqué dans le paragraphe I.5. Ce type d'analyse aide à comprendre les phénomènes physicochimiques prenant place au

sein d'un système électrochimique et d'en extraire par exemple des valeurs de résistance, de capacité et de facteur d'homogénéité.

II.5. Test industriel

Un test industriel a complété l'évaluation des propriétés anticorrosion des couches de conversion. Il s'agit de l'essai de tenue au brouillard salin neutre (BSN) qui est défini selon la norme ISO 9227. Ce test permet donc d'apprécier qualitativement la résistance à la corrosion des éprouvettes d'essais en se basant sur le principe du vieillissement accéléré. Il consiste à pulvériser une solution saline de NaCl (50 g/L) sous forme de brouillard sur la surface des éprouvettes avec un débit de 1,5 ± 0,5 mL/h. Selon la norme, cette solution doit avoir un pH compris entre 6,5 et 7,2 et une masse volumique comprise entre 1030 et 1040 $kg.cm^{-3}$. L'essai s'effectue dans une enceinte fermée qui est maintenue à une température de 35 ± 2°C avec une pression de 1 ± 0,2 bar. Les éprouvettes sont disposées sur des racks avec un angle de 20 ± 5° par rapport à la verticale. Un contrôle quotidien de l'état de surface est nécessaire afin de surveiller et d'enregistrer l'apparition de piqûres de corrosion. Selon le cahier des charges, pour les couches de conversion, le nombre de piqûres doit être inférieur à 5 par unité de surface (généralement 1 dm^2) et ce jusqu'à 168 h d'exposition au BSN.

L'enceinte d'essais BSN utilisée pour ces travaux, de marque Ascott et de référence S120iS, se situe à Mécaprotec Industries et respecte la norme ISO9227.

Chapitre III :

Etude préliminaire : sélection des inhibiteurs de corrosion

Chapitre III :

Chapitre III : Etude préliminaire 82

III.1. Propriétés des couches de conversion en milieu semi-agressif.....86

III.1.a. Couches de conversion de référence : ZrCC et TCP 87

III.1.b. Comparaison des couches de conversion sans chrome 94

i. Evolution du potentiel d'abandon pendant l'immersion dans l'électrolyte.....95

ii. Morphologie des couches formées 96

iii. Propriétés électrochimiques au cours de l'immersion dans l'électrolyte.....97

iv. Morphologie des couches de conversion après exposition à l'électrolyte.....100

III.1.c. Première étude paramétrique sur les couches à base de Ce^{3+} et WO_4^{2-}.....101

i. Couche de conversion à base de cérium 102

ii. Couche de conversion à base de tungstate.....111

III.2. Corrélation entre comportement électrochimique et test de corrosion industriel 113

III.2.a. Résumé des performances des couches de conversions retenues.....113

III.2.b. Influence de la configuration des cellules de corrosion 115

III.3. Synthèse du chapitre 117

Ce chapitre se focalisera sur l'intégration de plusieurs inhibiteurs de corrosion recensés dans la littérature et sélectionnés par l'étude bibliographique (*cf. I.2.b.*) dans des couches de conversion à base de zirconates. Des composés chimiques ayant montré de bonnes propriétés anticorrosion, et notamment un comportement « actif » via la formation de produits de corrosion protecteurs, seront comparés à une couche de référence à base de Cr(III). Ces éléments sont issus de précurseurs de différente nature, ils peuvent se présenter sous forme d'anions ou de cations et proposent plusieurs degrés d'oxydation. Les mécanismes de formation de couche et de protection contre la corrosion sont donc susceptibles d'être différents selon l'inhibiteur. Dans une première approche, les inhibiteurs de corrosion retenus pour cette étude sont le cérium(III), le tungstate et le molybdate (l'élément W et l'élément Mo sont contenus dans l'anion WO_4^{2-} et MoO_4^{2-}). Ils seront comparés aux caractéristiques d'un inhibiteur de référence, le Cr(III) et d'une couche sans inhibiteur. Pour rappel, ces éléments chimiques ont été choisis en raison de leur positionnement dans le tableau périodique et de leurs bonnes propriétés anticorrosion déjà démontrées dans la littérature (*cf. I.4.*). Le Tableau III.1 récapitule les informations concernant les couches de conversion qui seront étudiées dans ce chapitre. Celles-ci ont été élaborées dans un premier temps à partir d'une concentration en inhibiteur de corrosion ([Inh] =0,004 mol/L) identique à celle de la couche de référence à base de Cr(III). La méthode d'élaboration des couches est décrite dans le chapitre II (*cf.* II.1.). Pour le cérium (III), plusieurs contre-ions ont été étudiés, NO_3^- et Cl^- dans la première approche, puis SO_4^{2-} et CH_3CO^{2-} pour tenter de pallier les problèmes de précipitation dans la solution, ainsi que le complexe de cérium (IV) $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$. Ensuite, une première étude paramétrique sur la concentration en inhibiteur sera présentée pour les couches à base de sulfate de cérium et pour celle à base de tungstate (*cf.* III.1.c). L'optimisation des paramètres opératoires sur la couche la plus prometteuse sera présentée dans le Chapitre V.

Tableau III.1 – Composition et abréviations des couches de conversion présentées dans cette étude préliminaire. Concentration en inhibiteur de corrosion égale à 0,004 mol/L

Précurseurs	Inhibiteur de corrosion	Abréviation
Couches de conversion de référence		
$K_2ZrF_6 + Cr_2(SO_4)_3$	Cr^{3+}	TCP
K_2ZrF_6	-	ZrCC
Couches de conversion sans chrome		
$K_2ZrF_6 + CeCl_3$	Ce^{3+}	CeCCC
$K_2ZrF_6 + Ce(NO_3)_3$	Ce^{3+}	CeNCC
$K_2ZrF_6 + Na_2WO_4$	WO_4^{2-}	WCC
$K_2ZrF_6 + Na_2MoO_4$	MoO_4^{2-}	MoCC

Pour chacune des couches de conversion, des caractérisations microstructurales seront présentées en complément de l'analyse de leur comportement électrochimique en milieu semi-agressif (les caractéristiques de cet électrolyte ont été données au paragraphe II.4).

La fin de ce chapitre portera sur la corrélation qui peut exister entre les conditions d'analyse dans les cellules de corrosion et les résultats de tenue au test industriel de brouillard salin neutre.

III.1. Propriétés des couches de conversion en milieu semi-agressif

Le milieu d'analyse se compose de sulfate de sodium Na_2SO_4 à 0,1 mol/L et de chlorure de sodium NaCl à 10^{-3} mol/L. Il s'agit d'un électrolyte semi-agressif puisque la concentration en ions chlorures est faible. Or, il est connu que l'ion chlorure est une espèce agressive vis-à-vis des alliages d'aluminium comme le 2024-T3. Une forte concentration en ions sulfates permet de favoriser l'attaque au niveau des précipités intermétalliques riches en cuivre tout en réduisant les phénomènes de corrosion par piqûration [14,191]. Les couches de conversion ont été analysées dans ce milieu afin de se placer dans des conditions permettant de discriminer les performances des différentes couches de conversion. Des analyses d'évolution du potentiel à circuit ouvert et de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) ont été réalisées. Pour rappel, la SIE permet de traiter les phénomènes de cœur de couche et d'interface de manière différenciée, la différenciation provenant de la réponse sélective des processus ayant lieu dans la couche et de ceux ayant lieu à l'interface en fonction de la fréquence du signal alternatif appliqué. Ceci permet de distinguer les contributions des phénomènes physico-chimiques liés à l'électrolyte, à la couche de conversion elle-même et au substrat. Comme énoncé dans le Chapitre II qui recense les techniques d'analyse et de caractérisation, les mesures de SIE ont été effectuées dans une configuration à trois électrodes. Pour cette première étude, la cellule de corrosion étant de type horizontale, l'électrode de travail se situe donc en fond de cellule alors que l'électrode de référence et la contre-électrode sont simplement immergées dans l'électrolyte. Un schéma de ce type de cellule est présenté sur la Figure III.1.

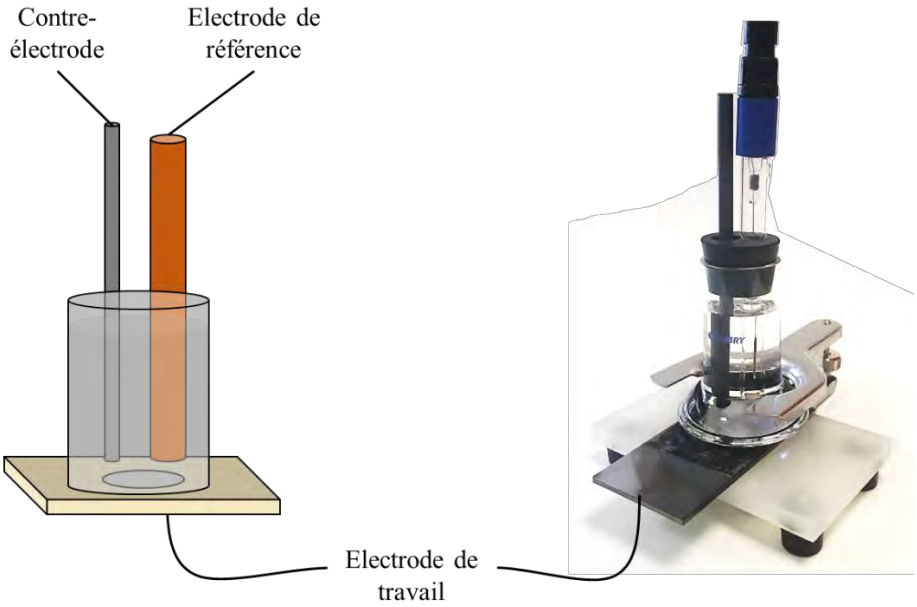


*Figure III.1 – Cellule de corrosion en configuration **horizontale** utilisée pour les analyses électrochimiques. Electrode de référence au calomel saturé, contre-électrode en graphite, surface analysée de 7,07 cm² et volume d'électrolyte de 50 mL*

Pour chacun des échantillons, une étude au cours d'une immersion prolongée dans une solution d'électrolyte (0,1 mol/L de Na_2SO_4 et 10^{-3} mol/L de NaCl) a été effectuée, avec une durée maximale d'immersion d'une semaine (168 h). Des mesures du potentiel en circuit ouvert E_{OCP}, également appelé potentiel d'abandon, ainsi que des mesures de SIE ont été réalisées à différents intervalles de temps ; ceci dans le but d'observer et de comprendre l'évolution des phénomènes de dégradations qui apparaissent au sein du système de conversion (terme employé pour désigner l'association du substrat d'alliage d'aluminium avec la couche de conversion).

III.1.a. Couches de conversion de référence : ZrCC et TCP

Deux types de couches de conversion sont envisagés comme couches de « référence » : i) une couche de conversion sans inhibiteur de corrosion (ZrCC) qui est élaboré à partir d'hexafluorozirconate et ii) une couche de conversion (TCP) à base de chrome trivalent Cr(III) et d'hexafluorozirconate. La Figure III.2 représente l'évolution du potentiel d'abandon (E_{OCP}) de ces deux couches ZrCC et TCP pour des temps d'immersion dans l'électrolyte de 30 minutes ($t_{0+30min}$), 72 heures (t_{0+72h}) et 168 heures (t_{0+168h}).

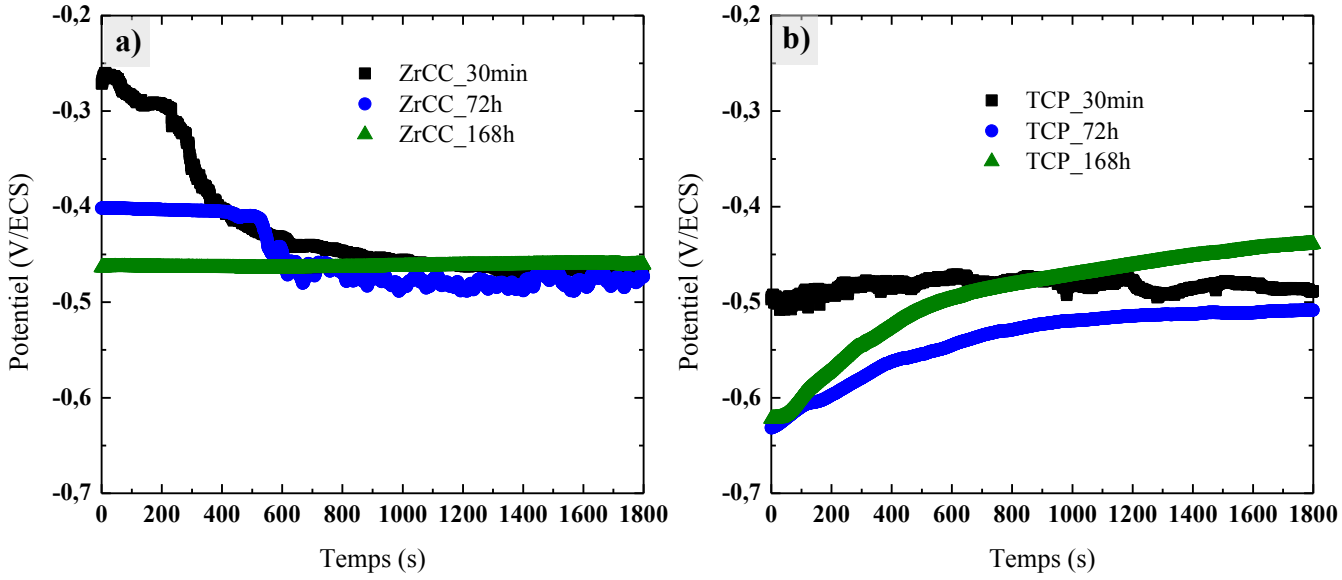


Figure III.2 – Evolution du potentiel d'abandon des couches de conversions ZrCC (a) et TCP (b) à différents temps d'immersion ($t_{0+30min}$, t_{0+72h} et t_{0+168h}) dans l'électrolyte (0,1 mol/L de Na_2SO_4 et 10^{-3} mol/L de NaCl)

A $t_{0+30min}$, les potentiels d'abandon des couches de conversion ZrCC et TCP évoluent vers des potentiels similaires au bout de 30 min d'OCP avec une stabilisation à environ - 0,45 V/ECS). Cependant, durant les premiers instants d'immersion dans l'électrolyte, la

couche ZrCC subit une chute conséquente du potentiel d'abandon E_{OCP} (de -0,26 V/ECS à - 0,47 V/ECS). Il a été vu lors d'expérimentations non présentées ici que le potentiel d'abandon de l'alliage 2024-T3 seul est de l'ordre de -0,5 V/ECS dans ce même électrolyte. La diminution du potentiel pour ZrCC souligne donc la présence d'un phénomène de corrosion dit « actif » [192], au contact des ions agressifs de l'électrolyte (SO_4^{2-} et Cl^-), le processus conduit à une imprégnation de la couche de conversion par l'électrolyte jusqu'à atteindre le substrat [193]. Ceci peut être engendré par une dissolution locale de la couche [194]. Le système de conversion dégradé laisserait donc le substrat partiellement à nu, ce qui explique que la surface devienne donc de plus en plus réactive. La couche TCP a un comportement différent puisque dès l'état initial, le potentiel E_{OCP} est proche de -0,5 V/ECS ce qui signifie que la présence d'une couche de conversion à base de chrome n'influe pas sur le potentiel d'abandon (ou « potentiel de corrosion ») de l'alliage 2024 dans cet électrolyte. De la même manière, des valeurs de E_{corr} identiques entre le substrat 2024-T3 et une couche de conversion TCP sur ce même alliage ont déjà été reportées par Li [146] en milieu sulfaté. L'auteur a cependant mis en évidence une différence de densité de courant anodique : la formation d'une couche TCP, même si elle ne change pas le potentiel de corrosion, permet de réduire la densité de courant anodique d'un facteur 10 par rapport au substrat 2024-T3, conférant une certaine protection contre la corrosion. L'évolution de la valeur de E_{OCP} des deux couches de conversion diffère également pour les mesures effectuées après des temps d'immersion plus longs. En ce qui concerne la couche ZrCC, à t_{0+168h}, le potentiel reste stabilisé vers -0,47 V/ECS ce qui signifie que le mécanisme de dégradation du système reste identique.

En revanche, pour la couche TCP, la valeur de E_{OCP} n'est pas stable pendant les mesures à t_{0+72h} et t_{0+168h}. De manière inattendue, le potentiel débute à des valeurs plus faibles que la valeur mesurée pendant les trente premières minutes d'immersion (environ -0,63 V/ECS contre -0,5 V/ECS). Elle augmente rapidement et atteint la valeur de -0,5 V/ECS. Cette valeur correspond au substrat recouvert d'une couche de conversion protectrice puisque dans le cas du TCP le caractère protecteur de la couche est connu dans la littérature et sera aussi démontré dans ces travaux. Le phénomène d'augmentation du potentiel au cours de la mesure (vitesse initiale d'environ 200 mV/h lors de la mesure à t_{0+72h} et de 400 mV/h à t_{0+168h}) est classiquement associé à la formation d'une couche de passivation qui amplifie l'effet barrière du système vis-à-vis de l'électrolyte [194]. Les composés à base de Cr(III) sont d'ailleurs bien connus pour conférer à un système la propriété d'autocicatrisation. Le mécanisme, déjà explicité dans le Chapitre I, résulte en la formation de produits de corrosion protecteurs majoritairement composés d'hydroxyde de chrome(III) ($Cr(OH)_3$) [65,195]. Dans les conditions étudiées,

l'apparition de produits de corrosion conduit donc, dans une certaine mesure, à une amélioration de la résistance à la corrosion. Ces produits de corrosion ne sont pas toujours adhérents, et il sera d'ailleurs démontré que dans une configuration avec l'éprouvette à la verticale les produits de corrosion non protecteurs sont présents en moindre quantité (*cf.* Chapitre IV :). Il est donc probable que lors de la manipulation de la cellule de corrosion avant l'OCP (déplacement de la cellule, mise en place des électrodes), les produits de corrosion soient déplacés et mis en suspension dans l'électrolyte pour ensuite se redéposer pendant la mesure et générer l'augmentation de potentiel observée. Cette hypothèse est cohérente avec l'augmentation plus rapide du potentiel pour des temps d'immersion plus longs, la quantité de produits de corrosion étant supérieure. Le potentiel plus négatif qui se manifeste en début de mesure pourrait donc correspondre à la mise en contact entre le substrat et l'électrolyte [67].

D'autre part, au-delà de l'absence d'inhibiteurs, les faibles performances de la couche de référence ZrCC sont probablement aussi dues à la présence d'une multitude de fissures initialement présentes dans la couche, qui permettent à l'électrolyte de diffuser plus rapidement jusqu'au substrat. En effet, bien que les clichés de surface présentés sur la Figure II.3 mettent en évidence une morphologie de type nodulaire à l'échelle nanométrique pour les deux couches de conversion, ils soulignent surtout une différence à l'échelle microscopique. La couche de conversion ZrCC présente des fissures sur la totalité de la surface (Figure II.3-a) tandis que la couche de conversion TCP est parfaitement couvrante et continue (Figure II.3-b). Chen et al. [60] ont également travaillé sur des couches de conversion ZrCC et TCP et ont mis en évidence que l'absence d'inhibiteur de corrosion augmente la quantité et la largeur des fissures. De plus, ils ont démontré que la présence de $Cr_2(SO_4)_3$ dans le bain de conversion conduit à la formation d'une couche plus dense et continue. Ils n'ont, cependant, donné aucune explication à ces phénomènes.

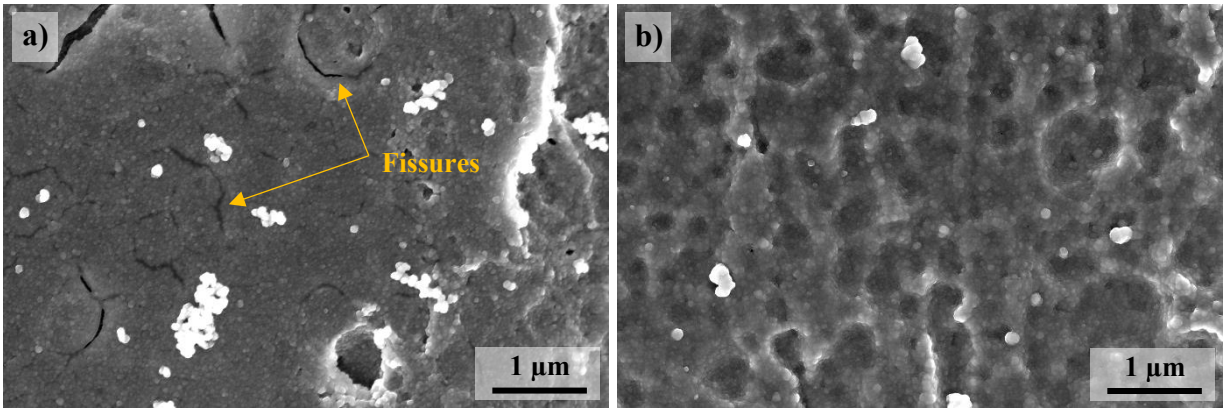


Figure III.3 -– Observations microscopiques par MEB-FEG de la surface des couches de conversion ZrCC (a) et TCP (b)

Les performances et le comportement de ces deux couches de conversion peuvent être étudiés par d'autres méthodes électrochimiques. Ainsi, après 30 minutes de stabilisation du potentiel (OCP), des mesures SIE ont été effectuées. Une analyse plus précise des spectres d'impédance sera proposée par la suite, pour cette première approche seule la résistance globale des systèmes sera analysée. Ainsi l'évolution des valeurs du module de l'impédance à très basse fréquence $|Z|_{0,01Hz}$ pendant l'immersion dans l'électrolyte est présentée sur la Figure III.4 pour les couches ZrCC et TCP. Cette valeur de $|Z|_{0,01Hz}$, considérée comme étant la « résistance globale » du système, correspond à la somme de tous les phénomènes résistifs mis en jeu dans le système électrochimique. Elle permet de rendre compte, d'un point de vue macroscopique, de la résistance à la corrosion d'un système complet pour un électrolyte donné. Ces valeurs du module de l'impédance ont été extraites des diagrammes de Bode qui seront présentés dans la suite. De prime abord, les résultats mettent en évidence un comportement identique entre les deux couches de conversion ZrCC et TCP avec une forte augmentation de la résistance globale entre $t_{0+30min}$ et t_{0+72h}. Treacy et al. [187] justifient ce phénomène par une hydratation de la couche durant les premières minutes d'exposition à l'électrolyte. Cette hausse de la résistance globale peut également s'expliquer par le colmatage des défauts et/ou pores avec les produits de corrosion (protecteurs ou non) [148]. Bien que l'évolution de ces deux couches de conversion soit similaire, ces dernières se distinguent principalement par les valeurs absolues des modules de l'impédance $|Z|_{0,01Hz}$. La couche TCP révèle de meilleures performances par rapport à la couche ZrCC. Effectivement, à $t_{0+30min}$ la couche ZrCC présente une valeur de $|Z|_{0,01Hz}|$ de 4.10^4 ohm.cm² contre 2.10^5 ohm.cm² pour la couche TCP. Il en est de même en fin d'exposition à l'électrolyte (t_{0+168h}) avec des valeurs proches de 2.10^5 ohm.cm² pour la couche ZrCC contre 2.10^6 ohm.cm² pour la couche TCP. Comme attendu, il y a donc une forte influence de la présence d'inhibiteur de corrosion sur la résistance à la corrosion des couches de conversion du fait notamment de la capacité du Cr(III) présent dans la couche à s'oxyder puis à se réduire au niveau des zones attaquées (*cf. I.4.b*) ainsi que du fait de la formation de couches plus ou moins fissurées.

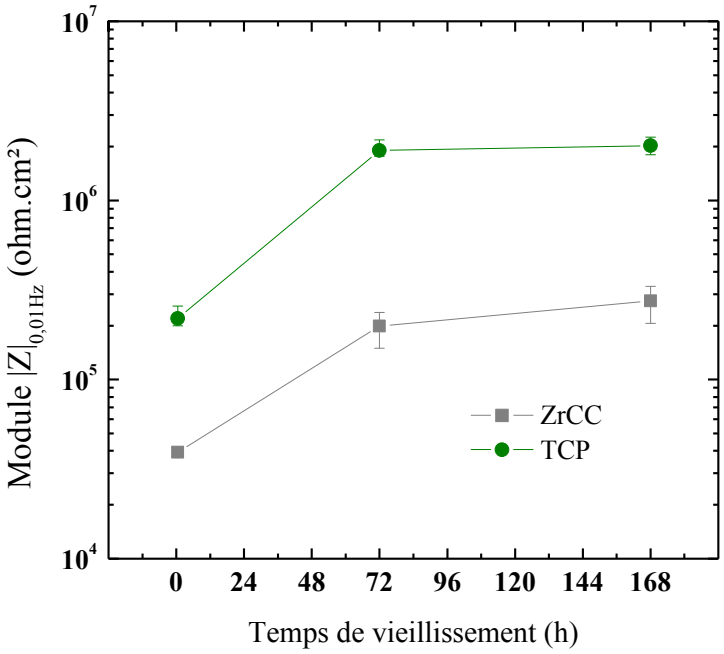


Figure III.4 – Comparaison de l'évolution de la résistance globale (module d'impédance $|Z|_{0,01Hz}$) des couches de conversion ZrCC et TCP pour différents temps d'immersion ($t_{0+30min}$, t_{0+72h} et t_{0+168h}) dans l'électrolyte (0,1 mol/L de Na_2SO_4 et 10^{-3} mol/L de NaCl)

L'état de surface des couches ZrCC et TCP après 168 h d'exposition à l'électrolyte est présenté sur la Figure III.5.

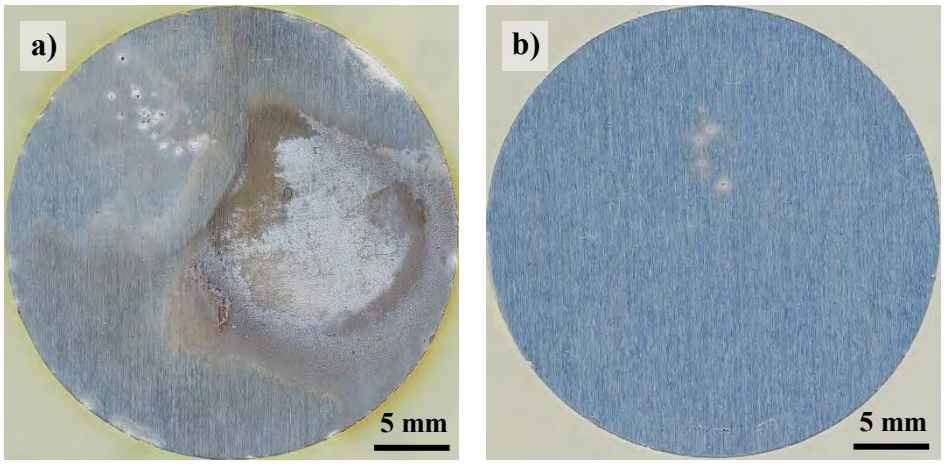


Figure III.5 – Photographies de la surface des couches de conversion ZrCC (a) et TCP (b) exposées 168 h à l'électrolyte (0,1 mol/L de Na_2SO_4 et 10^{-3} mol/L de NaCl). Clichés représentatifs des trois éprouvettes pour chaque couche de conversion

Ces photographies sont représentatives d'une série de trois éprouvettes revêtues d'une couche de conversion. Comme le confirme la photographie de la couche ZrCC (Figure III.5-a), la dégradation est plus importante pour les couches de conversion sans inhibiteur de corrosion.

Une quantité significative de piqûres est présente en surface. De plus, la majorité de la surface est altérée et ternie ce qui traduit qu'il y a eu attaque du substrat avec généralisation de la corrosion (suite à l'imprégnation de la couche par l'électrolyte). La couche TCP, en revanche, ne présente que quelques piqûres très localisées (Figure III.5-b) mais la majeure partie de la surface semble intacte à cette échelle d'analyse.

La Figure III.6 illustre, en représentation de Bode, le spectre d'impédance de la couche ZrCC pour plusieurs temps d'immersion dans l'électrolyte ($t_{0+30min}$, t_{0+72h} et t_{0+168h}). Les courbes relatives à l'angle de phase en fonction de la fréquence (Figure III.6-b) donnent des informations sur les phénomènes prenant place au sein du système électrochimique. Les résultats montrent qu'à $t_{0+30min}$, la couche de conversion n'est pas protectrice car le signal du substrat est détecté. En effet, d'après la littérature et les études sur substrat seul [146,153], ce dernier se caractérise par la présence d'une première constante de temps à basses fréquences (BF) à environ 2.10^{-2} Hz ; Cette constante témoigne d'un transfert de charge qui s'établit à l'interface alliage/électrolyte comme cela a été vu dans le Chapitre I. Pour de moyennes fréquences (MF) de l'ordre de 10^1-10^2 Hz, une deuxième constante de temps se manifeste et est attribuée à la double couche électrochimique [146] ou à la couche d'oxyde se formant naturellement à la surface de l'alliage d'aluminium [153]. L'allure des courbes SIE de la couche ZrCC est clairement différente à t_{0+72h} et t_{0+168h} puisque les deux constantes de temps distinctes désormais détectées sont présentes à 10^0 Hz et 10^1-10^2 Hz au lieu de 10^{-2} Hz et 10^1-10^2 Hz. Le phénomène précédemment décrit qui traduit la mise en contact entre l'électrolyte et le substrat, est soit déplacé en fréquence, soit totalement absent. Une interprétation correcte de ce comportement électrochimique nécessiterait une analyse plus fine via la modélisation des courbes SIE. Comme indiqué précédemment, cette analyse qui sera présentée dans le Chapitre IV pour deux couches de conversion exemptes de chrome retenues et pour la référence TCP n'a pas été réalisée entièrement pour ces premières études. Il est tout de même possible de noter que le phénomène de transfert de charge n'est plus aussi visible à BF après immersion de 72 h et plus.

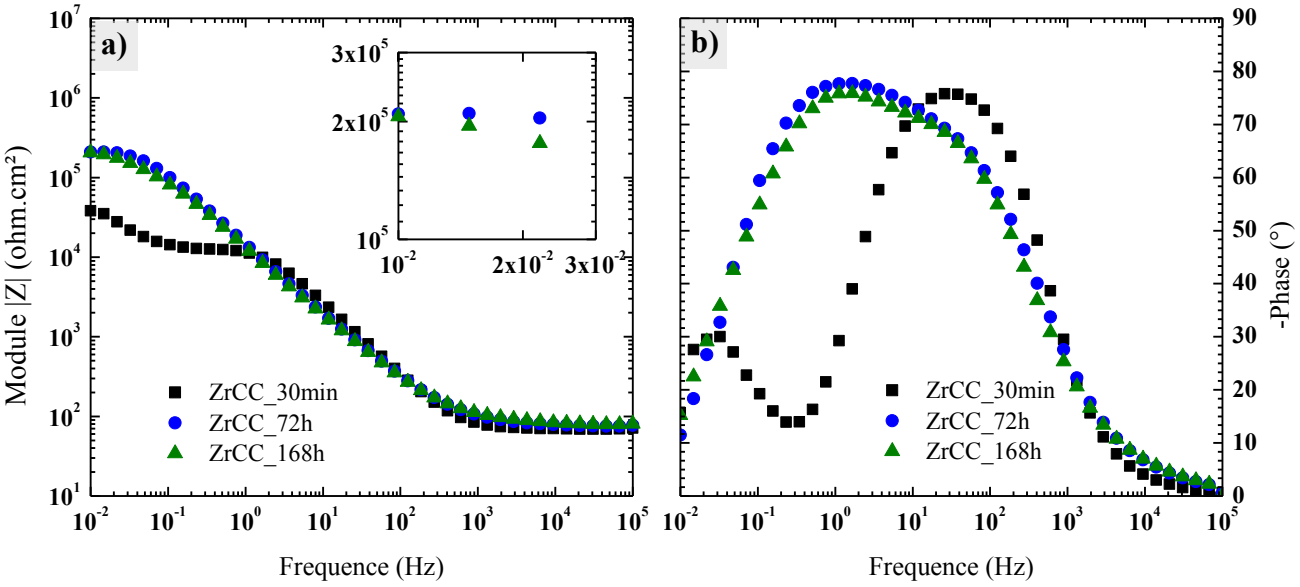


Figure III.6 – Diagrammes de Bode de la couche de conversion ZrCC pour différents temps d'immersion ($t_{0+30min}$, t_{0+72h} et t_{0+168h}) dans l'électrolyte (0,1 mol/L de Na_2SO_4 et 10^{-3} mol/L de NaCl). Représentation du module de l'impédance (a) et du l'angle de phase (b) en fonction de la fréquence

Les diagrammes de Bode de la couche de conversion TCP sont, quant à eux, présentés sur la Figure III.7 pour des temps d'immersion identiques à ceux de la couche ZrCC. Le signal à $t_{0+30min}$ ressemble au signal typique d'une couche de conversion. Une constante de temps est présente à HF (≈ 10^4 Hz) avec un angle de phase de 35°. Elle correspond à la présence physique de la couche de conversion [148,149,184,189,190]. La constante de temps à BF (≈ 10^1 Hz) est représentative, dans la littérature, de la réponse de la couche d'oxyde natif naturellement reformée après décapage qui se situe à l'interface entre le substrat et le revêtement, nommée par certains auteurs « couche barrière » [148,183]. Cependant, cette constante de temps peut également être synonyme de transfert de charge à l'interface substrat/électrolyte [185] ou correspond à une contribution duale entre la contribution de la couche d'oxyde et le transfert de charge. Pour des durées de t_{0+72h} et t_{0+168h}, les diagrammes de Bode de la couche TCP sont légèrement différents de ceux à l'état initial ($t_{0+30min}$). En effet, au cours de l'exposition à l'électrolyte, l'angle de phase de la constante de temps à basse fréquence augmente de 75° à 80° et sa gamme de fréquences s'élargit vers les BF, signe d'une augmentation des performances anticorrosion. Cette augmentation des performances peut être due au colmatage des défauts par autocicatrisation ou par sédimentation de produits de corrosion initialement non protecteurs. Une étude plus précise via la modélisation des résultats SIE sera présentée ultérieurement dans

le Chapitre IV et portera sur le rôle de chacune des couches (substrat, couche interfaciale et couche de conversion) dans les systèmes de conversion étudiés.

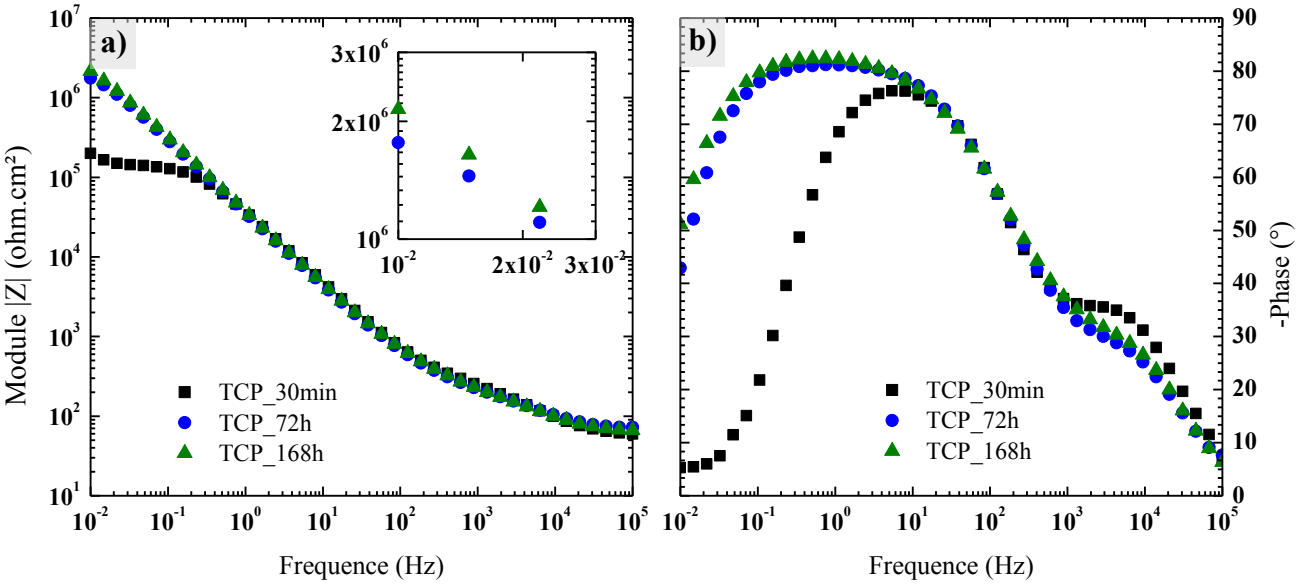


Figure III.7 – Diagrammes de Bode de la couche de conversion TCP pour différents temps d'immersion ($t_{0+30min}$, t_{0+72h} et t_{0+168h}) dans l'électrolyte (0,1 mol/L de Na_2SO_4 et 10^{-3} mol/L de NaCl). Représentation du module de l'impédance (a) et de l'angle de phase (b) en fonction de la fréquence

III.1.b. Comparaison des couches de conversion sans chrome

Un protocole d'analyse semblable à celui précédemment utilisé pour les couches ZrCC et TCP a été mis en œuvre dans cette étude afin de déterminer les systèmes les plus prometteurs parmi les différents inhibiteurs identifiés lors de l'étude bibliographique. A partir de la formulation type TCP, le sulfate de chrome $Cr_2(SO_4)_3$ a été remplacé par d'autres sels d'inhibiteurs de corrosion tels que le chlorure de cérium(III) $CeCl_3$ (couche de conversion nommée CeCCC), le nitrate de cérium(III) $Ce(NO_3)_3$ (CeNCC), le tungstate de sodium Na_2WO_4 (WCC) ou encore le molybdate de sodium Na_2MoO_4 (MoCC). A ce stade, deux types de précurseurs de cérium ont été étudiés afin d'évaluer l'influence du contre-ion. L'ion chlorure possède un coefficient d'ionisation plus faible que l'ion nitrate [74]. En revanche, l'ion nitrate, de par sa structure polyatomique et sa denticité supérieure à 1 est plus complexant vis-à-vis des ions cérium [74,75,196]. Les nitrates ont également la particularité de participer à la passivation de la surface via leur incorporation dans la couche d'oxyde [75,164]. En effet, il est généralement admis que la corrosion par piqûration s'initie par l'adsorption d'anions agressifs (par exemple Cl^-) dans le film d'oxyde [18,197]. L'incorporation préalable d'ion NO_3^- permet de retarder l'incorporation de ces ions agressifs via un mécanisme d'adsorption compétitif.

i. ***Evolution du potentiel d'abandon pendant l'immersion dans l'électrolyte***

Le potentiel d'abandon E_{OCP} a été mesuré durant 30 minutes à différents temps d'immersion ($t_{0+30min}$, t_{0+72h} et t_{0+168h}) dans l'électrolyte (0,1 mol/L de Na_2SO_4 et 10^{-3} mol/L de NaCl). Les courbes sont présentées sur la Figure III.8. De prime abord, il est possible de noter que le potentiel d'abandon de ces quatre couches de conversion subit une chute au cours des premiers temps d'immersion ($t_{0+30min}$). Cette diminution, associée à l'imprégnation de la couche de conversion par l'électrolyte jusqu'à atteindre le substrat, est cependant peu marquée pour la couche WCC (de -0,36 V/ECS à -0,47 V/ECS) comparée aux trois autres couches de conversion (de ≈ -0,25 V/ECS à ≈ -0,47 V/ECS), signe d'une meilleure protection du substrat par la couche WCC. Pour des temps d'immersion plus longs (t_{0+72h} et t_{0+168h}), au contraire de MoCC, les couches CeCCC, CeNCC et WCC ont un comportement électrochimique semblable à celui de la couche TCP. Une remontée du potentiel entre le début de la mesure OCP et sa fin est en effet constatée sur les mesures réalisées à partir de t_{0+72h}. Ceci indique qu'une couche de passivation se forme au sein du système de conversion et joue un rôle dans la protection contre la corrosion. Comme cela a été constaté pour la couche TCP, ce comportement reflète une certaine capacité d'autocicatrisation via le possible colmatage par des produits de corrosion des zones attaquées, le caractère protecteur de ces produits de corrosion étant amplifié par la présence d'inhibiteurs de corrosion tels que Ce^{3+} ou WO_4^{2-}. De la même manière que pour le TCP, le phénomène provient de la sédimentation des produits de corrosion non adhérents qui ont été déplacés lors de la mise en place de la mesure d'OCP. D'autre part, la couche MoCC n'interagit pas de la même manière avec l'électrolyte et son comportement se rapproche plutôt de celui de la couche ZrCC. Ainsi, comme attendu, le caractère moins actif de la couche de conversion à base de molybdate, n'engendre pas de réaugmentation significative du potentiel du fait de la faible quantité de produits de corrosion protecteurs. Par conséquent pour MoCC, les produits de corrosion ne sont pas formés assez vite et/ou ne sont pas en quantité suffisante pour contribuer à la protection contre la corrosion.

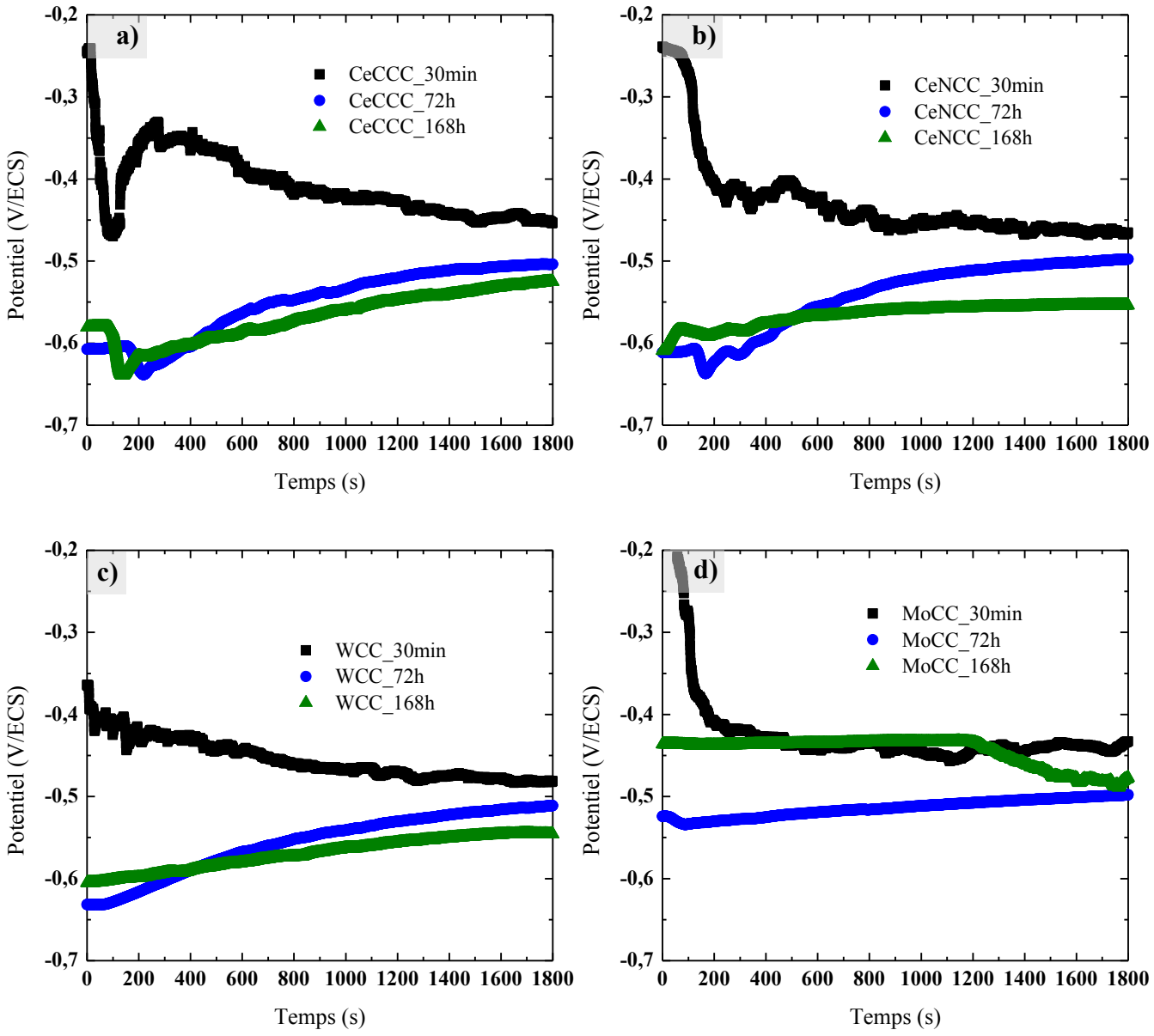


Figure III.8 – Evolution du potentiel d'abandon des couches de conversion CeCCC (a), CeNCC (b), WCC (c) et MoCC (d) à différents temps d'immersion ($t_{0+30min}$, t_{0+72h} et t_{0+168h}) dans l'électrolyte (0,1 mol/L de Na_2SO_4 et 10^{-3} mol/L de NaCl)

ii. ***Morphologie des couches formées***

Des observations microscopiques (MEB-FEG) de surface permettent de déceler des différences de morphologies entre ces quatre couches de conversion dès leur mise en œuvre. Les clichés présentés sur la Figure III.9 soulignent un mécanisme de croissance de couche différent pour la couche de conversion à base de molybdate. Alors que les couches de conversion à base de cérium et de tungstate croissent de manière conforme car la topographie sous-jacente du substrat est dupliquée, ce n'est pas le cas pour la couche MoCC. De plus, alors que les couches CeCCC, CeNCC et WCC se caractérisent par des tailles de grains d'environ

47 nm de diamètre, la couche MoCC se démarque par des grains de taille plus faible (≈ 23 nm de diamètre) organisés en amas d'environ 200 nm, et surtout par une épaisseur de couche plus importante. En outre, sur la Figure III.9-d, la décohésion entre les amas de grains est visible et des parties de la couche sont délaminées. Cette différence de morphologie est probablement induite par une cinétique de nucléation plus rapide aboutissant à la formation d'une couche plus épaisse, contenant plus de défauts et donc plus perméable à l'électrolyte.

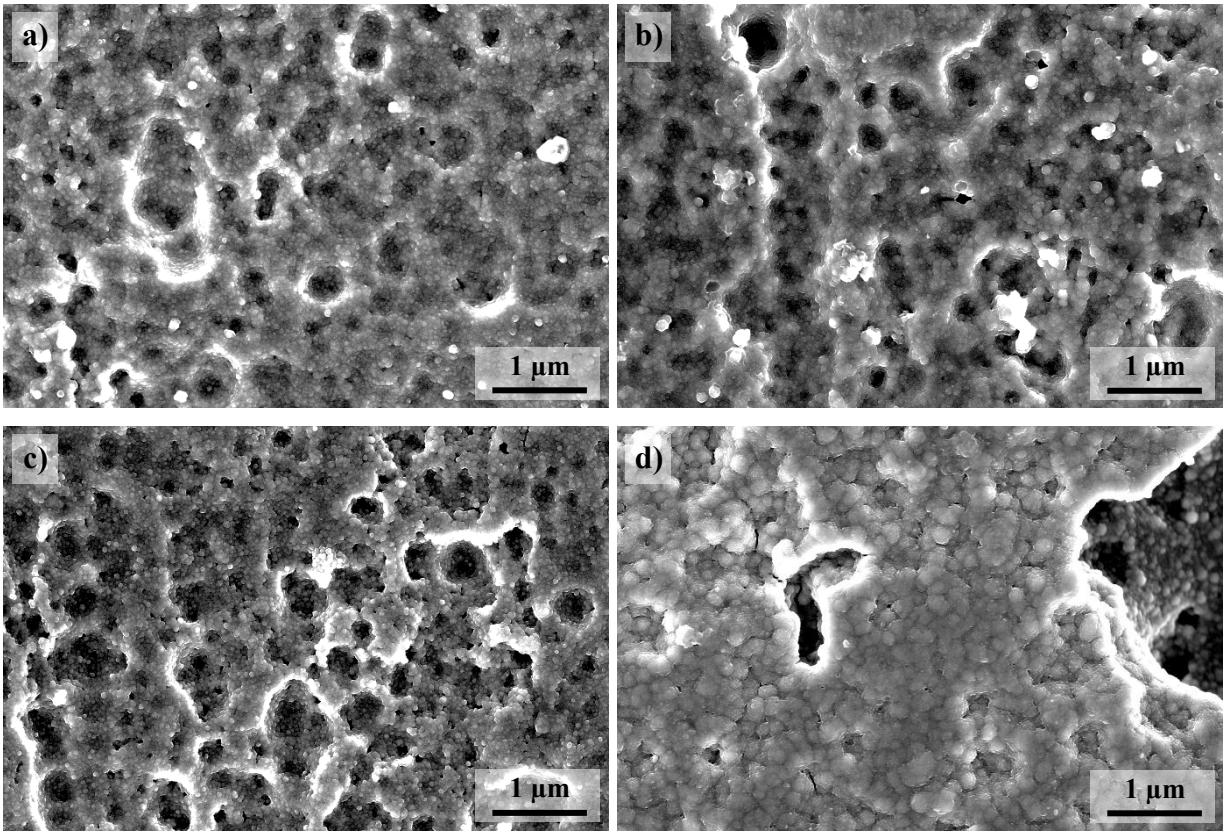


Figure III.9 – Observations microscopiques par MEB-FEG de la surface des couches de conversion CeCCC (a), CeNCC (b), WCC (c) et MoCC (d)

iii. ***Propriétés électrochimiques au cours de l'immersion dans l'électrolyte***

La comparaison des valeurs de résistances globales (module de l'impédance à très basse fréquence $|Z|_{0,01Hz}$) des quatre couches de conversion sans chrome (CeCCC, CeNCC, WCC et MoCC) au cours de l'immersion dans l'électrolyte est reportée sur la Figure III.10. Deux couches de conversion se démarquent : celle à base de nitrate de cérium(III) et celle à base de tungstate. En effet, les valeurs de $|Z|_{0,01Hz}$ à t_{0+168h} sont de l'ordre de $1,5.10^6$ Hz pour CeNCC et WCC tandis que $|Z|_{0,01Hz}$ vaut respectivement 8.10^5 Hz et 2.10^5 Hz pour CeCCC et MoCC.

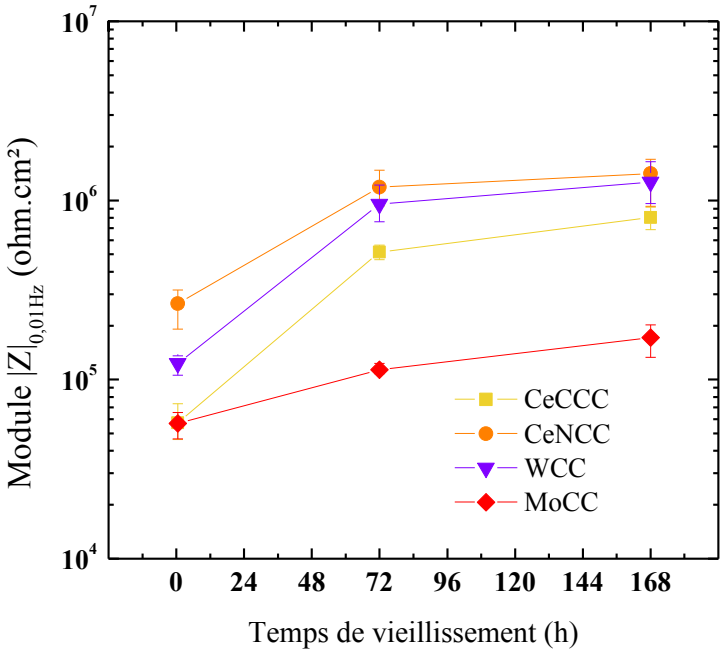


Figure III.10 – Comparaison de l'évolution de la résistance globale (module d'impédance $|Z|_{0,01Hz}$) des couches de conversion CeCCC, CeNCC, WCC et MoCC pour différents temps d'immersion ($t_{0+30min}$, t_{0+72h} et t_{0+168h}) dans l'électrolyte (0,1 mol/L de Na_2SO_4 et 10^{-3} mol/L de NaCl)

Les diagrammes de Bode des quatre couches de conversion sont présentés sur la Figure III.11. Contrairement au comportement électrochimique de la couche TCP décrit précédemment, les diagrammes de ces nouvelles couches de conversion sans chrome ne présentent pas de constante de temps à HF (10^3-10^4 Hz) à $t_{0+30min}$. Cela peut signifier que le signal de la couche de conversion n'est pas présent (couche qui n'oppose aucune résistance) ou se confond avec celui de la couche interfaciale au début de l'immersion dans l'électrolyte. En revanche, cette constante de temps apparaît pour des temps d'immersion plus longs (t_{0+72h} et t_{0+168h}). Des études complémentaires sont nécessaires pour donner une explication précise à ce phénomène. Comme énoncé plus tôt, il pourrait s'agir d'un phénomène d'hydratation de la couche durant les premiers instants d'immersion dans l'électrolyte, la couche ne serait pas barrière initialement et le deviendrait avec le temps d'immersion. Toutefois dans cette première étude, l'évolution de l'hydratation de la couche et de sa morphologie n'a pas pu être menée précisément. En accord avec les résultats précédents d'OCP et de MEB-FEG, le comportement électrochimique des couches CeCCC, CeNCC et WCC diffère encore une fois de la couche MoCC et cela se manifeste par des constantes de temps déplacées en fréquences et/ou plus ou moins déphasées sur les diagrammes de Bode. A t_{0+72h} comme à t_{0+168h}, la constante de temps à HF (≈ 10^4 Hz) est présente pour les couches à base de cérium (Figure III.11-b et -d) et de

tungstate (Figure III.11-f) et traduit la présence physique de la couche de conversion, c'est-à-dire son effet barrière. Concernant la couche MoCC (Figure III.11-h), elle se démarque par de faibles valeurs d'angle de phase (60°) pour la constante de temps à BF ce qui traduit de faibles performances anticorrosion.

