HAL
open science

Développement d'un primaire d'adhésion anticorrosion sans Cr VI pour l'alliage aéronautique Al2024-T3

Aurélien Doublet

▶ **To cite this version:**

Aurélien Doublet. Développement d'un primaire d'adhésion anticorrosion sans Cr VI pour l'alliage aéronautique Al2024-T3. Matériaux. Université Paris Saclay (COmUE), 2019. Français. NNT : 2019SACLS280 . tel-02950052

HAL Id: tel-02950052

https://theses.hal.science/tel-02950052v1

Submitted on 27 Sep 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.

NNT : 2019SACLS280

Développement d'un primaire d'adhésion anticorrosion sans Cr VI pour l'alliage aéronautique Al2024-T3

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay préparée à l'Université Paris-Sud au sein du Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA) et de PROTEC Industrie

École doctorale n°571 : Sciences chimiques : Molécules, Matériaux, Instrumentation et Biosystèmes (2MIB)

Spécialité de doctorat : Chimie

Thèse présentée et soutenue à Saclay, le 26 Septembre 2019, par

Aurélien Doublet

Composition du Jury :

Nathalie Simon	
Professeur à l'Université de Versailles Saint-Quentin (UVSQ)	Présidente du Jury
Christine Vautrin-Ul	
Professeur à l'Université d'Orléans	Rapporteur
Jean-Charles Dupin	
Maitre de Conférences à l'Université de Pau et Pays de l'Adour	Rapporteur
Fetah Podvorica	
Professeur à l'Université de Pristina (Kosovo)	Examinateur
Guy Deniau	
Ingénieur-chercheur (HDR) au CEA/DRF de Saclay	Directeur de thèse
Renaud Cornut	
Ingénieur-chercheur (HDR) au CEA/DRF de Saclay	Encadrant de thèse
Gaëlle Charrier	
Ingénieur-Chercheur au CEA/DRF de Saclay	Invitée

Thèse de doctorat

Remerciements

Ces travaux de thèse CIFRE ont été réalisés au sein du Laboratoire d'Innovation en Chimie de Surface Et Nanosciences (LICSEN) du Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA) de Saclay et à PROTEC Industrie.

Je remercie en premier lieu, le Pr Christine Vautrin-Ul et le Dr Jean-Charles Dupin d'avoir accepté de rapporter ces travaux de thèse. Je remercie également le Pr Nathalie Simon et le Pr Fetah Podvorica de faire partie de mon jury et d'avoir par conséquent examiné mes travaux.

Je tiens à remercier Serge Palacin et son équipe pour l'accueil au sein du CEA et de son unité. Je remercie également Vincent Derycke, chef du LICSEN, toujours disponible malgré ses responsabilités, pour conseiller et aider les membres de son équipe.

Je tiens bien évidemment à remercier mon directeur de thèse Guy Deniau. Je te remercie pour ta confiance, pour tes excellents conseils, aussi bien scientifiques que professionnels, pour ta disponibilité permanente et pour tes histoires rocambolesques. Grâce à toi, j'ai notamment appris que tous les problèmes ont des solutions et qu'il n'est pas forcément nécessaire de se « mettre la rate au court-bouillon ». En clair, j'ai passé trois ans de thèse dans des conditions optimales et je t'en remercie vraiment. Je remercie également mon encadrant, Renaud Cornut. J'espère ne pas t'en avoir trop fait baver durant ces trois années. Je te remercie pour la confiance totale que tu m'as accordée sur ce projet et pour le soutien continu. Au fil du projet doctoral, tu m'as permis de prendre conscience de mes capacités et d'accroitre ma confiance en moi. L'importance que tu attaches au côté humain fera de toi, à n'en pas douter, un futur grand directeur de thèse. Après tous les efforts que tu fournies au quotidien, je serais triste que le monde ne tourne pas autour de la SECM dans les années à venir. Ton duo avec Guy est aussi invraisemblable qu'efficace et j'ai pris un plaisir immense à collaborer avec vous. Merci les amis.

Enfin, je tiens tout particulièrement à remercier Gaëlle Charrier. Tu ne devais pas penser en te réengageant avec le LICSEN que ton nouveau travail consisterait à assurer le rôle de collègue, formatrice, institutrice, dictionnaire, relectrice, professeur d'histoire, conseillère littéraire, et finalement encadrante, puis jury de thèse et surtout amie, du (jeune) thésard avec qui tu serais amenée à travailler. Je n'ai jamais autant appris que lors de ces deux dernières années et c'est évidemment grâce à toi. Merci de m'avoir accompagné aux quatre coins de la France pour écouter des speechs que tu connaissais par cœur, merci de m'avoir supporté durant deux longues

années dans le même bureau, merci d'avoir supervisé l'ensemble de mes travaux de long en large et enfin merci d'avoir relu et corrigé une centaine de fois mes rapports, présentations et thèse. Je pense que l'on a formé une équipe d'une efficacité redoutable et ça a été un plaisir immense de collaborer avec toi.

Je remercie bien évidemment Jean-Christophe Colin et Christophe Not de PROTEC Industrie de m'avoir choisi pour mener à bien ce projet de recherche et de m'avoir accueilli au sein de l'entreprise familiale qu'est PROTEC industrie. J'espère de tout cœur que cette thèse CIFRE en collaboration avec le CEA aura permis à PROTEC Industrie de mieux appréhender le fonctionnement de la recherche pour atteindre ses ambitieux objectifs d'innovation dans les années à venir. Je remercie les différents responsables de R&D avec qui j'ai collaboré, notamment Marion Gruson et Franck Letellier. Merci à Hakim Aklouh, Janneth Reynel et Florian Lenoir pour leur participation respective au projet. Je vous souhaite à tous le meilleur dans vos futures carrières. Enfin, je remercie l'ensemble des équipes, notamment R&D et peintures, avec qui j'ai collaboré de loin ou de près dans le cadre de ce doctorat.

Je tiens à remercier également Fatima Elorf, dit « Fatou », membre détaché de la « team 131 ». J'ai découvert grâce à toi à la fois un univers musical méconnu et indigeste mais j'ai surtout passé d'excellents moments de rigolade et de bonne humeur. J'ose espérer que tu retiendras certaines des expressions normandes que je t'ai enseignées. Je remercie également Marianne Kjellberg qui a été une première stagiaire adorable et irréprochable. Je te remercie pour le cœur que tu as mis dans tes recherches mais aussi pour ta maturité et ton efficacité.

Je remercie bien évidemment l'ensemble des membres du LICSEN, techniciens, ingénieurs et chercheurs, dont Jocelyne Leroy pour ses précieuses analyses XPS et dans un registre différent, Julie Machado pour l'ensemble de tes « mon bichon » ainsi que pour les petits cafés au 125 par le passé et au 466 ces dernières années. Je remercie Stéphane Campidelli pour ses excellents conseils en chimie organique, notamment durant ma période de rédaction. Dans la lignée des manitous de la chimie, je tiens à remercier Bruno Jousselme à la fois pour ses divers conseils et expertises au cours de mon projet mais aussi pour sa gentillesse, son organisation irréprochable des parties de football et ses amusants conseils en matière de couple et d'éducation enfantine.

Je remercie notamment mes amis doctorants, merci à Sarah Bernardi, à Florian Lebon pour ton univers aussi invraisemblable qu'incompréhensible, ainsi qu'à Thomas Petenzi pour les pauses cafés et les discussions footballistiques. On s'est bien marré durant tous ces repas ! Côté 125,

merci à Joffrey Pijeat, Manel Hanana et Kevin Jaouen, j'ai passé d'excellents moments avec vous, surtout avant mon déménagement au 131. Je remercie Olivier Henrotte pour son aide précieuse en SECM. Je pense que mes premiers travaux auraient moins fière allure si tu n'avais pas pris le temps de m'éclairer régulièrement, encore merci à toi. Je remercie également Alice Boudet pour son initiation à la musique classique. Travailler dans la jungle du 131 n'a pas toujours été simple mais avec une bonne équipe, on s'en sort toujours !

Je tiens aussi à remercier Céline Delobel pour sa réactivité et son efficacité. Je remercie Lucie Krzaczkowski et Bruno Lectard, avec qui j'ai pris beaucoup de plaisir à échanger, ainsi que Thierry Bernard et Philippe Surugue pour avoir répondu présent dès qu'une prouesse technique fut nécessaire.

Merci également à Mathieu Pinault du LEDNA, à Jean-Paul Salvetat de PLACAMAT à Bordeaux et à Damien Aureau de l'équipe EPI de l'ILV pour leurs analyses.

Enfin, je tiens à remercier mes amis normands qui, certes, ne « bitent pas une cacahuète » lorsqu'il s'agit de chimie mais qui sont toujours présents sur Paris ou ailleurs pour me soutenir et me divertir. Merci Nif, Chanchan, Sousourd, Koja, Marsam, Pupu, JM, et tous les autres !

Et pour finir, une distinction particulière à ma famille : mes parents, Amélie, Julien et Titi. Merci de m'avoir accompagné et d'avoir autant cru en moi depuis toutes ces années. Ces travaux n'auraient jamais pu exister sans votre soutien. Je dédie cette thèse et l'ensemble de mes travaux à notre belle famille.

Liste des abbréviations

Abbreviations	Significations
AFM	Microscope à Force Atomique
ANR	Agence Nationale de la Recherche
BS	Brouillard Salin
CIRC	Centre International de Recherche sur le Cancer
CMR	Cancérogène, Mutagène et Reprotoxique
DGEBA	Bisphenol A Diglycidyl Ether
DMF	N,N-Diméthylformamide
EDS	Spectroscopie à Dispersion d'Energie
EN	Norme Européenne
ENH	Electrode Normale à Hydrogène
IR	Infrarouge
ISO	Organisation Internationale de Normalisation
MEB	Microscope Electronique à Balayage
NBD	Nitrobenzènediazonium
NBDT	Tétrafluoroborate de Nitrobenzènediazonium
NF	Norme Française
OAC	Oxydation Anodique Chromique
OAS	Oxydation Anodique Sulfurique
OAST	Oxydation Anodique Sulfo-tartrique
RC	Redox Compétition
RFID	Radio Frequency Identification
SECM	Microscopie Electrochimique à Balayage
SEEP	Surface Electro-initiated Emulsion Polymerization
SG-TC	Sample Generation – Tip Collection

TBAF	Fluorure de Tétra-n-Butylammonium
TCP	Trivalent Chromium Process
TETA	Triethylenetetramine
ToF-SIMS	Spectrométrie de Masse à Ionisation Secondaire Temps de vol
TG-SC	Tip Generation – Substrat Collection
UV	Ultra-Violet
WCO	World Corrosion Organisation
XPS	Spectrométrie Photoélectronique X

Table des matières

Introduction générale **11**

1 Etat de l'art **17**

1.1 L'ALUMINIUM ET LA CORROSION 19
1.1.1 Généralités sur l'aluminium et ses alliages 19
1.1.2 L'Al2024-T3 22
1.1.3 Corrosion de l'aluminium 23
1.2 TRAITEMENTS DE SURFACE ANTICORROSION 27
1.2.1 Généralités 27
1.2.2 Dégraissage 27
1.2.3 Décapage chimique 28
1.2.4 L'anodisation 28
1.2.5 La conversion hexavalente (Cr^{VI}) 31
1.2.6 La conversion trivalente (Cr^{III}) 33
1.2.7 Conversions non chromiques 35
1.2.8 Propriétés souhaitées et tests industriels 35
1.3 GREFFAGE ORGANIQUE DE SELS DE DIAZONIUMS 35
1.3.1 Greffage des sels de diazoniums 36
1.3.2 Synthèse des sels de diazoniums 37
1.3.3 Mécanisme de greffage 38
1.3.4 Dégradation des sels de diazoniums 40
1.3.5 Tenue mécanique des films 40
1.3.6 Ajout d'un vinylique 40
1.3.7 Exemples de surfaces greffées et de domaines d'applications 41
1.4 CONCLUSION 43

2 Revêtement organique issu de la chimie des sels de diazoniums **45**

2.1 PROPRIETES DU SUBSTRAT A REVETIR 47
2.2 GREFFAGE ET CARACTERISATION DES FILMS ORGANIQUES 50
2.2.1 Objectifs 50
2.2.2 Compositions de bains 50
2.2.3 Choix des paramètres de production des films 53
2.2.4 Préparation de surface 55
2.2.5 Propriétés de la couche greffée 57
2.3 METHODE DE DEPOT HORS CUVE 61
2.3.1 Problème du spray liquide 62
2.3.2 Production d'un gel 62
2.3.3 Comparaison solution/gel 64
2.3.4 Tenue aux ultrasons 65

2.3.5 Vieillissement de la solution gélifiée et choix du gélifiant *66*
2.3.6 Réutilisation du gel *69*
2.3.7 Méthodes d'application et exemples *70*
2.4 TESTS INDUSTRIELS 72
2.4.1 Tests d'adhésion peinture *73*
2.4.2 Tests de brouillard salin *74*
2.4.3 Tests de corrosion filiforme *74*
2.4.4 Tests industriels sur échantillons greffés par gel *75*
2.5 CONCLUSION 77

3 Développement d'un système bicouche à partir d'une surface organique greffée 79

3.1 EXPLOITATION DES COURBES DE TAFEL 81
3.2 LA SECM, TECHNIQUE DE CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE 83
3.2.1 Principe *83*
3.2.2 Différents modes d'acquisition *84*
3.3 MISE EN EVIDENCE DE L'EFFET PASSIVANT PAR SECM 87
3.4 OPTIMISATION DES PARAMETRES D'ETUDE SECM DE LA COUCHE 89
3.5 MISE EN EVIDENCE DE LA REFORMATION DE L'ALUMINE 91
3.6 ESSAIS D'ANODISATION A L'ECHELLE LABORATOIRE 95
3.6.1 Détermination des paramètres d'anodisation *95*
3.6.2 Mise en évidence de l'anodisation par SECM *97*
3.6.3 Schéma organisationnel du système bicouche *99*
3.6.4 Anodisation sulfurique sur Al2024-T3 greffé *100*
3.7 CONCLUSION 102

4 Couplage du film organique aux solutions anticorrosion existantes 103

4.1 COUCHE ORGANIQUE ET ANODISATION 105
4.1.1 Résultats des tests industriels *105*
4.1.2 Amélioration de l'adhésion peinture *108*
4.1.3 Organisation des couches *115*
4.2 COUCHE ORGANIQUE ET CONVERSION TRIVALENTE 120
4.2.1 Rappel des généralités sur le SURTEC 650 *121*
4.2.2 Organisation hypothétique du système *121*
4.2.3 Greffage organique couplé conversion trivalente (SURTEC 650) *122*
4.2.4 Organisation de la couche *126*
4.2.5 Revêtements déposés hors-cuve *130*
4.2.6 Tests industriels *132*
4.3 CONCLUSION 134

Conclusion 137

Références bibliographiques 145

Introduction générale

Selon la WCO, World Corrosion Organization, le coût de la corrosion est estimé, chaque année, à 3-4% du PIB des pays industrialisés. Ce chiffre révèle l'importance de protéger les matériaux contre la corrosion. L'enjeu est donc de taille car les métaux sont présents dans l'ensemble des secteurs d'activités industriels comme par exemple, le bâtiment ou le nucléaire. Le secteur aéronautique est également un des domaines les plus concernés par la corrosion. En effet, les conditions atmosphériques drastiques auxquelles sont confrontés les aéronefs intensifient le phénomène de corrosion des matériaux utilisés.

Depuis des années, l'utilisation du chrome hexavalent est la solution la plus efficace pour garantir une bonne protection et par conséquent une durée de vie importante aux matériaux aéronautiques. Selon l'application finale, la protection au chrome hexavalent est généralement assurée soit par une conversion dans un bain d'Alodine, solution commerciale basée sur le dépôt de CrO_3 à la surface du métal à protéger, soit par anodisation chromique, solution recommandée en terme de croissance de couche anodique protectrice. Ces solutions sont les références des traitements anticorrosion de type conversion et anodisation.

Néanmoins, le CIRC (Centre International de Recherche sur le Cancer) a classifié le chrome VI depuis 1990, comme produit cancérogène de groupe 1 après des études sur des travailleurs industriels. Il s'avère, en effet, que celui-ci se retrouve lié à de nombreux cas de cancers des poumons ou des cavités nasales, l'inhalation étant la cause principale d'exposition. Les industriels du traitement de surface aéronautique travaillent en majeur partie avec des cuves de plusieurs centaines de litres permettant de revêtir une grande quantité de pièces ainsi que des pièces de grandes dimensions. Ils sont donc grandement exposés à ces vapeurs toxiques. La réglementation REACH, règlement de l'Union européenne adopté pour protéger la santé humaine et l'environnement contre les substances chimiques, a donc entrepris la suppression du Cr^{VI} dans le secteur aéronautique. Cependant, l'évolution de la réglementation initialement prévue en Septembre 2017 est repoussée à 2021.

En effet, cet élément, présent dans de nombreux traitements anticorrosion pour les métaux de l'aéronautique peine à trouver un successeur assurant d'aussi bonnes propriétés anticorrosion, tout en étant non toxique. Dans cette optique, les chercheurs se mobilisent et certaines solutions émergent telles que les revêtements à base de chrome trivalent.

Cependant, c'est vers une toute autre chimie que PROTEC industrie et le CEA se sont tournés pour développer un nouveau procédé de traitement de surface sans Cr^{VI}. Ces deux entités travaillent ensemble depuis plusieurs années afin de développer une solution nouvelle en rupture technologique avec les solutions actuellement proposées.

Les travaux présentés dans ce mémoire de thèse, s'inscrivent dans le cadre du laboratoire commun MESTREL financé par le programme ANR Labcom issus de la collaboration PROTEC/CEA. Ils visent à développer un primaire d'adhésion organique sans chrome apportant à la fois des propriétés d'adhésion et anticorrosion. Ce primaire est directement inspiré par la chimie des sels de diazoniums, une spécialité du LICSEN, le laboratoire de chimie de surface du CEA Saclay.

Il est possible, dans des conditions adaptées, de réduire spontanément les cations diazoniums sur une surface métallique par simple immersion en solution. L'idée générale est donc de produire une fine couche polymérique fonctionnalisée à la surface du métal et d'y appliquer la peinture polymère. Ces revêtements sont ensuite soumis à des tests normés. L'objectif visé est de produire un revêtement validant trois critères industriels distincts de résistance à la corrosion et d'adhésion peinture, pour obtenir des procédés industrialisables.

Concernant la méthode de mise en œuvre de ce revêtement, un développement est nécessaire pour déterminer le meilleur moyen d'appliquer le film hors cuve tout en garantissant une uniformité de dépôt et une facilité d'application. Les systèmes hors-cuves permettent un gain économique important et sont donc une priorité lors des récents développements industriels.

Dans une première partie, un état de l'art est effectué. Un aperçu rapide des spécificités de l'aluminium et de ses alliages est présenté, il s'appuie notamment sur les différences structurelles des différentes séries des alliages d'aluminium. S'ensuit un rappel des mécanismes de la corrosion ainsi qu'une présentation des différents revêtements de protection classiquement utilisés dans le secteur de l'aéronautique et leurs procédés d'application. Les conversions trivalente et hexavalente ainsi que l'anodisation sont notamment explicitées. Pour terminer, la chimie des sels de diazoniums est explorée avec notamment un focus sur la synthèse des sels de diazoniums à partir des amines correspondantes et sur le greffage de surface.

Le second chapitre traite des conditions de réalisation du film polymérique et de sa caractérisation. Ses différentes propriétés spectroscopiques, physiques (épaisseur, porosité) et

chimiques (mouillabilité, rendement d'inhibition) sont étudiées. Sa résistance à la corrosion et ses propriétés d'adhésion sont enfin évaluées par des tests industriels normés comme le brouillard salin et le test de quadrillage.

Dans le troisième chapitre, la conductivité de surface du film est sondée par une étude de microscopie électrochimique à balayage, dit SECM (Scanning ElectroChemical Microscopy). Cette technique est régulièrement utilisée dans les diverses thématiques de recherche du LICSEN (notamment les matériaux pour l'énergie). Les protocoles SECM créés dans ce projet, sont directement adaptés aux échantillons étudiés. Ils vont ainsi permettre d'obtenir rapidement des informations sur les propriétés de passivation de notre film et ouvrir la porte à de nouvelles perspectives.

Le quatrième et dernier chapitre traite de l'étude de deux nouveaux systèmes bicouches imaginés à la suite des essais SECM, l'un exploitant les propriétés anticorrosion des couches d'anodisation, l'autre celles des couches de conversion. Ces deux systèmes n'étant pas réalisés dans des conditions similaires, une étude de l'agencement des couches est entreprise pour valider les hypothèses émises sur leurs organisations. Les résultats des tests industriels normés vont permettre de statuer sur la faisabilité de ces procédés et sur leur pertinence.

Enfin, une conclusion générale résume les points clés du travail réalisé. Elle met également en avant les perspectives envisagées à la suite de ce projet de thèse et les possibilités de développement industriel des systèmes innovants élaborés.

CHAPITTRE 1

Etat de l'art

1.1 L'ALUMINIUM ET LA CORROSION 19
1.2 TRAITEMENTS DE SURFACE ANTICORROSION 27
1.3 GREFFAGE ORGANIQUE DE SELS DE DIAZONIUMS 35
1.4 CONCLUSION 43

Dans le cadre de ce chapitre bibliographique, plusieurs thématiques sont abordées, liées notamment à la métallurgie et la fonctionnalisation de surface par des revêtements organiques. Dans un premier temps, un récapitulatif des phénomènes de corrosion des alliages d'aluminium présents dans le secteur aéronautique est nécessaire pour comprendre les origines des problèmes industriels auxquels nous sommes confrontés. S'ensuit une étude des différentes techniques de protection contre la corrosion des alliages d'aluminium actuellement utilisées et pour terminer une étude sur le greffage des sels de diazoniums, alternative innovante proposée dans le cadre de ce projet.

1.1 L'aluminium et la corrosion

1.1.1 Généralités sur l'aluminium et ses alliages

L'aluminium est un matériau actuellement indispensable. En effet, celui-ci est utilisé dans l'ensemble des secteurs d'activités industriels et s'avère primordial depuis plusieurs décennies. Comme le montre la Figure 1, sa production est mondiale et atteint notamment un pic de production ces dernières années.

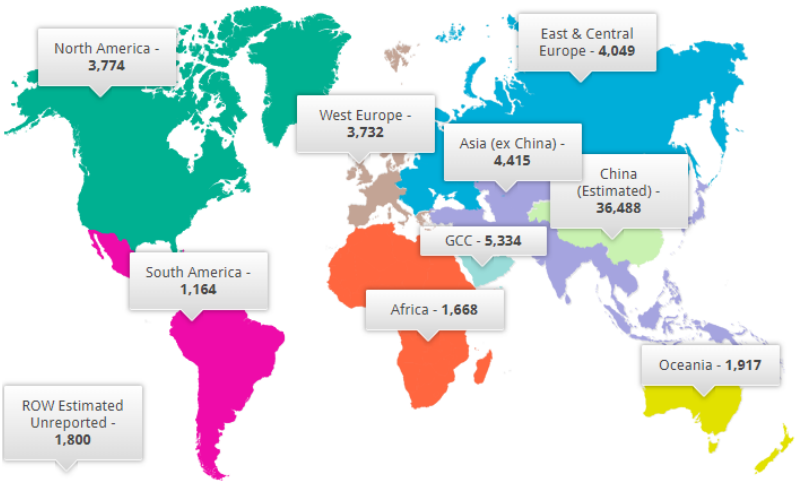

Figure 1: Production annuelle mondiale d'aluminium selon l'Institut Aérospatiale Israélien (IAI)

Selon des études statistiques de l'IAI, l'Institut Aérospatiale Israélien, la production annuelle mondiale d'aluminium est en croissance constante et est estimée à environ 65 millions de tonnes d'aluminium produits sur l'année 2018 (contre environ 40 millions il y a 10 ans). L'aluminium est issu de l'extraction de la bauxite, un minerai contenant environ 50% d'alumine, principal oxyde d'aluminium Al_2O_3. L'alumine est extraite via le procédé Bayer[1], procédé permettant

la séparation des oxydes d'aluminium, de la silice et des autres types d'oxydes métalliques (notamment Fe et Ti) puis réduite par électrolyse à chaud selon le procédé Hall-Héroult[2],[3] afin d'obtenir l'aluminium. Pour obtenir une quantité d'aluminium aussi considérable, il est donc nécessaire d'extraire une quantité d'alumine jusqu'à 2 fois supérieure à la quantité d'aluminium visée, soit sur l'année 2018, environ 130 millions de tonnes.

L'aluminium est ensuite mis en forme selon différents procédés en fonction de l'utilisation souhaitée. Principalement, l'aluminium est utilisé pour réaliser des alliages. La production d'un alliage consiste à insérer une quantité variable d'un ou plusieurs métaux (Cu, Mg, Mn, Si et Zn) dans la matrice d'aluminium afin d'améliorer les propriétés du matériau[4,5]. En général, l'amélioration des propriétés mécaniques de l'alliage est visée afin de faciliter sa mise en forme. Malheureusement, ceci se fait régulièrement au détriment d'autres propriétés comme la résistance à l'usure ou à la corrosion[6,7]. Concernant la mise en forme, les alliages peuvent être moulés ou corroyés. Le corroyage consiste à travailler le matériau (martelage) pour lui assurer de meilleures propriétés mécaniques et assurer la mise en forme souhaitée. 90% des alliages utilisés en aéronautique sont des alliages corroyés.

En France, les alliages corroyés sont classifiés depuis 1970 selon le système américain mis en place par l'Aluminium Association Inc[8]. Cette codification utilise 4 chiffres chacun affilié à une particularité de l'alliage. Le premier chiffre correspond à l'élément d'alliage principalement ajouté (1 pour aucun, 2 pour le Cu, 3 pour le Mn, 4 pour le Si, 5 pour le Mg, 6 pour le Mg et Si, 7 pour le Zn), le second chiffre est lié à une variante de composition de l'alliage et enfin les deux derniers chiffres servent à identifier l'alliage au sein de sa propre série. Le Tableau 1 récapitule les combinaisons possibles.

Ces alliages peuvent également être classés selon la méthode de durcissement mécanique utilisée, soit par écrouissage, c'est-à-dire durcis par déformation plastique (1000, 3000, 5000 et 8000) soit par durcissement structural (6000, 2000, 7000 et 4000).

Tableau 1:Récapitulatif des différents types d'alliage en fonction de leurs compositions

Série d'alliages	Eléments d'alliage principalement ajoutés	Teneur en éléments (%)	Eléments d'addition possibles
1XXX	Aucun	/	Cu
2XXX	Cu	2 à 6 %	Si et Mg
3XXX	Mn	0,5 à 1,5%	Mg, Cu
4XXX	Si	0,8 à 1,7%	
5XXX	Mg	0,5 à 5%	Mn, Cr
6XXX	Mg-Si	0,5 à 1,5%	Cu, Cr
7XXX	Zn-Mg	Zn : 5 à 7% Mg : 1 à 2%	Cu
8XXX	Si-Fe	Si : 0,3 à 1% Fe : 0,6 à 2%	/

Les alliages ayant subi un durcissement structural (2000, 6000 et 7000) possèdent d'importantes caractéristiques mécaniques dues à la formation de précipités durcissants. Pour obtenir ces précipités, une mise en solution des différents éléments souhaités dans l'alliage est réalisée à très haute température, puis une étape dite de « trempe » est opérée afin de figer les éléments d'alliage. Il s'ensuit une dernière étape de « maintien » qui assure la formation des précipités durcissants. La codification de ces alliages à durcissement structural est complétée par la lettre T suivie d'un nombre qui correspond à la méthode appliquée. Cette méthode est directement liée aux différents traitements thermiques subis (mise en solution, trempe, maintien). A noter que des éléments d'addition sont généralement ajoutés en faible quantité dans la composition des alliages afin d'améliorer des propriétés spécifiques. Par exemple, l'ajout de nickel améliore la tenue à chaud de l'alliage alors que l'ajout de chrome améliore lui la soudabilité du matériau[5]. L'utilisation d'éléments d'addition accroit ainsi le nombre d'alliages possibles.

L'aluminium est un matériau fortement utilisé dans le secteur industriel et notamment dans le domaine des transports[9]. Comme visible sur la Figure 2, quasiment 40% de la production mondiale d'aluminium est destinée à ce secteur, notamment pour la production aéronautique et spatiale.

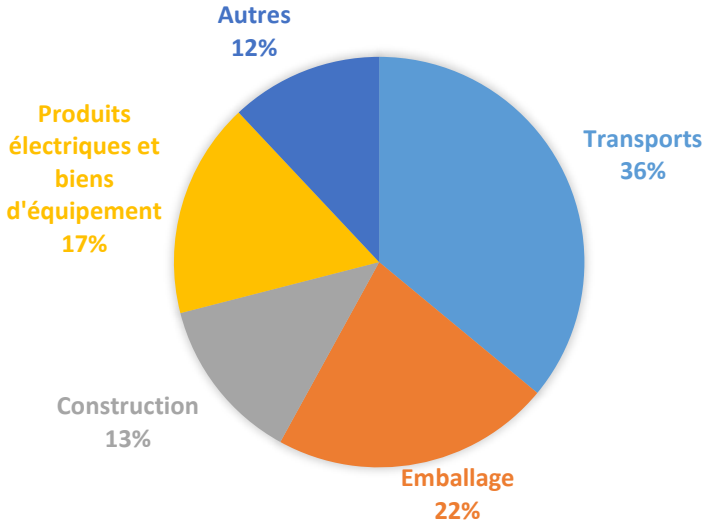

Figure 2 : Secteurs d'utilisation des alliages d'aluminium selon l'IRT M2P

Fort de sa légèreté (densité : 2,6989) et de ses hautes propriétés mécaniques, l'aluminium est fortement présent dans les avions. A titre d'exemple, environ 80% des matériaux utilisés dans les Boeing 747, 757 et 767 sont à base d'aluminium selon Warren[10]. On le retrouve spécifiquement sous la forme d'alliages de séries 2000 (Al-Cu-Mg) ou 7000 (Al-Zn-Mg-Cu). Ces alliages, corroyés et durcis structuralement, garantissent une rigidité élevée à la structure tout en assurant un poids le plus faible possible aux matériaux. Ils sont donc les alliages privilégiés pour produire les panneaux de voilures d'aéronefs[11].

Le matériau utilisé et étudié dans l'ensemble de ce document est l'alliage 2024-T3, alliage de référence dans le domaine de l'aéronautique[12]. La microstructure obtenue lors des différentes étapes de production lui confère les propriétés adéquates et est détaillée dans la partie suivante.

1.1.2 L'Al2024-T3

Les alliages de la série 2000 sont des alliages Aluminium-Cuivre réputés pour leurs hautes propriétés mécaniques. Certains alliages de cette série contiennent également du magnésium, introduit comme élément d'addition, qui permet d'améliorer la résistance/solidité du matériau. C'est le cas des alliages 2014 et 2024, alliages les plus utilisés de la série 2000 où la précipitation de phases durcissantes tels que l'Al_2Cu et l'Al_2CuMg améliore la résistance à la fatigue et la solidité de l'alliage[13].

La microstructure des alliages a régulièrement fait l'objet de nombreuses recherches assidues et c'est particulièrement le cas pour l'alliage 2024[14,15]. Par exemple, les études de Muster[14] montrent que l'on retrouve une très grande variété de particules intermétalliques notamment des particules multi-phases entourées de phases périphériques mais aussi des particules

composites et des particules agrégées. Dans son étude présentée en Figure 3, Muster effectue une analyse par spectroscopie à dispersion d'énergie, dit EDS, permettant de référencer les différentes phases présentes au sein de la microstructure de l'Al2024-T3 et leurs répartitions respectives. Il mentionne un taux de recouvrement de la surface de l'alliage par les particules intermétalliques d'environ 2,83%, ce qui atteste de la complexité de la structure. Chaque type de particules ou précipités formés dépend des techniques utilisées durant l'élaboration de l'alliage et impacte à sa manière les propriétés du matériau.

Phase assignment[a]	Colour code	Al	Cu	Mg	Mn	Fe	Si
Al matrix	Grey	96	2	1	0	0	0
$Al_{20}(Cu,Fe,Mn)_5Si$ (Al_8Fe_2Si)	Yellow	77	5	0	5	10	4
Periphery	Cyan	81	12	4	0	0	0
$Al_{10}(Cu,Mg)$	Green	90	7	2	0	0	0
$(Al,Cu)_{93}(Fe,Mn)_5(Mg,Si)_2$	Light Green	90	3	1	2	3	1
Al_2CuMg (S-phase)	Mauve	61	20	15	0	0	0
Al_2Cu (θ-Phase)	Orange	70	27	0	0	0	0
Al_7Cu_2Fe	Olive	70	18	0	1	6	0
$Al_3(Cu,Fe,Mn)$	Brown	73	11	0	4	10	1

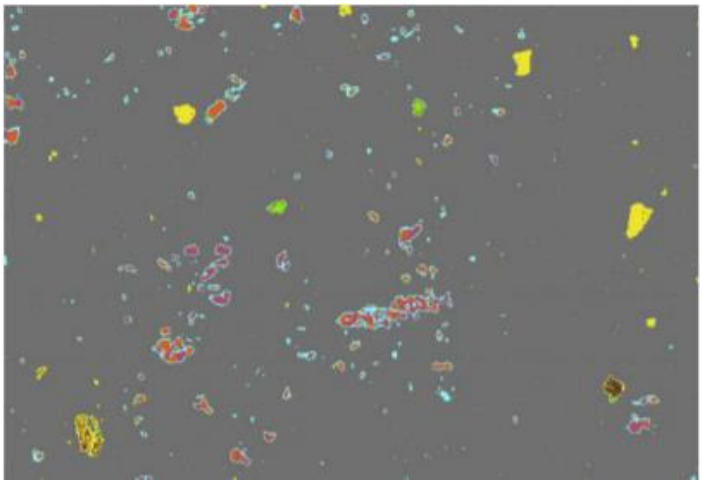

Figure 3: a) Tableau récapitulatif des différents phases présentes dans un Al2024-T3 et leurs compositions respectives b) Cartographie EDS d'un Al2024-T3 2x2cm² [14]

La présence de particules intermétalliques et de phases durcissantes au sein de la matrice d'aluminium joue certes un rôle positif sur les propriétés mécaniques, mais impacte aussi la tenue à la corrosion de l'alliage[7]. De plus, les conditions environnementales agressives que subissent les panneaux de voilure impacte fortement la tenue à la corrosion de l'alliage, il est donc nécessaire d'appliquer un traitement de surface pour contenir ces problèmes de corrosion.

1.1.3 Corrosion de l'aluminium

1.1.3.1 Généralités

Par définition, la corrosion correspond à l'interaction physico-chimique entre un matériau et son environnement, engendrant la variation des propriétés du métal et pouvant aller jusqu'à sa

détérioration[16]. Elle fait intervenir des réactions d'oxydo-réductions. Le potentiel standard de l'aluminium est de -1,67V/ENH, potentiel très négatif qui rend l'aluminium facilement oxydable et donc en fait une cible facile pour les attaques corrosives. Néanmoins, au contact du dioxygène présent dans l'air, l'aluminium forme un film passivant d'oxyde d'aluminium de plusieurs nanomètres à sa surface de manière naturelle.

$$2Al^{3+} + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow Al_2O_3$$

Les propriétés passivantes de ce film nanométrique accroissent la résistivité de l'aluminium vis-à-vis du phénomène de corrosion. Cependant, la rupture de ce film lors de rayures ou d'attaques corrosives liées à l'environnement rend le métal plus vulnérable.

L'analyse du diagramme de Pourbaix permet d'illustrer ce phénomène de corrosion (dans l'eau)[17] comme visible en Figure 4. Sur ce diagramme, quatre zones significatives sont discernables. Tout d'abord, une zone dite d'immunité, c'est-à-dire, une zone où l'aluminium reste sous sa forme réduite à E<E°Alu, une zone passivée comme explicitée précédemment et enfin deux zones de corrosion. L'une à pH <4 où l'aluminium va s'oxyder et former Al^{3+}. L'environnement étant trop acide, l'alumine formée par réaction avec le dioxygène est immédiatement dissoute. L'autre à pH>9, où l'aluminium s'oxyde pour former $Al(OH)_4^-$ ou AlO_2^- par réaction avec l'eau.

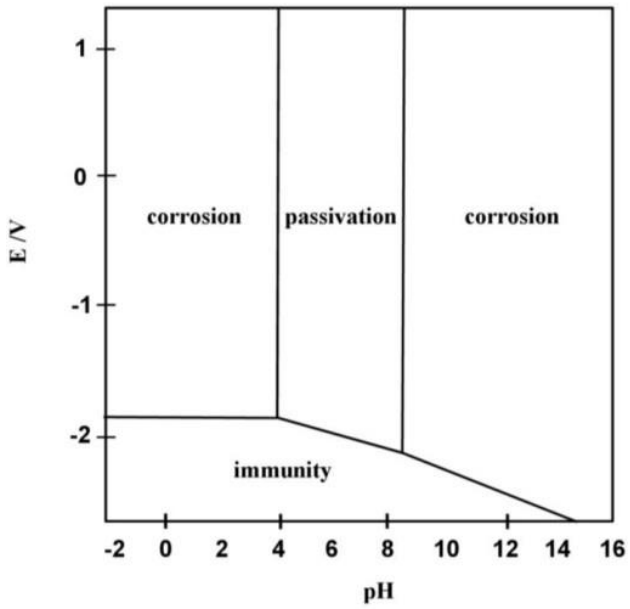

Figure 4: Diagramme de Pourbaix de l'Al à 25°C

La corrosion peut être uniforme ou localisée, cependant, il est rare que celle-ci soit totalement uniforme. Généralement, seule une certaine zone du métal est attaquée par la corrosion, ce qui

fragilise localement le matériau. La corrosion localisée peut être classifiée selon quatre catégories :

- La corrosion par piqûre
- La corrosion galvanique
- La corrosion inter-granulaire
- La corrosion caverneuse

Dans ce mémoire, seule la corrosion par piqûration sera explicitée. En effet, dans le cas de l'alliage 2024-T3 utilisé, cette corrosion est la plus fréquente et impactante. Les tests industriels de corrosion réalisés au cours des trois années de doctorat sont donc essentiellement des tests de brouillard salin. Ce test est spécifique à l'étude de la résistance à la corrosion par piqûre et sera décrit plus en détails en Annexe expérimentale : Les tests industriels.

NB : des tests de corrosion filiforme (corrosion par propagation évaluée après l'application peinture) ont également été effectués pour valider, à l'échelle industrielle, les procédés mis au point au cours de ce travail et les rendre ainsi brevetable (voir Annexe expérimentale : Les tests industriels).

1.1.3.2 Corrosion par piqûres

La corrosion par piqûres correspond à la dissolution localisée du métal sous la forme d'un trou millimétrique. Ce type de corrosion fragilise le métal sur de multiples zones et donc le rend vulnérable. Le mécanisme de corrosion par piqûres peut se décrire selon 2 étapes.