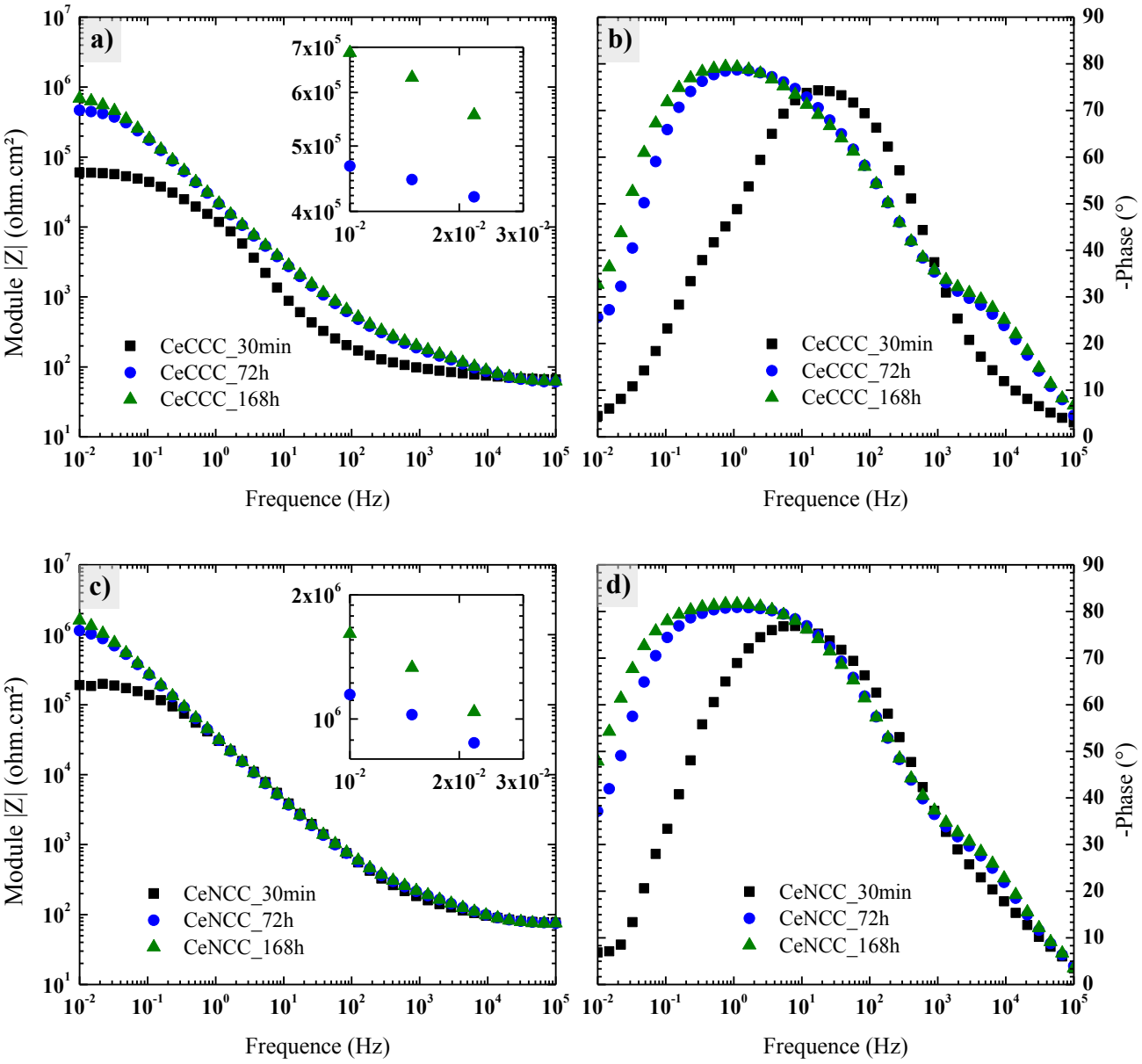


Figure III.11 – Diagrammes de Bode des couches de conversion CeCCC (a et b), CeNCC (c et d) pour différents temps d'immersion ($t_{0+30min}$, t_{0+72h} et t_{0+168h}) dans l'électrolyte (0,1 mol/L de Na_2SO_4 et 10^{-3} mol/L de NaCl). Représentation du module de l'impédance (a et c) et de l'angle de phase (b et d) en fonction de la fréquence

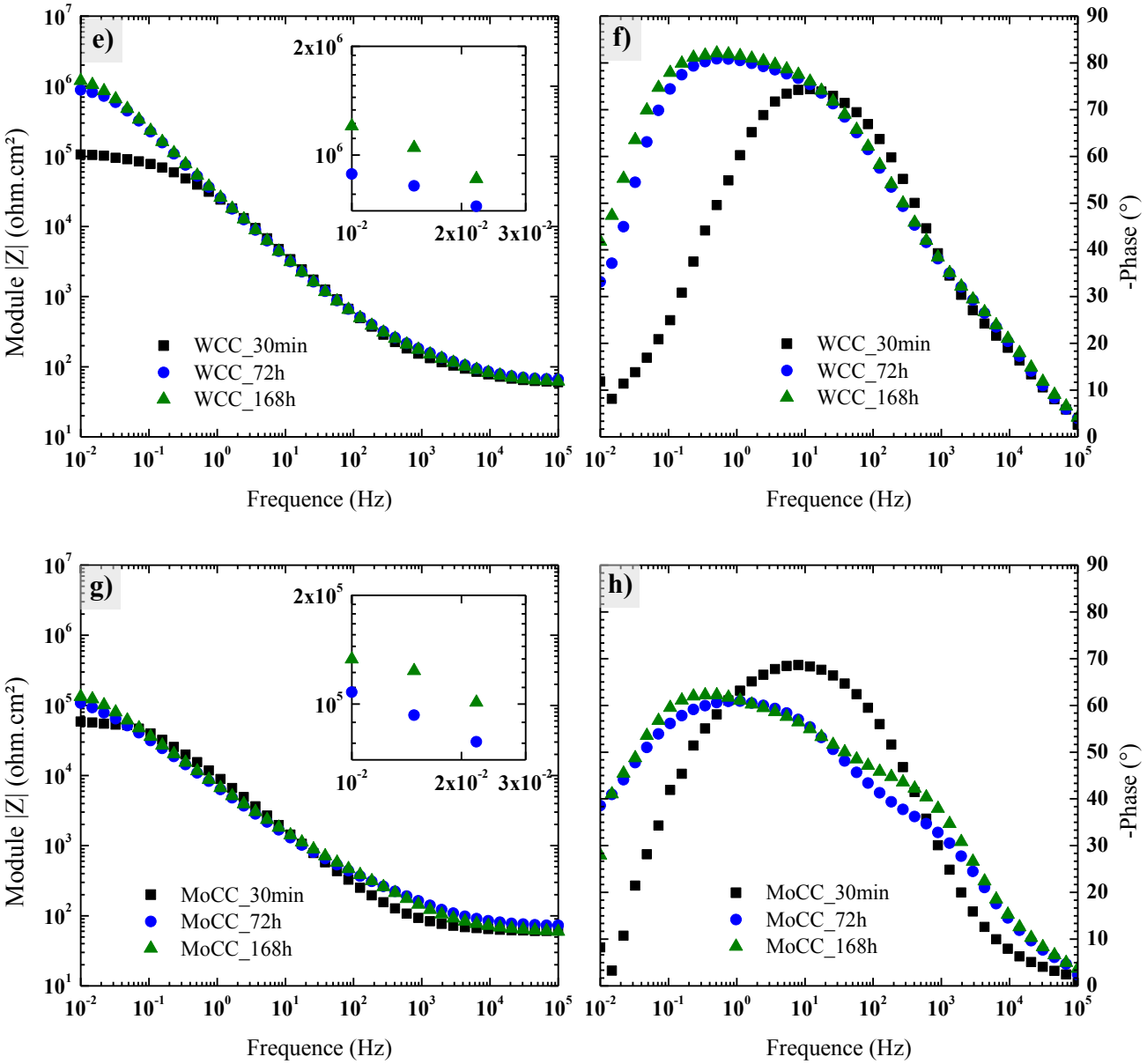


Figure III.11bis – Diagrammes de Bode des couches de conversion WCC (e et f) et MoCC (g et h) pour différents temps d'immersion ($t_{0+30min}$, t_{0+72h} et t_{0+168h}) dans l'électrolyte (0,1 mol/L de Na_2SO_4 et 10^{-3} mol/L de NaCl). Représentation du module de l'impédance (e et g) et de l'angle de phase (f et h) en fonction de la fréquence

iv. ***Morphologie des couches de conversion après exposition à l'électrolyte***

L'état de surface de ces systèmes après immersion 168 h dans l'électrolyte d'étude est en bon accord avec les performances de ces systèmes. Les clichés de la Figure III.12 permettent de visualiser l'étendue de la dégradation. Comme attendu, la surface de la couche de conversion MoCC (Figure III.12-d) est altérée sur sa totalité et s'accompagne de piqûres noires. La couleur de ces piqûres signifie qu'aucun produit de corrosion protecteur et/ou dense n'est venu combler le défaut et cela souligne également la faiblesse de performances anticorrosion du MoCC. Les photographies témoignent également de la présence de piqûres sur les trois autres couches de

conversion (Figure III.12-a,-b, -c), cette fois-ci au moins partiellement colmatées par un produit de corrosion blanchâtre. La couche CeCCC semble être plus sensible à la corrosion compte tenu des larges tâches ternes présentes sur la surface. Il est intéressant de remarquer que l'état de dégradation des éprouvettes corrèle avec les performances de résistances globales à 168 h montrées en Figure III.10. Avec $R_{CeNCC\text{-}WCC} > R_{CeCCC} > R_{MoCC}$, les inhibiteurs de corrosion que sont le cérium et les tungstates seront retenus pour la suite de l'étude.

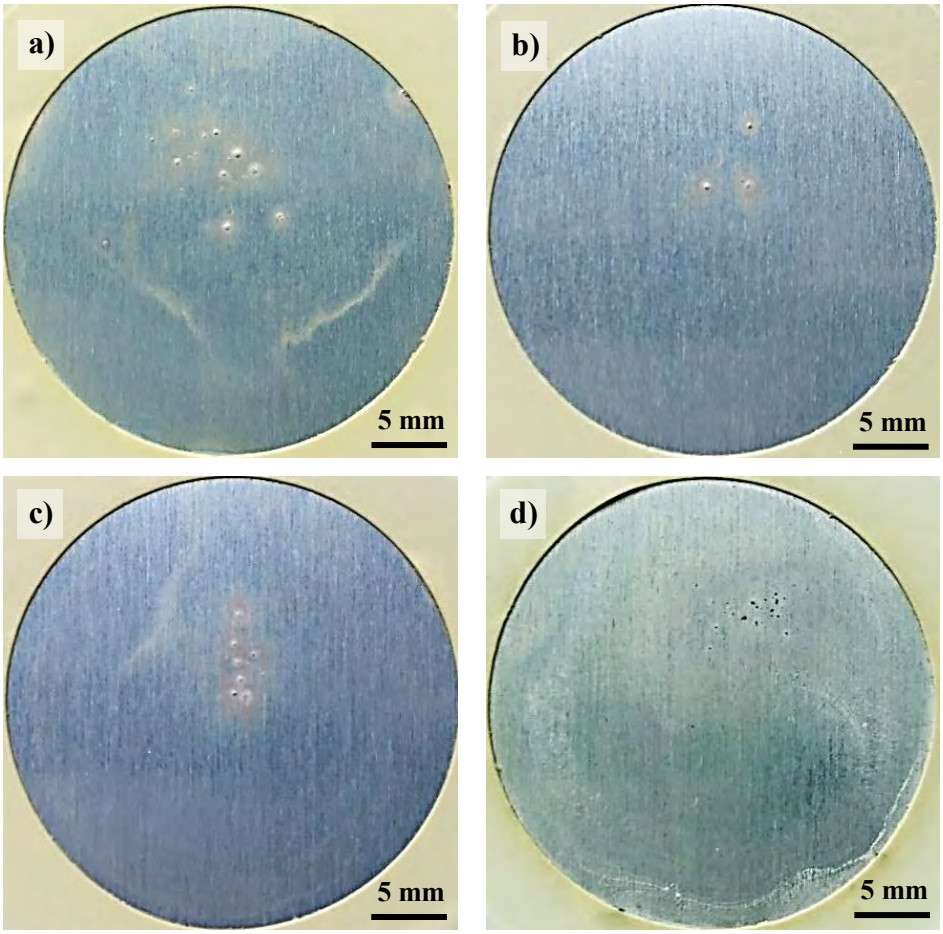


Figure III.12 – Photographies de la surface des couches de conversion CeCCC (a), CeNCC (b), WCC (c) et MoCC (d) exposées 168 h à l'électrolyte (0,1 mol/L de Na_2SO_4 et 10^{-3} mol/L de NaCl). Clichés représentatifs de trois éprouvettes pour chaque couche de conversion

III.1.c. Première étude paramétrique sur les couches à base de Ce^{3+} et WO_4^{2-}

Dans le but d'améliorer les performances anticorrosion, une étude en fonction de la nature des précurseurs de cérium et une optimisation de la concentration pour les couches de conversion à base de de cérium et de tungstate ont été menées.

i. ***Couche de conversion à base de cérium***

** Analyse de la précipitation dans les solutions de conversion*

Au cours de l'étude précédente sur la sélection des inhibiteurs de corrosion, un phénomène de précipitation dans la solution de conversion a été constaté dans la solution de conversion à base de chlorure de cérium (CeCCC) et de nitrate de cérium (CeNCC). Selon la bibliographie, il s'agit d'une réaction entre le cation Ce^{3+} et les anions F^- présents dans la solution qui conduirait à la formation d'un précipité CeF_3 [198,199]. L'analyse DRX du précipité présentée sur la Figure III.13-a confirme ce phénomène, le composé fluoré CeF_3 (JCPDS 01-089-1922) était présent dans le précipité. La présence de cérium est également confirmée par Fluorescence X (non présentée dans ce manuscrit) puisqu'il représente 60% massique du précipité et 70% atomique du cérium initialement présent dans la solution de conversion. Il est important de préciser que ces pourcentages sont donnés à titre indicatif puisqu'aucun étalonnage n'a été préalablement effectué. Cette méthode d'analyse élémentaire par fluorescence X doit être considérée comme semi-quantitative. Du zirconium a également été détecté par fluorescence X, de l'ordre de 35% massique (soit 15% atomique de la quantité initiale de zirconium dans la solution de conversion). D'ailleurs, après un traitement thermique de cristallisation du précipité à 900°C pendant 1 h, le diffractogramme RX (Figure III.13-b) souligne la présence d'oxydes mixtes à base de cérium et de zirconium $Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2$ (JCPDS 00-028-0271) et $Zr_{0,95}Ce_{0,05}O_2$ (JCPDS 01-088-2392) confirmant la présence d'espèces contenant les éléments Ce et Zr dans le précipité.

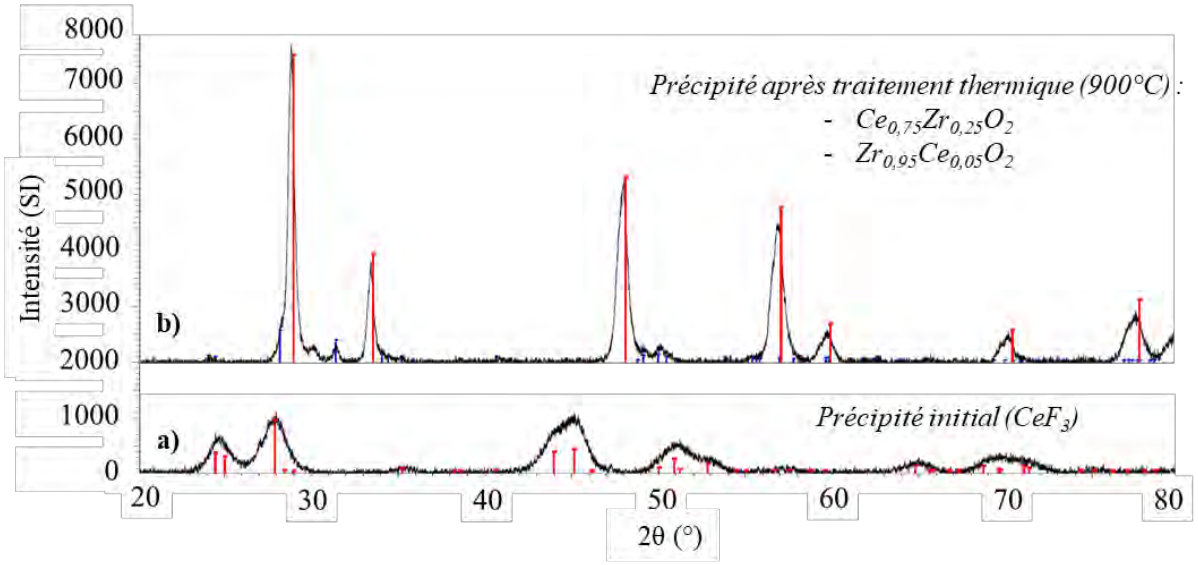


Figure III.13 – Diffractogrammes RX du précipité issu de la solution de conversion CeNCC à l'état initial (a) et calciné à 900°C pendant 1 h (b)

Bien que des couches de conversion relativement performantes aient pu être préparées dans les solutions de CeCC et CeNCC, la précipitation ayant lieu dans ces solutions est rédhibitoire pour l'application industrielle du procédé. C'est pourquoi une étude a été menée sur la formulation des solutions de conversion à base de cérium (III) pour éliminer ce phénomène.

* *Influence de la nature du précurseur de Ce^{3+} sur les propriétés des couches de conversion*

L'objectif principal est d'éliminer le phénomène de précipitation dans les solutions de conversion à base de cérium tout en gardant pour objectif l'optimisation de la résistance à la corrosion des couches de conversion. Il a été vu précédemment que la nature du contre-ion (Cl^- ou NO_3^-) influence le comportement électrochimique des couches de conversion. La couche CeNCC a démontré une meilleure résistance vis-à-vis de l'électrolyte (0,1 mol/L de Na_2SO_4 et 10^{-3} mol/L de NaCl) comparée à celle de la couche CeCCC au cours d'une exposition de 168 h à l'électrolyte avec une résistance globale supérieure sur toute la durée d'immersion. C'est dans cette optique que plusieurs précurseurs de cérium tels que le sulfate de cérium(III), l'acétate de cérium(III) et le nitrate de cérium(IV)-ammonium $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ ont été étudiés. Les formules et abréviations de ces derniers sont recensées dans le Tableau III.2 ci-dessous. Ces trois précurseurs sont comparés aux deux précédemment étudiés, c'est-à-dire le chlorure de cérium(III) et le nitrate de cérium(III). Un protocole de préparation des couches de conversion et d'analyse similaire au précédent a été mis en place (mesure d'OCP et de SIE).

Tableau III.2 – Composition et abréviations des couches de conversion à base de cérium présentées dans cette étude sur les précurseurs de cérium. Concentration en cérium égale à 0,004 mol/L

Précurseurs	Inhibiteur de corrosion	Abréviation
$K_2ZrF_6 + Ce_2(SO_4)_3$	Ce^{3+}	CeSCC
$K_2ZrF_6 + Ce(CH_3CO_2)_3$	Ce^{3+}	CeAcCC
$K_2ZrF_6 + (NH_4)_2Ce(NO_3)_6$	Ce^{4+}	CeAmCC

Les résultats des mesures du potentiel d'abandon E_{OCP} des couches CeSCC, CeAcCC et CeAmCC sont identiques à ceux des couches CeCCC (Figure III.8-a) et CeNCC (Figure III.8-b). C'est pourquoi ils ne sont pas présentés ici. De la même manière, à $t_{0+30min}$, il y a une diminution du potentiel à circuit ouvert qui est associée dans la littérature à l'imprégnation de la couche par l'électrolyte puis sa dissolution partielle. Ceci est suivi par une stabilisation à - 0,47 V/ECS. Le potentiel faible qui augmente avec le temps pour les OCP à t_{0+72h} et t_{0+168h} est

interprété comme dû à la présence d'une couche de passivation constituée des produits de corrosion qui sédimentent.

D'après les observations MEB-FEG présentées sur la Figure III.14, la morphologie des couches varie légèrement en fonction du contre-ion utilisé. Les clichés des couches de conversion CeSCC (Figure III.14-b) et CeAmCC (Figure III.14-d) témoignent d'une morphologie qui semble plus compacte et plus lisse que celles des couches CeNCC (Figure III.14-a) et CeAcCC (Figure III.14-c). En effet, en faisant abstraction des larges anfractuosités dues au déchaussement des précipités intermétalliques lors du décapage, les trous présents en surface sont moins profonds et moins nombreux sur les couches à base de sulfate de cérium(III) et de nitrate de cérium(IV)-ammonium. Ce type de microstructure se rapproche beaucoup de celle de la couche TCP précédemment présentée (Figure III.3-b). D'ailleurs, le précurseur de chrome se base notamment sur un contre-ion de type sulfate ce qui peut, en partie, expliquer cette analogie entre les couches CeSCC et TCP. En effet, contrairement aux ions chlorures ou aux ions nitrates qui ont une faible affinité chimique avec les ions Al^{3+}, les ions sulfates forment des sels peu solubles et difficilement hydrolysables [144].

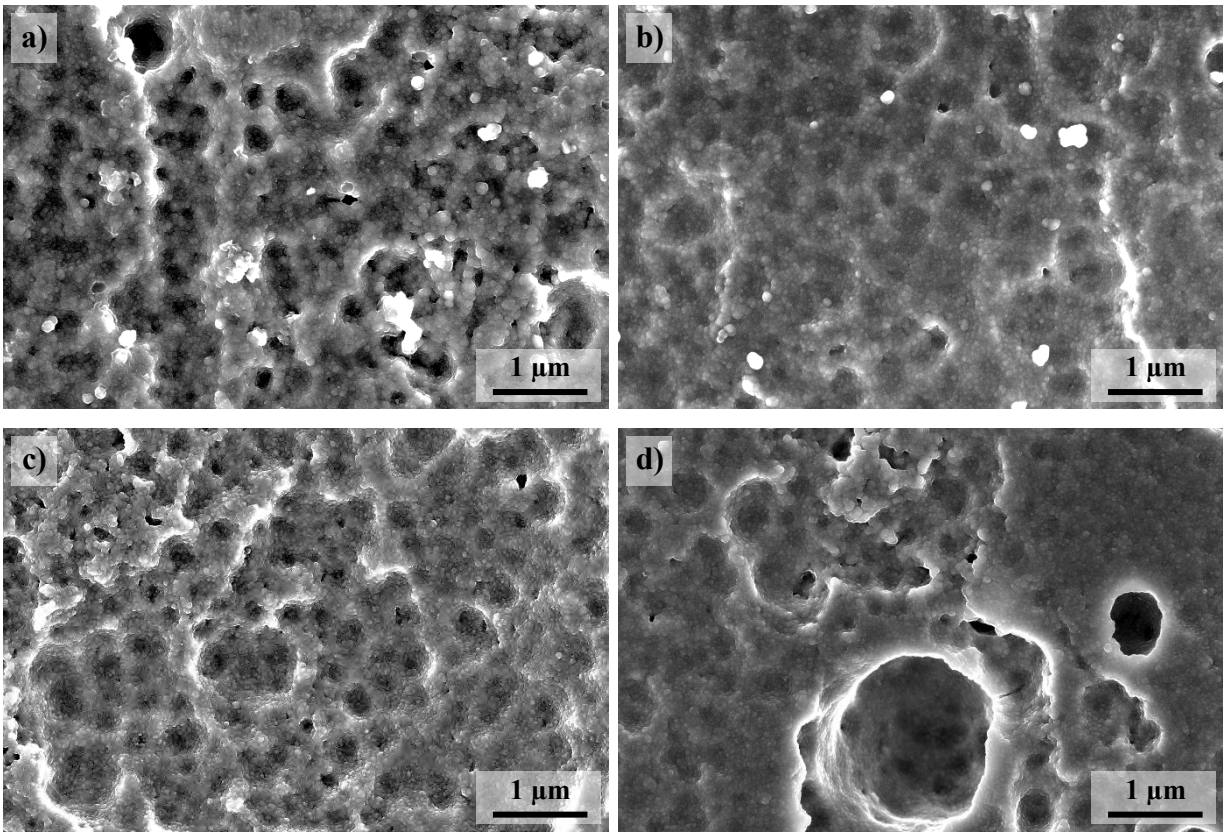


Figure III.14 – Observations microscopiques par MEB-FEG de la surface des couches de conversion CeNCC (a), CeSCC (b), CeAcCC (c) et CeAmCC (d)

Le comportement électrochimique des couches CeSCC (Figure III.15-a,-b), CeAcCC (Figure III.15-c,-d) et CeAmCC (Figure III.15-e,-f) est similaire à celui des couches CeCCC (Figure III.11-a,-b) et CeNCC (Figure III.11-c,-d). Une constante de temps à HF (10^4 Hz) traduit la présence physique de la couche de conversion et son effet barrière tandis qu'une autre à plus basses fréquences (10^{-1}-10^1 Hz) peut rendre compte de la résistance des produits de corrosion, de la présence d'une couche d'oxyde interfaciale ou de transfert de charge. A la différence des couches CeSCC et CeAcCC, la couche CeAmCC se distingue par la présence de cette constante de temps à HF dès $t_{0+30min}$, alors qu'elle n'apparaît qu'au bout de 72 h pour les autres couches. L'effet barrière de la couche CeAmCC est donc efficace dès les premiers temps de l'immersion.

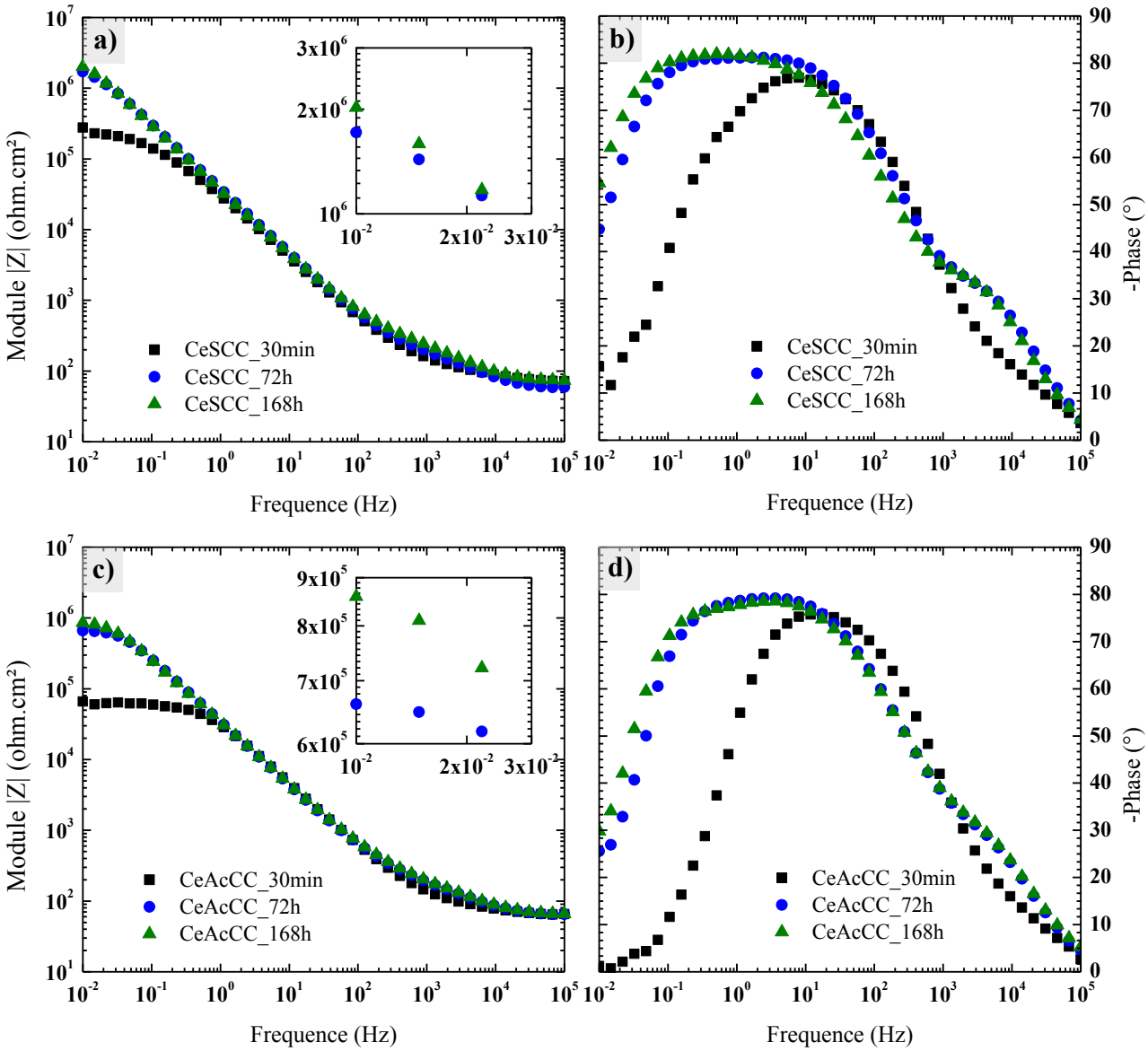


Figure III.15 – Diagrammes de Bode des couches de conversion CeSCC (a et b) et CeAcCC (c et d) pour différents temps d'immersion ($t_{0+30min}$, t_{0+72h} et t_{0+168h}) dans l'électrolyte (0,1 mol/L de Na_2SO_4 et 10^{-3} mol/L de NaCl). Représentation du module de l'impédance (a et c) et de l'angle de phase (b et d) en fonction de la fréquence

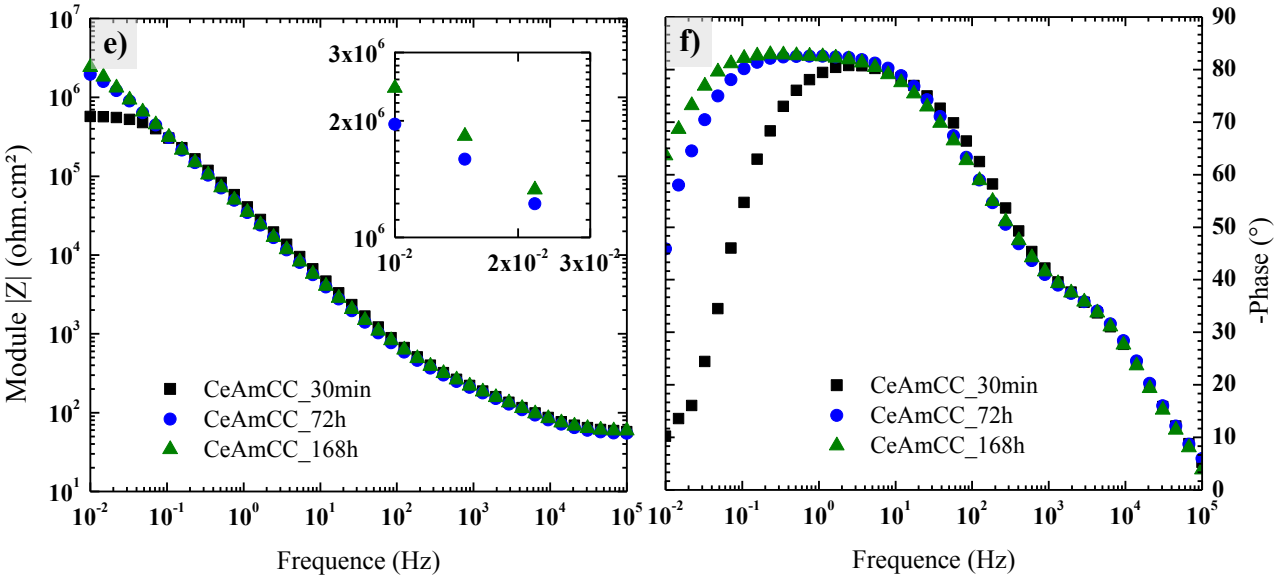


Figure III.15bis – Diagrammes de Bode de la couche de conversion CeAmCC (e et f) pour différents temps d'immersion ($t_{0+30min}$, t_{0+72h} et t_{0+168h}) dans l'électrolyte (0,1 mol/L de Na_2SO_4 et 10^{-3} mol/L de NaCl). Représentation du module de l'impédance (e) et de l'angle de phase (f) en fonction de la fréquence

Comme pour l'ensemble des couches de conversions déjà étudiées, une augmentation du module de l'impédance $|Z|_{0,01Hz}$ entre $t_{0+30min}$ et t_{0+72h} est observée pour les couches CeSCC, CeAcCC, CeAmCC. Pour rappel, ce phénomène peut être interprété par une possible hydratation de la couche en début d'immersion ou par le colmatage de la couche de conversion par les produits de corrosion protecteurs comme indiqué dans la littérature (non démontré ici). Les couches à base de sulfate de cérium(III) (Figure III.15-a) et de nitrate de cérium(IV)-ammonium (Figure III.15-e) correspondent à des valeurs de $|Z|_{0,01Hz}$ de l'ordre de 2.10^6 ohm.cm² à la fin de l'exposition à l'électrolyte. Ces valeurs de module de l'impédance dépassent celles atteintes par le nitrate de cérium(III) ($1,5.10^6$ Hz). En ce qui concerne la valeur de $|Z|_{0,01Hz}$ de la couche CeAcCC (Figure III.15-c), celle-ci ne vaut que 10^6 ohm.cm² à t_{0+168h} et est donc inférieure à celle des trois précédentes. Les valeurs du module de l'impédance en fonction du précurseur de cérium et du temps d'immersion dans l'électrolyte sont regroupées sur la Figure III.16.

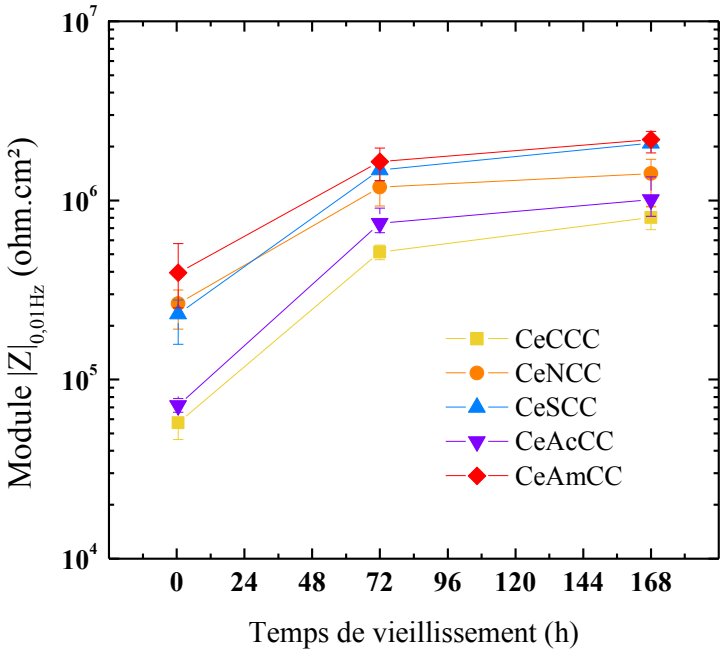


Figure III.16 – Comparaison de l'évolution de la résistance globale (module d'impédance $|Z|_{0,01Hz}$) des couches de conversion CeCCC, CeNCC, CeSCC, CeAcCC et CeAmCC pour différents temps d'immersion ($t_{0+30min}$, t_{0+72h} et t_{0+168h}) dans l'électrolyte (0,1 mol/L de Na_2SO_4 et 10^{-3} mol/L de NaCl)

D'après l'analyse des résistances globales, les performances des couches de conversion sont de la plus efficace à la moins efficace : CeAmCC ≥ CeSCC > CeNCC > CeAcCC > CeCCC. Les grandes performances anticorrosion de la couche de conversion à base de Ce(IV) (CeAmCC) mériteraient d'être analysées plus en détails. Dans le cadre de ces travaux et à performance en résistance globale équivalente, le choix d'une couche riche en Ce(III) a été privilégié pour favoriser l'effet d'autocicatrisation.

Les photographies de la surface après exposition à l'électrolyte de la Figure III.17 démontrent bien que la couche CeAcCC se dégrade plus rapidement dans l'électrolyte. Ceci se manifeste notamment par une plus grande quantité de piqûres sur la surface analysée contrairement aux systèmes CeSCC et CeAmCC. L'utilisation de sulfate de cérium(III) comme précurseur a donc permis d'obtenir les meilleures performances anticorrosion en SIE parmi les précurseurs sélectionnés.

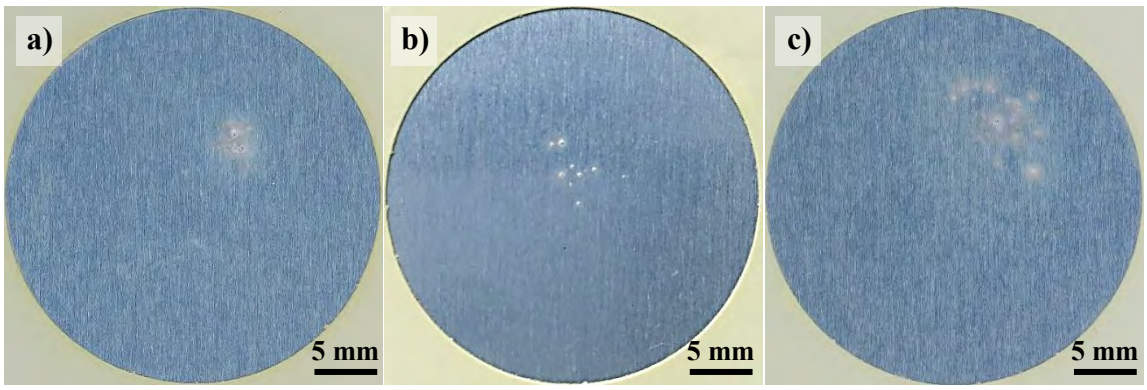


Figure III.17 – Photographies de la surface des couches de conversion CeSCC (a), CeAcCC (b) et CeAmCC (c) exposées 168 h à l'électrolyte (0,1 mol/L de Na_2SO_4 et 10^{-3} mol/L de NaCl). Clichés représentatifs de trois éprouvettes pour chaque couche de conversion

** Influence de la concentration en Ce^{3+}*

Les résultats précédents ont démontré des performances prometteuses et un phénomène de précipitation réduit avec l'utilisation de sulfate de cérium(III). Une seconde étude a porté sur l'influence de la concentration en inhibiteur de corrosion à base de cérium. Des couches de conversions préparées à partir de différentes concentrations en cérium issu de ce précurseur ont donc été comparées afin d'évaluer l'influence de la quantité de Ce^{3+} dans la solution de conversion (Tableau III.3 ci-dessous).

Tableau III.3 – Composition, concentration et abréviations des couches de conversion à base de cérium présentées dans ces travaux d'optimisation du système à base de sulfate de cérium(III)

Précurseurs	Inhibiteur de corrosion	Concentration en Ce	Abréviation
$K_2ZrF_6 + Ce(SO_4)_3$	Ce^{3+}	0,001 mol/L	CeSCC-1
$K_2ZrF_6 + Ce(SO_4)_3$	Ce^{3+}	0,002 mol/L	CeSCC-2
$K_2ZrF_6 + Ce(SO_4)_3$	Ce^{3+}	0,004 mol/L	CeSCC-4

Dans cette gamme de concentration, la variation de la concentration en ion Ce^{3+} ayant très peu d'influence sur l'allure des courbes d'OCP et des diagrammes de Bode, seules les valeurs du module de l'impédance $|Z|_{0,01Hz}$ sont représentées sur la Figure III.18-a. Des performances légèrement supérieures sont mesurées pour une concentration en ion Ce^{3+} de 0,001 mol/L (CeSCC-1). Cette couche de conversion peu piqûrée après 168 h dans l'électrolyte (Figure III.18-b) atteint ainsi une valeur de résistance globale de $2,5.10^6$ ohm.cm² à t_{0+168h} contre $1,5.10^6$ ohm.cm² à 2.10^6 ohm.cm² pour les autres.

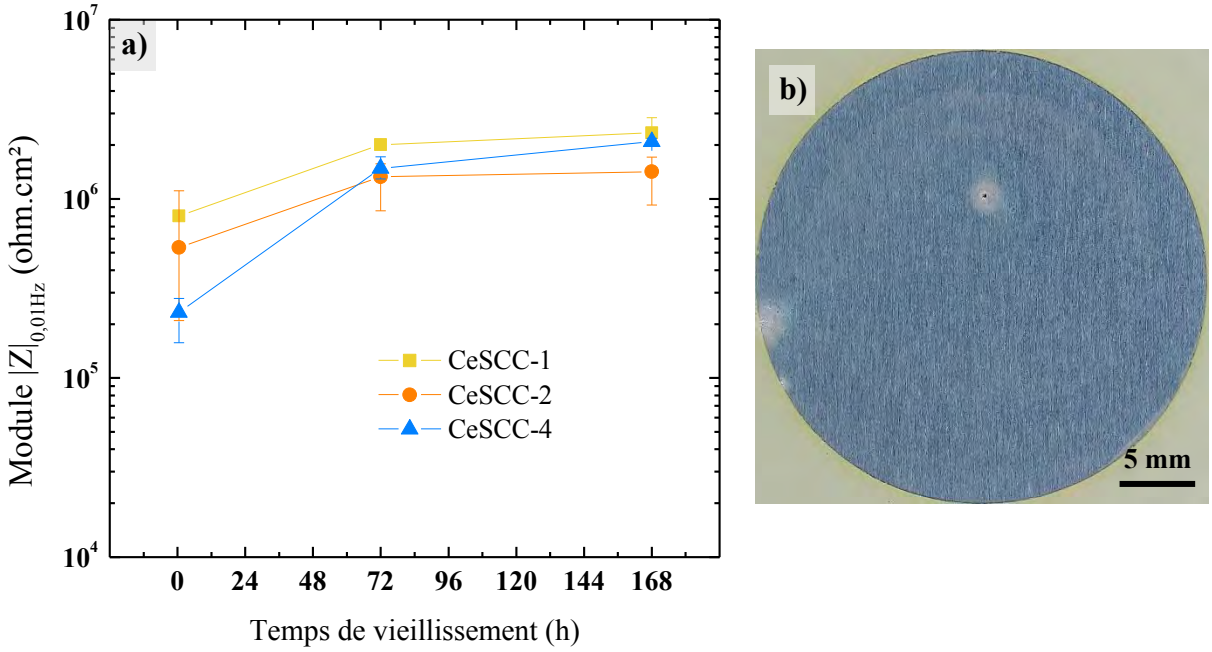


Figure III.18 – (a) Comparaison de l'évolution de la résistance globale (module d'impédance $|Z|_{0,01Hz}$) des couches de conversion CeSCC-1, CeSCC-2 et CeSCC-4 pour différents temps d'immersion ($t_{0+30min}$, t_{0+72h} et t_{0+168h}) dans l'électrolyte (0,1 mol/L de Na_2SO_4 et 10^{-3} mol/L de NaCl). (b) Photographie de la surface de la couche de conversion CeSCC-1 exposée 168 h à l'électrolyte. Cliché représentatif de trois éprouvettes

En plus de conférer au système de conversion une valeur de résistance globale plus élevée lors de l'exposition à l'électrolyte, la diminution de la concentration jusqu'à 0,001 mol/L en Ce^{3+} a surtout fortement diminué le phénomène de précipitation. La turbidité des solutions de conversion destinées aux couches CeSCC-1, CeSCC-2 et CeSCC-4 a été mesurée et est représentée sur l'histogramme de la Figure III.19. La diminution de la turbidité est quasi-proportionnelle à la diminution de la concentration en Ce^{3+} dans la solution de conversion. Ce résultat est attendu étant donné la quantité d'ions F^- en excès par rapport au Ce^{3+}. Ces mesures permettent de confirmer que l'optimisation de la concentration a permis de pratiquement éliminer les phénomènes de précipitation. En effet, pour la solution de conversion de la couche CeSCC-1, la valeur de turbidité se situe en dessous de la limite de turbidité, qui est fixée à 50 NTU (de l'anglais « Nephelometric Turbidity Unit ») pour considérer une solution non turbide.

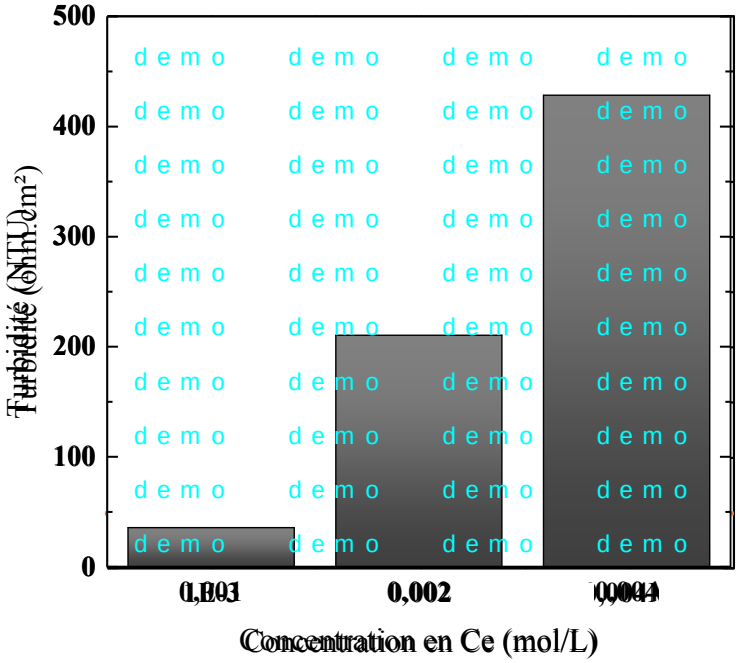


Figure III.19 – Valeurs de turbidité de la solution de conversion des couches CeSCC-1, CeSCC-2 et CeSCC-4

L'utilisation de sulfate de cérium(III) faiblement concentré à 0,001 mol/L engendre donc une augmentation des propriétés anticorrosion dans l'électrolyte tout en réduisant la turbidité de la solution. Pour cette concentration, la Figure III.20 démontre bien la présence d'une couche de conversion couvrante et assez compacte.

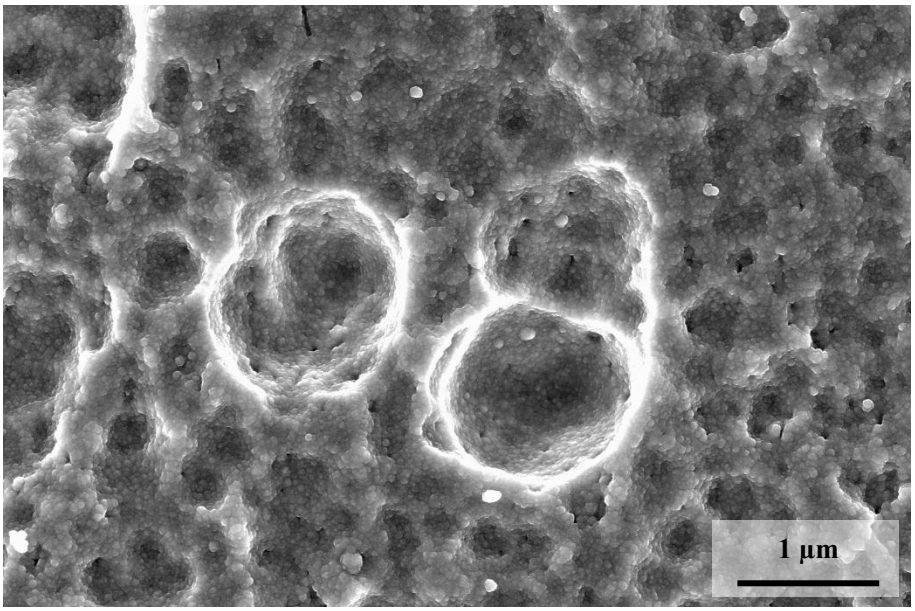


Figure III.20 – Observation microscopique par MEB-FEG de la surface de la couche optimisée CeSCC-1

Ainsi, les précurseurs de cérium précédemment étudiés ont permis de mettre en évidence l'influence du contre-ion sur les performances anticorrosion mais également sur la stabilité de la solution de conversion. Certains contre-ions engendrent un phénomène de précipitation plus ou moins important du cérium avec l'hexafluorozirconate. La concentration joue également un rôle et il est donc important de l'optimiser. Finalement, les conditions retenues pour élaborer une couche de conversion prometteuse à base de cérium sont l'utilisation de sulfate de cérium(III) à 0,001 mol/L en Ce^{3+}, cette couche de conversion sera étudiée dans le Chapitre IV. Une formulation à base de Ce(IV) a montré des performances similaires mais, comme indiqué précédemment, n'a pas été sélectionnée à ce stade de l'étude.

ii. ***Couche de conversion à base de tungstate***

Dans la même optique que pour la couche de conversion CeSCC, une étude sur la variation de concentration en précurseur de tungstène a été menée sur la couche WCC. Contrairement au cas du cérium, le problème de précipitation n'est pas présent dans ce cas et cela permet d'augmenter ainsi considérablement la teneur en inhibiteur de corrosion, pour tenter d'en incorporer un maximum au sein de la couche de conversion. Le Tableau III.4 présente les différentes concentrations étudiées.

Tableau III.4 – Composition, concentration et abréviations des couches de conversion à base de tungstène présentées dans ces travaux d'optimisation du système à base de tungstate de sodium

Précurseurs	Inhibiteur de corrosion	Concentration en W	Abréviation
$K_2ZrF_6 + Na_2WO_4$	WO_4^{2-}	0,004 mol/L	WCC-4
$K_2ZrF_6 + Na_2WO_4$	WO_4^{2-}	0,008 mol/L	WCC-8
$K_2ZrF_6 + Na_2WO_4$	WO_4^{2-}	0,012 mol/L	WCC-12
$K_2ZrF_6 + Na_2WO_4$	WO_4^{2-}	0,020 mol/L	WCC-20

Les spectres SIE étant sensiblement les mêmes quelle que soit la concentration en tungstate, seules les valeurs du module de l'impédance $|Z|_{0,01Hz}$ sont représentées sur la Figure III.21-a. Dans le cas des couches WCC, pour des concentrations de l'ordre de 10^{-3}-10^{-2} mol/L, l'augmentation de la concentration en inhibiteur de corrosion génère une amélioration des performances contre la corrosion. La couche de conversion optimisée correspond donc à une concentration en tungstate de 0,020 mol/L (WCC-20). Bien que cette concentration soit cinq fois plus élevée que la concentration initiale, aucun phénomène de précipitation n'a été remarqué (limite de solubilité théorique à environ 3 mol/L donc résultat attendu). Après 168 h d'exposition à l'électrolyte, aucune piqûre n'a été observée sur l'ensemble des trois éprouvettes (Figure III.21-b).

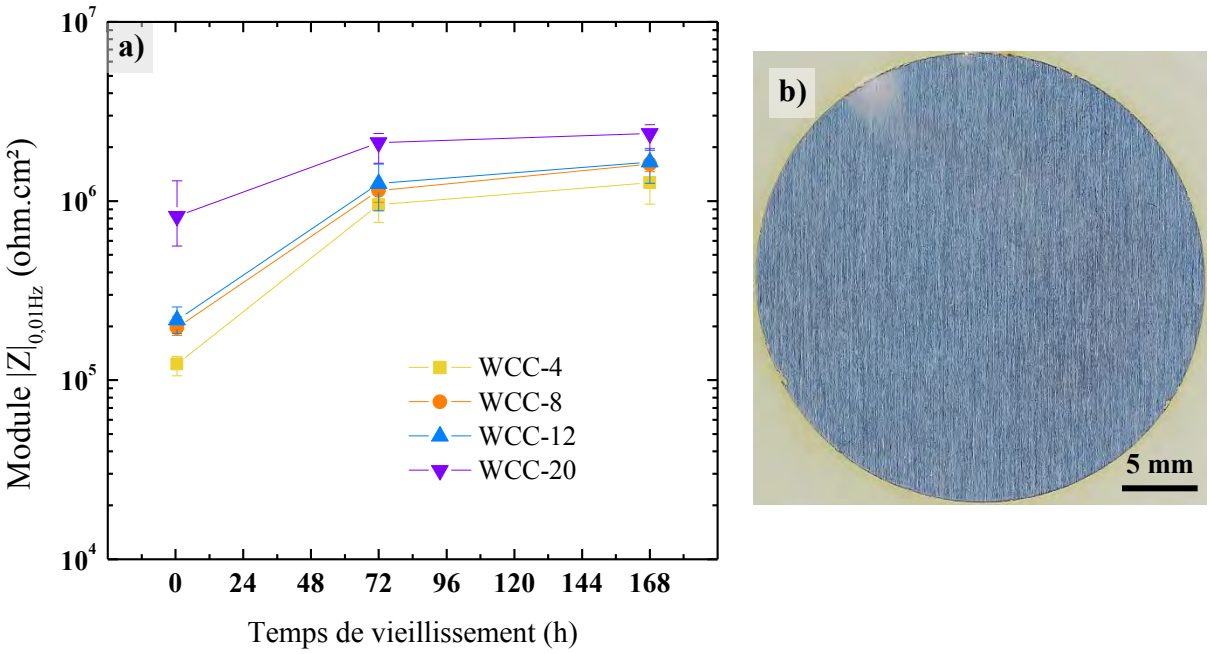


Figure III.21 – (a) Comparaison de l'évolution de la résistance globale (module d'impédance $|Z|_{0,01Hz}$) des couches de conversion WCC-4, WCC-8, WCC-12 et WCC-20 pour différents temps d'immersion ($t_{0+30min}$, t_{0+72h} et t_{0+168h}) dans l'électrolyte (0,1 mol/L de Na_2SO_4 et 10^{-3} mol/L de NaCl). (b) Photographie de la surface de la couche de conversion WCC-20 exposée 168 h à l'électrolyte. Cliché représentatif de trois éprouvettes

Cette couche de conversion préparée à partir d'une solution plus concentrée en tungstates se caractérise aussi, comme pour la couche CeSCC-1, par une compacité et un pouvoir couvrant élevés.

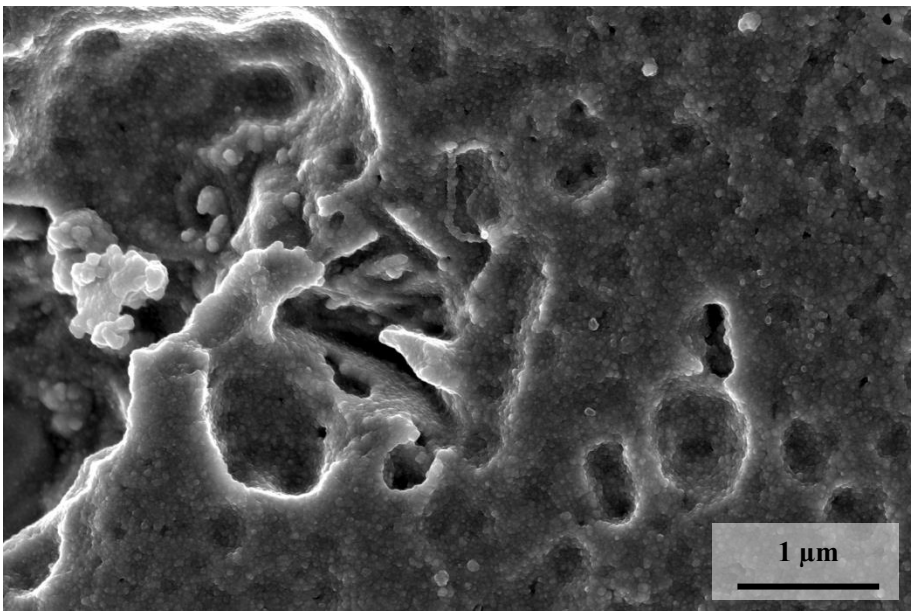


Figure III.22 – Observation microscopique par MEB-FEG de la surface de la couche optimisée WCC-20

Dans le cas d'une couche de conversion à base de tungstate, le phénomène de précipitation n'est pas un facteur limitant et cela permet d'augmenter la concentration en inhibiteur. Ainsi, une couche de conversion prometteuse à base de tungstate sera mise en œuvre à partir d'une solution contenant 0,020 mol/L de tungstate de sodium.

Cette couche de conversion sera étudiée dans le chapitre IV et comparée à la référence TCP et à la couche de conversion prometteuse à base de sulfate de cérium.

III.2. Corrélation entre comportement électrochimique et test de corrosion industriel

III.2.a. Résumé des performances des couches de conversions retenues

Les résultats présentés dans ce chapitre ont mis en évidence des comportements contre la corrosion drastiquement différents entre les couches de conversions préparées à partir de divers précurseurs d'inhibiteurs de corrosion. Il a été constaté un comportement prometteur pour des couches à base de sulfate de cérium(III) et de tungstate de sodium en vue de remplacer le précurseur à base de chrome(III). Une première étude paramétrique a permis d'améliorer les valeurs de résistances globales $|Z|_{0,01Hz}$ et de réduire le phénomène de précipitation dans le cas du cérium. Cependant, aucune dégradation des propriétés anticorrosion n'apparaît au cours de l'immersion dans les conditions de mesures retenues (éprouvette à l'horizontale) bien que plusieurs piqûres soient présentes sur la surface analysée à t_{0+168h}. Les deux couches de conversion sans chrome retenues (CeSCC-1 et W-CC-20) ont donc été étudiées en comparaison avec la couche de référence TCP pour des temps d'immersion plus longs (700 h contre 168 h (*cf.* Figure III.23). Les valeurs du module de l'impédance $|Z|_{0,01Hz}$ augmentent toujours rapidement en début d'exposition à l'électrolyte puis se stabilisent autour de 2.10^6-$2,5.10^6$ ohm.cm² pour les trois couches de conversion.

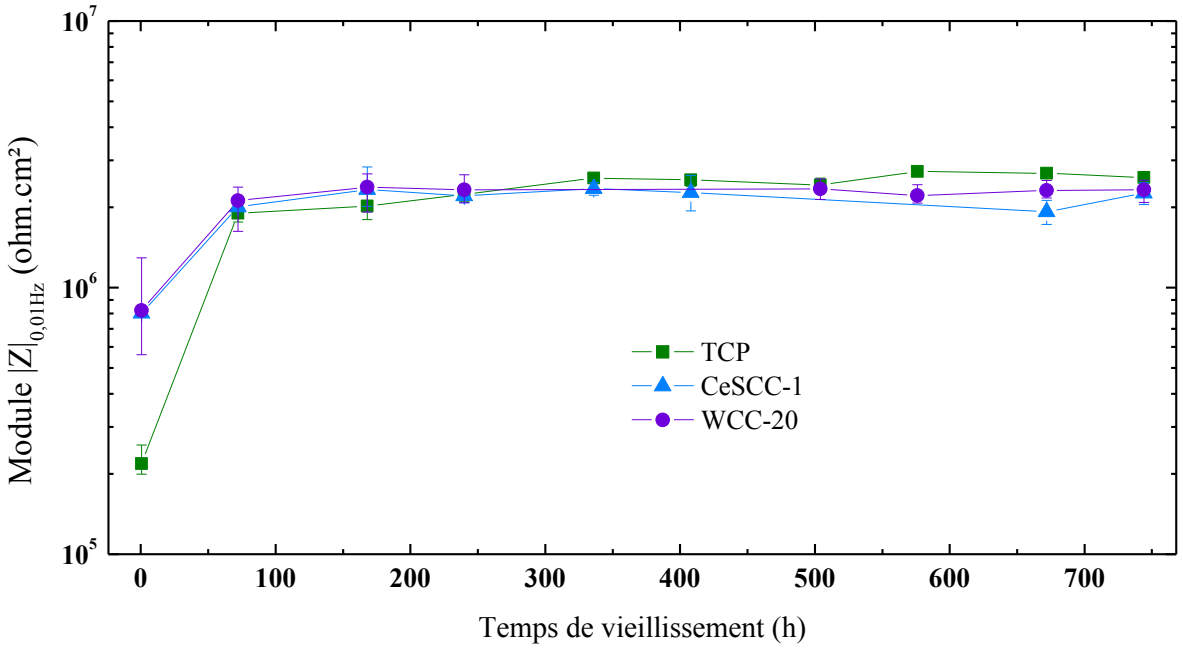


Figure III.23 – Comparaison de l'évolution de la résistance globale (module d'impédance $|Z|_{0,01Hz}$) des couches de conversion TCP, CeSCC-1 et WCC-20 pour différents temps d'immersion (de $t_{0+30min}$ à t_{0+744h}) dans l'électrolyte (0,1 mol/L de Na_2SO_4 et 10^{-3} mol/L de NaCl)

Les couches TCP, CeSCC-1 et WCC-20 présentent donc, dans ce type de cellule de corrosion en configuration horizontale, des performances similaires car l'analyse SIE ne permet pas de les discriminer. Ces conclusions ne sont pas en adéquation avec les résultats d'exposition au brouillard salin neutre normalisé (BSN) comme présenté dans le Tableau III.5. Ces derniers mettent en évidence une meilleure résistance à la piqûration de la couche de référence TCP puisque la généralisation de la corrosion n'apparaît qu'à partir de 48h d'exposition au BSN. Les couches de conversion CeSCC-1 et WCC-20, en revanche, sont totalement piqûrées lors du premier contrôle à 24h d'exposition.