La première étape est liée à la cassure du film passivant présent à la surface du métal, ceci arrive généralement en présence de micro ou macro défauts de surface. Les ions chlorures (Cl^-) ou bromures (Br^-) présents dans l'environnement proche du matériau, engendrent la déstabilisation du film d'oxyde et l'empêchent de se reformer[18],[19]. Une fois la cassure du film passivant achevée, l'oxydation de l'aluminium en Al^{3+} a lieu et ces ions vont ensuite s'hydrater. Comme visible dans la réaction anodique présentée ci-dessous, cette réaction forme des ions H^+ qui engendrent une variation locale du pH au cœur de la piqure. Comme cette réaction tend à acidifier l'intérieur de la piqûre, elle va ainsi favoriser sa propagation et par la même occasion, le processus de corrosion. Les réactions mises en jeu et le mécanisme précédemment expliqué sont respectivement présentées et illustré ci-dessous (Figure 5) :

- Réaction cathodique : $\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2\,OH^-$
- Réaction anodique : $Al + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + 3H^+ + 3e^-$

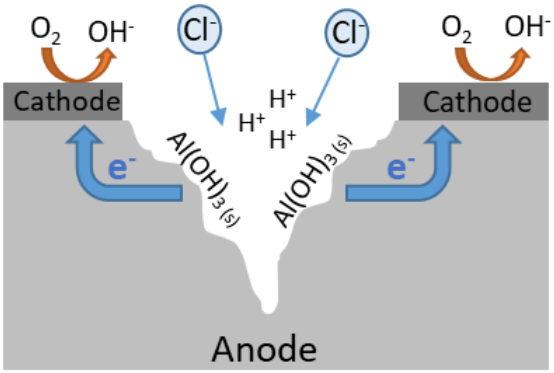

Figure 5: Schéma de propagation de la corrosion par piqûre inspiré des travaux de Fontana et Greene[20]

Il s'avère que les piqûres de corrosion sont très régulièrement situées à proximité des zones riches en particules intermétalliques[7],[21],[22]. La structure variée des alliages joue donc un rôle essentiel sur le phénomène de corrosion localisée et notamment de corrosion par piqûre. Dans le cas de l'Al2024-T3, les intermétalliques présents au sein de la microstructure engendrent la circulation d'un courant entre la matrice métallique et les particules intermétalliques. Un phénomène de micro-corrosion galvanique localisée peut donc être évoqué ici car les deux métaux mis en contact ont un potentiel standard différents. La corrosion de l'alliage est ainsi accélérée car si l'aluminium est un matériau moins noble que la particule intermétallique alors il se corrodera, si l'aluminium est plus noble, c'est la particule intermétallique qui se corrodera et engendra le phénomène de *de-alloying*, sorte de déchaussement de la particule entrainant la corrosion. Le premier cas de figure est schématisé en Figure 6.

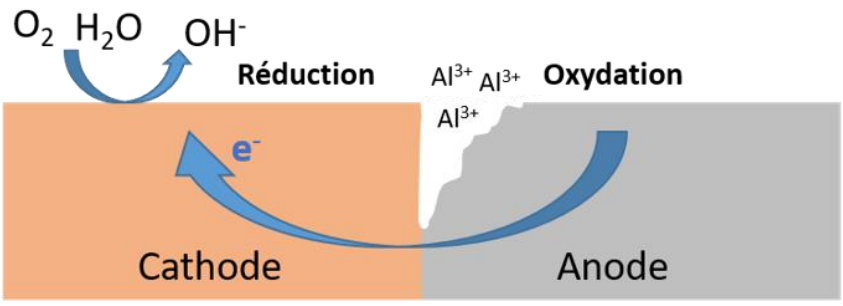

Figure 6: Mécanisme de corrosion lié au couplage galvanique Aluminium/IM avec comme cathode un métal plus noble que l'anode d'aluminium (exemple : IM de Cu)

Cette observation est régulièrement confirmée par la communauté scientifique. C'est notamment le cas dans les travaux de Wei. Par une étude MEB couplé EDS (Figure 7), il met en évidence la présence de piqûres de corrosion à proximité des intermétalliques[23] après immersion dans NaCl. Comme évoqué précédemment, il conclut sur l'impact important de la composition des intermétalliques sur la corrosion localisée, les particules de type Al-Cu-Mn-

Fe agissant comme une cathode et provoquant la dissolution locale de la matrice d'aluminium alors que les particules Al-Cu-Mg agissent comme une anode et se dissolvent elles-mêmes.

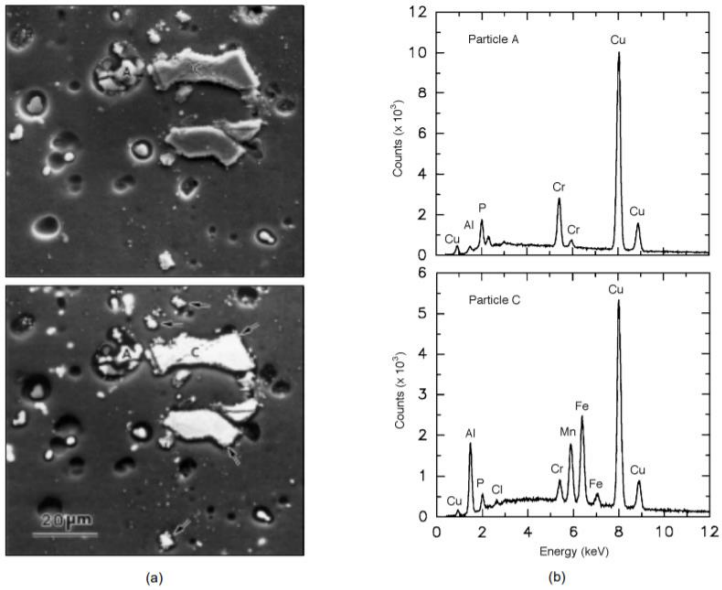

Figure 7: Imagerie MEB et EDS de l'Al2024-T3 après immersion dans une solution saline (0,5M NaCl pH=5,8)[23]

En conclusion, la microstructure complexe de l'Al2024-T3 utilisé pour produire les panneaux de voilure des aéronefs est source de corrosion, notamment par piqûration. Il est donc nécessaire de protéger le matériau afin d'accroître sa résistance lors de son exposition à des conditions environnementales agressives. Pour cela, des traitements de surface adaptés sont appliqués et sont présentés dans la suite du manuscrit.

1.2 Traitements de surface anticorrosion

1.2.1 Généralités

Le traitement de surface des alliages est une étape indispensable pour améliorer les propriétés des matériaux métalliques utilisés dans le secteur aéronautique[24], notamment leur tenue à la corrosion. Différents traitements de surface sont possibles et sont choisis en fonction des propriétés voulues et des spécificités de la pièce (conductivité, adaptabilité aux revêtements, etc). Ce chapitre référence différents traitements de surface utilisés et étudiés dans le cadre de ce projet sur la protection de l'Al2024. Le traitement de surface implique généralement plusieurs étapes de préparation comme le prétraitement sous la forme de dégraissage ou de décapage, le traitement d'anodisation, de conversion et l'application de peinture.

1.2.2 Dégraissage

Le dégraissage a généralement pour objectif l'élimination des pollutions organiques présentes à la surface de l'échantillon. Par exemple, le dégraissage alcalin doux élimine les espèces

organiques alors que le dégraissage alcalin décapant élimine les espèces organiques tout en assurant un léger décapage de la surface d'oxyde[25]. Dans le cas des échantillons utilisés dans ce projet, cette étape est très importante car un film adhésif est utilisé pour protéger la surface et des résidus de colle sont présents à la surface.

1.2.3 Décapage chimique

Le décapage chimique est une étape permettant d'éliminer la couche d'oxyde native présente à la surface de l'alliage d'aluminium[26] et de « dé-allier » la surface pour la rendre plus uniforme. Le décapage chimique est donc utilisé dans le but de modifier la surface afin qu'elle devienne plus propice à subir une conversion ou une anodisation. Il existe différents types de décapages chimiques et leurs utilisations dépendent du traitement qui doit être réalisé ensuite. Le décapage sulfo-chromique est le décapage de référence depuis plusieurs années. Cependant, depuis l'interdiction d'utiliser des composés contenant du Cr^{VI}, ce décapage est principalement remplacé par le décapage sulfo-nitro-ferrique, dit SNF, qui assure une haute qualité de décapage due à la présence d'additifs fluorés.

1.2.4 L'anodisation

1.2.4.1 Généralités

L'anodisation consiste à faire croître une épaisse couche d'oxyde d'aluminium à la surface du matériau pour le protéger vis-à-vis de la corrosion[27,28]. Ce procédé repose sur un traitement électrolytique de conversion chimique comme présenté ci-dessous en Figure 8.

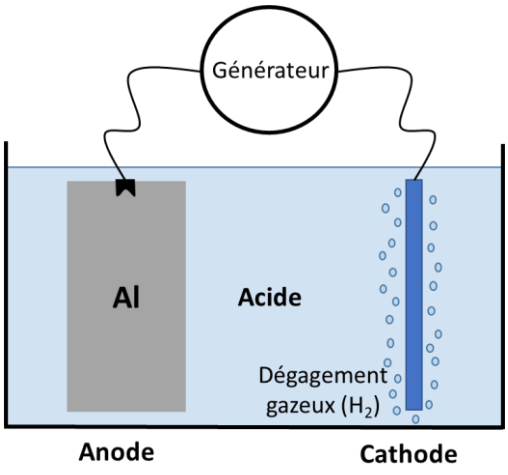

Figure 8: Schéma représentatif d'un montage d'anodisation classique

Un potentiel est appliqué entre l'anode et la cathode où se produisent les réactions chimiques suivantes :

$$2Al + 3H_2O \rightarrow 6e^- + 6H^+ + Al_2O_3 \text{ (Anode)}$$

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \text{ (Cathode)}$$

A l'anode, l'aluminium est oxydé et forme de l'alumine Al_2O_3. A la cathode, les ions H^+ issus de la réaction à l'anode sont quant à eux réduits en dihydrogène. La réaction d'oxydoréduction globale est donc la suivante :

$$2Al + 3H_2O \rightarrow 3H_2 + Al_2O_3$$

A noter qu'au départ du procédé, l'acide dissout chimiquement la couche d'alumine native puis une compétition entre la formation d'alumine et la dissolution chimique par l'acide entre en jeu. Il est donc nécessaire d'appliquer un potentiel suffisamment important pour assurer la formation de la couche d'alumine. Durant la formation de cette couche d'alumine, des microporosités apparaissent et finissent par favoriser la formation d'une structure poreuse[29] (Figure 9).

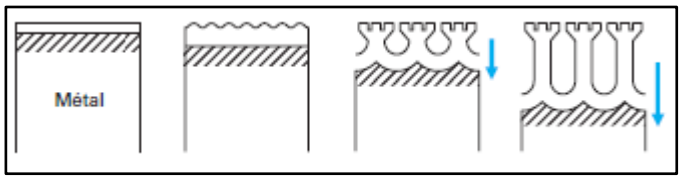

Figure 9: Formation d'une structure poreuse colonnaire lors d'une anodisation[29]

1.2.4.2 Structure de la couche

Lors d'une anodisation, une couche d'alumine épaisse se forme pour deux tiers vers l'intérieur du matériau et pour un tiers vers l'extérieur. Ses propriétés dépendent de la durée du traitement, de la nature de l'acide choisi, de sa concentration et de l'intensité du courant appliqué[30]. La structure obtenue est dans l'idéal, colonnaire et poreuse[31]. La taille, l'organisation et l'espacement des pores dépendent de la nuance de l'alliage[32], de la nature de l'électrolyte[33],[34] et de la tension appliquée[34],[35] comme le montrent explicitement les travaux de Terryn[36]. Il est clairement visible sur les clichés MEB présentés en Figure 10a et Figure 10b que la nature de l'électrolyte et notamment l'acide utilisé joue un rôle essentiel sur la formation de la couche d'alumine et sur l'organisation des pores. Il en va de même pour le cycle de tension appliqué

pour effectuer l'anodisation (autrement dit si le profil de tension est modifié) comme visible en Figure 10c et Figure 10d.

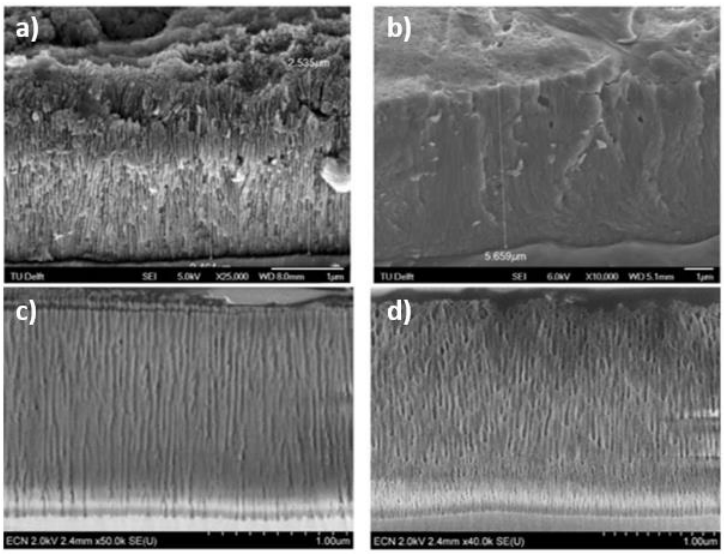

Figure 10: Images MEB des couches d'alumine obtenues après 30 min d'anodisation (cycle 2 : rampe de 6V/min jusqu'à 18V) avec deux acides différentes :a) Acide sulfurique/phosphorique b) Acide sulfurique et selon des cycles d'anodisation différents c) Anodisation sulfurique/phosphorique selon le cycle 5 (9V→ 18V) d) Anodisation sulfurique/phosphorique selon le cycle 7 (18V→ 9V) d'après les travaux de Terryn et Al[36]

1.2.4.3 Exemples d'anodisation

Différentes méthodes d'anodisations ont été développées et sont actuellement utilisées dans l'industrie. L'oxydation anodique chromique (OAC), réputée pour son excellente résistance à la corrosion est l'anodisation de référence dans le domaine aéronautique. Cependant, la présence de chrome hexavalent dans l'acide chromique rend l'OAC obsolète. Des anodisations comme l'anodisation sulfurique (OAS), brevetée en 1937[37] et plus récemment l'anodisation sulfo-tartrique (OAST) sont des alternatives viables à l'OAC. La durée du cycle d'anodisation joue sur l'épaisseur de la couche et donc sur ses propriétés anticorrosion et d'adhésion. C'est pourquoi, il existe des OAS nommées OAS fine et OAS classique en référence à la durée du cycle d'anodisation, de même pour les OAST long cycle (LC). Les anodisations sulfo-tartriques produisent des couches d'alumine d'environ 4-5 µm pour une heure d'anodisation, contre 8-10 µm en OAS classique.

Grâce à son large domaine d'applications et son faible coût, l'anodisation sulfurique est le procédé le plus répandu et donc le mieux maitrisé dans le domaine aéronautique. C'est pourquoi, l'OAS est l'anodisation utilisée dans le cadre de ce projet.

1.2.4.4 Etape facultative de colmatage

Une étape de colmatage est généralement nécessaire afin de fermer les pores et d'assurer une protection maximale contre la corrosion[38,39]. Cependant, il est possible de ne pas boucher les pores, par exemple pour permettre à la couche d'anodisation de servir de base d'accroche, comme dans le cas de l'application ultérieure d'une couche de peinture. Plusieurs procédés de colmatage peuvent être utilisés. Le plus simple est le colmatage à l'eau chaude qui conduit à la formation d'alumine monohydratée (boehmite) à l'intérieur des pores[40].

$$Al_2O_3 + H_2O \rightarrow 2\ AlO(OH)$$

D'autres procédés de colmatage peuvent également être employés comme par exemple, le colmatage aux sels de nickel[41], aux terres rares[42,43] ou ceux liés à l'utilisation d'un colorant comme dans le cas d'une anodisation noire, pour améliorer l'aspect visuel de la pièce traitée, notamment en vue d'applications militaires[44].

Il est important de noter que l'étape de colmatage affecte fondamentalement l'adhésion de la peinture appliquée post-anodisation. En effet, la présence des pores permet un ancrage mécanique de la peinture dans la couche d'anodisation et donc garantit sa bonne adhésion. Réaliser ou non un colmatage est donc une étape cruciale car à l'heure actuelle, il est quasi impossible de coupler d'excellentes propriétés de protection anticorrosion comme celles de l'anodisation colmatée avec une excellente adhésion peinture, comme celle offerte par l'anodisation non colmatée.

1.2.5 La conversion hexavalente (Cr^{VI})

La conversion chimique consiste à remplacer la couche d'oxyde native présente à la surface de l'aluminium par une autre couche d'oxyde, issue de la précipitation d'un oxyde métallique, apportant à la fois une meilleure protection anticorrosion et une bonne base d'accroche pour les peintures aéronautiques.

1.2.5.1 Généralités

La conversion hexavalente, généralement appelée Alodine sous son nom commercial, est un traitement de surface de haute performance utilisé dans le milieu aéronautique. Le Cr^{VI} entre dans la composition de l'Alodine. Il agit essentiellement comme agent inhibiteur de corrosion après sa précipitation à la surface. Malheureusement, la réglementation REACH a classifié le Cr^{VI} comme élément Cancérigène, Mutagène et Reprotoxique (CMR)[45]. Son utilisation est désormais prohibée dans le secteur industriel et l'utilisation de la conversion hexavalente est évidemment remise en cause. Le chrome hexavalent a cependant beaucoup de mal à trouver un

successeur assurant d'aussi bonnes propriétés anticorrosion tout en étant non toxique. C'est pourquoi, le décret CMR du 1er février 2001 et la règlementation REACH ont repoussé l'évolution de la réglementation concernant la suppression du chrome hexavalent initialement prévue en 2017 et les recherches continuent donc pour mettre au point un procédé de substitution.

1.2.5.2 Composition de la solution

L'invention de l'Alodine a été inspirée par les travaux de Bauer et Vogel en 1917, qui évoquent pour la première fois l'utilisation du chrome comme inhibiteur de la corrosion[46]. Elle est basée essentiellement sur le phénomène de précipitation de l'oxyde de chrome. La solution de conversion de type Alodine 1200 se compose principalement de CrO_3, $K_3[Fe(CN)_6]$, KBF_4, K_2ZrF_6 et de NaF. Chacun de ces composants joue un rôle dans la formation de la couche protectrice. Comme dit précédemment, le Cr issu de CrO_3 joue le rôle d'inhibiteur de corrosion[47], le ferrocyanure accroit la vitesse de formation de la couche en intervenant durant la réduction de chrome jouant de ce fait sur son épaisseur[48,49], les fluorures permettent le décapage de la couche d'oxyde native[50,51] et le Zr issu du K_2ZrF_6 améliore la mouillabilité de la surface et donc favorise l'uniformité de la couche de conversion[52]. Le Zr précipite sous la forme d'oxyde, il joue donc également un rôle sur les propriétés de passivation de la couche.

1.2.5.3 Mécanisme de formation de la couche

La mise en solution du trioxyde de chrome permet la formation d'$HCrO_4^-$. Après décapage de la couche d'alumine par les fluorures, une réaction d'oxydo-réduction a lieu où l'aluminium métallique s'oxyde tandis que le chrome se réduit. La réaction mise en jeu est présentée ci-dessous :

$$HCrO_4^- + Al^0 + 7H^+ \rightarrow Cr^{3+} + Al^{3+} + 4H_2O$$

Cette précédente étape entraine la consommation d'H^+ et donc l'augmentation du pH, ce qui provoque la précipitation d'hydroxydes de chrome et d'aluminium, comme prévu par les diagrammes de Pourbaix du chrome et de l'aluminium[17]. En parallèle, le zirconium issu de la décomplexation du ZrF_6^{2-} précipite également.

$$Cr^{3+} + 3OH^- \rightarrow Cr(OH)_3(s)$$

$$Al^{3+} + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_3(s)$$

$$Zr^{4+} + 4OH^- \rightarrow Zr(OH)_4(s)$$

Une couche riche en oxydes métalliques est donc obtenue et sa déshydratation entraine la formation d'une couche essentiellement composée de Cr_2O_3, Al_2O_3 et de ZrO_2.

1.2.5.4 Structure et morphologie de la couche

La couche obtenue possède généralement une épaisseur approchant le micromètre. L'épaisseur dépend cependant du prétraitement[53,54], de la composition de l'alliage utilisé, du temps d'immersion, de la concentration, du pH et de la température de la solution. La couche de conversion formée présente régulièrement des fissures à sa surface qui apparaissent à cause de la déshydratation de la couche et qui peuvent impacter sa tenue à la corrosion[55].

Malheureusement, la toxicité du Cr^{VI} et donc des couches de conversion utilisées n'est plus à démontrer. Il est désormais nécessaire de trouver une alternative viable. A l'heure actuelle, la conversion trivalente (Cr^{III}) est la solution de remplacement la plus utilisée et développée. Elle est donc présentée dans la partie suivante.

1.2.6 La conversion trivalente (Cr^{III})

1.2.6.1 Composition de la solution

Les bains de conversions trivalentes appelées également TCP pour Trivalent Chromium Process, contiennent principalement des sels de sulfate/nitrate de Cr^{III} ainsi que des hexafluorozirconates présents initialement sous la forme de K_2ZrF_6 et Na_2ZrF_6[56].

Des acides, surfactants et fluorures sont également présents pour respectivement ajuster le pH, améliorer la mouillabilité de surface et décaper la surface. Le décapage de surface assuré par les fluorures entraine l'augmentation localisée du pH et amorce la précipitation de la couche (entre 3 et 4).

1.2.6.2 Mécanisme de formation de la couche

A l'instar du mécanisme de formation des conversions hexavalentes, le dépôt de la couche trivalente démarre par le décapage de la couche d'oxyde d'aluminium par les fluorures présents en solution[56]. L'aluminium peut ensuite s'oxyder, ce qui engendre en parallèle la réduction de H^+ et de O_2. Les réactions sont présentées ci-dessous :

$$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^-$$

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$$

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$$

La réduction des ions H^+ et de l'oxygène dissout en solution entraine une augmentation du pH[57] et donc favorise la précipitation d'oxydes de zirconium et d'hydroxydes de chrome[58] :

$$ZrF_6^{2-} + 4OH^- \rightarrow ZrO_2.2H_2O(s) + 6F^-$$

$$Cr^{3+} + 3OH^- \rightarrow Cr(OH)_3(s)$$

$$Al^{3+} + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_3(s)$$

Une fois la couche formée sur l'ensemble du matériau, la précipitation favorisée par la modification localisée du pH est stoppée car les réactions d'oxydo-réduction ne peuvent avoir lieu.

1.2.6.3 Structure et morphologie de la couche

La couche obtenue possède cette fois une épaisseur d'à peine 100nm[59]. Comme précédemment, cette épaisseur va dépendre des conditions expérimentales, notamment celles liées au prétraitement de l'échantillon et aux paramètres du bain utilisés (température, pH, concentration, etc)[60]. La structure de la couche de conversion trivalente contient deux phases, la partie supérieure riche en Zr et Cr et la partie inférieure contenant essentiellement des oxydes d'aluminium et des fluorures[58],[59],[61]. Comme pour la conversion hexavalente, la couche de conversion trivalente peut être amenée à se fissurer. Selon Thompson[62], le craquage de la couche peut apparaitre sur des couches épaisses, obtenues après plus d'une minute d'immersion dans le bain et est dû à sa déshydratation après séchage.

1.2.6.4 Controverse liée à la présence de Cr^{VI}

Certaines recherches ont malheureusement démontré la présence de Cr^{VI} dans la couche de TCP malgré l'utilisation initiale de chrome sous la forme de Cr^{III} [63,64]. Cependant, la quantité de Cr^{VI} observée est infime (environ 0,1% à 1% de la masse totale de la couche selon Thompson[62]). Un mécanisme de formation du Cr^{VI} au sein même de ces couches est proposé par Swain[63] et exposé en Figure 11. Le mécanisme est initié par la réduction du dioxygène ayant diffusé dans la couche produisant du H_2O_2 à proximité des intermétalliques. Le H_2O_2 va ensuite engendrer l'oxydation localisée du Cr^{III} et entrainer la formation de chrome hexavalent.

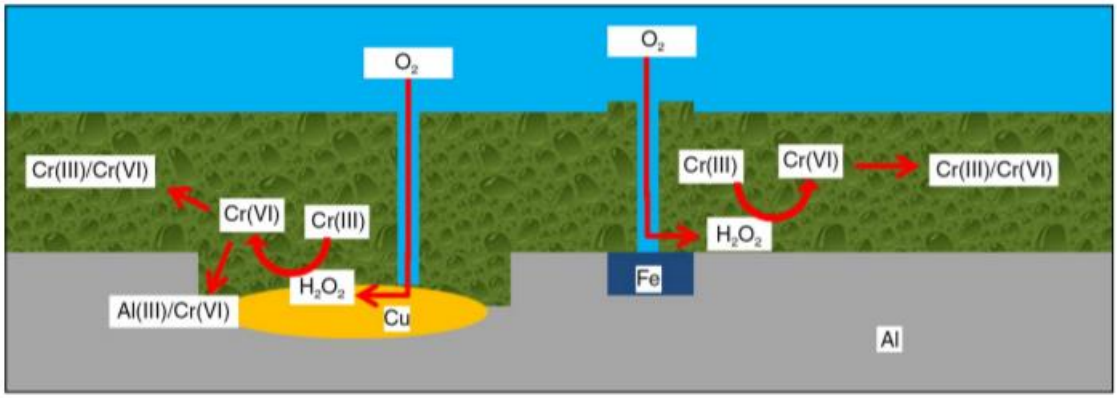

Figure 11: Mécanisme de formation du Cr^{VI} au sein de la couche de conversion trivalente selon les travaux de Swain[63]

1.2.7 Conversions non chromiques

La toxicité du chrome hexavalent engendre de nombreuses recherches alternatives autour de solutions plus écologiques. Des conversions non chromiques ont donc été développées, notamment à base de cérium[65–67], molybdate[68] ou permanganate[69].

Cependant, fortes de leurs performances en anticorrosion, les conversions chromiques (Cr^{III} Cr^{VI}) restent les conversions de références à l'heure actuelle dans l'aéronautique et à notre connaissance, aucune autre conversion n'a été qualifiée par les donneurs d'ordres.

1.2.8 Propriétés souhaitées et tests industriels

Les traitements anticorrosion doivent satisfaire plusieurs tests normés pour être validés par les industriels du secteur aéronautique. Dans le cadre de cette étude, deux propriétés essentielles sont bien évidemment étudiées, la résistance à la corrosion et l'adhésion du revêtement avec le métal et la peinture appliquée. Pour cela, trois tests références du domaine, le brouillard salin, le test de corrosion filiforme et le test de quadrillage, sont systématiquement entrepris pour confirmer la qualité des revêtements. Ces tests sont explicités en détails dans la partie annexe de ce document et seront réalisés à chaque étape du développement du film innovant.

1.3 Greffage organique de sels de diazoniums

Dans le cadre de ce projet, des alternatives sont recherchées pour remplacer les traitements à base de chrome VI présentés dans le paragraphe précédent. A l'heure actuelle, l'alternative la plus mature est issue des travaux sur la chimie des organo-silanes et notamment des sol-gels[70–73]. Ces revêtements inorganiques se greffent et établissent une liaison covalente à la surface des oxydes. De plus, ils possèdent l'avantage de pouvoir être fonctionnalisés pour faciliter l'interaction avec la peinture. Néanmoins, cette méthode, déjà industrialisée par Airbus, présente des désavantages liés à la complexité de sa chimie et à l'obligation d'appliquer la

peinture rapidement post-silanisation. L'utilisation de films organiques comme couches passivantes est également une solution envisageable car certaines de ces couches sont réputées isolantes et donc favorables à l'inhibition de la corrosion. Il est par exemple possible d'imaginer l'élaboration de couches anticorrosion organiques directement inspirées des techniques de greffage chimiques connues comme l'électrogreffage (oxydatif, réducteur, etc). Dans cette logique, la chimie des sels de diazoniums est également une solution viable et bien connue de la communauté scientifique. A l'instar des sol-gels, le greffage des sels de diazoniums est une technique qui permet de passiver la surface tout en la fonctionnalisant (pour éventuellement interagir avec la peinture). Le greffage de sels de diazoniums présente l'avantage d'être une technique simple, rapide et peu coûteuse. Fort de sa facilité de réalisation et de sa rapidité d'application, elle est une solution envisageable pour un industriel. Régulièrement mise en œuvre dans les différentes activités de recherche du LICSEN, cette solution a donc été développée dans la suite de ce projet.

1.3.1 Greffage des sels de diazoniums

Les sels de diazoniums peuvent être utilisés pour greffer une fine couche organique à la surface d'un matériau par réduction[74,75]. Ce sont les travaux de Pinson[76] en 1992 sur le greffage de sels de diazoniums par réduction cathodique qui ont initié le développement de cette nouvelle chimie de modification de surface. Les sels de diazoniums sont constitués d'un cation diazonium comportant deux atomes d'azote en position terminale et d'un contre anion (Figure 12). Les cations diazoniums aliphatiques sont instables et se décomposent spontanément pour former des carbocations[77,78], c'est pourquoi les cations diazoniums usuels sont toujours des cations aromatiques (Figure 13).

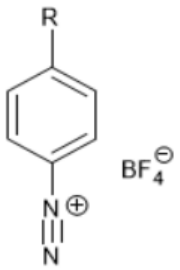

Figure 12: Cations diazonium et contre-anion BF_4^-

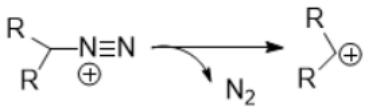

Figure 13: Formation d'un carbocation par instabilité du cation diazonium aliphatique

L'avantage principal des sels de diazoniums est notamment lié à la substitution d'une fonction en para ou en méta de la fonction diazonium, pouvant être ajustée facilement pour

fonctionnaliser le film greffé et ainsi lui conférer des propriétés nouvelles. Les films obtenus peuvent avoir une épaisseur comprise entre 1 nm et plusieurs centaines de nm en fonction du diazonium et du substrat utilisés[79].

1.3.2 Synthèse des sels de diazoniums

Les sels de diazoniums sont produits à partir de l'amine aromatique correspondante[80]. Ils sont formés par réaction de l'amine aromatique avec l'ion nitrosonium NO^+. Par exemple, en milieu aqueux, cet ion est issu de l'utilisation de $NaNO_2$. Dans ce milieu, il est nécessaire de travailler en solution acide pour obtenir l'ion nitrosonium car ce sont les H^+ qui réagissent avec le NO_2^- fourni lors de la dissociation du $NaNO_2$ comme montré dans la réaction suivante[81] (Figure 14) :

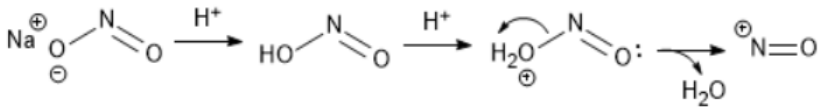

Figure 14: Formation de l'ion nitrosonium en milieu aqueux acide

L'étape de formation du sel de diazonium est ensuite effectuée selon le mécanisme de réaction présenté en Figure 15:

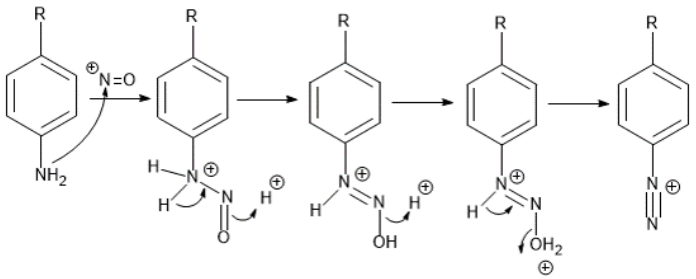

Figure 15: Formation d'un cation diazonium par réaction d'une amine avec un ion nitrosonium

Le choix du solvant est défini en fonction de la capacité de l'amine à se solubiliser. En milieu aqueux, la source de NO^+ est $NaNO_2$ et l'anion permettant de stabiliser le sel est l'anion tétrafluoroborate BF_4^- issu de l'ajout de HBF_4. En milieu organique, la formation du sel de diazonium est généralement assurée par l'ajout de $NOBF_4$. En se dissociant, celui-ci fournit l'agent de diazotisation (NO^+) et le contre-ion (BF_4^-) nécessaire pour stabiliser le sel. L'acétonitrile est quant à lui le solvant le plus communément utilisé. La synthèse est ensuite réalisée à froid, pour conserver la fonction diazonium en refroidissant le milieu réactionnel à l'aide d'un bain de glace ou d'acétonitrile à -46°C et selon les réactions suivantes.

En milieu aqueux (Figure 16):

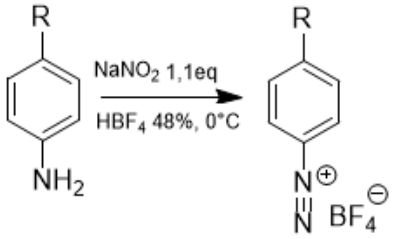

Figure 16: Formation d'un cation diazonium en milieu aqueux

Et en milieu organique (Figure 17) :

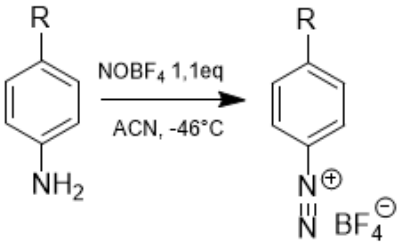

Figure 17: Formation d'un cation diazonium en milieu organique

Une fois le diazonium synthétisé, il est recommandé de l'isoler en le faisant précipiter par ajout d'éther glacé puis en réalisant une filtration sur Büchner. Après séchage, le sel de diazonium est ensuite préservé à -18°C pour éviter sa détérioration et garantir sa conservation.

Il est tout à fait possible d'effectuer des manipulations de greffage selon une technique monotope, dite de « one-pot » ou « in situ ». En effet, l'ajout de l'amine et de l'agent diazotisant ($NaNO_2$ ou $NOBF_4$) dans une solution aqueuse [82–84] ou organique[85] permet dans des conditions adaptées d'obtenir le diazonium directement en solution. Dans ces conditions, le diazonium peut être réduit pour former des radicaux et être ensuite greffé sur la surface. De par sa rapidité, cette solution est privilégiée dans de nombreuses études. C'est notamment le cas de ce projet où cette technique est systématiquement employée en cas d'utilisation de diazoniums non commerciaux.

1.3.3 Mécanisme de greffage

Le greffage est réalisé par réduction de l'aryle diazonium en radical aryle. Cette réduction peut se faire spontanément, de manière forcée par réduction électrochimique[75,86–88], c'est-à-dire en appliquant un potentiel au substrat ou par réduction chimique. En général, la réduction « spontanée » est initiée par la présence d'un métal[89–91] possédant un potentiel de réduction

inférieur à celui du sel de diazonium (environ de 0,44V à -0,4V/ENH selon le sel de diazonium utilisé) comme l'aluminium ($E_{Al3+/Al}$=-1,67V/ENH)[92]. La réduction chimique est quant à elle amorcée par l'ajout d'une espèce réductrice dans la solution (poudre de fer[93,94], acide ascorbique[94], acide hypophosphoreux[95],[96]), comme dans le procédé breveté Graftfast©[97]. Enfin, il existe d'autres méthodes comme les réactions photochimique[88,98,99] et thermique.

La réduction du cation diazonium engendre la formation d'un radical aryle et le dégagement de N_2. Un dégagement gazeux est donc généralement visible à la surface de l'échantillon. Une fois réduit, le radical peut venir se greffer de manière covalente à la surface du matériau et ainsi former une première couche organique.

$$ArN_2 + 1e^- \rightarrow Ar\cdot + N_2$$

$$M + Ar\cdot \rightarrow M - Ar$$

Ensuite, la « polymérisation » est amorcée car les nouveaux radicaux produits peuvent venir directement réagir avec la couche déjà greffée. On obtient ainsi un polymère poreux en surface de l'échantillon pouvant jouer un rôle de couche barrière plus ou moins important comme le démontre Downard dans ses travaux avec des sondes rédox[100].

Le mécanisme de greffage spontané sur l'aluminium, métal utilisé dans notre étude, est présenté ici (Figure 18). Hors polarisation, ce métal (idem pour ses alliages) est suffisamment réducteur pour donner un électron au cation diazonium.

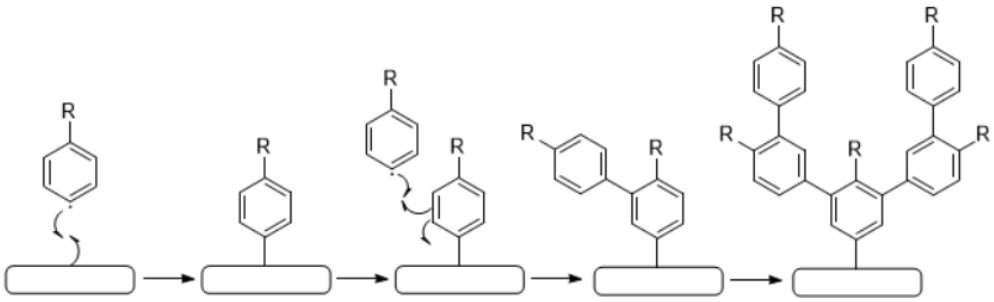

Figure 18: Greffage spontané des radicaux aryles et polymérisation

Il est important de noter que la nature (donneur ou accepteur) des substituants -R de la fonction diazonium impacte le potentiel de réduction du diazonium. En effet, plus le noyau aromatique est appauvri en électrons (comme c'est le cas en présence d'un groupement électroattracteur) plus le diazonium se réduit facilement et inversement (dans le cas d'un groupement électrodonneur). Le coefficient de Hammett traduit le caractère électrodonneur ou électroattracteur du groupement porté par le cycle aromatique. En effet, plus celui-ci est élevé,

plus le groupement est électroattracteur et réciproquement. Le potentiel de réduction du cation diazonium est directement lié à ce coefficient et certains diazonium sont donc plus faciles à greffer que d'autres suivant le groupement chimique substituant le cycle.

1.3.4 Dégradation des sels de diazoniums

Les sels de diazoniums doivent être conservés au froid (autour de -20°C). De même, si le cation diazonium est en solution, la solution doit être conservée à basse température (6°C) également pour éviter sa dégradation. Les sels de diazoniums peuvent facilement se dégrader en cas d'élévation de la température[101–103]. En effet, le départ de diazote gazeux est favorisé à température élevée. Le diazonium peut par exemple se dégrader en formant des phénols[101] en milieu aqueux comme montré en Figure 19 ou des composés azoïques comme le dinitroazophénol par recombinaison de deux phénols en solution.