Tableau III.5 – Tenue à la corrosion des couches de conversion TCP, CeSCC-1 et WCC-20 au test de brouillard salin neutre (0,5 mol/L de NaCl) (Norme ASTM-B117). Les chiffres correspondent au nombre de piqûres présentes sur une éprouvette de 4 cm²

BSN	24 h	48 h	72 h	96 h
TCP n°1	0	0	4	>5
TCP n°2	0	0	>5	
TCP n°3	1	1	>5	
CeSCC-1 n°1	>5			
CeSCC-1 n°2	>5			
CeSCC-1 n°3	>5			
WCC-20 n°1	>5			
WCC-20 n°2	>5			
WCC-20 n°3	>5			

Plusieurs facteurs peuvent être incriminés pour la non-corrélation des données SIE avec les résultats de BSN. Par exemple, l'environnement est totalement différent puisque l'analyse SIE nécessite une immersion des éprouvettes dans un électrolyte tandis que le BSN diffuse un brouillard salin sur les échantillons. D'autre part, l'agressivité du milieu peut être un paramètre non négligeable car l'électrolyte employé lors des mesures SIE est moins agressif (0,1 mol/L de Na_2SO_4 et 10^{-3} mol/L de NaCl) qu'un électrolyte type utilisé au BSN (0,5 mol/L de NaCl). Enfin, la géométrie des cellules de corrosion peut avoir un effet considérable sur la vitesse et le mode de dégradation des éprouvettes (*cf.* paragraphe suivant).

III.2.b. Influence de la configuration des cellules de corrosion

Les cellules de corrosion utilisées dans cette étude ne permettent de positionner les éprouvettes qu'en position horizontale et de les immerger dans 50 mL d'électrolyte (Figure III.1). Plusieurs hypothèses sont plausibles pour justifier la différence de comportement précédemment décrite entre les analyses SIE et le comportement BSN : une hypothèse liée à la sédimentation des produits de corrosion à la surface de l'éprouvette, un autre liée à la saturation de l'électrolyte en espèces corrosives. Le phénomène de colmatage de la couche par les produits de corrosion non adhérents peut s'expliquer par le positionnement des éprouvettes. Effectivement, celles-ci sont placées à l'horizontale en fond de cellule. Il est donc très probable que l'ensemble des produits de corrosion formés au cours de l'immersion dans l'électrolyte, protecteurs ou non, sédimentent et viennent obstruer la surface d'analyse. Ce dépôt en fond de cellule conduirait, en quelque sorte, à un colmatage de la couche et de ses défauts ponctuels par les produits de corrosion. Les ions agressifs n'ayant plus la possibilité d'atteindre le substrat, la dégradation serait interrompue et les valeurs de résistances globales resteraient élevées. C'est d'ailleurs un phénomène qui est observé lors des mesures d'OCP avec la dégradation des performances du système lorsque les produits de corrosion sont déplacés (début de mesure OCP) puis un retour à la normale avec le temps. La deuxième hypothèse se rapporte à la quantité d'électrolyte en présence. Dans un volume restreint, la consommation prématurée des ions SO_4^{2-} et Cl^- ne permettrait pas à l'électrolyte de maintenir son agressivité vis-à-vis du système de conversion. Cette dernière hypothèse est moins probable étant donné les volumes d'électrolytes en jeu.

Afin de confirmer ces hypothèses, des études d'immersion prolongée dans l'électrolyte ont été menées dans une deuxième configuration de cellules de corrosion avec les éprouvettes à la verticale. Un schéma de cellule de ce type est présenté sur la Figure III.24. Cette nouvelle

configuration permet de modifier certains paramètres tels que l'orientation de l'éprouvette et le volume de l'électrolyte. Les éprouvettes métalliques étant désormais positionnées à la verticale, il est possible de s'affranchir au moins partiellement du phénomène de colmatage par les produits de corrosion. De plus, cette configuration permet l'utilisation d'un volume d'électrolyte plus important (230 mL au lieu de 50 mL).

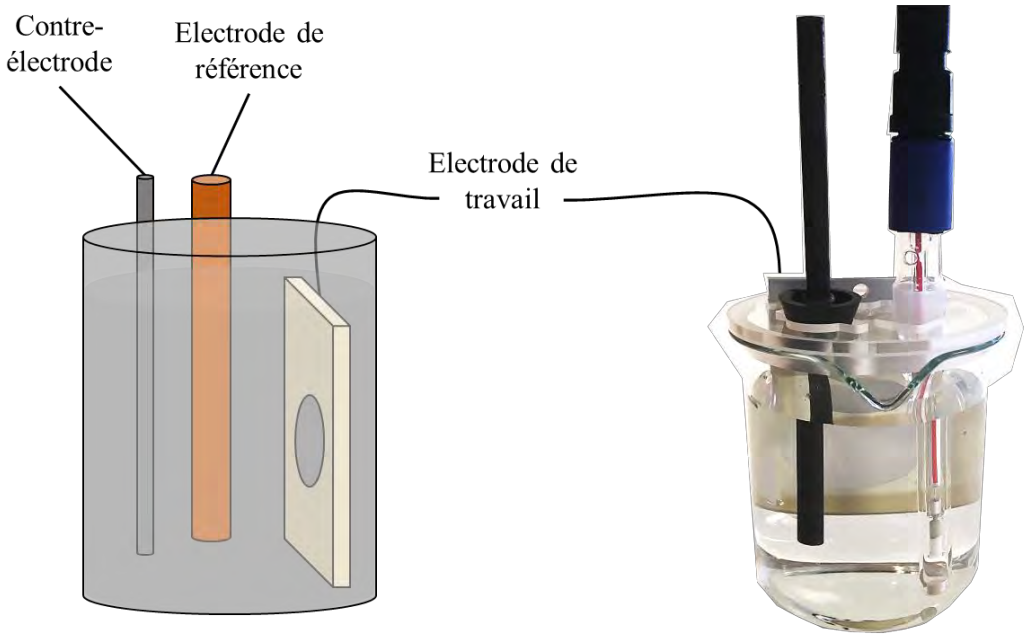


Figure III.24 – Cellule de corrosion en configuration ***verticale****. Electrode de référence au calomel saturé, contre-électrode en graphite, surface analysée de 7,07 cm² et volume d'électrolyte important de 230 mL*

Des résultats préliminaires ont été obtenus par analyses SIE de la couche de conversion TCP dans ce deuxième type de cellule de corrosion. Les résultats complets pour les deux couches sélectionnées et pour la couche de référence TCP seront détaillés dans le Chapitre IV. Les valeurs du module de l'impédance $|Z|_{0,01Hz}$ sont reportées sur la Figure III.25. Le comportement global de cette couche TCP signe la détérioration du système de conversion contrairement à ce qui a été observé au cours de l'étude précédente (*cf. III.1.a*). La résistance globale ne cesse de diminuer au cours de l'exposition à l'électrolyte puisqu'elle varie de 5.10^7 ohm.cm² à $t_{0+30min}$ à 3.10^5 ohm.cm² à t_{0+245h}. Une analyse plus approfondie du comportement électrochimique des couches TCP, CeSCC et WCC en cellule verticale fera l'objet des développements du chapitre suivant. Ce résultat montre, à l'évidence, que la position horizontale ou verticale de l'éprouvette est un paramètre d'ordre 1 dans l'analyse de la dégradation des couches de conversion en SIE.

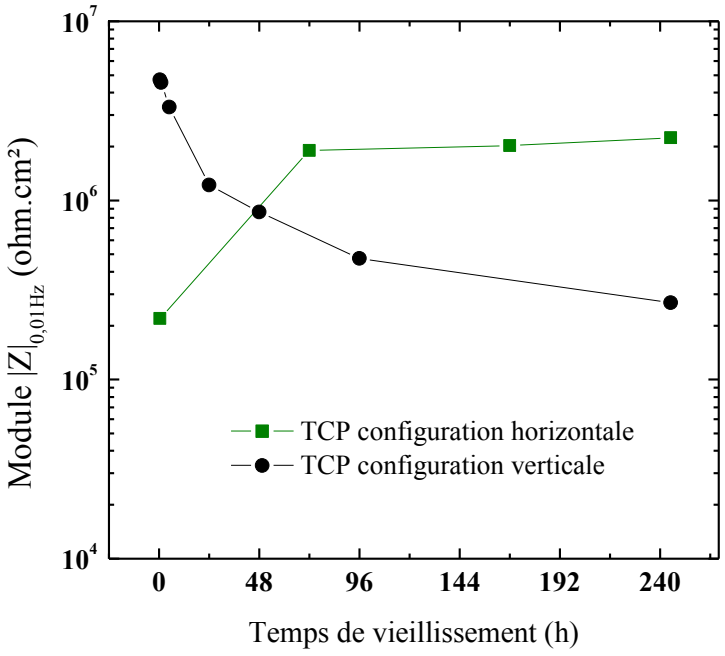


Figure III.25 – Evolution du module de l'impédance (module d'impédance $|Z|_{0,01Hz}$) d'une couche de conversion TCP en cellule horizontale et en cellule verticale pour différents temps d'immersion (de $t_{0+30min}$ à t_{0+245h}) dans l'électrolyte (0,1 mol/L de Na_2SO_4 et 10^{-3} mol/L de NaCl)

III.3. Synthèse du chapitre

Les travaux présentés dans ce chapitre ont permis de discriminer plusieurs inhibiteurs de corrosion recensés dans la littérature. Une analyse électrochimique élémentaire (mesure du potentiel d'abandon et spectroscopie d'impédance électrochimique) a mis en évidence deux précurseurs d'inhibiteurs de corrosion prometteurs en vue de remplacer le chrome(III). L'une des couches de conversion les plus prometteuses correspond à un précurseur de sulfate de cérium(III) faiblement concentré ($[Ce^{3+}]$ = 0,001 mol/L). L'étude a montré que les ions Ce^{3+} avaient une grande affinité chimique vis-à-vis de l'hexafluorozirconate présent dans la solution de conversion conduisant à un phénomène de précipitation. Plusieurs précurseurs de cérium ont été comparés afin de minimiser ce phénomène néfaste. Ajouté en faible concentration dans la solution de conversion ($[Ce^{3+}]$ = 0,001 mol/L), le sulfate de cérium(III) s'est avéré être intéressant d'un point de vue de la stabilité du bain mais également d'un point de vue des performances anticorrosion. Un second type de couche de conversion a démontré une bonne résistance à la corrosion. Il s'agit d'une couche formée à partir de tungstate de sodium. Les tungstates WO_4^{2-} ont l'avantage de ne pas précipiter avec l'hexafluorozirconate dans la solution de conversion. Une forte concentration ($[WO_4^{2-}]$ = 0,020 mol/L) est donc possible et cela a également conduit à des résultats prometteurs. Ainsi, après optimisation de la formulation, les

couches résultantes et retenues pour une étude morphologique et une analyse électrochimique plus approfondies sont les couches CeSCC-1 (0,001 mol/L de Ce^{3+}) et WCC-20 (0,020 mol/L de WO_4^{2-}).

Par ailleurs, la tentative de corrélation entre les résultats électrochimiques en SIE et les tests de brouillard salin neutre a soulevé quelques interrogations et mis en évidence les précautions à prendre au niveau de la configuration la cellule de corrosion utilisée. En effet, alors que l'état de surface des couches de conversion se dégradait lors de l'exposition à l'électrolyte, les valeurs de résistance globales augmentaient. L'une des hypothèses les plus probables est l'apparition d'un processus de sédimentation des produits de corrosion non protecteurs. Ces produits viendraient "colmater" la couche de conversion située à l'horizontale en fond de cellule et amplifieraient la résistance globale mesurée bien que la résistance réelle à la corrosion ne soit pas optimale. C'est pourquoi l'ensemble des travaux qui seront présentés dans les chapitres IV et V ont été menés dans le second type de cellule de corrosion avec les éprouvettes positionnées verticalement. Cette configuration favorise l'analyse de la corrosion dans des conditions plus réalistes en s'affranchissant des produits de corrosion potentiellement déposés par sédimentation.

Chapitre IV :

Analyse des couches de conversion à base de Cr^{3+}, Ce^{3+} et WO_4^{2-} : morphologie, composition et comportement électrochimique

Chapitre IV :

Chapitre IV : Analyse des couches de conversion à base de Cr^{3+}, Ce^{3+} et WO_4^{2-} : morphologie, composition et comportement 120

IV.1. Morphologies des couches à base de chrome, de tungstène et de cérium 124

IV.1.a. Morphologie avant immersion dans l'électrolyte 124

IV.1.b. Morphologie après exposition à l'électrolyte semi-agressif 133

IV.2. Evolution du comportement électrochimique au cours de l'exposition 140

IV.2.a. Analyse du comportement électrochimique 140

IV.2.b. Circuits électriques équivalents 146

IV.3. Synthèse du chapitre 158

Cette partie est consacrée à l'étude structurale et électrochimique approfondie des couches de conversion sans chrome sélectionnées au cours des précédents travaux : CeSCC-1 et WCC-20 (*cf. Chapitre III :*). Ces couches seront comparées à la couche de référence à base de chrome trivalent TCP. Pour rappel, la première couche est formée à partir de sulfate de cérium(III) à 0,001 mol/L (CeSCC-1). En effet, il a été vu que l'utilisation d'un précurseur de sulfate de cérium(III) en faible quantité (0,001 mol/L) permettait de réduire les phénomènes de précipitation entre l'élément Ce et les ions fluorures. La seconde couche de conversion est réalisée à partir d'une solution de tungstates à une concentration de 0,020 mol/L (WCC-20). Dans ce second cas, aucun phénomène de précipitation n'a été observé et une concentration élevée en inhibiteur de corrosion était donc envisageable. Afin de comparer les propriétés intrinsèques et fonctionnelles de ces nouvelles couches de conversion à la couche de référence à base de chrome trivalent, les propriétés et le comportement de la couche de référence TCP ont également été caractérisés. Le Tableau III.1 récapitule les informations concernant les couches de conversion avec ou sans chrome qui seront étudiées lors de cette étude.

Tableau IV.1 – Composition et abréviations des couches de conversion présentées dans cette étude

Précurseurs	**Inhibiteur de corrosion**	**Concentration en inhibiteur de corrosion**	**Abréviation**
	Couches de conversion de référence		
$K_2ZrF_6 + Cr_2(SO_4)_3$	Cr^{3+}	0.004 mol/L	TCP
	Couches de conversion sans chrome		
$K_2ZrF_6 + Ce(SO_4)_3$	Ce^{3+}	0,001 mol/L	CeSCC-1
$K_2ZrF_6 + Na_2WO_4$	WO_4^{2-}	0,020 mol/L	WCC-20

Dans un premier temps, les propriétés microstructurales de ces trois couches de conversion étudiées par microscopie électronique à balayage (MEB) et par microscopie électronique en transmission (MET) seront présentées. Des analyses par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) et par diffraction vont appuyer ces observations par une meilleure connaissance de la composition chimique. Ces analyses permettront de mettre en évidence les différences morphologiques entre les diverses couches à l'échelle de l'analyse MET (quelques nm).

Dans une seconde partie, le comportement électrochimique des couches de conversion sera analysé via l'utilisation de circuits électriques équivalents en complément de la SIE. La validité des modèles choisis sera discutée à l'aide du test du chi² d'adéquation et de la cohérence

des résultats obtenus avec les autres analyses. Ainsi les éléments de ces circuits équivalents ont été sélectionnés sur la base de l'analyse morphologique des couches et sur l'évolution de la morphologie après immersion dans l'électrolyte d'étude. Pour cela, des études d'immersion prolongée dans un électrolyte semi-agressif (0,1 mol/L de Na_2SO_4 et 10^{-3} mol/L de NaCl) ont été menées en cellule verticale afin de s'affranchir du phénomène de sédimentation des produits de corrosion constaté dans le chapitre précédent en cellules de type horizontal.

IV.1. Morphologies des couches à base de chrome, de tungstène et de cérium

Afin d'interpréter au mieux les résultats obtenus par SIE, il est impératif d'avoir une bonne connaissance de la microstructure et de la composition chimique des couches de conversion étudiées. Dans ce but, des observations microscopiques ont été réalisées par MEB-FEG et MET. Des observations de surface et de la tranche ont été effectuées. Les coupes ont été préparées grâce à une sonde ionique focalisée (FIB, d'après l'anglais « Focused Ion Beam »).

IV.1.a. Morphologie avant immersion dans l'électrolyte

L'état initial de chaque couche de conversion a été, dans un premier temps, observé.

** TCP*

Sur la Figure IV.1 est présenté le cliché de microscopie électronique en transmission de la couche TCP. Cette couche de conversion présente une épaisseur totale de 85 ± 15nm. Cette valeur d'épaisseur concorde avec les résultats présentés dans certains travaux issus de la littérature dans des conditions similaires. Ainsi, Li et al. [146] ont caractérisé une couche de conversion TCP via la spectroscopie photoélectronique X (XPS, d'après l'anglais « X-ray Photoelectron Spectroscopy »). Ils ont observé que la couche mise en œuvre avait une épaisseur comprise entre 90 et 100 nm sur alliage d'aluminium AA2024. Les travaux de Guo et al. [49] ont démontré que l'épaisseur d'une couche de conversion à base de chrome trivalent était comprise entre 60 et 100 nm en fonction de l'étape de prétraitement. Enfin, Qi et al [52] ont également mis en évidence une épaisseur de couche de 90 nm pour un temps de conversion de 10 min.

Les clichés de microscopie mettent également en évidence la présence d'une structure bicouche. Ainsi, une première couche apparaît à l'interface avec le substrat, en contraste clair, et fait 20 ± 5 nm d'épaisseur. Cette couche « interne » est conforme (elle suit la rugosité du substrat) et ne présente aucune discontinuité. Les observations MET ont également mis en évidence l'état cristallisé de cette couche interne avec une organisation des atomes jusqu'à quelques dizaines de nanomètres. La composition chimique de cette phase cristalline sera discutée ultérieurement. D'autre part, le cliché MET de la Figure IV.1 permet de distinguer une seconde couche, dite couche "externe", située au-dessus de la couche interne. Cette dernière est plus épaisse (65 ± 5 nm). Celle-ci ne présente pas de figure de diffraction lors de l'observation

MET et semble donc totalement amorphe. De manière générale, la couche de conversion TCP est continue, présente une bonne uniformité et une épaisseur de l'ordre de 85 nm dans toute sa longueur ; ceci est d'ailleurs confirmé par le cliché MEB de la vue en coupe (Figure IV.1- encart).

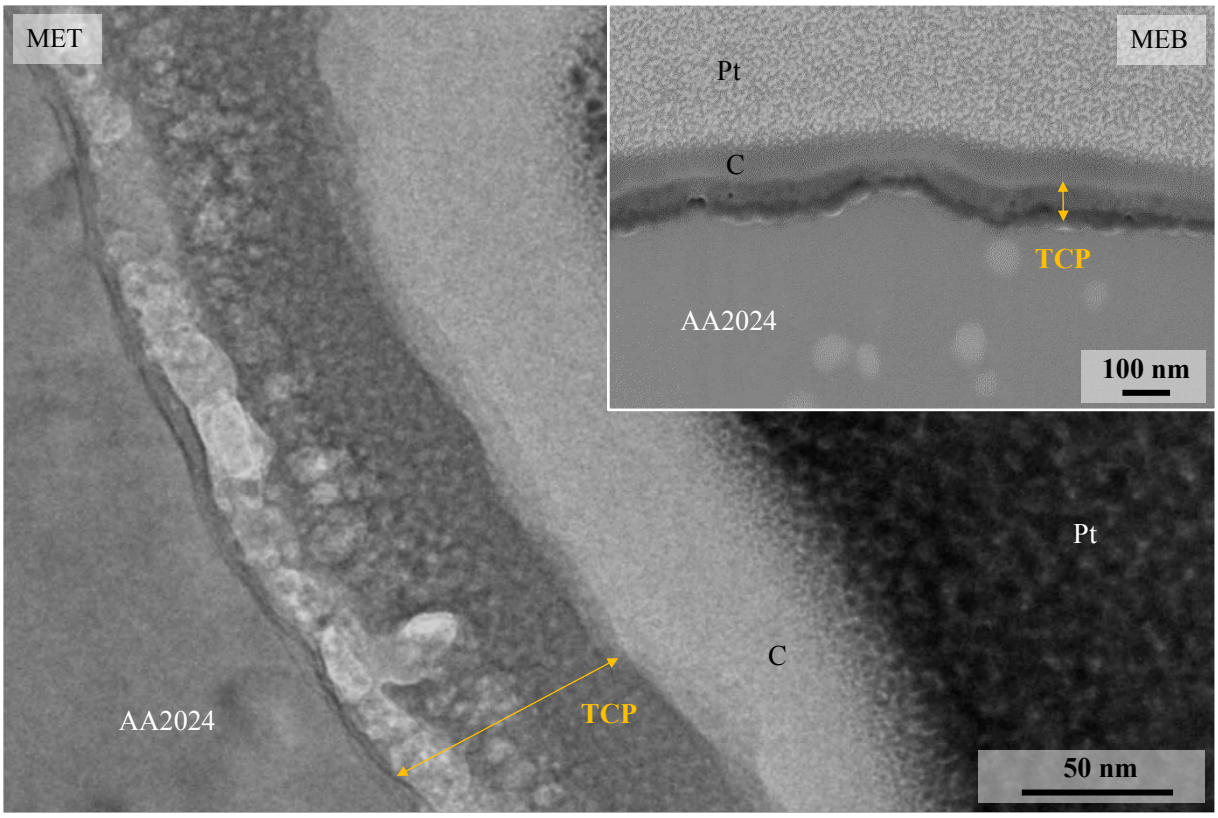
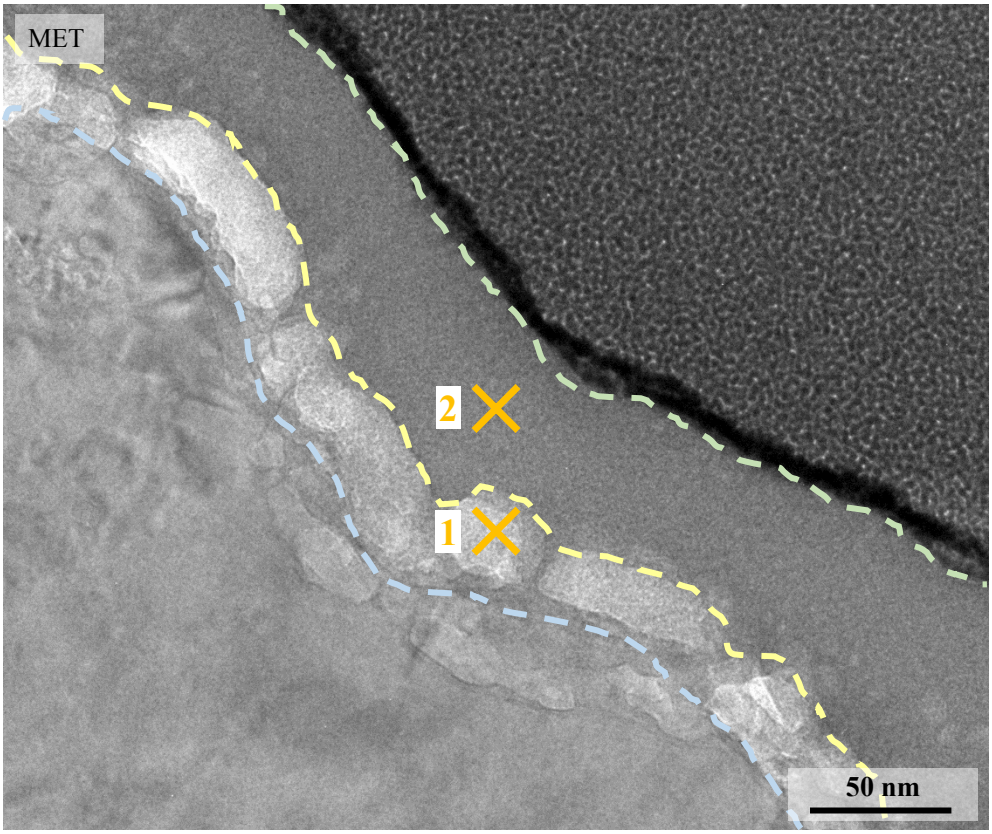


Figure IV.1 – Observations microscopiques par MET et MEB-FEG (encart) de la tranche de la couche de conversion TCP

Des analyses EDS, présentées sur la Figure IV.2, permettent de mesurer la composition des sous-couches du TCP. La couche interne se compose principalement de zirconium (30 %at.), d'aluminium (29 %at.), d'oxygène (15 %at.) et de cuivre (15 %at.) avec quelques traces de chrome et de fluor. Il a déjà été démontré que des fluorures étaient présents dans la couche de conversion. En effet, d'après la littérature et comme détaillé dans le Chapitre précédent (*cf.* III.1.a), les ions F^- présents dans la couche de conversion engendrent la dissolution de la couche d'oxyde natif et aident à la formation d'une nouvelle couche [146]. D'autre part, l'état de complexation des ions F^- dans le sel d'hexafluorozirconate réduit l'agressivité des fluorures et conduit à la formation de ZrO_2 et de K_3AlF_6 [33,93]. Par ailleurs, la présence des fluorures dans la solution de conversion induit la dissolution et le dépôt du cuivre initialement présent dans les précipités intermétalliques et dans la matrice [133,148]. Ce

dernier est ensuite redéposé sous forme métallique au sein de la couche de conversion [200,201].



	Pointé n°1 (couche interne)		Pointé n°2 (couche externe)	
	%massique	**%atomique**	**%massique**	**%atomique**
Al	15	29	4	8
O	5	16	10	31
F	1	2	2	6
Zr	53	30	58	32
Cr	8	8	12	11
Cu	18	15	14	12

Figure IV.2 – Analyse EDS par pointés de la composition chimique de la couche de conversion TCP

Cette analyse EDS est appuyée par l'étude de la phase cristalline et plus particulièrement par le calcul des distances inter-réticulaires. Ces dernières sont comparées aux fiches JCPDS et les composés en présence en sont extraits. Suite à l'analyse des pics principaux, les composés

qui constituent la couche interne peuvent être de type $KCuF_3$, $KCuAlF_6$ ou un mélange de certains de ces composés tels que présentés dans le Tableau IV.2.

Tableau IV.2 – Distances inter-réticulaires mesurées sur les clichés MET du TCP et relevées des fiches JCPDS

	Distances inter-réticulaires *hkl* (en Å)	
Mesurées	**2,818**	**2,918**
$KCuAlF_6$ *(Fiche 01-077-1748)*	2,774	2,900
$KCuF_3$ *(Fiche 01-073-0232)*	2,850	2,927
θ-Al_2O_3 *(Fiche 00-035-0121)*	2,840	
CrF_2 *(Fiche 01-075-2076)*	2,802	

D'après certains auteurs qui ont étudié la composition de la couche TCP par spectroscopie des électrons Auger (AES, de l'anglais « Auger Electron Spectroscopy »), la couche interne serait principalement constituée de fluoroaluminate de potassium K_xAlF_{3+x} [58]. Viroulaud et al. [202] ont montré par spectrométrie de masse à ionisation secondaire temps de vol (TOF-SIMS, de l'anglais « Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry ») que la couche interne du TCP correspond à un mélange de fluorure d'aluminium et d'oxyde d'aluminium.

En ce qui concerne la couche externe, celle-ci comprend une grande majorité de zirconium (~30 %at.) et d'oxygène (~30 %at.) comparé à l'aluminium (8 %at.). La part de chrome est légèrement supérieure par rapport à celle de la couche interne alors que la part de cuivre reste similaire. Ces résultats d'analyse EDS concordent avec les résultats issus de la littérature via des analyses ToF-SIMS [67,202].

**CeSCC-1*

En ce qui concerne la couche de conversion à base de sulfate de cérium(III) CeSCC-1, la structure est similaire à celle de la couche TCP. Les clichés MEB de vue en coupe sont présentés sur la Figure IV.3. De la même manière que la couche de référence à base de chrome trivalent, la couche CeSCC-1 épouse parfaitement la rugosité du substrat et semble continue et d'épaisseur régulière (environ 65 ± 5 nm) sur toute sa longueur (Figure IV.3-a). Bien que des observations MET n'aient pas pu être menées, le cliché de la Figure IV.3-b souligne la présence

d'une structure bicouche avec une couche interne très fine (10 ± 5 nm) et une épaisse couche externe (50 ± 10 nm) qui semble plus homogène. Toutefois, la présence de nombreux pores à l'interface entre ces deux couches (interne et externe) est à noter. Ces pores engendrent une discontinuité dans l'épaisseur de la couche interne et cela aura probablement un fort impact sur les performances anticorrosion du système de conversion.

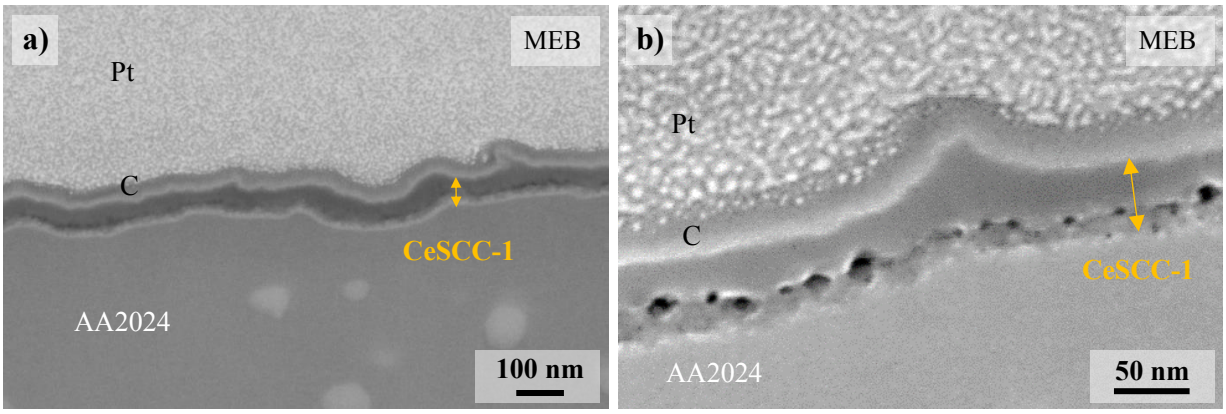


Figure IV.3 – Observations microscopiques par MEB-FEG (a et b) de la tranche de la couche de conversion CeSCC-1

**WCC-20*

Enfin, la troisième et dernière couche de conversion à base de tungstates (WCC-20) a été caractérisée afin de comparer ses propriétés microstructurales avec celles des deux couches précédentes (TCP et CeSCC-1). La Figure IV.4 présente tout d'abord un cliché MET de la tranche de la couche WCC-20. La microstructure de cette couche s'apparente à celle de la couche TCP. Elle se compose également d'une couche interne de faible épaisseur (15 ± 5 nm) et d'une couche externe de 55 ± 5 nm. Cependant, la couche WCC-20 se distingue à deux niveaux. D'une part, l'interface entre les deux sous-couches est très diffuse et il est difficile de la déterminer précisément (Figure IV.4-a). D'autre part, des zones de défauts apparaissent et sont synonymes de discontinuités dans la couche interne comme le met en évidence la Figure IV.4-b. Finalement, le cliché MEB de l'encart de la Figure IV.4 montre une certaine continuité de cette couche de conversion et une épaisseur constante (70 ± 5 nm). Par contre, des problèmes de délamination sont à noter à l'interface avec le substrat. Ceux-ci sont probablement dûs aux conditions d'élaboration (séchage des éprouvettes à l'étuve) ou d'observation (mise sous vide dans la chambre du microscope) mais traduisent une adhérence relativement faible de cette couche de conversion sur le substrat (et en particulier une adhérence plus faible que celle de la couche TCP).

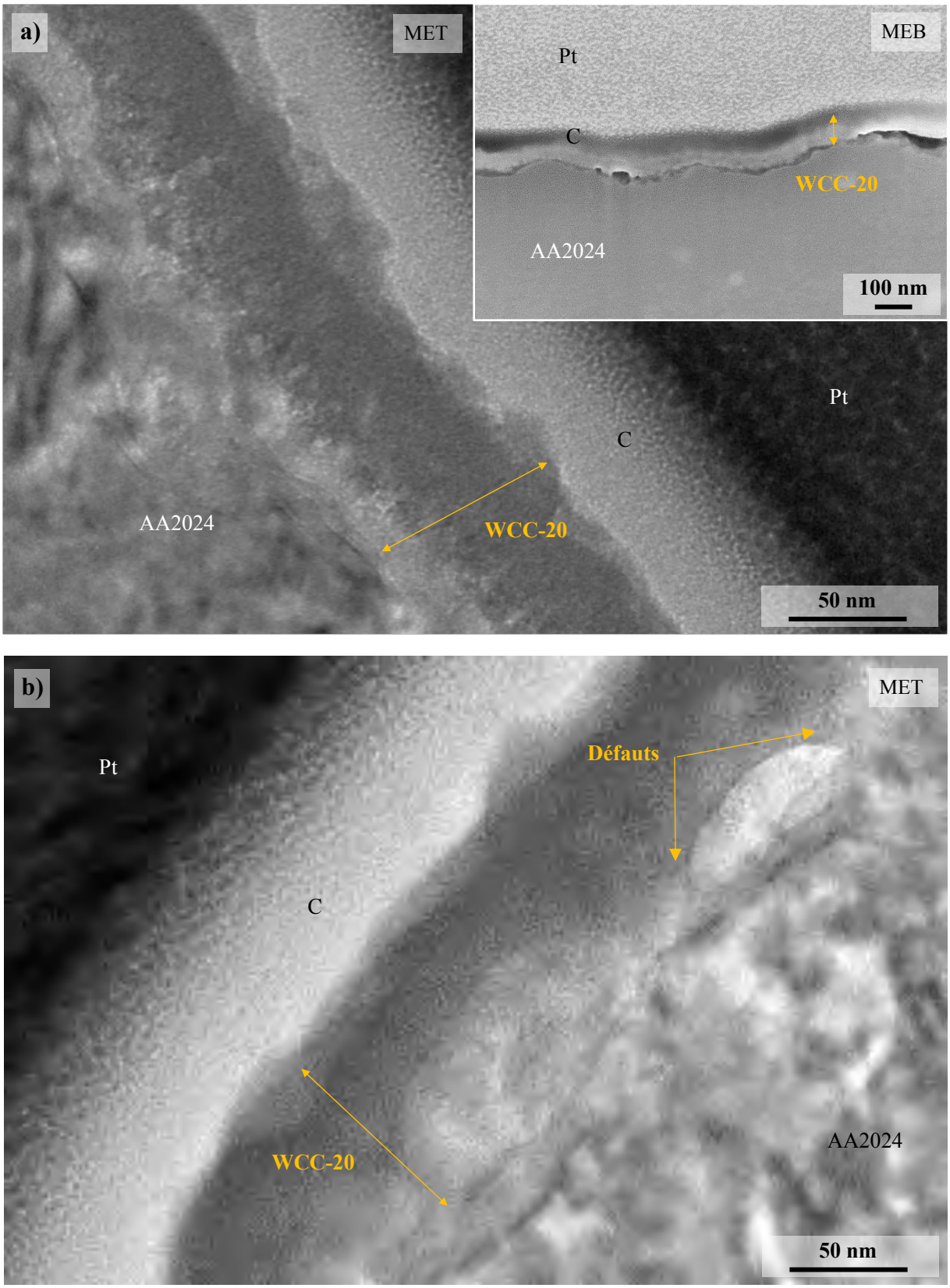
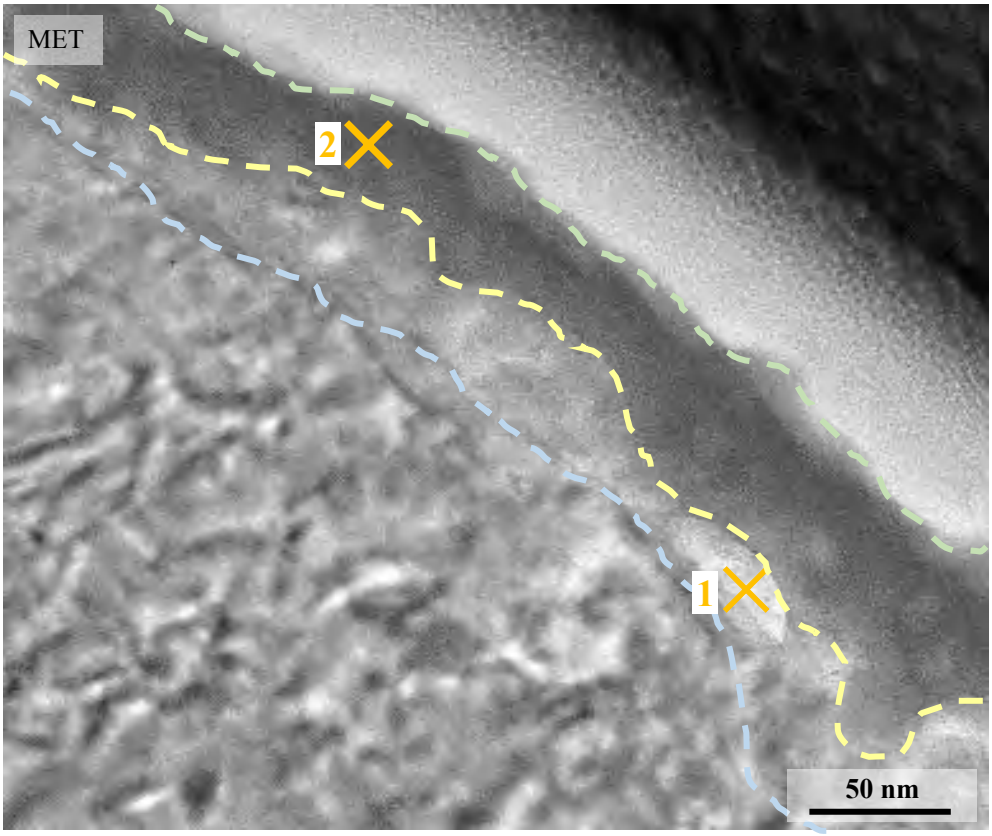


Figure IV.4 – Observations microscopiques par MET (a et b) et MEB-FEG (encart) de la tranche de la couche de conversion WCC-20

Plusieurs analyses EDS ont également été menées pour bien caractériser cette couche de conversion. Les résultats d'analyse par pointés présentés sur la Figure IV.5 soulignent une différence notable en termes de composition entre les deux sous-couches qui constituent la couche de conversion WCC-20.



	Pointé n°1 (couche interne)		Pointé n°2 (couche externe)	
	%massique	**%atomique**	**%massique**	**%atomique**
Al	27	33	3	7
O	18	37	9	33
F	6	11	2	7
Zr	16	6	41	26
W	12	2	21	6
Cu	21	11	24	21

Figure IV.5 – Analyse EDS par pointés de la composition chimique de la couche de conversion WCC-20

Ainsi, l'aluminium (33 %at.) et l'oxygène (37 %at.) sont les éléments majoritaires de la couche interne alors que le zirconium n'est presque pas présent (seulement 6 %at.). Cette couche présente une faible part de cuivre (11 %at.) et de fluor (11 %at.) tandis que la présence de tungstène est négligeable (seulement 2 %at.). Au niveau de la couche externe, l'aluminium est présent en faible quantité (7 %at.) alors que le pourcentage de zirconium a considérablement augmenté (26 %at.). L'inhibiteur de corrosion, en l'occurrence le tungstène, est présent en plus grandes proportions dans la couche externe (7 %at.) que dans la couche interne (2 %at.) mais reste deux fois moindre que le chrome dans le TCP. Enfin, l'analyse des raies de diffraction complète cette analyse EDS et permet d'avoir une estimation des composés en présence dans la couche interne. En effet, de même que pour la couche TCP, la couche interne du WCC-20 est cristallisée contrairement à la couche externe. Les résultats témoignent de la présence de composés de type $KCuF_3$, $KCuAlF_6$, α-$Na_3(AlF_6)$, γ-Na_2ZrF_6, $NaAl_{5,9}O_{9,4}$, Al_3Zr_4 ou d'un mélange de certains de ces composés tels que présentés dans le Tableau IV.3.

Tableau IV.3 – Distances inter-réticulaires mesurées sur les clichés MET du WCC-20 et relevées des fiches JCPDS

	Distances inter-réticulaires *hkl* (en Å)					
Mesurées	**1,433**	**1,777**	**2,863**	**2,907**	**3,534**	**5,550**
$KCuAlF_6$ *(Fiche 01-077-1748)*	1,437	1,760	2,774	2,900	3,520	5,547
$KCuF_3$ *(Fiche 01-073-0232)*	1,425	1,775	2,850	2,927		
α-$Na_3(AlF_6)$ *(Fiche 01-082-0216)*	1,458	1,778	2,801			
γ-Na_2ZrF_6 *(Fiche 01-071-1186)*	1,432	1,776				5,527
$NaAl_{5,9}O_{9,4}$ *(Fiche 00-031-1262)*	1,458		2,806			5,600
Al_3Zr_4 *(Fiche 03-065-1967)*		1,772			3,545	5,390
AlZr *(Fiche 03-065-1361)*	1,427	1,776				
α-F_2 *(Fiche 01-073-0483)*		1,780			3,560	
$Na_2Al_{22}O_{34}$ *(Fiche 00-031-1263)*			2,797			5,639
$Na_5Al_3F_{14}$ *(Fiche 00-030-1144)*				2,909	3,505	
θ-Al_2O_3 *(Fiche 00-035-0121)*	1,453		2,840			

L'analyse chimique de la couche WCC-20 a été complétée par le profil en concentration sur l'épaisseur de cette couche qui est présenté sur la Figure IV.6. La différence de composition entre la couche interne et la couche externe présentée dans le paragraphe précédent y est également visible. Ce résultat donne une information importante à propos de la localisation du cuivre dans le système de conversion. Il se retrouve, dans ce cas, piégé à l'interface entre le substrat et la couche interne mais aussi dans la couche externe. Le cuivre présent à l'interface a déjà été observé par plusieurs auteurs sur une couche TCP et apparaît principalement lors du prétraitement de la surface [155,202]. Ce cuivre jouerait un rôle d'amorce à la nucléation des nodules d'oxyde de zirconium et de chrome qui se poursuit ensuite par la croissance de la couche. Une autre étude sur couches chromatées (CrVI) a démontré la présence de cuivre dans la couche de conversion, et plus particulièrement dans la couche externe [203]. Il serait dû à la migration des ions Cu^{2+} en solution après réaction avec les fluorures F^- telle qu'expliqué précédemment.

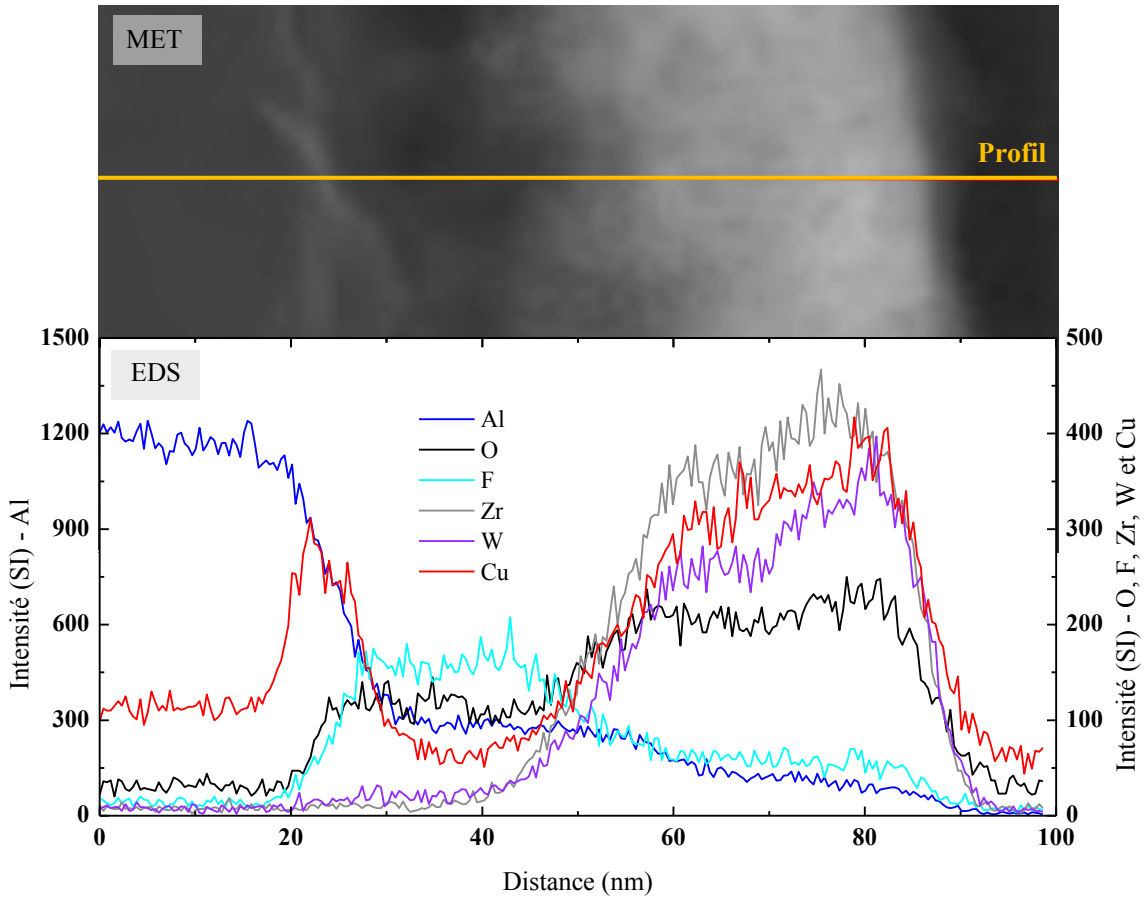


Figure IV.6 – Analyse EDS par profil de la composition chimique de la couche de conversion WCC-20 et de l'interface avec le substrat

**Bilan*

Comme les résultats d'observation microstructurale l'ont montré, il y a une certaine similitude entre les couches TCP, CeSCC-1 et WCC-20 puisqu'elles se composent, chacune, d'une couche interne et d'une couche externe. Dans les trois cas, la couche interne est plus fine que la couche externe. De plus, les observations MET ont démontré que la couche interne est cristallisée contrairement à la couche externe. Les couches TCP, CeSCC-1 et WCC-20 se différencient, cependant, par la présence de certains défauts sous forme de porosité (dans le cas du CeSCC-1) ou de discontinuité (dans le cas du WCC-20), par leurs épaisseurs et la concentration en inhibiteurs (*cf.* Tableau IV.4).

Tableau IV.4 – Tableau récapitulatif des épaisseurs de couche et des défauts dans les couches TCP, CeSCC-1 et WCC-20

	Couche interne		**Couche externe**		**Défauts**
	Epaisseur (en nm)	% Inhibiteur	Epaisseur (en nm)	% Inhibiteur	
TCP	20 ± 5	8 %at.	65 ± 5	11 %at.	Aucun
CeSCC-1	10 ± 5	Non mesuré	50 ± 10	Non mesuré	Pores entre la couche interne et la couche externe
WCC-20	15 ± 5	2 %at.	55 ± 5	6 %at.	Discontinuités dans la couche interne

Enfin, l'analyse chimique sur les couches TCP et WCC-20 confirme cette similitude puisque les résultats ont montré que l'inhibiteur de corrosion est principalement contenu dans la couche externe tandis que la couche interne comprend principalement des oxydes mixtes à base d'aluminium, de zirconium, de fluor et de sodium.

IV.1.b. Morphologie après exposition à l'électrolyte semi-agressif

Les couches de conversion TCP, CeSCC-1 et WCC-20 ont également été observées après une immersion prolongée de 245 h dans l'électrolyte semi-agressif (0,1 mol/L de Na_2SO_4 et 10^{-3} mol/L de NaCl) utilisé lors de l'étude SIE en cellule verticale. La Figure IV.7 présente des clichés MEB-FEG de la surface de ces couches après exposition à l'électrolyte. D'un point de vue macroscopique, il est possible de constater une différence de comportement entre les trois couches. En effet, hormis la présence de stries de laminage et de certaines anfractuosités

dues au déchaussement préalable des précipités intermétalliques lors de l'étape de décapage, la couche TCP ne semble présenter aucun défaut d'envergure après immersion (Figure IV.7-a). En revanche, la surface des couches CeSCC-1 et WCC-20 se compose de défauts plus ou moins importants (Figure IV.7-c et –e). La couche de conversion à base de cérium a ainsi été sujette à de la corrosion par piqûre comme l'indique la Figure IV.7-c. Par contre, la surface de la couche de conversion à base de tungstate présente, non pas des piqûres, mais de nombreuses fissures larges d'environ un micron (Figure IV.7-e). Après analyse d'images avec le logiciel ImageJ, la surface fissurée correspond à environ 3% de la surface totale analysée. Ce pourcentage est faible mais pourrait suffire néanmoins à engendrer l'initiation et la propagation de la corrosion. A plus fort grandissement et en se focalisant sur le reste de la surface qui semble intacte, l'état de surface des trois couches de conversion paraît identique après immersion (Figure IV.7-b, -d et -f), avec une microstructure plus spongieuse que la couche initiale. Ce type de microstructure peut se justifier principalement par l'attaque des ions agressifs de l'électrolyte qui pénètrent dans la couche de conversion et la rendent plus poreuse et plus émoussée en surface. En effet, avant la mise en contact avec l'électrolyte, la surface de ces trois couches était plus nette et les grains contenus dans la couche de conversion étaient plus visibles (*cf.* Figures III.3-b, III.20, III.22).

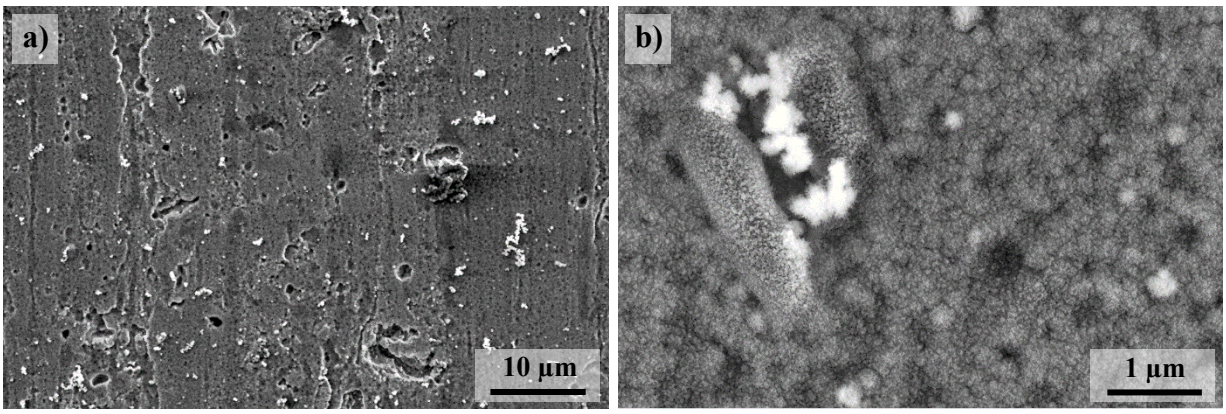


Figure IV.7 – Observations microscopiques par MEB-FEG de la surface de la couche de conversion TCP (a et b) après 245 h d'immersion dans l'électrolyte (0,1 mol/L de Na_2SO_4 et 10^{-3} mol/L de NaCl)

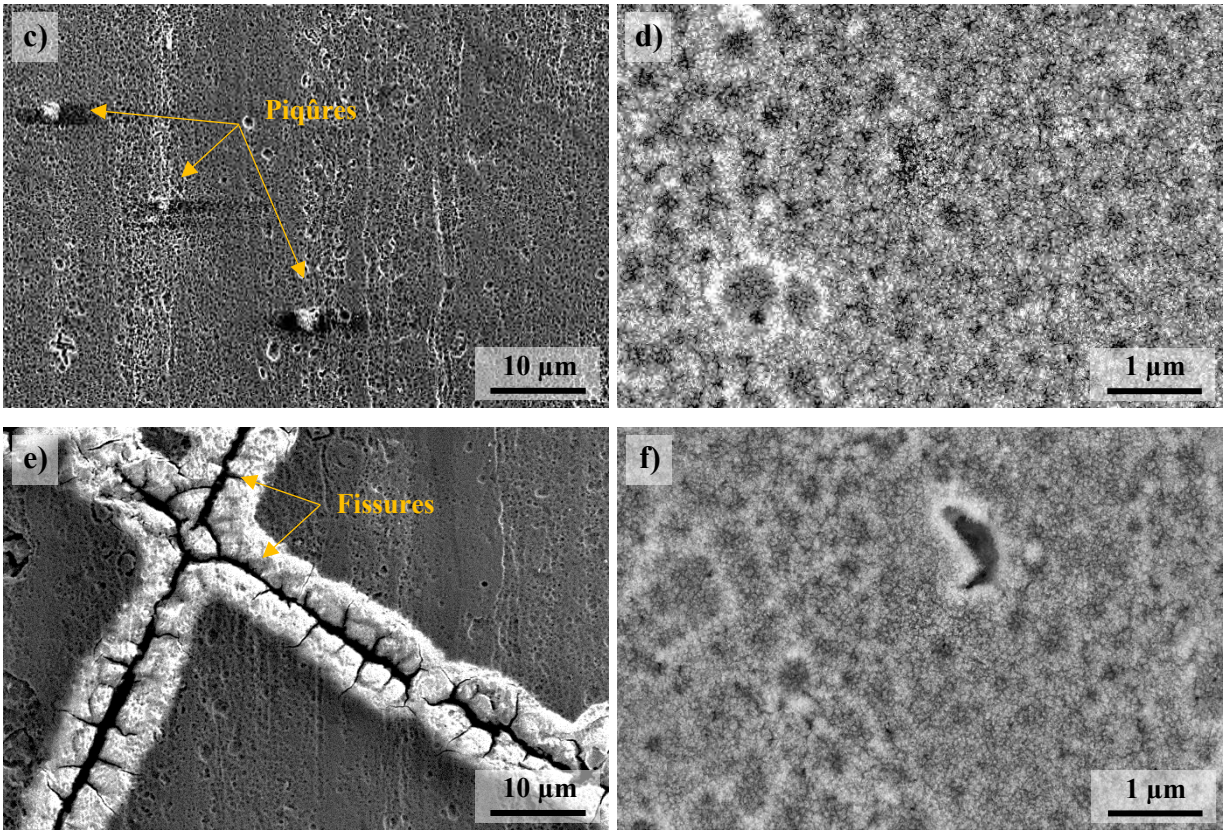


Figure IV.7bis – Observations microscopiques par MEB-FEG de la surface des couches de conversion CeSCC-1 (c et d) et WCC-20 (e et f) après 245 h d'immersion dans l'électrolyte (0,1 mol/L de Na_2SO_4 et 10^{-3} mol/L de NaCl)

La présence de défauts de surface sur les couches de conversion CeSCC-1 et WCC-20 peut être corrélée à la présence de défaut initiaux tels que présentés dans la sous-partie précédente (IV.1.a). En effet, il a été observé une certaine porosité (CeSCC-1) ou des discontinuités (WCC-20) au sein de la couche interne. Cette couche interne, défectueuse, présenterait ainsi un effet barrière plus faible. Cela faciliterait donc la diffusion des ions agressifs jusqu'au substrat et engendrerait ensuite des défauts plus importants induisant un phénomène de corrosion.

Lorsque ces couches de conversion exposées pendant 245 h dans l'électrolyte sont observées en tranche, l'ampleur des défauts apparaît clairement. Comme dit précédemment, la couche TCP ne présente pas de signes d'altération dus à des phénomènes de corrosion. Cependant, bien que la couche reste continue sur toute la surface du substrat, les clichés présentés sur la Figure IV.8 soulignent certains points négatifs. Ainsi, il est possible de constater la présence de délamination à l'interface entre le substrat et la couche de conversion sur le cliché de la Figure IV.8-a. D'autre part, la Figure IV.8-b donne une information importante sur la

structure de cette couche de conversion puisque la structure bicouche très marquée et présentée précédemment sur la Figure IV.1 n'est plus présente. Après 245 h d'immersion dans l'électrolyte, l'interface entre les couches interne et externe est diffuse, les couches semblent même avoir fusionnées. Cette transformation s'accompagne également d'une légère augmentation de l'épaisseur de couche (85 ± 5 nm avant immersion et 90 ± 10 nm après immersion). L'hypothèse la plus probable est un colmatage et/ou un gonflement de la couche par des produits de corrosion. Comme indiqué dans la littérature, le Cr(III) initialement présent dans la couche externe peut changer d'état d'oxydation (passage de l'espèce Cr(III) en Cr(VI)). Le Cr(VI) en solution peut ensuite migrer vers les zones de défaut et s'y réduire [146]. Ce phénomène d'auto-cicatrisation conduit à la densification de la couche de conversion par les produits de corrosion protecteurs et à l'augmentation de son volume. Une analyse MET devra être effectuée pour observer plus finement le phénomène.

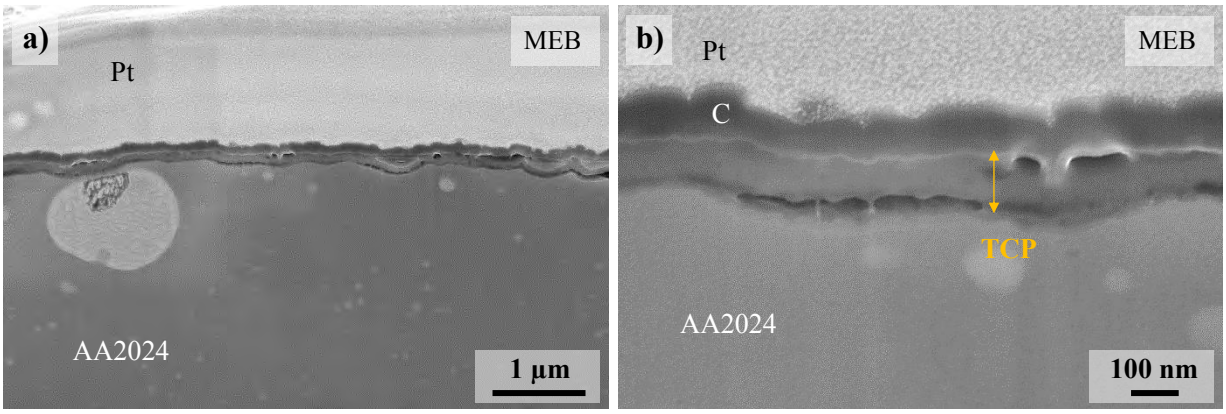


Figure IV.8 – Observations microscopiques par MEB-FEG (a et b) de la tranche de la couche de conversion TCP après 245 h d'immersion dans l'électrolyte (0,1 mol/L de Na_2SO_4 et 10^{-3} mol/L de NaCl)

L'évolution de la couche de conversion CeSCC-1 est quelque peu différente. En effet, comme présenté sur la Figure IV.7-c, cette couche de conversion est plus dégradée que le TCP après 245 h d'immersion dans l'électrolyte. De petites piqûres de corrosion de 2-3 µm de diamètre ont été observées. La Figure IV.9-a permet de visualiser la tranche de l'échantillon au niveau d'une de ces piqûres. La profondeur de piqûre est d'environ 2 µm. Il est intéressant de constater qu'en dehors des zones piqûrées, la couche est restée quasiment intacte et conforme à la topographie du substrat. Et ce, même si de la corrosion s'est développée sous cette couche de conversion. La Figure IV.9 représentant la vue en coupe de la couche CeSCC-1 au niveau

d'une zone intacte. L'information principale de ce cliché est que la couche de conversion ne présente plus de pores à l'interface entre la couche interne et externe. Cela peut être dû, d'une part, au fait que les pores soient le lieu du développement des piqûres et qu'ils ne soient donc plus visibles, et d'autre part, au fait que les deux sous-couches sont désormais confondues comme dans le cas de la couche TCP (remplissage de la couche par des produits de corrosion par exemple). Ces informations restent tout de même à confirmer par des observations MET complémentaires. Par ailleurs et à l'inverse de la couche TCP, cette couche CeSCC-1 est plus fine avec une épaisseur de 60 ± 5 nm après immersion contre 65 ± 5 nm avant immersion. Dans le cas de la couche CeSCC-1, il y a peu d'évolution de la couche en termes d'épaisseur. D'autre part, des zones de manque sont également visibles sur le cliché (*cf.* Figure IV.9-b, flèches orange) et semble, pour certaines d'entre elles, localisées au niveau des particules intermétalliques situées en extrême surface.

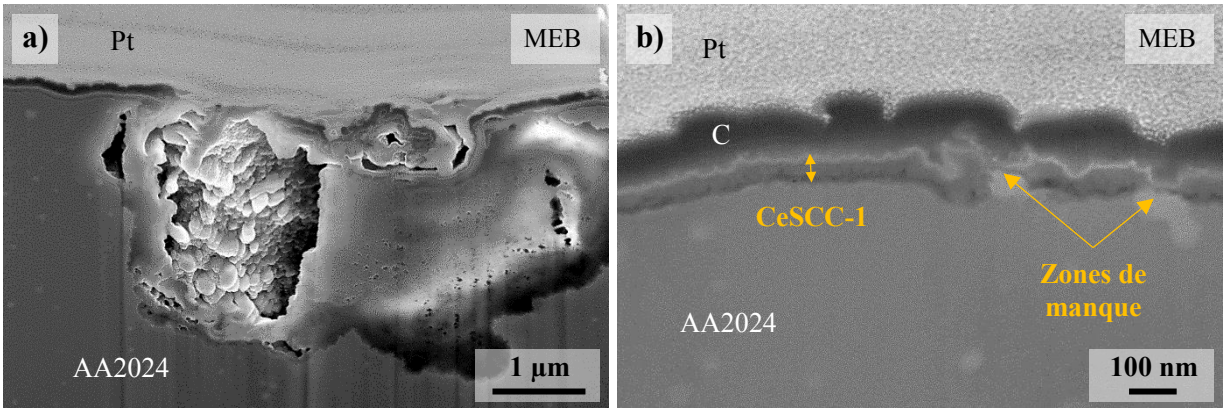


Figure IV.9 – Observations microscopiques par MEB-FEG (a et b) de la tranche de la couche de conversion CeSCC-1 après 245 h d'immersion dans l'électrolyte (0,1 mol/L de Na_2SO_4 et 10^{-3} mol/L de NaCl)

En ce qui concerne la couche de conversion WCC-20, elle a un comportement similaire à celui de la couche à base de cérium. En effet, les clichés de la Figure IV.10 mettent également en évidence la corrosion du substrat sur environ 2 microns de profondeur. De même, la couche de conversion est intacte sur la majorité de la surface, bien que le substrat sous-jacent soit corrodé (Figure IV.10-a). Des observations MET complémentaires permettraient d'argumenter plus précisément ces propos. Il est toutefois visible sur les images MEB que l'interface entre la couche interne et externe est devenue plus diffuse. Ces deux sous-couches sont confondues et l'épaisseur totale n'augmente pas après immersion mais, à l'inverse, diminue de 70 ± 5 nm avant immersion à 60 ± 10 nm après immersion.

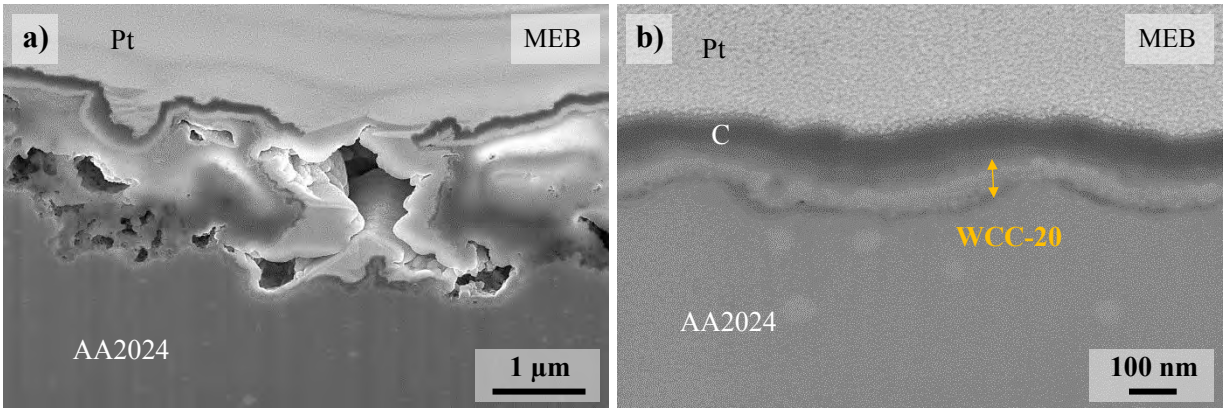


Figure IV.10 – Observations microscopiques par MEB-FEG (a et b) de la tranche de la couche de conversion WCC-20 après 245 h d'immersion dans l'électrolyte (0,1 mol/L de Na_2SO_4 et 10^{-3} mol/L de NaCl)

En fin d'exposition dans l'électrolyte, l'ensemble des éprouvettes est dégradé comme le montre la Figure IV.11. Cependant, comme observé précédemment dans la partie IV.1.b, la quasi-totalité de la surface de la couche TCP semble tout de même intacte (Figure IV.11-a). A l'échelle macroscopique, les piqûres ne sont pas visibles mais une grande partie de la surface de la couche CeSCC-1 est dégradée (Figure IV.11-b). De même, les nombreuses fissures interconnectées observées précédemment sur la couche WCC-20 ne sont pas visibles à cette échelle mais cette couche présente tout de même une large piqûre noire et ce, sur les 3 éprouvettes analysées (Figure IV.11-c).

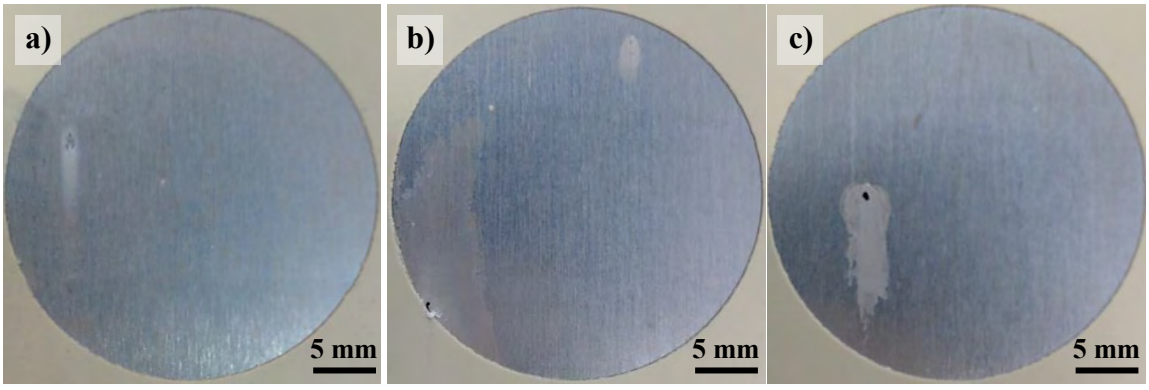


Figure IV.11 – Photographies de la surface des couches de conversion TCP (a), CeSCC-1 (b) et WCC'20 (c) exposées 245 h à l'électrolyte (0,1 mol/L de Na_2SO_4 et 10^{-3} mol/L de NaCl). Représentatif des trois éprouvettes pour chaque couche de conversion

Finalement, en faisant abstraction des défauts importants (fissures), le reste de la couche WCC-20 présente moins de défauts que les deux autres couches de conversion (TCP et CeSCC-1). En effet, elle ne présente aucune délamination à la jonction avec le substrat après immersion à l'inverse du TCP (Figure IV.8-b) et présente une épaisseur constante contrairement à la couche CeSCC-1 (Figure IV.9-b).

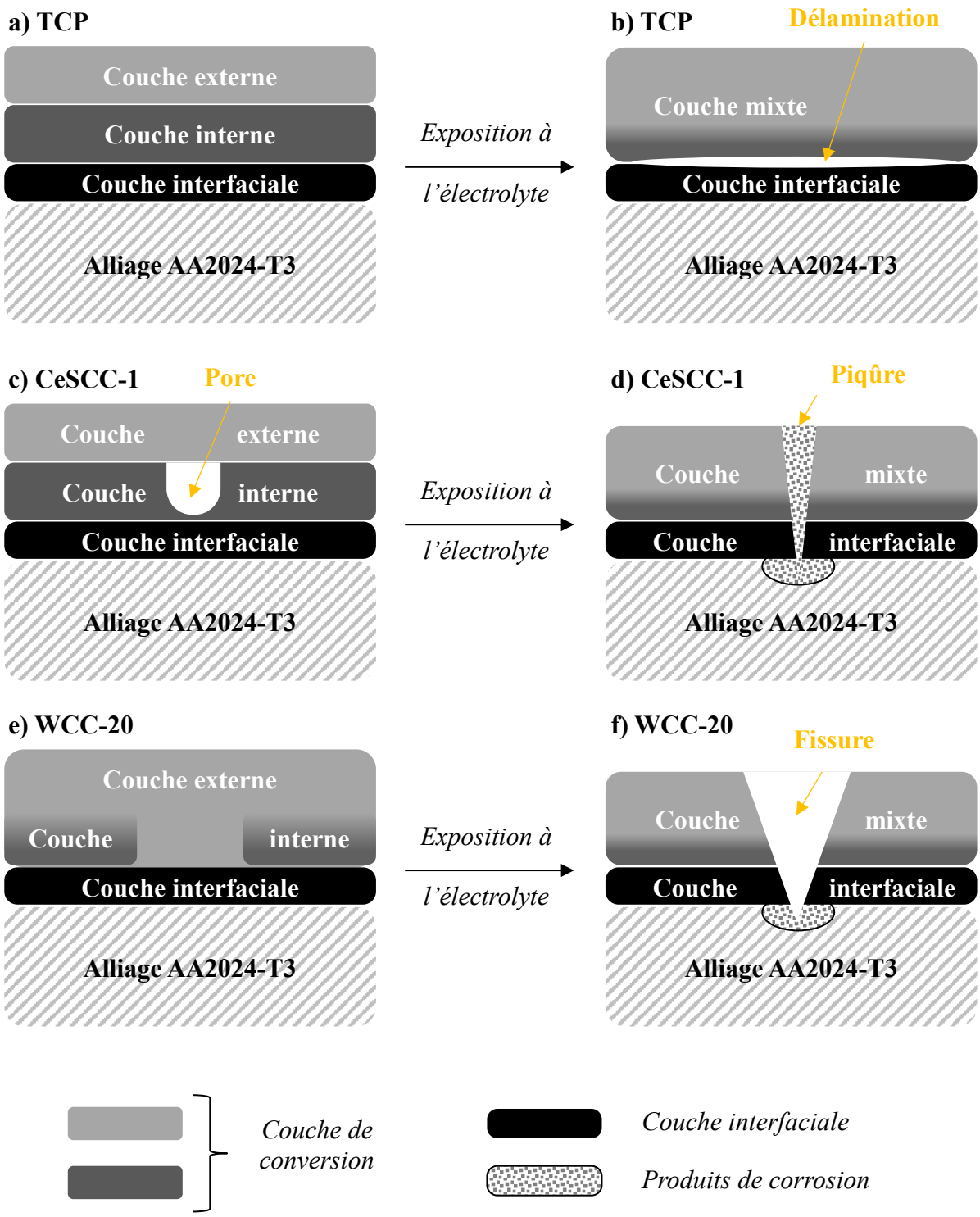


Figure IV.12 – Schémas représentatifs de l'évolution de la morphologie des couches de conversion TCP (a et b), CeSCC-1 (c et d) et WCC-20 (e et f) avant (a, c et e) et après (b, d et f) 245 h d'exposition dans l'électrolyte (0,1 mol/L de Na_2SO_4 et 10^{-3} mol/L de NaCl)

La Figure IV.12 schématise, dans les grandes lignes, les observations et propos précédemment exposés. La colonne de gauche (-a, -c et –e) représente la structure des systèmes de conversion TCP, CeSCC-1 et WCC-20 avant immersion dans l'électrolyte tandis que la

colonne de droite (-b, -d et –f) représente la morphologie des systèmes après 245 h d'immersion dans l'électrolyte semi-agressif (0,1 mol/L de Na_2SO_4 et 10^{-3} mol/L de NaCl). Ces schémas prennent en compte la présence de la couche externe et de la couche interne mais pas seulement. En effet, la présence d'une troisième couche dite « interfaciale » est schématisée entre la couche interne et le substrat. Celle-ci n'est que très peu visible sur les clichés de microscopie et pourrait correspondre à une très fine couche d'oxyde natif (environ 2 nm d'épaisseur) naturellement reformée entre les étapes de décapage et de conversion. Sa présence est connue d'après la littérature [66,128] et sera détectée dans la partie suivante sur l'étude du comportement électrochimique par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) (*cf.* IV.2.b).

IV.2. Evolution du comportement électrochimique au cours de l'exposition

Les propriétés anticorrosion des couches de conversion ont été évaluées après stabilisation du potentiel par spectroscopie d'impédance électrochimique dans un électrolyte semi-agressif (0,1 mol/L de Na_2SO_4 et 10^{-3} mol/L de NaCl). Cette technique permet d'étudier les phénomènes physico-chimiques qui apparaissent entre le substrat, les différentes couches du système de conversion et l'électrolyte.

IV.2.a. Analyse du comportement électrochimique

Les couches de conversion TCP, CeSCC-1 et WCC-20 ont été exposées pendant 245 h dans l'électrolyte. Pour rappel, cette étude a été effectuée dans des cellules verticales afin de s'affranchir du phénomène de sédimentation des produits de corrosion sur la surface d'intérêt. Le potentiel d'abandon E_{OCP} a été mesuré durant 30 min à différents temps d'immersion dans l'électrolyte ($t_{0+30min}$, t_{0+1h}, t_{0+5h}, t_{0+24h}, t_{0+48h}, t_{0+72h}, t_{0+96h} et t_{0+245h}) avant chaque analyse SIE. Vers la fin de l'exposition à l'électrolyte, l'enregistrement de E_{OCP} n'a duré que 20 min car le potentiel était suffisamment stable. Les courbes OCP des couches TCP, CeSCC-1 et WCC-20 sont présentées sur la Figure IV.13.

Les courbes OCP des couches CeSCC-1 et WCC-20 à $t_{0+30min}$ (Figure IV.13-b et -c) font apparaître une chute de potentiel. Cette chute est associée à l'infiltration progressive de l'électrolyte dans la couche de conversion liée partiellement à une dissolution de cette dernière [193,204]. Le potentiel E_{OCP} évolue donc respectivement de -0,2 V/ECS à -0,26 V/ECS et de

- 0,24 V/ECS à -0,3 V/ECS pour les couches CeSCC-1 et WCC-20. Cette diminution n'est pas présente pour la couche TCP qui reste globalement stable en potentiel dès l'immersion dans l'électrolyte (Figure IV.13-a). La valeur de potentiel d'abandon du TCP reste du même ordre de grandeur que la valeur finale de potentiel (E_{OCP} = -0,4 V/ECS). Le comportement de cette couche TCP à $t_{0+30min}$ est similaire à celui rencontré dans les cellules de corrosion horizontales (*cf.* Figure III.2-b). Ces résultats sont en bonne corrélation avec les observations microscopiques qui ont permis de mettre en évidence un état de surface moins altéré du TCP après les 245 h d'immersion.

En comparaison avec les courbes OCP présentées dans le Chapitre III, l'évolution du comportement électrochimique est cependant différente pour les autres temps d'exposition à l'électrolyte dans ce nouveau type de cellule. En effet, alors que les valeurs de E_{OCP} augmentaient lors des mesures dans les cellules horizontales au cours de l'exposition (*cf.* Figure III.2-b), E_{OCP} reste désormais stable tout au long de la mesure dans ce nouveau type de cellules. Ces résultats concordent avec les conditions d'analyse puisqu'il est attendu que l'utilisation de cellules en configuration verticale maximise la dégradation des couches de conversion en évitant le phénomène de sédimentation de produits de corrosion au-dessus de la couche.

Finalement, pour les couches CeSCC-1 et WCC-20, le potentiel d'abandon, bien que stable durant une mesure de 30 min, évolue pendant l'immersion vers des valeurs de plus en plus négatives ce qui confirme la dégradation du système de conversion. De $t_{0+30min}$ à t_{0+245h}, le potentiel a ainsi diminué d'environ 0,15 V/ECS pour les couches CeSCC-1 et WCC-20. La Figure III.8-c montre tout de même que cette dernière couche à base de tungstate se dégrade plus lentement car le potentiel d'abandon diminue progressivement contrairement à la couche CeSCC-1.

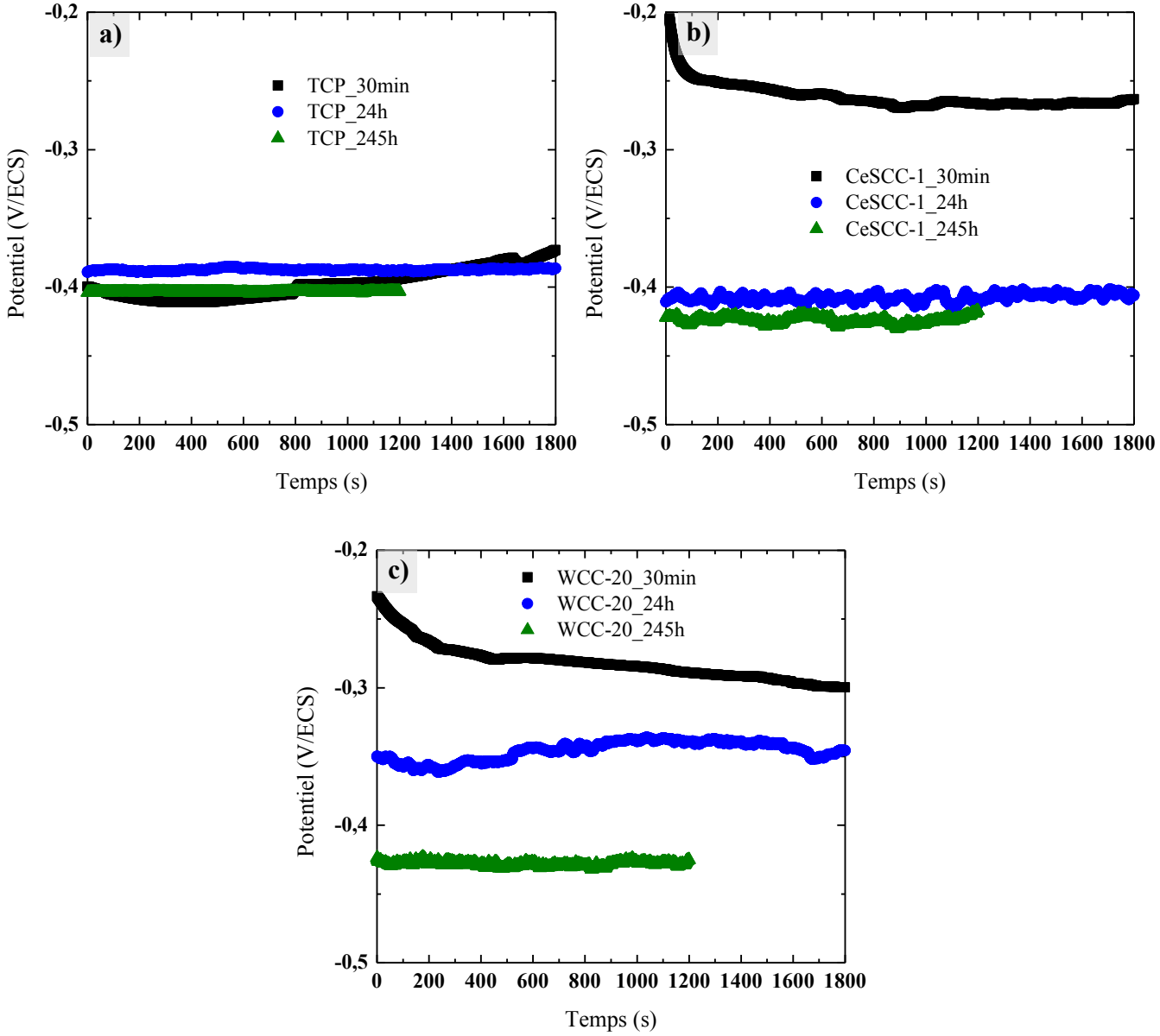


Figure IV.13 – Evolution du potentiel d'abandon à différents temps d'immersion ($t_{0+30min}$, t_{0+24h} et t_{0+245h}) dans l'électrolyte (0,1 mol/L de Na_2SO_4 et 10^{-3} mol/L de NaCl) pour les couches de conversions TCP (a), CeSCC-1 (b) et WCC-20 (c)

Les diagrammes de Bode des mesures d'impédance au cours de l'immersion dans l'électrolyte sont présentés sur la Figure IV.14. Comme attendu, les valeurs d'angle de phase comme les valeurs de module à très basse fréquence $|Z|_{0,01Hz}$ se dégradent continuellement avec le temps d'immersion dans l'électrolyte. De même, il y a une diminution de la gamme de fréquences pour laquelle un déphasage est constaté. Cette évolution a lieu de manière plus rapide pour CeSCC-1 et plus intense pour CeSCC-1 et WCC-20 comparés au TCP. Plusieurs constantes de temps se distinguent sur les courbes de l'évolution de l'angle de phase en fonction

de la fréquence. La signification de ces constantes de temps a été largement introduite dans le paragraphe I.4 et brièvement abordée dans le paragraphe III.1.a. Pour rappel, des spectres similaires à ceux présentés sur la Figure III.11 ont été obtenus dans la littérature pour ce type de couche de conversion [93,183,185,187,189]. La constante de temps à HF est référencée par les auteurs comme une réponse liée aux propriétés intrinsèques de la couche (présence de pores et défauts dans la couche de conversion) [146,148]. Dans les articles relatifs aux couches de conversion TCP, la constante de temps à BF est généralement attribuée à la réaction de transfert de charge prenant place à l'interface avec le substrat [58,93,133,146,189]. Cependant, une seconde interprétation peut être avancée en ce qui concerne ce phénomène à BF. D'autres travaux, portant sur l'analyse de revêtements mis en œuvre sur alliages d'aluminium, attribuent cette constante de temps à la présence de la couche d'oxyde native [137,138,165,205]. C'est-à-dire à la couche d'oxyde naturellement reformée au contact de l'air ou d'un milieu oxydant. Cette couche, qui sera appelée "couche interfaciale", se forme entre l'étape de décapage et l'étape de conversion. Sa dissolution dans la solution de conversion ne serait que partielle ce qui justifierait sa présence. Dans cette étude, l'utilisation d'un élément couche d'oxyde plutôt que du transfert de charge sera argumentée notamment à partir des valeurs de capacités effectives initiales (*cf.* IV.2.b).

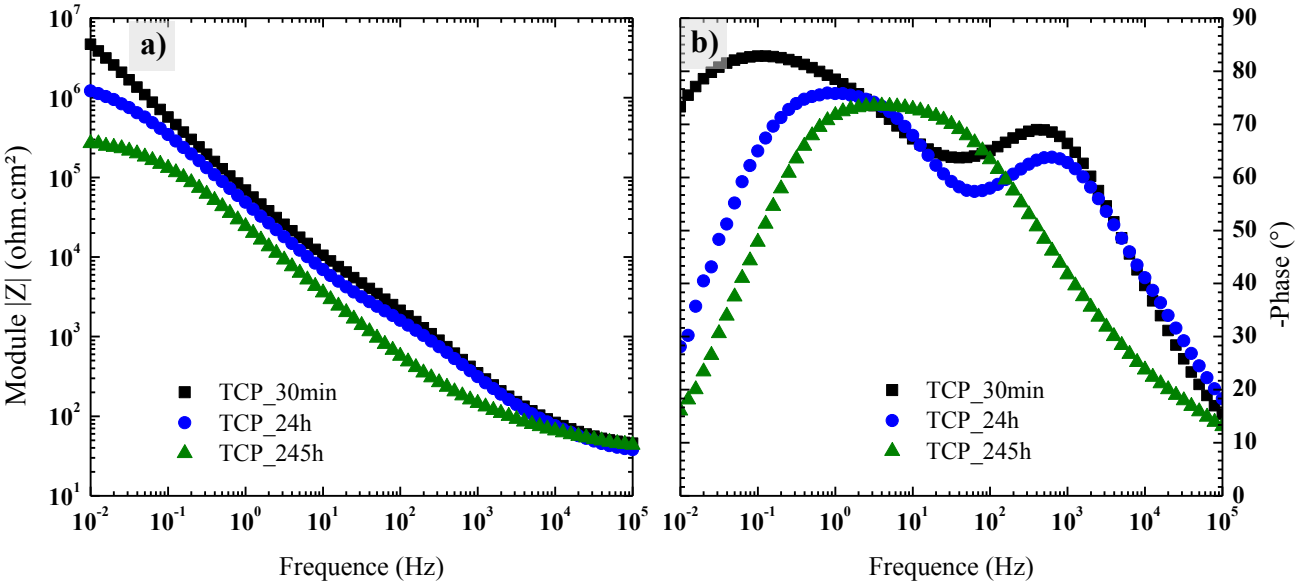


Figure IV.14 – Diagrammes de Bode de la couche de conversion TCP (a et b) pour différents temps d'immersion ($t_{0+30min}$, t_{0+24h} et t_{0+245h}) dans l'électrolyte (0,1 mol/L de Na_2SO_4 et 10^{-3} mol/L de NaCl). Représentation du module de l'impédance (a) et de l'angle de phase (b) en fonction de la fréquence

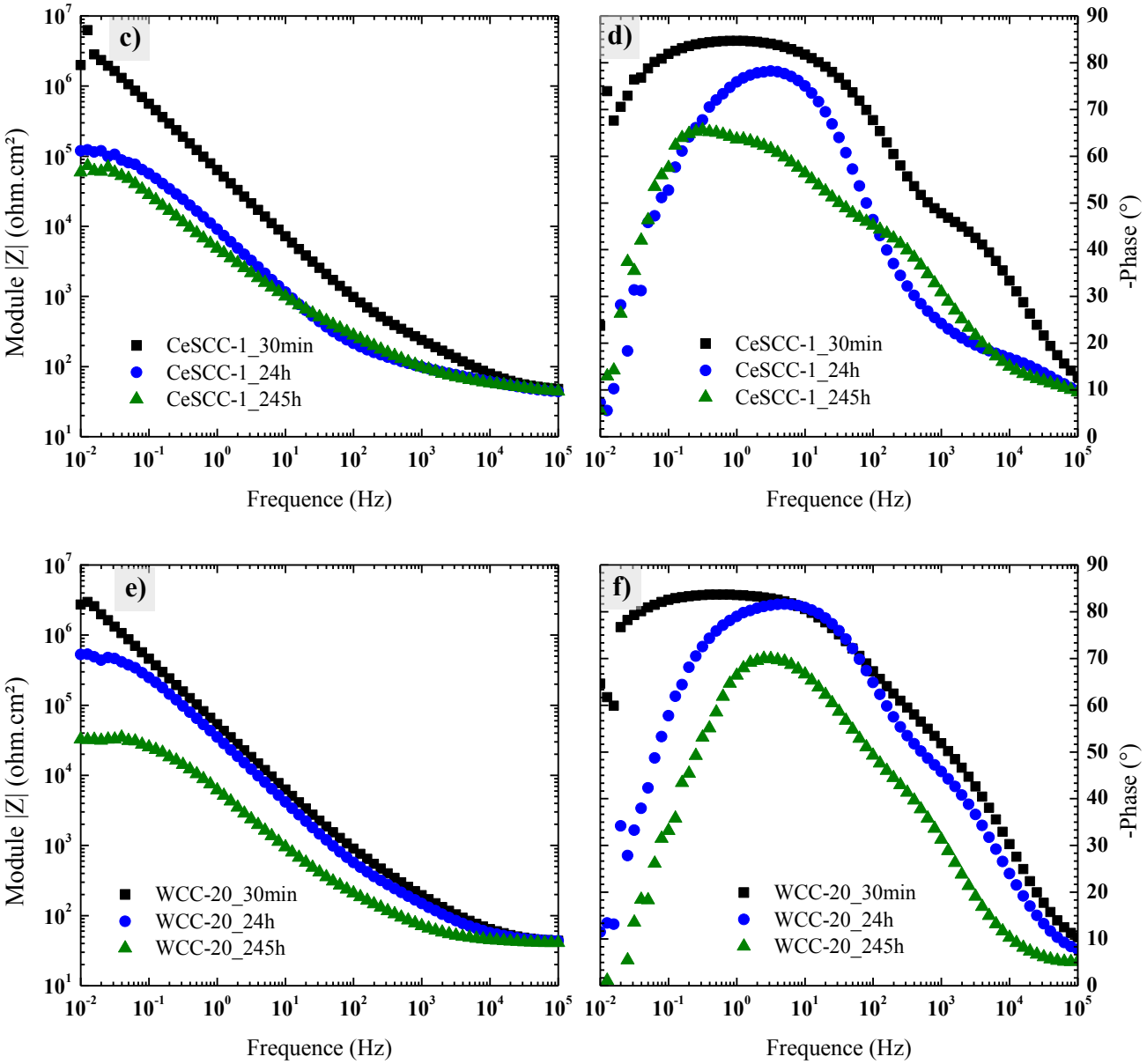


Figure IV.14bis – Diagrammes de Bode des couches de conversion CeSCC-1 (c et d) et WCC-20 (e et f) pour différents temps d'immersion ($t_{0+30min}$, t_{0+24h} et t_{0+245h}) dans l'électrolyte (0,1 mol/L de Na_2SO_4 et 10^{-3} mol/L de NaCl). Représentation du module de l'impédance (c et e) et de l'angle de phase (d et f) en fonction de la fréquence

La différence de comportement électrochimique dans les cellules de type vertical se manifeste aussi en observant les valeurs de module d'impédance à très basse fréquence $|Z|_{0,01Hz}$ (Figure III.11-a, -c et –f). Celles-ci sont représentées sur le graphique de la Figure IV.15. Cette valeur de module, également nommée résistance globale, diminue avec le temps d'immersion dans l'électrolyte alors que c'était l'inverse dans le cas des cellules de type horizontal (*cf.* Figure III.5). Dans ce cas, le comportement global des couches de conversion se différencie plus aisément. Ainsi, la dégradation des éprouvettes se manifeste par une diminution continue des

valeurs de résistance globale jusqu'à atteindre un équilibre (diminution de 3.10^6 ohm.cm² à $t_{0+30min}$ jusqu'à $\pm 10^5$ ohm.cm² après 245 h d'exposition à l'électrolyte). La vitesse et l'amplitude de dégradation sont plus ou moins importantes en fonction de la couche de conversion. Les valeurs de module d'impédance $|Z|_{0,01Hz}$ de la couche CeSCC-1 chutent rapidement en début d'immersion pour se stabiliser après 24 h. Ce n'est pas le cas des couches TCP et WCC-20 qui se dégradent plus lentement jusqu'à se stabiliser vers 96 h pour le TCP. En fin d'exposition à l'électrolyte, les valeurs de résistance globale des trois éprouvettes WCC-20 sont trop dispersées pour conclure sur le comportement électrochimique. Finalement, les valeurs de résistance globale de la couche TCP restent supérieures à celles des couches CeSCC-1 et WCC-20 (respectivement 3.10^5 ohm.cm², 7.10^4 ohm.cm² et 8.10^4 ohm.cm à t_{0+245h}). Cette dernière couche à base de tungstate est tout de même prometteuse puisque le comportement électrochimique est meilleur que celui de la couche CeSCC-1 et, pour certaines éprouvettes, similaires à TCP. Dans le Chapitre V, l'optimisation de la couche de conversion à base de tungstates sera réalisée et permettra d'atteindre des performances en SIE similaires au TCP.

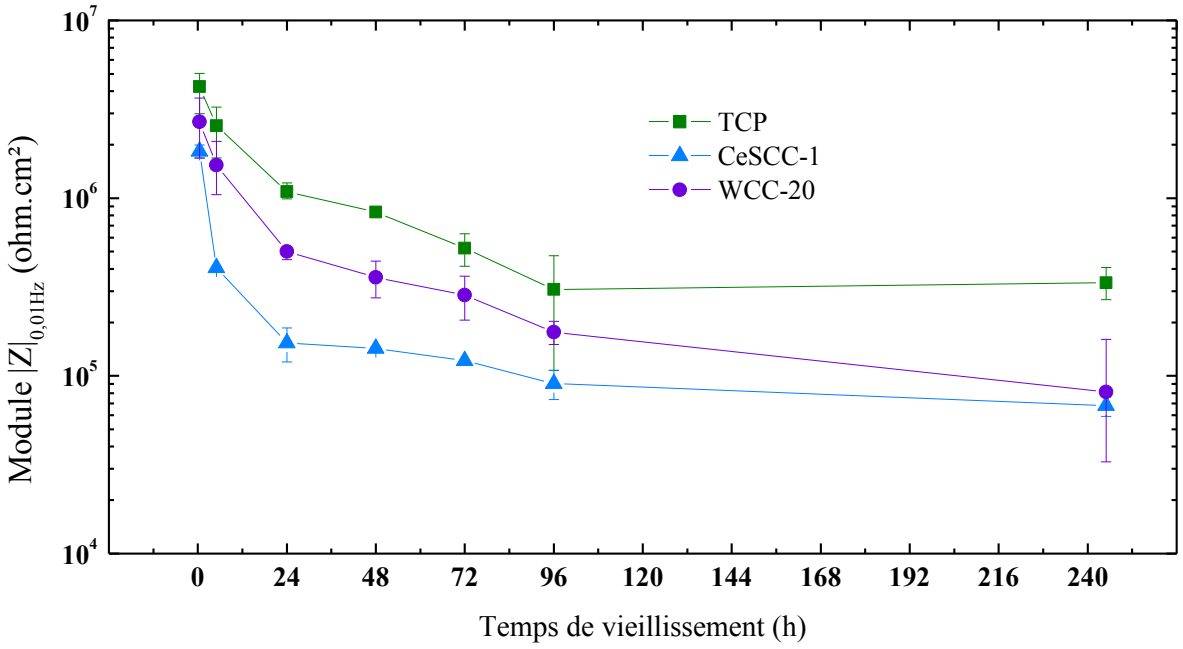


Figure IV.15 – Comparaison de l'évolution de la résistance globale (module d'impédance $|Z|_{0,01Hz}$) des couches de conversion TCP, CeSCC-1 et WCC-20 pour différents temps d'immersion dans l'électrolyte (0,1 mol/L de Na_2SO_4 et 10^{-3} mol/L de NaCl)

En comparant les résultats présentés sur la Figure III.23 et ceux de la Figure IV.15, il est clair que la configuration de cellule a une grande influence sur les performances

anticorrosion de couches de conversion. Le second type de cellule de corrosion (en configuration verticale) permet d'analyser le comportement électrochimique d'un système de corrosion en s'affranchissant d'éventuels produits de corrosion non adhérents mais présents sous forme de dépôt sur les éprouvettes étudiées en configuration horizontale. Ces résultats permettent de mettre en évidence une meilleure résistance de la couche WCC-20 par rapport à la couche CeSCC-1. La couche de référence TCP présente toujours les meilleures performances anticorrosion à ce stade de l'étude.

IV.2.b. Circuits électriques équivalents

Comme présenté dans le Chapitre I paragraphe I.4, plusieurs circuits électriques équivalents ont été proposés dans la littérature afin de représenter le comportement de couches de conversion [93,146,148,183–185,187,189,206]. Dans ces travaux, la concordance des résultats avec les circuits équivalents possibles a été vérifiée par le test d'adéquation Chi² et par la cohérence avec les résultats précédemment discutés. Un critère de simplicité a été aussi appliqué : c'est-à-dire que la corrélation des résultats des couches CeSCC-1 et WCC-20 avec un seul et même circuit qui présente seulement deux constantes de temps et un Chi² inférieur à 10^{-3} sur toute la durée du vieillissement est un gage de simplicité. Pour le TCP, des analyses préliminaires ont tout d'abord été effectuées à partir du circuit régulièrement rencontré dans la littérature (circuit introduit par Orazem [186] et utilisé par Li et al. [185]) (*cf.* Figure I.23). Les résultats présentés dans le Tableau IV.5 n'ont pas été convaincants au vu, d'une part, des valeurs de Chi² légèrement plus élevées que celles présentées par la suite mais surtout du fait des valeurs de C_{eff} faibles (entre 1 µF/cm² et 6 µF/cm²) ce qui justifie l'effet d'une couche interfaciale (oxyde natif) plutôt qu'un phénomène de transfert de charge (*cf.* I.5.a.ii).

Tableau IV.5 – Valeurs de chi² et de capacité effective C_{eff} obtenues à chaque temps d'immersion dans l'électrolyte (0,1 mol/L de Na_2SO_4 et 10^{-3} mol/L de NaCl) pour la couche TCP en fonction du circuit électrique proposé par Orazem et Tribollet [186] *et Li et al* [185]

	TCP				
	t_{0+5h}	t_{0+24h}	t_{0+48h}	t_{0+96h}	t_{0+245h}
Chi²	5.10^{-3}	4.10^{-3}	3.10^{-3}	5.10^{-3}	3.10^{-3}
C_{eff} (µF/cm²)	0,9	1,0	1,3	2,0	6,2

Le système pour corréler les résultats a donc dû intégrer un couple R//CPE supplémentaire : il s'agit de la capacité et de la résistance d'une couche d'oxyde interfaciale qui serait présente d'après la littérature. Les couches de conversion à base de chrome, de cérium ou

de tungstates devront être traitées différemment ce qui sera détaillé par la suite. Les circuits électriques sont présentés sur la Figure IV.16.

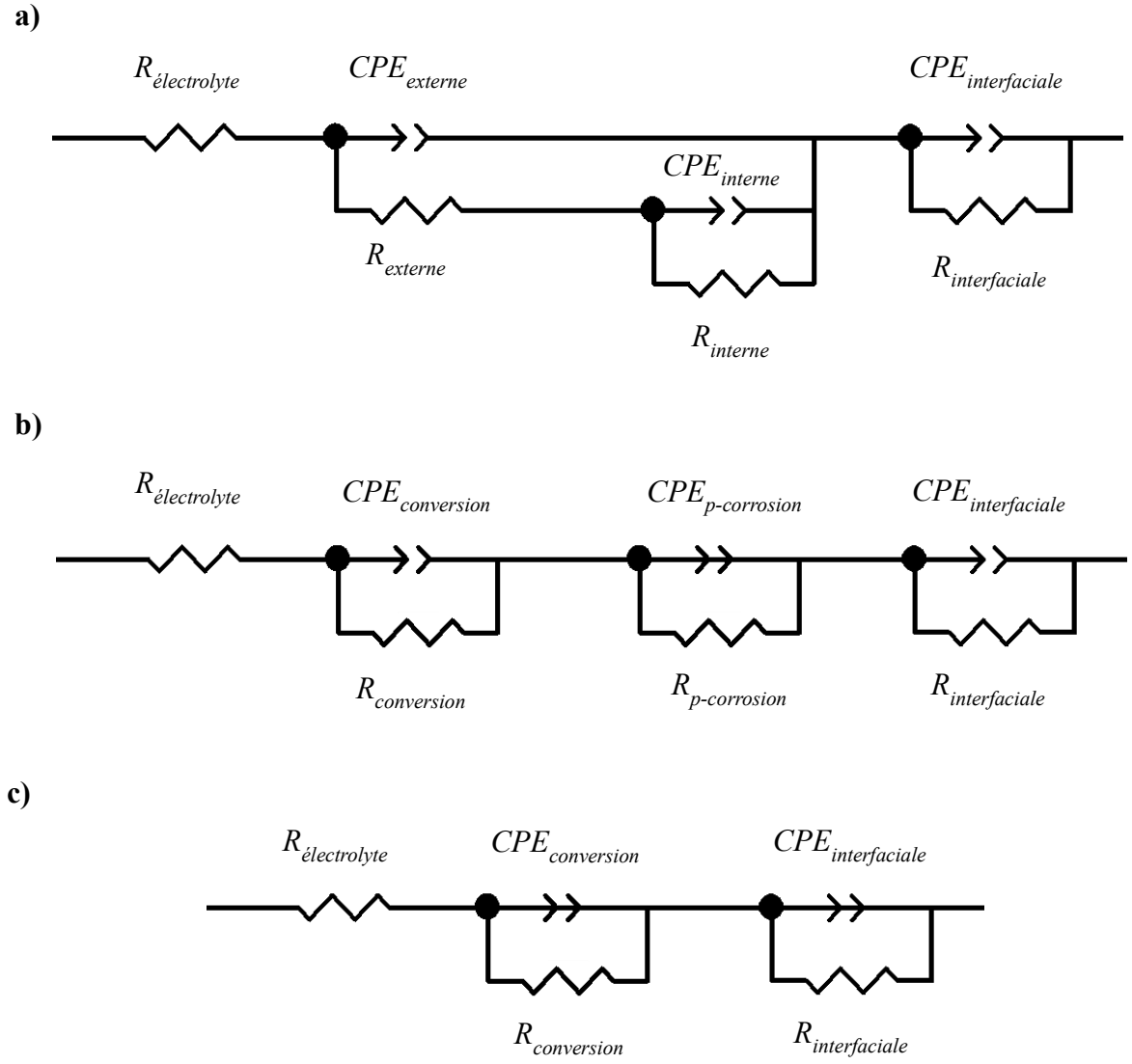


Figure IV.16 – Circuits électriques équivalents représentatifs du comportement électrochimique de la couche TCP de t_{0+5h} à t_{0+48h} (a), de la couche TCP de t_{0+96h} à t_{0+245h} (b) et des couches CeSCC-1 et WCC-20 de t_{0+5h} à t_{0+245h} (c)

Ces circuits s'inspirent de la littérature (*cf.* I.5.b.iii) et en particulier des travaux de Ende et al. [183]. Ils ont été validés sur des critères de répétabilité (utilisation du circuit pour plusieurs éprouvettes d'un même type de couche de conversion), de valeurs d'erreur (Chi²) et de conformité avec les autres résultats comme il sera détaillé par la suite. Il est important de souligner que la majorité des circuits électriques équivalents recensés dans la bibliographie pour ce type de revêtements ne permettent d'atteindre des valeurs de Chi² que de l'ordre de 5.10^{-3}. Dans le cas de ces travaux, les valeurs de Chi² sont de l'ordre de 5.10^{-4} et toujours inférieures

ou égales à 10^{-3} comme le montre le Tableau IV.6 pour les trois types de couche de conversion à différents temps d'immersion dans l'électrolyte. Les circuits électriques se composent de plusieurs couples R//CPE qui sont constitués de deux composants : il s'agit d'une résistance en parallèle avec un élément de phase constant (CPE, de l'anglais "Constant Phase Element") qui traduit un condensateur non idéal. Cette notion a été introduite dans le paragraphe I.4 du Chapitre I. Dus à l'absence de stabilité du système de conversion durant les premières minutes d'immersion dans l'électrolyte, les résultats SIE à $t_{0+30min}$ n'ont pas été analysés avec les circuits électriques équivalents.

Tableau IV.6 – Valeurs de chi² obtenues à chaque temps d'immersion dans l'électrolyte (0,1 mol/L de Na_2SO_4 et 10^{-3} mol/L de NaCl) pour les couches TCP, CeSCC-1 et WCC-20 en fonction du circuit électrique attribué

	Valeurs de Chi²				
	t_{0+5h}	t_{0+24h}	t_{0+48h}	t_{0+96h}	t_{0+245h}
TCP	6.10^{-4}	3.10^{-4}	2.10^{-4}	5.10^{-4}	1.10^{-4}
CeSCC-1	6.10^{-4}	5.10^{-4}	10.10^{-4}	5.10^{-4}	9.10^{-4}
WCC-20	4.10^{-4}	3.10^{-4}	4.10^{-4}	10.10^{-4}	5.10^{-4}

**TCP*

Les résultats de spectroscopie d'impédance électrochimique de la couche TCP ont été décrits par deux circuits électriques différents en fonction du temps d'immersion : le circuit a) (Figure IV.16-a) de t_{0+5h} à t_{0+48h} et le circuit b) (Figure IV.16-b) jusqu'à la fin de l'expérimentation à t_{0+245h}. De t_{0+5h} à t_{0+48h}, le circuit a) se compose de $R_{électrolyte}$, la résistance de l'électrolyte, de deux couples R//CPE en parallèle et d'un couple R//CPE en série. Ce circuit est cohérent avec les caractéristiques morphologiques de la couche de conversion TCP. En effet, les deux couples R//CPE en parallèle peuvent représenter les couches externe et interne du TCP observées par MET (respectivement $R_{externe}$//$CPE_{externe}$ et $R_{interne}$//$CPE_{interne}$ pour la couche externe et la couche interne). Le troisième couple R//CPE peut être assimilé à la fine couche interfaciale (1-3 nm) reformée sur l'alliage d'aluminium après l'étape de préparation de surface [207]. En effet, les valeurs de résistances $R_{interfaciale}$ sont élevées (environ 10^6 ohm.cm²) (Figure III.11) et quasi-identiques en début d'immersion à $t_{0+30min}$ pour les trois couches de conversion (TCP, CeSCC-1 et WCC-20). En outre, les valeurs de capacité effective C_{eff} calculées ne permettent pas d'attribuer ce dernier couple à la résistance du transfert de charge et à la capacité de double couche mais plutôt à la couche d'oxyde interfaciale. Le Tableau IV.7 confirme cette

hypothèse en présentant, pour chaque temps d'immersion dans l'électrolyte, les valeurs de capacité effective calculées via l'Equation IV.1 [186,208] :

$$C_{eff} = Q^{1/n} R^{(1-n)/n} \qquad \text{Eq. IV.1}$$

En début d'immersion, les valeurs de C_{eff} de la couche interfaciale sont du même ordre de grandeur que celles reportées par plusieurs auteurs pour des couches d'oxyde natif sur alliage d'aluminium 2024-T3 [137,138]. En effet, dans la littérature, les valeurs de C_{eff} sont comprises entre 4 et 7 µF/cm² pour une couche d'oxyde natif tandis qu'elles devraient être plus élevées (supérieures à 20 µF/cm²) s'il s'agit d'un phénomène de transfert de charge. Dans ces travaux, les valeurs C_{eff} restent stables durant les premiers temps d'immersion (environ 4 µF/cm²) puis augmentent d'un ordre de grandeur à t_{0+48h} pour la couche CeSCC-1 et à t_{0+245h} pour les couches TCP et WCC-20. Le phénomène de transfert de charge avec le substrat apparaît bien plus tard pour les couches TCP et WCC-20 comparées à la couche à base de cérium. Pour cette dernière, les valeurs C_{eff} sont d'ailleurs très élevées à partir de t_{0+48h} (23 µF/cm²) ce qui donne une information sur l'état de dégradation avancé de la couche. Dans l'absolu, pour ces valeurs élevées de C_{eff}, $R_{interfaciale}$ n'est pas purement liée à la couche interfaciale mais aussi à la contribution du transfert de charge. Ces résultats concordent avec l'évolution des valeurs de résistance globale qui diminuent plus rapidement pour cette couche CeSCC-1 (*cf.* Figure IV.15). En ce qui concerne la couche TCP, ce processus de corrosion est peu ou pas présent et se manifeste par une valeur de C_{eff} restant relativement faible (23 µF/cm²) à t_{0+245h}, signe du maintien au moins partiel de la couche interfaciale. Ceci est bien corrélé avec les observations microscopiques qui ont démontré une bonne durabilité de la couche TCP après 245 h d'immersion (*cf.* Figure IV.8). Ces résultats indiquent qu'il y a probablement une superposition de phénomènes physico-chimiques durant l'immersion (présence de la couche interfaciale et de transfert de charge). Ce phénomène est surtout marqué pour CeSCC-1 à partir de t_{0+48h} et WCC-20 à t_{0+245h} car l'état de corrosion est plus prononcé pour certaines couches.

Tableau IV.7 – Valeurs de capacité effective C_{eff} de la couche interfaciale obtenues pour les couches TCP, CeSCC-1 et WCC-20 à partir des valeurs de $R_{interfaciale}$, $CPE_{interfaciale}$ et $n_{interfaciale}$

	Capacité effective C_{eff} (µF/cm²)				
	t_{0+5h}	**t_{0+24h}**	**t_{0+48h}**	**t_{0+96h}**	**t_{0+245h}**
TCP	4,0	3,9	5,3	9,1	23,4
CeSCC-1	3,3	4,6	22,8	41,3	80,6
WCC-20	4,7	5,1	5,7	11,7	33,4

En début d'immersion, les données d'analyse de la couche TCP avec le circuit a) permettent d'analyser les trois phénomènes liés à la couche externe, la couche interne et la couche interfaciale. Deux de ces phénomènes, liés respectivement à la couche interne et à la couche interfaciale, sont présents sur la même gamme de fréquences (à basses fréquences) tandis que le signal de la couche externe apparaît à hautes fréquences. De t_{0+96h} à t_{0+245h}, le circuit a) n'est plus approprié car la couche TCP a évolué au cours de l'exposition à l'électrolyte. Ainsi, le comportement électrochimique du TCP est mieux décrit par le circuit b) présenté sur la Figure IV.16-b. Dans ce cas, le couple R//CPE lié à la couche interfaciale, est toujours présent mais, désormais, un seul couple $R_{conversion}$//$CPE_{conversion}$ permet de traduire le comportement de la couche de conversion (composée de la couche externe et de la couche interne). Les propriétés des couches interne et externe ne sont plus suffisamment différentes pour permettre de séparer les phénomènes. Cela est en accord avec la morphologie de la couche TCP et notamment l'apparente fusion de ces deux couches (interne et externe) observée par MEB après 245 h d'immersion telle que présentée sur la Figure IV.8. Enfin, un troisième et dernier couple $R_{p\text{-}corrosion}$//$CPE_{p\text{-}corrosion}$ traduit le comportement principalement résistif des produits de corrosion formés à la surface du revêtement ou au sein de la couche de conversion. Il s'agit de l'action auto-cicatrisante conférée à la couche par les chromates CrO_4^{2-} [146]. Ces derniers se réduisent au niveau des zones corrodées en oxy-hydroxyde $Cr(OH)_3$ et α-CrOOH afin de former un produit de corrosion dense et protecteur.

Le Tableau IV.8 montre l'évolution de la résistance, de l'admittance et du paramètre n des différents phénomènes physico-chimiques présents dans le système de conversion TCP. Ces valeurs sont extraites de l'analyse via l'utilisation du circuit a) de t_{0+5h} à t_{0+48h} et du circuit b) de t_{0+96h} à t_{0+245h}. Quel que soit le circuit électrique utilisé, la valeur de résistance de l'électrolyte reste stable tout au long de l'expérimentation (≈ 30-40 ohm.cm²). Ce tableau met surtout en évidence des valeurs élevées de résistance de la couche d'oxyde interfaciale $R_{interfaciale}$ (entre 10^5 et 10^7 ohm.cm²) comparées à celles des couches externe et interne (de l'ordre de 10^2 ohm.cm² pour $R_{externe}$ et de 10^3 ohm.cm² pour $R_{interne}$). De plus, les valeurs du paramètre n permettent d'obtenir des informations supplémentaires sur les couches et interfaces [186]. En effet, ce paramètre permet d'évaluer le taux d'hétérogénéité global (surfacique et en termes de composition et/ou de microstructure). Une valeur de n élevée (proche de 0,90) indique que la morphologie de la couche est homogène et présente peu de défauts (par exemple des pores). Les valeurs n de la couche externe et de la couche interne concordent avec les précédentes observations microscopiques (Figure IV.1 et Figure IV.2) et avec la littérature [67,146,185] en

ce qui concerne la différence de porosité dans une couche TCP. C'est-à-dire que la couche externe est moins dense (et plus hétérogène) avec un paramètre n égal à 0,77 alors que la couche interne est plus homogène avec n qui vaut 0,90. De plus, au cours des premiers temps d'immersion (t_{0+5h}, t_{0+24h} et t_{0+48h}), les diagrammes de Bode de la Figure III.11-b permettent de relever une valeur d'angle de phase maximale d'environ 70° pour la couche externe (HF) et une valeur maximale de 85° pour les couches interne et interfaciale (BF), ce qui coïncide avec les valeurs calculées du paramètre n. En effet, une couche dense, qui présente moins d'hétérogénéités, se manifeste, en SIE, par un angle de phase élevé et un paramètre n calculé proche de 1 [186].

Tableau IV.8 – Valeurs de résistance, capacité et paramètre n obtenues pour la couche TCP suite à l'analyse des résultats SIE via l'utilisation des circuits électriques a) et b)

		t_{0+5h}	t_{0+24h}	t_{0+48h}	t_{0+96h}	t_{0+245h}
		circuit a)			circuit b)	
$R_{électrolyte}$	*(Ω.cm²)*	10	30	37	34	30
$R_{externe}$	*(Ω.cm²)*	108	92	113	-	-
$CPE_{externe}$	*($x10^{-6}$ F/cm².s^n)*	2,8	3,3	3,4	-	-
$n_{externe}$		0,78	0,77	0,77	-	-
$R_{interne}$	*(Ω.cm²)*	2426	1350	1334	-	-
$CPE_{interne}$	*($x10^{-6}$ F/cm².s^n)*	0,6	1,3	1,0	-	-
$n_{interne}$		0,93	0,87	0,90	-	-
$R_{conversion}$	*(Ω.cm²)*	-	-	-	426	155
$CPE_{conversion}$	*($x10^{-6}$ F/cm².s^n)*	-	-	-	30,4	275,8
$n_{conversion}$		-	-	-	0,61	0,41
$R_{p\text{-}corrosion}$	*($x10^5$ Ω.cm²)*	-	-	-	4	3
$CPE_{p\text{-}corrosion}$	*($x10^{-6}$ F/cm².s^n)*	-	-	-	18,2	12,9
$n_{p\text{-}corrosion}$		-	-	-	0,89	0,81
$R_{interfaciale}$	*($x10^5$ Ω.cm²)*	62	15	10	2	0,5
$CPE_{interfaciale}$	*($x10^{-6}$ F/cm².s^n)*	3,0	4,1	4,9	8,5	23,3
$n_{interfaciale}$		0,92	0,88	0,87	0,89	0,96

Pour des temps d'immersion plus longs dans l'électrolyte (t_{0+96h} et t_{0+245h}), la dégradation progressive du TCP se traduit par une diminution de la résistance des couches interne et interfaciale, du paramètre n ainsi que par une augmentation des valeurs d'admittance. Ces évolutions cohérentes entre elles peuvent aussi être corrélées aux analyses morphologiques qui ont montré la formation de pores et de défauts à l'interface entre le substrat et la couche de conversion au cours de l'immersion dans l'électrolyte. Ces défauts pourront être à l'origine d'une augmentation du flux d'ions agressifs pénétrant dans le système de conversion et mener,

à terme, à la dégradation du système [93]. L'effet barrière (ce qui sous-entend une résistance globale élevée) qui était caractéristique des couches interne et interfaciale s'estompe au cours de l'exposition à l'électrolyte. Ainsi, la résistance de la couche de conversion vaut environ 425 ohm.cm² à t_{0+96h} et 155 ohm.cm² à t_{0+245h} ce qui est très faible comparée à la valeur de résistance de la couche interne en début d'immersion (respectivement 2426 ohm.cm², 1350 ohm.cm² et 1334 ohm.cm² à t_{0+5h}, t_{0+24h} et t_{0+48h}). De même, la résistance de la couche interfaciale décroît de 62.10^5 ohm.cm² à t_{0+5h} à $0,5.10^5$ ohm.cm² après 245 h d'immersion. La chute des valeurs de n est conséquente puisque ce paramètre était autour de 0,77 (couche externe) et 0,90 (couche interne) de t_{0+5h} à t_{0+48h} alors qu'il se situe à environ 0,40 en fin d'exposition pour la couche de conversion (combinaison de la couche externe et interne) ce qui est cohérent avec la présence accrue de défauts. En parallèle, des valeurs de résistance sont mesurées pour les produits de corrosion ($R_{p\text{-}corrosion}$ vaut 3.10^5 ohm.cm² et $n_{p\text{-}corrosion}$ vaut environ 0,80 à t_{0+245h}). Ces valeurs élevées de résistance sont en accord avec la formation de produits de corrosion protecteurs. Comme décrit par la littérature, ces produits de corrosion protecteurs sont formés grâce au comportement actif du Cr(III) oxydé sous forme Cr(VI) et qui se réduit à l'état +III au niveau des zones attaquées. Ainsi, après 245 h d'expérimentation, un remplissage de la couche a été observé par MEB (Figure IV.8-b) et une seule piqûre a été relevée sur la surface exposée des éprouvettes TCP (Figure IV.11-a). Cette piqûre semble être colmatée par un produit de corrosion blanchâtre. La valeur de n relativement élevée pour les produits de corrosion ($n_{p\text{-}corrosion}$ qui vaut environ 0,8-0,9) est cohérente avec l'hypothèse de produits de corrosion denses et protecteurs.