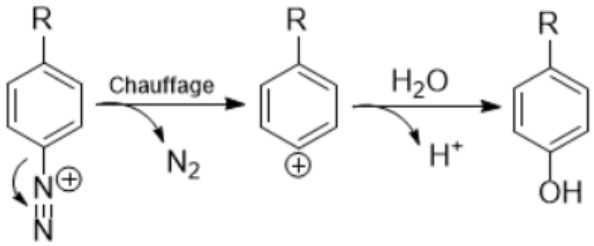

Figure 19: Hydrolyse du cation diazonium en nitrophénol

1.3.5 Tenue mécanique des films

La solidité des films organiques obtenus par réduction de sels de diazoniums peut être évaluée selon différents procédés. Par exemple, le passage du film aux ultrasons est une technique régulièrement utilisée qui permet de s'assurer de la covalence des liaisons entre le matériau et le film polymérique[104–106]. Le rinçage par des solvants[90,107] ou l'abrasion mécanique sont des techniques également utilisées. Par exemple, l'utilisation d'un papier abrasif est le seul moyen de retirer le film après greffage sur HOPG, Selon Savéant[108].

1.3.6 Ajout d'un vinylique

L'ajout d'un monomère vinylique à la solution est une variante possible qui permet de greffer des polymères en surface et d'augmenter l'épaisseur du film réalisé[94,109]. En effet, les radicaux formés lors de la réduction des cations diazonium permettent d'initier une polymérisation radicalaire du monomère vinylique.

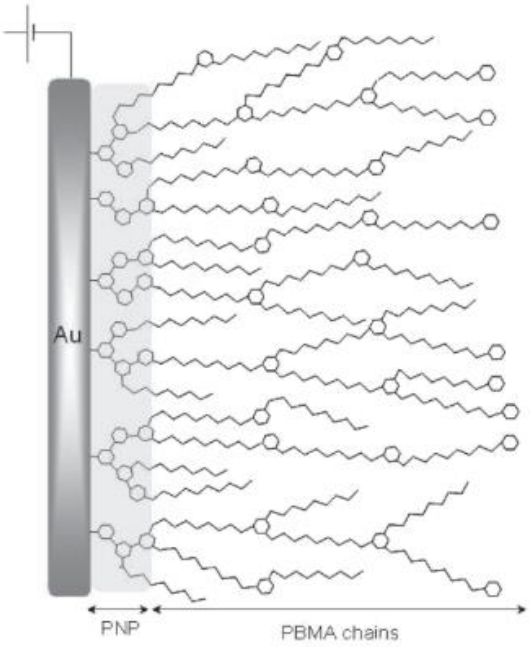

Figure 20: Organisation d'un film obtenu avec une solution contenant des monomères diazoniums et des monomères vinyliques[110]

D'après les travaux de Lorraine Tessier sur le procédé SEEP[110] (Surface Electroinitiated Emulsion Polymerization), les chaines polyaryles sont essentiellement situées à l'interface substrat/film car les radicaux aryles sont les premiers formés alors que les chaines vinyliques se situent sur la partie supérieure du film obtenu comme explicité en Figure 20. A l'instar des films polymériques obtenus avec les diazoniums, il est possible d'utiliser des monomères vinyliques portant des fonctions spécifiques afin de réaliser un film polymérique à la fois épais et fonctionnel.

1.3.7 Exemples de surfaces greffées et de domaines d'applications

Le greffage des radicaux aryles issus de la réduction des cations diazoniums présente un très grand intérêt pour la communauté scientifique car les potentialités d'applications sont multiples. Il est possible de recenser un grand nombre de surfaces fonctionnalisables par le greffage de diazoniums comme les surfaces métalliques (or[105,111,112], fer[89,104,113,114] , aluminium[88,115], etc), les surfaces semi-conductrices (silicium[116–118], diamant[119,120], etc), les surfaces carbonées (carbone vitreux[121,122],[123], fibres[76,86], nanotubes[82,87,124] etc) et bien d'autres.

L'intérêt du greffage de sels de diazoniums est très étendu et les idées d'applications continuent d'émerger en chimie de surface, c'est pourquoi, les domaines d'applications de la fonctionnalisation par greffage de diazoniums sont très vastes. Par exemple, les sels de diazoniums peuvent être utilisés en microélectronique pour réaliser des jonctions moléculaires

dans des transistors ou cellules photovoltaïques. Dans ce même domaine, ils peuvent être employés pour réaliser des patternings par lithographie ou par Scanning Electrochemical Microscopy (SECM) [112,125,126] ainsi que pour modifier les propriétés de nano-objets[127] comme les nanotubes de carbone. Les sels d'aryles diazoniums ont également fait leurs preuves dans des domaines comme la biologie, notamment pour la fabrication de biocapteurs[128]. Des biocapteurs à ADN[129–131] et à enzymes[132–134] ont par exemple été développés. Dans le secteur biomédical, la modification de surface a par exemple permis d'améliorer la biocompatibilité de matériaux[135–137] ou les systèmes de libération localisée de médicaments afin d'aider à soigner des problèmes cardiovasculaires, par revêtement de stents[138] notamment. Dans le domaine de l'énergie et particulièrement des batteries, de nombreux travaux ont eu recours à la chimie des sels de diazoniums pour modifier les propriétés des électrodes. C'est notamment le cas des travaux de Brousse[139], où le greffage de diazoniums est utilisé pour assurer la liaison entre une électrode de graphite et des nanoparticules de Si afin d'améliorer la capacité de l'électrode. Il est donc possible de retrouver les diazoniums dans de nombreuses applications industrielles. En effet, une centaine de brevets traitant de la modification de surface via la chimie des sels de diazoniums ont vu le jour depuis la découverte de l'électrogreffage des sels de diazoniums comme peuvent en témoigner les travaux des sociétés Alchimer©[140,141] et AlchiMedics©[142,143], issues du CEA de Saclay.

Dans le contexte de la résistance à la corrosion, le greffage de sels de diazoniums a déjà fait l'objet de recherches visant à améliorer la protection de divers matériaux comme par exemple les couches sacrificielles de ZnNi dans les travaux de Mekhalif[144] ou l'acier dans ceux de Bagherzadeh[145]. L'inhibition de la corrosion du cuivre[146,147] et du fer[148,149] par réduction de sels de diazoniums a également été explorée. L'objectif est de limiter l'interaction des espèces oxydantes avec le métal en créant une couche passivante ou en augmentant l'hydrophobicité de la surface. Il s'avère qu'hormis les travaux récents de PROTEC Industrie et du CEA, le greffage de cations diazonium pour améliorer l'adhésion de peinture n'a jamais été proposé jusqu'ici sur l'aluminium et ses alliages. Concernant l'amélioration des propriétés anticorrosion, le greffage de cations diazonium n'a été envisagé qu'une seule fois pour inhiber la corrosion de l'aluminium. Ce sont les travaux de McCreery[115], datant de 2004, qui mentionnent cette idée et ceux-ci se focalisent essentiellement sur l'Al2024-T3. Il rappelle que la composition hétérogène de cet alliage engendre des couplages galvaniques localisés qui le rendent hautement vulnérable. Il a donc pour idée de greffer sur les intermétalliques de cuivre présents dans l'alliage pour les passiver et ainsi freiner sa corrosion. Après des essais préliminaires sur cuivre

pur à 99%, il met en avant, lors de la fonctionnalisation de l'Al2024-T3, un important taux de greffage ainsi qu'une stabilité accrue du film et en déduit, au vue de la faible quantité de cuivre, que c'est l'aluminium métallique qui est favorablement greffé. Il conclue néanmoins sur l'étendue des possibilités qu'offre la fonctionnalisation de surface par des fonctions diazonium pour servir de promoteur d'adhésion ou de barrière contre la corrosion mais ne semble pas avoir persévéré dans cette voie.

1.4 Conclusion

L'aluminium est un matériau indispensable pour la construction des aéronefs. Cependant comme vu au cours de ce chapitre, la structure complexe de ses alliages est à l'origine de problèmes de corrosion pouvant altérer la durée de vie de ces matériaux. Pour cela, des traitements anticorrosions sont appliqués à la surface de l'aluminium. Ceux-ci permettent d'inhiber la corrosion et ainsi leur assurent une meilleure défense contre les conditions climatiques extrêmes que subissent les avions. La présence du chrome hexavalent dans de nombreux revêtements aéronautiques couplée à sa récente interdiction suite à sa classification CMR, implique qu'il est nécessaire de travailler sur la conception de nouveaux revêtements.

La fin de ce chapitre a explicité les méthodes de synthèse et de greffage des sels de diazoniums. Elle souligne tout particulièrement la polyvalence de la chimie des sels de diazoniums, ce qui justifie notre intérêt pour son utilisation dans le cadre de ce projet. Les travaux sur les sels de diazoniums évoqués précédemment ont mis en lumière les possibilités qui s'offrent à nous pour concevoir un film innovant, pouvant apporter les propriétés anticorrosion et d'adhésion souhaitées dans ce projet. De plus, l'importante expertise du LICSEN sur la chimie des sels de diazoniums et les premiers essais réalisés dans le cadre de la collaboration CEA/Protec Industrie, confortent notre choix de s'appuyer sur cette chimie pour limiter la corrosion de l'alliage 2024-T3. La très faible quantité de travaux sur les alliages aéronautiques nous offre une entière liberté pour atteindre l'objectif que nous nous sommes fixé.

Pour cela, il est désormais nécessaire de déterminer les paramètres favorables à l'obtention d'une bonne protection anticorrosion couplée à une excellente adhésion peinture. Les compétences en microscopie électrochimique à balayage du laboratoire seront utilisées pour aider à comprendre et à améliorer les films réalisés dans ce projet. Cette technique électrochimique innovante sera couplée aux techniques de caractérisation optiques et spectroscopiques habituelles, pour faciliter la compréhension des phénomènes observés et de l'organisation de la couche produite.

L'objectif final de ce travail est donc de pouvoir utiliser le greffage des sels de diazoniums comme une alternative aux revêtements à base de chrome hexavalent. Notre travail a porté sur la caractérisation des films polymériques obtenus via la chimie des sels de diazoniums et notamment de leurs propriétés induites (anticorrosion et adhésion). A terme, notre objectif est la mise au point d'un procédé simple, peu coûteux (industrialisable), procurant à la fois une bonne résistance à la corrosion et une bonne adhérence à la peinture.

CHAPITTRE 2

Revêtement organique issu de la chimie des sels de diazoniums

2.1 PROPRIETES DU SUBSTRAT A REVETIR 47

2.2 GREFFAGE ET CARACTERISATION DES FILMS ORGANIQUES 50

2.3 METHODE DE DEPOT HORS CUVE 61

2.4 TESTS INDUSTRIELS 72

2.5 CONCLUSION 77

L'objectif de cette étude est de parvenir à utiliser le greffage des cations diazoniums sur Al2024-T3 comme une alternative nouvelle aux revêtements à base de chrome hexavalent. Ce revêtement étant un film polymérique, il semble à première vue pouvoir assurer un rôle de couche de passivation et donc de protection vis-à-vis de la corrosion de l'alliage d'aluminium. Fort de ses groupements fonctionnels, le film polymérique peut également s'avérer précieux pour servir de base d'ancrage pour la peinture et jouer ainsi un rôle de primaire d'adhésion. Une étude de la couche organique greffée sur Al2024-T3 est donc présentée dans ce chapitre. Celle-ci a pour but de déterminer ses paramètres de greffage, caractériser les propriétés physico-chimiques du film et bien évidemment d'évaluer ses propriétés anticorrosion et d'adhésion. L'ensemble des informations acquises permettra de conclure sur les possibilités qu'offre le greffage de sel de diazonium dans le cadre de ce projet. Pour cela, les conditions de dépôt, la morphologie, les propriétés de passivation et la tenue vis-à-vis des tests industriels normés du film sont notamment étudiés. Une technique de mise en œuvre du film hors-cuve est également explicitée et illustrée.

2.1 Propriétés du substrat à revêtir

Dans un premier temps, il est utile de se focaliser sur le substrat à revêtir. Comme mentionné dans le chapitre précédent, ce substrat est un alliage d'aluminium 2024-T3. Dans notre cas, l'alliage a subi un laminage, c'est-à-dire une déformation par compression. Le substrat se présente sous la forme d'une plaque de taille normée pour les études brouillard salin et corrosion filiforme (8cm x 15cm). Pour l'ensemble des études spectroscopiques, optiques et électrochimiques, ce substrat est divisé en plusieurs échantillons d'environ 2cm², taille adaptée aux études laboratoires. Comme mesuré par profilométrie (Figure 21a), le substrat présente une rugosité très importante, d'environ 1 à 2µm. Cette rugosité, due au laminage, est confirmée par l'étude AFM (Figure 21b).

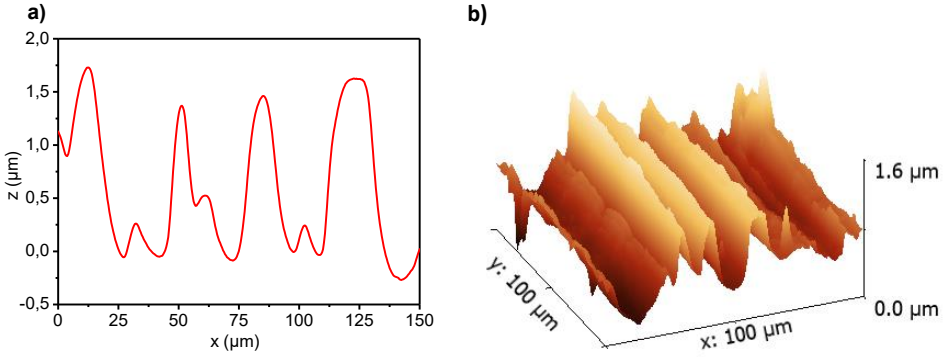

Figure 21: a) Etude profilométrique du substrat industriel d'Al2024-T3 laminé b) Cartographie AFM du substrat industriel d'Al2024-T3 laminé

La cartographie AFM confirme la rugosité micrométrique du substrat. Les images MEB de la surface de l'échantillon sont quant à elles présentées en Figure 22. Elles confirment également la rugosité de surface et montrent la présence d'intermétalliques dont la taille moyenne de particules peut être évaluée à quelques micromètres de diamètre.

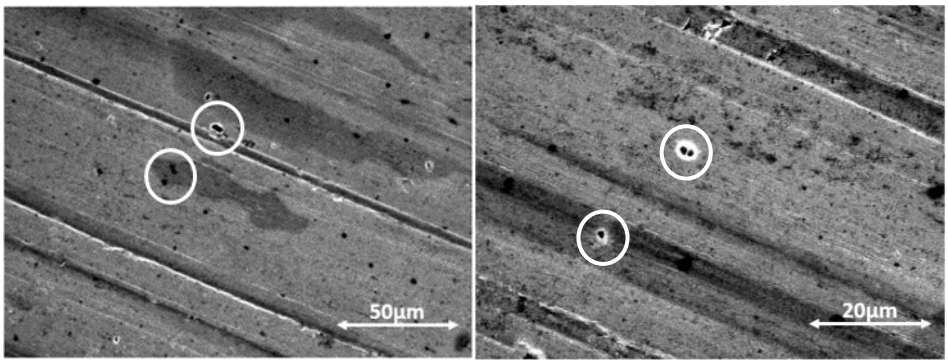

Figure 22: Image MEB de la surface d'Al2024-T3 laminé

L'Al2024-T3 a ensuite été analysé par spectrométrie photoélectronique X, dit XPS. Cette technique analytique sonde les premiers nanomètres de l'échantillon et permet ainsi de déterminer la composition chimique de surface de l'échantillon. Son fonctionnement est explicité plus précisément (voir Annexe expérimentale : Instrumentations). Les pourcentages atomiques des éléments détectés à la surface sont présentés dans le

Tableau 2. Ce tableau révèle la présence de Cu et de Mg, qui confirme également la présence d'intermétalliques à la surface de l'alliage.

La Figure 23 présente quant à elle le pic Al2p obtenu sur la surface brute de l'alliage 2024-T3. Le pic Al2p présente deux contributions différentes, l'une à 74,5eV attribuée à la couche native d'alumine et l'autre à 72eV attribuée à l'aluminium métallique. Le pourcentage atomique d'aluminium oxydé est de 19% contre 2% pour l'aluminium métallique.

Pics	Al2024-T3 (% at)
O1s	36,8
C1s	25,1
Al2p	21
Cu2p	0.1
Mg2p	17

Tableau 2: Pourcentages atomiques en O1s, C1s, Al2p, Cu3s et Mg2p obtenus à la surface de l'Al2024-T3 (en intégrant uniquement ces pics)

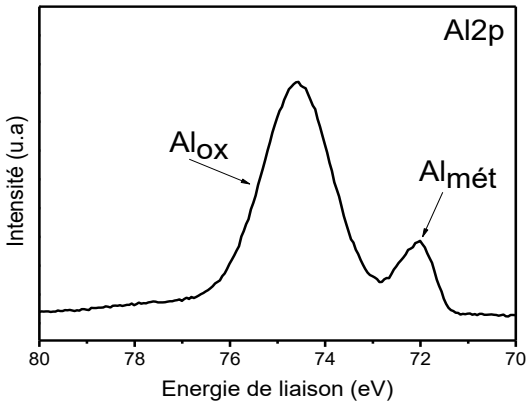

Figure 23: Pic XPS Al2p obtenu à la surface de l'Al2024-T3

La présence d'aluminium métallique signifie que la couche d'alumine native est très peu épaisse, car l'épaisseur sondée en XPS est en général proche des 10nm. Il est donc possible d'évaluer cette épaisseur en exploitant la formule de mesure d'épaisseur suivante à l'aide des valeurs présentées dans le Tableau 3.

$$e = \lambda_{ox} sin\theta \ln(1 + \frac{I_{ox} N_{mét} \lambda_{mét}}{I_{mét} N_{ox} \lambda_{ox}})$$

Tableau 3: Valeurs des différents paramètres selon Al_{ox} et $Al_{mét}$

	Al_{ox}	$Al_{mét}$
λ	32,9 Å	31,3 Å
I	578	40
d	4 g/cm^3	2,7 g/cm^3
M	102 g/mol	27 g/mol
N	0,1 mol/cm^3	0,04 mol/cm^3

Avec :
N= d/M
d= densité en g/cm^3
M = masse atomique
λ_m et λ_{ox} : libre parcours moyen du photoélectron Al 2p dans le métal et dans l'oxyde
I_m et I_{ox} : aires sous les pics d'oxyde et de métal
θ= angle de détection (90°)

Après calcul, il est possible d'estimer l'épaisseur de la couche d'alumine à environ 60Å, soit un peu moins d'une dizaine de nanomètres. A noter que ce calcul d'épaisseur est fortement reproductible avec d'autres échantillons du lot d'Al2024-T3 utilisé.

2.2 Greffage et caractérisation des films organiques

2.2.1 Objectifs

Pour rappel, l'objectif de ce projet est d'utiliser le greffage de diazonium comme une alternative aux revêtements anticorrosion et primaires d'adhésion à base de Cr hexavalent. Le schéma présenté en Figure 24 permet d'illustrer les premières étapes misent en œuvre pour atteindre cet objectif. Dans un premier temps, l'alliage est rincé à l'éthanol (étape 1) puis le greffage spontané des sels de diazoniums est réalisé à la surface de l'alliage d'Al2024-T3, comme visible dans l'étape 2. Cette couche polymérique a pour mission de jouer le rôle de barrière vis-à-vis de la corrosion pour protéger l'alliage tout en servant de base d'accroche à la peinture. Ensuite, le greffage est suivi d'une étape d'application peinture à la surface du film organique greffé (étape 3). Le film doit être choisi de manière à assurer une intéraction forte avec la peinture. Dans l'idéal, l'objectif est que la peinture s'imbrique dans la couche greffée et s'y associe lors de sa polymérsation, afin de permettre au film de jouer son rôle de primaire d'adhésion, comme visible sur l'encart de la figure.

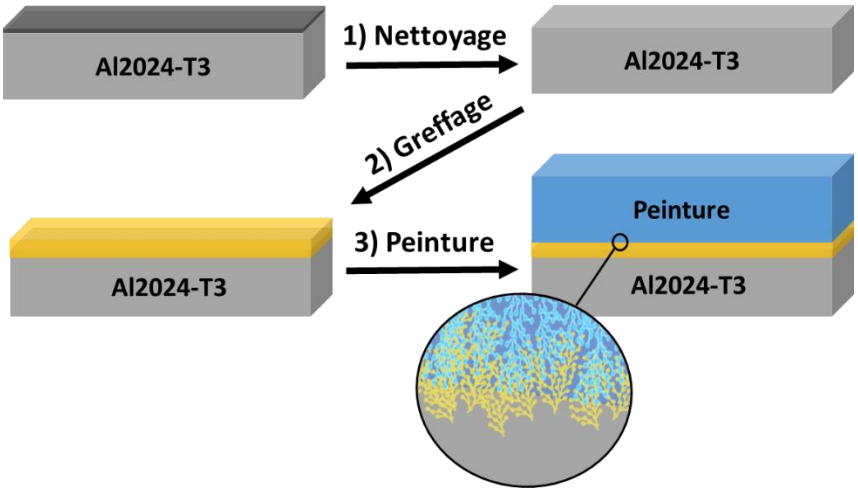

Figure 24: Schéma explicatif des différentes étapes du procédé

2.2.2 Compositions de bains

Le greffage de diazonium est initié par la réduction spontanée de l'aryle diazonium en radical aryle à la surface de l'alliage. Une fois le sel de diazonium réduit, le radical peut venir se greffer de manière covalente à la surface du matériau et ainsi former une couche organique comme le révèle l'image MEB en Figure 25. Cette image met en avant des discontinuités de morphologie importantes pouvant engendrer une éventuelle perméabilité du film.

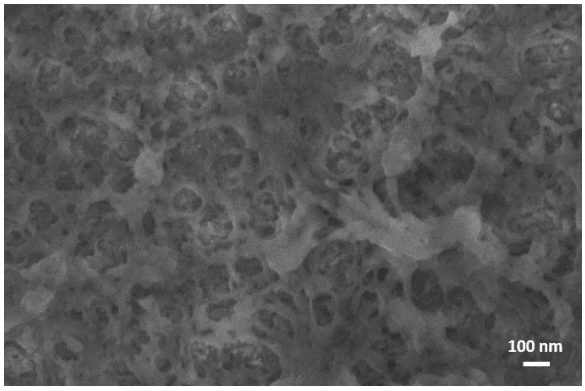

Figure 25: Image MEB du film greffé sur Al2024-T3 (2min en immersion [NBDT]=4.10^{-3}M et [H_2SO_4]=1M)

Dans notre cas, le bain utilisé est un bain d'acide sulfurique (1 mol/L) au sein duquel un sel de diazonium a été dissous, comme par exemple le Tétrafluoroborate de Nitrobenzènediazonium (Figure 26).

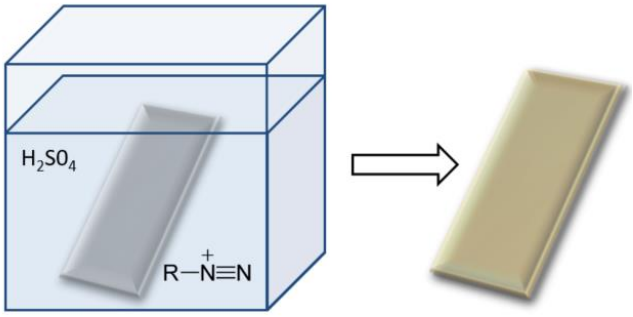

Figure 26: Conditions expérimentales de production du film greffé avec le 4-nitrobenzènediazonium (NBD) sur une surface d'Al2024-T3

L'acidité du bain permet d'assurer la stabilité du diazonium en solution et évite ainsi la dégradation du sel de diazonium, notamment par formation du nitrophénol (dans le cas du NBDT). L'acide minéral utilisé est l'acide sulfurique car il assure un bon décapage de l'oxyde d'aluminium natif et ainsi le bon fonctionnement du greffage spontané. En effet, des tests préliminaires par infrarouge, présentés en Figure 27, ont été réalisé sans acide et ont montré que le greffage ne fonctionne pas. Cela confirme qu'il est nécessaire d'éliminer cette couche pour assurer le passage des électrons et déclencher la réaction de réduction des diazoniums. Les acides chlorés sont quant à eux prohibés dans le secteur du traitement de surface aéronautique car ils sont sources de corrosion. Un dégagement gazeux apparait à la surface de l'échantillon après quelques secondes d'immersion dans la solution. Ce dégagement est lié à la réduction des cations diazoniums qui engendre un départ de diazote, une fois la couche d'alumine éliminée.

Dans la majorité des manipulations réalisées au cours de ce projet, le sel de diazonium utilisé est le NitroBenzèneDiazonium Tétrafluoroborate, dit NBDT. Sauf précision, Le NBDT sera donc le sel de diazonium employé par défaut. Ce sel de diazonium commercial possède plusieurs avantages comme le fait de générer un film greffé de couleur dorée facile à distinguer à l'œil nu. De plus, le NBD porte une fonction NO_2 en para de la fonction diazonium. Cette fonction possède des signatures infrarouge et XPS très distinctes qui permettent au film greffé d'être facilement détecté par ces spectroscopies. Pour illustrer cela, une analyse infrarouge est effectuée après le greffage du cation diazonium NBD à la surface de l'Al2024-T3 et présentée également en Figure 27. Elle met en évidence deux bandes intenses à 1350 et 1520 cm^{-1}, caractéristiques du groupement NO_2. Une autre bande à 1600 cm^{-1} est attribuée à la liaison double C=C conjuguée et indique par conséquent la présence de groupements phényles[91,98].

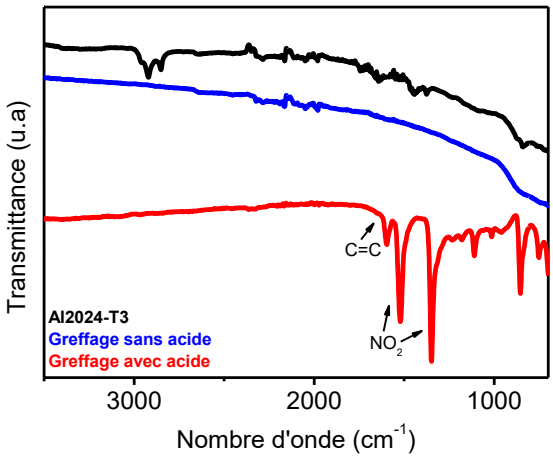

Figure 27: Spectre infrarouge obtenu sur une surface d'Al2024-T3 greffée avec le 4-nitrobenzènediazonium (NBD) -1524cm^{-1} (NO_2), 1349cm^{-1}(NO_2)

En parallèle, une analyse XPS a également été réalisée sur ce même échantillon (Figure 28). Le pic N1s présente une contribution principale à 406,5eV attribuée à la présence de la fonction NO_2. Une contribution secondaire à 401eV attribuée à la double liaison N=N est également présente. Ces résultats XPS sont en accord avec les travaux développés par Mesnage au sein de notre équipe[91]. La présence de ponts azo (-N=N-) dans la structure est toujours relatée dans la littérature mais difficilement expliquée. Galli[150] évoque par exemple, la formation de radical diazenyl durant la réduction du cation diazonium, tandis que Pinson[151] favorise la réaction du cation diazonium directement avec le film polymérique déjà formé. Ces pics sont caractéristiques du film polynitrophénylène et leurs présences confirment rapidement le bon fonctionnement du greffage à la surface de l'alliage. A noter qu'il n'est pas à exclure qu'une

faible partie de cette contribution soit due à la réduction de la fonction nitro en amine sous l'impulsion du faisceau de RX.

Le pic Al2p possède quant à lui une contribution principale à 74,5eV attribué à l'Al_{ox} et une secondaire à 72eV attribuée à l'$Al_{mét}$. Comme visible dans le Tableau 4 référençant les pourcentages atomiques, très peu d'Al_{ox} est détecté après greffage tandis que le pourcentage d'$Al_{mét}$ est lui quasiment insignifiant, ce qui valide la présence d'une couche greffée à la surface et donc le bon fonctionnement du procédé.

Tableau 4: Pourcentages atomiques d'Al_{ox} et $Al_{mét}$ sur Al2024 et Al2024 greffé (en considérant Al2p, C1s, N1s et O1s)

	Al2024 (%at)	Al2024 greffé (%at)
Al_{ox}	22,5	1,5
$Al_{mét}$	1,5	ε

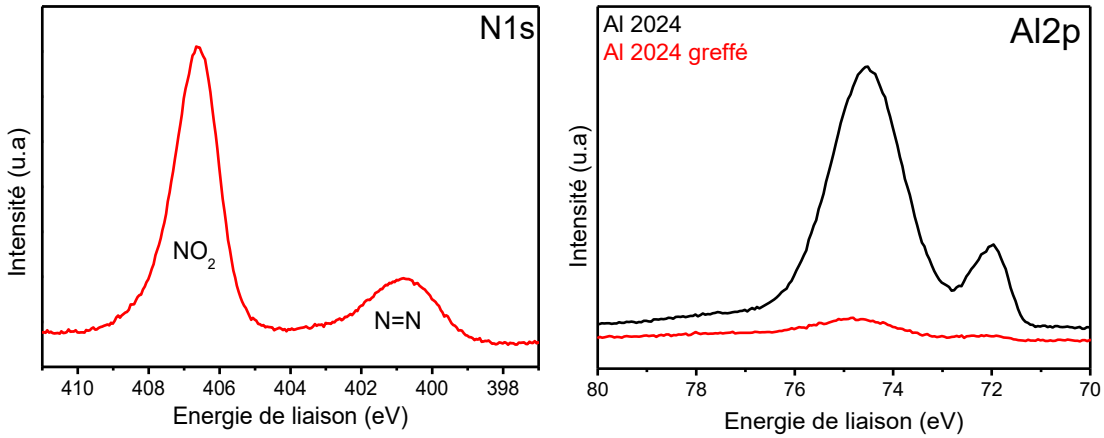

Figure 28: Pics XPS Al2p et N1S sur aluminium greffé avec le 4-nitrobenzenediazonium (NBD)

2.2.3 Choix des paramètres de production des films

Pour réaliser un film organique greffé, il est nécessaire de convenir des différents paramètres de greffage tels que la concentration, le temps d'immersion dans la solution ou le rinçage à réaliser post-production. Dans un premier temps, pour s'assurer de la qualité des liaisons obtenues après greffage, un film organique est produit par immersion durant 5min en solution (acide sulfurique + NBDT) sur un échantillon d'aluminium miroir (couche mince déposée sur du verre par évaporation) pour s'affranchir de la rugosité du substrat. Puis, celui-ci est immergé dans l'eau puis passé sous ultrasons. Comme montré en Figure 29 par des mesures profilométriques, le rinçage aux ultrasons de l'échantillon divise par deux l'épaisseur du film obtenu, celle-ci passant d'environ 150nm à 75nm. Le rinçage semble donc impacter fortement l'épaisseur de la couche, ce qui signifie que des espèces ont été éliminées après le passage aux

ultrasons. En effet, la recombinaison des radicaux aryles en solution peut entrainer la présence de chaines polymères physisorbées enchevêtrées au sein du film, ce qui risque d'impacter la pénétration de la peinture dans le film polymérique et donc l'adhésion. L'utilisation des ultrasons étant impossible pour un industriel, il est donc nécessaire pour la suite du projet de produire les revêtements lors d'une immersion très courte pour éviter au maximum le phénomène de physisorption dû à la recombinaison des radicaux en solution.

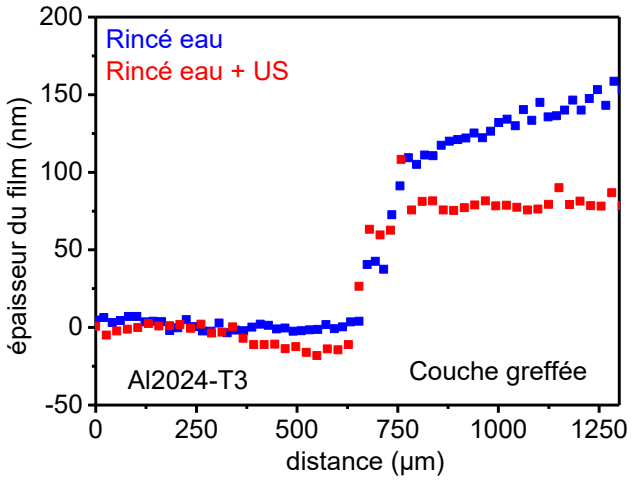

Figure 29: Influence du rinçage sur l'épaisseur du revêtement final mesurée au profilomètre (Avec NBDT, 5min en immersion)

Ensuite, pour déterminer les conditions expérimentales adéquates à une industrialisation, c'est-à-dire les conditions pour lesquelles le phénomène de physisorption est limité (à un temps d'immersion court) et où la concentration en NBD est moindre (pour un gain économique), un suivi par spectroscopie infrarouge a été effectué. L'idée est de suivre l'évolution de la signature IR de la fonction NO_2 portée par le cation diazonium en fonction de la concentration en sel de diazonium et du temps d'immersion en solution de l'échantillon. Il est cependant nécessaire de veiller à ce que la signature IR du substituant de la fonction diazonium soit toujours visible pour faciliter les études sur l'amélioration du revêtement.

Les temps d'immersion réalisés sont de 30s, 1min et 2min en accord avec les conclusions de la manipulation précédente. Un suivi par spectroscopie infrarouge est donc effectué et présenté en Figure 30. Le signal IR de la fonction NO_2 portée par le NBD n'est pas visible à des concentrations inférieures à [NBDT]=10^{-4}M. A [NBDT]=10^{-3}M, le signal est parfaitement observable. A cette même concentration, le temps d'immersion impacte peu le signal IR obtenu.

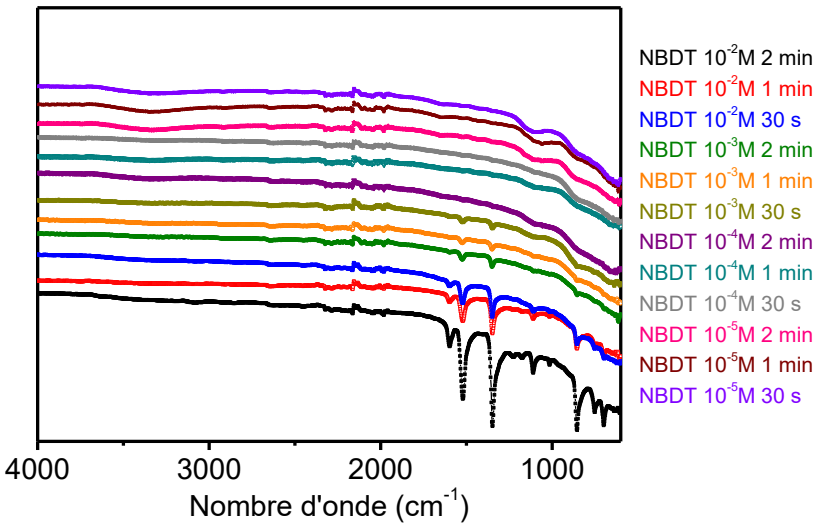

Figure 30: Spectres infrarouges obtenues sur aluminiums greffés après différents temps d'immersion et différentes concentrations en NBDT

A la suite de cette séquence expérimentale, il a donc été convenu de réaliser le greffage organique à une concentration en NBDT proche de 10^{-3}M et avec un temps d'immersion de 2min, pour garantir l'observation du signal IR et réaliser une solution à moindre coût. De plus dans ces conditions, il est probable que la physisorption soit réduite.

2.2.4 Préparation de surface

Lors des traitements de surfaces métallurgiques, des étapes de dégraissage et de décapage sont régulièrement employées pour préparer la surface à accueillir la couche de conversion. En général, le pré-décapage est utilisé pour enlever les intermétalliques de surface et éventuellement pour la réoxyder afin d'assurer un traitement ultérieur plus uniforme. Dans notre cas, le film est greffé en milieu acide, ce qui revient à réaliser une première étape de décapage de surface. La présence d'intermétalliques de cuivre à la surface de l'échantillon est cependant un problème car le potentiel rédox du cuivre (E°=0,3 V/ENH) est supérieur à celui de nombreux sels de diazoniums (0,44V à -0,25V/ENH selon le sel de diazonium utilisé). La réduction spontanée des fonctions diazoniums par les intermétalliques riches en cuivre est donc incertaine et ce paramètre risque de jouer sur l'uniformité du revêtement organique greffé.

Pour confirmer ces suppositions, une étude MEB couplée EDS a été réalisée sur un Al2024-T3 greffé par un sel de diazonium NBDT en se focalisant sur un intermétallique de taille importante (d'une dizaine de microns). Les clichés MEB-EDS présentés en Figure 31 montrent la zone étudiée avec la distinction entre l'intermétallique et la matrice d'aluminium.

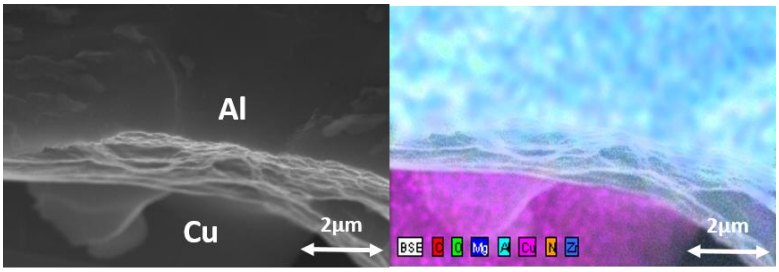

Figure 31: Cliché MEB de l'interface IM/Matrice d'aluminium et cartographie EDS de la distribution des éléments de cette même zone

Sur cette zone, une analyse élémentaire par EDS est effectuée. Différents éléments sont recherchés comme l'oxygène et l'azote, soit les éléments présents dans la couche organique (notamment par la fonction NO_2 portée par le diazonium). Les cartographies EDS des différents éléments sont présentées ci-dessous (Figure 32) :

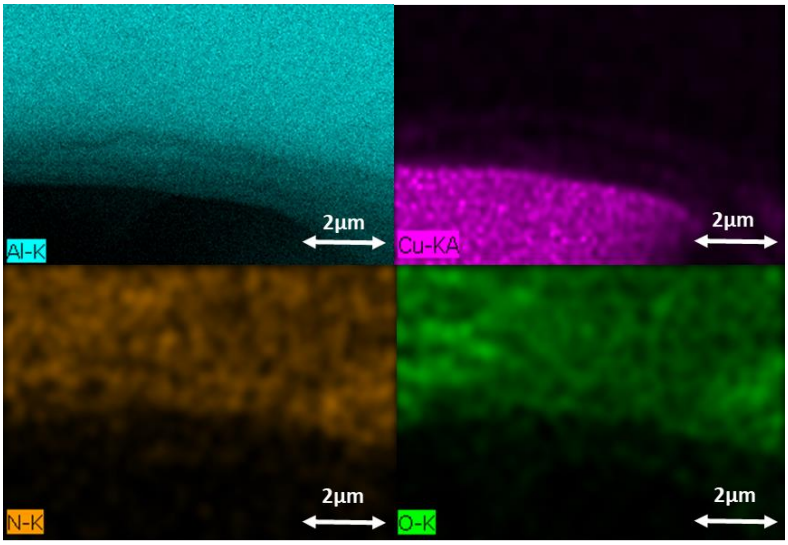

Figure 32: Cartographie EDS de la distribution des éléments présents dans la zone IM/Aluminium (Al, Cu, N et O)

L'étude cartographique par EDS révèle la présence d'azote et d'oxygène, et par conséquent du film organique, seulement sur la matrice d'aluminium. L'intermétallique de cuivre quant à lui n'est pas greffé.