Les couches de conversion CeSCC-1 et WCC-20 ont également été analysées via l'utilisation de circuits électriques équivalents. Un seul et unique circuit permet de corréler les résultats SIE de ces couches tout au long de l'immersion, il s'agit du circuit c) présenté sur la Figure IV.16-c. Ce circuit a été sélectionné sur les mêmes critères que les deux précédents (Chi² de l'ordre de 10^{-4}, cohérence avec les résultats). Il se compose de deux couples R//CPE en série avec la résistance de l'électrolyte $R_{électrolyte}$. Un premier couple $R_{interfaciale}$//$CPE_{interfaciale}$ dont le signal apparaît à BF correspond à la couche interfaciale. Ceci a été confirmé par les valeurs de capacité effective C_{eff} discutées précédemment. Le fait que les valeurs de C_{eff} de la couche interfaciale soient similaires pour le premier temps d'immersion (*cf.* Tableau IV.7, première colonne) pour les trois couches démontrent que le phénomène physicochimique en jeu est le même : à savoir l'effet barrière de la couche d'oxyde recréé après le prétraitement de surface. Toutefois, il sera vu par la suite que les résistances sont différentes, signe probable d'une

différence de morphologie de la couche. A partir de t_{0+48h} pour CeSCC-1 et à t_{0+245h} pour WCC-20, la capacité effective devient plus élevée ce qui traduit la présence d'un processus de transfert de charge à l'interface avec le substrat en plus de la présence de la couche interfaciale. Il est alors possible de considérer que le circuit électrique ne représente pas exactement la réalité du système électrochimique. Les éléments du circuit électrique ne seront alors quantifiés que lorsque C_{eff} < 20 µF/cm². La couche interfaciale présente principalement sous la couche CeSCC-1 et, dans une moindre mesure, sous la couche WCC-20 est d'ailleurs plus altérée par l'immersion que celle située sous le TCP. Le second couple $R_{conversion}$//$CPE_{conversion}$ représente la couche de conversion complète, c'est-à-dire la combinaison de la couche externe et de la couche interne. Cela traduit que, dès le début d'immersion, les propriétés des deux couches ne sont pas discernables. Le fait que les deux couches ne soient pas distinctes en SIE pourrait indiquer que les deux couches ont des propriétés similaires ou que l'une des couches ne peut être sondée par exemple du fait de sa grande porosité. Les observations microscopiques ont mis en évidence une interface très diffuse entre la couche externe et la couche interne mais ne permettent pas de trancher sur ces deux points.

De la même manière que pour la couche TCP, les valeurs de résistance, admittance et paramètre n, ont été calculées pour les couches CeSCC-1 et WCC-20 et sont présentées dans le Tableau IV.9 (CeSCC-1) et le Tableau IV.10 (WCC-20). Ces valeurs varient en fonction du type d'inhibiteur de corrosion utilisé et le comportement global diffère également.

Les différentes grandeurs du Tableau IV.9 mettent en évidence de faibles performances de la couche CeSCC-1 comparées à celles de la couche de référence TCP. En effet, la résistance de la couche interfaciale est bien inférieure à celle du TCP en début d'immersion ($3{,}4.10^5$ ohm.cm² à t_{0+5h} pour la couche CeSCC-1 contre 62.10^5 ohm.cm² pour la couche TCP). Il a été précédemment souligné que la dégradation de la couche CeSCC-1 était très rapide en début d'expérimentation (*cf.* Figure III.11-c et -d). Cela est confirmé par cette rapide dégradation de la résistance de la couche interfaciale dès le début de l'immersion, signe d'une diminution de l'épaisseur ou d'une augmentation de la porosité de cette couche. Les valeurs de résistance de la couche de conversion sont également faibles puisque $R_{conversion}$ vaut 251 ohm.cm² à t_{0+5h}. Pour rappel, la couche interne du TCP propose une résistance supérieure à 10^3 ohm.cm² pour ce même temps (*cf.* Tableau IV.8). Cependant, la dégradation de la couche CeSCC-1 se stabilise rapidement après l'immersion dans l'électrolyte au même titre que les valeurs de résistances. Cette dégradation rapide de la couche suivie d'une stabilisation des performances a déjà été mise en évidence par la comparaison des courbes OCP présentées sur

la Figure III.8-b. Ainsi, la résistance de la couche interfaciale est maintenue à environ $1{,}5.10^5$ ohm.cm² jusqu'à la fin de l'exposition à l'électrolyte. La couche CeSCC-1 a donc été sujette à un processus de corrosion dans les premiers temps d'immersion probablement à cause des nombreux pores présents à l'interface (très diffuse) entre la couche externe et la couche interne. Cette porosité a pu engendrer une diffusion rapide des ions agressifs à travers la couche. Ce dernier point se manifeste en partie par l'augmentation des valeurs d'admittance $CPE_{conversion}$ et $CPE_{interfaciale}$ avec le temps (*cf.* Tableau IV.9). Par ailleurs, le rôle actif du cérium contre la corrosion est souligné par l'évolution de la résistance de la couche de conversion. Après 24 h d'immersion, celle-ci augmente jusqu'à atteindre une valeur de 217 ohm.cm² à t_{0+48h}. Cette augmentation de la résistance signifie que des produits de corrosion se sont formés et ont colmaté, en partie, la couche de conversion. Ces produits sont cependant faiblement protecteurs. En effet, les valeurs de paramètre n très proches de 0,50 tout au long de l'immersion indiquent la présence de défauts dans la couche et la présence de produits de corrosion donc la possibilité de diffusion d'espèces agressives à travers la couche. Ce dernier phénomène se traduit généralement par la formation de produits de corrosion peu denses et faiblement protecteurs [148]. Contrairement au TCP, l'apparition de produits de corrosion n'a pas pu être représentée par l'ajout d'un couple R//CPE sur le circuit électrique équivalent. Il s'agit donc d'un phénomène qui apparait dans la même gamme de fréquences que celle de l'effet barrière de la couche de conversion, c'est-à-dire un phénomène peu résistif (R d'environ 10^3 ohm.cm² contre $R_{interfaciale}$ de 10^5 ohm.cm²).

Tableau IV.9 – Valeurs de résistance, capacité et paramètre n obtenues pour la couche CeSCC-1 suite à l'analyse des résultats SIE via l'utilisation du circuit électrique c)

		t_{0+5h}	t_{0+24h}	t_{0+48h}	t_{0+96h}	t_{0+245h}
		circuit c)				
$R_{électrolyte}$	*(Ω.cm²)*	41	34	39	38	40
$R_{conversion}$	*(Ω.cm²)*	251	128	217	494	1263
$CPE_{conversion}$	*($x10^{-6}$ F/cm².s^n)*	57,5	183,5	183,5	251,7	293,3
$n_{conversion}$		0,53	0,46	0,47	0,46	0,47
$R_{interfaciale}$	*($x10^5$ Ω.cm²)*	3	1	1	1	2
$CPE_{interfaciale}$	*($x10^{-6}$ F/cm².s^n)*	4,4	20,9	25,9	33,5	50,6
$n_{interfaciale}$		0,90	0,91	0,90	0,87	0,81

Les résultats d'analyse SIE de la couche de conversion WCC-20 sont présentés dans le Tableau IV.10. Bien que le circuit électrique validé soit le même que celui de la couche CeSCC-1, cette couche de conversion présente un comportement électrochimique différent de

celui des deux couches précédentes (TCP et CeSCC-1). Tout comme le TCP, la dégradation de la couche s'initie assez tard après le début de l'immersion dans l'électrolyte. Les valeurs de résistance de la couche interfaciale encore élevées en cours d'exposition ($R_{interfaciale}$ vaut 3.10^6 ohm.cm² à t_{0+5h} et environ 6.10^5 ohm.cm² à t_{0+24h}) confirment ce point. L'apparition tardive car réellement manifestée à t_{0+245h} du processus de corrosion a été soulignée par le calcul de la capacité effective C_{eff} (*cf.* Tableau III.3) et est en bon accord également avec des observations de l'état de surface pendant l'expérimentation. En effet, lors des contrôles visuels journaliers, la présence d'une grosse piqûre n'a été relevée qu'à partir de 96 h d'immersion et ce, sur trois éprouvettes différentes. WCC-20 tout comme CeSCC-1 présente une résistance de couche de conversion relativement faible (environ 160 à 180 ohm.cm²) en début d'immersion. Cependant, l'homogénéité globale de cette couche est plus prononcée puisque le paramètre n est stabilisé vers une valeur de 0,65. Ceci concorde avec les observations microscopiques de la Figure IV.10 puisque, malgré la présence de fissures qui ont initié le processus de corrosion et donc la diffusion des ions agressifs, la couche de conversion semble parfaitement intacte sur le reste de la surface. Dans ce cas les produits de corrosion participent à la protection anticorrosion. Dans le cas du WCC-20, l'effet des produits de corrosion n'est pas distinguable de celui de la couche de conversion. Leur action anticorrosion est manifestement moins efficace que celle des produits formés à partir du TCP (R d'environ 10^3 ohm.cm² pour le WCC-20 contre $R_{p\text{-}corrosion}$ de 3.10^5 ohm.cm² pour le TCP).

Tableau IV.10 – Valeurs de résistance, capacité et paramètre n obtenues pour la couche WCC-20 suite à l'analyse des résultats SIE via l'utilisation du circuit électrique c)

		t_{0+5h}	t_{0+24h}	t_{0+48h}	t_{0+96h}	t_{0+245h}
		circuit c)				
$R_{électrolyte}$	*(Ω.cm²)*	42	41	44	40	40
$R_{conversion}$	*(Ω.cm²)*	161	182	136	173	141
$CPE_{conversion}$	*($x10^{-6}$ F/cm².s^n)*	24,7	44,2	154,3	124,6	275,8
$n_{conversion}$		0,67	0,68	0,65	0,58	0,64
$R_{interfaciale}$	*($x10^5$ Ω.cm²)*	30	6	3	1	0,5
$CPE_{interfaciale}$	*($x10^{-6}$ F/cm².s^n)*	4,2	5,2	7,3	11,4	32,6
$n_{interfaciale}$		0,93	0,93	0,91	0,91	0,86

Finalement, la bonne corrélation entre les circuits électriques équivalents et les résultats expérimentaux est mise en évidence grâce aux diagrammes de Bode de la Figure IV.17. Les courbes basées sur les circuits électriques équivalents concordent parfaitement avec les courbes SIE expérimentales dans la gamme de temps validée ci-dessus. Au contraire, l'inadéquation du

modèle, discutée précédemment pour CeSCC-1 (à partir de t_{0+48h}) et WCC-20 (à t_{0+245h}) est bien observée pour des temps d'immersion de 245h (*cf.* Figure IV.17-d et –f) avec une forte dispersion à basses fréquences.

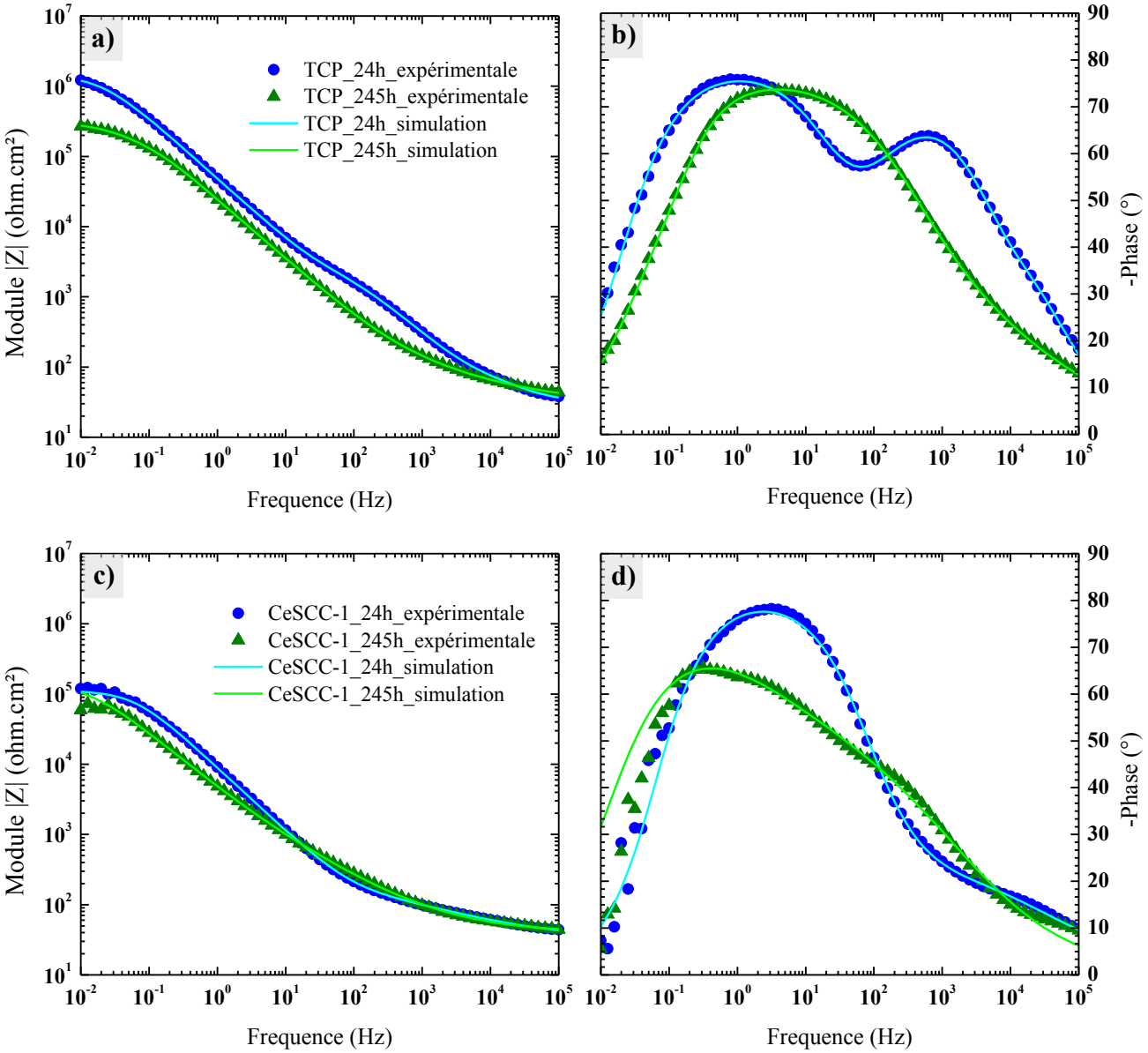


Figure IV.17 – Diagrammes de Bode expérimentaux (points) et issus de la simulation (trait) des couches de conversion TCP (a et b) et CeSCC-1 (c et d) pour différents temps d'immersion (t_{0+24h} et t_{0+245h}) dans l'électrolyte (0,1 mol/L de Na_2SO_4 et 10^{-3} mol/L de NaCl). Représentation du module de l'impédance (a et c) et de l'angle de phase (b et d) en fonction de la fréquence

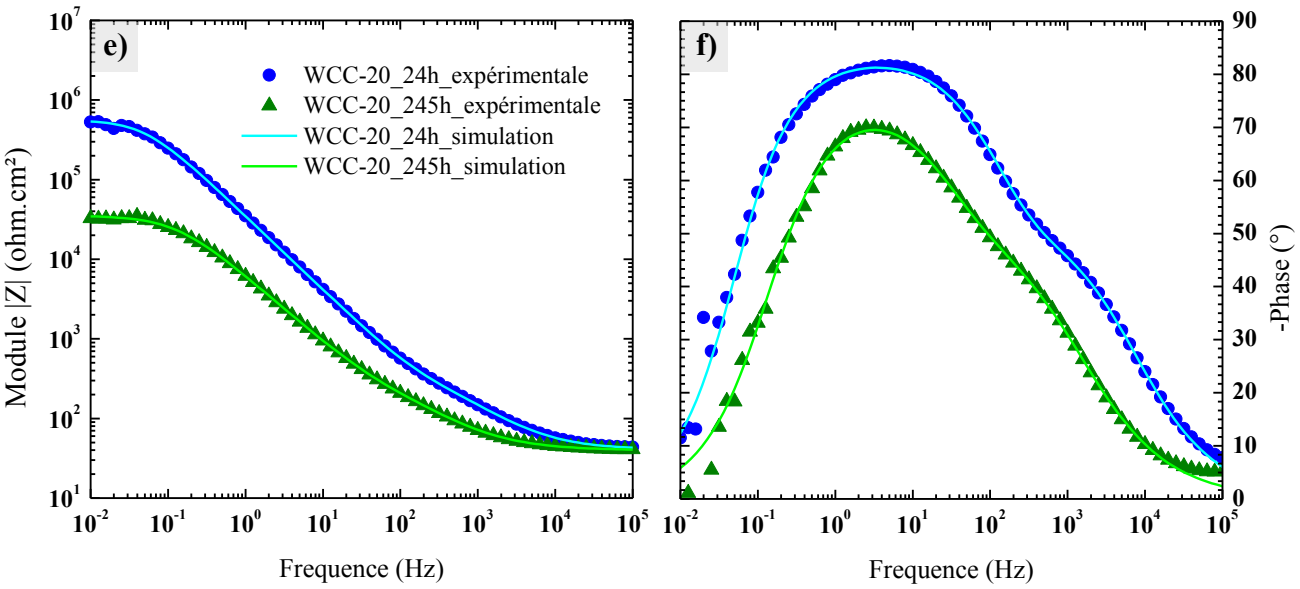


Figure IV.17bis – Diagrammes de Bode expérimentaux (points) et issus de la simulation (trait) de la couche de conversion WCC-20 (e et f) pour différents temps d'immersion (t_{0+24h} et t_{0+245h}) dans l'électrolyte (0,1 mol/L de Na_2SO_4 et 10^{-3} mol/L de NaCl). Représentation du module de l'impédance (e) et de l'angle de phase (f) en fonction de la fréquence

L'analyse des résultats de spectroscopie d'impédance électrochimique via les circuits électriques équivalents permet de faire des hypothèses sur l'importance et le rôle de chaque composante d'un système de conversion. Au début de l'immersion dans l'électrolyte, les résultats sont cohérents avec la littérature sur le maintien partiel de la couche d'oxyde natif (couche interfaciale) [137,138]. La résistance de cette couche est très élevée compte tenu de son épaisseur qui serait de l'ordre de 3-4 nm. Il s'agit donc de la véritable couche barrière du système de conversion. Au cours du temps, $R_{interfaciale}$ diminue ce qui signifie que la couche devient moins protective. Des produits de corrosion se forment alors au sein du système de conversion. Il n'est pas possible de les distinguer pour les couches CeSCC-1 et WCC-20 alors que le circuit a) permet d'estimer leur résistance à environ 5.10^5 ohm.cm² pour le TCP ce qui corrèle avec l'effet protecteur plus efficace de cette couche TCP. La couche externe intervient peu dans l'effet barrière du système de conversion. Elle présente dans les trois cas une faible résistance, qui est plus faible que celle de la couche interne lorsqu'il est possible de le calculer (seulement dans le cas du TCP).

Finalement, cette approche à l'analyse SIE de couches de conversion pourra être complétée par des caractérisations supplémentaires, notamment après l'exposition à l'électrolyte ou en faisant varier les paramètres du système de conversion (épaisseur et morphologie des couches internes et externes par exemple) pour valider le modèle.

IV.3. Synthèse du chapitre

Les travaux présentés dans ce chapitre ont porté sur l'étude des performances anticorrosion d'une couche de conversion de référence à base de Cr^{3+} (TCP) en comparaison avec deux solutions alternatives exemptes de chrome : une couche à base de Ce^{3+} (CeSCC-1) et une couche à base de WO_4^{2-} (WCC-20). La durabilité de ces revêtements a été évaluée par une immersion contrôlée dans un électrolyte semi-agressif (0,1 mol/L de Na_2SO_4 et 10^{-3} mol/L de NaCl). L'utilisation de techniques d'observation comme la microscopie électronique à balayage (MEB) et en transmission (MET), couplées à une analyse électrochimique fine (SIE) via l'utilisation de circuits électriques équivalents, a permis une meilleure compréhension de l'influence de chaque composante de ces systèmes de conversion. Des hypothèses sur le rôle de chacune des couches (interfaciale, interne et externe) dans le processus de dégradation ont pu être émises. Même si la couche de référence TCP a montré de meilleures performances, la couche de conversion WCC-20 a présenté un comportement intéressant et prometteur. A l'inverse, la couche CeSCC-1 manifeste une dégradation très rapide dans cet électrolyte.

En ce qui concerne la couche TCP, les analyses ont mis en évidence une évolution de la microstructure au cours de l'exposition à l'électrolyte. Ceci a été accompagné par la formation de produits de corrosion initiés par le processus de corrosion. L'étude a souligné les bonnes propriétés d'autocicatrisation du chrome puisque les produits de corrosion générés sont très résistants. Bien qu'il faille encore valider certains points à propos du modèle utilisé, cela se corrèle parfaitement avec l'état de surface et la morphologie des couches après exposition à l'électrolyte.

Les valeurs de résistance des couches de conversion sont généralement de l'ordre de 10^2-10^3 ohm.cm². Elle est toutefois plus élevée en début d'immersion dans l'électrolyte pour la couche de référence TCP ce qui est probablement lié à la qualité de la couche interne et à l'épaisseur de couche de conversion (85 nm pour le TCP contre environ 70 nm pour CeSCC-1 et WCC-20).

Deux modes de dégradation ont été observés : une dégradation globale de la couche initiée par la formation de piqûres de corrosion pour CeSCC-1 (corrélée à la présence de pores à l'interface couche interne/couche externe) et une dégradation localisée avec la présence de fissures pour WCC-20 (corrélée à la présence de discontinuités dans la couche interne).

L'introduction d'une couche barrière (dite couche interfaciale) a permis de construire des circuits équivalents plus représentatifs des systèmes de conversion. Cela était également en

accord avec la littérature sur le fait qu'une couche d'oxyde natif se reforme après la préparation de surface et est maintenue au moins partiellement après conversion. La résistance de la couche interfaciale et très élevée en début d'exposition aux ions agressifs et diminue peu à peu. Pour des échantillons sains, cette résistance est de l'ordre de 10^6 ohm.cm² (résistance globale à $t_{0+30min}$) comme attendu et ce, pour les trois types de revêtements. Une fois que le processus de corrosion apparaît, cette résistance décroît pour les trois couches, et ce, plus rapidement pour la couche à base de cérium.

Afin d'améliorer les performances de ces deux couches de conversion alternatives, il peut être intéressant de moduler l'épaisseur de la couche. Cependant, cette étude révèle aussi qu'une attention particulière doit être apportée à la qualité de la couche interne puisque la présence de défauts mène à la dégradation de la couche sous-jacente (couche interfaciale).

Finalement, cette étude a permis de mieux comprendre le rôle de chacune des couches : i) une couche interfaciale joue le rôle d'effet barrière vis-à-vis de l'électrolyte ; ii) lorsqu'elle ne présente pas de défauts, une couche interne protège cette couche interfaciale et iii) enfin, une couche externe, qui n'offre pas d'effet barrière reste un réservoir en inhibiteur de corrosion. Ces résultats donnent donc un nouvel aperçu ainsi que plusieurs perspectives de recherche relatives à l'optimisation des couches de conversion sans chrome. C'est pourquoi le prochain chapitre s'axera plus précisément sur l'influence des conditions d'élaboration dans le but d'améliorer la qualité de la couche, et par conséquent, les performances anticorrosion.

Chapitre V :

Optimisation des couches de conversion en vue d'un transfert industriel

Chapitre V :

Chapitre V : Optimisation des couches de conversion à base de WO_4^{2-} 162

V.1. Influence des conditions de stockage 165

V.2. Optimisation des paramètres de conversion chimique 166

V.2.a. Influence de la concentration et du temps de conversion 167

V.2.b. Influence du pH dans la solution de conversion 173

i. Nature de l'acide 173

ii. Optimisation de la valeur de pH 177

iii. Utilisation de solution tampon 184

V.2.c. Analyse via l'utilisation de circuits électriques équivalents 188

V.3. Effet du post-traitement 192

V.3.a. Ajout du post-traitement PACS sur la couche de référence TCP 193

V.3.b. Ajout du post-traitement PACS sur les couches à base de tungstates 195

i. Eprouvettes converties à pH 3,9 195

ii. Eprouvettes converties à pH 4,7 197

V.4. Synthèse du chapitre 199

Ce dernier chapitre se concentre sur l'optimisation de la formulation et sur l'étude d'un paramètre opératoire, le temps de traitement. Pour cette étude, l'inhibiteur de corrosion à base de tungstate, qui est le plus prometteur à l'issue des travaux précédents, a été retenu et sera étudié plus en détails. Le Tableau III.1 recense les gammes des variations qui seront étudiées dans ce chapitre pour les trois paramètres étudiés : concentration en inhibiteur, pH, temps de conversion.

Tableau V-1 – Composition et abréviations des couches de conversion présentées dans cette étude d'optimisation

Précurseurs	Inhibiteur de	Concentration en	Abréviation
Couches de conversion de référence			
$K_2ZrF_6 + Cr_2(SO_4)_3$	Cr^{3+}	0,004 mol/L	TCP
Couches de conversion sans chrome			
$K_2ZrF_6 + Na_2WO_4$	WO_4^{2-}		WCC-X-T-A

Paramètres variables pour une couche WCC-X-T-A	
X (concentration)	de 4 (0,004 mol/L) à 40 (0,040 mol/L)
T (temps)	2,5 min / 5 min / 10 min / 15 min
A (pH)	pH3 / pH3,9 / pH4,7 / pH4,7t (t pour tamponné)

Dans un premier temps, une brève étude sera présentée sur les conditions de stockage des éprouvettes entre l'étape de conversion et l'étape de caractérisation.

Un volet important de ce chapitre se focalisera ensuite sur l'influence de plusieurs paramètres opératoires tels que la concentration en inhibiteur de corrosion, le temps de conversion ainsi que le pH. Pour le premier paramètre, il s'agit d'une variation de concentration en WO_4^{2-} issu du précurseur Na_2WO_4. Les gammes de concentration, de temps et de pH étudiées seront présentées dans chacune des sous-parties correspondantes. Une analyse SIE via l'utilisation de circuits électriques équivalents sera effectuée sur la couche de conversion la plus performante.

Enfin, une dernière partie sera consacrée à l'influence de l'ajout d'un post-traitement sur les performances anticorrosion. Ce post-traitement, le PACS (qui signifie "Passivation After Conversion Sealing") basé sur un protocole breveté et commercialisé (TCS-PACS), sera appliqué sur la référence à base de chrome trivalent, en comparaison des couches de conversion à base de tungstate.

V.1. Influence des conditions de stockage

Quelques études bibliographiques ont démontré que les conditions de stockage telles que la température et la durée de stockage avaient une influence sur la morphologie des couches de conversion [49,133]. Dans ces travaux sur le stockage, seule l'influence du temps de stockage entre l'élaboration et l'analyse des éprouvettes a été évaluée. Les travaux précédemment exposés dans le Chapitre IV se basaient sur un temps de stockage de 30 jours à température ambiante. Afin de se rapprocher des délais de production industrielle, un temps de stockage plus court (6 jours) a été évalué.

Les résultats de résistance globale présentés sur la Figure V.1 permettent de comparer l'influence du temps de stockage sur les performances de la couche WCC-20. Cette expérimentation a également été réalisée sur la couche de référence TCP et suit la même tendance.

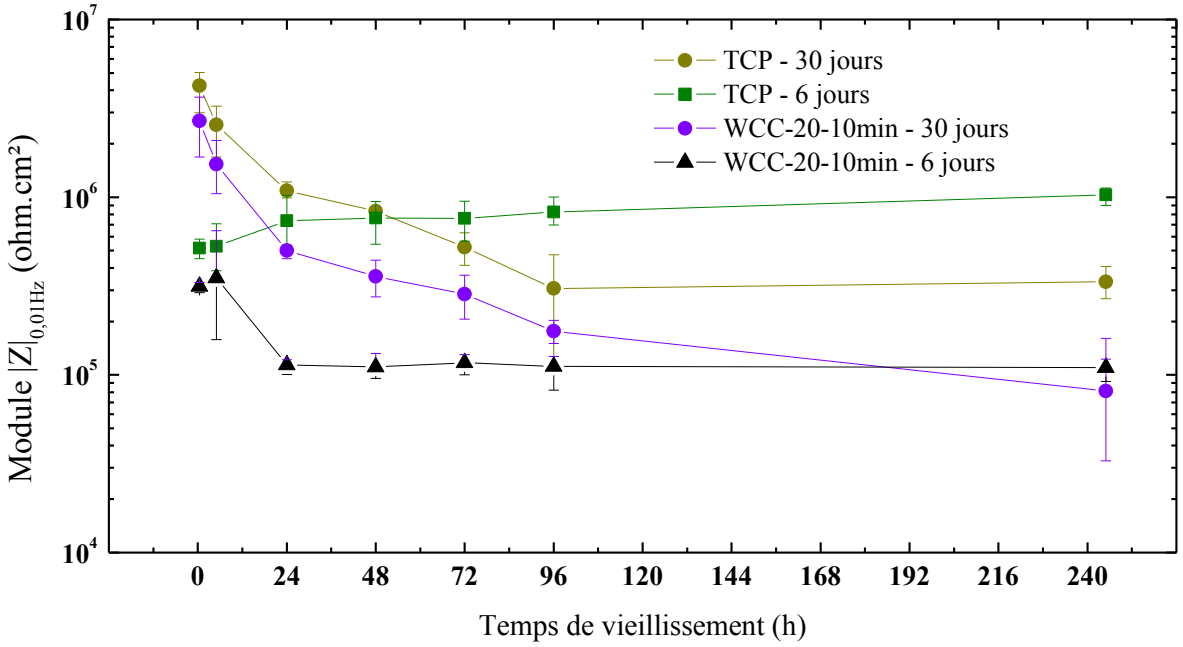


Figure V.1 – Comparaison de l'évolution de la résistance globale (module d'impédance $|Z|_{0,01Hz}$) des couches de conversion TCP et WCC-20-10min stockées 30 ou 6 jours avant analyse SIE pour différents temps d'immersion dans l'électrolyte (0,1 mol/L de Na_2SO_4 et 10^{-3} mol/L de NaCl)

En début d'exposition à l'électrolyte (0,1 mol/L de Na_2SO_4 et 10^{-3} mol/L de NaCl), les valeurs de résistance globale des couches TCP et WCC-20-10min stockées 30 jours sont supérieures à celles des couches stockées 6 jours. En effet, pour 30 jours, la valeur moyenne de résistance globale est d'un ordre de grandeur supérieur à la couche stockée seulement 6 jours

(à $t_{0+30min}$, R_{glob} vaut respectivement $4,2.10^6$ ohm.cm² et $2,7.10^6$ ohm.cm² pour le TCP et WCC-20-10min après 30 jours de stockage contre $5,2.10^5$ ohm.cm² et $3,1.10^5$ ohm.cm² après 6 jours). Guo et al. [49] justifient ces meilleures performances après stockage par un phénomène de densification de la couche. Dans le cas de la couche WCC-20-10min stockée 6 jours, la résistance évolue pour les premiers temps d'immersion dans l'électrolyte car le système n'est pas encore stable. Cependant, les valeurs se stabilisent rapidement à partir de t_{0+24h} et ce pour toute la durée de l'immersion que ce soit pour le TCP ou le WCC-20-10min. En revanche, les couches stockées 30 jours voient leur résistance globale diminuer continuellement. En effet, toujours selon Guo et al. [49], la densification mènerait ensuite à la formation de fissures lors de l'immersion dans l'electrolyte. Les fissures étant traversantes, elles sont un chemin préférentiel pour l'électrolyte ce qui peut expliquer cette baisse de performances pour un temps de stockage plus long (c'est-à-dire la chute de la résistance globale). D'autre part, Li et al. [133] ont démontré qu'un temps de stockage long de 7 jours au lieu d'un seul amplifie le caractère hydrophobe de la surface de la couche (d'environ 60° après 7 jours contre 6° après un jour). Ils associent donc l'augmentation de la résistance à l'augmentation de ce caractère hydrophobe de la couche mais également à la disparition de défauts au niveau de la couche interfaciale avec le temps. En fin d'expérimentation à t_{0+245h}, les couches TCP et WCC-20-10min stockées seulement 6 jours présentent, respectivement, une résistance globale stabilisée de 10^6 ohm.cm² et 10^5 ohm.cm² alors que celles stockées pendant 30 jours se dégradent encore ($3,3.10^5$ ohm.cm² pour le TCP et $8,1.10^4$ ohm.cm² pour le WCC-20-10min). De plus, en ce qui concerne la couche WCC-20-10min stockée 30 jours, les résultats sont hétérogènes puisque les barres d'erreur (sur une moyenne de trois éprouvettes) sont accentuées.

V.2. Optimisation des paramètres de conversion chimique

Dans cette partie, les performances anticorrosion de la couche de conversion à base de tungstate stockée 6 jours ont été comparées à celles du système de référence TCP. Les conditions d'analyse SIE restent inchangées par rapport au chapitre précédent (*cf.* Chapitre IV) ; c'est-à-dire que les éprouvettes sont positionnées à la verticale dans 230mL d'électrolyte. De la même manière que dans le Chapitre IV, cette étude s'appuie sur de nombreuses caractérisations microstructurales (MEB, MET) afin de comprendre l'influence des paramètres sur la morphologie des couches et, en parallèle, sur les performances anticorrosion. Les performances sont évaluées dans une première approche par la résistance globale à t_{0+245h} dans une visée comparative. Bien que ce critère ne soit pas suffisant et ne rende pas compte du comportement

global, il sera tout de même étudié afin d'obtenir une évaluation rapide de l'état de dégradation des couches de conversion. Sur l'échantillon optimisé, le comportement au cours de l'immersion et les spectres SIE seront analysés via l'utilisation de circuits électriques équivalents.

V.2.a. Influence de la concentration et du temps de conversion

Les travaux ont tout d'abord consisté à étudier l'effet de la concentration en tungstate et du temps de conversion sur des échantillons d'alliage d'aluminium AA 2024-T3. Les échantillons préalablement dégraissés et décapés, ont été plongés dans des bains de conversion à base de tungstate, thermostatés à 40°C avec un protocole identique à celui décrit dans le Chapitre II. En se basant sur les résultats d'optimisation de la concentration en tungstate présentés dans le Chapitre III, l'étude a été reprise pour tester les couches dans la configuration des cellules de corrosion plus représentative du test en brouillard salin (avec éprouvette en configuration verticale) et pour étudier de nouvelles combinaisons de concentrations et de temps. Les valeurs de R globale après 245 h d'immersion dans l'électrolyte (0,1 mol/L de Na_2SO_4 et 10^{-3} mol/L de NaCl) sont représentées sur la Figure V.2.

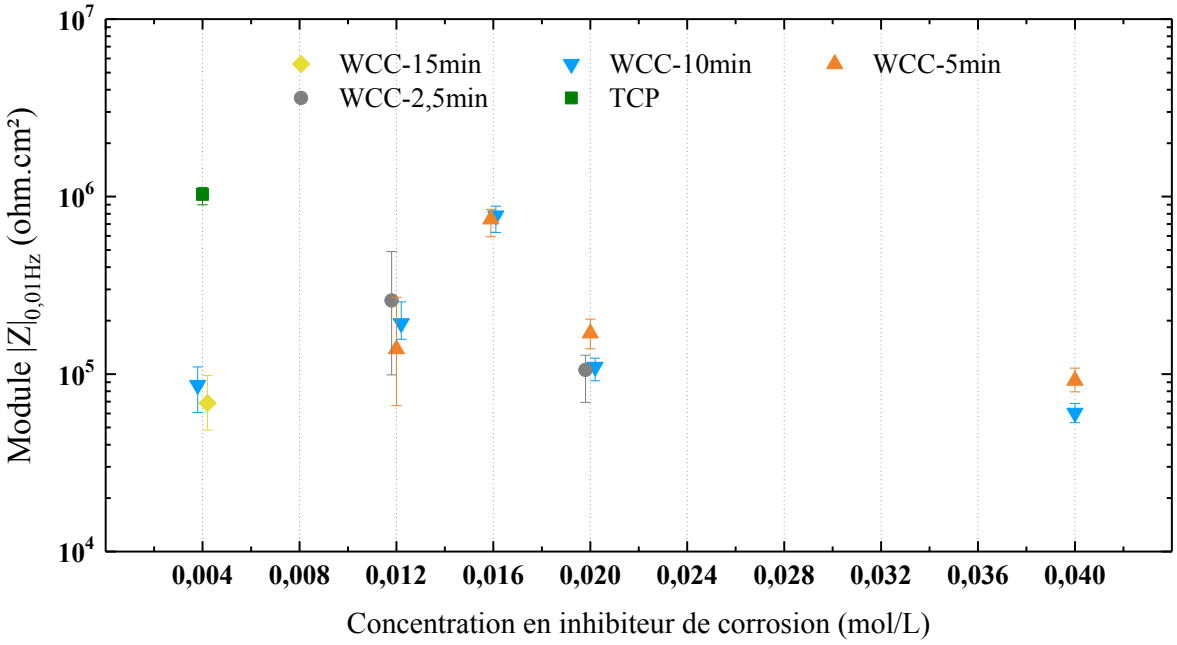


Figure V.2 – Valeurs de résistance globale à t_{0+245h} d'immersion dans l'électrolyte (0,1 mol/L de Na_2SO_4 et 10^{-3} mol/L de NaCl) en fonction de la concentration en tungstate et du temps de conversion, pour une durée de stockage de 6 jours

De la même manière que précédemment, pour chacune des couches de conversion mises en œuvre, trois éprouvettes ont été étudiées par analyse électrochimique dans le but de vérifier la répétabilité des résultats. Pour la totalité des cas présentés dans ce graphique, le signal typique d'une couche de conversion a été retrouvé en représentation de Bode à t_{0+245h}. Pour rappel, ce signal se traduit par une constante de temps à hautes fréquences (10^3-10^4 Hz) typique de la présence de la couche de conversion et de son effet barrière et par une constante de temps à basses fréquences (10^{-1}-10^1 Hz) qui représente la couche interfaciale (*cf.* Figure IV.13).

Les résultats de la Figure V.2 montrent, tout d'abord, qu'une concentration trop faible en inhibiteur de corrosion ($[WO_4^{2-}]$=0,004 mol/L ; identique à celle du protocole de base du TCP) conduit à des performances anticorrosion plus faibles en SIE (R_{glob} = 8,6.10^4 ohm.cm² pour WCC-4 contre ≃10^6 ohm.cm² pour le TCP). Dans cette étude, les analyses morphologiques n'ont pas été réalisées en détails mais les hypothèses probables sont qu'une quantité peu élevée en ions tungstate WO_4^{2-} ne permet pas la formation d'une couche de conversion suffisamment épaisse ou protectrice pour jouer un rôle barrière, et ce, quel que soit le temps de conversion (10 min ou 15 min). A l'inverse, une concentration trop élevée en WO_4^{2-} telle que $[WO_4^{2-}]$ = 0,040 mol/L poserait aussi des problèmes au niveau de la croissance de la couche. Pour WCC-40, l'hypothèse émise est que le rapport $\frac{[W]}{[Zr]}$ beaucoup plus élevé entraînerait un changement de microstructure. En effet, l'apport de zirconium est proportionnellement lié à l'apport d'ions fluorures F^- (sel de K_2ZrF_6). Or, comme vu dans le Chapitre I (*cf.* I.4.a.ii), ces ions fluorures ont un rôle important dans l'amincissement de la couche d'oxyde natif [56] et dans l'activation de la surface par augmentation du caractère hydrophile [33]. Si la quantité de tungstates est trop élevée par rapport à la quantité de zirconium, et donc par rapport à la quantité de flurorures, les interactions entre la surface de l'alliage et les tungstates seront différentes, ce qui pourrait par exemple défavoriser l'adhérence ou la structuration de la couche. En conséquence, la couche formée étant peu épaisse, l'accès de l'électrolyte à l'interface avec le métal est plus rapide ce qui engendrerait une dégradation rapide du système de conversion. Pour un temps de conversion plus court (5 min), les performances anticorrosion en SIE sont aussi très faibles avec des valeurs de résistance globale de 9,2.10^4 ohm.cm² pour WCC-40-5min contre 6,0.10^4 ohm.cm² pour WCC-40-10min, soit un ordre de grandeur inférieur à celle du TCP.

La Figure V.3 présente l'état de surface macroscopique après 245 h d'immersion (0,1 mol/L de Na_2SO_4 et 10^{-3} mol/L de NaCl) des couches de conversion WCC-4-10min (Figure V.3-a) et WCC-40-10min (Figure V.3-b). Ces photographies confirment la dégradation des éprouvettes par piqûration. De plus, l'utilisation d'une concentration en tungstate trop

importante conduit à l'altération de la quasi-totalité de la surface alors que l'altération est seulement locale pour la concentration de 0,004 mol/L.

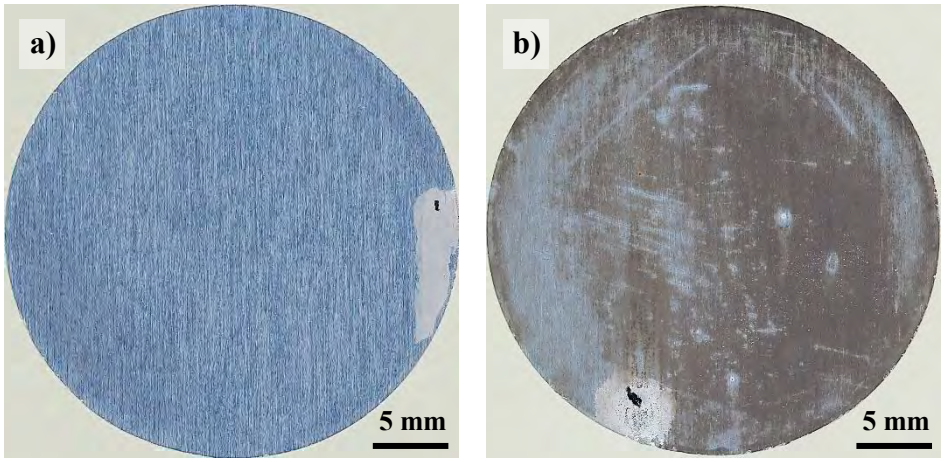


Figure V.3 – Photographies de la surface des couches de conversion WCC-4-10min (a) et WCC-40-10min (b) exposées 245 h à l'électrolyte (0,1 mol/L de Na_2SO_4 et 10^{-3} mol/L de NaCl). Représentatif des trois éprouvettes pour chaque couche de conversion

Les modes de dégradation très différents selon la concentration en inhibiteur ont amené à chercher un optimum pour des valeurs de concentration intermédiaires. Il s'agit des concentrations suivantes : $[WO_4^{2-}]$ = 0,012 mol/L, $[WO_4^{2-}]$ = 0,016 mol/L et $[WO_4^{2-}]$ = 0,020 mol/L. De plus, différentes durées de conversion ont été également étudiées : 2,5, 5 et/ou 10 min. Comme nous pouvons également le constater sur la Figure V.2, ces résultats montrent qu'une concentration élevée en tungstate ($[WO_4^{2-}]$ = 0,016 mol/L et $[WO_4^{2-}]$ = 0,020 mol/L) impose de raccourcir la durée de conversion afin d'éviter probablement un déséquilibre entre la quantité de zirconium et la quantité de tungstène et/ou d'empêcher une surcroissance de la couche de conversion menant à sa fissuration [57,209]. Ils mettent également en évidence qu'un temps de conversion trop court tel que 2min30sec ne permet pas d'obtenir une couche robuste (*cf.* points gris sur la Figure V.2). En effet, les barres d'erreur très importantes à ce temps de conversion démontrent que les réponses de ces couches sont probablement peu stables et les résultats peu répétables. Les photographies de l'état de surface après 245 h d'immersion présentées sur la Figure V.4 mettent en évidence des inhomogénéités de surface de ces couches de conversion. Dans ce cas, le processus de corrosion n'est pas aussi avancé que pour les autres couches de conversion présentées précédemment (*cf.* Figure V.3.b).

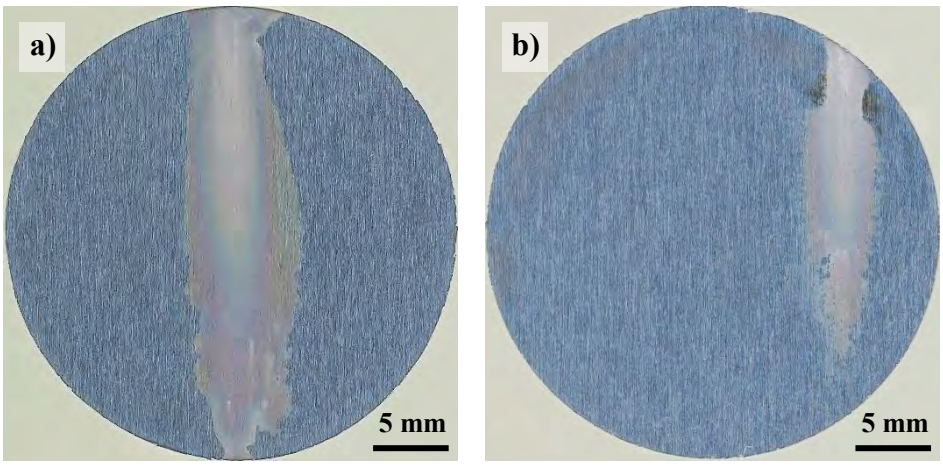


Figure V.4 – Photographies de la surface des couches de conversion WCC-12-2min30sec (a) et WCC-20-2min30sec (b) exposées 245 h à l'électrolyte (0,1 mol/L de Na_2SO_4 et 10^{-3} mol/L de NaCl). Représentatif des trois éprouvettes pour chaque couche de conversion

Il conviendrait tout de même d'étudier le comportement électrochimique de ces couches tout au long de l'immersion dans l'électrolyte pour avoir des éléments de compréhension supplémentaires. Cependant, dans le cadre de ces travaux, cette étude n'a pas été considérée prioritaire.

Ainsi, en se basant sur les valeurs de résistance globale et sur les barres d'erreur (sur une statistique de 3 éprouvettes), cette matrice d'essais a fait ressortir certaines combinaisons de paramètres qui semblent se distinguer. Ainsi, ces résultats mettent en évidence une meilleure résistance à la corrosion en SIE pour les couches de conversion WCC-16-10min, WCC-16-5min avec des valeurs de résistance globale à t_{0+245h} proches de celles du TCP. Les couches WCC-12-10min et WCC-20-5min qui présentent des valeurs certes plus faibles mais répétables ont aussi été sélectionnées.

Parmi ces quatre couches de conversion, seules les couches WCC-12-10min et WCC-16-10min présentent une surface dégradée après 245 h d'immersion dans l'électrolyte sur l'une des trois éprouvettes (*cf.* Figure V.5). Les trois autres types de couches de conversion paraissent visuellement intacts, et ce, sur trois éprouvettes différentes.

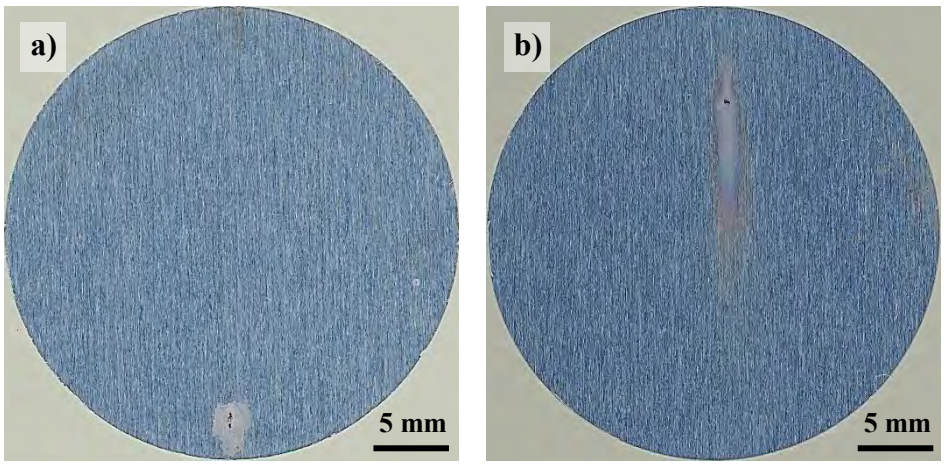


Figure V.5 – Photographies de la surface des couches de conversion WCC-12-10min (a) et WCC-16-10min (b) exposées 245 h à l'électrolyte (0,1 mol/L de Na_2SO_4 et 10^{-3} mol/L de NaCl). Représentatif de seulement une éprouvette sur trois pour chaque couche de conversion

Afin d'aller plus loin dans la compréhension du comportement électrochimique, les valeurs de résistance globale de ces quatre couches pour chaque temps d'immersion ont été reportées sur le graphique de la Figure V.6. Les courbes montrent qu'il y a dégradation progressive des valeurs de résistance globale avec le temps d'immersion dans l'électrolyte pour les couches de conversions réalisées dans des bains de concentration 0,012 mol/L et 0,016 mol/L. La vitesse de dégradation est cependant moins marquée avec une durée de stockage des échantillons de 6 jours, comparée aux résultats présentés précédemment pour un stockage de 30 jours. Sur la Figure V.6, il est aisé de constater qu'il y a une dégradation des valeurs de résistances globales pour les couches WCC-12-10min et WCC-20-5min. En revanche, pour la couche de conversion WCC-16-5min, les valeurs sont stables et similaires à la couche de référence TCP. Cette stabilité n'a pas été observée pour la couche WCC-16-10min bien que les valeurs finales de résistance globale soient proches de celles du TCP. L'instabilité de ce système provient probablement d'une fragilisation de la couche qui devient trop dense ou trop épaisse au cours du traitement. Pour ce dernier système de conversion, les faibles valeurs de module d'impédance à basse fréquence (BF) observées en cours de l'exposition à l'électrolyte sont dues à la présence de phénomènes de corrosion qui ont altéré la surface de certaines éprouvettes. Ainsi, la couche de conversion WCC-16-10min ne sera pas retenue pour la suite de l'étude.

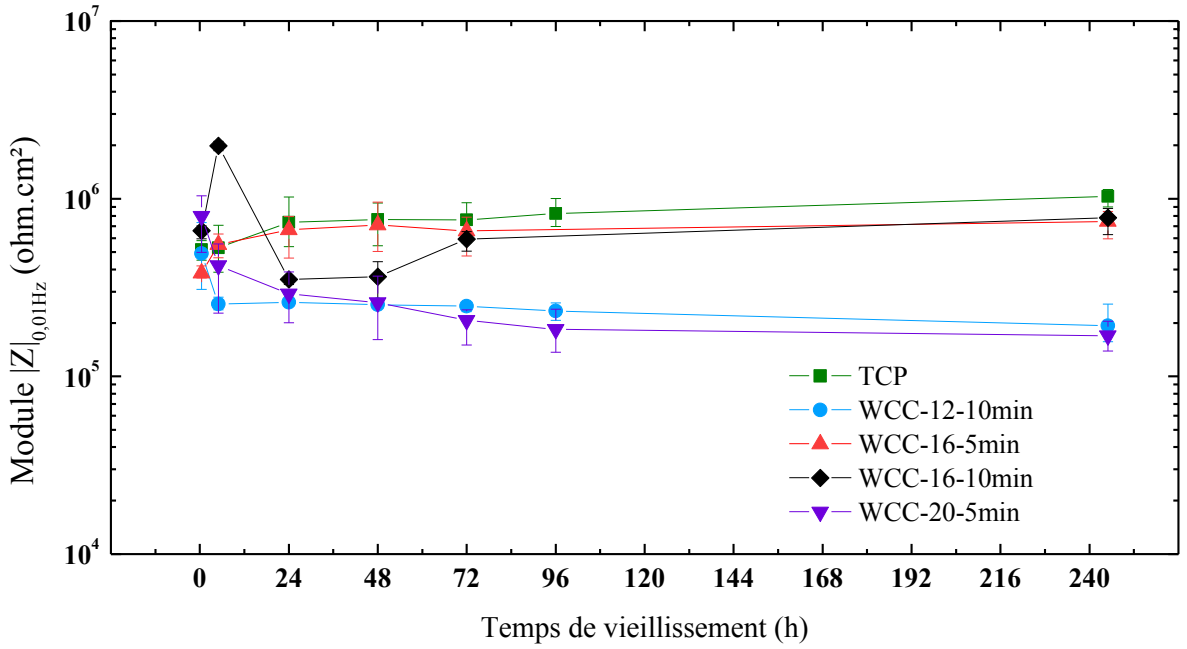


Figure V.6 – Comparaison de l'évolution de la résistance globale (module d'impédance $|Z|_{0,01Hz}$) des couches de conversion TCP et WCC mises en œuvre à partir de différentes concentrations en tungstate (0,012 mol/L, 0,016 mol/L et 0,020 mol/L) et pour différents temps de conversion (5 min et 10 min) pour une durée de stockage de 6 jours

Le comportement en corrosion des quatre systèmes de conversion retenus (WCC-12-10min, WCC-16-5min, WCC-16-10min et WCC-20-5min) a été par ailleurs étudié via le test industriel de tenue au brouillard salin neutre (BSN) sur échantillons préparés à Mécaprotec Industries avec un temps de stockage de 6 jours. Les résultats de résistance à la corrosion, présentés sur la Figure V.7, mettent en évidence que ces couches de conversion à base de tungstate ne permettent pas d'atteindre les performances de la couche TCP. En effet, après 24 h d'exposition au BSN, bien que de petites piqûres de corrosion soient présentes en surface, la surface des éprouvettes TCP ne présente aucune altération de grande ampleur (Figure V.6-b). Les couches à base de tungstate améliorent la résistance à la corrosion comparée à une éprouvette non traitée (Figure V.6-a) mais engendrent tout de même la formation de zones plus ou moins altérées (Figure V.6-c, -d et –e). Certaines zones sont parsemées de piqûres de corrosion conséquentes alors que d'autres zones semblent intactes. Un phénomène jusqu'à ce jour non élucidé sépare ces deux types de zones en bandes verticales. Deux hypothèses sont plausibles en ce qui concerne la formation de ces bandes plus ou moins altérées. Elles pourraient correspondre à des zones aux propriétés réellement différentes qui seraient liées, soit au mouillage de la solution saline sur la surface, soit au sens de trempage dans le bain de conversion, soit au sens de positionnement des éprouvettes lors de l'exposition au brouillard salin naturel. L'origine de ce phénomène devra être élucidée.

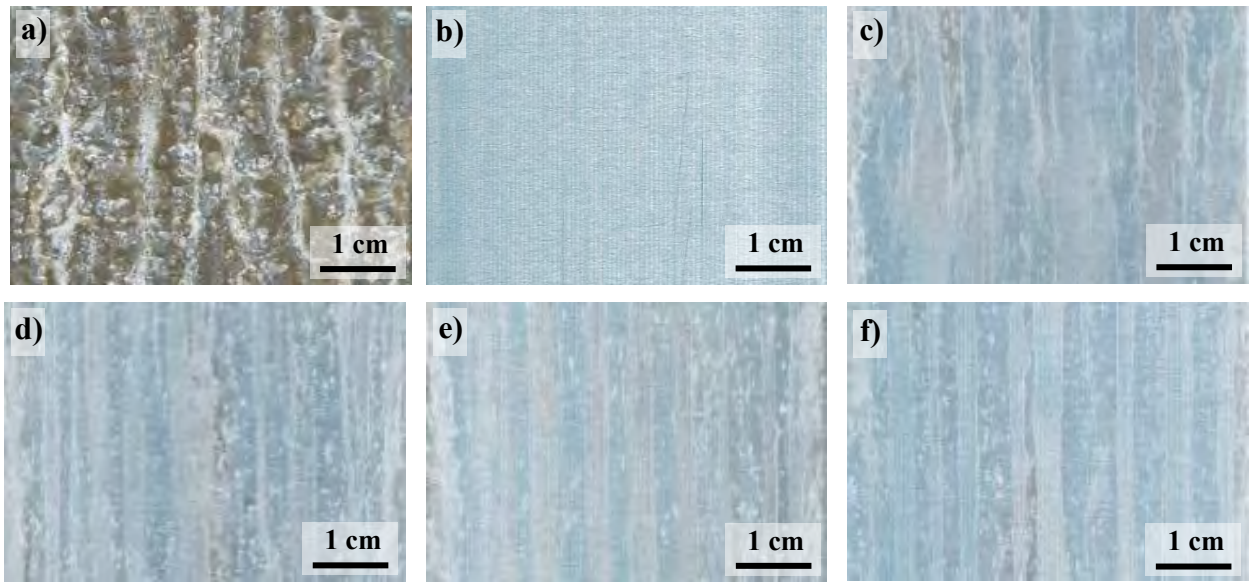


Figure V.7 – Etat de surface des éprouvettes après 24 h d'exposition au brouillard salin neutre (BSN). Alliage 2024-T3 non revêtu (a), couche de référence TCP (b), couches de conversion à base de tungstate pour différentes concentrations et différents temps de conversion : 0,012 mol/L – 10min (c), 0,016 mol/L – 5min (d), 0,016 mol/L – 10min (e) et 0,020 mol/L – 5min (f). Représentatif des trois éprouvettes pour chaque couche de conversion

V.2.b. Influence du pH dans la solution de conversion

Un troisième paramètre critique dans l'élaboration d'une couche de conversion sur substrat métallique est le pH. En effet, les réactions d'oxydoréduction conduisant à la précipitation d'oxy-hydroxydes dépendent de la nature de l'inhibiteur et de son état de complexation dans le précurseur. Les ions Cr^{3+} et Zr^{4+} précipitent plus facilement dans certaines conditions d'acidité, qui seront différentes de celles nécessaires pour l'oxydation des anions WO_4^{2-}. En effet, comme présenté dans le diagramme potentiel-pH du tungstène, (*cf.* Figure I.11), les ions WO_4^{2-} évoluent sous la forme $W_{12}O_{39}^{6-}$ lorsque le pH est inférieur à 5 et le tungstène précipite sous forme d'oxyde WO_3 en dessous de pH 2.

i. ***Nature de l'acide***

Quelques travaux extraits de la littérature ont démontré l'importance de la nature de l'acide dans une solution de conversion chimique. Cet acide est généralement utilisé pour ajuster le pH à la valeur désirée, généralement adéquate pour permettre la formation d'une couche de conversion performante. Magalhaes et al. [102] ont étudié l'influence de l'acide sulfurique H_2SO_4, l'acide nitrique HNO_3 et l'acide phosphorique H_3PO_4 sur les performances d'une couche de conversion à base de molybdate sur substrat de zinc. Ils ont démontré de meilleures résistances pour les couches mises en œuvre dans des solutions ajustées avec H_3PO_4.

Dans ce type de solution, les couches de conversion formées seraient plus fines, mais plus compactes et composées d'une structure colonnaire alors qu'avec l'utilisation de H_2SO_4 ou de HNO_3, les couches seraient plus hétérogènes et fissurées. D'autre part, l'utilisation d'acide phosphorique conduirait, selon les mêmes auteurs, à l'adsorption d'ions molybdates dans la couche qui seraient susceptibles d'être libérés vers les zones attaquées comme pour les couches à base de chromate [210].

Afin de déterminer les meilleures conditions d'élaboration d'une couche de conversion à base de tungstate, l'acide phosphorique a été étudié en remplacement de l'acide sulfurique, ce dernier étant utilisé pour ajuster le pH de la solution de conversion [54] (*cf* protocole Chapitre II). Seulement quelques gouttes d'acides dilués (H_2SO_4 dilué 2 fois ou H_3PO_4 dilué 2 fois) sont ajoutées. Les valeurs de résistance globale mesurées par SIE au cours des 245 h d'immersion dans l'électrolyte sont présentées sur la Figure V.8 pour la couche WCC-20-5min en fonction de la nature de l'acide utilisé. Ces valeurs ne mettent pas en évidence une amélioration des performances avec l'utilisation de H_3PO_4. Bien au contraire, les valeurs du module à basse fréquences sont bien en deçà de celles de la couche mise en œuvre en milieu H_2SO_4. De plus, les valeurs de barres d'erreur sont également élevées ce qui traduit une dispersion des résultats et donc une faible répétabilité dans la mise en œuvre de ces systèmes de conversion.

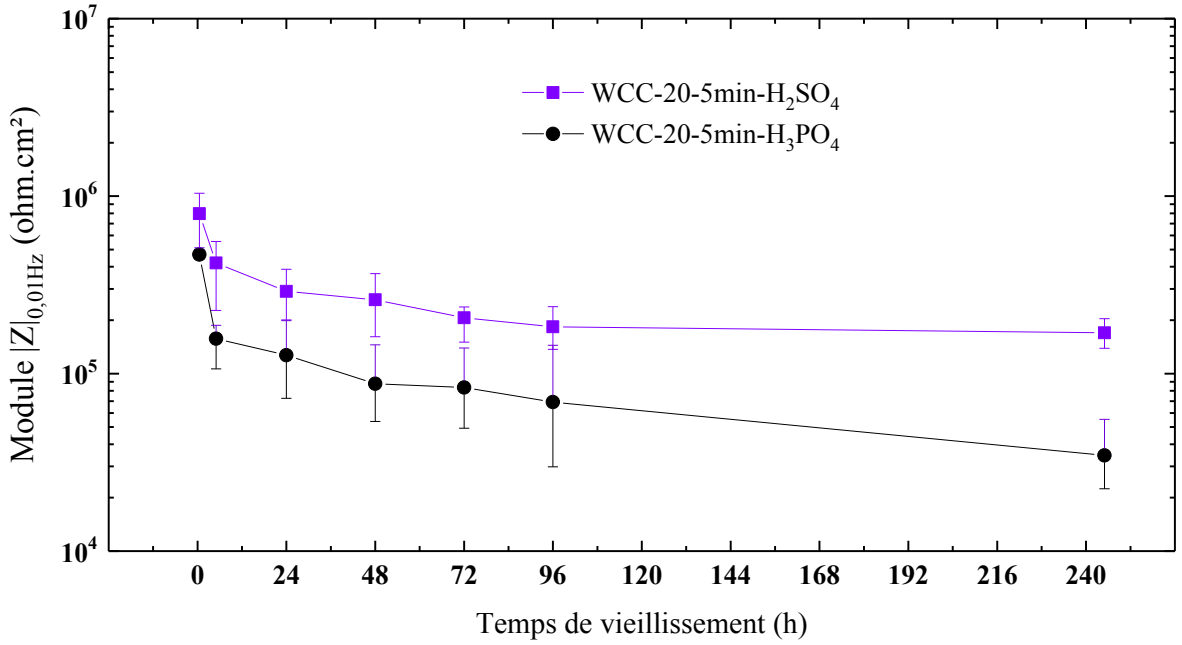


Figure V.8 – Comparaison de l'évolution de la résistance globale (module d'impédance $|Z|_{0,01Hz}$) des couches de conversion WCC-20-5min mises en œuvre dans une solution de conversion stabilisée avec H_2SO_4 (en violet) ou H_3PO_4 (en noir) pour une durée de stockage de 6 jours

Des observations microscopiques ont été effectuées afin de comprendre cette différence de comportement électrochimique. La Figure V.9 permet de comparer la microstructure de surface ainsi que celle en tranche des couches WCC-20-5min mises en œuvre avec de l'acide sulfurique H_2SO_4 (Figure V.9-a et -b) ou de l'acide phosphorique H_3PO_4 (Figure V.9-c et -d). Bien que l'aspect de surface ne semble pas différent comme l'indiquent les clichés a) et c), ces couches se distinguent par plusieurs aspects. La couche WCC-20-5min-H_2SO_4 a une dispersion d'épaisseur moindre qui vaut 65 ± 5 nm alors que la couche WCC-20-5min-H_3PO_4 a une épaisseur très variable. En effet cette dernière n'est pas homogène en épaisseur puisqu'elle peut présenter des valeurs extrêmes allant de 30 nm à 90 nm d'épaisseur pour une moyenne de 60 nm. Enfin, l'ajustement du pH avec de l'acide phosphorique engendre la formation d'une couche peu cohésive avec la présence de décollement à l'interface avec le substrat.

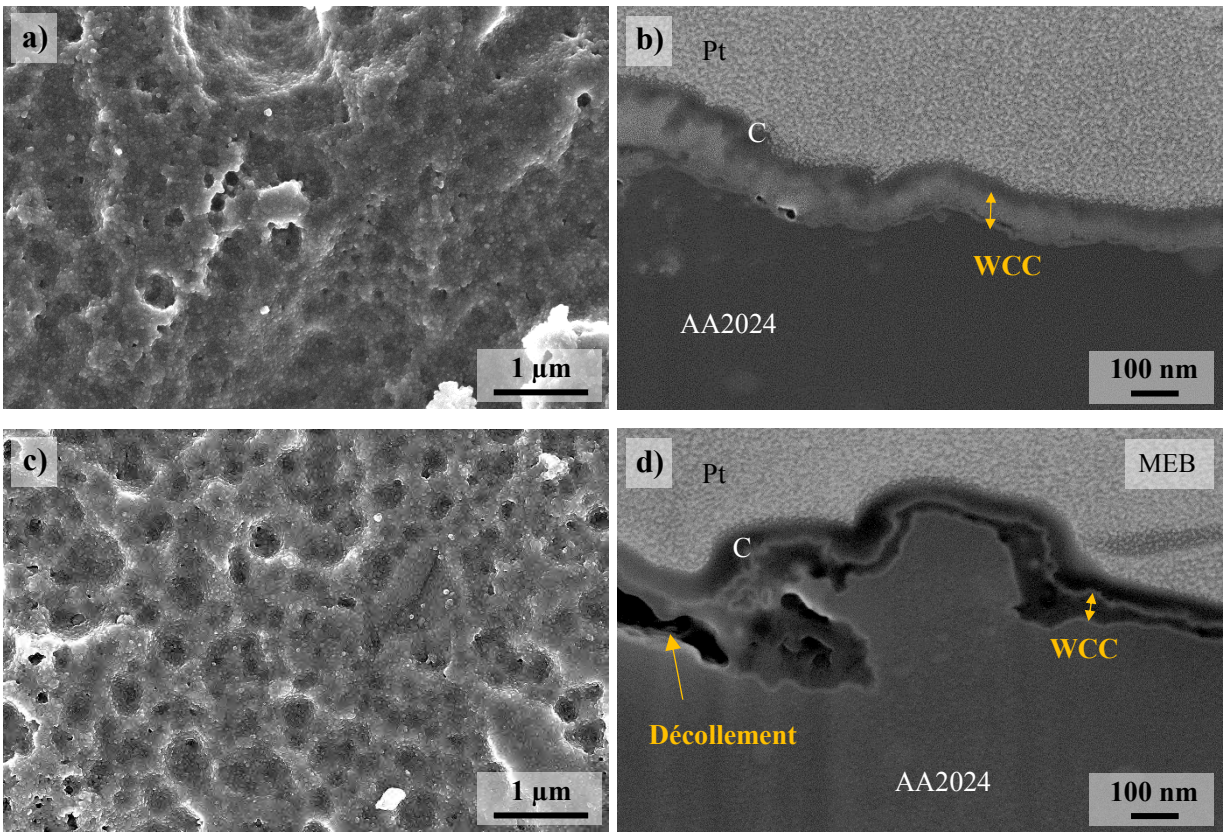


Figure V.9 – Observations microscopiques par MEB-FEG de la surface (a et c) et de la tranche (b et c) des couches de conversion WCC-20-5min-H_2SO_4 (a et b) et WCC-20-5min-H_3PO_4 (c et d)

Certaines de ces observations peuvent être confirmées par l'analyse qualitative de la couche dans son épaisseur par spectrométrie à décharge luminescente (ou GDOES, de l'anglais « Glow-Discharge Optical Emission Spectroscopy"). Les profils de composition mesurés par GDOES sont présentés sur la Figure V.10. Ces profils représentent l'intensité des raies

caractéristiques d'un élément en fonction du temps d'analyse (*cf.* Chapitre II). La comparaison de la couche WCC-20-5min-H_2SO_4 (Figure V.10-a) avec la couche WCC-20-5min-H_3PO_4 (Figure V.10-b) met en évidence qu'en plus de la différence d'épaisseur mesurée par MEB-FEG, les couches diffèrent surtout par l'absence quasi-totale du tungstène dans la couche de conversion WCC-20-5min-H_3PO_4.

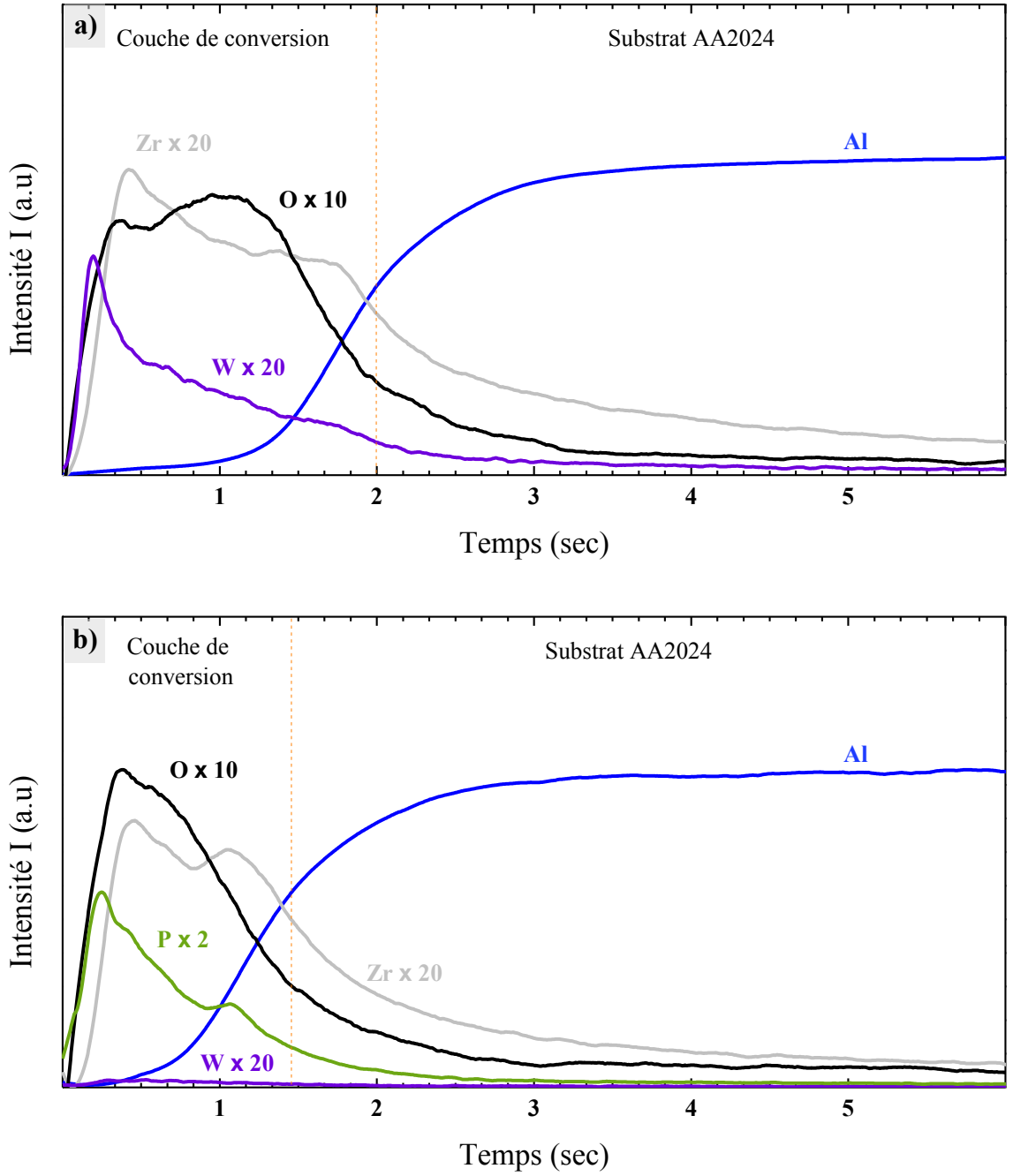


Figure V.10 – Profils GDOES des couches de conversion WCC-20-5min-pH3,9 ajustées avec de l'acide sulfurique H_2SO_4 (a) et de l'acide phosphorique H_3PO_4 (b)

L'élément phosphore est par contre présent dans la couche. Il a déjà été étudié sous la forme de phosphates et a déjà démontré son rôle d'inhibiteur de corrosion de type cathodique [68] (*cf.* I.4.a.iii). Dans ce cas-là, son effet est néfaste au système de conversion car il accélère la dégradation en empêchant l'intégration du tungstate dans la couche. Ces faibles performances sont probablement dues au pH utilisé qui n'est pas compris dans la gamme de pH idéale pour l'utilisation des phosphates (entre 5 et 7) [68]. Par la suite le pH des solutions de conversion sera donc ajusté à l'aide de l'acide sulfurique.

ii. ***Optimisation de la valeur de pH***

En se basant sur la littérature, plusieurs gammes de pH ont été étudiées. Pour rappel, Da Silva et al. [107] ont mis en évidence une forte corrélation entre le mécanisme de formation des couches de conversion à base d'ions chromates et d'ions tungstates. Ils ont également montré que, dans une solution contenant des ions tungstates issus du précurseur Na_2WO_4, $2H_2O$, le processus de conversion est actif à un pH local proche de 5 sur électrode de zinc. Cependant, ce pH n'est pas favorable à l'utilisation du K_2ZrF_6 puisqu'il a été vu qu'au-delà d'un pH 4,5, des agglomérats de zirconium de taille importante se forment en solution [125].

Les valeurs de pH sélectionnées pour cette étude sont donc les suivantes : pH 3, pH 3,9 et pH 4,7. Pour rappel, le pH 3,9 est celui issu du protocole TCS-PACS [54]. Le pH 3 correspond au seuil à ne pas dépasser afin d'éviter la dépassivation de l'aluminium. Cette valeur de pH permet également de comparer l'efficacité du processus de conversion à un pH plus faible mais, toutefois, dans le même domaine de prédominance de l'espèce $W_{12}O_{39}^{6-}$. De plus, selon Rumyantsev et al. [125], cette valeur de pH favorise la stabilité de la solution en diminuant la taille moyenne des particules de zirconium submicroniques. Enfin, un pH 4,7 a été choisi pour limiter au maximum la formation d'agglomérats de zirconium (à partir de pH 4,5) tout en permettant à l'espèce $W_{12}O_{39}^{6-}$ de réagir selon l'Equation V.1, suite à une augmentation locale du pH, et ainsi former l'espèce WO_4^{2-} [211] :

$$W_{12}O_{39}^{6-} + 9H_2O = 12WO_4^{2-} + 18H^+ \qquad \text{Eq.V.1}$$

En effet, il est connu que le traitement de conversion chimique s'accompagne d'une augmentation locale du pH au niveau de l'interface avec le substrat [47,49]. A pH 4,7, une faible augmentation du pH local peut engendrer un changement d'état du tungstène qui peut être favorable à la couche, par formation de WO_4^{2-} ensuite adsorbé.

Les valeurs de résistance globale après 245 h d'immersion dans un électrolyte semi-agressif sont présentées sur la Figure V.11.

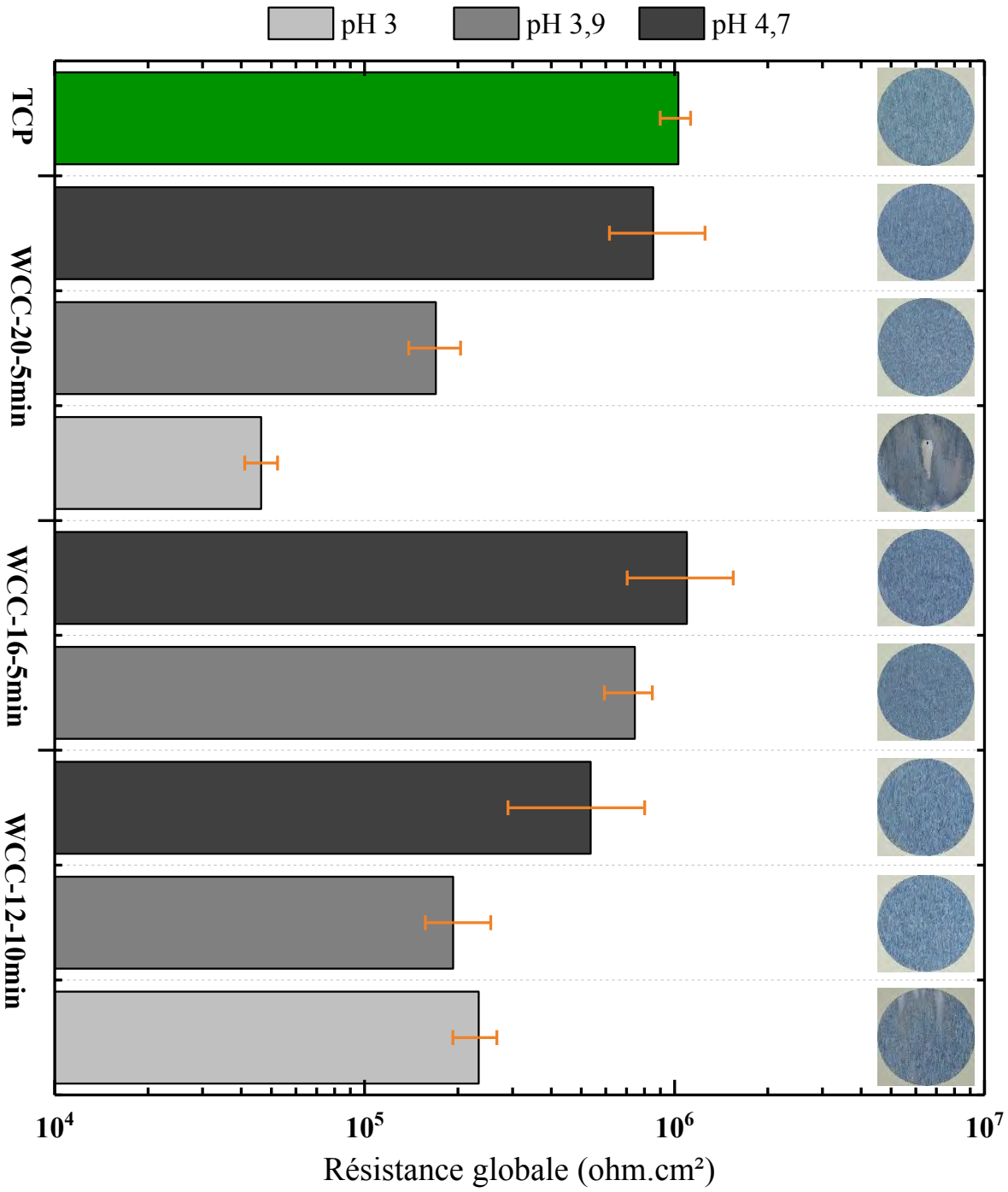


Figure V.11 – Influence du pH des solutions de conversion à base de tungstate sur le comportement en corrosion de l'alliage AA2024-T3. Résistance globale (module d'impédance $|Z|_{0,01Hz}$) obtenue après une durée de stockage de 6 jours et 245 h d'exposition à l'électrolyte (0,1 mol/L de Na_2SO_4 et 10^{-3} mol/L de NaCl). Photographie représentative de l'état de surface d'une des trois éprouvettes après 245 h d'immersion dans l'électrolyte

L'histogramme représenté souligne la criticité du pH dans la solution de conversion sur le comportement en corrosion de l'alliage 2024-T3 revêtu. Seules les couches de conversion WCC-12-10min et WCC-20-5min ont été testées à pH 3. L'utilisation d'un pH plus faible (pH 3 par rapport à pH 3,9) pour une concentration en tungstate de 0.012mol/L n'engendre pas de

changement de résistance globale à 245h (résistance globale de respectivement $1,9.10^5$ ohm.cm² à pH 3,9 contre $2,3.10^5$ ohm.cm² à pH 3 pour WCC-12-10min). A une concentration plus élevée en tungstate ($[WO_4^{2-}]$ = 0,020 mol/L, pendant 5 min de conversion), la résistance diminue considérablement ($1,7.10^5$ ohm.cm² à pH 3,9 contre $4,6.10^4$ ohm.cm² à pH 3). De plus, l'état de surface des couches de conversion mises en œuvre à pH 3 est altéré et cela se traduit notamment par l'apparition de piqûres de corrosion importantes. Ce comportement peut être expliqué par une augmentation du gradient de pH entre la solution et l'interface solution/substrat lorsque le pH est plus acide ; ceci entraînerait la formation d'une couche de conversion plus épaisse et/ou plus poreuse provoquée par une précipitation accélérée des espèces en solution. Une autre hypothèse est la précipitation des tungstates en oxyde de tungstène puisque la valeur de pH à 3 est proche du domaine de prédominance de WO_3.

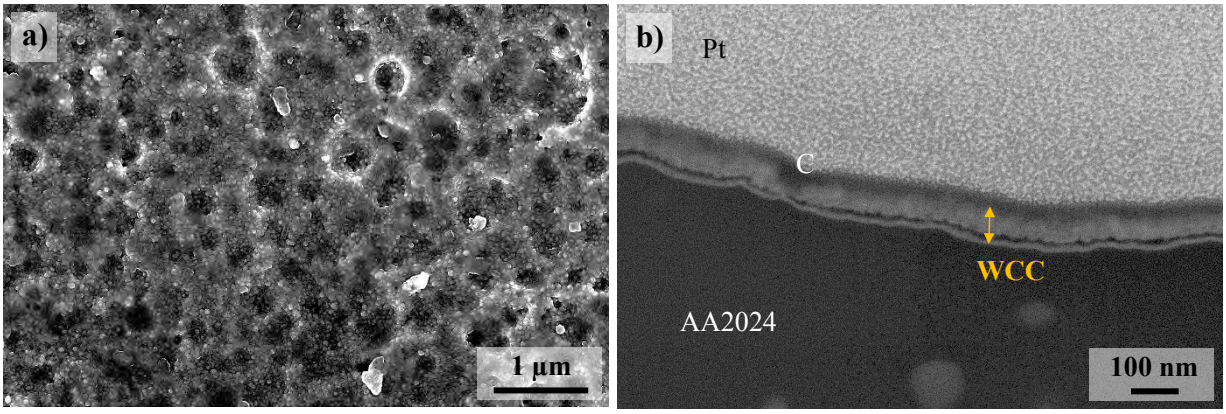


Figure V.12 – Observations microscopiques par MEB-FEG de la surface (a) et de la tranche (b) de la couche de conversion WCC-20-5min-pH3

La Figure V.11 met également en évidence que l'augmentation du pH dans la solution de conversion a un effet positif sur les performances anticorrosion. En effet lorsque le pH augmente de 3,9 à 4,7, les valeurs de résistances globales évoluent de $1,9.10^5$ à $5,4.10^5$ ohm.cm², de $7,4.10^5$ à $10,9.10^5$ ohm.cm² et de $1,7.10^5$ à $8,5.10^5$ ohm.cm² respectivement pour les couches WCC-12-10min, WCC-16-5min, et WCC-20-5min. La couche de conversion WCC-16-5min-pH 4,7 dépasse même les valeurs de résistances globales de la couche TCP ($\simeq 10^6$ ohm.cm²). Cependant, une dispersion dans les valeurs de résistance globale plus importantes a été obtenue sur cette série d'éprouvettes, et les expériences sont en train d'être reproduites.

Les clichés microscopiques de la Figure V.13 mettent en évidence une différence en termes de morphologie de surface entre les couches WCC-16-5min-pH3,9 et WCC-16-5min-pH4,7. Ces deux couches ne présentent aucun défaut de surface tel que des fissures. Cependant la couche de conversion mise en œuvre à pH plus élevé

(WCC-16-5min-pH4,7) semble être recouverte de grains de taille plus importante en surface que ceux des couches de conversion préalablement mises en œuvre à pH 3,9 (90 ± 50 nm à pH 4,7 contre 50 ± 12 nm à pH 3,9). La présence de ces grains a donc une influence sur le comportement électrochimique puisque l'épaisseur est identique entre ces deux couches de conversion. En effet, les deux couches WCC-16-5min-pH3,9 et WCC-16-5min-pH4,7 ont une épaisseur 65 ± 5 nm.

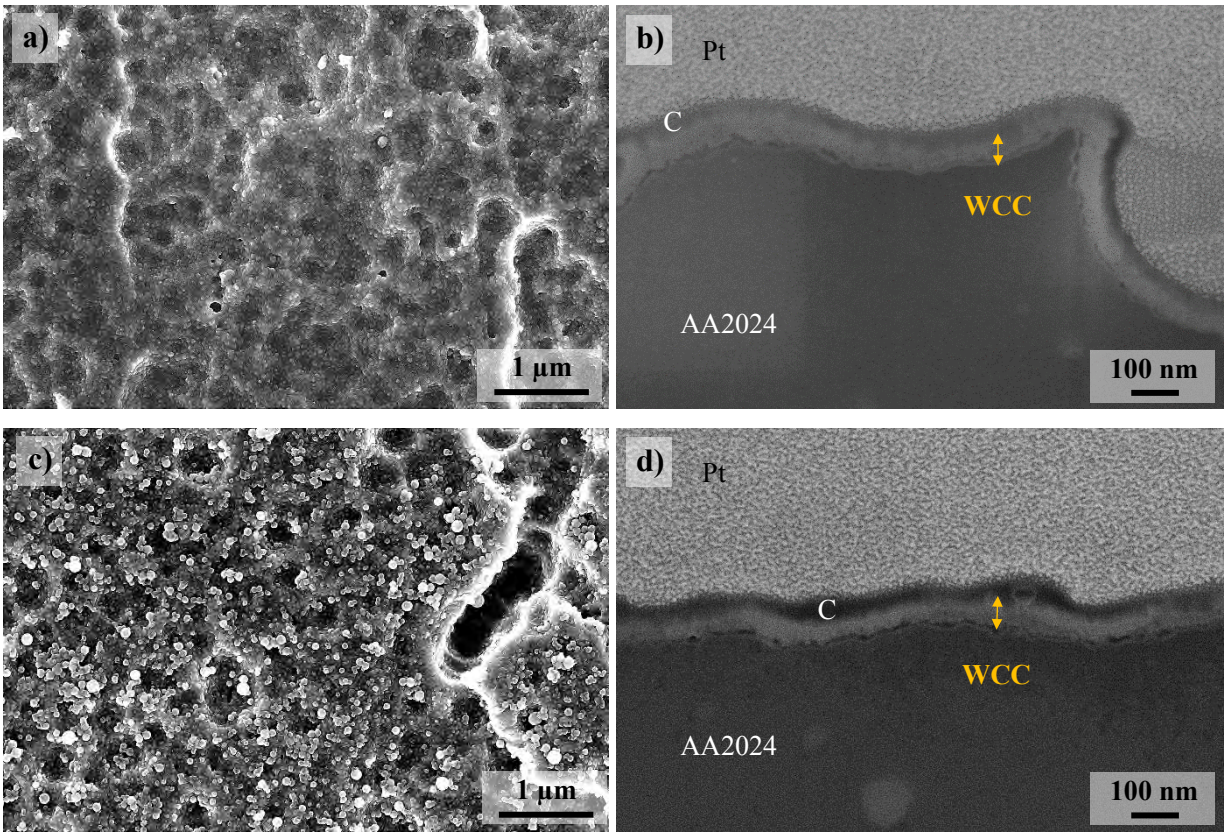
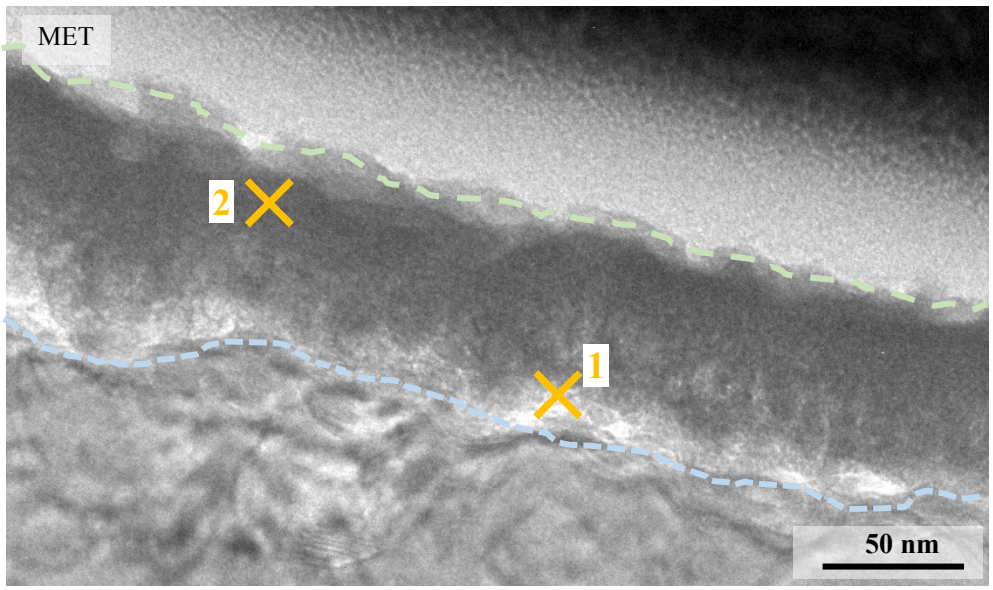


Figure V.13 – Observations microscopiques par MEB-FEG de la surface (a et c) et de la tranche (b et c) des couches de conversion WCC-16-5min-pH3,9 (a et b) et WCC-16-5min-pH4,7 (c et d)

Des observations microscopiques en transmission ainsi qu'une analyse de la composition EDS ont également été effectuées sur la couche de conversion la plus performante (WCC-16-5min-pH4,7). L'image MET de la couche WCC-16-5min-pH4.7 (*cf.*

Figure V.14) permet de souligner la structure bicouche de cette couche de conversion. Une fine couche d'épaisseur 10 ± 5 nm est présente à l'interface avec le substrat. Elle est associée à une couche externe plus épaisse de 55 ± 5 nm. Contrairement aux résultats présentés dans le chapitre IV, cette couche de conversion à base de tungstate se compose d'une couche interne qui ne présente pas de zones de manque. D'autre part, l'interface entre les deux couches (interne et externe) est très diffuse. L'analyse EDS permet de confirmer la présence de tungstène

dans la couche de conversion. Les résultats obtenus montrent que la majorité du tungstène se situe dans la couche externe (10%at.) alors que la couche interne ne présente que quelques traces (2%at.). De même pour le zirconium, la couche externe se compose de 37%at. de zirconium contre seulement 8%at. dans la couche interne. Finalement, la grande majorité de l'aluminium se trouve dans la couche interne (49%at.). Ces informations confirment que le mécanisme de formation des couches à base de tungstate est similaire aux concentrations, temps de conversion et valeurs de pH étudiés dans ces travaux. En effet, dans le chapitre IV sur l'étude d'une couche WCC-20-10min, les résultats MET/EDS ont montré une tendance similaire avec une majorité de tungstène et de zirconium dans la couche externe. Cependant, le tungstène et le zirconium étaient en quantité plus faible (7%at. de W et 26%at. de Zr). L'amélioration des performances anticorrosion notée précédemment par analyse de la résistance globale s'expliquerait donc à la fois par l'amélioration de la qualité de la couche interne et par l'augmentation de la quantité d'inhibiteur de corrosion dans la couche externe.



	Pointé n°1 (couche interne)		Pointé n°2 (couche externe)	
	%massique	**%atomique**	**%massique**	**%atomique**
Al	41	49	4	11
O	17	35	8	32
F	2	4	1	5
Zr	23	8	53	37
W	12	2	29	10
Cu	4	2	5	5

Figure V.14 – Observation microscopique par MET et analyse EDS de la tranche de la couche de conversion WCC-16-5min-pH4,7

L'analyse de composition de la couche a été confirmée par GDOES puisque les résultats mettent également en évidence un enrichissement en tungstène et en zirconium dans la couche externe.

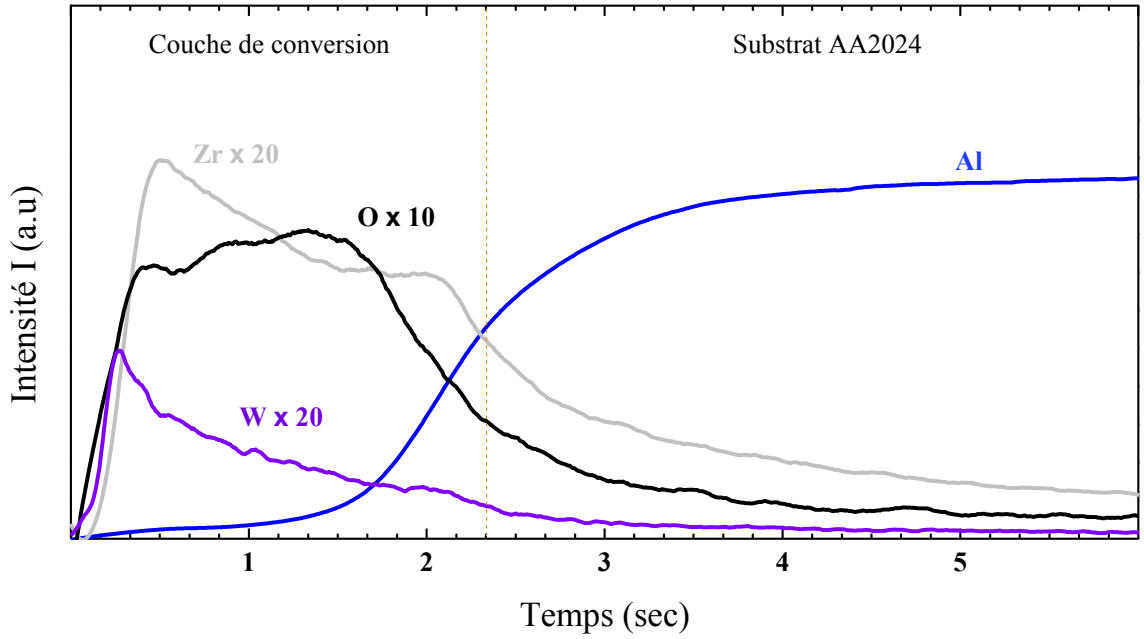


Figure V.15 – Profil GDOES de la couche de conversion WCC-16-5min-pH4,7

Afin d'évaluer le comportement contre la corrosion de cette couche de conversion dont les paramètres ont été optimisés (WCC-16-5min-pH4,7), les éprouvettes ont été exposées durant 24 h au brouillard salin neutre (Figure V.16). A l'issue de ce test, la couche de conversion WCC-16-5min-pH4,7 est plus uniforme comparée à celle mise en œuvre à pH 3,9. Cependant, de petites piqûres de corrosion subsistent encore.

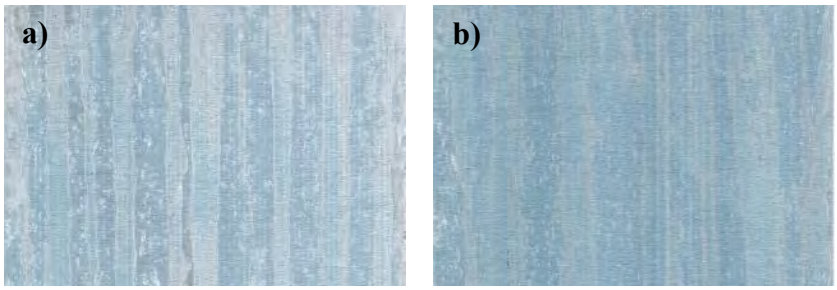


Figure V.16 – Etat de surface des éprouvettes mises en œuvre pendant 5min à une concentration en tungstate de 0,016 mol/L à pH 3,9 (a) et pH 4,7 (b) après 24 h d'exposition au BSN. Représentatif des trois éprouvettes pour chaque couche de conversion

Comme énoncé précédemment dans la partie V.2.a, l'exposition au brouillard salin neutre engendre l'altération de certaines zones alors que d'autres sont quasi-intactes. Les

observations MEB-FEG après 24 h d'exposition de la couche de conversion WCC-16-5min-pH4,7 sont présentées sur la Figure V.17. Il est intéressant de constater que les zones altérées présentent une grande quantité de piqûres comme celles de la Figure III.9-a. De plus, ces zones altérées sont également constituées de très nombreuses fissures interconnectées qui traduisent la fragilité de la couche de conversion (Figure V.17-b). En revanche, les zones quasi-intactes s'apparentent à une couche de conversion classique comme observé dans l'ensemble de ce manuscrit (Figure V.17-c). En effet, hormis les anfractuosités liées au déchaussement des précipités dans la solution de décapage, aucun défaut n'est présent en surface. Ces deux zones sont séparées par une interface comme le présente la Figure V.17-d. La formation de grains blanchâtres en surface permet de distinguer cette interface des deux zones préalablement décrites et ressemble beaucoup à l'état de surface initial de la couche WCC-16-5min-pH4,7 tel que présenté sur la Figure V.13-c.

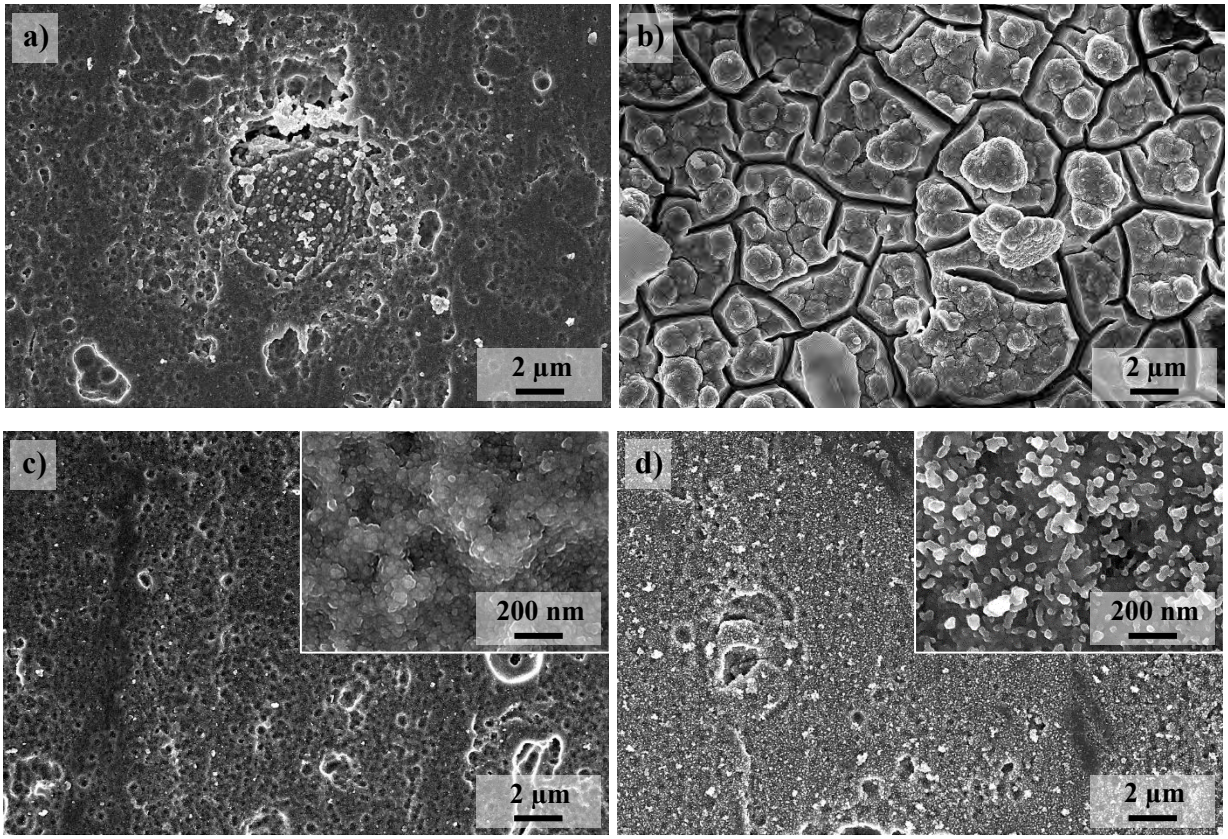


Figure V.17 – Observations microscopiques par MEB-FEG de la surface des couches de la couche de conversion WCC-16-5min-pH4,7 après 24 h d'exposition au BSN. Zone altérée (a et b), zone quasi-intacte (c) et interface entre les deux zones (d)

Le mécanisme de dégradation des couches de conversion à base de tungstate induit donc deux états de surface distincts. Le mécanisme à l'origine de ce phénomène n'a pas été déterminé pour le moment. Des caractérisations complémentaires, notamment en termes de composition sont nécessaires pour interpréter ce phénomène de dégradation sélectif et en trouver la cause.

iii. ***Utilisation de solution tampon***

Alors que dans le procédé TCP le pH reste quasi constant pendant la conversion, le pH des solutions de conversion à base de tungstate augmente un peu plus entre le début et la fin de la conversion des 4 éprouvettes. Cette augmentation signifie, certes, que le mécanisme de formation de couche est bien actif puisque que l'augmentation locale du pH permet de former la couche de conversion mais traduit également une éventuelle perte de stabilité du bain après plusieurs passages. Cela peut poser problème dans le maintien de la stabilité et de l'efficacité des bains et cela pourrait avoir des répercussions sur la répétabilité des couches de conversion. Le Tableau V-2 reporte l'évolution du pH dans la solution de conversion des couches TCP et WCC-16-5min.

Tableau V-2 – Variation du pH dans les solutions de conversion TCP et à base de tungstate pour la couche WCC-16-5min-pH4,7

Couche de conversion	pH initial	pH ajusté	pH après conversion
TCP	3,31	3,86	3,98
WC-16-5min-pH4,7	6,46	4,73	4,97

Pour tenter de stabiliser le pH des solutions de conversion à base de tungstate, l'utilisation de solution tampon a été étudiée. Pour rappel, une solution tampon possède un pH qui ne varie pas par ajout limité d'acide ou de base, ou par dilution. Dans cette étude, la solution tampon se compose d'acide acétique et d'acétate de sodium. Le pH est alors stabilisé à une valeur égale au pKa du couple CH_3COOH/CH_3COO^- qui vaut 4,7.

La stabilisation du pH via l'utilisation d'une solution tampon est efficace comme le montre le Tableau V-3 mais il s'agit d'un paramètre à étudier plus précisément. En effet, une trop forte concentration en acide acétique/acétate (0,25 mol/L) peut être critique est limiter les interactions entre le substrat et les tungstates.

Tableau V-3 – Variation du pH dans les solutions de conversion à base de tungstate tamponnée à pH4,7(WCC-16-5min-pH4,7t)

Couche de conversion	pH initial (=tamponné)	pH après conversion
WC-16-5min-pH4,7t	4,81	4,76

Les couches de conversion WCC-12-10min-pH4,7t, WCC-16-5min-pH4,7t et WCC-20-5min-pH4,7t mises en œuvre à pH tamponné ont été analysées par SIE après 245 h. Les diagrammes de Bode sont présentés sur la Figure V.18 et montrent l'évolution des phénomènes physico-chimiques. La couche WCC-20-5min-pH4,7t ayant un comportement similaire à la couche WCC-16-5min-pH4,7t, seul le diagramme de Bode de cette dernière est représenté sur la Figure V.18. Le comportement de la couche WCC-12-10min-pH4,7t (Figure V.18-a et –b)

est clairement différent puisqu'il y a un déplacement de la constante de temps et un rétrécissement de sa gamme de fréquences vers de plus basses fréquences. Cette évolution traduit une réduction de l'effet protecteur et s'accompagne d'une diminution progressive de la valeur de résistance globale avec le temps d'immersion dans l'électrolyte. En ce qui concerne les couches WCC-16-5min-pH4,7t (Figure V.18-c et –c) et WCC-20-5min-pH4,7t, leur comportement électrochimique est différent puisque les valeurs de résistance globale sont d'un ordre de grandeur supérieur à $t_{0+30min}$ et diminuent un peu tout au long de l'exposition à l'électrolyte. De plus, le spectre évolue très peu, les phénomènes physico-chimiques restant probablement les mêmes.

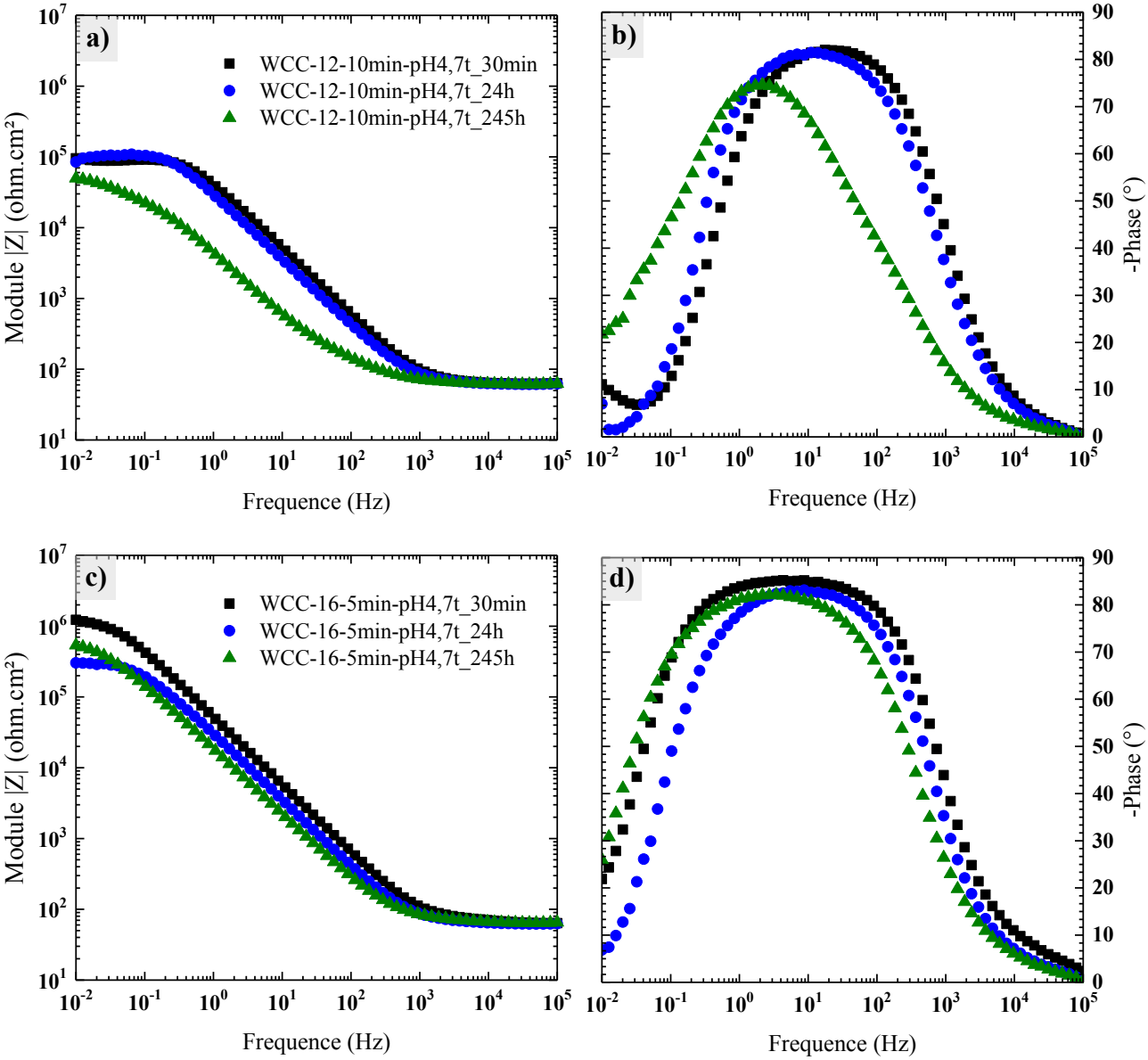


Figure V.18 – Diagrammes de Bode pour différents temps d'immersion dans l'électrolyte (0,1 mol/L de Na_2SO_4 et 10^{-3} mol/L de NaCl) des couches de conversion WCC-12-10min-pH4,7t (a et b) et WCC-16-5min-pH4,7t (c et d) mises en œuvre à pH tamponné à 4.7 pour une durée de stockage de 6 jours et. Représentation du module de l'impédance (a et c) et de l'angle de phase (b et d) en fonction de la fréquence

L'histogramme de la Figure V.19 permet de comparer les valeurs de résistance globale à basses fréquences après 245 h d'immersion dans l'électrolyte (0,1 mol/L de Na_2SO_4 et 10^{-3} mol/L de NaCl) pour des couches mises en œuvre à pH tamponné ou non tamponné. La valeur de résistance globale du TCP est également indiquée à titre comparatif. La couche WCC-12-10min-pH4,7 à pH tamponné est la moins performante après 245 h d'exposition à l'électrolyte avec une valeur moyenne qui vaut $3{,}2.10^4$ ohm.cm² (contre $5{,}4.10^5$ ohm.cm² à pH non tamponné). Une légère chute de la valeur de résistance globale est également à souligner pour les couches WCC-16-5min-pH4,7 et WCC-20-5min-pH4,7 mises en œuvre à pH stabilisé ($10{,}9.10^5$ ohm.cm² et $8{,}5.10^5$ ohm.cm² à pH non tamponné contre $5{,}4.10^5$ ohm.cm² et $5{,}0.10^5$ ohm.cm² à pH tamponné respectivement pour WCC-16-5min-pH4,7 et WCC-20-5min-pH4,7).

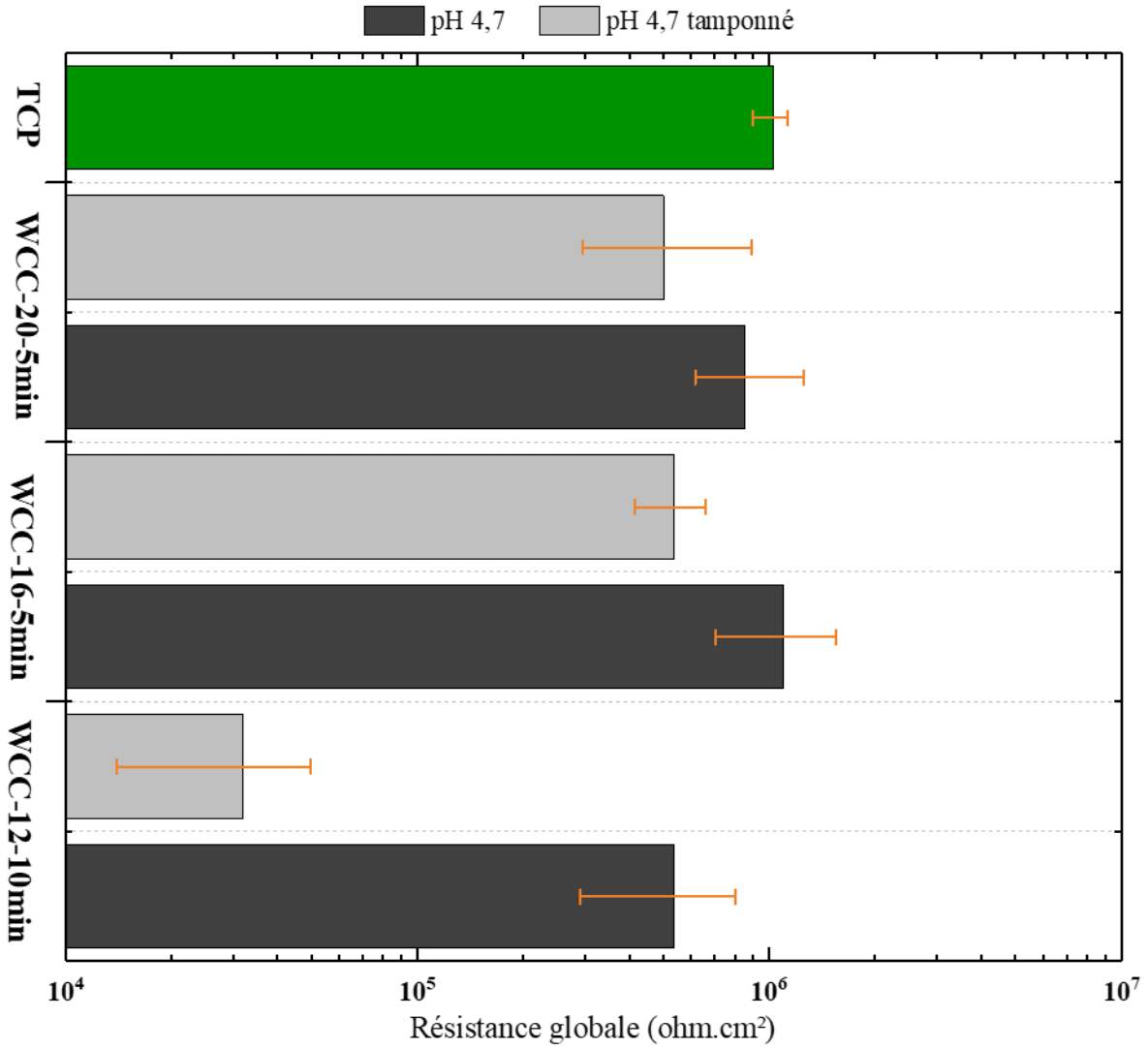


Figure V.19 – Influence de l'utilisation de solution tampon dans les solutions de conversion à base de tungstate sur le comportement en corrosion de l'alliage 2024-T3. Résistance globale (module d'impédance $|Z|_{0,01Hz}$) obtenue après une durée de stockage de 6 jours et 245 h d'exposition à l'électrolyte (0,1 mol/L de Na_2SO_4 et 10^{-3} mol/L de NaCl)

L'état de surface des éprouvettes après 245 h d'exposition à l'électrolyte est très représentatif des valeurs de résistance globale. En effet, sur la Figure V.20, il est clair que la couche de conversion WCC-12-10min-pH4,7t mise en œuvre à pH tamponné est corrodée (Figure V.20-a). Il en est de même pour la couche WCC-16-5min-pH4,7t (Figure V.20-b). En revanche, la couche WCC-20-5min-pH4,7t ne présente aucun signe de dégradation à cette échelle après 245 h d'immersion dans l'électrolyte (0,1 mol/L de Na_2SO_4 et 10^{-3} mol/L de NaCl) (Figure V.20-c).