Des tests de décapages sulfo-nitro-ferriques dit SNF, décapage référence sans-chrome VI, ont donc été réalisés pour préparer la surface au greffage et éliminer les intermétalliques de surface. Cependant, des problèmes d'uniformité du film ont été observés et ont confirmé la volonté de procéder sans décapage (autre que celui à l'acide sulfurique lors du greffage) bien que le greffage n'ait pas lieu sur les intermétalliques.

Durant l'ensemble du projet, nous nous sommes donc limités à la suppression de la pollution carbonée de surface. Pour suivre l'élimination de cette pollution, un suivi XPS est effectué et révèle la quantité de carbone à la surface de l'échantillon après des nettoyages avec divers solvants aqueux ou organiques (Eau, Acétone, éthanol et éther). Le Tableau 5 présenté ci-dessous présente les pourcentages atomiques en carbone après les différents nettoyages. L'éthanol est le solvant le plus efficace, en effet, il assure le meilleur nettoyage de surface avec une pollution carbonée rémanente d'environ 19%. Pour la suite de ce projet, ce type de nettoyage simple est donc utilisé systématiquement avant toute manipulation pour garantir la propreté de l'échantillon.

Tableau 5: Pourcentages atomiques en carbone après différents rinçages à la surface de l'Al2024-T3 (en considérant C1s, O1s, Al2p)

Rinçage	Référence	Eau	Acétone	Ethanol	Ether
% at C1s	46%	46%	36%	19%	43%

2.2.5 Propriétés de la couche greffée

2.2.5.1 Mouillabilité de la couche

La mouillabilité d'un revêtement est évaluée en mesurant l'angle de contact de l'eau sur une surface. Comme explicité sur le schéma, plus cette surface est hydrophile, plus l'angle de contact sera faible. Au contraire, plus la surface est hydrophobe, plus l'angle de contact sera élevé.

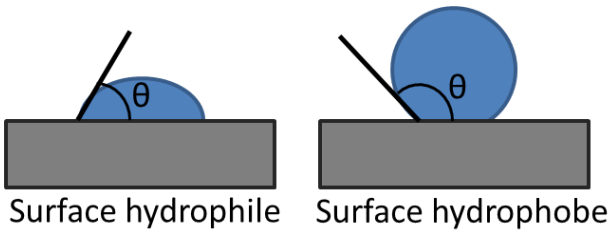

Figure 33:Schéma explicatif de la mesure d'angle de contact

Dans notre cas, s'intéresser à la mouillabilité permet de s'assurer que le greffage a bien fonctionné sur la surface de notre échantillon car un changement d'angle de contact est généralement observé en présence d'un film greffé à la surface. De plus, en fonction de la peinture utilisée, la mouillabilité de la surface peut faciliter la pénétration de la peinture et donc impacter l'adhésion. Dans notre cas, des peintures à base aqueuse sont utilisées, il semble donc nécessaire d'avoir une surface plutôt hydrophile. Le sel de diazonium est ainsi choisi en conséquence. Deux angles de contact sur Al2024-T3 laminé après greffage du NBD et d'un diazonium fluoré sont présentés en

Figure 34. Les angles de contact mesurés sont respectivement de 70° pour le NBD et de 133° pour le diazonium fluoré (C_8F_{17}). A première vue, le sel de diazonium commercial génère un film hydrophile et s'avère être un choix adéquat pour favoriser la pénétration de la peinture à base aqueuse.

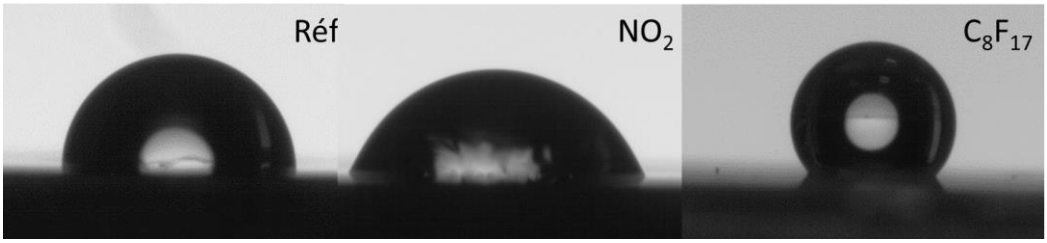

Figure 34: Angles de contact obtenus sur Al2024-T3 de référence et après greffage de diazoniums fonctionnalisés NO_2 et C_8F_{17}

2.2.5.2 Organisation de la couche

A ce stade de l'étude, étudier l'organisation de la couche va nous permettre d'améliorer la compréhension des propriétés du film organique produit dans les conditions initiales de greffage. Pour cela une étude de spectrométrie ToF-SIMS et une analyse d'XPS par abrasion sont réalisées.

2.2.5.2.1 ToF-SIMS

Le profil d'érosion de la couche est étudié à l'aide de la Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires à Temps de Vol, dit TOF-SIMS (abréviation de « Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry »). Cette technique s'appuie sur le bombardement de la surface par une source pulsée d'ions primaires qui, par interaction avec la surface, provoquent l'émission d'ions secondaires issus des premières couches de surfaces. Le temps de parcours de ces ions dans l'analyseur est directement proportionnel à la masse de ces ions et permet donc de remonter à leur nature. Il est possible d'obtenir un profil d'érosion en abrasant une zone sélectionnée à l'aide d'un cluster d'argon (voir Annexe expérimentale : Instrumentations). Les profils en profondeur ToF-SIMS obtenus pour un échantillon d'Al2024 greffé avec NBD (dans les conditions décrites au paragraphe précédent), sont présentés en Figure 35 et Figure 36. Sur le profil négatif, l'intensité des fragments carbonés (CN^-), attribués à la couche organique, diminue après 15 secondes d'abrasion. Une valeur proche de zéro est obtenue après 60 secondes d'abrasion. Sur le profil positif, les fragments contenant de l'aluminium (Al^+) et du magnésium Mg^+, respectivement élément principal et élément d'insertion de l'alliage, ne sont pas présents au début de l'abrasion.

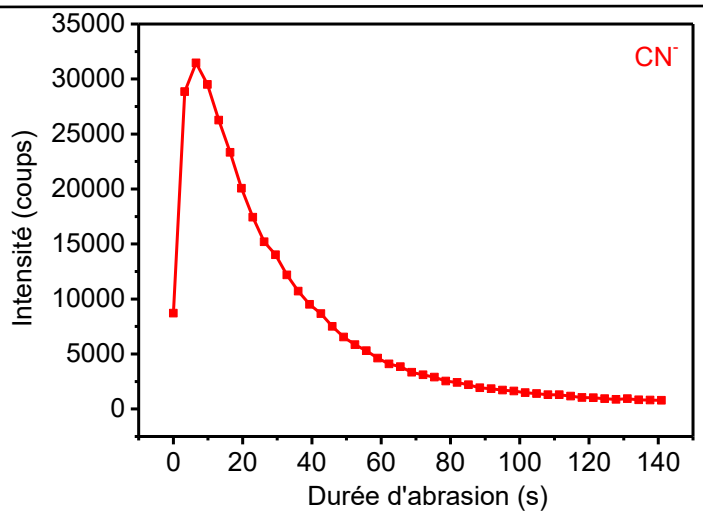

Figure 35: Profil d'érosion obtenu selon le mode négatif en TOF-SIMS sur Al2024-T3 greffé avec le 4-nitrobenzènediazonium

Après environ 60 secondes d'abrasion, un pallier est atteint attestant que la matrice d'aluminium sous-jacente est atteinte. Ceci est en accord avec le résultat obtenu sur le profil négatif. L'ensemble de la couche organique semble donc abrasé après 60s d'érosion. L'épaisseur moyenne des couches organiques greffées étant d'environ 70-80nm d'après l'étude profilométrique, il est possible d'estimer que 60s de décapage équivalent à peu près à 80nm d'abrasion. L'absence de fragments d'aluminium et de magnésium au tout début de la manipulation, c'est-à-dire avant l'abrasion (t=0), atteste de la présence de la couche sur l'ensemble de la zone étudiée.

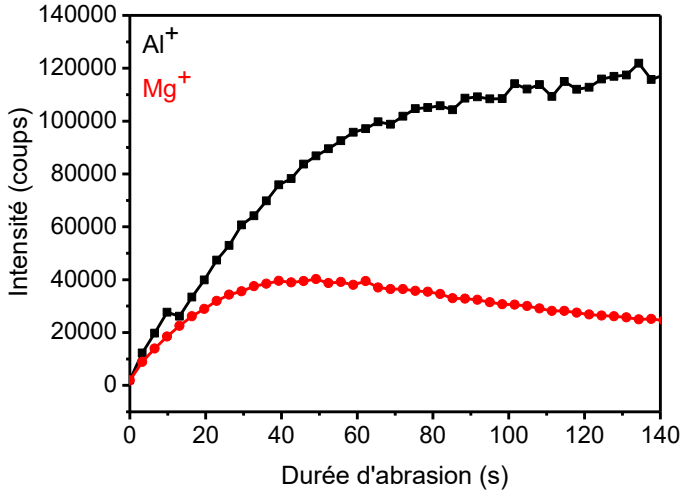

Figure 36:Profil d'érosion obtenu selon le mode positif en TOF-SIMS sur Al2024-T3 greffé avec le 4-nitrobenzènediazonium

L'étude ToF-SIMS s'avère être une excellente technique pour interpréter l'organisation de la couche. Celle-ci va donc être répétée pour appréhender l'arrangement des couches produites dans la suite de l'étude.

2.2.5.2.2 XPS par abrasion

Comme précédemment, la spectrométrie de photoélectrons, dite XPS, est utilisée pour réaliser une étude élémentaire de la couche. Cette fois-ci, l'analyse spectroscopique est réalisée en profondeur après abrasion par des ions Ar^+ d'énergie 8000 eV. Les profils en épaisseur ont été effectués en suivant les raies N1s, C1s, O1s et Al2p. Les résultats sont présentés en Figure 37. Pour chaque raie, 4 niveaux d'abrasion sont présentés, à 0s, 60s, 420s et 1020s. Ces durées d'abrasion ont été choisies pour donner le meilleur aperçu possible de l'organisation de la couche.

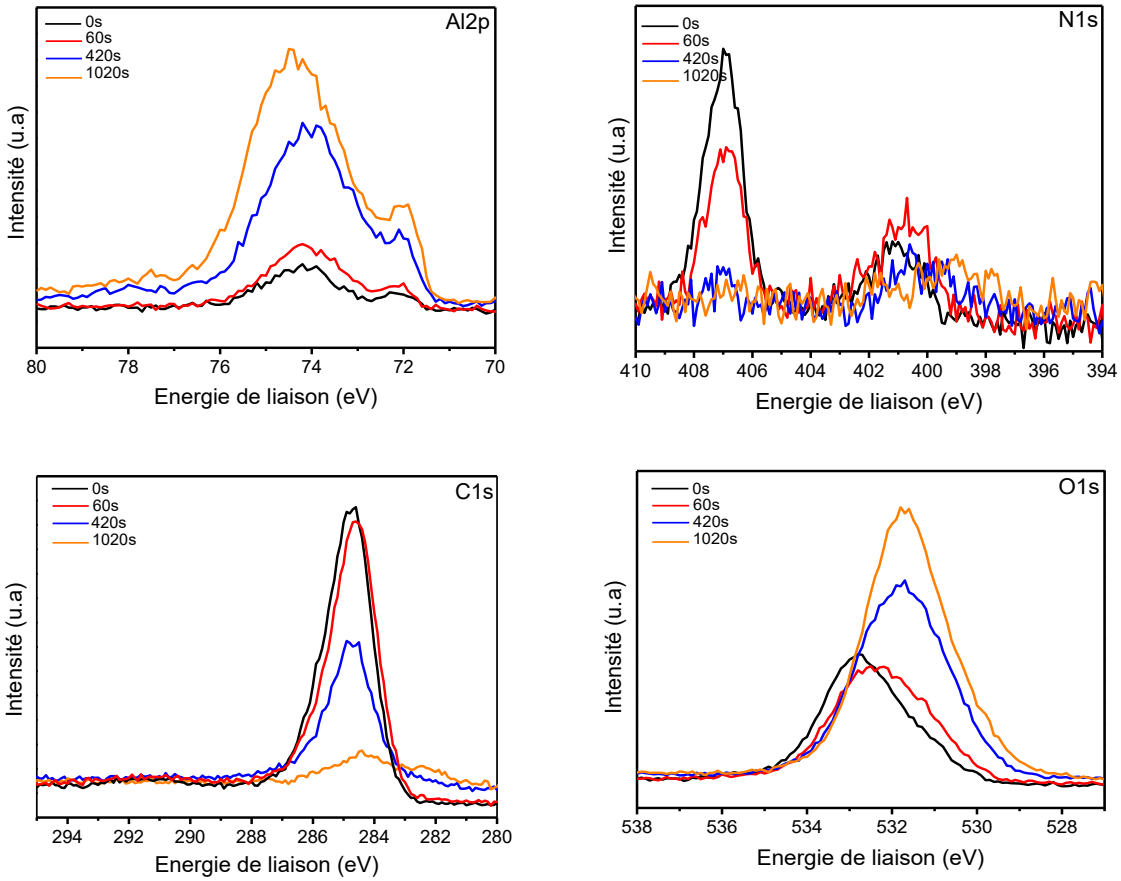

Figure 37: Pics XPS Al2p, N1s, C1s et O1S obtenus sur la surface greffée avec le 4-nitrobenzènediazonium (NBD) après 0s, 60s, 420s et 1020s d'abrasion (en considérant Al2p, N1s, C1s et O1s)

Les contributions des spectres N1s et C1s, attribués à la couche organique, décroissent tout au long de l'érosion, ce qui est en accord avec les résultats de ToF-SIMS et témoigne bien de la présence de la couche greffée à la surface de l'aluminium et de son abrasion. La raie O1s présente quant à elle une contribution principale à 533eV avant abrasion, attribuée aux fonctions NO_2 de la couche organique. Au cours de l'érosion, cette contribution diminue progressivement. En parallèle, la contribution à 531eV, attribuée à la couche d'alumine, croît considérablement durant les 1020s d'érosion. Ces deux phénomènes sont directement liés et

peuvent être assimilés à la disparition progressive de la couche organique et donc de la fonction nitro portée par le diazonium ainsi qu'à l'apparition d'aluminium oxydé sous-jacent de la couche. Le pic Al2p présente une contribution principale à 74,5eV attribuée à l'alumine et une secondaire à 72eV attribuée à l'aluminium métallique. Ces contributions sont toutes les deux présentes avant l'abrasion, ce qui témoigne comme vu précédemment, de la porosité de la couche organique produite en surface. Ces contributions croissent au fur et à mesure de l'érosion, ce qui atteste de l'élimination progressive de la couche organique.

Comme les analyses ToF-SIMS, l'XPS par abrasion s'avère être une excellente technique pour comprendre l'organisation de la couche. Cette manipulation va donc être répétée pour aider à interpréter les couches plus complexes élaborées par la suite.

2.3 Méthode de dépôt hors cuve

A l'heure actuelle, les revêtements organiques issus de la chimie des sels de diazoniums sur une surface sont obligatoirement effectués en immersion totale, que le greffage soit spontané ou initié électriquement. Néanmoins, un objectif complémentaire vise à s'affranchir des cuves d'immersion et à mettre au point une méthode permettant d'appliquer le film de manière plus économique et pratique. La mise au point d'une technique de greffage évitant l'immersion de la pièce totale est en effet souhaitable pour accroitre les gammes d'applications du procédé. Une technique de dépôt hors cuve permettrait de rendre le processus de greffage plus simple et plus maniable, il serait donc applicable sur des surfaces plus larges ou des surfaces moins accessibles. De plus, le fait d'immerger totalement l'échantillon pour réaliser le revêtement permet d'obtenir un greffage localisé seulement en utilisant un masque ou en réalisant une épargne, ce qui limite une nouvelle fois le domaine d'application. L'objectif est de développer une technique analogue à un spray, permettant de revêtir la surface facilement, rapidement et éventuellement de manière localisée, tout en se libérant de l'utilisation de bains et de cuves.

2.3.1 Problème du spray liquide

Figure 38: Essai de pulvérisation de la solution liquide en cabine de peinture réalisé au début de la collaboration CEA/ PROTEC (2014)

Dans un premier temps, l'utilisation du spray directement avec la solution acide contenant le sel de diazonium a été envisagée. Malheureusement, le dépôt fonctionne mais laisse apparaitre d'importantes coulures comme visible sur la Figure 38. En effet, le greffage ne fonctionne qu'après décapage de la couche d'alumine, il est donc nécessaire que la solution stagne en surface pour assurer un décapage uniforme du matériau et donc un greffage tout aussi uniforme. Il est évident qu'un revêtement non homogène n'apportera pas l'efficacité souhaitée. L'utilisation de la solution directement sous forme liquide dans le spray n'est donc pas la solution la plus adaptée. Il est nécessaire de modifier sa composition pour faciliter son application.

2.3.2 Production d'un gel

2.3.2.1 Conditions expérimentales et réalisation

Pour résoudre ce problème, il est proposé d'accroitre la viscosité des solutions utilisées jusqu'à atteindre la formation d'une solution gélifiée. Ce gel de composition inspirée des travaux précédemment réalisés, permet de revêtir facilement des surfaces via une application unique de celui-ci durant quelques minutes. Pour se faire, l'ajout d'un gélifiant à la composition initiale du bain est nécessaire. La composition de la solution gélifiée est donc équivalente à celle du bain classique utilisé précédemment auquel est ajouté un gélifiant tels que par exemple la gélatine, l'agarose, le guar, le xanthane ou la carraghénane. Parmi les différents gélifiants utilisables, il est nécessaire, pour faciliter la production du gel, de déterminer le gélifiant parfaitement soluble dans l'eau et permettant une gélification rapide à froid. En effet, le sel de diazonium se décomposant lors des hausses de température, il est impératif de prendre en compte le paramètre de température de gélification. Après étude des différentes possibilités, il s'avère que la gomme de guar et la gomme de xanthane, épaississants régulièrement utilisés en cosmétique ou en agro-alimentaire, apparaissent comme des gélifiants adaptés aux applications visées. Ces deux gélifiants sont présentés ci-dessous (Figure 39) :

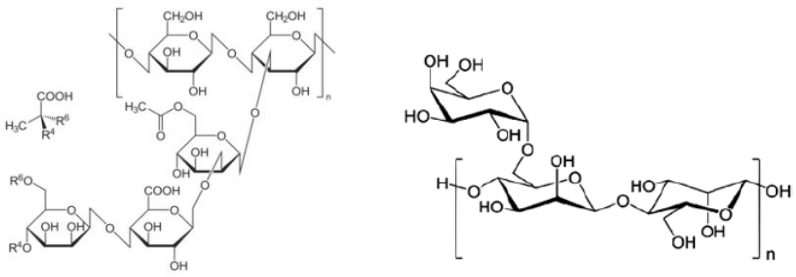

Figure 39: Structures chimiques de la gomme de Xanthane (à gauche) et de la gomme de Guar (à droite)

La gomme de xanthane est un hétéropolysaccharide synthétisé par une bactérie nommée *Xanthonomas campestris.* De par son acidité intrinsèque, elle présente l'avantage d'être très stable en milieu acide, ce qui est très rare pour les gommes naturelles utilisées comme gélifiant.

La gomme de guar est quant à elle constituée d'une chaine principale de mannoses substituée par des monomères de galactose. L'origine de la viscosité est en partie due à l'interaction entre les monomères galactoses et les molécules d'eau, sans oublier l'enchevêtrement des chaines polymériques. La solubilisation du guar et donc l'augmentation de la viscosité est quasi-instantanée, même si selon la théorie, il est nécessaire d'attendre environ deux heures pour atteindre la viscosité maximale.

La mise en œuvre et la caractérisation d'un film produit avec de la gomme guar et le sel de diazonium commercial (NBDT) sont exposées dans l'exemple suivant :

Conditions expérimentales

- Nitrobenzènediazonium tétrafluoroborate [NBDT]=4.10^{-3}M
- H_2SO_4 1M
- Gélifiant gomme guar 4g/L
- Substrat Al2024-T3

Le nitrobenzènediazonium tétrafluoroborate (NBDT) est ajouté à la solution d'acide sulfurique. Cette solution est passé aux ultra-sons pendant 10 min à très faible puissance pour homogénéiser la solution tout en n'endommageant pas la fonction diazonium. Puis le gélifiant est ajouté progressivement, à température ambiante et intégré par mélange manuel avec une spatule. L'épaississement de la solution est rapidement observable quelques minutes après l'ajout. A noter, qu'il est possible que l'augmentation de la viscosité de la solution ralentisse la cinétique de réaction à l'interface solide/liquide, ce phénomène doit être pris en compte lors de l'étape d'application du gel.

2.3.2.2 Applications

Le gel est ensuite déposé directement à l'aide d'une spatule sur l'échantillon d'Al2024-T3 préalablement dégraissé à l'éthanol. L'idéal est de parvenir à réaliser une pellicule uniforme de quelques millimètres à la surface de l'échantillon. Comme pour le greffage en bain, un dégagement de diazote apparait après 1min d'application signifiant que la réduction des fonctions diazoniums à la surface de l'aluminium commence. Après 5min de greffage, l'échantillon est rincé à l'éthanol puis séché. Dans le cas de la solution gélifiée, le temps de traitement réalisé est plus long (5min contre 2min) car la cinétique de réaction est plus lente, du fait de la viscosité élevée de la solution. Cette affirmation est confirmée par l'apparition tardive du dégagement gazeux impliqué dans la réduction des diazoniums à la surface de l'aluminium (1min vs 30s).

2.3.3 Comparaison solution/gel

Pour démontrer le bon fonctionnement du greffage réalisé via la solution gélifiée, des analyses IR sont menées et présentées en Figure 40. Les résultats obtenus sont ensuite comparés avec ceux obtenus par greffage en bain pour s'assurer de la similarité des films. A l'instar du spectre obtenu sur l'échantillon greffé en solution classique, deux bandes intenses à 1350 et 1520 cm^{-1}, caractéristiques du groupement NO_2, sont mises en évidence. Une autre bande à 1600 cm^{-1} indique, quant à elle, la présence de groupements phényles. Il est rapidement mis en évidence que les solutions gélifiées donnent les mêmes spectres et que les revêtements obtenus par gel sont similaires à ceux obtenus sans gélifiant.

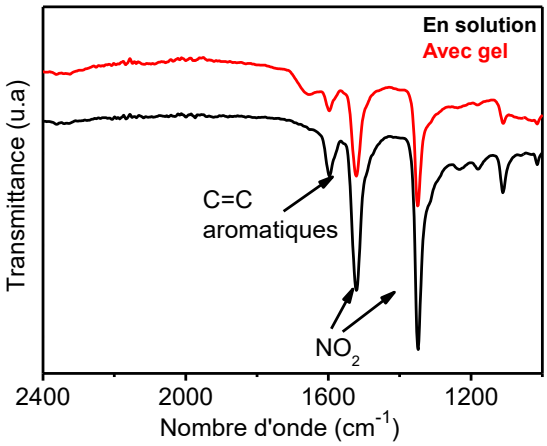

Figure 40: Spectre infrarouge obtenu sur une surface d'Al2024-T3 greffée avec le 4-nitrobenzènediazonium (NBD) via un gel de Xanthane -1524cm-1 (NO_2), 1349cm-1(NO_2)

Ces résultats sont en accord avec ceux présentés en Figure 41, obtenus par XPS, où le pic N1s révèle deux contributions, l'une à 406,5eV attribuée à la fonction NO_2 du

nitrobenzènediazonium et l'autre à 401eV correspondant à la double liaison N=N, présente dans les films polynitrophénylènes. Le pic C1s montre quant à lui, une contribution principale à 285eV attribuée au revêtement polymérique. Un épaulement révèle cependant la présence de carbones oxydés. Cet épaulement présente trois contributions distinctes, une première à 286eV contenant à la fois la contribution de la liaison C-N du film et celle de la liaison C-O, une seconde à 287eV attribuée aux C=O et enfin une dernière vers 288eV attribuée aux COOH. Cet épaulement est dû à la présence rémanente de gel, la molécule de Xanthane étant particulièrement riche en fonction alcools et en fonctions carboxyliques. Il est donc très important de noter que l'étape de rinçage post-production de l'échantillon est essentielle. En effet, dans le cas de l'utilisation du gel, un simple rinçage à l'eau n'est pas suffisant pour parfaitement éliminer le gel de la surface de l'échantillon. Pour ce faire, il est nécessaire de réaliser un rinçage très abondant avec un solvant dans lequel le gélifiant est soluble comme par exemple, l'acétone pour la gomme de xanthane ou l'éthanol pour la gomme de guar et ainsi observer la diminution des contributions du carbone, issues des résidus de gélifiant.

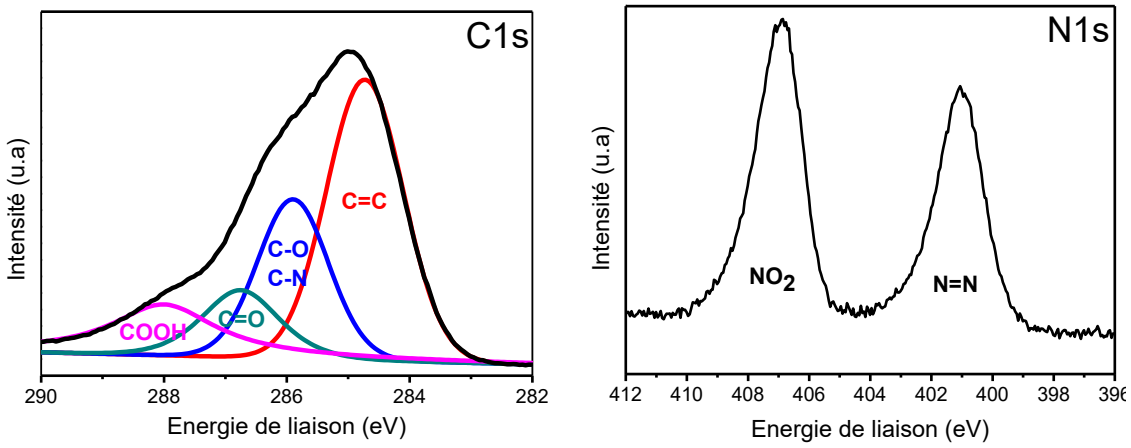

Figure 41: Pics XPS C1S et N1S sur aluminium greffé avec un gel de xanthane rincé à l'eau (4-nitrobenzenediazonium NBD)

2.3.4 Tenue aux ultrasons

La tenue aux ultrasons est un critère essentiel pour s'assurer que le greffage du cation diazonium à la surface de l'alliage d'aluminium est un greffage covalent. Pour cela, l'échantillon greffé à l'aide d'une solution gélifiée (gomme xanthane) est passé durant cinq minutes aux ultrasons dans l'eau. Une nouvelle fois, les analyses infrarouges en Figure 42, révèlent la présence des trois bandes caractéristiques du greffage du NDB et attestent donc du bon fonctionnement du greffage.

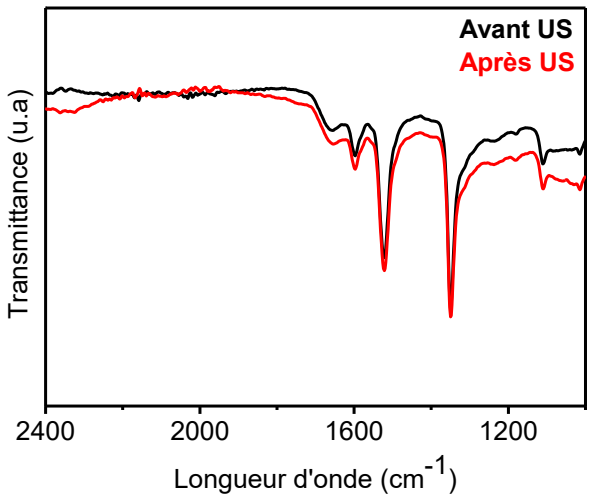

Figure 42: Spectres infrarouges obtenus sur une surface d'Al2024-T3 greffée avec le 4-nitrobenzènediazonium (NBD) avant et après passage aux ultrasons -1524cm-1 (NO_2), 1349cm-1(NO_2)

2.3.5 Vieillissement de la solution gélifiée et choix du gélifiant

Dans le cas du développement d'une solution viable commercialement, il est impératif de considérer la stabilité des diazoniums dans les gels comme un facteur important. En effet, il est nécessaire que la solution gélifiée puisse être réutilisée plusieurs fois pour ne pas avoir à reproduire une nouvelle solution à chaque utilisation. Pour s'assurer que la présence de l'agent gélifiant n'altère pas les propriétés de la solution, et tout particulièrement qu'elle n'accélère pas la dégradation des fonctions diazoniums en solution, l'étude du vieillissement des différentes solutions gélifiées proposées préalablement est entreprise. Des premiers soupçons sont rapidement émis vis-à-vis de la qualité de conservation de la solution gélifiée car comme visible sur la Figure 43, il est rapidement remarqué que les gels virent à l'orange lors du stockage, de manière plus ou moins rapide et plus ou moins foncée, selon le type de gélifiant utilisé. En effet, la couleur orangée est généralement associée au phénomène de dégradation du diazonium et notamment au couplage diazoïque ou la formation de nitrophénol. Visuellement, le gel au Xanthane semble le plus stable.

Figure 43: Allure des solutions après une semaine de conservation - de gauche à droite : Sans gélifiant, avec de la gomme de Guar et avec de la gomme de Xanthane

Une étude par spectroscopie UV-visible a donc été menée pour étudier la capacité des gels à ne pas dégrader la fonction diazonium. Dans un premier temps, la réalisation d'une gamme d'étalonnage est nécessaire pour déterminer le coefficient d'extinction molaire du NDB en solution aqueuse (à 260nm : longueur d'onde du maximum d'absorption du NDB dans l'eau). A partir de la relation de Beer-Lambert, il est possible d'extraire de la gamme le coefficient d'extinction molaire. Dans le cas d'une solution aqueuse et liquide, ne contenant que le NBD, elle s'exprime sous la forme suivante :

$$A_{260} = \epsilon_{260}.l.C$$

Avec A_{260} la valeur de l'absorbance à 260 nm, le coefficient d'extinction molaire du NBD à 260 nm, *l* la largeur de la cuve utilisée (2mm dans notre expérience) et C, la concentration en NBD de la solution (mol/L). Pour réaliser cette calibration, l'absorbance (à 260nm) de solutions de concentrations en NBD différentes et connues est mesurée. La calibration obtenue est présentée en Figure 44.

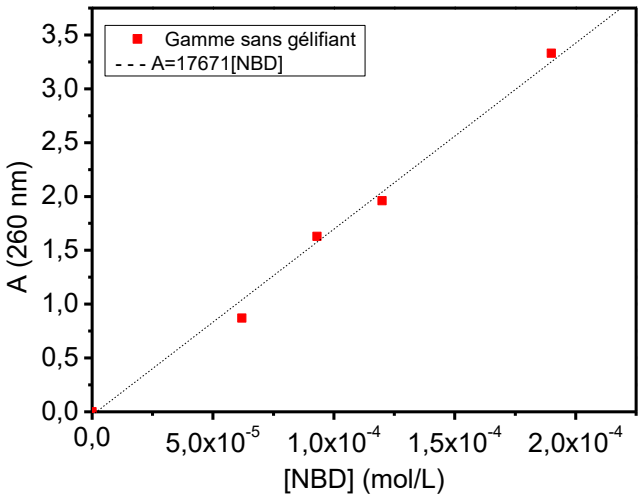

Figure 44: Etalonnage de la concentration en NBD dans l'eau (avec une cuve de 1mm de largeur)

A partir de la pente de la droite obtenue, il est possible de déterminer la valeur du coefficient d'extinction molaire, soit ϵ_{260}=8800L.mol^{-1}.cm^{-1} en solution aqueuse.

Pour évaluer l'impact du gélifiant sur la dégradation du diazonium, trois solutions différentes sont ensuite étudiées par spectroscopie UV-visible. Ces trois solutions, de concentration identique en NBD (4.10^{-3}M) et H_2SO_4 (1M), sont respectivement préparées, sans gélifiant, avec une concentration de 16g/L en Guar et avec une concentration de 12g/L en Xanthane. La solution non gélifiée est utilisée ici comme référence. Ces solutions sont ensuite diluées par 10 dans de l'eau distillée pour faciliter l'analyse UV. Les mesures d'absorbance sont effectuées

sur ces solutions le jour de leur préparation puis sur ces mêmes solutions après 84 jours de conservation à froid (6°C). Les résultats sont présentés en Figure 45.

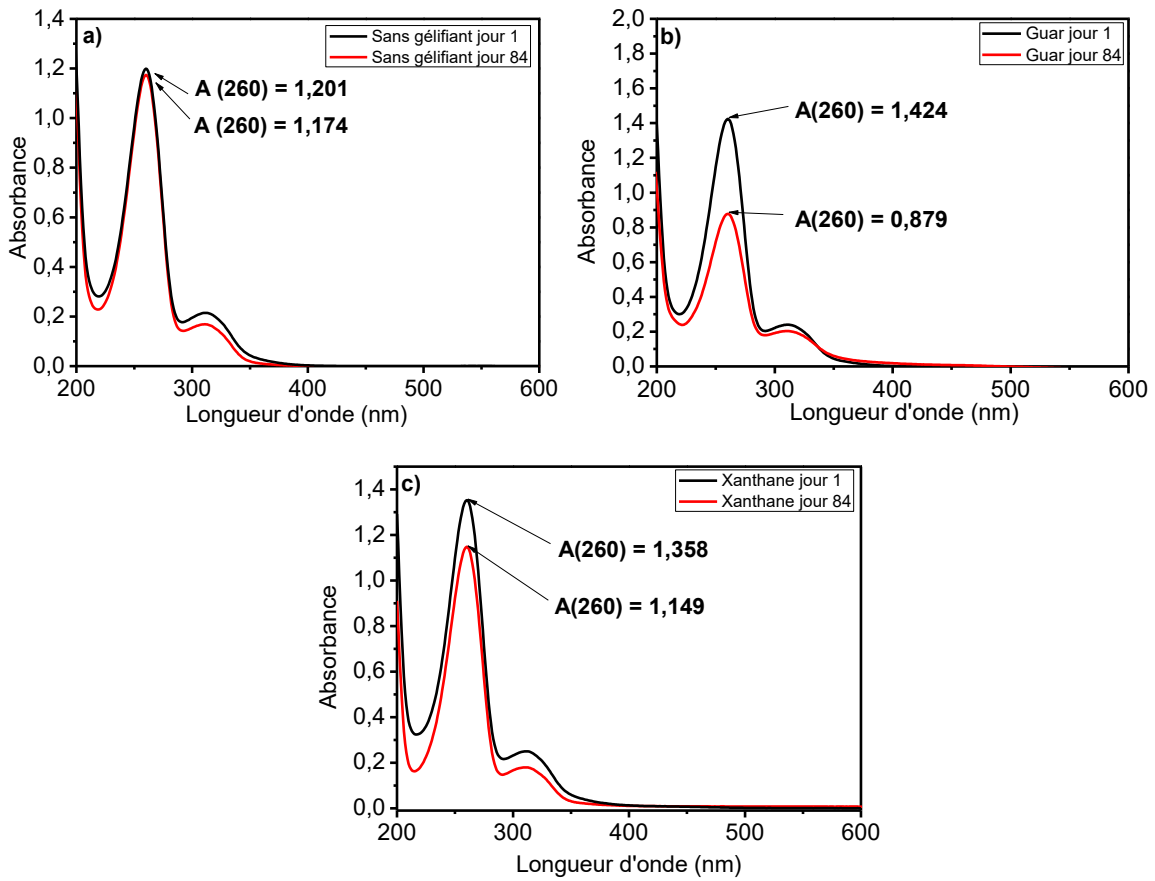

Figure 45: Etudes UV du NBD dans diverses solutions, le jour de leurs préparations puis 84 jours plus tard a) Sans gélifiant, b) Avec de la gomme de Guar et c) avec de la gomme de Xanthane – Avec une cuve de 2mm

L'absorbance mesurée permet de remonter à la concentration en NBD des solutions après vieillissement et donc au pourcentage de perte en diazonium. Ces valeurs sont présentées dans le Tableau 6 suivant :

Tableau 6:Evolution de la concentration en NBD en fonction du gélifiant utilisé

Gélifiant	[NBD] jour 1	[NBD] jour 84	Diminution de [NBD]
Sans	$3{,}6.10^{-3}$ mol/L	$3{,}5.10^{-3}$ mol/L	2.8%
Guar	4.010^{-3} mol/L	$2{,}5.10^{-3}$ mol/L	38%
Xanthane	$3{,}8.10^{-3}$ mol/L	$3{,}3.10^{-3}$ mol/L	13%

Les mesures mettent en évidence une diminution de la concentration en NBD, plus ou moins importante en fonction du gélifiant utilisé. La diminution de concentration la plus importante est relative à l'utilisation du guar avec 38% de perte en concentration. La diminution de concentration en NBD est beaucoup moins importante dans le cas du xanthane, avec une perte,

après 84 jours de stockage, d'environ 13%. Ces résultats concordent parfaitement avec les observations visuelles faites préalablement. Le xanthane est donc beaucoup plus adapté que le guar pour gélifier cette solution. Pour la suite du projet, le xanthane est donc le gélifiant utilisé pour réaliser nos solutions acides gélifiées.

A noter que la diminution de concentration est plus faible dans le cas de la solution liquide, il est donc possible que les impuretés soient issues des produits de réaction du NBD avec les résidus monomères présents dans le Guar et le Xanthane commerciaux. Les monomères de guar possèdent des groupements hydroxyles. Il est donc possible que le cation diazonium réagisse avec ces fonctions portées par le gélifiant pour former une liaison N=N-O[152], comme sur la molécule présentée en Figure 46. Dans le cas du xanthane, les monomères possèdent moins de groupements hydroxyles, ce qui semble concorder avec la dégradation plus lente observée.