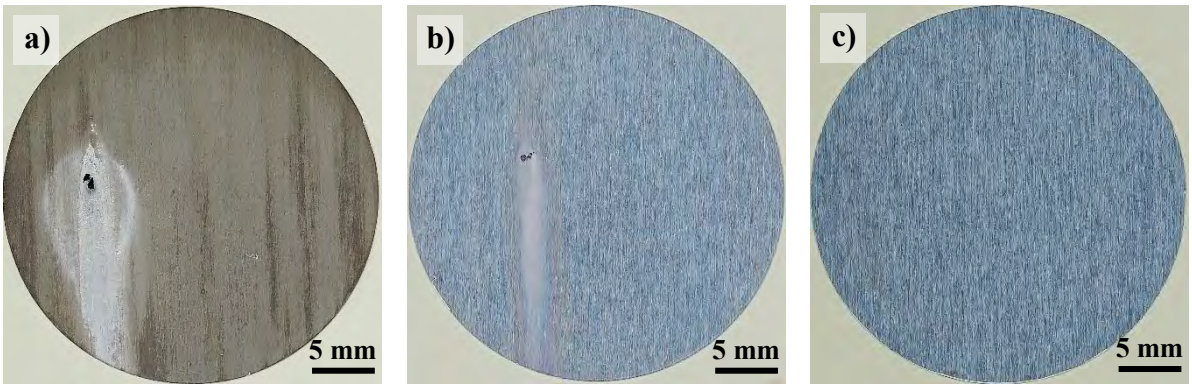


Figure V.20 – Photographies de l'état de surface des éprouvettes WCC-12-10min-pH4,7t (a), WCC-16-5min-pH4,7t (b) et WCC-20-5min-pH4,7t (c) mises en œuvre à pH tamponné à 4.7 et immergées 245 h dans l'électrolyte (0,1 mol/L de Na_2SO_4 et 10^{-3} mol/L de NaCl). Représentatif des trois éprouvettes pour chaque couche de conversion

Afin de comprendre cette baisse de performances, l'une de ces couches de conversion (WCC-16-5min-pH4,7t) a donc été observée au MEB en surface et dans son épaisseur et les clichés sont présentés sur la Figure V.21. Ces observations font apparaître un réseau important de fissures interconnectées en surface de la couche de conversion (Figure V.21-a). Ces fissures traduisent une faible cohésion de la couche qui n'est pas engendrée par une épaisseur trop importante puisque cette dernière est limitée à 70 ± 5nm (Figure V.21-b). Le cliché en tranche met aussi clairement en évidence un décollement local important de la couche avec des zones de manque.

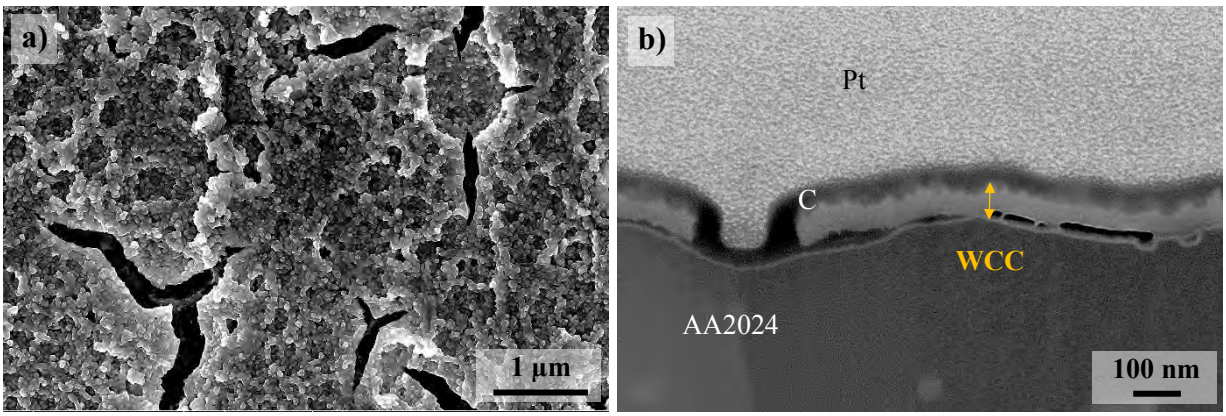


Figure V.21 – Observations microscopiques par MEB-FEG de la surface (a) et de la tranche (b) de la couche de conversion WCC-16-5min-pH4,7 tamponné

Finalement, l'utilisation de solution tampon a un bilan plutôt négatif puisque les couches de conversion sont moins performantes. Comme présenté ci-dessus, ces faibles performances seraient principalement dues à la présence de fissures qui faciliteraient la diffusion de l'électrolyte vers le substrat. L'origine de ces fissures peut s'expliquer par le fait qu'une stabilisation du pH à 4,7 limite l'augmentation locale du pH lors de la formation de la couche de conversion. Le mécanisme de formation serait alors ralenti et/ou modifié et conduirait à des couches peu cohésives et donc peu résistantes vis-à-vis de l'électrolyte. L'origine des défauts (fissures et décollement) peut donc s'expliquer par la faible cohésion de la couche. Cependant, leur apparition peut être due aux conditions d'observation et notamment à la mise sous vide des échantillons dans la chambre du microscope.

A l'échelle industrielle, les volumes de bain étant beaucoup plus importants, et le ratio surface traitée sur volume de solution étant inférieur, le phénomène d'augmentation de pH n'est pas observé. Par la suite, la couche de conversion sélectionnée est la formulation à 0.016 mol/L de tungstate, pH =4.7 non tamponné.

Enfin, ces expériences démontrent l'importance de l'augmentation de pH à des valeurs supérieures à 4.7 lors de la conversion, il pourrait être intéressant à l'avenir de faire des essais dans des bains de conversion à des pH plus élevés.

V.2.c. Analyse via l'utilisation de circuits électriques équivalents

Une analyse SIE a été réalisée sur la couche de conversion optimisée WCC-16-5min-pH4,7 en comparaison à la couche TCP. La couche WCC-16-5min-pH4,7 se compose d'une couche interne d'épaisseur 10 ± 5 nm et d'une couche externe d'épaisseur 55 ± 5 nm. Les couches ont donc été immergées dans l'électrolyte semi-agressif (0,1 mol/L de

Na_2SO_4 et 10^{-3} mol/L de NaCl) pendant 245 h et des mesures EIS à différents temps d'immersion ont été réalisées. Pour rappel, dans le cas présent, les couches ont été stockées seulement 6 jours entre l'étape de conversion et l'analyse. Les circuits électriques ont été sélectionnés via la même méthodologie que celle décrite dans le chapitre IV (Chi², cohérence entre les résultats), ils sont identiques à ceux utilisés dans le chapitre IV, et sont décrits sur la Figure IV.16 du chapitre IV. Il s'agit plus précisément du circuit b) et du circuit c). Le comportement électrochimique a été analysé de t_{0+24h} à t_{0+245h}. Le comportement de la couche TCP est entièrement représenté par le circuit b) tandis que celui de la couche WCC-16-5min-pH4,7 est associé au circuit c) ce qui concorde avec les observations et conclusions de l'étude présentée dans le chapitre précédent (*cf.* IV.2.b). Les valeurs de Chi² sont également de l'ordre de 10^{-4} comme précisé dans le Tableau V.4.

Tableau V.4 – Valeurs de chi² obtenues à chaque temps d'immersion dans l'électrolyte pour les couches TCP et WCC-16-5min-pH4,7 en fonction du circuit électrique attribué

	Valeurs de Chi²		
	t_{0+24h}	t_{0+72h}	t_{0+245h}
TCP	3.10^{-4}	3.10^{-4}	7.10^{-4}
WCC-16-5min-pH4,7	3.10^{-4}	1.10^{-4}	6.10^{-4}

La capacité effective C_{eff} a également été calculée via l'Equation IV.1 pour chaque temps d'immersion. Les valeurs sont présentées dans le Tableau III.3. Ces valeurs sont de l'ordre de grandeur attendu pour des couches d'oxyde isolantes telle que la couche d'oxyde interfaciale et permettent d'attribuer le phénomène à basses fréquences (couple $R_{interfaciale}//CPE_{interfaciale}$) à la couche d'oxyde interfaciale présente entre le substrat et la couche de conversion comme pour les systèmes de conversion du chapitre IV. En effet, les valeurs de C_{eff} sont largement inférieures à 20 µF/cm² ce qui signifie qu'un phénomène de transfert de charge ne peut pas être présent [137,138]. L'augmentation de capacité effective avec le temps plus élevée pour le WCC-16-5min-pH4,7 montre une fragilité supérieure de ce système comparé au TCP. Toutefois, il est important de noter que les valeurs de C_{eff} présentées dans cette étude sont bien plus faibles que celles présentées dans l'étude du chapitre IV (*cf.* IV.2.b) qui faisaient apparaître le phénomène de transfert de charge en fin d'immersion (respectivement 23,4 µF/cm² et 33,4 µF/cm² pour la couche TCP et la couche WCC-20 à t_{0+245h}).

Tableau V.5 – Valeurs de capacité effective de la couche interfaciale obtenues pour les couches TCP et WCC-16-5min-pH4,7 à partir des valeurs de $R_{interfaciale}$, $CPE_{interfaciale}$ et $n_{interfaciale}$.

	Capacité effective (µF/cm²)		
	t_{0+24h}	t_{0+72h}	t_{0+245h}
TCP	1,0	2,0	1,3
WCC-16-5min-pH4,7	3,2	6,0	9,7

Les résultats d'analyse SIE de la couche TCP sont regroupés dans le Tableau V.6. Ceux-ci se basent sur le circuit b) (*cf.* Figure IV.16-c) qui comprend un couple $R_{conversion}$//$CPE_{conversion}$ pour traduire le comportement de la couche de conversion (composée de la couche externe et de la couche interne dont les propriétés ne sont pas distinguables). Comme vu dans le Chapitre précédent, les propriétés des couches externe et interne ne sont pas suffisamment différentes pour les séparer en deux phénomènes bien distincts. Le circuit b) se compose également d'un couple $R_{p\text{-}corrosion}$//$CPE_{p\text{-}corrosion}$ qui rend compte des propriétés résistives des produits de corrosion formés au cours de l'immersion dans l'électrolyte. Enfin, le troisième et dernier couple ($R_{interfaciale}$//$CPE_{interfaciale}$) est relatif à la couche d'oxyde interfaciale comme énoncé ci-dessus.

Tableau V.6 – Valeurs de résistance, capacité et paramètre n obtenues pour la couche TCP suite à l'analyse des résultats SIE via l'utilisation du circuit électrique b). Les mesures sont réalisées après un stockage de 6 jours

		t_{0+24h}	t_{0+72h}	t_{0+245h}
		circuit b)		
$R_{électrolyte}$	*(Ω.cm²)*	51	52	52
$R_{conversion}$	*(Ω.cm²)*	144	283	270
$CPE_{conversion}$	*($x10^{-6}$ F/cm².s^n)*	42,6	78,4	39,9
$n_{conversion}$		0,57	0,51	0,57
$R_{p\text{-}corrosion}$	*($x10^5$ Ω.cm²)*	0,5	0,5	1
$CPE_{p\text{-}corrosion}$	*($x10^{-6}$ F/cm².s^n)*	15,5	20,5	13,9
$n_{p\text{-}corrosion}$		0,85	0,86	0,84
$R_{interfaciale}$	*($x10^5$ Ω.cm²)*	5	6	9
$CPE_{interfaciale}$	*($x10^{-6}$ F/cm².s^n)*	5,8	5,9	6,7
$n_{interfaciale}$		0,99	0,95	0,96

Les résultats présentés dans ce Tableau V.6 confirment que l'effet barrière du système de conversion est principalement concédé par la couche d'oxyde interfaciale. Ces résultats peuvent également être comparés aux résultats obtenus dans le Chapitre IV pour une couche TCP stockée 30 jours (*cf.* Tableau IV.8). Pour un temps de stockage de 30 jours, $R_{interfaciale}$ évolue de 15.10^5 ohm.cm² à t_{0+24h} jusqu'à $0,5.10^5$ ohm.cm² à t_{0+245h} alors que pour un temps de stockage de 6 jours, la résistance $R_{interfaciale}$ vaut 5.10^5 ohm.cm² à t_{0+24h} et 9.10^5 ohm.cm² à t_{0+245h}. Cette faible valeur de $R_{interfaciale}$ à t_{0+24h} pour 6 jours de stockage serait corrélée au fait que la couche interfaciale ne soit pas aussi densifiée ou aussi épaisse qu'à 30 jours de stockage. Cela accélère la formation de produits de corrosion lors du contact avec l'électrolyte et justifie le choix du circuit b) dès 24h d'immersion. Cependant, le paramètre $n_{interfaciale}$ restant très élevé (de 0,99 à 0,95), cela traduit un taux d'homogénéité élevé et donc une couche probablement dense mais moins épaisse qu'à 30 jours de stockage. En revanche, les valeurs de résistance de la couche de conversion ($R_{conversion}$) sont plutôt de l'ordre de $0,01.10^5$ ohm.cm². Enfin, les produits de corrosion renforcent significativement le système de conversion puisqu'ils sont très résistifs (environ 10^5 ohm.cm²). Ils permettent ainsi de préserver les bonnes propriétés de la couche interfaciale qui, par ailleurs, augmentent avec le temps d'immersion.

L'étude a été également menée sur la couche WCC-16-5min-pH4,7 en se basant sur le circuit c) (*cf.* Figure IV.16-c). Pour rappel, ce circuit comprend deux couples R//CPE : un premier $R_{conversion}$//$CPE_{conversion}$ qui représente la couche de conversion (composée de la couche externe et de la couche interne) et un second $R_{interfaciale}$//$CPE_{interfaciale}$ qui correspond à la couche interfaciale. Les résultats d'analyse SIE via l'utilisation du circuit c) sont présentés dans le Tableau V.7ci-dessous.

Tableau V.7 – Valeurs de résistance, capacité et paramètre n obtenues pour la couche WCC-16-5min-pH4,7 suite à l'analyse des résultats SIE via l'utilisation du circuits électrique c). Les mesures sont réalisées après un stockage de 6 jours

		t_{0+24h}	t_{0+72h}	t_{0+245h}
		circuit c)		
$R_{électrolyte}$	*(Ω.cm²)*	63	66	70
$R_{conversion}$	*(Ω.cm²)*	262	318	164
$CPE_{conversion}$	*($x10^{-6}$ F/cm².s^n)*	49,2	76,2	150,0
$n_{conversion}$		0,62	0,59	0,57
$R_{interfaciale}$	*($x10^5$ Ω.cm²)*	7	7	8
$CPE_{interfaciale}$	*($x10^{-6}$ F/cm².s^n)*	5,3	6,1	7,8
$n_{interfaciale}$		0,94	0,93	0,92

Ce Tableau V.7 permet de vérifier à nouveau que la couche interfaciale joue un rôle prépondérant dans l'effet barrière du système de conversion et que la résistance interfaciale restant constante au cours de l'immersion est un bon marqueur de la performance du système. La valeur de résistance $R_{interfaciale}$ est très proche de celle de la couche interfaciale du TCP puisqu'elle vaut environ 7-8.10^5 ohm.cm² tout au long de l'immersion (pour le TCP, $R_{interfaciale}$ = 5-9.10^5 ohm.cm²). Le paramètre n est, quant à lui, légèrement plus faible que pour la couche TCP (de 0,94 à 0,92) mais traduit tout de même un taux d'hétérogénéités relativement faible. La couche de conversion à proprement parler se situe à peu près au même niveau que celle du TCP en terme de résistance $R_{conversion}$ (de l'ordre de 10^2 ohm.cm²). En revanche, la valeur d'admittance ($CPE_{conversion}$) croit considérablement de 50.10^{-6} F/cm².s^n à 150.10^{-6} F/cm².s^n ce qui signifie que certains défauts se forment tels que des pores et que le flux d'ions agressifs est de plus en plus important à travers la couche.

V.3. Effet du post-traitement

Un post-traitement a été utilisé afin d'améliorer la résistance à la corrosion et la durabilité des couches de conversion chimique. Le post-traitement utilisé ici est le PACS (tiré de l'anglais "Post Activation Chromium Sealing"), c'est un post-traitement breveté et commercialisé par Mécaprotec Industries (*cf.* V.2.ab.ii) [54]. Il est utilisé après le traitement de conversion TCP (commercialement appelé TCS pour "Trivalent Chromium Sealing"). Il contient deux éléments principaux que sont un sel de lanthane qui a le rôle d'inhibiteur de corrosion ainsi que du peroxyde d'hydrogène qui est un oxydant fort, dont les mécanismes d'action supposés sont détaillés dans le chapitre I (*cf.* I.3.b.iv). Dans cette partie, l'effet de l'ajout de ce post-traitement sur la résistance à la corrosion des couches de conversion TCP et de celles à base de tungstate est étudié.

Pour évaluer l'effet du PACS, des mesures d'impédance électrochimique ont été réalisées sur des échantillons de référence TCP traités au PACS (commercialement appelés TCS-PACS) ainsi que sur des échantillons recouverts d'une couche de conversion à base de tungstate traités au PACS. Ils ont été immergés dans le même électrolyte que dans les travaux précédents (0,1 mol/L de Na_2SO_4 et 10^{-3} mol/L de NaCl). Les travaux ont dans un premier temps été menés sur des couches de conversion mises en œuvre à pH 3,9 puis ensuite à pH 4,7.

V.3.a. Ajout du post-traitement PACS sur la couche de référence TCP

L'influence du post-traitement PACS sur la couche de conversion de référence à base de chrome trivalent (TCS-PACS) a dans un premier temps été étudiée. La Figure V.22 présente des spectres SIE du TCP et du TCS-PACS par analyse SIE en représentation de Bode. Après le post-traitement PACS, le système de conversion résiste différemment aux ions agressifs de l'électrolyte.

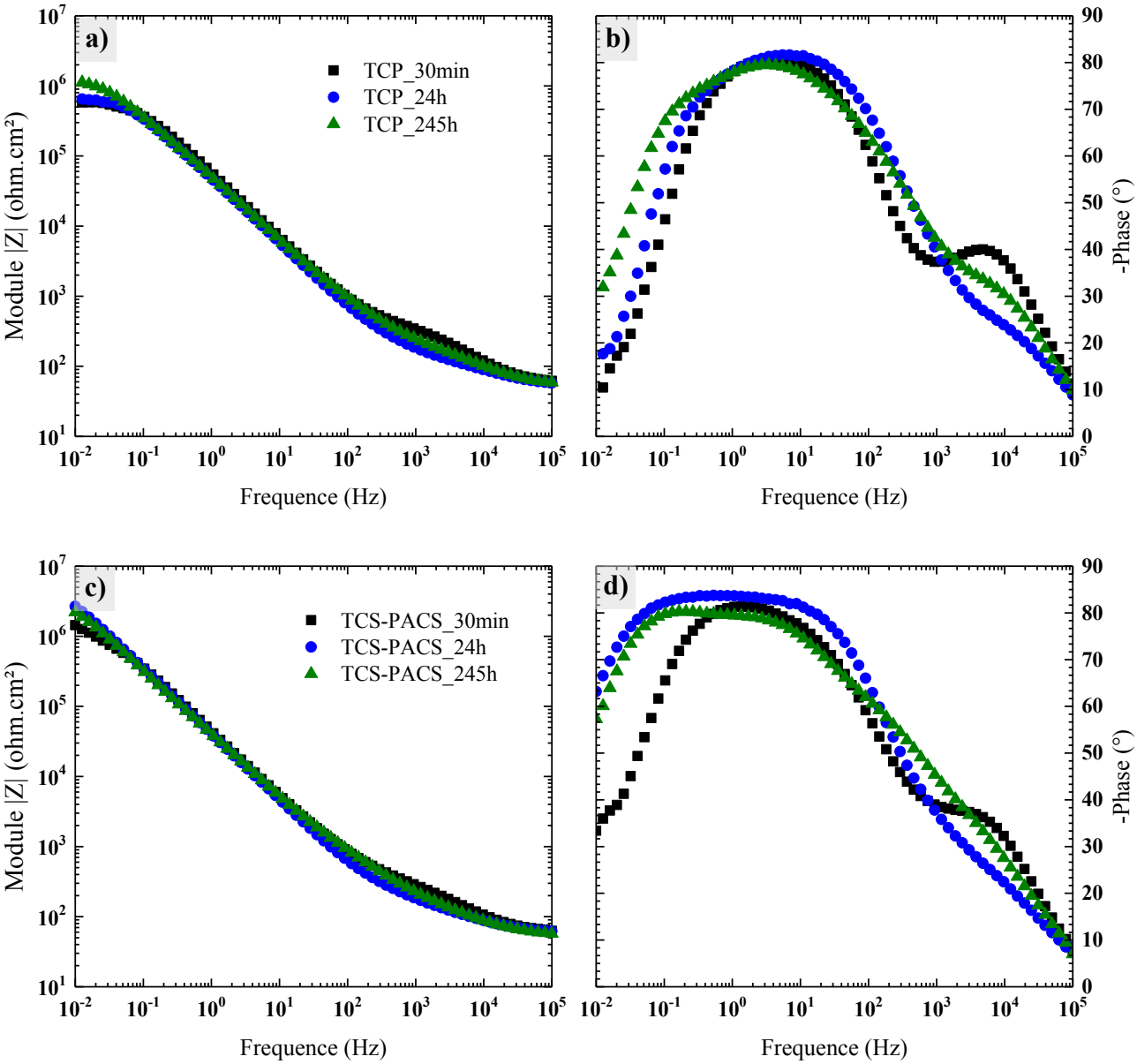


Figure V.22 – Diagrammes de Bode pour différents temps d'immersion ($t_{0+30min}$, t_{0+24h} et t_{0+245h}) dans l'électrolyte (0,1 mol/L de Na_2SO_4 et 10^{-3} mol/L de NaCl) des couches de conversion TCP (a et b) et TCS-PACS (c et d) stockées seulement 6 jours avant l'analyse SIE. Représentation du module de l'impédance (a et c) et de l'angle de phase (b et d) en fonction de la fréquence

Tout d'abord, le module de l'impédance à très basse fréquence $|Z|_{0,01Hz}$ a été multiplié par 3 par rapport à une couche sans PACS (environ 8.10^6 ohm.cm² pour le TCP contre $2,5.10^7$ ohm.cm² pour le TCS-PACS). Ceci s'accompagne aussi d'un élargissement de la gamme de fréquence au niveau de la constante de temps à BF. Ces deux critères signifient que les propriétés barrières du système de conversion sont plus prononcées [143]. Une deuxième constante de temps à plus hautes fréquences correspond au signal de la couche de conversion et plus particulièrement à celui de la couche externe en se référant au circuit électrique du TCP (*cf.* Chapitre IV).

La Figure V.23 présente les valeurs de résistance globale des couches TCP et TCS-PACS en fonction du temps d'immersion dans l'électrolyte (0,1 mol/L de Na_2SO_4 et 10^{-3} mol/L de NaCl). L'augmentation de la résistance globale avec l'ajout du post-traitement PACS est clairement mise en évidence sur ces courbes. Cette figure permet également de confirmer les résultats déjà présentés (*cf.* V.1) en ce qui concerne la stabilité des valeurs de résistance globale avec un temps de stockage de 6 jours. Enfin, pour ces deux couches de références, il est important de noter qu'aucune piqûre n'est formée après 245 h d'expérimentation.

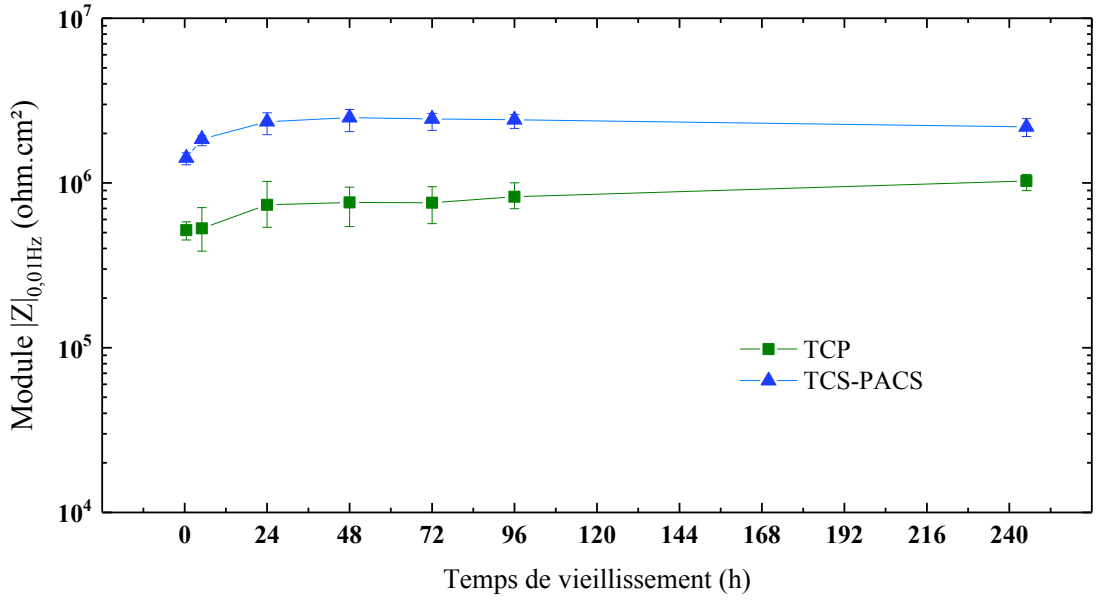


Figure V.23 – Comparaison de l'évolution de la résistance globale (module d'impédance $|Z|_{0,01Hz}$) des couches de conversion TCP et TCS-PACS en fonction du temps d'immersion dans l'électrolyte (0,1 mol/L de Na_2SO_4 et 10^{-3} mol/L de NaCl)

Finalement, l'information importante qui peut être tirée de ces résultats est que le post-traitement PACS améliore considérablement la résistance de la couche de référence à base de Cr^{3+} (TCP) et améliore également la robustesse du système car les résultats sont répétables (barres d'erreur très faibles).

V.3.b. Ajout du post-traitement PACS sur les couches à base de tungstates

Les couches de conversions à base de tungstates ont également été traitées par le PACS dans le but d'atteindre des performances identiques ou supérieures au TCS-PACS.

i. ***Eprouvettes converties à pH 3,9***

Le même post-traitement PACS a dans un premier temps été appliqué sur les couches WCC mises en œuvre à pH 3,9. Les valeurs de résistance globale, c'est-à-dire le module d'impédance à basses fréquences, après 245 h d'immersion dans l'électrolyte sont reportées sur la Figure V.24.

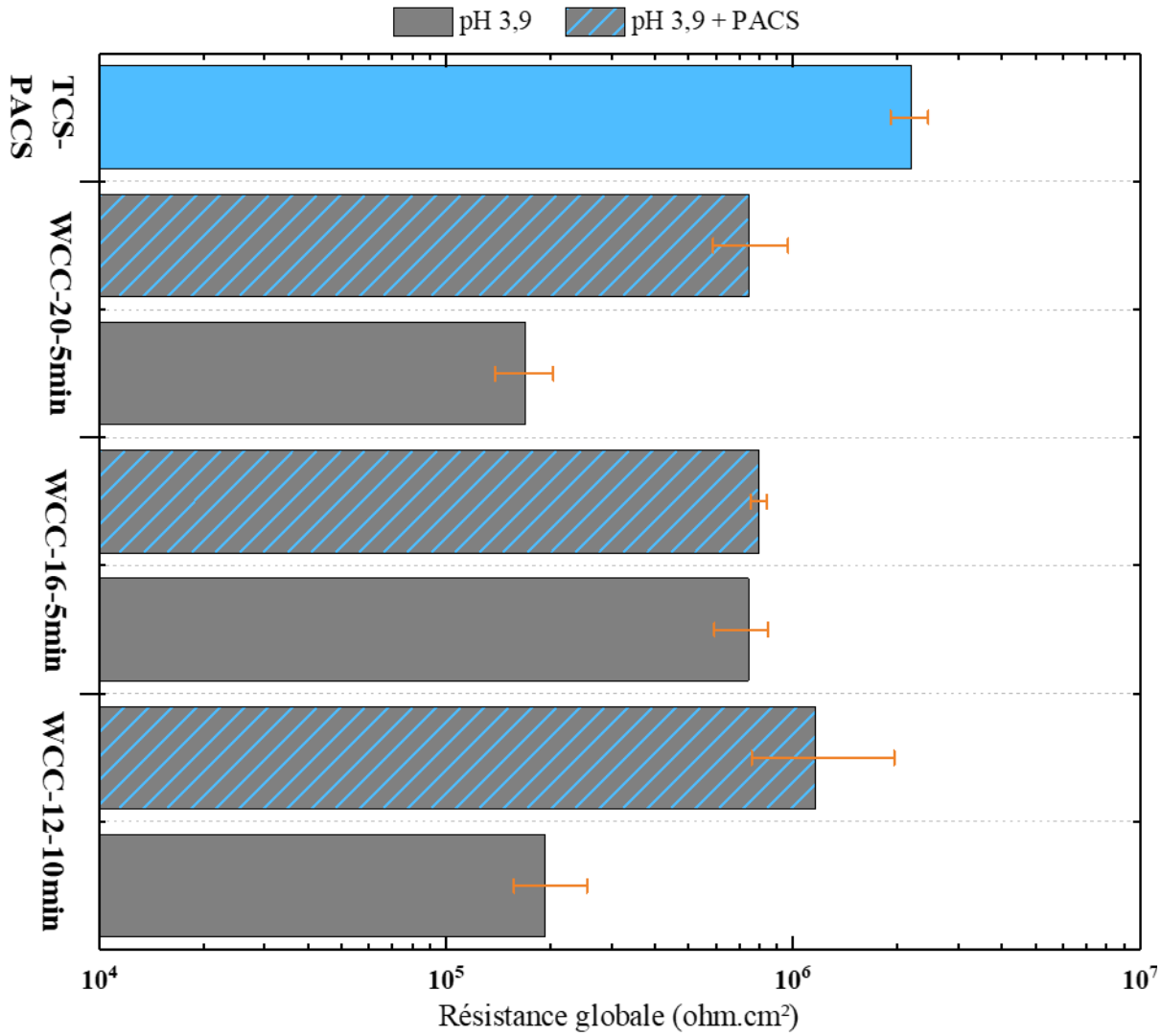


Figure V.24 – Influence de l'ajout d'un post-traitement (PACS) sur le comportement en corrosion de l'alliage 2024-T3 revêtu d'une couche de conversion à base de tungstate avec différentes concentrations à pH 3,9. Résistance globale (module d'impédance $|Z|_{0,01Hz}$) obtenue après une durée de stockage de 6 jours et 245 h d'exposition à l'électrolyte (0,1 mol/L de Na_2SO_4 et 10^{-3} mol/L de NaCl)

Les performances des couches WCC-pH3,9 avec et sans PACS sont comparées à celles du TCS-PACS. Ce post-traitement semble être compatible avec les couches à base de tungstates mises en œuvre dans ces conditions puisqu'une augmentation de R_{glob} est à constater. Les bénéfices sont d'autant plus marqués lorsque les valeurs de résistance globale des couches WCC sans PACS sont faibles. Ainsi, l'amélioration des propriétés des couches WCC-12-10min-pH3,9 et WCC-20-5min-pH3,9 est plus prononcée que pour la couche WCC-16-5min-pH3,9. Une augmentation de la résistance d'un facteur 10 se manifeste sur les deux premières couches de conversion (WCC-12-10min-pH3,9 et WCC-20-5min-pH3,9). En revanche, une augmentation presque négligeable est à constater sur la couche WCC-16-5min-pH3,9 avec l'ajout du PACS. Finalement, bien que l'effet du PACS soit positif, cet histogramme fait ressortir de faibles valeurs de résistance globale des couches WCC-pH3,9 additionnées du PACS comparé au TCS-PACS.

En fin d'expérimentation (à t_{0+245h}), ces trois couches WCC complétées par le post-traitement PACS ne présentent aucune piqûre de corrosion sur la surface exposée à l'électrolyte comme l'indique la Figure V.25, et ce sur trois éprouvettes de chaque formule.

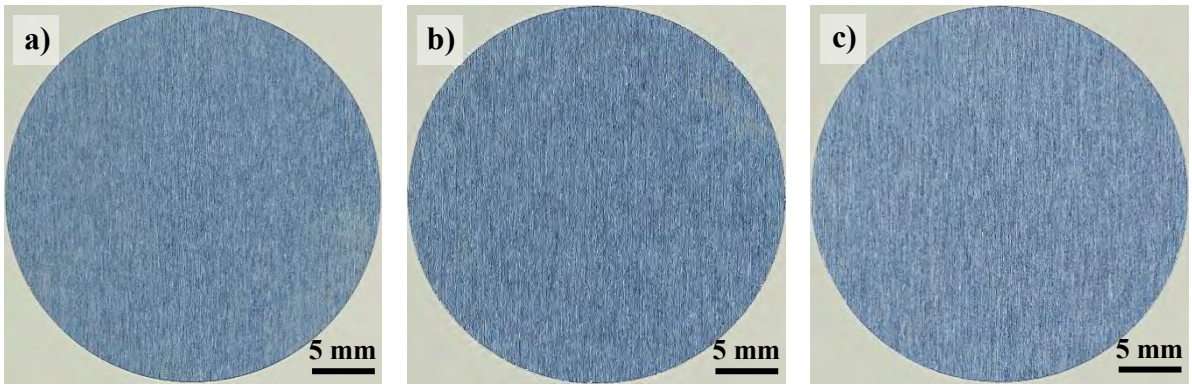


Figure V.25 – Photographies de l'état de surface des éprouvettes mises en œuvre dans une solution de tungstate à pH 3,9 + PACS pour différentes concentrations et différents temps de conversion : 0,012 mol/L – 10min (a), 0,020 mol/L – 5min (b) et 0,016 mol/L – 5min (c) après 245 h d'immersion dans l'électrolyte (0,1 mol/L de Na_2SO_4 et 10^{-3} mol/L de NaCl). Représentatif des trois éprouvettes pour chaque couche de conversion

Des essais complémentaires d'exposition au brouillard salin ont été menés et sont présentés sur la Figure V.26. Seules les couches de conversion WCC-12-10min-pH3,9 et WCC-20-5min-pH3,9 avec PACS ont pu être étudiées. Les résultats démontrent qu'après 24 h d'exposition au BSN, l'état général de la surface est amélioré en comparaison avec les couches sans PACS de la Figure V.7-c et –d. Toutefois, les deux états de surface des couches de conversion WCC après passage en BS sont aussi observés sur ces couches. Des parties altérées et non altérées sont présentes en surface. Ce phénomène devra être élucidé en vue d'améliorer les performances de ces systèmes.

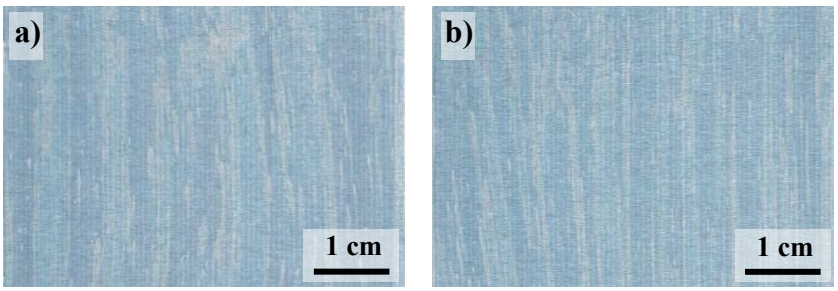


Figure V.26 – Etat de surface des éprouvettes mises en œuvre dans une solution de tungstate à pH 3,9 + PACS pour différentes concentrations et différents temps de conversion : 0,012 mol/L – 10min (a), 0,020 mol/L – 5min (b) après 24 h d'exposition au BS. Représentatif des trois éprouvettes pour chaque couche de conversion

Cette étude permet de constater la bonne affinité du post-traitement PACS avec des couches de conversion à base de tungstate. Même si les performances du TCS-PACS ne sont pas égalées, des gains en termes de maintien de fortes valeurs de résistance globale en cours d'immersion dans l'électrolyte semi-agressif et de limitation de la dégradation de la couche sont à souligner.

ii. ***Eprouvettes converties à pH 4,7***

Comme déjà indiqué précédemment, les couches de conversion mises en œuvre à pH 4,7 présentaient les meilleures performances par analyse SIE. Ces couches ont donc également été post-traitées avec le PACS dans le but d'augmenter la résistance à la corrosion. De la même manière qu'à pH 3,9, l'histogramme de la Figure V.27 représente les valeurs de résistances globales à t_{0+245h} pour les couches WCC-pH4,7 avec et sans PACS en comparaison au TCS-PACS.

De la même manière qu'à pH 3,9, le PACS semble être compatible avec ces couches WCC puisqu'une augmentation des valeurs de résistance globale est à noter. Les trois types de couches (WCC-12-10min-pH4,7, WCC-16-5min-pH4,7 et WCC-20-5min-pH4,7) voient leurs performances anticorrosion nettement améliorées avec l'ajout de ce post-traitement. De plus, en se basant sur les barres d'erreur, certaines couches à base de tungstates présentent même une valeur de résistance globale supérieure à celle du TCS-PACS. Cependant, cette forte dispersion des résultats (mise en évidence par les barres d'erreur étendues) traduit une répétabilité des résultats limitée et cela nécessite donc un travail d'optimisation au niveau des différentes étapes du protocole.

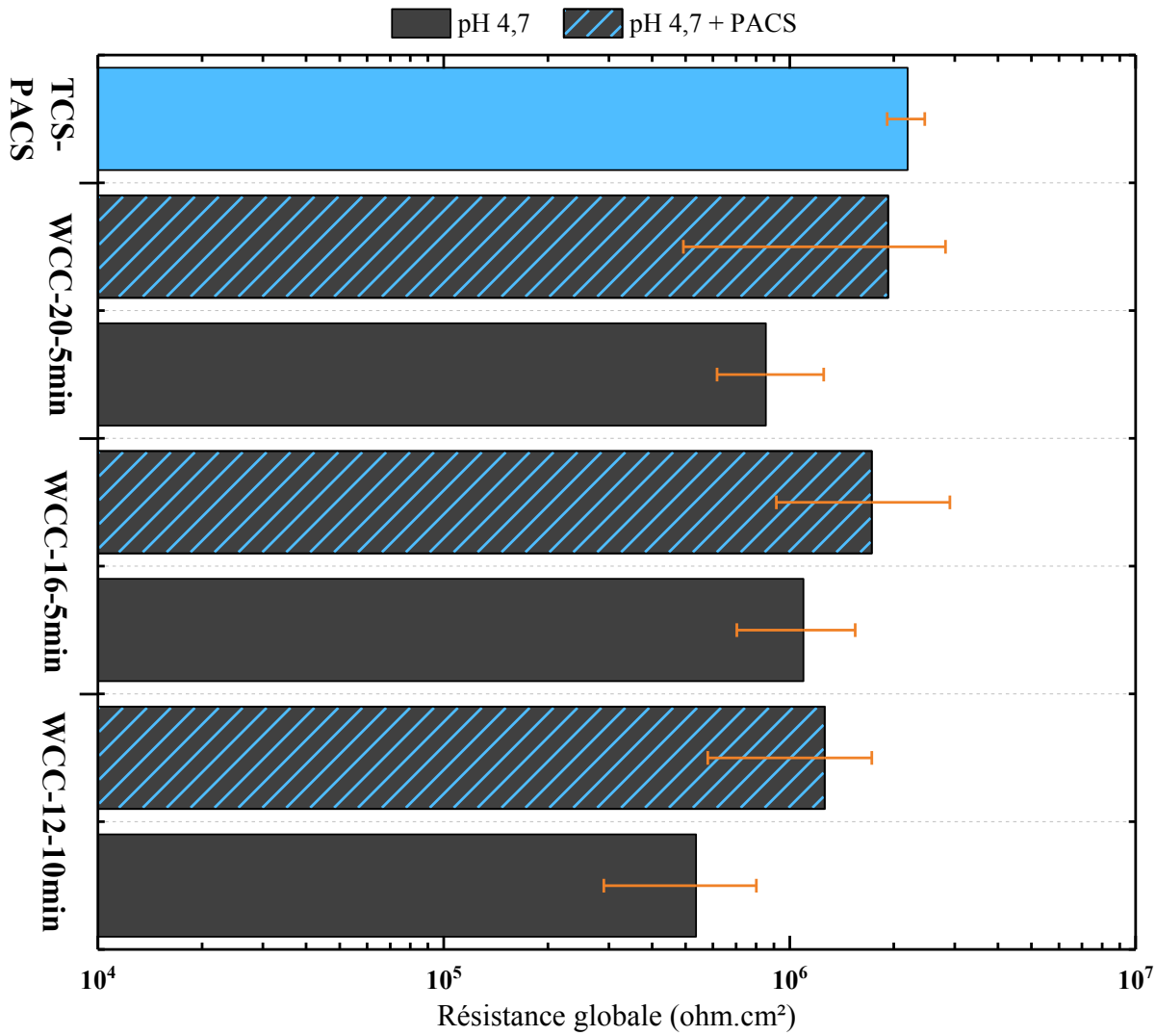


Figure V.27 – Influence du post-traitement PACS sur le comportement en corrosion des couches de conversion à base de tungstate mises en œuvre à pH 4,7. Résistance globale (module d'impédance $|Z|_{0,01Hz}$) obtenue après 245 h d'exposition à l'électrolyte. Photographie représentative de l'état de surface d'une des trois éprouvettes après 245 h d'immersion dans l'électrolyte (0,1 mol/L de Na_2SO_4 et 10^{-3} mol/L de NaCl)

Enfin, ces couches de conversion WCC-PACS mises en œuvre à pH 4,7 ne présentent aucune piqûre en fin d'immersion dans l'électrolyte (0,1 mol/L de Na_2SO_4 et 10^{-3} mol/L de NaCl) après 245 h. Les photographies de l'état de surface à t_{0+245h} ne sont pas présentées ici mais sont identiques à celles de la Figure V.25.

Finalement, le post-traitement PACS semble bien compatible avec les couches WCC mises en œuvre à pH 3,9 comme à pH 4,7. L'ajout du PACS sur les couches de conversion à base de tungstate aboutit à des résultats intéressants et même très prometteurs puisque les performances de la couche de référence TCS-PACS ont été égalées et même dépassées avec les couches WCC-16-5min-pH4,7-PACS et WCC-20-5min-pH4,7-PACS.

V.4. Synthèse du chapitre

Les travaux présentés dans ce chapitre visent à optimiser les couches de conversion à base de tungstates WO_4^{2-}.

Une première étude paramétrique a permis de sélectionner les paramètres adéquats en vue d'élaborer une couche de conversion à base de tungstates. Des paramètres tels que la concentration en inhibiteur, le temps de conversion et le pH ont été optimisés. Les travaux ont montré qu'une concentration trop faible (inférieure à 0,012 mol/L) ou trop élevée (supérieure à 0,020 mol/L) en tungstate influait de manière négative sur les propriétés anticorrosion. Les problèmes étant principalement liés à un rapport $\frac{[W]}{[Zr]}$ trop faible pour permettre l'autocicatrisation via les ions WO_4^{2-} ou à un rapport trop élevé qui tend à rendre la couche plus poreuse et défectueuse. L'influence de la concentration a été analysée parallèlement à l'effet du temps de conversion. Les résultats ont montré qu'un temps de conversion trop court ne permet pas de former suffisamment d'oxyde protecteur alors qu'un temps trop long conduit à une surépaisseur qui rend la couche fragile. Finalement, les paramètres optimaux retenus correspondent aux couches WCC-12-10min, WCC-16-5min et WCC-20-5min, c'est-à-dire à des échantillons traités dans des solutions à 0,012 mol/L de tungstate pendant 10 minutes, 0,016 mol/L de tungstate pendant 5 minutes ou 0,020 mol/L de tungstate pendant 5 minutes.

L'acidité de la solution de conversion a été un point critique dans l'optimisation des couches de conversion à base de tungstates. Etant donné que les mécanismes de formation et d'inhibition de la corrosion sont différents entre le chrome et les tungstates, les processus d'oxydoréduction ne sont pas les mêmes et n'ont pas lieu aux mêmes valeurs de pH. Pour cela, l'influence de la nature, de la valeur et de la stabilité du pH a été évaluée. Les conclusions tirées de ces travaux soulignent la criticité de ce paramètre sur l'efficacité des couches de conversion à base de tungstates. De meilleures performances sont obtenues pour un pH de 4,7 non stabilisé et ajusté avec de l'acide sulfurique H_2SO_4. Enfin, l'utilisation de l'acide phosphorique H_3PO_4 n'a pas conduit à des résultats intéressants puisque dans les conditions testées, les phosphates sont un obstacle au dépôt de tungstates dans la couche.

Les couches de conversion à base de tungstates ont fait l'objet de divers approfondissements en se basant principalement sur des résultats électrochimiques complétés par des observations microstructurales et des analyses de composition via EDX et GDOES. La couche de conversion la plus performante (WCC-16-5min-pH4,7) et présente des performances très similaires à celles de la couche de référence TCP.

L'ajout d'une étape de post-traitement a conduit à d'excellents résultats par analyse SIE. Certaines couches de conversion à base de tungstates ont dépassé les performances du système de conversion actuellement utilisé dans l'aéronautique qui est le TCS-PACS. Certaines de ces formulations ont d'ailleurs fait l'objet d'un début de transfert chez l'industriel formulateur et coordinateur du projet (Mécaprotec Industries).

Les perspectives de ces travaux portent sur l'influence des paramètres précédemment abordés, notamment dans le but de mieux connaître les gammes d'utilisation possibles et visent également sur la poursuite du transfert à l'échelle semi-industrielle.

Conclusion

Ces travaux de thèse étaient consacrés au développement d'un nouveau traitement de conversion chimique exempt de chrome pour la protection anticorrosion d'alliages d'aluminium à usage aéronautique. Dans le cadre du projet FUI NEPAL, les recherches ont été focalisées sur la protection de l'alliage d'aluminium 2024-T3, un alliage riche en cuivre et très sensible à la corrosion. L'objectif principal est de remplacer, d'ici 2024, les solutions actuelles à base de chrome hexavalent (de type Alodine 1200) qui sont sujettes à la réglementation européenne REACh et de proposer une alternative à celle à base de chrome trivalent (de type TCS-PACS développés par Mécaprotec et Socomore) afin de s'affranchir totalement de l'élément « chrome ».

L'étude présentée dans ce manuscrit s'est orientée vers la comparaison entre plusieurs solutions de conversion et plus particulièrement sur la corrélation que l'on pouvait établir entre les propriétés microstructurales et les performances anticorrosion. Dans ce but, en plus de la caractérisation électrochimique des couches, des techniques telles que la microscopie électronique à balayage et en transmission ainsi que des analyses élémentaires ont été mises en œuvre sur les couches de conversion développées. Ces analyses morphologiques et microstructurales ont été largement appuyées par l'analyse complémentaire des propriétés électrochimiques via la spectroscopie d'impédance électrochimique. La complémentarité de ces techniques de caractérisation a permis d'enrichir la compréhension des phénomènes et de mettre en évidence les propriétés physico-chimiques des couches de conversion avec ou sans chrome.

L'un des premiers axes de ces travaux a été d'identifier et de sélectionner des inhibiteurs de corrosion susceptibles d'offrir des performances égales ou supérieures à celles des systèmes à base de chrome(III) et (VI). En effet, ces espèces à base de chrome confère aux couches de conversion une protection active via des processus d'oxydo-réduction ce qui permet la régénération de la couche d'oxyde protectrice. Des inhibiteurs connus au CIRIMAT ou recensés dans la littérature, tels que le cérium, les tungstates ou encore les molybdates ont donc été étudiés.

Une première analyse électrochimique (mesure du potentiel d'abandon et spectroscopie d'impédance électrochimique) a mis en évidence les bonnes performances de deux précurseurs d'inhibiteurs de corrosion : le cérium et les tungstates. Les couches de conversion à base de cérium ont ensuite fait l'objet d'une étude paramétrique afin de limiter les phénomènes de précipitation se produisant au sein du bain de conversion et liés à la grande affinité chimique des ions Ce^{3+} vis-à-vis de l'espèce hexafluorozirconate. Après l'étude comparative de plusieurs

précurseurs de cérium tels que le chlorure de cérium(III), le nitrate de cérium(III), le sulfate de cérium(III), l'acétate de cérium(III) et le nitrate d'ammonium cérium(IV) présents à différentes concentrations, la formulation retenue est celle du sulfate de cérium(III) faiblement concentré ([Ce^{3+}] = 0,001 mol/L). Cette solution s'est avérée être intéressante d'un point de vue de la stabilité du bain mais également d'un point de vue des performances anticorrosion. La couche de conversion à base de tungstates a également démontré une bonne résistance à la corrosion et a été élaborée à partir de tungstate de sodium. Contrairement aux ions cérium Ce^{3+}, les tungstates WO_4^{2-} présentent l'avantage de ne pas précipiter avec l'hexafluorozirconate dans le bain de conversion. Une concentration plus élevée en inhibiteur de corrosion ([WO_4^{2-}] = 0,020 mol/L) est donc envisageable. Finalement, après sélection des inhibiteurs les plus performants et optimisation de la formulation, les couches résultantes et retenues pour la suite des travaux étaient les suivantes : la couche CeSCC-1 (0,001 mol/L de Ce^{3+}) et la couche WCC-20 (0,020 mol/L de WO_4^{2-}).

Par ailleurs, d'un point de vue de la compréhension des mécanismes, ces premiers travaux de discrimination et d'optimisation ont soulevé quelques interrogations et ont permis de mettre en évidence les précautions à prendre au niveau de la configuration de la cellule de corrosion à privilégier. En effet, il a été constaté qu'une corrélation entre les résultats électrochimiques en SIE et les tests de brouillard salin neutre n'était pas possible en configuration de cellule de corrosion horizontale. En effet, alors que l'état de surface des couches de conversion se dégradait lors de l'exposition à l'électrolyte, les valeurs de résistance globales augmentaient. L'une des explications est l'apparition d'un processus de sédimentation des produits de corrosion (phénomène d'ailleurs visible à l'œil nu) qui viendraient "colmater" la couche de conversion située à l'horizontale en fond de cellule et augmenter sa résistance à la corrosion. L'ensemble des travaux qui a été ensuite réalisé s'est donc effectué dans un second type de cellule de corrosion dans laquelle les éprouvettes étaient positionnées verticalement ce qui permettait une analyse plus réaliste des phénomènes en s'affranchissant des produits de corrosion potentiellement déposés par sédimentation.

Par la suite, les performances des couches de conversion présélectionnées à base de cérium Ce^{3+} (CeSCC-1) et de tungstates WO_4^{2-} (WCC-20) ont été étudiées plus précisément en comparaison avec la couche de conversion de référence à base de Cr^{3+} (TCP). L'étude des performances anticorrosion de ces revêtements a été évaluée par une immersion contrôlée dans un électrolyte semi-agressif à base de Na_2SO_4 (0,1 mol/L) et de NaCl (10^{-3} mol/L). Les observations surfaciques et en coupe transverse via la microscopie électronique à balayage et

la microscopie électronique en transmission ont mis en évidence la structure complexe des couches. Ces caractérisations microstructurales ont été corrélées à une analyse électrochimique approfondie via l'utilisation de circuits électriques équivalents, ce qui a permis une meilleure compréhension de l'influence de chaque élément de ces systèmes de conversion. A partir de ces circuits électriques, établis en se basant sur les caractérisations micrographiques et la littérature, des hypothèses ont pu être émises sur le rôle de chacune des couches (interfaciale, interne et externe) dans le processus de dégradation. Bien que la couche de référence TCP ait montré de meilleures performances, les nouvelles couches de conversion CeSCC-1 et plus particulièrement WCC-20 ont présenté un comportement en anticorrosion intéressant et prometteur.

Les analyses ont, de plus, mis en évidence une évolution de la microstructure au cours de l'exposition dans l'électrolyte dans le cas de la couche à base de chrome trivalent TCP, ceci en liaison avec la formation de produits de corrosion protecteurs. L'étude a souligné les bonnes propriétés d'auto-cicatrisation du chrome puisque les produits de corrosion générés sont protecteurs. En parallèle, la résistance de la couche interfaciale a diminué de deux ordres de grandeur au cours de l'exposition dans l'électrolyte. Cette couche a été assimilée à la couche d'oxyde natif reformée après la préparation de surface et qui n'est pas totalement dissoute au contact des fluorures F^- dans la solution de conversion. Pour des échantillons sains, la résistance de la couche interfaciale est de l'ordre de 10^6 ohm.cm² (résistance globale à $t_{0+30min}$) comme attendu et ce, pour les trois types de couches élaborées (TCP, CeSCC-1 et WCC-20). Une fois que le processus de corrosion est apparu, cette résistance décroît pour les trois couches, et ce, plus rapidement pour la couche à base de cérium.

Les valeurs de résistance des couches de conversion sont généralement de l'ordre de 10^2-10^3 ohm.cm². Cette résistance est toutefois plus élevée en début d'immersion dans l'électrolyte pour la couche de référence TCP. Il pourrait donc être intéressant de moduler l'épaisseur de couche afin d'améliorer les performances de ces deux couches de conversion alternatives puisque les épaisseurs sont un peu inférieures pour ces couches (85 nm pour le TCP contre environ 70 nm pour le CeSCC-1 et le WCC-20).

Cependant, cette différence de comportement serait plus probablement liée à la qualité de la couche interne. En effet, différents modes de dégradation ont été observés pour les couches de conversion sans chrome mais chacune implique une fragilité initiale de la couche de conversion, qui d'après les observations microscopiques serait localisée au niveau de la couche interne. Dans le cas de la couche CeSCC-1, une dégradation globale de la couche est initiée par la formation de piqûres de corrosion. La présence de ces piqûres serait corrélée à la présence

de pores à l'interface couche interne/couche externe. Dans le cas de la couche WCC-20, une dégradation plus localisée apparaît et s'accompagne de la présence de fissures. Celles-ci seraient corrélées à la présence de discontinuités dans la couche interne. Cette étude a donc démontré qu'une attention particulière doit être apportée à la qualité de la couche interne puisque la présence de défauts dans cette couche mène à la dégradation de la couche sous-jacente (couche interfaciale). Au contraire, dans les couches de conversion TCP, aucun de ces défauts de la couche interne n'est observé, ce qui résulte en une plus grande durée de vie de la couche interfaciale ($R_{interfaciale}$ est plus élevée pour le TCP au début de l'immersion par rapport aux autres conversions et le reste dans le temps).

Finalement, ces travaux ont permis de mieux comprendre le rôle de chacune des couches constituant le système de conversion : une couche externe qui joue le rôle de réservoir en inhibiteur de corrosion, une couche interne qui, lorsqu'elle est intacte, protège la couche interfaciale, et cette dernière qui assure le rôle de barrière physique contre l'électrolyte. Ces résultats ont donné un nouvel aperçu ainsi que plusieurs perspectives de recherche relatives à l'optimisation des couches de conversion sans chrome. Cette interprétation est cohérente avec les analyses morphologiques (défauts dans la couche interne qui engendrent une dégradation plus rapide), élémentaires (peu voire pas de tungstène dans la couche externe) et les analyses électrochimiques (C_{eff} qui traduit la présence d'une couche d'oxyde natif et non du transfert de charge en début d'immersion dans l'électrolyte).

En dernière partie, il a été porté une attention particulière à l'étude de l'influence des conditions d'élaboration dans le but d'améliorer la qualité de la couche, et par conséquent, les performances anticorrosion. Cette optimisation des conditions a été effectuée sur des couches de conversion à base de tungstates, système jugé le plus prometteur. Les couches de conversion WCC ont également été analysées en couplant les résultats électrochimiques aux observations microstructurales et aux analyses de composition via EDX et GDOES.

Dans l'étude paramétrique, les facteurs tels que la concentration en inhibiteur, le temps de conversion et le pH ont été optimisés. Les travaux ont montré qu'une concentration trop faible (inférieure à 0,012 mol/L) ou trop élevée (supérieure à 0,020 mol/L) en tungstate influait de manière négative sur les propriétés anticorrosion. Ces problèmes sont probablement liés à un rapport $\frac{[W]}{[Zr]}$ trop faible pour permettre l'auto-cicatrisation par les ions WO_4^{2-} et inversement à un rapport $\frac{[W]}{[Zr]}$ trop élevé qui tend à rendre la couche plus poreuse et moins structurée. Au niveau du temps de conversion, les résultats ont montré qu'un temps de conversion trop court

ne permet pas de former de l'oxyde protecteur en quantité suffisante alors qu'un temps trop long conduit à une surépaisseur qui peut générer une fissuration de la couche. Finalement, les paramètres optimaux retenus correspondent aux couches WCC-12-10min, WCC-16-5min et WCC-20-5min, c'est-à-dire à des échantillons traités dans des solutions à 0,012 mol/L de tungstate pendant 10 minutes, 0,016 mol/L de tungstate pendant 5 minutes ou 0,020 mol/L de tungstate pendant 5 minutes respectivement.