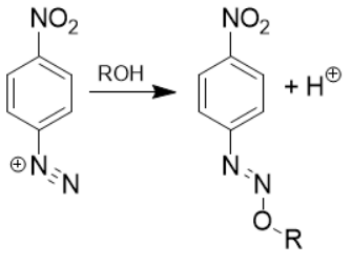

Figure 46: Réaction possible entre le cation diazonium et les fonctions hydroxyles des gélifiants

2.3.6 Réutilisation du gel

L'application d'un gel a pour but de faciliter la réalisation du greffage. Cependant pour que celui-ci soit vraiment opérationnel, il est nécessaire de s'assurer qu'il puisse être réutilisé plusieurs fois. En effet, si le gel peut être réemployé sans perdre en qualité, cela assurera un gain économique en vue des futures utilisations industrielles. Un suivi par spectroscopie infrarouge est donc réalisé pour évaluer la réutilisabilité des gels.

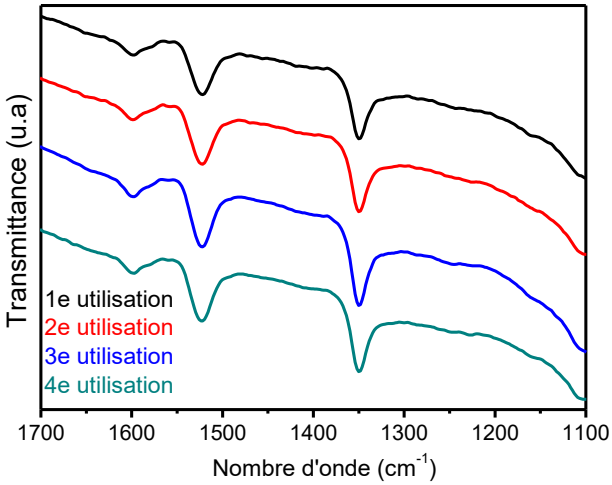

Figure 47: Spectres infrarouge obtenus sur une surface d'Al2024-T3 greffée via un gel de Xanthane contenant le 4-nitrobenzènediazonium (NBD) après plusieurs réutilisations de ce même gel -1524cm-1 (NO_2), 1349cm-1(NO_2)

Dans ce cas précis, un revêtement greffé à l'aide d'une solution gélifiée de xanthane est utilisé et le mode d'application est un simple dépôt du gel sur la surface muni d'une spatule. Le spectre IR en Figure 47 révèle, pour chaque réutilisation, deux bandes intenses à 1350 et 1520cm^{-1} caractéristiques de la présence de groupements nitro –NO_2 et une autre bande à 1600 cm^{-1} caractéristique de la présence de groupes phényles. L'intensité de ces bandes est similaire après réutilisation. Ces spectres confirment parfaitement la présence d'un film de poly(4-nitrophényl) à la surface du substrat aussi bien à la première utilisation qu'après quatre utilisations du même gel. Réaliser plusieurs greffages avec le même gel, est donc possible.

2.3.7 Méthodes d'application et exemples

L'utilisation du gel garantit un large panel d'applications du greffage organique. En effet, il est possible de jouer sur la viscosité de la solution pour l'adapter à la technique d'application souhaitée. Certaines applications sont notamment très pratiques et conviennent plus particulièrement à une utilisation en milieu industriel.

Par exemple, une viscosité très faible est plus adaptée à l'utilisation d'un spray. Tandis qu'il est possible de réaliser un dépôt très localisé à la surface, et donc de s'affranchir d'une étape d'épargne, en utilisant un système de « touch-up », sorte de crayon à pression ou de poche à douilles, combiné avec une viscosité élevée. Différentes possibilités sont ainsi présentées en Figure 48.

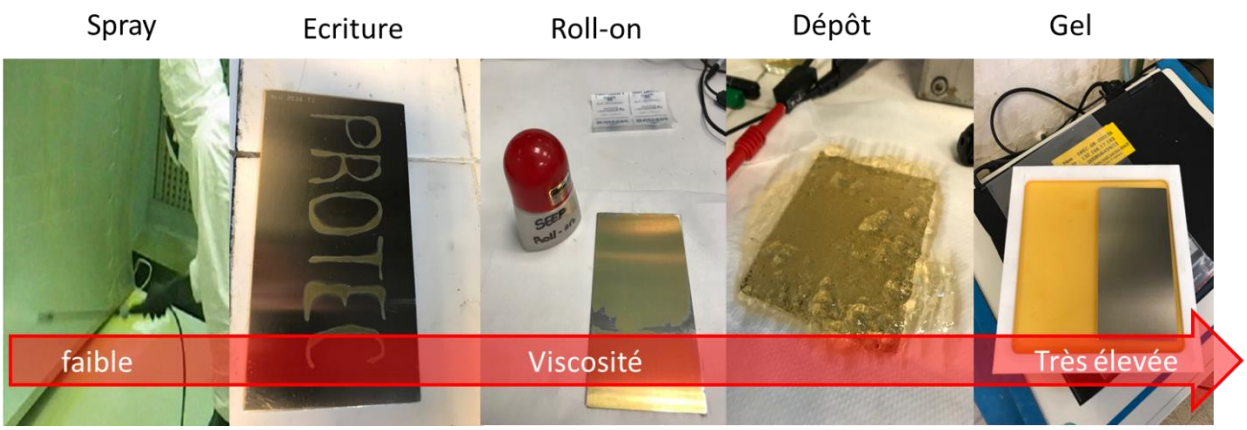

Figure 48: Techniques d'application possibles en fonction de la viscosité du gel

Evidemment, certains systèmes sont plus adaptés que d'autres et il est nécessaire de convenir avec l'industriel des besoins exacts pour définir la méthode d'application la plus adéquate. Dans notre cas, la volonté de PROTEC industrie s'axe sur deux types de dépôts :

- Un dépôt permettant de revêtir et de protéger des pièces d'importantes dimensions
- Un dépôt permettant de greffer localement le matériau pour pouvoir appliquer localement la peinture

Dans ces conditions, il est clair que le dépôt par spray et l'application par touch-up précédemment mentionnés sont les techniques les plus intéressantes.

Pour exemplifier cela, un dépôt réalisé à l'aide d'une poche à douille contenant une solution gélifiée (à base de xanthane) dans les conditions optimales de réalisation définies précédemment ([H_2SO_4] =1M, [NBD]= 4,10^{-3}M et [Xanthane]=12g/L) est effectué sur une zone d'une pièce aéronautique d'Al2024-T3 usinée. Le résultat est présenté en Figure 49 où la partie traitée apparait plus contrastée (jaune) que l'alliage brut. Elle atteste du parfait fonctionnement du greffage localisé.

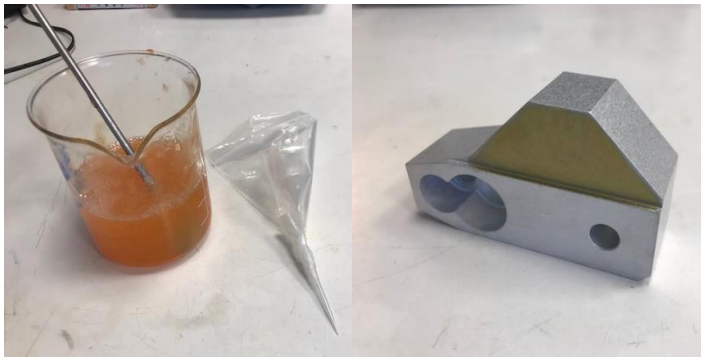

Figure 49: Greffage localisé de NBD par gel de Xanthane sur une pièce aéronautique en Al2024-T3

L'utilisation du greffage par solution gélifiée ouvre la voie à de nouvelles applications. En effet, comme mentionné dans le chapitre bibliographique de ce mémoire, le greffage de cations diazoniums est présent dans des domaines variés, allant de la biologie à l'électronique. L'utilisation d'un gel peut par exemple servir à réaliser un revêtement organique selon un motif précis sur une surface, via l'utilisation d'un masque. Ce type de réalisation est mis en évidence en Figure 50. Ceci permet d'apporter à la surface traitée de nouvelles propriétés chimiques et électrochimiques locales. Cette technique peut être très intéressante, notamment dans le domaine de la microélectronique et de l'électronique imprimée où la réalisation de patterns est très fréquente. L'utilisation d'un bain étant impossible pour réaliser des revêtements localisés, cette solution totalement novatrice ouvre de nouvelles portes dans ce domaine d'application. A titre d'exemple, dans le domaine des puces RFID (Radio Frequency IDentification), il semble envisageable de greffer un film polyaryle fonctionnalisé par des fonctions carboxyliques à l'aide d'un masque, puis de déprotoner cette fonction qui pourra servir de complexant des cations métalliques dans des procédés de métallisation de type Electroless. Fort de ces multiples possibilités d'applications, ce gel a fait l'objet d'un brevet en copropriété CEA/Protec Industrie, déposé en 2018.

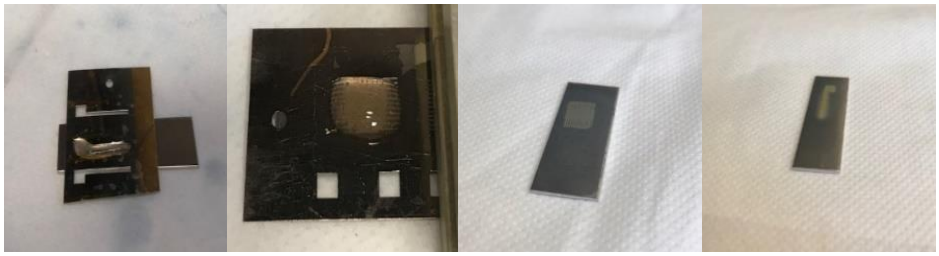

Figure 50:Greffage localisé à l'aide du gel (NBD + Xanthane) par patterning sur Al2024-T3

L'optimisation de la synthèse et de la mise en œuvre des films a été réalisé. Ces revêtements doivent apporter les deux propriétés désirées, l'anticorrosion et l'adhésion peinture. Des tests industriels sont donc entrepris dans le paragraphe suivant.

2.4 Tests industriels

La qualité des matériaux revêtus par la couche organique développée au laboratoire est estimée à l'aide de différents tests industriels normés. Ces tests sont une étape cruciale pour juger de la pertinence des travaux réalisés et des possibilités futures. La résistance à la corrosion et la qualité d'adhésion des revêtements sont respectivement évaluées par un test de quadrillage suivi de tests de corrosion de type brouillard salin et test de corrosion filiforme. Les résultats sur films greffés en solution sont présentés dans les parties ci-dessous.

2.4.1 Tests d'adhésion peinture

Pour évaluer les propriétés d'adhésion de la peinture sur aluminium greffé par le film organique, des tests de quadrillage sont réalisés après application de la peinture (peinture à base aqueuse avec un pré-polymère époxy). Ces tests d'adhésion sont effectués selon la norme NF EN ISO2409, norme de référence pour les essais d'adhérence peinture (voir Annexe expérimentale : Tests industriels). Le test d'adhésion peinture est un test de quadrillage effectué à l'aide d'une griffe ayant des stries d'1mm d'espacement, puis en appliquant un adhésif normé qui sera arraché sèchement. Il existe différents niveaux d'acceptation. Cependant, il est obligatoire d'obtenir une adhésion de grade 0 ou 1 en adhésion sèche et humide, c'est-à-dire quasiment aucun départ de peinture après retrait de l'adhésif pour montrer l'impact positif du revêtement organique appliqué (comme explicité dans l'annexe expérimentale : Tests industriels).

Les résultats sont présentés dans le Tableau 7 ci-dessous. Il est mis en évidence dans ce tableau que le film organique ([NBDT]=4.10^{-3}M) assure de bons résultats aux tests d'adhésion sèche et humide avec la peinture. En effet, l'adhésion est de grade 0 en présence du film (voir Figure 51). A titre de comparaison, quand une conversion trivalente de type Surtec 650 est appliquée, les tests de quadrillage obtiennent régulièrement un grade 2 en adhésion sèche ce qui ne valide pas les normes aéronautiques. Il est important de noter que le même grade (grade 0) est obtenu sur l'alliage nu ce qui ne garantit pas encore l'impact du film sur la qualité d'adhésion. La rugosité micrométrique du substrat permet d'assurer une excellente adhésion de la peinture par pénétration dans les stries de laminage. Il n'est donc pas exclu que la bonne adhésion soit en partie due à la rugosité du substrat.

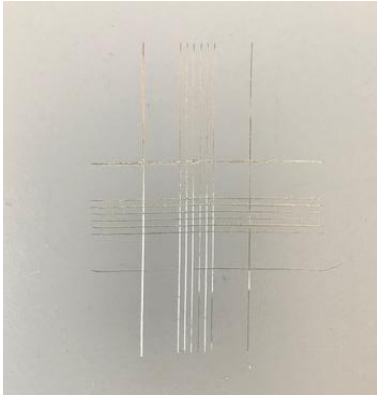

Figure 51:Grade 0 obtenu en adhésion sèche sur l'échantillon 2024-T3 greffé (NBDT - 2min d'immersion)

Tableau 7: Résultats des tests de quadrillage en adhésion sèche et adhésion humide sur l'Al2024-T3 avec et sans revêtement

Echantillons	Adhésion sèche	Adhésion humide
Alliage Al 2024-T3	Grade 0	Grade 0
2024-T3 + film organique (2 min d'immersion avec NBDT)	Grade 0	Grade 0
2024-T3 + conversion trivalente	Grade 2	Grade 2
2024-T3 + conversion hexavalente	Grade 0	Grade 0

2.4.2 Tests de brouillard salin

Le brouillard salin (BS) est une enceinte climatique permettant d'évaluer la résistance à la corrosion des matériaux métalliques avec ou sans revêtement. A l'heure actuelle, c'est le test standardisé de référence dans le domaine aéronautique (voir Annexes expérimentales : Tests industriels). Le test consiste à vaporiser une solution saline dans une enceinte climatique afin de produire une atmosphère propice à amorcer des phénomènes de corrosion. Après plusieurs heures d'exposition, la corrosion apparait généralement sous la forme de piqûres de corrosion. C'est donc ce nombre de piqûres qui est le facteur à prendre en compte pour évaluer la résistance du matériau à la corrosion. L'objectif à atteindre est de moins de 2.5 piqûres/dm^2 après 168h au BS (sans peinture) ou 2000h au BS (en présence de peinture). Les résultats obtenus sur échantillons peints sont présentés dans le Tableau 8.

Tableau 8: Résultats des tests de brouillard salin sur l'Al2024-T3 avec et sans revêtement

Echantillons	Nombre de piqûres / dm^2 après 2000h au BS	Validation du test
Alliage Al 2024-T3	>50 piqûres	Non
2024-T3 + film organique (2 min d'immersion avec NBDT)	≃30 piqûres	Non
2024-T3 + conversion trivalente ou hexavalente	≃1 à 2 piqûres	Oui

Dans ces conditions et au vu des normes strictes (<2,5 piqûres/dm^2 après 2000h de BS), la couche organique apporte une protection vis-à-vis de la corrosion qui n'est clairement pas assez efficace pour convenir comme revêtements de pièces aéronautiques. En effet, même si la présence du film semble avoir un impact sur les résultats du test anticorrosion et apporte une légère passivation, les résultats obtenus sont très loin des exigences de l'industriel.

2.4.3 Tests de corrosion filiforme

Les tests de corrosion filiforme sont effectués selon la norme EN NF 3665 sur des échantillons peints. Ils consistent à produire des incisions profondes et appliquer de l'acide chlorhydrique sur ces incisions pendant 1 min. Les échantillons sont ensuite placés en atmosphère contrôlée durant 960h puis la propagation de la corrosion est évaluée (voir Annexes expérimentales : Tests industriels). Ce test est un test de corrosion très sévère, indispensable pour faire qualifier le procédé auprès des donneurs d'ordres aéronautiques. Les tests effectués dans le cadre de ce travail ont été réalisés par le laboratoire Pourquery de Lyon (laboratoire agréé et indépendant).

Dans notre cas, les tests sont validés si la longueur majoritaire moyenne m est inférieure à 2 mm, cela permet de rentrer dans les exigences de nombreux donneurs d'ordre.

Figure 52: Echantillons ayant subis le test de corrosion filiforme a) Al2024-T3 b) Al2024-T3 après greffage du 4-nitrobenzènediazonium c) Al2024-T3 après traitement de conversion trivalente ou hexavalente

Les résultats mettent clairement en avant des différences de tenues à la corrosion filiforme (Figure 52). La propagation des filaments est importante (environ 5mm) pour l'alliage 2024-T3 brut et l'alliage greffé (NBD) contre moins de 0,5mm pour les aluminiums traités par conversions trivalentes et hexavalentes. Il apparait clairement que le film organique est bien moins efficace que les conversions de référence actuellement utilisées en aéronautique pour protéger l'aluminium de la corrosion (Tableau 9).

Tableau 9: Résultats obtenus au test de corrosion filiforme sur 3 échantillons a) Al2024-T3 b) Al2024-T3 après greffage du 4-nitrobenzènediazonium c) Al2024-T3 après traitement de conversion trivalente ou hexavalente

Echantillons	Longueur majoritaire m	Validation du test
Alliage Al 2024-T3	5 mm	Non
2024-T3 + film organique (2 min d'immersion avec NBDT)	5 mm	Non
2024-T3 + conversion trivalente ou hexavalente	< 0,5 mm	Oui

2.4.4 Tests industriels sur échantillons greffés par gel

Des tests industriels similaires (brouillard salin et test de quadrillage) à ceux réalisés précédemment sur les revêtements produits par greffage en solution aqueuse, sont effectués sur les surfaces traitées au moyen de la solution gélifiée. Les résultats des tests d'adhésion sont exposés dans le Tableau 10.

Tableau 10: Résultats des tests de quadrillage en adhésion sèche et adhésion humide sur l'Al2024-T3 brut, l'Al2024-T3 greffé par gel (NBD + Xanthane) et l'Al2024-T3 greffé en solution (NBD)

Echantillons	Adhésion sèche	Adhésion humide
Alliage Al 2024-T3	Grade 0	Grade 0
2024-T3 + film organique (Gel 5 min d'application avec NBDT et xanthane)	Grade 0	Grade 0
2024-T3 + film organique (2 min d'immersion avec NBDT)	Grade 0	Grade 0

Le grade 0 est obtenu en adhésion sèche et en adhésion humide avec le revêtement issu du greffage par solution gélifiée. Les résultats obtenus sont donc similaires à ceux obtenus avec le film greffé en solution. Ce grade assure une parfaite adhésion du film avec la peinture époxy base aqueuse utilisée. Concernant les tests d'anticorrosion, comme précédemment, l'objectif à atteindre est de moins de 2.5 piqûres/dm^2 après 2000h au brouillard salin (sur échantillons peints). Le nombre de piqûres de corrosion obtenu sur les échantillons précédents, est présenté ci-dessous.

Tableau 11: Résultats des tests de brouillard salin sur l'Al2024-T3 brut, l'Al2024-T3 greffé par gel (NBD + Xanthane) et l'Al2024-T3 greffé en solution (NBD)

Echantillons	Nombre de piqûres / dm^2 après 2000h au BS	Validation du test
Alliage Al 2024-T3	>50 piqûres	Non
2024-T3 + film organique (Gel 5 min d'application avec NBDT et xanthane)	≃30 piqûres	Non
2024-T3 + film organique (2 min d'immersion avec NBDT)	≃30 piqûres	Non

Comme visible dans le Tableau 11, le film organique greffé par gel protège peu l'alliage de la corrosion. A l'instar des films produits en solution, une trentaine de piqûres de corrosion est apparue à la surface de l'échantillon. Le film synthétisé semble donc être plus destiné à une utilisation de primaire d'adhésion pour les peintures époxy que de couche protectrice de la corrosion.

2.5 Conclusion

Le greffage spontané du sel de diazonium sur une surface d'aluminium, initié par le décapage de l'alumine en milieu acide, est une solution envisagée pour améliorer les propriétés de corrosion et d'adhésion des alliages d'aluminium. Dans ce contexte, les conditions de greffage ont été optimisées pour garantir la présence d'un revêtement uniforme et facilement détectable à l'œil (facilite l'appréhension visuelle de l'uniformité du film) et par spectroscopie infrarouge. Une méthode de greffage par gel a été développée dans l'objectif d'accroître le panel d'échantillons à traiter, notamment les échantillons de grandes dimensions ou ceux nécessitant un greffage localisé. Cette nouvelle technique de greffage hors-cuve fait l'objet d'un brevet en copropriété CEA-PROTEC déposé en juillet 2018.

Les résultats des tests industriels de corrosion et d'adhésion ont mis en lumière les défauts et les qualités du film organique greffé à la surface. Le test de quadrillage a montré que le film peut servir de primaire d'adhésion pour les peintures utilisées dans le secteur aéronautique. En effet, les résultats obtenus (grade 0) sont très encourageants et révèlent que le film, de par sa porosité et sa composition, semble pouvoir jouer le rôle de primaire d'adhésion. Cependant, un doute persiste dans la mesure où l'alliage 2024-T3 non revêtu obtient un résultat similaire. Ces doutes seront dissipés dans la partie suivante.

Concernant les résultats anticorrosion, il est évident dorénavant que le film organique greffé n'apporte pas la protection souhaitée vis-à-vis de la corrosion. La porosité du film mise en évidence par les études XPS et l'absence de greffage sur les intermétalliques de cuivre jouent probablement un rôle négatif sur les propriétés de passivation de la couche, laissant des voies préférentielles à la pénétration de l'oxygène et des ions initiateurs de corrosion. Il est également probable que le choix d'un revêtement hydrophile, améliorant certes la pénétration de la peinture à base aqueuse, soit impactant car celui-ci assure peu son rôle de barrière vis-à-vis des conditions atmosphériques usuelles.

Au vu des résultats obtenus, une étude de microscopie électrochimique, dite SECM est donc entreprise à la surface des échantillons greffés pour mieux comprendre les propriétés passivantes du film polymérique. L'objectif général est de déterminer les paramètres pouvant influer les propriétés physico-chimiques du film tout en conservant ses propriétés de primaire d'adhésion.

CHAPITTRE 3

Développement d'un système bicouche à partir d'une surface organique greffée

3.1 EXPLOITATION DES COURBES DE TAFEL 81

3.2 LA SECM, TECHNIQUE DE CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE 83

3.3 MISE EN EVIDENCE DE L'EFFET PASSIVANT PAR SECM 87

3.4 OPTIMISATION DES PARAMETRES D'ETUDE SECM DE LA COUCHE 89

3.5 MISE EN EVIDENCE DE LA REFORMATION DE L'ALUMINE 91

3.6 ESSAIS D'ANODISATION A L'ECHELLE LABORATOIRE 95

3.7 CONCLUSION 102

Au vu des mauvais résultats obtenus en anticorrosion par la couche organique seule, une nouvelle solution nécessite d'être développée. Pour cela, une étude électrochimique des propriétés de passivation du film greffé est effectuée. L'objectif est de mieux comprendre les faibles performances du film seul mises en évidence lors des tests de corrosion industriels. Dans un premier temps, une brève étude de courbes intensité-potentiel mettant en jeu l'exploitation des courbes de Tafel, est réalisée pour évaluer les propriétés de passivation apportées par la couche organique par rapport aux solutions à base de chrome. S'ensuit une étude approfondie des propriétés passivantes du film par microscopie électrochimique à balayage, dit SECM. Tout d'abord, la technique de microscopie et ses différents modes sont explicités pour faciliter l'appréhension de la technique. Puis, une analyse SECM en milieu corrosif confirmant l'apport anticorrosion de la couche organique ainsi qu'une étude approfondie de la conductivité de surface de la couche greffée selon les paramètres préalablement déterminés sont réalisées.

3.1 Exploitation des courbes de Tafel

La protection vis-à-vis de la corrosion est assurée par l'effet passivant des couches anticorrosion déposées à la surface de l'aluminium. En effet, ces couches de protection bloquent le passage des espèces oxydantes et inhibent ainsi les réactions d'oxydation de l'aluminium et donc sa dégradation. L'effet passivant de la couche organique greffée est donc un paramètre essentiel. Néanmoins les résultats obtenus lors des tests industriels remettent en cause l'efficacité de ces films. Des mesures potentiométriques sont donc entreprises. L'objectif est de réaliser des courbes intensité-potentiel en vue d'exploiter les droites de Tafel et ainsi déterminer les densités de courant de corrosion de la surface. Ces valeurs sont en particulier reliées à la qualité d'un revêtement anticorrosion, c'est pourquoi cette technique est fréquemment utilisée au sein des laboratoires industriels. Si l'on considère que la corrosion est contrôlée exclusivement par le transfert de charges alors le courant de corrosion I_{corr} peut être obtenu en représentant les courbes voltamétriques à l'échelle semi-logarithmique (échelle logarithmique en courant et linéaire en potentiel) puis en extrapolant les tangentes à la courbe obtenue dans les domaines cathodique et anodique, jusqu'au potentiel de corrosion E_{corr}. Ces droites tangentielles sont nommées droites de Tafel. Pour réaliser cela, des mesures de voltamétrie cyclique sont effectuées sur une gamme de potentiel choisie pour pouvoir observer les contributions anodique et cathodique de chaque échantillon. A partir des courbes $\log(|I|)=f(E)$ tracées pour chaque échantillon, il est possible d'exploiter les droites de Tafel et de déterminer les densités de

courant de corrosion de chaque échantillon. Ces essais ont été réalisés sur quatre échantillons (l'Al2024-T3, l'Al2024-T3 greffé, l'Al2024-T3 avec conversion trivalente et enfin l'Al2024 avec conversion hexavalente) et sont présentés ci-dessous en Figure 53:

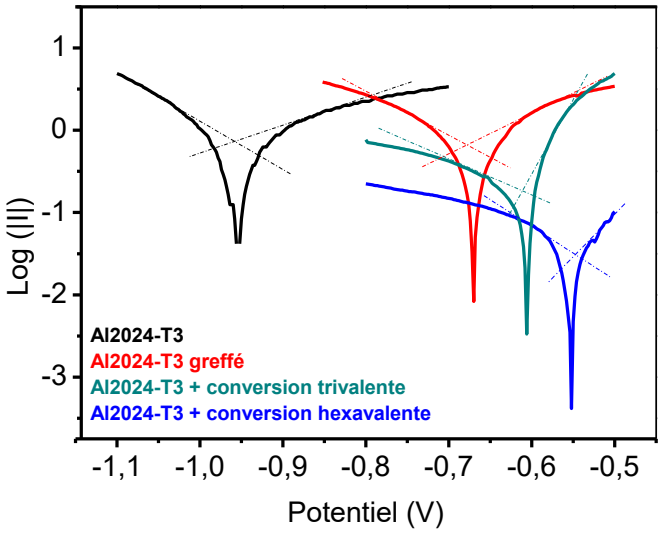

Figure 53: Courbes de polarisation (log(|I|=f(E)) pour une électrode d'Al2024-T3, Al2024-T3 greffé, Al2024-T3 + conversion trivalente et Al2024-T3 + conversion hexavalente (dans [NaCl]=0,1M avec Electrode de référence : Ag/AgCl)

Les valeurs mesurées permettent ensuite de calculer le rendement d'inhibition de la corrosion correspondant à chaque revêtement de protection selon l'équation suivante :

$$R_i = \frac{I_{corr,o} - I_{corr}}{I_{corr,o}}$$

Avec R_i, le rendement d'inhibition de la corrosion, $I_{corr,o}$ la densité de courant de corrosion en l'absence de la couche de passivation et I_{corr}, celle en présence du revêtement. Ces valeurs mesurées et calculées sont référencées dans le Tableau 12 :

Tableau 12 : Tableau récapitulatif des densités de courant de corrosion mesurées et des rendements d'inhibition des différents traitements appliqués

Echantillons	Log (|I|)	I_{corr} (A)	Ecorr (V)	Ri
Al2024-T3	-0,15	0,71	-0,98	
Al2024-T3 greffé	-0,19	0,65	-0,68	9%
Al2024-T3 avec conversion trivalente	-0,71	0,19	-0,61	72%
Al2024-T3 avec conversion hexavalente	-1,47	0,034	-0,55	95%

Les densités de courant de corrosion et les potentiels de corrosion Ecorr mesurés attestent des propriétés passivantes de la couche organique et sont en concordance avec les résultats des tests

industriels réalisés dans le chapitre précédent (2.4.2). Cependant, comme le révèlent les valeurs de rendement d'inhibition R_i calculées, les performances de l'aluminium avec le film organique semblent bien loin de celles des solutions de référence comme les conversions trivalente ou hexavalente, beaucoup plus proches de 1.

Toutefois, les mesures voltamétriques effectuées dans le cadre de cette étude, ont mis en avant de nombreuses difficultés associées à l'obtention des droites de Tafel. En effet, les essais réalisés ont montré qu'il était difficile d'être reproductible, notamment dans le cas de l'alliage brut et du film organique. Le fait de polariser l'échantillon entraine une stimulation de la surface passivée qui engendre des modifications de son état de surface. De plus, les mesures exploitant les droites de Tafel sont des mesures globales, elles sont donc directement influencées par la taille et la distribution spatiale de la zone étudiée. Enfin, l'interprétation des courbes obtenues et notamment le tracé des tangentes est une nouvelle source potentielle d'erreur. A la suite de ces études, nous nous sommes donc tournés vers une technique de caractérisation électrochimique locale, la microscopie électrochimique à balayage (SECM), qui ne présente pas les inconvénients mentionnés précédemment.

3.2 La SECM, technique de caractérisation électrochimique

3.2.1 Principe

L'électrochimie a longuement fait ses preuves pour étudier les propriétés des métaux. Dans le cadre de cette étude, la SECM (« Scanning ElectroChemical Microscopy »), outil de microscopie électrochimique locale, a été sélectionnée pour assurer un suivi localisé des propriétés physico-chimiques des couches formées.

La SECM est une technique de caractérisation électrochimique créée et développée à la fin des années 80 par Bard et son équipe[153]. Cette technique a depuis démontré son potentiel dans de nombreux secteurs d'activités de recherche comme la biologie[154,155], l'énergie[156,157], l'archéologie[158,159] ou la corrosion[160,161].

Par définition, la SECM permet de déterminer la réponse électrochimique locale d'un matériau[153],[162]. Cette technique emploie une microélectrode pour scanner la surface de l'échantillon et permet ainsi d'obtenir la réactivité redox locale en chaque point de l'échantillon. Le dispositif SECM se compose d'un potentiostat, d'une plateforme de pilotage, d'un moteur pas à pas permettant le déplacement de la sonde selon 3 axes (x, y et z) et d'une cellule où effectuer le montage électrochimique. Dans notre cas, une cage permettant d'éviter les

perturbations extérieures (nuisances électriques, électromagnétiques et vibrations) a également été installée autour du montage SECM (Figure 54).

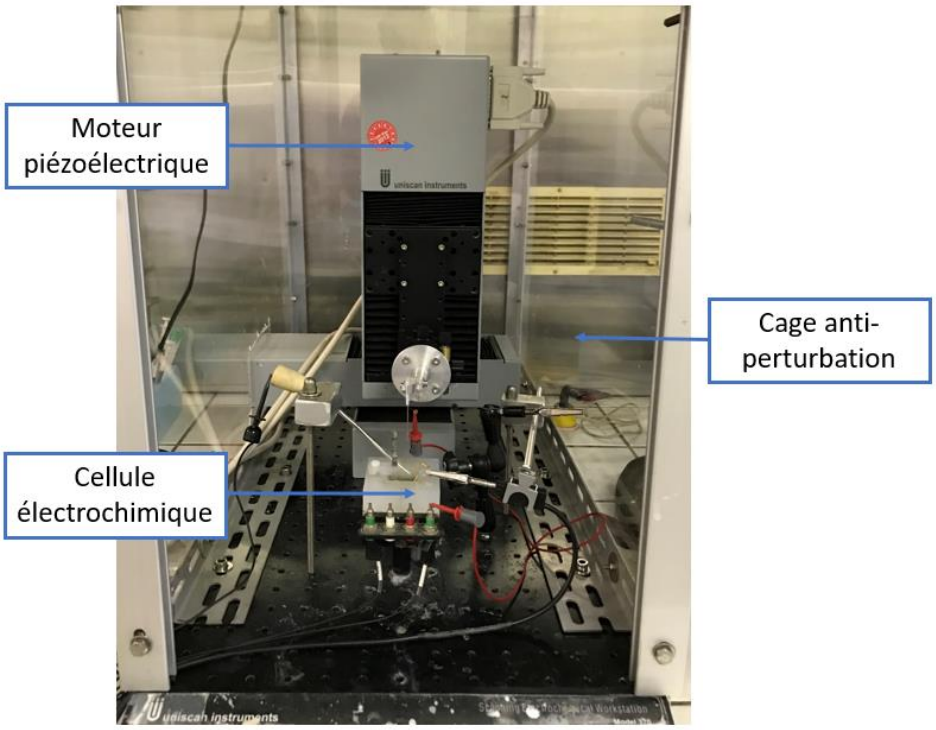

Figure 54:Dispositif de microscopie électrochimique à balayage (SECM)

Le montage SECM proprement dit, est composé d'une microélectrode, généralement d'or ou de platine, utilisée comme électrode de travail, d'une électrode de référence et d'une contre-électrode. Le substrat peut également être connecté pour devenir une seconde électrode de travail, en fonction de l'étude souhaitée.

3.2.2 Différents modes d'acquisition

3.2.2.1 Généralités

La SECM propose de nombreux modes d'acquisition comme le mode Feedback[163],[164] et le mode Redox Competition (RC), qui sont les modes les plus utilisés par la communauté des électrochimistes. Le mode RC consiste à mettre en compétition la sonde et le substrat en leur imposant un potentiel pour y effectuer les mêmes réactions. Ce mode peut par exemple servir à étudier la réaction de réduction de l'oxygène, dite ORR[165,166] ou la corrosion[167,168]. Les modes Tip Generation–Substrate Collection (TG-SC)[169] et Substrate Generation-Tip Collection (SG-TC)[170] existent également et permettent de générer des espèces à une première électrode de travail qui seront ensuite détectées à une seconde. Ces modes ne seront pas

explicités en détails dans la suite du document.Le mode Feedback est le mode utilisé dans l'ensemble des manipulations réalisées dans ce travail, s'ensuit donc sa description détaillée.

3.2.2.2 Mode feedback

Ce mode permet d'étudier les interfaces électrolyte/substrat localement et sans contact, en approchant de celles-ci une électrode de travail polarisée (sonde) pour réagir avec un médiateur rédox présent en solution[163]. En plus du solvant et du médiateur rédox assurant les réactions d'oxydoréduction, un électrolyte support est nécessaire pour assurer la conductivité ionique de la solution (Figure 55). Il est ainsi possible d'évaluer la conductivité locale d'une surface et de déterminer des cinétiques de transferts d'électrons à l'interface[171].

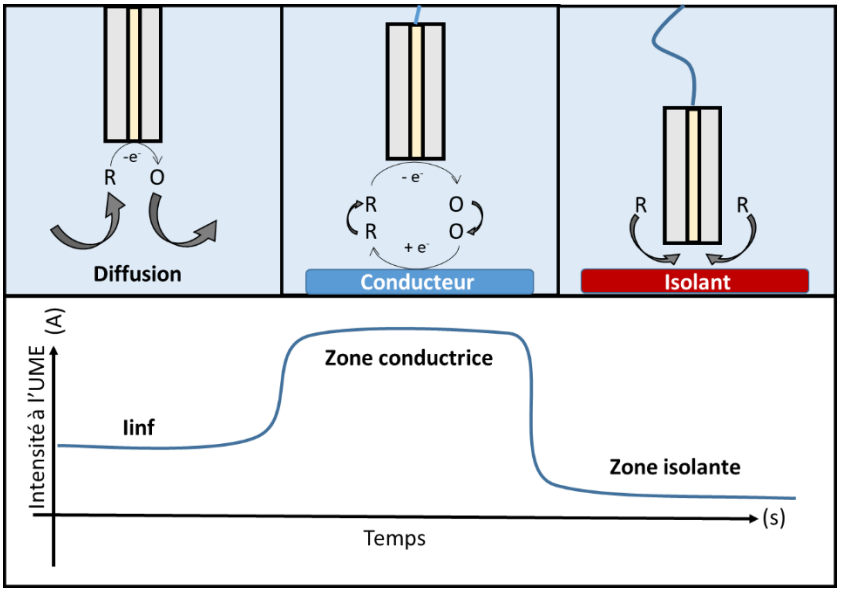

Figure 55:Explication du mode Feedback et suivi de l'évolution du courant en fonction du positionnement de l'électrode

Une manipulation classique consiste à polariser la microélectrode à un potentiel correspondant au plateau de diffusion obtenu par voltamétrie cyclique du médiateur rédox choisi. Si le médiateur est sous sa forme réduite, une oxydation du médiateur se produit à la microélectrode polarisée en anode. Ensuite, la pointe de l'électrode est approchée de la surface de l'échantillon. En cas d'approche d'une surface conductrice, le médiateur sous sa forme oxydée est de nouveau réduit mais cette fois à la surface du substrat entrainant l'augmentation du courant. On obtient ainsi une boucle de feedback, on parle de feedback positif. Au contraire, si l'on s'approche d'un isolant électrique où aucun transfert de charge n'aura lieu à l'interface électrolyte/substrat, le courant mesuré à la sonde va décroître. En effet, l'espèce oxydée à la microélectrode n'est pas régénérée et comme la pointe est suffisamment proche de l'échantillon, la proximité sonde/substrat provoque l'entrave du flux de médiateurs. On parle de feedback négatif. Il est

essentiel de noter que le courant généralement indiqué est le courant normalisé I_T/Iinf, soit le ratio entre le courant mesuré à la microélectrode I_T à l'instant t et le courant mesuré par la microélectrode à une grande distance du substrat (Iinf pour courant infini). A cette distance, le substrat n'a plus aucune influence sur le courant mesuré, que celui-ci soit isolant ou conducteur.

3.2.2.3 Manipulations possibles en mode feedback

3.2.2.3.1 La courbe d'approche

La courbe d'approche est utilisée pour évaluer l'évolution du courant I_T mesuré à la microélectrode en fonction de la distance sonde/substrat. Pour ce faire, la microélectrode est approchée perpendiculairement au substrat selon l'axe z. Le courant mesuré est ensuite normalisé à l'aide de la valeur du courant infini comme explicité précédemment. La Figure 56 illustre ce qu'on appelle une courbe d'approche :

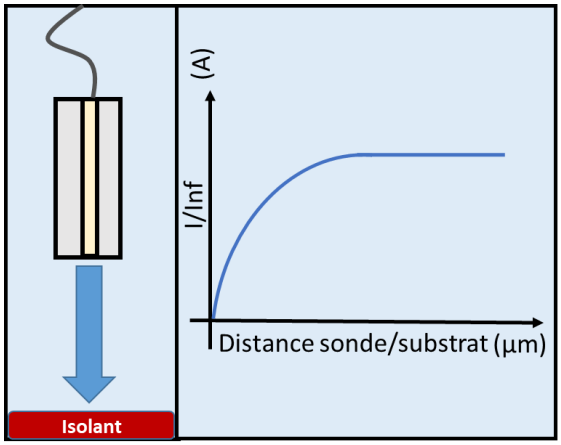

Figure 56: Schéma explicatif d'une courbe d'approche SECM

L'évolution du courant mesuré lors de l'approche permet de prédire l'activité électrochimique de l'échantillon et l'allure des courbes d'approche peut quant à elle renseigner sur la cinétique de transfert de charge à la surface de l'échantillon[172]. En pratique, la courbe d'approche est systématiquement utilisée pour « fixer le zéro », c'est-à-dire, déterminer à quelle distance précise de l'échantillon se situe la sonde micrométrique. La valeur est ensuite rentrée dans le contrôleur et cela permet de se placer facilement à la distance souhaitée pour le reste de l'étude.

3.2.2.3.2 Linescan et cartographie

Le linescan est une technique simple et rapide permettant d'obtenir une estimation des variations de conductivité de surface d'un échantillon sur une distance souhaitée, comme le montre la Figure 57. Pour cela, un balayage de la sonde à proximité de la surface est effectué selon un axe (x ou y). Cette technique est utilisée pour mettre en évidence la variation d'activité

électrochimique d'une surface comme par exemple un matériau à structure hétérogène ou une rupture dans un film protecteur isolant.

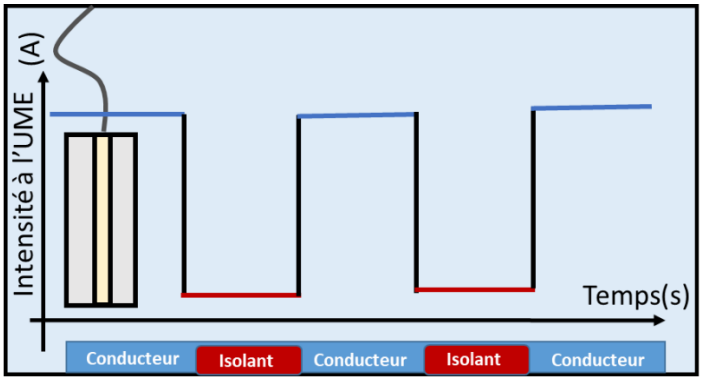

Figure 57: Schéma explicatif d'un linescan réalisé en mode feedback sur une zone de conductivité hétérogène

Bien évidemment, il est également possible de réaliser des cartographies SECM en sondant l'échantillon selon les axes x et y. A l'instar des linescans, la cartographie apporte une réponse sur la conductivité de surface de l'échantillon mais celle-ci, certes plus longue, permet d'obtenir un mapping précis des zones d'activités redox du matériau. Il est ainsi possible de faire correspondre facilement la cartographie SECM à des études de type AFM[173,174] ou MEB[175,176].

3.3 Mise en évidence de l'effet passivant par SECM

L'exploitation des droites de Tafel présentées au paragraphe 3.1, a confirmé le faible apport anticorrosion du film organique, comparé aux solutions aux chromes. Dans cette première étude SECM, l'objectif est de confirmer ces observations par cette autre technique jugée plus adaptée, en évaluant l'effet passivant de la couche polyaryle greffée. La SECM doit pouvoir permettre de visualiser la supposée différence de conductivité de surface à l'interface Al/Algreffé et par conséquent mettre en avant la qualité de passivation apportée par la couche organique.

Cette manipulation préliminaire est directement inspirée des travaux de Liu sur la corrosion localisée des alliages de magnésium[177] et de Souto sur les aciers peints[178]. L'idée est d'immerger préalablement l'échantillon étudié dans le NaCl (0,1M) pendant une certaine durée pour amorcer le phénomène de corrosion de l'aluminium. Ensuite, une série de linescans est réalisée en mode feedback à l'interface entre la zone greffée et celle non greffée pour observer l'éventuelle passivation par la couche organique.

Pour cela, un greffage localisé est réalisé en solution sur aluminium miroir, de manière à obtenir deux interfaces Al-Al greffé (voir Figure 58). Un adhésif industriel généralement utilisé

pour les étapes d'épargne sur pièces aéronautiques, résistant à l'acide, est utilisé comme masque pour assurer le greffage localisé et garantir une interface propre.

Dans cette manipulation, l'aluminium utilisé est un aluminium miroir déposé par évaporation (300 nm d'Al pur sur lame de verre), l'intérêt est principalement de s'affranchir des problèmes de parallaxe causés par l'irrégularité topologique des échantillons industriels mais surtout de s'affranchir des variations de conductivité liées à la microstructure de l'Al2024-T3. De plus, cela offre la possibilité de pouvoir se placer le plus proche possible du substrat et donc de mieux visualiser les variations de conductivité entre l'Al et l'Al greffé.

Dans le cas de l'aluminium déposé par évaporation, réaliser un line scan est facilité par un réglage plus simple de la parallaxe et par une surface de conductivité uniforme, c'est donc la technique utilisée. Pour ce faire, la sonde est approchée selon z à 10 microns de la surface du substrat et une acquisition sur 3 millimètres est réalisée selon x. Il est important de noter que l'épaisseur du greffage réalisé ici (environ 70 nm) n'a pas d'impact sur la mesure de conductivité car les variations de conductivité liées à la topologie du substrat ne sont perceptibles qu'à l'échelle micrométrique avec une sonde de 50 microns.

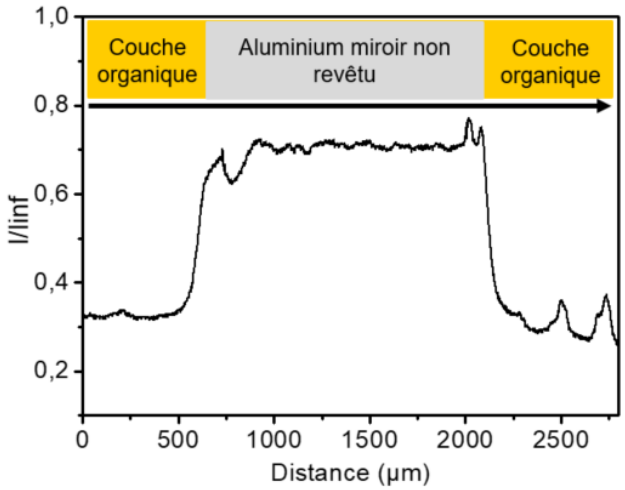

Figure 58: Suivi SECM par linescan de la conductivité à l'interface Al-Al greffé avec le 4-nitrobenzènediazonium (NBD) après 1h30 d'immersion dans le NaCl; I_{inf}= 1,2nA, R_T=25µm, distance sonde-substrat= 8µm, E_{sonde}=0,5V, $E_{substrat}$=OCP, dans le Ferrocènediméthanol/Eau (10mM) + NaCl (100mM), Electrode de référence : Ag/AgCl

Le résultat obtenu est présenté en Figure 58. Une variation du feedback (de 0,3 à 0,7) est visible à l'interface entre la zone greffée et non greffée. La diminution du feedback sur les zones greffées atteste de la passivation apportée par le revêtement organique, ce qui amène à penser que le revêtement dans les conditions de production actuelles apporte tout de même des propriétés anticorrosion même si celles-ci sont insuffisantes à la vue des résultats de brouillard salin.

3.4 Optimisation des paramètres d'étude SECM de la couche

La démonstration précédemment réalisée a été faite sur un aluminium témoin, évaporé sur lame de verre. Néanmoins, il semble impératif de travailler directement sur le substrat fourni par l'industriel pour avoir un réel aperçu de la conductivité de surface du film organique greffé sur de l'Al2024-T3. Pour réaliser ce type d'étude sur substrat industriel, il est nécessaire de déterminer les conditions SECM expérimentales les plus adéquates à l'étude du film et de ses propriétés, cela passe notamment par le choix d'un mode SECM, d'un solvant et d'un médiateur rédox adaptés au substrat étudié.

Dans cette étude, le choix du solvant utilisé est essentiellement dicté par sa stabilité. En effet, en fonction de la qualité du greffage, il est possible que l'échantillon présente une activité électrochimique variable et qu'il soit amené à évoluer au cours de l'étude, il est donc nécessaire de travailler dans le solvant le moins volatile possible et ce durant plusieurs heures. Le choix du Diméthylformamide (DMF), certes CMR, est donc entrepris. De l'hexafluorophosphate de tétra-n-butylammonium est utilisé comme conducteur ionique dans le DMF. Au contraire du KCl utilisé dans les solutions aqueuses, il est peu volatile en solution et garantit ainsi l'utilisation de la solution pendant plusieurs heures de suite, condition nécessaire pour suivre l'évolution de la couche greffée en fonction des traitements appliqués. L'utilisation du NaCl pour l'étude de surface d'aluminium est qui plus est proscrite car elle favorise les phénomènes de corrosion (excepté si c'est l'objectif de la manipulation). Ce paramètre est certainement le plus influent à prendre en considération.

Le ferrocène est utilisé comme médiateur rédox car il présente l'avantage d'être parfaitement soluble dans le DMF et d'être un couple rédox réversible (Fc^+/Fc^0), propriétés essentielles pour notre étude. De plus, la cinétique de transfert électronique de cette espèce électroactive est très élevée, ce qui en fait un médiateur de choix pour les études SECM de conductivité de surface. Enfin, il possède un potentiel rédox standard de 0,44V/ENH. Comme le montre la cyclo-voltamétrie de la Figure 59, le plateau d'oxydation se situe autour de 0,3V/$AgAgNO_3$, soit 0,5V/ENH, ce potentiel garantit une oxydation complète du médiateur rédox. Dans l'ensemble des études réalisées, le potentiel appliqué à l'UME est donc de 0,3V/$AgAgNO_3$.

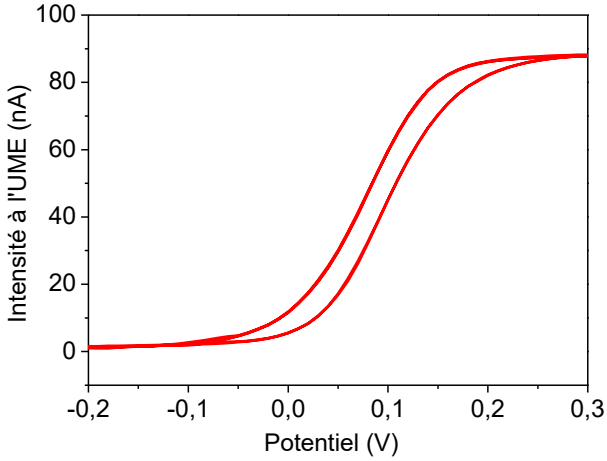

Figure 59: CV à la sonde pour déterminer le potentiel à appliquer, Etip= -0,2V à 0,3V,Vb=10µm/s, R_T=50µm, dans une solution de Fc/DMF (10mM) + NBU_4PF_6 (100mM) Electrode de référence : Ag/$AgNO_3$

Le choix de la distance sonde-substrat est primordial pour assurer un bon suivi de la conductivité de surface de l'échantillon en fonction des traitements appliqués. En effet, plus la distance sonde-substrat est faible, plus la valeur de la conductivité mesurée à l'UME va être impactée par l'activité ou la topologie du substrat. Le substrat brut étant un substrat possédant une rugosité micrométrique due au laminage, il est nécessaire de déterminer la distance sonde-substrat pour laquelle ces variations impactent le moins possible la mesure de conductivité réalisée. Il est également essentiel de s'assurer que les modifications apportées au substrat seront perceptibles lors des mesures de conductivité à cette distance, ce qui sera mis en évidence plus tard dans l'étude. Pour déterminer la distance adéquate pour cette étude, trois séries de quatre linescans de 1500 µm sont effectuées sur différentes zones de substrats d'aluminium 2024-T3 laminé. Ces séries de linescans sont réalisées dans les conditions déterminées précédemment, à trois distances sonde-substrat différentes, soit, 8µm, 15µm et 30 µm. Ces linescans sont présentés en Figure 60. Les Figure 60a et Figure 60b révèlent d'importantes variations de mesure à la surface du substrat. Cette inhomogénéité peut être due à la rugosité élevée de l'alliage ou à la conductivité de la surface. Il s'avère que les études AFM, menées en partie 2.1, ont montré une rugosité micrométrique assez régulière qui démontre que les variations observées ici sont probablement dues aux variations de conductivité du substrat. Les mêmes mesures dans des conditions de feedback négatif auraient pu permettre de discriminer l'origine de ces variations. Les essais Tafel réalisés au paragraphe 3.1 concordent déjà avec nos observations. En effet, la difficulté de reproductibilité rencontrée peut être directement liée à l'inhomogénéité de conductivité de la surface telle que nous l'avons observée par SECM.

Comme attendu, les linescans obtenus montrent que plus l'UME est éloignée, plus la variation de conductivité due au substrat est atténuée. En effet, l'impact de la distance sonde/substrat est

amoindri lorsque la sonde est placée à 30µm du substrat, ceci est dû au fait que les incertitudes liées à la parallaxe et à l'identification de la position de la surface (z=0) soient moins impactantes à distance élevée (Figure 60c). De plus, on estime qu'à cette distance, nous sommes suffisamment sensibles à la conductivité de surface car le courant normalisé mesuré est significativement différent de 1. La distance sonde-substrat de 30µm est donc privilégiée pour la suite de notre étude de la conductivité de surface de l'alliage.

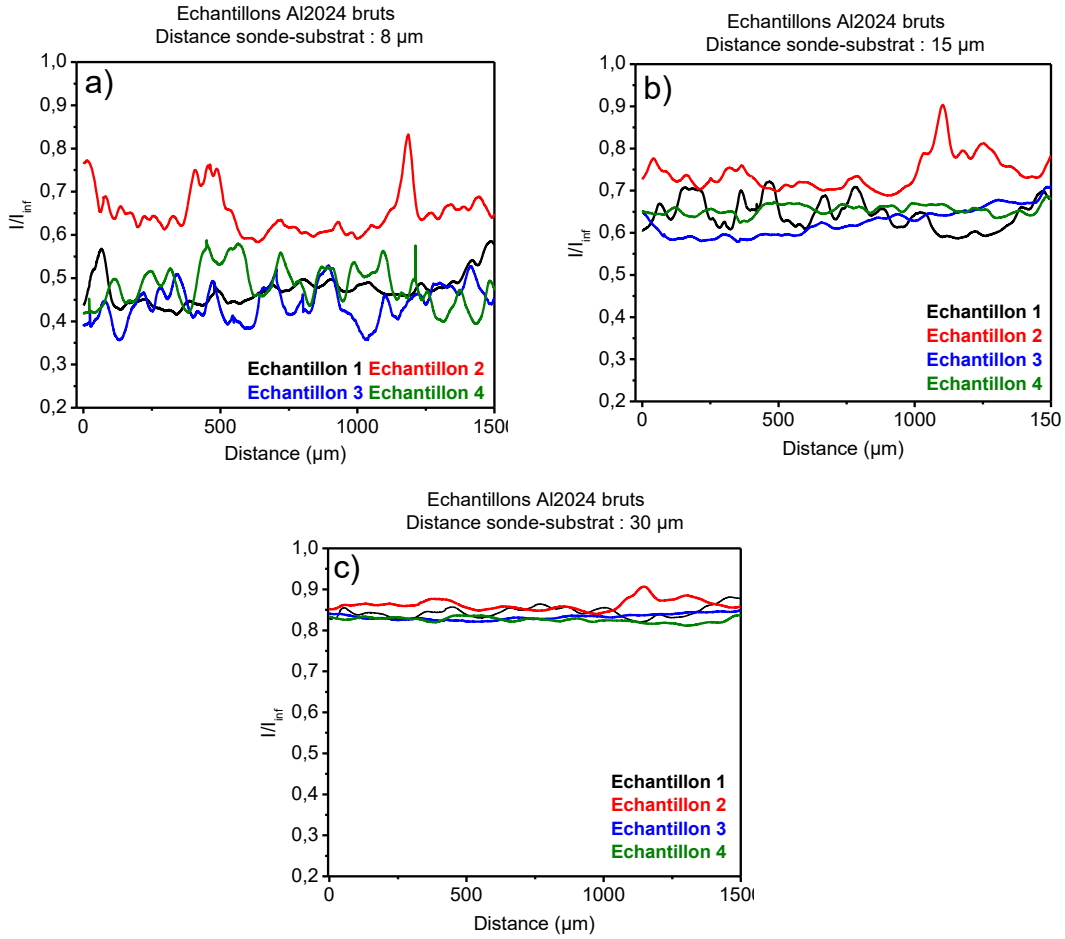

Figure 60: Linescans sur 4 zones différentes d'échantillons d'Al2024-T3 à une distance sonde-substrat de a) 8µm b) 15µm c) 30µm ; Iinf=100nA, R_T=50microns, Etip=0,3V, Esub=-1V, dans une solution de Fc/DMF (10mM) + NBU_4PF_6 (100mM) Electrode de référence : Ag/$AgNO_3$

3.5 Mise en évidence de la reformation de l'alumine

Le suivi de la conductivité de surface d'un Al2024-T3 greffé par immersion dans une solution de sel de diazonium, comme explicité dans le chapitre précédent, est réalisé par SECM dans les conditions définies précédemment. L'objectif est d'évaluer les propriétés intrinsèques de la couche greffée, notamment celles de passivation. Ces tests sont effectués directement post-production, c'est-à-dire dans les dix minutes suivant l'immersion du substrat dans le bain contenant le sel de diazonium.

Le résultat obtenu est comparé à la valeur obtenue pour la surface de l'Al2024 brut et présenté en Figure 61. Juste après le dépôt, une importante augmentation de la conductivité de surface est observée, avec un rapport I_T/Iinf passant de 0,8 pour l'alliage brut à 1 pour l'alliage greffé. Le film greffé étant censé jouer le rôle de revêtement passivant, il est étonnant que la conductivité mesurée augmente. La valeur obtenue est similaire à celle obtenue lorsque l'on étudie la conductivité de surface d'un Al2024 décapé pendant 10 min dans l'acide sulfurique (et non revêtu). L'augmentation de conductivité liée au décapage de l'alumine est beaucoup plus importante que la légère passivation apportée par le film organique ce qui révèle clairement sa haute porosité.

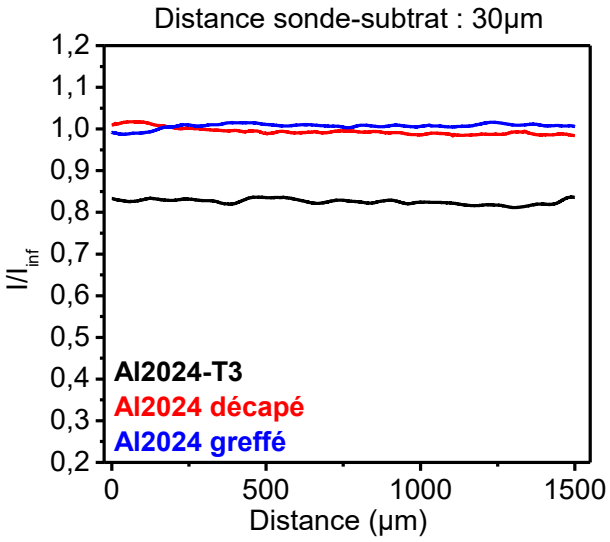

Figure 61 : Linescans sur 1,5mm à la surface d'Al2024, Al2024 décapé et Al2024 greffé ; Iinf=100nA, R_T=50microns, Etip=0,3V, Esub=-1V, distance sonde-substrat =30µm , dans une solution de Fc/DMF (10mM) + NBU_4PF_6 (100mM) Electrode de référence : Ag/$AgNO_3$

Un échantillon semblable a ensuite été étudié par SECM selon le même protocole, directement post-production puis après avoir été laissé une journée à l'air libre. Les données sont présentées dans la Figure 62a. Comme pour les échantillons présentés Figure 61, la conductivité proche de 1 obtenue quelques minutes après le greffage est semblable à celle de l'Al2024 décapé. Celle-ci tend vers la valeur de la conductivité de l'alliage brut non décapé (et donc recouvert de la couche d'alumine native), soit 0,8 après une journée à l'air libre. La valeur de la conductivité mesurée sur l'échantillon après une journée à l'air diffère donc de celle mesurée post-production et le comportement est similaire à celui de l'alliage non greffé. Ces résultats laissent supposer que l'alumine parvient à se reformer à travers la couche greffée à la surface de l'alliage. Cela met une nouvelle fois en évidence l'importante porosité de la couche polyaryle. Ces résultats sont confirmés par l'étude présentée Figure 62b. En effet, comme précédemment, lorsqu'une mesure identique est effectuée sur le même échantillon après une journée à l'air

libre, la conductivité de surface baisse à une valeur strictement identique à celle de la conductivité d'un échantillon d'alliage brut, soit 0,8. La couche d'alumine native semble s'être reformée à travers la couche organique déposée. Si l'échantillon est ensuite de nouveau décapé dans l'acide sulfurique pendant 30 min, une ré-augmentation de la conductivité de surface est observée, laissant supposer que la couche d'alumine a été re-décapée à travers la couche organique (la couche organique étant toujours parfaitement visible à l'œil nu). Un jour après ce re-décapage, la conductivité de surface a diminué et rejoint à nouveau celle de l'alliage non décapé. Ces résultats permettent de conclure clairement sur la structure perméable de la couche et tout particulièrement sur ses propriétés passivantes.

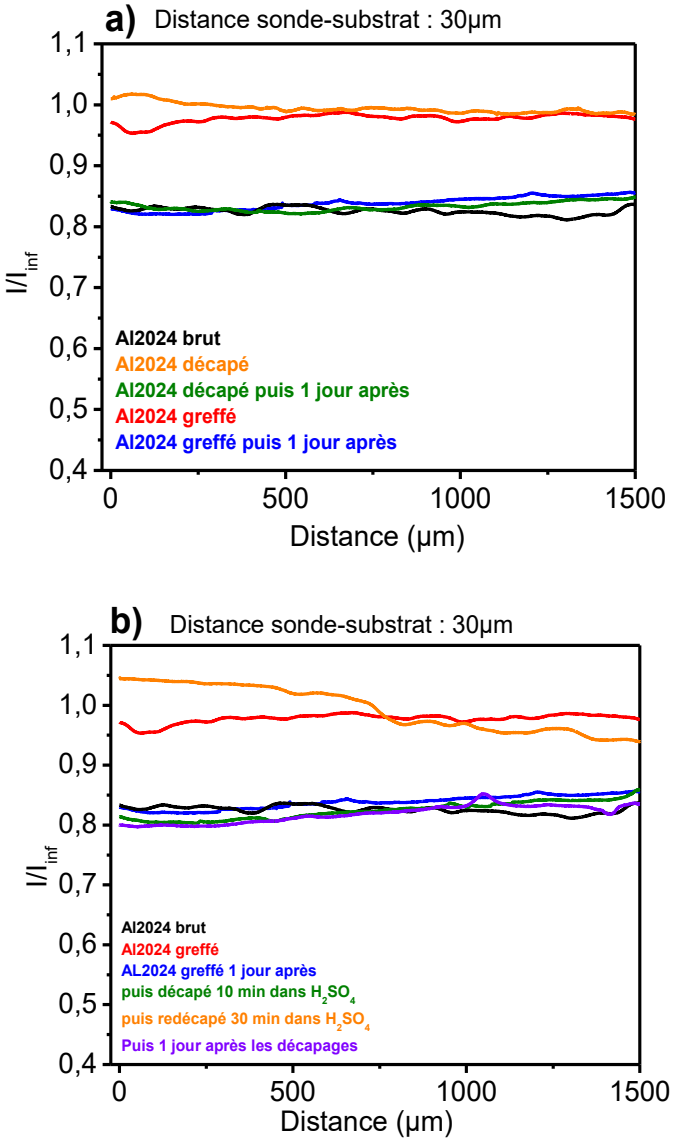

Figure 62: a) Linescans sur 1,5mm à la surface d'Al2024, Al2024 décapé, Al2024 décapé après 1 journée à l'air, Al2024 greffé et Al2024 greffé après une journée à l'air b) Linescans sur 1.5mm à la surface d'Al2024 et Al2024 greffé avant et après décapages ; Iinf=100nA, R_T=50microns, Etip=0,3V, Esub=-1V, distance sonde-substrat =30µm , dans une solution de Fc/DMF (10mM) + NBU_4PF_6 (100mM) Electrode de référence : Ag/$AgNO_3$

A noter, que ces résultats expliquent également les mauvais résultats obtenus lors des tests anticorrosion industriels.

Enfin, il est impératif de s'assurer que les observations faites par SECM ne sont pas la signature d'un décapage acide affectant la couche organique greffée. A l'œil nu, aucune différence n'est remarquée entre un échantillon greffé et un échantillon greffé et décapé. En effet, la couleur orangée du film n'est pas altérée par le processus. Des études IR et XPS avant et après décapage de la couche d'alumine à l'acide sulfurique sont de plus effectuées pour confirmer cette observation (Figure 63). L'analyse IR post-décapage met en évidence deux bandes intenses à 1350 et 1520 cm^{-1}, caractéristiques du groupement NO_2, ainsi qu'une autre bande à 1600 cm^{-1} indiquant la présence de groupements phényles.

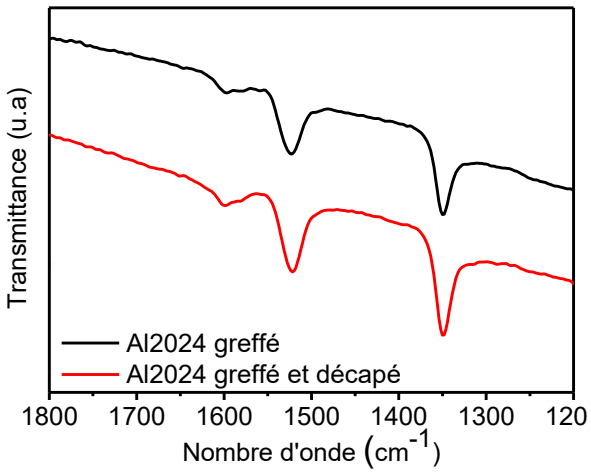

Figure 63: Spectres infrarouges obtenus sur une surface d'Al2024-T3 greffée avec le 4-nitrobenzènediazonium (NBD) et une surface greffée et décapée 30min à l'acide sulfurique -1524cm^{-1} (NO_2), 1349cm^{-1}(NO_2)

Le spectre obtenu est donc parfaitement similaire à celui sans décapage acide, notamment au niveau de l'intensité des bandes caractéristiques du revêtement. En parallèle, une analyse XPS a été réalisée sur ce même échantillon. Comme en atteste le Tableau 13, les pourcentages atomiques obtenus après intégration du C1s, O1s, N1s, Al_{ox} et $Al_{mét}$ sont identiques avant et après le décapage, ce qui témoigne que le film n'est pas altéré par les décapages dans l'acide sulfurique.

Tableau 13: Pourcentages atomiques après intégration du C1s, O1s, N1s, Al_{ox}, $Al_{mét}$ pour un Al2024 greffé et Al2024 greffé et décapé

	Al2024 greffé 2min (%at)	Al2024 greffé 2min + décapage acide (%at)
Al_{ox}	1,5	1,4
$Al_{mét}$	0	0,1
N1s	8,5	9
C1s	72	71,5
O1s	18	18

3.6 Essais d'anodisation à l'échelle laboratoire

La possibilité de reformer l'alumine à travers la couche organique greffée comme révélée par SECM peut à première vue être un défaut important du film. Comme lors des tests industriels, sa capacité à servir de couche de protection vis-à-vis de la corrosion est lourdement remise en question. Néanmoins, le phénomène de reformation de l'alumine révélé par SECM ouvre une piste intéressante sur une possible association film organique / traitement d'anodisation. Ce traitement de surface, basé sur la croissance d'alumine électrochimiquement initiée, semble parfaitement combinable au greffage de diazonium à condition d'amorcer l'anodisation après la production du film et donc à travers la couche organique déjà greffée. En effet, l'ordre est essentiel car la réduction des sels de diazoniums nécessite d'être amorcée par la surface et ne peut pas être initiée spontanément par l'apport d'électrons issus de l'aluminium métallique au travers de la couche d'alumine isolante. Associer les propriétés d'adhésion de la couche organique avec les propriétés de passivation de solutions viables industriellement comme l'anodisation est donc envisageable à condition que le film résiste à l'application d'une tension élevée.

3.6.1 Détermination des paramètres d'anodisation

Il a été montré dans la partie précédente que le décapage à l'acide sulfurique n'abimait pas la couche organique greffée à la surface de l'alliage d'aluminium. Il est désormais nécessaire de déterminer les paramètres à appliquer à l'échelle laboratoire pour réaliser une anodisation à travers le revêtement.

Dans un premier temps, les paramètres d'anodisation de l'alliage brut sont établis. Différentes tensions sont testées pour anodiser la surface et déterminer la bonne tension à appliquer. Les conditions expérimentales testées sont les suivantes :

Conditions de l'essai 1 : Tension : 0,5V; Echantillon : 1,5cm^2 ; Temps d'anodisation : 30min ; Milieu : Acide sulfurique 1M ; Electrode de référence : Ag/AgCl, Contre-électrode : Platine

Conditions de l'essai 2 : Tension : 15V; Echantillon : 1,5cm^2 ; Temps d'anodisation : 20min ; Milieu : acide sulfurique 1M ; Electrode de référence : Ag/AgCl; Contre-électrode : Platine

Le montage utilisé est un montage à 3 électrodes où l'on retrouve une contre-électrode de platine et une électrode de référence Ag/AgCl couplées à un potentiostat PGZ301 VoltaLab (Figure 64). De l'acide sulfurique ([H_2SO_4]=1M) est utilisé pour réaliser l'oxydation anodique sulfurique (OAS). L'ensemble du montage est placé dans un bain d'eau froide pour éviter les possibles échauffements liés à l'application d'une tension élevée. Lors du processus d'anodisation, l'aluminium est oxydé et forme de l'alumine Al_2O_3, tandis qu'à la cathode, les ions H^+ sont réduits en dihydrogène, ce qui conduit à la réaction globale suivante :

$$2Al + 3H_2O \rightarrow 3H_2 + Al_2O_3 \text{ (Équation globale)}$$

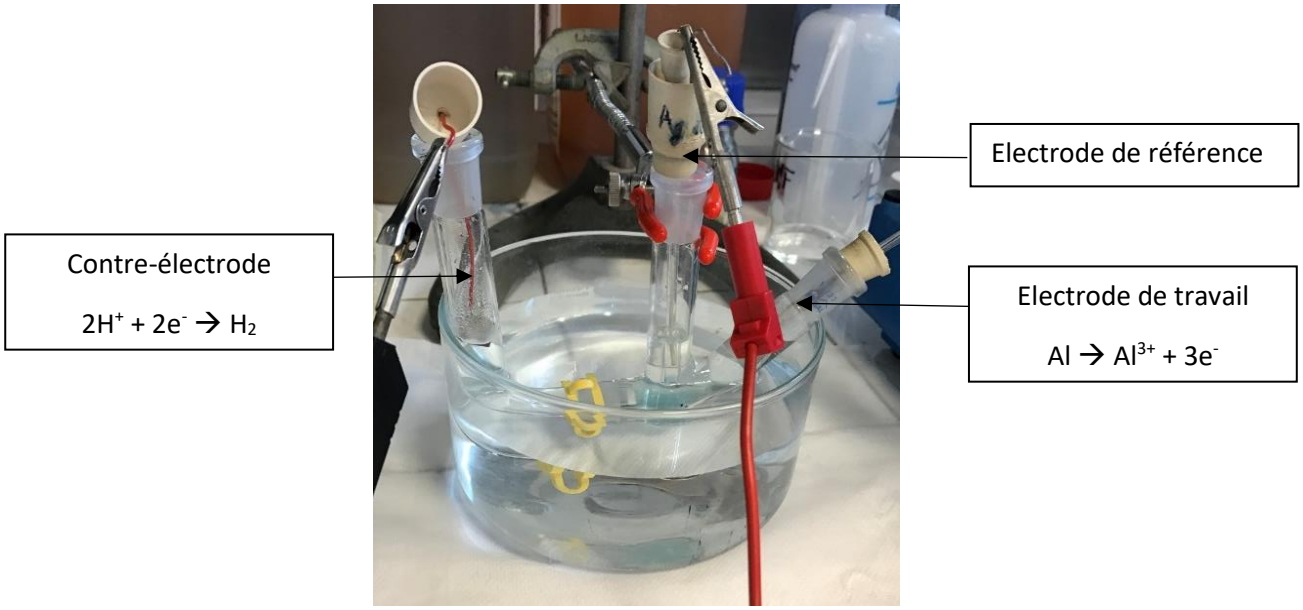

Figure 64: Dispositif électrochimique d'anodisation, Electrode de référence : Fil d'argent, Contre électrode : plaque de platine, solution : Acide sulfurique 1M

Ensuite, un suivi de conductivité de type linescan est réalisé par SECM à la surface des échantillons « anodisés » pour s'assurer de la présence de la couche anodique. Lors d'une anodisation, la dissolution de l'alumine par l'acide sulfurique entre en compétition avec la formation de la couche anodique épaisse. Pour garantir la formation de cette couche, il est nécessaire d'appliquer un potentiel suffisamment élevé pour s'assurer que la vitesse de formation de l'alumine soit supérieure à celle de sa dissolution.

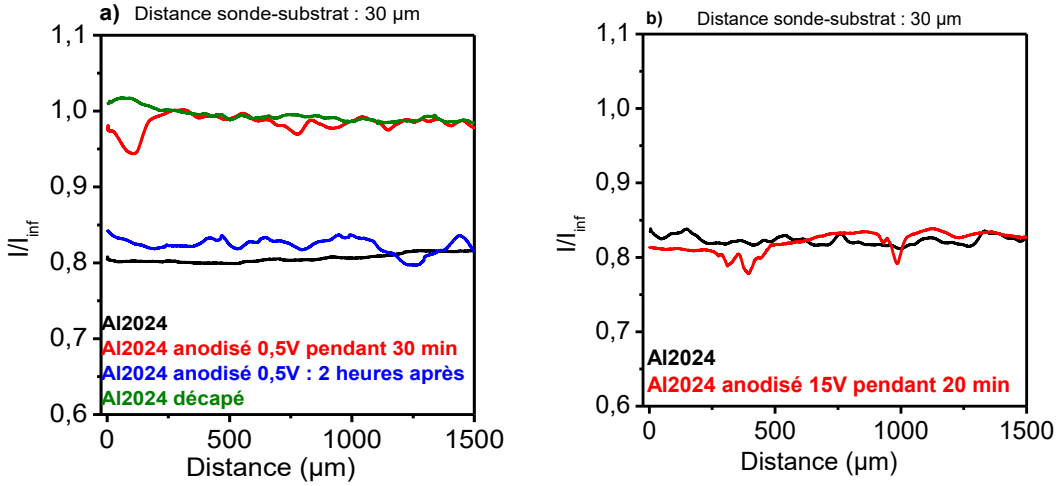

Figure 65 : a) Linescans sur 1,5mm à la surface d'Al2024 et Al2024 anodisé (essai 1) ; b) Linescans sur 3µm à la surface d'Al2024 et Al2024 anodisé (essai 2) ; Iinf=100nA, Rg=50microns, Etip=0,3V, Esub=-1V, distance sonde-substrat =30µm , dans une solution de Fc/DMF (10mM) + NBU_4PF_6 (100mM) Electrode de référence : $Ag/AgNO_3$

Dans le cas de l'essai 1 (Figure 65a), la conductivité mesurée à l'UME lors du balayage de la surface de l'échantillon « anodisé » montre une conductivité équivalente à celle obtenue sur un alliage simplement décapé à l'acide sulfurique. Il semble évident que le peu d'alumine formée lors du processus d'anodisation a immédiatement été décapée. La tension appliquée n'est donc pas suffisante pour générer la formation de la couche de protection anodique. Dans le cas de l'essai 2, présenté en Figure 65b, la conductivité à la surface du substrat post-anodisation est la même que pour l'alliage brut non décapé, soit 0,8. Dans ces conditions, l'anodisation semble avoir fonctionné car la conductivité de surface n'a pas augmenté, la dissolution n'a pas pris le dessus sur la formation de la couche anodique et la couche d'alumine n'est donc pas décapée. Le simple fait que la conductivité n'augmente pas atteste du bon fonctionnement du procédé d'anodisation. Néanmoins, à ce stade, l'épaisseur de la couche anodique formée reste à évaluer.

3.6.2 Mise en évidence de l'anodisation par SECM

Pour confirmer le fonctionnement de l'anodisation lors de l'essai 2, une caractérisation SECM en mode feedback est entreprise dans les mêmes conditions que celles réalisées précédemment dans ce chapitre (Figure 66). Dans cette expérience, le potentiel appliqué au substrat est choisi pour favoriser la réduction du médiateur rédox à la surface de l'échantillon. L'objectif est d'appliquer une tension suffisamment négative pour forcer le passage des électrons à travers la couche d'alumine et ainsi observer une différence entre l'alliage brut, possédant une fine couche d'alumine et l'alliage anodisé. En effet, dans le cas d'une couche très fine comme l'alumine native (quelques nm), le passage des électrons doit pouvoir être forcé en appliquant une tension très négative au substrat (pouvant également engendrer la réduction de l'alumine).

Deux suivis de conductivité de surface ont donc été réalisés à proximité de ces échantillons. Lorsque le courant imposé au substrat varie de -1V à -1,8V, on note une importante augmentation du courant mesuré à la sonde, seulement lorsqu'elle est placée à la surface de l'alliage brut. Aucune augmentation n'est observée lorsque le déplacement est effectué à la surface de l'échantillon anodisé, ce qui atteste que les électrons ne passent pas à travers la couche. Cela laisse supposer que la couche anodique est plus épaisse que sur l'échantillon d'Al2024 brut et donc que le procédé d'anodisation a bien formé une couche passivante.