L'acidité du bain de conversion a été un point critique dans l'optimisation des couches de conversion à base de tungstates. En effet, étant donné que les mécanismes de formation sont différents entre le chrome et les tungstates, les processus d'oxydoréduction ne sont pas les mêmes et interviennent à des valeurs de pH différentes. L'influence de la nature, de la valeur et de la stabilité du pH a donc été évaluée. Les résultats ont montré de meilleures performances avec un pH de 4,7 ajusté avec de l'acide sulfurique H_2SO_4. L'utilisation de l'acide phosphorique H_3PO_4 n'a pas conduit à des résultats intéressants puisque dans les conditions testées, les phosphates sont un obstacle au dépôt de tungstates dans la couche.

La couche de conversion optimale (WCC-16-5min-pH4,7) a été analysée et a présenté des performances (évaluées par SIE dans les conditions d'analyse d'un bain peu agressif) très similaires à la couche de référence TCP.

Enfin, l'ajout d'une étape de post-traitement, dans le but de se rapprocher du protocole commercial TCS-PACS, a conduit à d'excellents résultats par analyse SIE. Certaines couches de conversion à base de tungstates ont même dépassé les performances de la solution de conversion à base de chrome trivalent qui est actuellement utilisée dans le secteur aéronautique dans les essais en immersion en bain peu agressif.

Au vu des résultats obtenus, plusieurs perspectives de travail sont envisageables à court et moyen terme.

Afin de compléter la caractérisation des couches de conversion retenues, il serait probablement intéressant d'y associer une analyse profilométrique de la composition très précise via la spectrométrie de masse à ionisation secondaire à temps de vol (ToF-SIMS) ainsi qu'une identification de l'état d'oxydation des espèces en présence via la spectrométrie photoélectronique X (XPS).

L'optimisation présentée dans ce manuscrit, au sein de la formulation ou de la chaîne de traitement, a pris en compte plusieurs paramètres de premier ordre qui ont une influence importante sur la qualité et les performances de la couche finale. Il serait tout de même intéressant d'élargir, en vue d'un transfert industriel potentiel, les bornes de validité, notamment

au niveau du pH mais également au niveau de la température de conversion. De plus, les étapes de séchage et de stockage ont un effet significatif sur le taux d'hydratation des couches, et donc sur leur densité et leur capacité à adsorber des espèces agressives. Cela devra donc être contrôlé. Pour valider le modèle de circuit électrique équivalent, il serait intéressant de faire varier d'autres paramètres du système de conversion et de vérifier leur influence sur le spectre d'impédance. Par exemple, une étude sur des couches de conversion de différentes épaisseurs similaires en termes de densité et de composition serait intéressante.

Une optimisation du post-traitement permettra ultérieurement une meilleure adaptation du PACS pour des couches à base de tungstates. Toutefois, la couche de conversion qui a montré les meilleures performances anticorrosion (WCC-16-5min-pH4,7) fait déjà l'objet d'un début de transfert chez l'industriel Mécaprotec Industries. Ses performances au brouillard salin sont très bonnes sur série 6xxx (mais devront être améliorées sur série 2xxx). Elle pourrait donc être appliquée sur d'autres familles d'alliages que la série 2xxx (5xxx ou 6xxx) et être utilisée pour d'autres moyens de protection comme par exemple pour le colmatage après anodisation.

Références bibliographiques

[1] The International Aluminium Institute http://www.world-aluminium.org.

[2] Vargel, C. *Corrosion de l'aluminium*; Dunod, Ed.; 2002.

[3] Buchheit, R. G. Local Dissolution Phenomena Associated with S Phase (Al[Sub 2]CuMg) Particles in Aluminum Alloy 2024-T3. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144* (8), 2621.

[4] Reboul, M. Corrosion Des Alliages d ' Aluminium. *Tech. l'Ingénieur* **2005**.

[5] Reboul, M. C.; Warner, T. J.; Mayer, H.; Barouk, B. A Ten Step Mechanism for the Pitting Corrosion of Aluminium Alloys. *Corros. Rev.* **1997**, *15* (3–4), 471–496.

[6] Szklarska-Smialowska, Z. Pitting Corrosion of Aluminum. *Corros. Sci.* **1999**, *41* (9), 1743–1767.

[7] Latimer, W. M. *The Oxidation States of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solutions*; New York, Prentice-Hall, inc., 1938.

[8] ASM International Handbook Committee. *ASM Metals Handbook. Properties and Selection: Non Ferrous Alloys and Pure Metals Aluminium and Aluminium Alloys. Vol. 2*, 9th editio.; 1987.

[9] Thompson, G. E. Observations of Flaws on Preconditioned Aluminum Surfaces. *J. Electrochem. Soc.* **1982**, *129* (7), 1515.

[10] Deltombe, E.; Pourbaix, M. *Comportement Électrochimique de l'aluminium : Diagrammes d'équilibre Tension-PH Du Système Al-H2O à 25°C*; Bruxelles CEBELCOR, Ed.; 1956.

[11] Pourbaix, M. *Atlas d'équilibres Électrochimiques*; Paris : Gauthier-Villars & Cie, Ed.; 1963.

[12] Buchheit, R. G. A Compilation of Corrosion Potentials Reported for Intermetallic Phases in Aluminum Alloys. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142* (11), 3994.

[13] Binger, W. W.; Hollingsworth, E. H.; Sprowls, D. O. Aluminum. *Am. Soc. Met.* **1967**, 209.

[14] Lacroix, L. Mécanismes de Corrosion Localisée de l'alliage d'aluminium 2024. Apport de La Microscopie à Force Atomique (AFM) Couplée Au Mode Kelvin (KFM) et Des Alliages Modèles, Université de Toulouse, 2008.

[15] Buchheit, R. G.; Martinez, M. A.; Montes, L. P. Evidence for Cu Ion Formation by Dissolution and Dealloying the Al2CuMg Intermetallic Compound in Rotating Ring-Disk Collection Experiments. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147* (1), 119–124.

[16] Brown, R. H.; Mears, R. B. The Electrochemistry of Corrosion. *Trans. Electrochem. Soc.* **1938**, *74* (1), 495.

[17] Bogar, F. D.; Foley, R. T. The Influence of Chloride Ion on the Pitting of Aluminum. *J. Electrochem. Soc.* **1972**, *119* (4), 462–464.

[18] Kolics, A.; Polkinghorne, J. C.; Wieckowski, A. Adsorption of Sulfate and Chloride Ions on Aluminum. *Electrochim. Acta* **1998**, *43* (18), 2605–2618.

[19] Natishan, P. M.; Mccafferty, E.; Hubler, G. K.; Soc, J. E. Surface Charge Considerations in the Pitting of Ion-Implanted Aluminum. *J. Electrochem. Soc.* **1988**, *135* (2), 321.

[20] McCafferty, E. The Electrode Kinetics of Pit Initiation on Aluminum. *Corros. Sci.* **1995**,

37 (3), 481–492.

[21] Béranger, G.; Mazille, H. *Corrosion Des Métaux et Alliages : Mécanismes et Phénomènes*; Hermes Science Publications, Ed.; 2002.

[22] Beranger, G.; Mazille, H. Revêtements et Traitements de Surface. Approche Technologique. *Tech. l'ingénieur* **2005**.

[23] Twite, R. L.; Bierwagen, G. P. Review of Alternatives to Chromate for Corrosion Protection of Aluminum Aerospace Alloys. *Prog. Org. Coatings* **1998**, *33* (2), 91–100.

[24] Safrany, J. S. Anodisation de l ' Aluminium et de Ses Alliages. *Tech. l'Ingenieur* **2008**.

[25] REACh, European Chemicals Agency https://echa.europa.eu/fr/regulations/reach/understanding-reach.

[26] Alodine® 1200S. MSDS 592728, Henkel Corporation: Madison Heights, MI. 2013.

[27] Iridite® 14-2. MSDS 78659; MacDermid Industrial Solutions: Waterbury, CT. **2004**.

[28] Shimizu, K.; Brown, G. M.; Kobayashi, K.; Thompson, G. E.; Wood, G. C. The Role of Electron Tunnelling in the Development of Chemical Conversion Coatings on High Purity Aluminium. *Corros. Sci.* **1993**, *34* (11), 1853–1857.

[29] Treverton, J. A.; Davies, N. C. XPS Studies of a Ferricyanide Accelerated Chromate Paint Pretreatment Film on an Aluminium Surface. *Surf. Interface Anal.* **1981**, *3* (5), 194–200.

[30] Marikkannu, C.; Bala Srinivasan, P., Sathiyanarayanan, S.; Balakrishnan, K. Evaluation of Chromate Films by Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Trans. Inst. Met. Finish.* **1995**, *73* (May), 34–36.

[31] Hughes, A. E.; Taylor, R. J.; Hinton, B. R. W. Chromate Conversion Coatings on 2024 Al Alloy. *Surf. Interface Anal.* **1997**, *25* (4), 223–234.

[32] Xia, L.; McCreery, R. L. Structure and Function of Ferricyanide in the Formation of Chromate Conversion Coatings on Aluminum Aircraft Alloy. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146* (10), 3696–3701.

[33] Chidambaram, D.; Clayton, C. R.; Halada, G. P. The Role of Hexafluorozirconate in the Formation of Chromate Conversion Coatings on Aluminum Alloys. *Electrochim. Acta* **2006**, *51* (14), 2862–2871.

[34] Lytle, F. W.; Greegor, R. B.; Bibbins, G. L.; Blohowiak, K. Y.; Smith, R. E.; Tuss, G. D. An Investigation of the Structure and Chemistry of a Chromium-Conversion Surface Layer on Aluminum. *Corros. Sci.* **1995**, *37* (3), 349–369.

[35] Xia, L.; McCreery, R. Chemistry of a Chromate Conversion Coating on Aluminum Alloy AA2024-T3 Probed by Vibrational Spectroscopy. *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145* (9), 3083–3089.

[36] Treverton, J. A.; Davies, N. C. An XPS Study of Chromate Pretreatment of Aluminium. *Met. Technol.* **1977**, *4* (1), 480–489.

[37] Rabbo, M. A.; Richardson, J. A.; Wood, G. C. A Study of Conversion Coating Development on Aluminium in Chromate/Fluoride Solutions Using Secondary Ion Mass Spectrometry. *Corros. Sci.* **1978**, *18* (2), 117–123.

[38] Zhang, X.; van den Bos, C.; Sloof, W. G.; Hovestad, A.; Terryn, H.; de Wit, J. H. W.

Comparison of the Morphology and Corrosion Performance of Cr(VI)- and Cr(III)-Based Conversion Coatings on Zinc. *Surf. Coatings Technol.* **2005**, *199* (1), 92–104.

[39] Kendig, M. W.; Davenport, A. J.; Isaacs, H. S. The Mechanism of Corrosion Inhibition by Chromate Conversion Coatings from X-Ray Absorption near Edge Spectroscopy (Xanes). *Corros. Sci.* **1993**, *34* (1), 41–49.

[40] Kendig, M.; Jeanjaquet, S.; Addison, R.; Waldrop, J. Role of Hexavalent Chromium in the Inhibition of Corrosion of Aluminum Alloys. *Surf. Coatings Technol.* **2001**, *140*, 58–66.

[41] Zhao, J.; Xia, L.; Sehgal, a.; Lu, D.; McCreery, R. L.; Frankel, G. S. Effects of Chromate and Chromate Conversion Coatings on Corrosion of Aluminum Alloy 2024-T3. *Surf. Coatings Technol.* **2001**, *140* (1), 51–57.

[42] O'Brien, P.; Kortenkamp, A. The Chemistry Underlying Chromate Toxicity. *Transit. Met. Chem.* **1995**, *20* (6), 636–642.

[43] Kendig, M.; Buchheit, R. G. Corrosion Inhibition of Aluminum and Aluminum Alloys by Soluble Chromates , Chromate Coatings , and Chromate-Free Coatings. *Corrosion* **2003**, *59*, 379–400.

[44] Kulinich, S. A.; Akhtar, A. S. On Conversion Coating Treatments to Replace Chromating for Al Alloys: Recent Developments and Possible Future Directions. *Russ. J. Non-Ferrous Met.* **2012**, *53* (2), 176–203.

[45] Register, F. Occupational Exposure to Hexavalent Chromium. 2006, pp 10099–10385.

[46] Restriction of hazardous substances (RoHS) guide compliance, European Union http://www.rohsguide.com/.

[47] Pearlsteing, F.; Agarwala, V. S. Trivalent Chromium Solutions for Applying Chemical Conversion Coatings to Aluminum Alloys or for Sealing Anodized Aluminum. *Plat. Surf. Finish.* **1994**, *81*, 50–55.

[48] Matzdorf, C.; Kane, M.; Green, J. Corrosion Resistant Coatings for Aluminum and Aluminum Alloys. US09702225, 2000.

[49] Guo, Y.; Frankel, G. S. Characterization of Trivalent Chromium Process Coating on AA2024-T3. *Surf. Coatings Technol.* **2012**, *206* (19–20), 3895–3902.

[50] Carreira, A. F.; Pereira, A. M.; Vaz, E. P.; Cabral, A. M.; Ghidini, T.; Pigliaru, L.; Rohr, T. Alternative Corrosion Protection Pretreatments for Aluminum Alloys. *J. Coatings Technol. Res.* **2017**, *14* (4), 879–892.

[51] Ouwanssi, A.; Thiery, L. Alkaline Aqueous Solution for Improving Corrosion Resistance of a Cr(III) Conversion Coating and Method for Producing Such Coating and Its Use. US 2015/0232672 A1, 2015.

[52] Qi, J. T.; Hashimoto, T.; Walton, J. R.; Zhou, X.; Skeldon, P.; Thompson, G. E. Trivalent Chromium Conversion Coating Formation on Aluminium. *Surf. Coatings Technol.* **2015**, *280*, 317–329.

[53] Wiles, J. G.; Kochilla, J. R. Chromium-Free Passivation of Vapor Deposited Aluminum Surfaces. US 2011/0206844 A1, 2011.

[54] Bares, P.; Stephan, C.; Gazeau, C. Method for the Surface Treatment of Parts Made of an Aluminum of Magnesium Alloy. WO2013117767A1, 2013.

[55] Li, L.; Desouza, A. L.; Swain, G. M. In Situ PH Measurement during the Formation of Conversion Coatings on an Aluminum Alloy (AA2024). *Analyst* **2013**, *138* (15), 4398–4402.

[56] Dardona, S.; Jaworowski, M. In Situ Spectroscopic Ellipsometry Studies of Trivalent Chromium Coating on Aluminum. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *97* (18), 1–4.

[57] Chen, W. K.; Lee, J. L.; Bai, C. Y.; Hou, K. H.; Ger, M. Der. Growth and Characteristics of Cr(III)-Based Conversion Coating on Aluminum Alloy. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2012**, *43* (6), 989–995.

[58] Li, L.; P. Swain, G.; Howell, A.; Woodbury, D.; M. Swain, G. The Formation, Structure, Electrochemical Properties and Stability of Trivalent Chrome Process (TCP) Coatings on AA2024. *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158* (9), 274–283.

[59] Treverton, J. A.; Amor, M. P. High-Resolution SEM Studies of Chromate Conversion Coatings. *J. Mater. Sci.* **1988**, *23* (10), 3706–3710.

[60] Chen, W.-K.; Bai, C.-Y.; Liu, C.-M.; Lin, C.-S.; Ger, M.-D. The Effect of Chromic Sulfate Concentration and Immersion Time on the Structures and Anticorrosive Performance of the Cr(III) Conversion Coatings on Aluminum Alloys. *Appl. Surf. Sci.* **2010**, *256* (16), 4924–4929.

[61] Verdier, S.; van der Laak, N.; Dalard, F.; Metson, J.; Delalande, S. An Electrochemical and SEM Study of the Mechanism of Formation, Morphology, and Composition of Titanium or Zirconium Fluoride-Based Coatings. *Surf. Coatings Technol.* **2006**, *200* (9), 2955–2964.

[62] Rochester, T.; Kennedy, Z. W. Unexpected Results from Corrosion Testing of Trivalent Passivates. *Plat. Surf. Finish.* **2007**, *94* (10), 14–18.

[63] Guo, Y.; Frankel, G. S. Active Corrosion Inhibition of AA2024-T3 by Trivalent Chrome Process Treatment. *Corrosion* **2012**, *68* (4), 1–10.

[64] Dong, X.; Wang, P.; Argekar, S.; Schaefer, D. W. Structure and Composition of Trivalent Chromium Process (TCP) Films on Al Alloy. *Langmuir* **2010**, *26* (13), 10833–10841.

[65] Li, L.; Kim, D. Y.; Swain, G. M. Transient Formation of Chromate in Trivalent Chromium Process (TCP) Coatings on AA2024 as Probed by Raman Spectroscopy. *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159* (8), C326–C333.

[66] Qi, J.; Hashimoto, T.; Walton, J.; Zhou, X.; Skeldon, P.; Thompson, G. E. Formation of a Trivalent Chromium Conversion Coating on AA2024-T351 Alloy. *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163* (2), C25–C35.

[67] Ely, M.; Światowska, J.; Seyeux, A.; Zanna, S.; Marcus, P. Role of Post-Treatment in Improved Corrosion Behavior of Trivalent Chromium Protection (TCP) Coating Deposited on Aluminum Alloy 2024-T3. *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164* (6), C276–C284.

[68] Fiaud, C. Inhibiteurs de Corrosion. *Tech. l'Ingenieur* **1990**.

[69] Constantin, F. Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de Corrosion Utilisés Dans Les Liquides de Refroidissement, Université de Pitesti-Roumanie / INSA lyon, 2012.

[70] Schaschl, E. *Methods for Evaluation and Testing of Corrosion Inhibitors*, CC Nathan.; 1973.

[71] Harvey, T. G. Cerium-Based Conversion Coatings on Aluminium Alloys: A Process Review. *Corros. Eng. Sci. Technol.* **2013**, *48* (4), 248–269.

[72] Hayes, S. A.; Yu, P.; O'Keefe, T. J.; O'Keefe, M. J.; Stoffer, J. O. The Phase Stability of Cerium Species in Aqueous Systems. *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149* (12), C623.

[73] Wilson, L.; Hinton, B. R. W. A Method of Forming a Corrosion Resistant Coating. WO1988006639A1, 1987.

[74] Valdez, B.; Kiyota, S.; Stoytcheva, M.; Zlatev, R.; Bastidas, J. M. Cerium-Based Conversion Coatings to Improve the Corrosion Resistance of Aluminium Alloy 6061-T6. *Corros. Sci.* **2014**, *87*, 141–149.

[75] Scholes, F. H.; Soste, C.; Hughes, A. E.; Hardin, S. G.; Curtis, P. R. The Role of Hydrogen Peroxide in the Deposition of Cerium-Based Conversion Coatings. *Appl. Surf. Sci.* **2006**, *253* (4), 1770–1780.

[76] Lin, C.; Maddela, S.; Fahrenholtz, W. G.; O'Keefe, M. J. Deposition of Cerium-Based Conversion Coatings on Aluminum Alloy 380. *Int. J. Corros.* **2012**, *2012*, 1–9.

[77] Hughes, a. E.; Gorman, J. D.; Miller, P. R.; Sexton, B. a.; Paterson, P. J. K.; Taylor, R. J. Development of Cerium-Based Conversion Coatings on 2024-T3 Al Alloy after Rare-Earth Desmutting. *Surf. Interface Anal.* **2004**, *36* (4), 290–303.

[78] Campestrini, P.; Terryn, H.; Hovestad, A.; de Wit, J. H. W. Formation of a Cerium-Based Conversion Coating on AA2024 : Relationship with the Microstructure. *Surf. Coatings Technol.* **2004**, *176*, 365–381.

[79] Bethencourt, M.; Botana, F. J.; Cano, M. J.; Marcos, M. High Protective, Environmental Friendly and Short-Time Developed Conversion Coatings for Aluminium Alloys. *Appl. Surf. Sci.* **2002**, *189* (1–2), 162–173.

[80] Decroly, A.; Petitjean, J.-P. P. Study of the Deposition of Cerium Oxide by Conversion on to Aluminium Alloys. *Surf. Coatings Technol.* **2005**, *194* (1), 1–9.

[81] Böhm, S.; Greef, R.; McMurray, H. N.; Powell, S. M.; Worsley, D. A. Kinetic and Mechanistic Studies of Rare Earth-Rich Protective Film Formation Using In Situ Ellipsometry. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147* (9), 3286.

[82] Davenport, a. .; Isaacs, H. .; Kendig, M. . XANES Investigation of the Role of Cerium Compounds as Corrosion Inhibitors for Aluminum. *Corros. Sci.* **1991**, *32* (5–6), 653–663.

[83] Aldykiewicz, A. J.; Davenport, A. J.; Isaacs, H. Studies of the Formation of Cerium-Rich Protective Films Using X-Ray Absorption Near-Edge Spectroscopy and Rotating Disk Electrode Methods. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143* (1), 147.

[84] Arnott, D. R.; Ryan, N. E.; Hinton, B. R. W.; Sexton, B. a; Hughes, a E. Auger and Xps Studies of Cerium Corrosion Inhibition on 7075-Aluminium Alloy. *Appl. Surf. Sci.* **1985**, *22–3* (May), 236–251.

[85] Zhang, H.; Zuo, Y. The Improvement of Corrosion Resistance of Ce Conversion Films on Aluminum Alloy by Phosphate Post-Treatment. *Appl. Surf. Sci.* **2008**, *254* (16), 4930–4935.

[86] Dabalà, M.; Ramous, E.; Magrini, M. Corrosion Resistance of Cerium-Based Chemical Conversion Coatings on AA5083 Aluminium Alloy. *Mater. Corros.* **2004**, *55* (5), 381–386.

[87] Buchheit, R. G.; Mamidipally, S. B.; Schmutz, P.; Guan, H. Active Corrosion Protection in Ce-Modified Hydrotalcite Conversion Coatings. *Corrosion* **2002**, *58* (1), 3–14.

[88] Brachetti-sibaja, S. B.; Domínguez-crespo, M. A.; Torres-huerta, A. M.; Onofre-bustamante, E.; Cruz-hernández, W. D. La. Rare Earth Conversion Coatings Grown on AA6061 Aluminum Alloys . Corrosion Studies. *J. Mex. Chem. Soc.* **2014**, *58* (4), 393–410.

[89] Pardo, a.; Merino, M. C.; Arrabal, R.; Merino, S.; Viejo, F.; Coy, A. E. Effect of La Surface Treatments on Corrosion Resistance of A3xx.x/SiCp Composites in Salt Fog. *Appl. Surf. Sci.* **2006**, *252* (8), 2794–2805.

[90] Muster, T. H. H.; Sullivan, H.; Lau, D.; Alexander, D. L. J.; Sherman, N.; Garcia, S. J. J.; Harvey, T. G. G.; Markley, T. a. A.; Hughes, A. E. E.; Corrigan, P. a. A.; et al. A Combinatorial Matrix of Rare Earth Chloride Mixtures as Corrosion Inhibitors of AA2024-T3: Optimisation Using Potentiodynamic Polarisation and EIS. *Electrochim. Acta* **2012**, *67*, 95–103.

[91] Aballe, A.; Bethencourt, M.; Botana, F. .; Marcos, M. CeCl3 and LaCl3 Binary Solutions as Environment-Friendly Corrosion Inhibitors of AA5083 Al–Mg Alloy in NaCl Solutions. *J. Alloys Compd.* **2001**, *323–324*, 855–858.

[92] Shoja Gharabagh, R.; Sabour Rouhaghdam, a. Corrosion of Environmentally Friendly Lanthanum Conversion Coating on AA2024-T3 Aluminum Alloy. *Prot. Met. Phys. Chem. Surfaces* **2014**, *50* (1), 88–93.

[93] Qi, J. Trivalent Chromium Conversion Coatings on Al and Al-Cu Alloys, University of Manchester, 2015.

[94] Pardo, A.; Merino, M. C.; Coy, A. E.; Viejo, F.; Arrabal, R.; Matykina, E. Pitting Corrosion Behaviour of Austenitic Stainless Steels - Combining Effects of Mn and Mo Additions. *Corros. Sci.* **2008**, *50* (6), 1796–1806.

[95] El Abedin, S. Z. Role of Chromate, Molybdate and Tungstate Anions on the Inhibition of Aluminium in Chloride Solutions. *J. Appl. Electrochem.* **2001**, *31* (6), 711–718.

[96] Emregül, K. C.; Aksüt, A. A. The Effect of Sodium Molybdate on the Pitting Corrosion of Aluminum. *Corros. Sci.* **2003**, *45* (11), 2415–2433.

[97] Monticelli, C.; Brunoro, G.; Frignani, A.; Trabanelli, G. Evaluation of Corrosion Inhibitors by Electrochemical Noise Analysis. *J. Electrochem. Soc.* **1992**, *139* (3), 706–711.

[98] Shaw, B. A. A Molybdate Treatment for Enhancing the Passivity of Aluminum in Chloride-Containing Environments. *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137* (1), 359.

[99] Badawy, W. A.; Al-Kharafi, F. M. The Inhibition of the Corrosion of Al, Al-6061 and Al-Cu in Chloride Free Aqueous Media: I. Passivation in Acid Solutions. *Corros. Sci.* **1997**, *39* (4), 681–700.

[100] Badawy, W. a.; Al-Kharafi, F. M.; El-Azab, a. S. Electrochemical Behaviour and Corrosion Inhibition of Al, Al-6061 and Al-Cu in Neutral Aqueous Solutions. *Corros. Sci.* **1999**, *41* (4), 709–727.

[101] Breslin, C. B.; Treacy, G.; Carroll, W. M. Studies on the Passivation of Aluminium in Chromate and Molybdate Solutions. *Corros. Sci.* **1994**, *36* (7), 1143–1154.

[102] Magalhães, A. A. O.; Margarit, I. C. P.; Mattos, O. R. Molybdate Conversion Coatings

on Zinc Surfaces. *J. Electroanal. Chem.* **2004**, *572* (2), 433–440.

[103] Silva, J. W. J.; Codaro, E. N.; Nakazato, R. Z.; Hein, L. R. O. Influence of Chromate, Molybdate and Tungstate on Pit Formation in Chloride Medium. *Appl. Surf. Sci.* **2005**, *252* (4), 1117–1122.

[104] Hinton, B. R. W. Corrosion Prevention and Chromates, the End of an Era? *Met. Finish.* **1991**, *89* (9), 55–61.

[105] Anik, M.; Osseo-Asare, K. Effect of PH on the Anodic Behavior of Tungsten. *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149* (6), B224.

[106] Abdel Rehim, S. S.; Hassan, H. H.; Amin, M. A. Corrosion and Corrosion Inhibition of Al and Some Alloys in Sulphate Solutions Containing Halide Ions Investigated by an Impedance Technique. *Appl. Surf. Sci.* **2002**, *187* (3–4), 279–290.

[107] da Silva, C. G.; Correia, A. N.; de Lima-Neto, P.; Margarit, I. C. P.; Mattos, O. R. Study of Conversion Coatings Obtained from Tungstate-Phosphoric Acid Solutions. *Corros. Sci.* **2005**, *47*, 709–722.

[108] Briles, O. M.; Jaworowski, M.; Kryzman, M. A. Corrosion Resistant, Chromate-Free Conversion Coating for Magnesium Alloys. US 6,887,320 B2, 2005.

[109] Cook, R. L. Pigment-Derived Inhibitors for Aluminum Alloy 2024-T3. *Corrosion* **2000**, *56* (3), 321–333.

[110] Iannuzzi, M.; Young, T.; Frankel, G. S. Aluminum Alloy Corrosion Inhibition by Vanadates. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153* (12), B533.

[111] Ralston, K. D.; Chrisanti, S.; Young, T. L.; Buchheit, R. G. Corrosion Inhibition of Aluminum Alloy 2024-T3 by Aqueous Vanadium Species. *J. Electrochem. Soc.* **2008**, *155* (7), C350.

[112] Guan, H.; Buchheit, R. G. Corrosion Protection of Aluminum Alloy 2024-T3 by Vanadate Conversion Coatings. *Corrosion* **2004**, *60* (3), 284–296.

[113] Yang, K. H.; Ger, M. D.; Hwu, W. H.; Sung, Y.; Liu, Y. C. Study of Vanadium-Based Chemical Conversion Coating on the Corrosion Resistance of Magnesium Alloy. *Mater. Chem. Phys.* **2007**, *101* (2–3), 480–485.

[114] Zou, Z.; Li, N.; Li, D.; Liu, H.; Mu, S. A Vanadium-Based Conversion Coating as Chromate Replacement for Electrogalvanized Steel Substrates. *J. Alloys Compd.* **2011**, *509* (2), 503–507.

[115] Grabowski, G. M.; Paulauskis, J. D.; Godleski, J. J. Mediating Phosphorylation Events in the Vanadium-Induced Respiratory Burst of Alveolar Macrophages. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **1999**, *156* (3), 170–178.

[116] Danilidis, I.; Sykes, J. M.; Hunter, J. A.; Scamans, G. M. Manganese Based Conversion Treatment. *Surf. Eng.* **1999**, *15* (5), 401–405.

[117] Kulinich, S. a.; Akhtar, a. S.; Wong, P. C.; Wong, K. C.; Mitchell, K. a R. Growth of Permanganate Conversion Coating on 2024-Al Alloy. *Thin Solid Films* **2007**, *515* (23), 8386–8392.

[118] Bibber, J. W. Chromium-Free Conversion Coating for Aluminum. *Met. Finish.* **1993**, *91* (12), 46–47.

[119] Bibber, J. W. Corrosion Resistant Coating for Aluminum and Aluminum Alloys.

6,087,017, 2000.

[120] Hughes, A. E.; Gorman, J. D.; Harvey, T. G.; Galassi, A.; McAdam, G. Development of Permanganate-Based Coatings on Aluminum Alloy 2024-T3. *Corrosion* **2006**, *62* (9), 773–780.

[121] Grilli, R. Conversion Coatings for Aluminium Alloys : A Surface Investigation for Corrosion Mechanisms, University of Surrey, 2010.

[122] Smith, P.; Miller, C. *Report : Assessing the Performance of Chromate-Free Pretreatment Options for CARC Systems*; 2007.

[123] Cerezo, J.; Vandendael, I.; Posner, R.; Wit, J. H. W. De; Mol, J. M. C.; Terryn, H. The Effect of Surface Pre-Conditioning Treatments on the Local Composition of Zr-Based Conversion Coatings Formed on Aluminium Alloy. *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *336*, 339–347.

[124] Adhikari, S.; Unocic, K. a. A.; Zhai, Y.; Frankel, G. S. S.; Zimmerman, J.; Fristad, W. Hexafluorozirconic Acid Based Surface Pretreatments: Characterization and Performance Assessment. *Electrochim. Acta* **2011**, *56* (4), 1912–1924.

[125] Rumyantsev, M.; Shauly, A.; Yiantsios, S. G.; Hasson, D.; Karabelas, A. J.; Semiat, R. Parameters Affecting the Properties of Dynamic Membranes Formed by Zr Hydroxide Colloids. *Desalination* **2000**, *131* (1–3), 189–200.

[126] Schram, T.; Goeminne, G.; Terryn, H.; Vanhoolst, W.; Van Espen, P. Study of the Composition of Zirconium Based Chromium Free Conversion Layers on Aluminium. *Trans. IMF* **1995**, *73* (3), 91–95.

[127] Yi, A.; Li, W.; Du, J.; Mu, S. Preparation and Properties of Chrome-Free Colored Ti/Zr Based Conversion Coating on Aluminum Alloy. *Appl. Surf. Sci.* **2012**, *258* (16), 5960–5964.

[128] Andreatta, F.; Turco, A.; de Graeve, I.; Terryn, H.; de Wit, J. H. .; Fedrizzi, L. SKPFM and SEM Study of the Deposition Mechanism of Zr/Ti Based Pre-Treatment on AA6016 Aluminum Alloy. *Surf. Coatings Technol.* **2007**, *201* (18), 7668–7685.

[129] Schriever, M. P. Non-Chromated Oxide Coating for Aluminum Substrates. 5,298,092, 1994.

[130] Schriever, M. P. Non-Chromated Oxide Coating for Aluminum Substrates. 5,873,953, 1999.

[131] Viroulaud, R. Protection Contre La Corrosion Des Alliages d ' Aluminium Par La Conversion TCP : Influence de La Chimie de Surface, Université Pierre et Marie Curie, 2017.

[132] Li, L.; Desouza, a. L.; Swain, G. M. Effect of Deoxidation Pretreatment on the Corrosion Inhibition Provided by a Trivalent Chromium Process (TCP) Conversion Coating on AA2024-T3. *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161* (5), C246–C253.

[133] Li, L.; Swain, G. M. Effects of Aging Temperature and Time on the Corrosion Protection Provided by Trivalent Chromium Process Coatings on AA2024-T3. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5* (16), 7923–7930.

[134] Jorcin, J.-B. Spectroscopie d'impédance Électrochimique Locale : Caractérisation de La Delamination Des Peintures et de La Corrosion Des Alliages Al-Cu, Université de Toulouse, 2007.

[135] Gabrielli, C. *Technical Report Number 004/83 : Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response Analysis*; 1998.

[136] Barsukov, E.; MacDonald, J. R. *Impedance Spectroscopy : Theory, Experiment, and Applications*, 2nd Editio.; J. Wiley & Sons, Hoboken, N. J., Ed.; 2005.

[137] Schem, M.; Schmidt, T.; Gerwann, J.; Wittmar, M.; Veith, M.; Thompson, G. E.; Molchan, I. S.; Hashimoto, T.; Skeldon, P.; Phani, A. R.; et al. CeO2-Filled Sol-Gel Coatings for Corrosion Protection of AA2024-T3 Aluminium Alloy. *Corros. Sci.* **2009**, *51* (10), 2304–2315.

[138] Zheludkevich, M. L.; Serra, R.; Montemor, M. F.; Yasakau, K. A.; Salvado, I. M. M.; Ferreira, M. G. S. Nanostructured Sol-Gel Coatings Doped with Cerium Nitrate as Pre-Treatments for AA2024-T3 Corrosion Protection Performance. *Electrochim. Acta* **2005**, *51* (2), 208–217.

[139] Briant, J. *Phénomènes d'interface. Agents de Surface : Principes et Modes d'action*, Editions T.; 1989.

[140] Lefrou, C.; Fabry, P.; Poignet, J.-C. *Electrochimie : Concepts Fondamentaux Illustrées*, edp scienc.; Grenoble Sciences, 2013.

[141] Lvovich, V. F. *Impedance Spectroscopy - Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena*; John Wiley & Sons, I., Ed.; 2012.

[142] Prieto Yespica, W. J. Etude Comparative Du Comportement Électrochimique Des Alliages d'aluminium 2024 T351 et 7075 T7351 En Milieu Neutre de Sulfate de Sodium, Elsevier Ltd, 2012.

[143] Carbonini, P.; Monetta, T.; Mitton, D. B.; Bellucci, F.; Mastronardi, P.; Scatteia, B. Degradation Behaviour of 6013-T6, 2024-T3 Alloys and Pure Aluminium in Different Aqueous Media. *J. Appl. Electrochem.* **1997**, *27* (10), 1135–1142.

[144] Bessone, J. B.; Salinas, D. R.; Mayer, C. E.; Ebert, M.; Lorenz, W. J. An EIS Study of Aluminum Barrier-Type Oxide-Films Formed in Different Media. *Electrochim. Acta* **1992**, *37* (12), 2283–2290.

[145] Amand, S. Etude Par Spectroscopies d'impédance Électrochimique Globale et Locale d'une Monocouche Hybride Organique-Inorganique Respectueuse de l'environnement Pour La Protection Contre La Corrosion de l'alliage d'aluminium 2024, 2012.

[146] Li, L. Corrosion Protection Provided by Trivalent Chromium Process Conversion Coatings on Aluminum Alloys, Michigan State University, 2013.

[147] de Wit, J. H. W.; Lenderink, H. J. W. Electrochemical Impedance Spectroscopy as a Tool to Obtain Mechanistic Information on the Passive Behaviour of Aluminium. *Electrochim. Acta* **1996**, *41*, 1111–1119.

[148] Campestrini, P.; Van Westing, E. P. M.; de Wit, J. H. W. Influence of Surface Preparation on Performance of Chromate Conversion Coatings on Alclad 2024 Aluminium Alloy. Part II: EIS Investigation. *Electrochim. Acta* **2001**, *46* (17), 2631–2647.

[149] Campestrini, P.; van Westing, E. P. M.; Hovestad, A.; de Wit, J. H. W. Investigation of the Chromate Conversion Coating on Alclad 2024 Aluminiumalloy : Effect of the PH of the Chromate Bath. *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 1097–1113.

[150] Boisier, G. Nouvelles Voies d'inhibition de La Corrosion de l'alliage d'aluminium 2024

plus Respectueuses de l'environnement : Applications Aux Couches d'anodisation Colmatées, Université de Toulouse, 2008.

[151] Boisier, G.; Portail, N.; Pébère, N.; Pébre, N. Corrosion Inhibition of 2024 Aluminium Alloy by Sodium Decanoate. *Electrochim. Acta* **2010**, *55* (21), 6182–6189.

[152] Zheludkevich, M. L. L.; Yasakau, K. a. A.; Poznyak, S. K. K.; Ferreira, M. G. S. G. S. Triazole and Thiazole Derivatives as Corrosion Inhibitors for AA2024 Aluminium Alloy. *Corros. Sci.* **2005**, *47* (12), 3368–3383.

[153] Rosero-Navarro, N. C.; Pellice, S. A.; Castro, Y.; Aparicio, M.; Durán, A.; Dur??n, A. Improved Corrosion Resistance of AA2024 Alloys through Hybrid Organic-Inorganic Sol-Gel Coatings Produced from Sols with Controlled Polymerisation. *Surf. Coatings Technol.* **2009**, *203* (13), 1897–1903.

[154] Qi, J.; Gao, L.; Li, Y.; Wang, Z.; Thompson, G. E.; Skeldon, P. An Optimized Trivalent Chromium Conversion Coating Process for AA2024-T351 Alloy. *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164* (7), 390–395.

[155] Qi, J.; Nemcova, A.; Walton, J. R.; Zhou, X.; Skeldon, P.; Thompson, G. E. Influence of Pre- and Post-Treatments on Formation of a Trivalent Chromium Conversion Coating on AA2024 Alloy. *Thin Solid Films* **2016**, *616*, 270–278.

[156] Lamaka, S. V. V.; Zheludkevich, M. L. L.; Yasakau, K. a. A.; Montemor, M. F. F.; Ferreira, M. G. S. G. S. High Effective Organic Corrosion Inhibitors for 2024 Aluminium Alloy. *Electrochim. Acta* **2007**, *52* (25), 7231–7247.

[157] Jaubert, O. Revêtements Hybrides Multifonctionnels Élaborés Par Voie Sol-Gel Pour La Protection d'alliages d'aluminium Pour l'aéronautique (AA2024-T3) JURY, Université de Toulouse, 2012.

[158] Dalmoro, V.; dos Santos, J. H. Z. Z.; Armelin, E.; Alemán, C.; Azambuja, D. S. Sol-Gel Hybrid Films Based on Organosilane and Montmorillonite for Corrosion Inhibition of AA2024. *J. Colloid Interface Sci.* **2014**, *426*, 308–313.

[159] Tedim, J.; Zheludkevich, M. L.; Bastos, A. C.; Salak, A. N.; Lisenkov, A. D.; Ferreira, M. G. S. Influence of Preparation Conditions of Layered Double Hydroxide Conversion Films on Corrosion Protection. *Electrochim. Acta* **2014**, *117*, 164–171.

[160] Lopez-Garrity, O.; Lopez; -Garrity, O. A. Corrosion Inhibition Mechanisms of Aluminium Alloy 2024-T3 by Selected Non-Chromate Inhibitors, The Ohio State University, 2013.

[161] Yoganandan, G.; Pradeep Premkumar, K.; Balaraju, J. N. Evaluation of Corrosion Resistance and Self-Healing Behavior of Zirconium-Cerium Conversion Coating Developed on AA2024 Alloy. *Surf. Coatings Technol.* **2015**, *270*, 249–258.

[162] Yasakau, K. A.; Kallip, S.; Zheludkevich, M. L.; Ferreira, M. G. S. Active Corrosion Protection of AA2024 by Sol-Gel Coatings with Cerium Molybdate Nanowires. *Electrochim. Acta* **2013**, *112*, 236–246.

[163] Richardson, J. A.; Wood, G. C. The Interpretation of Impedance Changes on Oxide-coated Aluminum Produced by Immersion in Inhibitive and Corrosive Aqueous Media. *J. Electrochem. Soc.* **1973**, *120* (2), 193–202.

[164] Pyun, S.-I.; Moon, S.-M.; Pyun, S. and Moon, S. The Inhibition Mechanism of Pitting Corrosion of Pure Aluminum by Nitrate and Sulfate Ions in Neutral Chloride Solution.

J. Solid State Electrochem. **1999**, *3* (6), 331–336.

[165] Perrotta, A.; García, S. J.; Michels, J. J.; Andringa, A. M.; Creatore, M. Analysis of Nanoporosity in Moisture Permeation Barrier Layers by Electrochemical Impedance Spectroscopy. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7* (29), 15968–15977.

[166] Nguyen, A. S.; Pébère, N. A Local Electrochemical Impedance Study of the Self-Healing Properties of Waterborne Coatings on 2024 Aluminium Alloy. *Electrochim. Acta* **2016**, *222*, 1806–1817.

[167] Tardelli, J. Etude Du Comportement Électrochimique Des Phases Intermétalliques Des Alliages d'aluminium 2214-T6 et 7050-T74: Approche Multi-Échelle de Matériaux Polyphasés, Université de Lorraine, 2012.

[168] Bouffard, B. Corrosion Characteristics and Mechanical Properties of Aluminum Coatings Applied by the Cold Spray Process, 2011.

[169] Bethencourt, M.; Botana, F. J.; Cano, M. J.; González-Rovira, L.; Marcos, M.; Sánchez-Amaya, J. M. Protection by Thermal and Chemical Activation with Cerium Salts of the Alloy AA2017 in Aqueous Solutions of NaCl. *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* **2012**, *43* (1), 182–194.

[170] Song, L. L.; Li, J. F.; Cai, C. Corrosion Resistance and Self-Repairing Behaviour of Cr(III) Contained Conversion Coating on AA2024-T3. *Corros. Eng. Sci. Technol.* **2016**, *51* (4), 263–271.

[171] Qi, J.; Hashimoto, T.; Thompson, G. E.; Carr, J. Influence of Water Immersion Post-Treatment Parameters on Trivalent Chromium Conversion Coatings Formed on AA2024-T351 Alloy. *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163* (5), C131–C138.

[172] Hamdy, A. S.; Doench, I.; Möhwald, H. The Effect of Alkaline Etching Time on the Anticorrosion Performance of Vanadia Film Formed on High Strength AA2024 in Chloride Media. *J. Mater. Sci.* **2012**, *47* (8), 3784–3792.

[173] Hamdy, A. S.; Doench, I.; Möhwald, H. Intelligent Self-Healing Corrosion Resistant Vanadia Coating for AA2024. *Thin Solid Films* **2011**, *520* (5), 1668–1678.

[174] Larignon, C. Mécanismes d'endommagement Par Corrosion et Vieillissement Microstructural d'éléments de Structure d'aéronef En Alliage d'aluminium 2024-T351, Université de Toulouse, 2011.

[175] Prieto Yespica, W. J. Etude Comparative Du Comportement Électrochimique Des Alliages d'aluminium 2024 T351 et 7075 T7351 En Milieu Neutre de Sulfate de Sodium, Université de Toulouse, 2012.

[176] Datta, J.; Bhattacharya, C.; Bandyopadhyay, S. Influence of Cl-, Br-, Nitrate and Sulfate Ions on the Corrosion Behaviour of 6061 Al Alloy. *Bull. Mater. Sci.* **2005**, *28* (3), 253–258.

[177] Tomcsányi, L.; Varga, K.; Bartik, I.; Horányi, H.; Maleczki, E. Electrochemical Study of the Pitting Corrosion of Aluminium and Its Alloys-II. Study of the Interaction of Chloride Ions with a Passive Film on Aluminium and Initiation of Pitting Corrosion. *Electrochim. Acta* **1989**, *34* (6), 855–859.

[178] Mansfeld, F. Evaluation of Anodized Aluminum Surfaces with Electrochemical Impedance Spectroscopy. *J. Electrochem. Soc.* **1988**, *135* (4), 828.

[179] Frers, S. E.; Stefenel, M. M.; Mayer, C.; Chierchie, T. AC-Impedance Measurements on

Aluminium in Chloride Containing Solutions and below the Pitting Potential. *J. Appl. Electrochem.* **1990**, *20* (6), 996–999.

[180] Franquet, a.; Le Pen, C.; Terryn, H.; Vereecken, J. Effect of Bath Concentration and Curing Time on the Structure of Non-Functional Thin Organosilane Layers on Aluminium. *Electrochim. Acta* **2003**, *48* (9 SPEC.), 1245–1255.

[181] Jaubert, O. Revêtements Hybrides Multifonctionnels Élabors Par Voie Sol-Gel Pour La Protection d'alliages d'aluminium Pour l'aéronautique (AA2024-T3), 2012.

[182] Bockris, J. O. M.; Minevski, L. V. On the Mechanism of the Passivity of Aluminum and Aluminum Alloys. *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *349* (1–2), 375–414.

[183] Ende, D.; Kessler, W.; Oelkrug, D.; Fuchs, R. Characterization of Chromate-Phosphate Conversion Layers on Al-Alloys by Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) and Optical Measurements. *Electrochim. Acta* **1993**, *38* (17), 2577–2580.

[184] Goeminne, G.; Terryn, H.; Vereecken, J. Characterisation of Conversion Layers on Aluminium by Means of Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Electrochim. Acta* **1995**, *40* (4), 479–486.

[185] Li, L.; Doran, K. P.; Swain, G. M. Electrochemical Characterization of TCP Coatings on Aluminium Alloys 6061 and 7075. *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160* (8), C396–C401.

[186] Orazem, M. E.; Tribollet, B. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, 2nd ed.; John Wiley & Sons, Inc., 2017.

[187] Treacy, G. M.; Wilcox, G. D.; Richardson, M. O. W. Monitoring the Corrosion Behaviour of Chromate-Passivated Aluminium Alloy 2014 A-T6 by Electrochemical Impedance Spectroscopy during Salt Fog Exposure. *Surf. Coatings Technol.* **1999**, *114* (2–3), 260–268.

[188] Deck, P. D.; Moon, M.; Sujdak, R. J. Investigation of Fluoacid Based Conversion Coatings on Aluminum. *Prog. Org. Coatings* **1998**, *34* (February), 39–48.

[189] Palomino, L. E. M.; De Castro, J. F. W.; Aoki, I. V.; De Melo, H. G. Microstructural and Electrochemical Characterization of Environmentally Friendly Conversion Layers on Aluminium Alloys. *J. Braz. Chem. Soc.* **2003**, *14* (4), 651–659.

[190] Palomino, L. E. M. M.; Aoki, I. V.; de Melo, H. G. Microstructural and Electrochemical Characterization of Ce Conversion Layers Formed on Al Alloy 2024-T3 Covered with Cu-Rich Smut. *Electrochim. Acta* **2006**, *51* (26), 5943–5953.

[191] Blanc, C.; Freulon, A.; Lafont, M. C.; Kihn, Y.; Mankowski, G. Modelling the Corrosion Behaviour of Al2CuMg Coarse Particles in Copper-Rich Aluminium Alloys. *Corros. Sci.* **2006**, *48* (11), 3838–3851.

[192] Jakab, M. A.; Presuel-Moreno, F.; Scully, J. R. Critical Concentrations Associated with Cobalt, Cerium, and Molybdenum Inhibition of AA2024-T3 Corrosion: Delivery from Al-Co-Ce(-Mo) Alloys. *Corrosion* **2005**, *61* (3), 246–263.

[193] Kong, G.; Lingyan, L.; Lu, J.; Che, C.; Zhong, Z. Corrosion Behavior of Lanthanum-Based Conversion Coating Modified with Citric Acid on Hot Dip Galvanized Steel in Aerated 1M NaCl Solution. *Corros. Sci.* **2011**, *53* (4), 1621–1626.

[194] Gutierrez, M. Protection Contre La Corrosion Des Alliages de Magnésium Par Des Revêtements Issus de La Voie Sol-Gel, Université de toulouse, 2014.

[195] Shruthi, T. K.; Swain, G. M. Communication—Role of Trivalent Chromium on the Anti-Corrosion Properties of a TCP Conversion Coating on Aluminum Alloy 2024-T3. *J. Electrochem. Soc.* **2018**, *165* (2), C103–C105.

[196] Cotton, F. A.; Wilkinson, G. *Advanced Inorganic Chemistry: A Comprehensive Text*; 1972.

[197] Skeldon, M.; Shimizu, K.; Skeldon, P.; Thompson, G. E.; Wood, G. C. The Migration of Cl− and I− Ions in Anodic Alumina. *Corros. Sci.* **1995**, *37* (9), 1473–1488.

[198] Menon, M. P.; James, J. Solubilities, Solubility Products and Solution Chemistry of Lanthanon Trifluoride?Water Systems. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1989**, *85* (9), 2683.

[199] Kovács, M.; Nagy, M. H.; Borszéki, J.; Halmos, P. Indirect Determination of Fluoride in Aqueous Samples by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry Following Precipitation of CeF3. *J. Fluor. Chem.* **2009**, *130* (6), 562–566.

[200] Liu, Y.; Skeldon, P.; Thompson, G. E.; Hashimoto, T.; Smith, C. J. E. Influence of Copper on Chromate Conversion Coating of Aluminium Alloys. *Trans. IMF* **2005**, *83* (3), 125–129.

[201] Liu, Y.; Arenas, M. A.; Skeldon, P.; Thompson, G. E.; Habazaki, H.; Shimizu, K.; Bailey, P.; Noakes, T. C. Q. Generation of Copper Nanoparticles during Alkaline Etching of an Al-30 at.%Cu Alloy. *Corros. Sci.* **2006**, *48* (8), 1874–1884.

[202] Viroulaud, R.; Światowska, J.; Seyeux, A.; Zanna, S.; Tardelli, J.; Marcus, P. Influence of Surface Pretreatments on the Quality of Trivalent Chromium Process Coatings on Aluminum Alloy. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *423*, 927–938.

[203] Sun, X.; Li, R.; Wong, K. C.; Mitchell, K. A. R.; Foster, T. Surface Effects in Chromate Conversion Coatings on 2024-T3 Aluminum Alloy. *J. Mater. Sci.* **2001**, *36* (13), 3215–3220.

[204] Meiffren, V. Développement de Nouveaux Revêtements Anti-Corrosion Sur Alliages de Zinc Par Des Voies Sol-Gel En Milieu Aqueux Ou Faiblement Solvanté, Université de Toulouse, 2011.

[205] Borisova, D.; Shchukin, D. G. Influence of Embedded Nanocontainers on the Efficiency of Active Anticorrosive Coatings for Aluminum Alloys. Part I: Influence of Nanocontainer Concentration. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 80–87.

[206] Dabalà, M.; Armelao, L.; Buchberger, A.; Calliari, I. Cerium-Based Conversion Layers on Aluminum Alloys. *Appl. Surf. Sci.* **2001**, *172* (3–4), 312–322.

[207] Brown, G. M.; Shimizu, K.; Kobayashi, K.; Thompson, G. E.; Wood, G. C. The Growth of Chromate Conversion Coatings on High Purity Aluminium. *Corros. Sci.* **1993**, *34* (7), 1045–1054.

[208] Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods*, 1st ed.; John Wiley & Sons, I., Ed.; 2000.

[209] Chang, Y. T.; Wen, N. T.; Chen, W. K.; Ger, M. Der; Pan, G. T.; C.-K. Yang, T. The Effects of Immersion Time on Morphology and Electrochemical Properties of the Cr(III)-Based Conversion Coatings on Zinc Coated Steel Surface. *Corros. Sci.* **2008**, *50* (12), 3494–3499.

[210] Almeida, E.; Diamantino, T. C.; Figueiredo, M. O.; Sá, C. Oxidising Alternative Species

to Chromium VI in Zinc Galvanised Steel Surface Treatment. Part 1 - a Morphological and Chemical Study. *Surf. Coatings Technol.* **1998**, *106* (1), 8–17.

[211] Aveston, J. Hydrolysis of Tungsten(VI): Ultracentrifugation, Acidity Measurements, and Raman Spectra of Polytungstates. *Inorg. Chem.* **1964**, *3* (7), 981–986.

Résumé

Formulation d'un nouveau traitement de conversion chimique sans chrome pour la protection anticorrosion d'alliages d'aluminium aéronautiques

Dans le contexte aéronautique actuel, le phénomène de corrosion est une problématique majeure et c'est pourquoi des traitements de surface sont nécessaires. Les traitements de conversion sont très utilisés mais mettent en oeuvre actuellement du chrome hexavalent ou trivalent. Or, une réglementation environnementale (REACh), qui entrera en vigueur en 2024, vise à interdire l'utilisation de substances à base de chrome hexavalent qui sont toxiques. Dans une problématique de développement durable, les industriels du secteur sont en train d'investiguer des solutions totalement exemptes de chrome pour ce type d'application.

Ces travaux de thèse s'inscrivent dans ce cadre et portent sur la formulation de nouvelles solutions de traitements de conversion sur alliage d'aluminium 2024-T3 ainsi que l'étude paramétrique associée. Plusieurs inhibiteurs de corrosion connus du CIRIMAT ou recensés dans la littérature ont été étudiés tels que le cérium, les tungstates et les molybdates. La première étude a consisté à discriminer ces inhibiteurs par détermination de leurs propriétés électrochimiques, principalement par chronopotentiométrie et spectroscopie d'impédance électrochimique, et de leur microstructure, la couche de référence restant celle à base de chrome trivalent.

Deux couches de conversion (à base de Ce^{3+} et de WO_4^{2-}) ont été sélectionnées et ont fait l'objet de caractérisations microscopiques approfondies ainsi que d'une analyse exhaustive par spectroscopie d'impédance électrochimique via l'utilisation de circuits électriques équivalents. Les résultats ont démontré qu'il existe une bonne corrélation entre la structure d'une couche de conversion (couche interfaciale, couche interne et couche externe) et ses propriétés électrochimiques. Ainsi, la couche interfaciale confère au système la meilleure résistance à la corrosion via un effet barrière très marqué. La couche interne protège cette couche interfaciale vis-à-vis de l'électrolyte par la formation d'une couche passivante. Enfin, la couche externe joue le rôle de réservoir d'inhibiteur de corrosion qui peut cicatriser le système lors d'un endommagement local.

Finalement, pour des raisons de facilité de mise en œuvre à l'échelle industrielle, la couche de conversion à base de tungstate a été privilégiée. Dans le but d'optimiser ses performances en anticorrosion, l'influence de paramètres tels que la concentration en inhibiteur, la durée de conversion, le pH et la durée de stockage a été évaluée. La solution optimisée a ensuite été complétée par un post-traitement et a démontré de bonnes propriétés anticorrosion après analyse électrochimique. Ces résultats ont conduit à une seconde étape qui est le transfert à l'échelle pilote chez l'industriel, Mecaprotec Industries, coordinateur du projet FUI NEPAL dans lequel plusieurs industriels sont partenaires.

Mots-clés : Revêtement ; Corrosion ; Couche de conversion exempte de chrome

Abstract

Formulation of a new chromium-free conversion treatment for the corrosion protection of aeronautical aluminum alloys.

In the current aeronautical context, corrosion is a major problem and this is why surface treatments are necessary. Conversion treatments are widely used but currently use hexavalent or trivalent chromium. However, an environmental regulation (REACh), which will come into effect in 2024, aims to prohibit the use of hexavalent chromium substances that are toxic. In order to develop a sustainable solution, industrial actors are working to completely avoid chromium for this kind of application.

This thesis work is part of this framework and focuses on the formulation of new solutions for 2024-T3 aluminum alloy conversion treatments as well as the associated parametric study. Several corrosion inhibitors known to CIRIMAT or listed in the literature have been studied such as cerium, tungstates and molybdates. The first study consisted in discriminating these inhibitors by comparing their electrochemical properties, mainly by chronopotentiometry and electrochemical impedance spectroscopy, and their microstructure, the reference layer remaining that based on trivalent chromium.

Two conversion layers (based on Ce^{3+} and WO_4^{2-}) were selected and were the subject of extensive microscopic characterization as well as exhaustive analysis by electrochemical impedance spectroscopy via the use of equivalent electrical circuits. The results demonstrated that there is a good correlation between the conversion coating structure (interfacial layer, inner layer and outer layer) and its electrochemical properties. Thus, the interfacial layer gives the system the best resistance to corrosion with a very pronounced barrier effect. The inner layer protects this interfacial layer from the electrolyte by forming a passivating layer. Finally, the outer layer acts as a reservoir of corrosion inhibitor that can heal the system during a local defect.

Finally, for reasons of implementation on an industrial scale, the tungstate-based conversion layer has been privileged. In order to optimize its anticorrosion performance, the influence of parameters such as inhibitor concentration, conversion time, pH and storage time was evaluated. The optimized solution was then completed with post-treatment and demonstrated good anticorrosion properties after electrochemical analysis. These results led to a second step, which is the transfer to pilot scale at the industrial company, Mécaprotec Industries, the coordinator of the NEPAL FUI project in which several manufacturers are partners.

Keywords : Coating ; Corrosion ; Chromium-free conversion coating