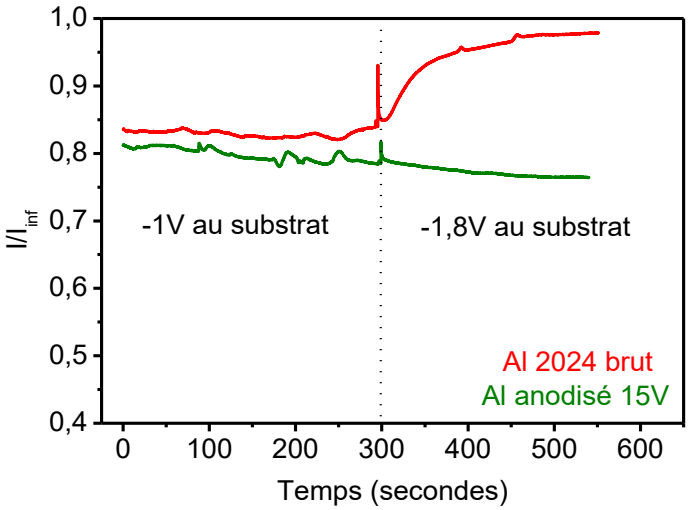

Figure 66: Suivi de l'évolution de la conductivité de surface d'un Al2024 et d'un Al2024 anodisé à différents Esub (Esub=-1V et Esub=-1,8V); Iinf=100nA, Rg=50microns, Etip=0,3V, distance sonde-substrat =30µm , dans une solution de Fc/DMF (10mM) + NBU_4PF_6 (100mM) Electrode de référence : Ag/$AgNO_3$

Un suivi XPS a été réalisé avant et après anodisation. La Figure 67 présente l'évolution du pic Al2p. La disparition de la contribution de l'Al métallique est ici observée. Comme le montre le Tableau 14, ces résultats sont confirmés par les pourcentages atomiques obtenus pour les deux contributions, Al_{ox} et $Al_{mét}$, du pic Al2p. En effet, le pourcentage atomique en Al métallique de 1,5% avant anodisation est de 0% après le traitement électrolytique, ce qui atteste du bon fonctionnement de l'anodisation et donc de l'épaississement de la couche d'alumine. Ce procédé a ensuite été appliqué sur un échantillon préalablement revêtu du film organique.

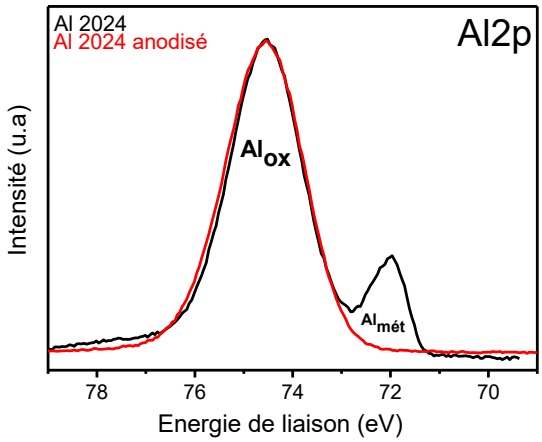

Figure 67: Pic XPS Al2p de la surface d'Al2024-T3 et Al2024-T3 anodisé

	Al2024 (%at)	Al2024 anodisé 15V (%at)
Al_{ox}	22,5	33
$Al_{mét}$	1,5	0

Tableau 14: Pourcentages atomiques en Al après intégration du C1s, O1s, N1s, Alox, Almét pour un Al2024-T3 et un Al2024-T3 anodisé

3.6.3 Schéma organisationnel du système bicouche

Compte tenu des études précédentes, la stratégie du traitement imaginé est celle présentée en Figure 68 où l'on retrouve dans un ordre précis, les trois étapes :

1. Greffage
2. Anodisation
3. Application de la peinture

L'idée est d'obtenir une structure finale similaire à celle schématisée. Un système bicouche serait ainsi produit et les propriétés des couches d'adhésion (film organique) et d'anticorrosion combinées (anodisation).

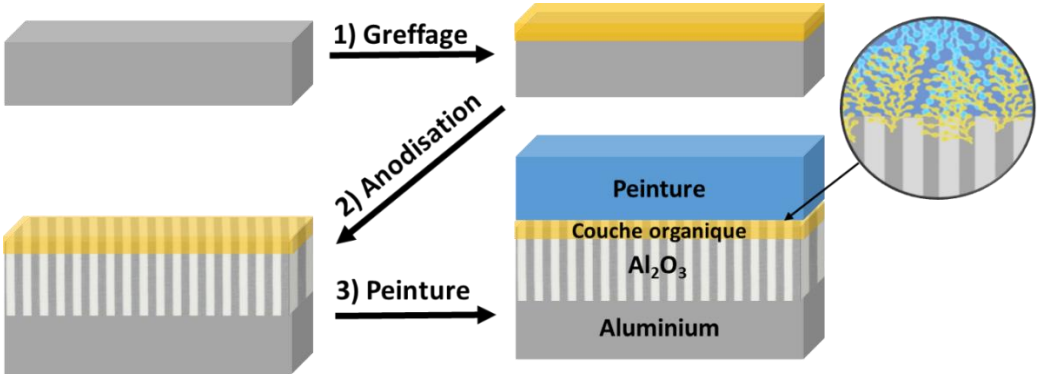

Figure 68: Schéma organisationnel envisagé pour combiner greffage organique et oxydation anodique sulfurique

Les paramètres d'anodisation étant définis, il est désormais possible de tester l'anodisation sur l'alliage d'aluminium préalablement greffé par la solution de sels de diazoniums.

3.6.4 Anodisation sulfurique sur Al2024-T3 greffé

Les essais d'anodisation à travers la couche organique de polynitrophénylène sont réalisés dans les conditions définies antérieurement, soit les conditions du second essai effectué :

Greffage :

- Taille de l'échantillon : 1.5cm^2
- Revêtement organique : greffage avec NBDT (2min en immersion)

Anodisation :

- Tension : 15V
- Temps d'anodisation : 20 min
- Solution : acide sulfurique 1M

Une fois greffé puis anodisé, un suivi de conductivité par linescans est réalisé par SECM à la surface de l'échantillon, pour s'assurer de la présence de la couche anodique et donc du fonctionnement de l'anodisation à travers la couche organique (Figure 69). Comme précédemment, la conductivité mesurée à la sonde à proximité de la surface anodisée est de 0,8, soit la même valeur que celle obtenue après anodisation sans le film organique. L'anodisation semble bien avoir lieu au travers du film organique préalablement greffé.

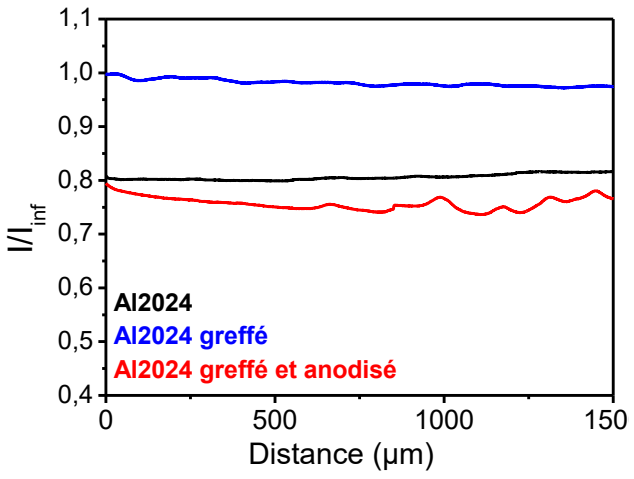

Figure 69:Linescans sur 1,5mm à la surface d'Al2024, Al2024 greffé et Al2024 greffé et anodisé ; Iinf=100nA, R_T=50microns, Etip=0,3V, Esub=-1V, distance sonde-substrat =30µm , dans une solution de Fc/DMF (10mM) + NBU4PF6 (100mM) Electrode de référence : Ag/$AgNO_3$

Pour s'assurer que le film n'est pas altéré par le traitement anodique, le film est ensuite étudié par IR et par spectroscopie XPS. Les résultats sont comparés à ceux obtenus avec un film organique n'ayant pas subi de traitement électrochimique anodique. Les résultats de l'analyse IR sont présentés en Figure 70. Après l'anodisation, l'étude IR met une nouvelle fois en

évidence deux bandes intenses à 1350 et 1520 cm^{-1}, caractéristiques du groupement NO_2, ainsi qu'une autre bande à 1600 cm^{-1} indiquant la présence de groupements phényles. Une bande très large est également visible à 700cm^{-1}. Cette bande, non visible sur les spectres des films greffés et non anodisés, est attribuée aux vibrations des liaisons Métal-O et donc de l'oxyde d'aluminium formés lors de l'anodisation[179].

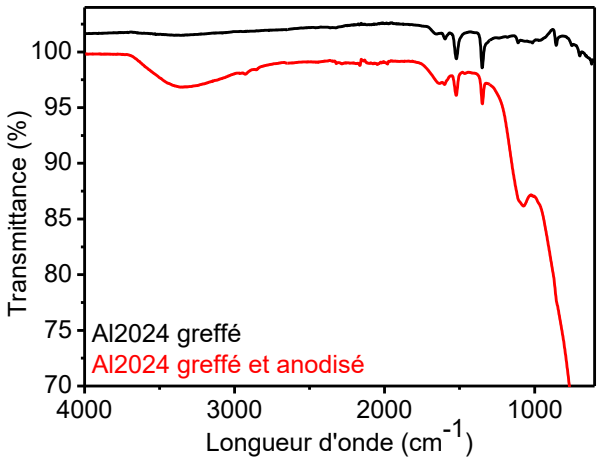

Figure 70: Spectre infrarouge obtenu sur une surface d'Al2024-T3 greffée avec le 4-nitrobenzènediazonium (NBD) et une surface d'Al2024-T3 greffée puis anodisée -1524cm^{-1} (NO_2), 1349cm^{-1}(NO_2), 700cm^{-1} (oxydes)

Le suivi XPS est présenté en Figure 71, le pic N1s présente une contribution principale à 406,5eV attribuée à la présence de la fonction NO_2. Une contribution secondaire à 401eV attribuée à la double liaison N=N est également présente.

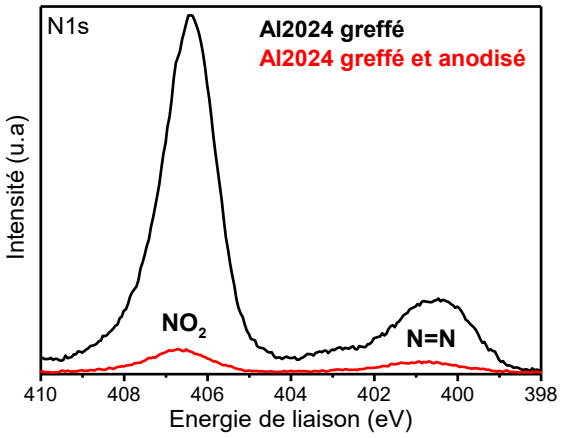

Figure 71: Pic XPS N1s de la surface d'Al2024 greffé et Al2024 greffé et anodisé, Ref: Alliage brut, Source X :K=1386.6eV avec monochromateur, Ep=160eV pour les spectres Survey, Ep=40eV pour les niveaux de coeur, calibration en énergie : N1s 406eV

	Al2024 greffé (%at)	Al2024 greffé et anodisé 15V (%at)
C1s	75	22
O1s	15.3	49.5
N1s	8.8	1.5
Al_{ox}	0,9	27

Tableau 15:Pourcentages atomiques après intégration du C1s, O1s, N1s, Alox, pour un Al2024 greffé et Al2024 greffé+ anodisé

La présence du film organique après anodisation est donc bien confirmée. Ces résultats concordent avec l'analyse IR et témoignent que réaliser une anodisation à travers un film

organique poreux est une opération envisageable. Les pourcentages atomiques après intégration du C1s, O1s, N1s et Al2p sont néanmoins différents de ceux calculés avant anodisation (Tableau 15). L'XPS étant une analyse de surface, le film est peut-être moins perceptible à cause du traitement d'anodisation et la croissance d'alumine, voire quelque peu altéré physiquement. Il est donc désormais nécessaire de déterminer si le film peut jouer le rôle de primaire d'adhésion pour améliorer les propriétés d'adhésion des couches d'anodisation avec les peintures aéronautiques.

3.7 Conclusion

La SECM s'est révélée être une méthode parfaitement adaptée à la caractérisation de nos films. En effet, les études de conductivité de surface mises en place ont permis de confirmer l'importante porosité de la couche organique greffée, ce qui est à l'origine de son faible pouvoir passivant. Les linescans SECM ont également mis en évidence la reformation de l'alumine décapée dans l'acide sulfurique lors du dépôt du film. Les analyses XPS ont quant à elle montré que l'alumine peut être redécapée à travers la couche organique sans l'abimer et se reformer après le décapage acide. Ce phénomène peu intuitif peut à première vue être un inconvénient pour la couche car ses propriétés de passivation sont une nouvelle fois lourdement remises en cause. Cependant, en vue d'un couplage avec une solution anticorrosion déjà existante, la reformation de l'alumine est la signature d'un atout non négligeable. En effet, il est possible d'imaginer l'association du film organique avec les procédés d'anodisation. A défaut de pouvoir greffer la couche organique directement à la surface de la couche anodique, il est possible de profiter de la porosité du film révélée par SECM pour amorcer la croissance de la couche d'alumine à travers et parvenir ainsi à la formation d'une structure bicouche.

Les paramètres d'anodisation déterminés à l'échelle laboratoire ont permis de réaliser une première série d'échantillons d'alliage 2024 greffés et anodisés. Les analyses XPS et IR de l'Al2024 greffé et anodisé ont confirmé la bonne résistance du film polymérique à l'application d'une tension élevée et à la formation d'une couche anodique sous-jacente. Le prochain chapitre traitera donc des propriétés d'adhésion et anticorrosion du couplage innovant film greffé / couche passivante.

CHAPITTRE 4

Couplage du film organique aux solutions anticorrosion existantes

4.1 COUCHE ORGANIQUE ET ANODISATION……... 105

4.2 COUCHE ORGANIQUE ET CONVERSION TRIVALENTE (SURTEC 650)…….. 120

4.3 CONCLUSION…… 134

4.1 Couche organique et anodisation

Les protocoles d'étude SECM des couches greffées ont mis en avant la reformation de l'alumine à travers la couche. Les essais d'anodisation à travers la couche organique présentés dans le chapitre précédent se sont avérés possibles. C'est pourquoi, des premiers essais industriels sont entrepris pour évaluer les propriétés d'adhésion et anticorrosion du couplage entre le film greffé et la couche anodique. Pour parvenir aux meilleurs résultats aux tests industriels, des solutions seront ensuite développées, principalement dans le but d'accroitre l'apport du film organique sur les propriétés d'adhésion des couches anticorrosion. En parallèle, l'organisation et la structure des échantillons greffés et anodisés seront explorées pour mieux comprendre l'agencement de la solution et ainsi pouvoir présenter des interprétations mécanistiques.

Enfin, ce type de combinaison est envisagé et testé avec d'autres revêtements anticorrosion et notamment les solutions au chrome trivalent qui présentent régulièrement des problèmes d'adhésion peinture. Ces solutions, applicables par pulvérisation, offrent l'avantage de pouvoir être couplées aux greffages de diazonium par gel présentés dans le chapitre précédent, et permettraient donc de se passer des traitements par immersion.

NB : Il est important de noter que lorsque l'anodisation est mentionnée dans l'ensemble des expérimentations suivantes, il s'agit toujours d'une anodisation sulfurique colmatée (45min d'anodisation à 15V dans l'acide sulfurique puis colmatage 45min d'immersion dans l'eau à 98°C).

4.1.1 Résultats des tests industriels

Le dispositif bicouche développé dans le chapitre 3 est soumis aux tests industriels déjà évoqués précédemment. Pour rappel, il s'agit de deux tests anticorrosion et d'un test d'adhésion par quadrillage. Les résultats de résistance au brouillard salin sont présentés dans le Tableau 16 suivant :

Tableau 16:Résultats des tests de tenue au brouillard salin (avec greffage et anodisation colmatée)

Echantillons	Tenue brouillard salin après 2000h (piqûres/dm²)
Alliage Al 2024-T3	≃50 piqûres/dm²
Al2024-T3 + film organique 2 min	≃30 piqûres/dm²
Al2024-T3 + OAS colmatée	0 piqûre/dm²
Al2024-T3 + OAS colmatée + film organique 2 min	0 piqûre/dm²

Comme attendu, la tenue au brouillard salin est nettement plus élevée après le traitement d'anodisation, aucune piqûre de corrosion n'apparait durant les 2000h d'exposition en atmosphère saline. La présence de la couche organique n'impacte pas négativement la résistance à la corrosion de la couche d'anodisation car la tenue au brouillard salin de la couche anodisée et greffée est le même qu'en absence du greffage. L'anodisation avec greffage valide parfaitement la norme. Concernant les tests de corrosion filiforme, les résultats de la Figure 72 et du

Tableau 17 montrent que l'anodisation couplée au greffage organique obtient un résultat similaire à l'anodisation sans greffage, soit une propagation de la corrosion inférieure à 0,5mm. Le film polymérique servant de primaire d'adhésion n'impacte pas les résultats anticorrosion de la couche anodisée. La norme EN NF 3665 est donc respectée. Ainsi, le couplage couche anodisée et greffage organique semble donc parfaitement fonctionner car il valide l'ensemble des tests de corrosion.

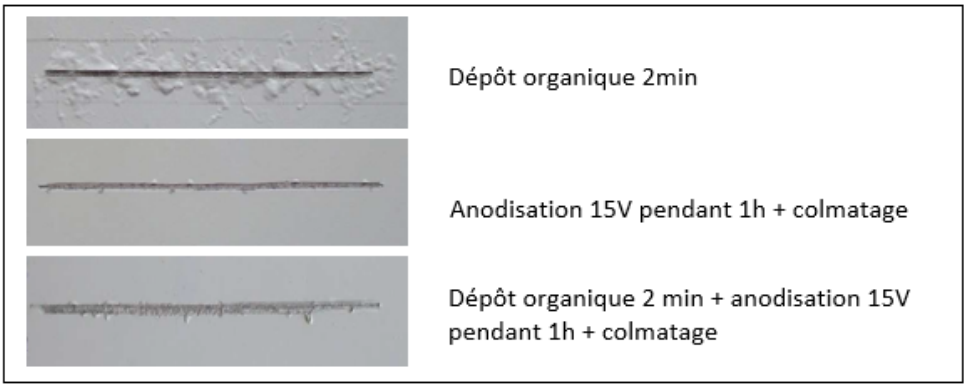

Figure 72: Résultats des tests de corrosion filiforme (avec greffage et anodisation colmatée)

Tableau 17:tableau récapitulatif des résultats des tests de corrosion filiforme (avec greffage et anodisation colmatée)

Echantillons	Longueur majoritaire m	Validation du test
Al2024-T3 + film organique 2 min	5 mm	Non
Al2024-T3 + OAS colmatée	< 0,5 mm	Oui
Al2024-T3 + OAS colmatée + film organique 2 min	< 0,5 mm	Oui

L'objectif à atteindre lors des tests de quadrillage est une adhésion de grade 0 ou 1, soit quasiment aucun décollement de la peinture. Ce résultat, présenté en Figure 73a, est bien évidemment obtenu lorsque l'anodisation réalisée est une anodisation non colmatée. En effet, les pores formés lors de l'anodisation permettent l'ancrage de la peinture et donc garantissent une excellente adhésion. Lorsque cette couche est colmatée, ses pores sont obstrués et cela se répercute directement sur les propriétés d'adhésion. Un grade 5 est ainsi obtenu (Figure 73b).

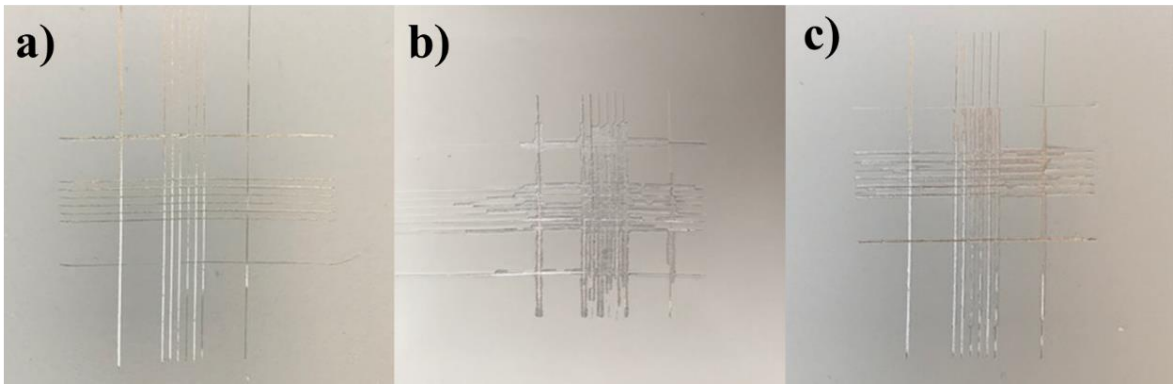

Figure 73: a) Grade 1 obtenu sur Al2024-T3 anodisé et non colmaté, b) Grade 5 obtenu lors du test d'adhésion sèche sur Al2024-T3 anodisé et colmaté, c) Grade 5 obtenu sur Al2024-T3 greffé avec le NBDT puis anodisé et colmaté

Concernant la combinaison greffage organique/couche anodisée, un grade 5 est également obtenu lors du test de quadrillage (Tableau 18 et Figure 73c).

Tableau 18:Résultats des tests d'adhésion peinture (avec greffage et anodisation colmatée)

Echantillons	Adhésion avec greffage NBDT
Alliage Al 2024-T3	Grade 0
2024-T3 + film organique 2 min	Grade 0
2024-T3 + OAS non colmatée	Grade 1
2024-T3 + OAS colmatée	Grade 5
2024-T3 + OAS colmatée + film organique 2 min	Grade 5

Dans ces conditions, l'adhérence peinture est similaire à celle obtenue sans le revêtement organique, la couche greffée ne joue donc pas son rôle de primaire d'adhésion et les propriétés d'adhérence sont insuffisantes pour satisfaire la norme NF EN ISO2409 comme désiré (grade 0 ou 1). Ce résultat était prévisible car comme évoqué en 2.4.1, il est fort plausible que les excellentes propriétés d'adhésion obtenues sur Al2024-T3 greffé ne soient pas due à la présence du film organique mais uniquement à la rugosité du substrat laminé. Les tests d'adhésion réalisés sur Al2024 non revêtu attestent de cela puisqu'ils ont obtenu les mêmes résultats d'adhésion sans greffage préalable.

Dans les conditions actuelles, ce résultat démontre qu'il est impératif de modifier le revêtement organique pour parvenir à une amélioration significative de l'adhésion et ainsi accroître les propriétés d'adhésion de l'OAS colmatée en vue d'une possible industrialisation.

4.1.2 Amélioration de l'adhésion peinture

Le greffage du film organique à la surface de l'aluminium est utilisé pour assurer un rôle de primaire d'adhésion afin d'améliorer les propriétés d'adhérence peinture des anodisations colmatées. Néanmoins, les résultats précédemment obtenus lors des tests de quadrillage ont montré que dans les conditions actuelles de greffage, le film ne garantit pas l'adhésion souhaitée.

4.1.2.1 Impact de la mouillabilité

Pour améliorer les propriétés d'adhésion du film post-anodisation, la mouillabilité du film est étudiée. En effet, les propriétés d'adhésion avec la peinture peuvent être liées à la capacité de la peinture à pénétrer dans le film. La peinture étant une peinture époxy à base aqueuse, il peut sembler intéressant d'accroitre la mouillabilité de la couche greffée pour accroître

l'imprégnation de la peinture dans le film. Pour cela, la modification de la fonction portée par le diazonium semble la solution la plus adéquate.

Différents sels de diazoniums sont synthétisés à partir de l'amine correspondante, selon la technique dite de « one-pot » expliquée dans le chapitre bibliographique. Les trois sels de diazoniums sélectionnés sont choisis selon l'hydrophilie des fonctions portées et sont listés et présentés ci-dessous (Figure 74) :

- 4-carboxybenzènediazonium (fonction –COOH)
- 3,5-dinitrobenzènediazonium (Bi-NO_2)
- 4-heptadécafluorooctylbenzènediazonium (fonction C_8F_{17})

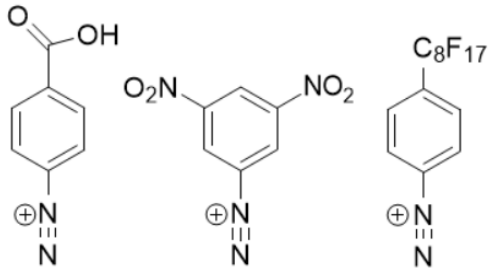

Figure 74: 4-carboxybenzènediazonium, 3,5-dinitrobenzènediazonium et 4-heptadécafluorooctylbenzènediazonium

A noter qu'un diazonium hydrophobe portant une longue chaine fluorée est utilisé comme contre-exemple pour attester de l'impact de la mouillabilité en cas de résultat conforme aux attentes (Diazonium greffé par réduction électrochimique dans l'acétonitrile). Après greffage de ces différents diazoniums à la surface d'un échantillon d'Al2024-T3 laminé, des mesures d'angle de contact sont effectuées avec une goutte d'eau et les angles obtenus sont présentés dans Tableau 19 ci-dessous :

Tableau 19: Angles de contact mesurés selon la fonction portée par le diazonium

Fonction testée	Angle de contact
Al2024-T3	92°
NO_2	67°
COOH	55°
Bi-NO_2	90°
C_8F_{17}	133°

L'angle de contact le plus faible et par conséquent, la mouillabilité la plus élevée sont obtenus lors de l'utilisation d'un diazonium portant des fonctions carboxyliques, avec un angle de contact de 55°. Le diazonium portant une double fonction nitro obtient quant à lui un angle de contact de 90° à la surface de l'Al2024-T3 laminé. A première vue, la valeur de l'angle obtenu peut sembler surprenante. Cependant, l'encombrement stérique causé par la présence des deux fonctions nitro en méta de la fonction diazonium peut limiter la polymérisation et rendre ainsi le film moins épais que celui obtenu avec le NBDT, à l'image des travaux de Podvorica[180]. Ce film, fin et poreux, possède ainsi une mouillabilité probablement impactée par celle de la surface brute de l'alliage sous-jacent qui explique la valeur élevée de l'angle observé. Les échantillons d'Al2024-T3 greffés par le 4-carboxybenzènediazonium ainsi que les autres diazoniums mentionnés précédemment sont donc anodisés puis colmatés et les tests d'adhésion par quadrillage sont effectués de la même manière que les tests précédents. Les résultats obtenus sont les suivants (Tableau 20) :

Tableau 20 :Résultats des tests d'adhésion selon la fonction portée par le diazonium choisi

Fonction testée	Adhésion sèche
NO_2 (Ref)	Grade 5
COOH	Grade 5
Bi-NO_2	Grade 5
C_8F_{17}	Grade 5

L'ensemble des diazoniums testé dans le cadre de cette expérience a obtenu un grade 5 au test de quadrillage. Le carboxybenzenediazonium apporte certes l'angle de contact le plus faible et donc une meilleure mouillabilité de surface mais il ne permet pas une meilleure adhésion peinture que le NBD classiquement utilisé. Ces résultats montrent que la mouillabilité de la couche n'a pas d'impact majeur sur les propriétés d'adhésion peinture. Il est donc nécessaire de se tourner vers une autre alternative.

4.1.2.2 Interaction entre la fonction chimique et la peinture

L'alternative proposée est basée sur la modification de la fonction portée par le diazonium greffé afin d'interagir chimiquement avec l'un des composants de la peinture appliquée. Il est envisageable de fonctionnaliser la surface en vue de mimer les réactions de réticulation ayant lieu dans la peinture à l'interface alliage/peinture. L'obtention de liaisons covalentes entre le film greffé et la peinture doit pouvoir garantir une adhésion peinture accrue.

Les peintures utilisées dans ce projet sont des peintures à base aqueuse contenant un agent réticulant, le triéthylènetétramine (TETA) et un pré-polymère époxy, le bisphénol A diglycidyl éther (DGEBA). Après application de la peinture, la réticulation est amorcée par chauffage à 80°C de l'échantillon peint. Comme visible sur la Figure 75, les groupements amines du TETA réagissent avec les groupements époxy du DGEBA pour former un alcool secondaire et une amine secondaire, qui pourra réagir une nouvelle fois avec une seconde fonction époxy du DGEBA. Une fois la réticulation terminée, un poly-époxyde est obtenu à la surface de l'échantillon.

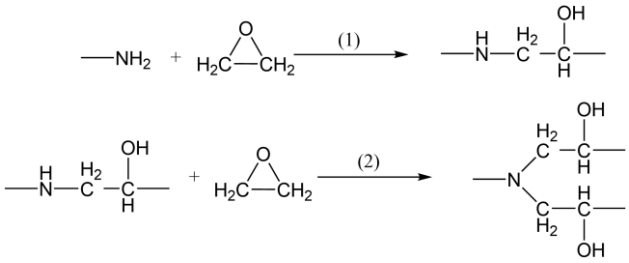

Figure 75: Réaction de réticulation entre une amine et un époxy dans les peintures époxy à base aqueuse

Dans notre cas, il semble possible d'imaginer deux solutions pour mimer les réactions de réticulation de la peinture directement à la surface en vue d'accroître l'adhésion d'une couche anodisée colmatée:

- Solution 1 : le greffage d'un diazonium portant une fonction nucléophile pouvant attaquer les fonctions époxy portées par le prépolymère (DGEBA)
- Solution 2 : le greffage d'un diazonium portant une fonction électrophile pouvant se faire attaquer par les fonctions nucléophiles de l'agent réticulant (TETA)

Solution 1 : Adhésion sur des surfaces fonctionnalisées par des diazoniums portant des groupements nucléophiles

Pour promouvoir l'adhésion à la surface de la couche anodisée et colmatée, le greffage d'un diazonium portant une fonction amine comme le 4-aminobenzènediazonium ou le 4-(2-aminoéthyl)benzènediazonium semble la solution la plus intuitive. Ceci est donc la première solution envisagée. Il est cependant possible que sitôt formées, les fonctions diazoniums soient attaquées par les fonctions amines liées au cycle aromatique et entrainent la formation d'un triazène (R-N=N-NH-R) comme montré en Figure 76.

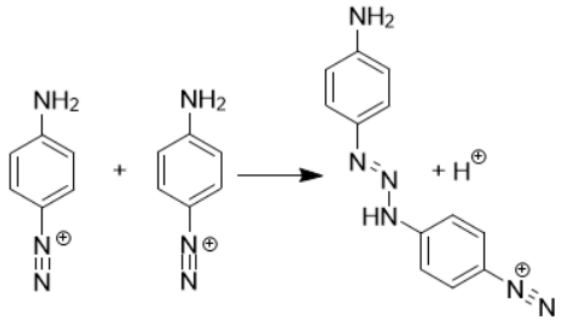

Figure 76: Formation d'un composé triazène à partir du 4-aminobenzènediazonium

Ces cations diazoniums portant des fonctions aminées ont été synthétisés en one-pot à partir de l'amine correspondante dans l'acide sulfurique et en présence de nitrite de sodium. Cependant, les spectres IR obtenus après greffage couplés à l'analyse XPS des échantillons ont montré que le greffage sur l'Al2024-T3 ne fonctionne pas en spontané avec ces deux cations diazoniums.

Les fonctions portées par le cation diazonium étant des groupements électro-donneurs, les coefficients de Hammett sont faibles (-0,66 pour $–NH_2$ et 0,17 pour $–Et-NH_2$), ce qui diminue le potentiel de réduction du cation diazonium et par conséquent diminue la chance de réaliser un éventuel greffage spontané. Pour greffer ces diazoniums, il aurait été nécessaire d'utiliser un potentiostat et de réaliser un électrogreffage. Cependant, cette solution, difficilement industrialisable, est exclue dans le cadre de ce projet.

Solution 2 : Adhésion sur des surfaces fonctionnalisées par des diazoniums portant des groupements électrophiles

Dans l'idéal, la synthèse d'un aryle diazonium portant une fonction époxy semble la solution la plus adéquate pour mimer la réaction de réticulation de la peinture. Cependant, aucune molécule commerciale portant à la fois une fonction amine aromatique et une fonction époxy n'existe à notre connaissance. Il a donc été nécessaire de se tourner vers d'autres fonctions électrophiles. C'est le cas du carbonyle. Le carbonyle est une fonction électrophile qui présente l'avantage de se faire facilement attaquer par les amines. Sa réactivité dépend principalement de son substituant. L'utilisation d'un chlorure d'acyle très réactif est impossible car sa synthèse serait remise en question par l'instabilité de l'amine correspondante. En effet, la fonction nucléophile NH_2 attaquerait le chlorure d'acyle. L'utilisation d'un acide carboxylique a déjà montré lors des tests de mouillabilité que cette fonction n'apportait pas les performances de primaires d'adhésion souhaitées. Il s'avère que la réaction de formation d'un amide à partir d'une amine et d'un acide carboxylique est une réaction lente et délicate car il faut déshydrater le sel

d'ammonium formé (Figure 77). Pour assurer sa déshydratation, il est nécessaire de chauffer à une température élevée (environ 100°C). Dans le cadre de ce projet, l'échantillon est seulement chauffé à 80°C pour assurer la réticulation de la peinture et cette température de chauffage n'est pas modifiable car elle est adaptée au protocole d'application du fabricant. Ceci explique le grade 5 précédemment obtenu lors des tests d'adhésion avec ce sel de diazonium. L'utilisation d'un cation diazonium portant une fonction carboxyle pour créer des liaisons covalentes avec la peinture n'est donc pas une solution envisageable.

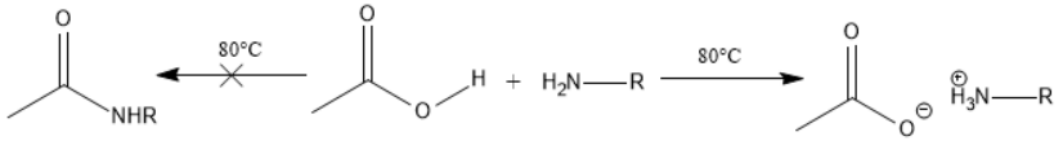

Figure 77: Réaction d'une amine avec un carboxyle selon la température du milieu réactionnel

Nous nous sommes donc tournés vers deux types de fonctions carbonyles, les fonctions ester et amide. Les diazoniums correspondants, respectivement le 4-carboxymethylbenzènediazonium (ester) et le 4-carbamoylbenzènediazonium (amide), sont solubles et stables en solution aqueuse. Dans le cas de l'ester, la réaction visée est celle présentée en Figure 78 où l'on observe après réticulation, la réaction entre l'amine de l'agent réticulant et les fonctions carbonyles portées par le primaire d'adhésion.

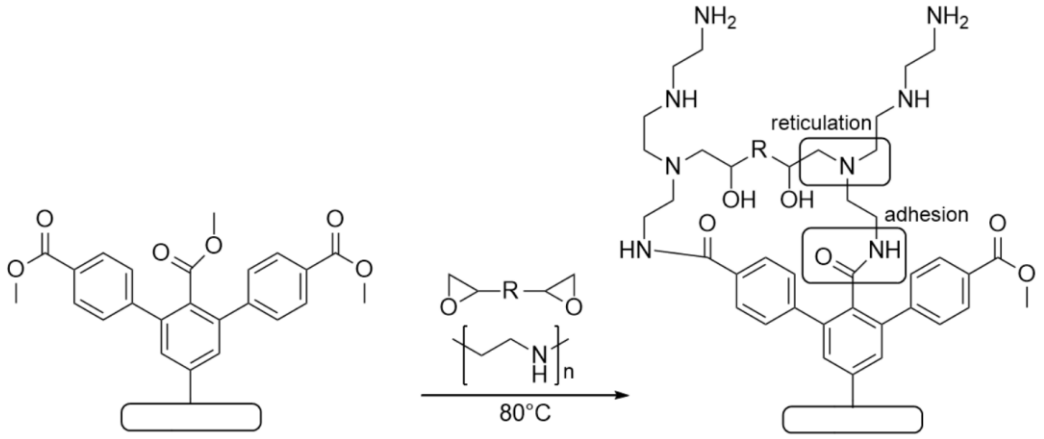

Figure 78: Schéma de la réticulation possible entre un film polymérique greffé à la surface de l'aluminium et fonctionnalisé par des fonctions ester avec les fonctions amine de l'agent réticulant de la peinture

Cependant, la réaction est plus délicate à appréhender dans le cas de l'amide car il est possible que les deux solutions présentées ici puissent fonctionner. En effet, la fonction amide possède à la fois une fonction carbonyle électrophile et une fonction amine nucléophile. Certes, le NH_2 de l'amide est moins nucléophile qu'une amine classique et le carboxyle moins électrophile

qu'une cétone, mais les deux réactions ne sont pas à exclure. Selon nous, en cas d'amélioration de l'adhésion, la réaction nucléophile entre le NH_2 de l'amide et la fonction époxy de la peinture est la réaction la plus probable car les fonctions époxy sont extrêmement réactives et le fait de chauffer à 80°C augmente la chance de déclencher la réaction. Par conséquent, ceci engendrerait l'ouverture du cycle époxy comme dans la Figure 79. La réaction entre l'amine de l'agent réticulant de la peinture et la fonction carbonyle de l'amide n'est cependant pas à exclure.

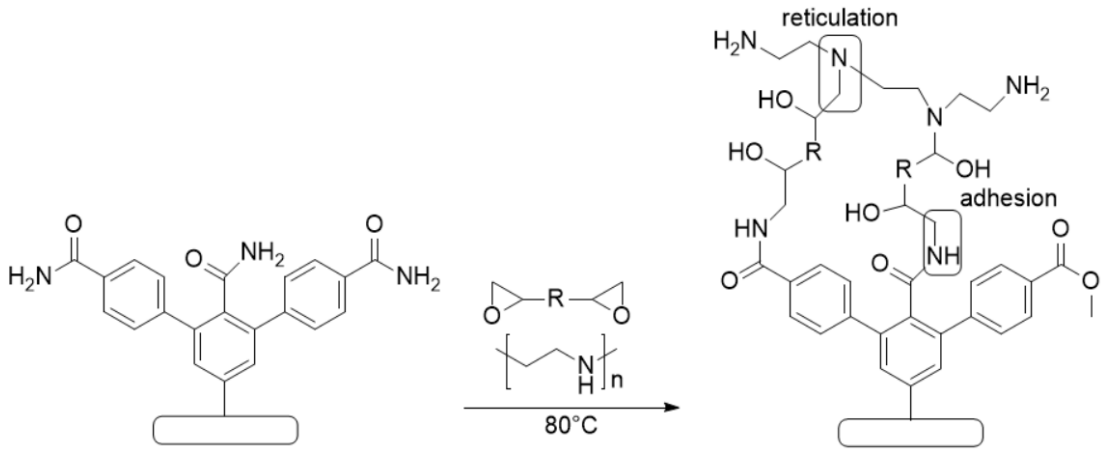

Figure 79 : Schéma de la réticulation possible entre un film polymérique greffé à la surface de l'aluminium et fonctionnalisé par des fonctions amides avec les fonctions époxy de la peinture

Pour valider ces essais, les deux diazoniums ont été synthétisés en « one-pot » à partir de l'amine correspondante dans les conditions suivantes :

4-carboxymethylbenzène diazonium

- Méthyl 4-aminobenzoate
- Nitrite de sodium 1,1eq
- Acide sulfurique 1M

4-carbamoylbenzènediazonium

- 4-Aminobenzamide
- Nitrite de sodium 1,1eq
- Acide sulfurique 1M

Les spectres IR obtenus après greffage sont présentés (en Annexes expérimentales : Caractérisation infrarouges des films) pour confirmer le bon fonctionnement du greffage. Les tests d'adhésion sont ensuite réalisés sur les échantillons greffés avec les diazoniums sélectionnés, anodisés et colmatés, toujours selon les mêmes paramètres que ceux réalisés précédemment. Comme visible sur la Figure 80 et le Tableau 21, un grade 1 est obtenu lors des tests d'adhésion sur les échantillons greffés avec le 4-carboxymethylbenzènediazonium (ester) et le 4-carbamoylbenzènediazonium (amide) puis anodisés et colmatés.

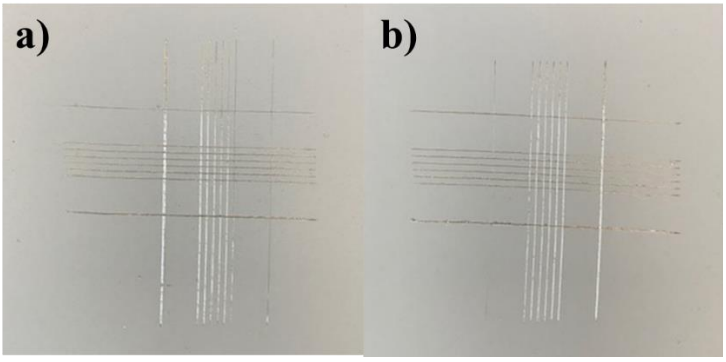

Figure 80: a) Grade 1 obtenu sur Al2024-T3 greffé avec le 4-carboxymethylbenzènediazonium, b) Grade 1 obtenu sur Al2024-T3 greffé avec le 4-carbamoylbenzènediazonium puis anodisé et colmaté

Tableau 21: Résultats des tests d'adhésion sur Al2024-T3 greffé, anodisé et colmaté selon la fonction portée par le diazonium

Fonction portée par le diazonium greffé	Adhésion sèche obtenue
$COOCH_3$	Grade 1
$CONH_2$	Grade 1

Ce résultat confirme la possibilité d'améliorer les propriétés d'adhésion d'une couche anodisée et colmatée en greffant préalablement un film organique fonctionnalisé pouvant réagir chimiquement avec les composants de la peinture utilisée. Le film greffé joue alors son rôle de primaire d'adhésion. De plus, les résultats des tests de BS et de corrosion filiforme sont similaires à ceux précédemment obtenus avec le sel de diazonium NBDT et valident donc l'ensemble des tests industriels.

C'est la toute première fois qu'une couche anodisée colmatée apporte de si bons résultats en adhésion peinture. Ce procédé peut s'ajuster à tout type d'anodisation et assurément s'adapter à un changement de composition des peintures en adaptant le choix du sel de diazonium.

4.1.3 Organisation des couches

Les propriétés d'adhésion et d'anticorrosion du couplage couche greffée/couche de protection anodique colmatée sont désormais démontrées. En effet, les tests industriels ont validé l'intérêt du couplage. Réaliser une anodisation à travers une couche organique greffée n'est pas réellement intuitif, c'est pourquoi il est difficile d'interpréter l'organisation de sa structure. Nous avons donc étudié la surface pour comprendre l'organisation de la structure bicouche.

A noter que pour l'ensemble des analyses réalisées dans le cadre de l'étude de l'organisation de la structure créée, le diazonium greffé est une nouvelle fois, le NBD. Il présente l'avantage

de pouvoir être suivi facilement par IR et XPS car sa signature spectroscopique est simple à identifier.

4.1.3.1 XPS par abrasion

Une nouvelle fois, la spectrométrie de photoélectrons, (XPS), est utilisée pour réaliser une étude élémentaire de la couche. Comme dans la partie 2.2.5.2.2, l'analyse spectroscopique est réalisée en profondeur après abrasion par des ions Ar^+ d'énergie 8000 eV. Les profils en épaisseur ont été effectués en suivant les pics N1s, C1s, O1s et Al2p. Les résultats sont présentés en Figure 81. Pour chaque élément, 4 niveaux d'abrasion sont présentés, à 0s, 60s, 420s et 1020s.

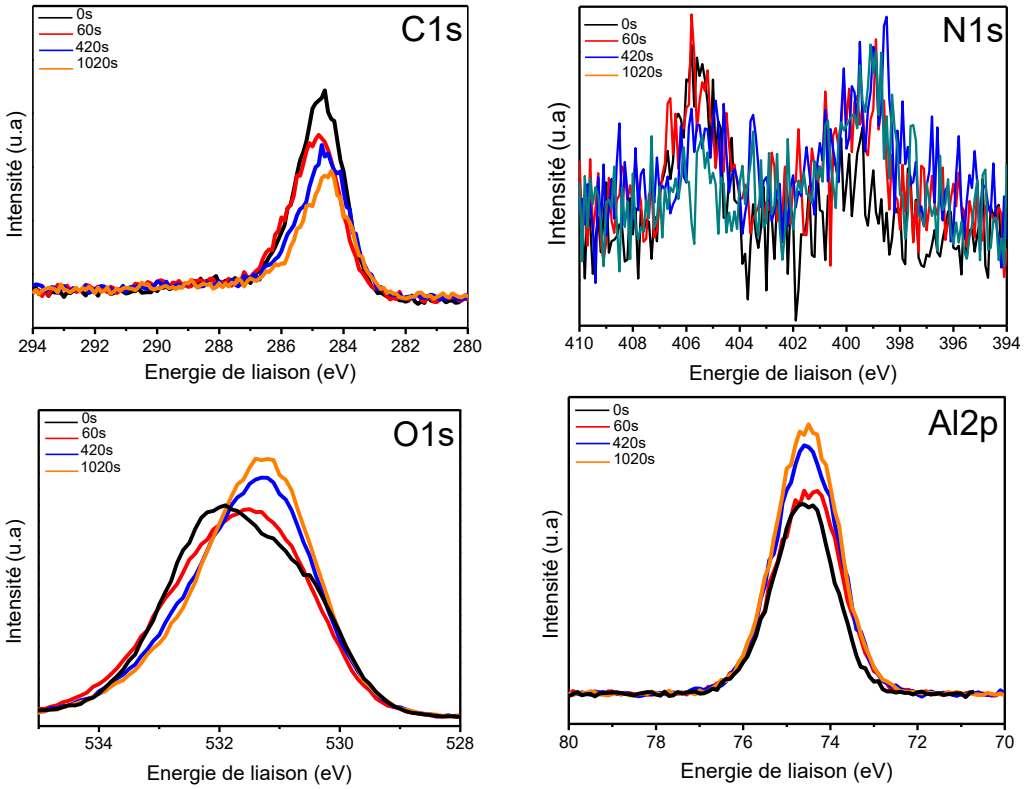

Figure 81:Pics XPS C1s, N1s, O1S et Al2p obtenus sur la surface greffée avec le 4-nitrobenzènediazonium (NBD) puis anodisée et colmatée après 0s, 60s, 420s et 1020s d'abrasion

Lors des analyses XPS par abrasion réalisées sur couche greffée non anodisée, deux contributions distinctes (Al_{ox} et $Al_{mét}$) étaient observées dans le cas de l'Al2p, ce qui n'est pas le cas après anodisation, avec cette fois, une contribution unique à 74,5eV (correspondant à l'Al_{ox}). Cette contribution à 74,5eV augmente tout au long de l'érosion de la surface de l'échantillon. Les contributions des spectres N1s et C1s, attribués à la couche organique, sont présentes avant l'érosion et décroissent tout au long de l'érosion ce qui témoigne de la présence de la couche greffée à l'extrême surface de l'échantillon étudié. Le pic O1s présente quant à lui deux contributions, dont une principale à 532eV avant abrasion qui correspond à l'oxygène de la fonction nitro du diazonium greffé et une seconde attribuée à l'oxygène des oxydes

d'aluminium à 531eV. Cette seconde contribution contient à la fois la contribution de l'alumine Al_2O_3 et celle de la bohemite AlOOH formée lors du colmatage de la couche anodique. Au cours de l'érosion, la contribution à 532eV diminue car la couche organique est abrasée. En revanche, la seconde contribution à 531eV augmente au fil de l'érosion. De ces observations, deux hypothèses peuvent être émises :

- Soit les deux couches sont parfaitement distinctes avec en surface la couche organique et en dessous la couche d'alumine
- Soit de l'alumine est présente dans les pores du film organique. En effet, on ne peut pas exclure l'hypothèse selon laquelle seule la couche organique serait abrasée (différence de résistance à l'abrasion entre une couche organique et inorganique) et donc que l'augmentation de la contribution à 531eV observée durant l'abrasion serait uniquement due au fait que l'alumine est moins écrantée par la couche organique. Cela serait en accord avec le procédé d'anodisation explicité dans le chapitre bibliographique. Lors de la création de la couche anodique de protection, l'aluminium est converti en alumine essentiellement vers l'intérieur (2/3 de la couche formée). Cette formation d'alumine s'accompagne généralement d'un gonflement de la couche vers l'extérieur. Ce phénomène pourrait directement conduire à la présence d'oxyde d'aluminium dans les pores. La Figure 82 illustre l'organisation proposée ci-dessus.

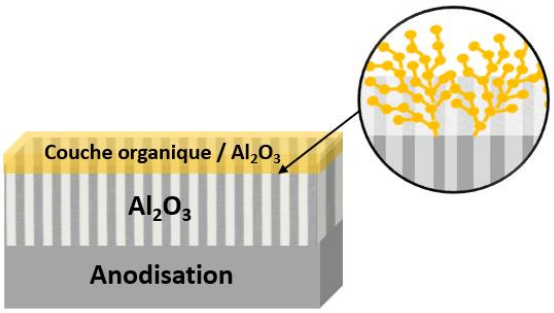

Figure 82: Imbrication de la couche organique et de la couche anodisée à l'extrême surface selon une des hypothèses issue des résultats d'XPS par abrasion

4.1.3.2 ToF-SIMS

Afin de confirmer les observations et les hypothèses précédemment évoquées lors de l'étude de l'échantillon par XPS par abrasion, la composition de la couche de surface est de nouveau étudiée à l'aide de la spectrométrie TOF-SIMS. Comme dans le cas du revêtement seul, un profil d'érosion est réalisé en abrasant une zone sélectionnée de l'échantillon, à l'aide d'un cluster d'argon. Les profils en profondeur Tof-SIMS sont présentés en Figure 83. L'intensité des fragments carbonés (CN^-, CNO^- et C^+ attribués à la couche polymérique greffée) décroit

après 200 secondes d'abrasion. Une valeur très proche de zéro est obtenue après 300 secondes. Des fragments contenant de l'aluminium (AlO_2^- et Al_2O^+, attribués à la couche d'aluminium) sont observés dès le début avec une intensité élevée qui devient plus importante après 200 secondes d'abrasion. Or si l'on considère les résultats de ToF-SIMS sur couche organique greffée obtenus au paragraphe 2.2.5.2.1, aucun fragment d'Al n'est détecté au départ de l'abrasion ce qui montre bien que le film est trop dense pour que les clusters d'abrasion atteignent le substrat à travers la porosité nanométrique du film. Au vu de la détection de fragments d'oxydes d'Al dès le début de l'abrasion de cet échantillon, il semble judicieux de penser que de l'alumine est présente dans les pores du film. Ce résultat confirme que la porosité du film polymérique greffé permet localement le gonflement de la couche d'alumine à travers ses pores et donc que le film polymérique et la couche d'aluminium oxydée sont imbriqués à l'extrême surface de l'échantillon (approximativement dans les 75 premiers nanomètres, épaisseur moyenne des films réalisés mesurée par profilométrie). Cela permet ainsi de valider l'hypothèse soulevée lors de l'étude précédente évoquant la présence d'alumine dans les pores du film et donc d'apporter une interprétation de la structure précise du système bicouche.

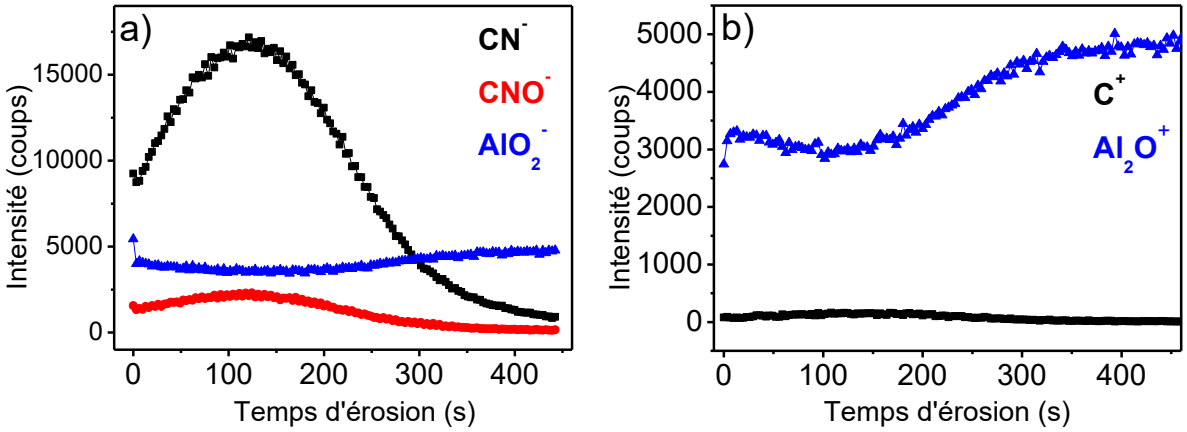

Figure 83: Distribution élémentaire en profondeur obtenue selon le mode positif (a) et négatif (b) en TOF-SIMS sur Al2024-T3 greffé avec le 4-nitrobenzènediazonium puis anodisé et colmaté

4.1.3.3 MEB-EDS

Enfin, en complément, une cartographie EDS est réalisée sur la tranche de l'échantillon greffé, anodisé et colmaté. Cette technique, très visuelle a pour objectif de mettre clairement en lumière la présence de la couche anodisée sous la couche initialement greffée. Le cliché MEB et l'analyse EDS correspondante sont respectivement présentés en Figure 84 et Figure 85. Les deux couches sont parfaitement observables à la surface de l'alliage.

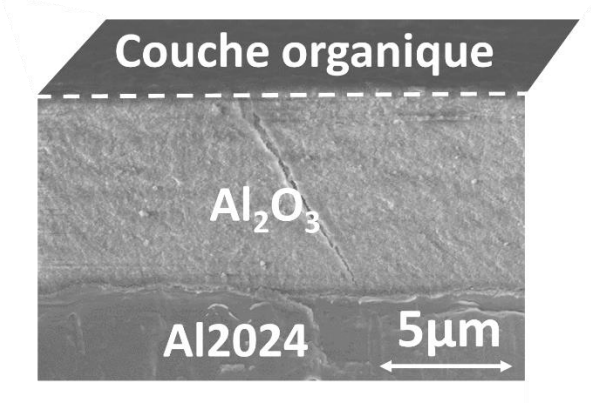

Figure 84: Image MEB en tranche de l'Al2024-T3 laminé greffé avec le NBD puis anodisé et colmaté

La couche d'alumine est mise en évidence par la présence d'aluminium et d'oxygène sur la zone supérieure de la section de l'échantillon (avec une épaisseur d'environ 8µm, ce qui est en accord avec les mesures industrielles réalisées par courants de Foucault).

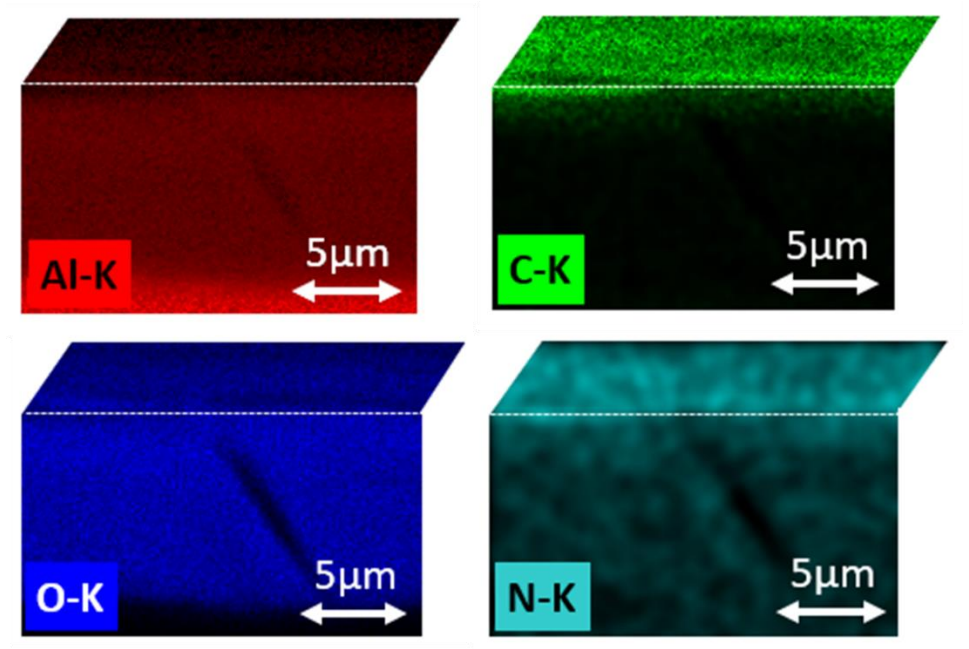

Figure 85:Cartographie EDS de la distribution des éléments présents (Al, C, O et N) dans l'alliage Al2024-T3 greffé, anodisé et colmaté

A la surface, la distribution uniforme en carbone, oxygène et azote révèle que le film polymérique est bien présent. Ces résultats confirment la présence des deux couches après greffage puis anodisation et donc le bon fonctionnement du couplage mis au point dans le cadre de ce projet.

En conclusion, la structure déduite des différentes études (XPS par abrasion, ToF-SIMS et MEB-EDS) est celle schématisée en Figure 86 (schéma non à l'échelle). La couche

d'anodisation est représentée majoritairement sous-jacente à la couche organique. Tandis que l'alumine issue du gonflement évoqué précédemment est représentée dans les interstices du film organique.

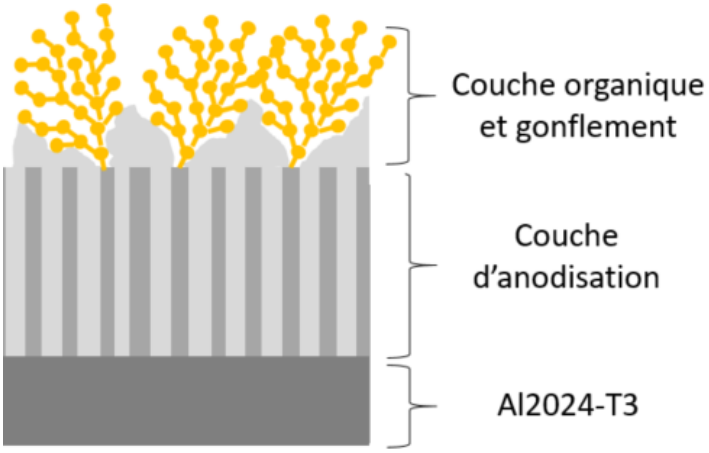

Figure 86: Représentation schématique de l'échantillon Al2024 greffé et anodisé

4.2 Couche organique et conversion trivalente

Le greffage d'une fine couche organique fonctionnalisée à la surface de l'Al2024-T3 a permis de mettre en place une toute nouvelle stratégie améliorant les propriétés d'adhésion des couches de protection anodique. La couche organique sert ici de point d'ancrage à la peinture et le chauffage imposé pour engendrer la réticulation permet d'amorcer la formation de liaisons covalentes entre le film et cette même peinture.

Il est difficile de parvenir à la réalisation d'une couche protectrice apportant à la fois des propriétés compétitives en anticorrosion et en adhésion peinture à l'image des conversions hexavalentes. En effet, les industriels rapportent que les solutions actuellement développées et exemptes de Cr^{VI} présentent régulièrement des problèmes d'adhésion. Cette étape rapide de greffage peut facilement être ajoutée à un procédé de revêtement. C'est pourquoi l'adaptation de ce procédé à d'autres types de couches de protection développés dans le domaine aéronautique est entreprise dans cette partie. Le cas de la conversion trivalente est particulièrement intéressant. Cette conversion est présentée comme l'alternative la plus viable à l'utilisation des conversions à base de Cr^{VI}. D'après les données fournisseurs, certains types de conversions présentent l'avantage de pouvoir être pulvérisées à la surface de l'échantillon à revêtir et donc d'éviter l'immersion dans un bain. A noter que dans ce cas précis, c'est l'ensemble du traitement (greffage organique + conversion) qui pourrait être réalisé hors bain. L'absence de bain est un gain économique et de temps considérable, ces solutions pratiques sont donc les priorités pour les donneurs d'ordres dans les années à venir.

L'idée proposée ici est donc d'utiliser le greffage organique pour améliorer les propriétés des couches de conversion trivalente déposées en solution ou pulvérisées. Dans le cas de ce projet, la conversion concernée est une solution commerciale pouvant présenter des problèmes réguliers d'adhésion peinture. Il convient ainsi de déterminer les paramètres adéquates pour combiner le primaire d'adhésion organique et la couche de protection contre la corrosion en vue d'améliorer ses performances.

4.2.1 Rappel des généralités sur le SURTEC 650

Le SURTEC 650 est un traitement de conversion trivalente commercial (TCP) sans Cr^{VI} obtenu principalement par immersion. A l'image de ses concurrents (Lanthane, Socosurf,etc), SURTEC 650 est considéré comme un des remplaçants principaux de l'alodine 1200. En effet, il forme une couche irisée avoisinant les 100 nm d'épaisseur qui assure une résistance optimale vis-à-vis de la corrosion (336h de résistance au BS neutre sur les surfaces non peintes d'après les données fournisseurs). Dans ces travaux, le SURTEC 650 a été choisi comme conversion trivalente de référence. Bien évidemment, l'ensemble des conversions trivalentes commerciales peuvent être utilisées dans ce projet. Le SURTEC 650 a été choisi pour ces études car c'est une conversion trivalente régulièrement employée par PROTEC Industrie.

Pour rappel, les bains de conversions trivalentes sont principalement composés de sels de sulfate/nitrate de Cr^{III}, d'hexafluorozirconates, de tensio-actifs et de fluorures. Ces fluorures assurent le décapage de la surface qui provoque une augmentation localisée du pH et amorce ainsi la précipitation d'oxydes de zirconium et de chrome qui forment la couche passivante. Le rôle de chacun des composants est précisé dans le chapitre bibliographique dans le paragraphe sur les conversions trivalentes.

4.2.2 Organisation hypothétique du système

Avant greffage et conversion trivalente, quatre hypothèses peuvent être effectuées concernant l'organisation de la future structure bicouche :

- **Hypothèse 1** : La conversion ne fonctionne pas ou très peu à travers la couche organique greffée.
- **Hypothèse 2** : La conversion a fonctionné et le film dépasse en surface lui laissant la possibilité de réagir avec la peinture comme dans le cas de l'anodisation.
- **Hypothèse 3** : La conversion a fonctionné et laisse peu dépasser le film, ce qui impacte les propriétés de primaire d'adhésion de la couche greffée.

- **Hypothèse 4** : La conversion a fonctionné mais s'avère bien plus épaisse que le film organique greffé. Le film ne peut pas jouer son rôle de couche d'accroche.

Ces quatre hypothèses sont schématisées dans la Figure 87 ci-dessous :

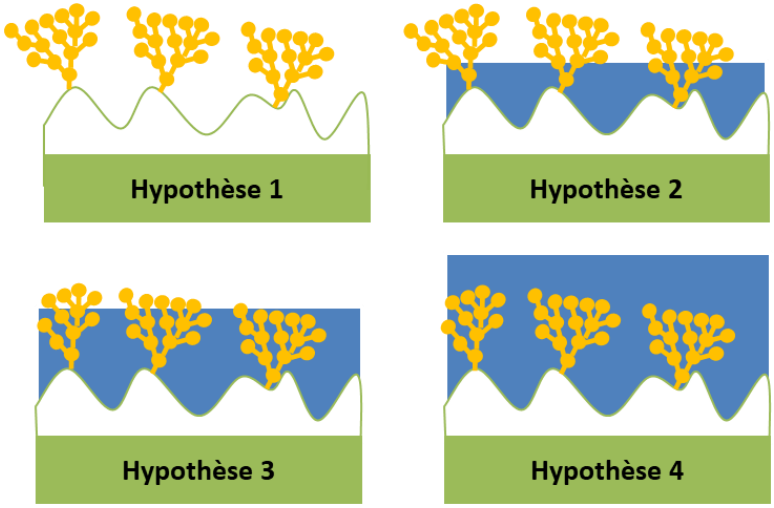

Figure 87 : Différentes hypothèses possibles concernant l'organisation de la bicouche (greffage organique/conversion trivalente)

La solution préférentielle est bien évidemment l'hypothèse 2, qui permettrait à chacune des couches déposées d'assurer parfaitement leur rôle respectif de primaire d'adhésion et de protection vis-à-vis de la corrosion. En effet, il est nécessaire que la couche organique soit libre de pouvoir réagir avec la peinture tout en s'assurant que la couche de protection au Cr^{III} soit assez épaisse et uniforme pour assurer son rôle anticorrosion.

A noter que l'hypothèse selon laquelle les deux couches seraient distinctes n'est pas proposée car si elle est présente, la conversion trivalente est forcément précipitée dans les pores du film (le mécanisme étant totalement différent de celui de l'anodisation).

4.2.3 Greffage organique couplé conversion trivalente (SURTEC 650)

Pour déterminer l'hypothèse valable permettant de comprendre le fonctionnement du procédé et l'organisation de la couche, une solution de chaque bain est préparée en parallèle, soit un bain de greffage et un bain de conversion trivalente. Comme dans le cas de l'anodisation, le greffage doit être effectué en premier car il est impossible d'amorcer le greffage spontané d'un diazonium à la surface d'une couche d'oxydes sans la décaper pour permettre la réduction du cation diazonium. L'objectif est donc de réaliser successivement les deux traitements, greffage puis conversion. Pour les raisons évoquées précédemment (signature IR et XPS), le sel de diazonium utilisé ici est le NBDT. Le SURTEC 650 est quant à lui réalisé selon les conditions données par l'industriel. Les conditions de travail sont les suivantes :

Conditions de greffage :

- Immersion 2min
- $[H_2S0_4]$ = 1M
- [NBDT]=4.10^{-3}M
- Rinçage eau

Dépôt de Surtec :

- Immersion 4min
- 23% Surtec 650 – 77% d'eau
- pH=3-4 (ajusté à l'H_2SO_4)
- Température : entre 35-40°C
- Rinçage eau

Des échantillons greffés puis immergés dans la solution de conversion trivalente ont donc été produits dans les conditions détaillées ci-dessus. Ces échantillons ont ensuite été caractérisés par spectroscopies infrarouge et XPS pour mettre en avant le greffage et le dépôt d'oxydes de chrome et zirconium. Dans un premier temps, les spectres infrarouges sont présentés en Figure 88. Quatre spectres sont exposés ici, celui obtenu sur alliage brut (spectre orange), sur l'Al2024-T3 converti au SURTEC 650 (spectre rouge), sur l'Al2024-T3 greffé (spectre vert), et enfin le spectre sur Al2024-T3 ayant subi les deux traitements successivement (spectre bleu).

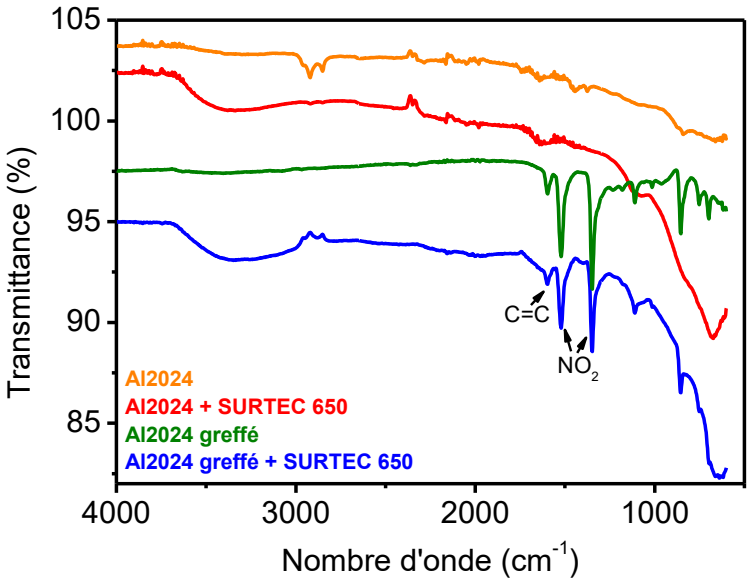

Figure 88: Spectres infrarouges obtenu sur une surface d'Al2024-T3 (orange), d'Al2024-T3 avec conversion trivalente (rouge), d'Al2024-T3 greffée avec le NBD (vert) et d'Al2024-T3 greffé avec le NBD et avec conversion trivalente (bleu) - 1524cm^{-1} (NO_2), 1349cm^{-1}(NO_2), 700cm^{-1} (oxydes)

Après greffage et conversion, l'analyse IR de l'échantillon met en évidence les deux bandes intenses à 1350 et 1520 cm^{-1}, caractéristiques du groupement NO_2, ainsi que la bande à 1600 cm^{-1} indiquant la présence de groupements phényls. Ces bandes coïncident parfaitement avec le dépôt du film polymérique à la surface de l'échantillon. Une bande très intense est également observée à 700 cm^{-1}. Cette bande parait caractéristique du SURTEC 650 car on la perçoit également sur le spectre de l'alliage converti. Cette bande peut être associée à la présence d'oxydes. Le spectre obtenu semble donc témoigner du fonctionnement de la

conversion trivalente en présence du film greffé, il est cependant impératif de lever le doute en réalisant des études XPS complémentaires par la suite. Concernant les hypothèses émises, l'hypothèse 1 semble peu probable suite aux observations précédentes. L'hypothèse 4 est quant à elle totalement exclue puisque la signature du film organique est parfaitement visible après l'immersion dans le bain de Surtec.

Pour confirmer ces résultats infrarouges et notamment lever les dernières incertitudes liées à la présence de la conversion trivalente, des études par spectroscopie XPS sont menées sur ces échantillons et présentées en Figure 89. Dans un premier temps, le spectre N1s révèle les deux contributions typiques du revêtement polynitrophénylène avec une contribution principale à 406,5eV et une secondaire à 401eV. Le spectre C1s montre quant à lui 3 contributions. Les deux premières, à 285eV et 287eV, peuvent être attribuées respectivement aux liaisons C-C et C-N du cycle aromatique et de sa fonction nitro. Une dernière contribution est observée à 293eV. Celle-ci, non présente lors des études précédentes de la couche greffée, peut être allouée à une liaison C-F. Du fluor étant utilisé dans le bain de conversion (notamment sous la forme d'additifs) pour assurer le décapage de la couche d'alumine native, il est possible que la présence de fluorures engendre une réaction de substitution nucléophile aromatique (-H, +F) sur les cycles aromatiques du film polyaryle et soit responsable de la formation de cette liaison fluorée.

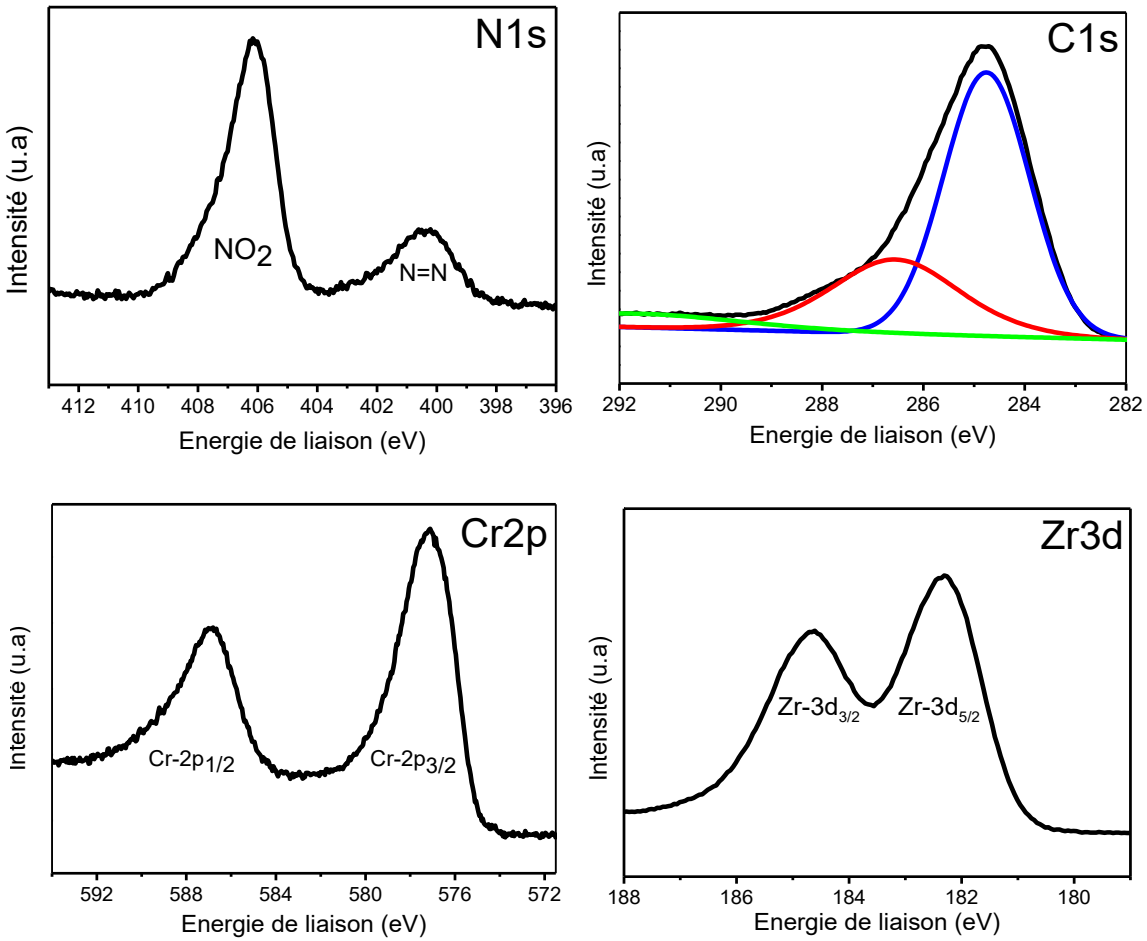

Figure 89:Pics XPS N1s, C1s, Cr2p et Zr3d sur alliage greffé avec le 4-nitrobenzenediazonium (NBD) et ayant subi une conversion trivalente (SURTEC 650)

Concernant les spectres des éléments de la couche de protection, du Cr et du Zr sont détectés. Ces éléments sont donc présents à la surface, semblant témoigner du bon fonctionnement de la conversion à travers le film polymérique et excluant totalement l'hypothèse 1. Il est nécessaire désormais de s'assurer que la couche formée au travers du film organique possède une composition chimique quasi analogue à celle obtenue sans greffage préalable, pour pouvoir assurer pleinement son rôle de protection contre la corrosion. Ainsi, les pourcentages atomiques obtenus lors des analyses spectrales du SURTEC 650 et du SURTEC 650 couplé au greffage sont exposés en Tableau 22 :

Tableau 22: Pourcentage atomique de Cr2p et de Zr3d d'un dépôt de Surtec650 et d'une surface greffée et conversion Surtec650 en intégrant pour Al2p, C1s, N1s, O1s, Cr2p et Zr3d

Pics XPS	SURTEC 650 (% at)	Greffage + SURTEC 650 (%at)
Cr2p	5	2,5
Zr3d	10,71	4,32

Il s'avère que les pourcentages atomiques mesurés sur les échantillons avec et sans greffage sont nettement différents. En effet, la quantité de Cr et de Zr déposée est plus faible en présence de la couche organique. La réduction du pourcentage de Cr et de Zr semblait évidente de par la présence du film, cependant la diminution est assez nette et peut éventuellement impacter les propriétés anticorrosion du traitement anticorrosion

Néanmoins, comme le montre la Figure 90, les pics ont les mêmes énergies de liaisons. En effet, comme pour le SURTEC 650, le pic $Cr2p_{3/2}$ possède une contribution unique à 577eV assimilée au Cr^{III} de l'oxyde de chrome Cr_2O_3 alors que le pic $Zr3d_{5/2}$ révèle une contribution à 182 eV correspondant au Zr^{4+} de l'oxyde de zirconium ZrO_2. De plus, les ratios Zr/Cr avec et sans greffage sont quant à eux assez proches (respectivement 2,1 vs 1,7), ce qui montre que, certes il y a eu moins de précipitations en présence du film mais que la couche précipitée semble similaire à celle précipitée sans greffage.

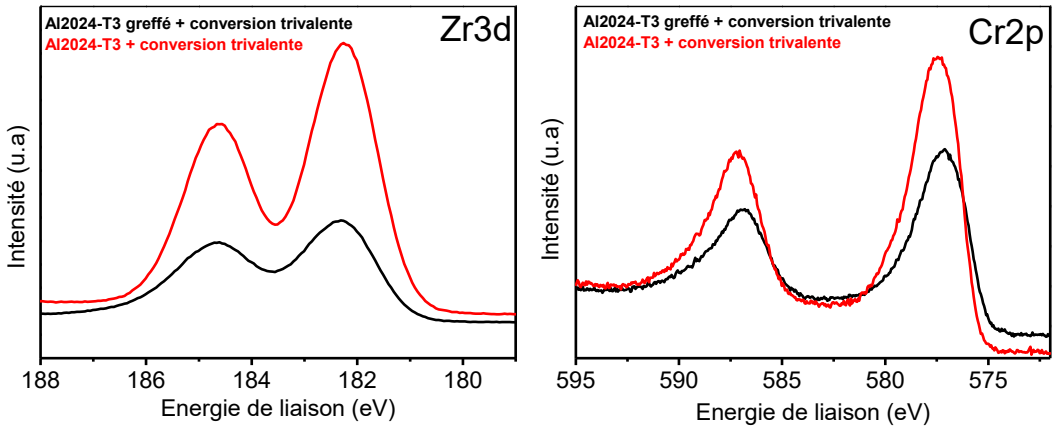

Figure 90: :Comparaison des pics Cr2p et Zr3d sur alliage greffé avec le 4-nitrobenzenediazonium (NBD) ayant subi une conversion trivalente (SURTEC 650) et l'alliage ayant seulement subi une conversion trivalente (SURTEC 650)

4.2.4 Organisation de la couche

4.2.4.1 XPS par abrasion

Afin de comprendre l'organisation des couches déposées et éventuellement de statuer entre les hypothèses 2 et 3, l'XPS par abrasion est une nouvelle fois utilisé. Cette fois-ci, les profils en épaisseur ont été effectués en suivant les pics N1s, C1s et O1s pour la couche greffée ainsi que Cr2p et Zr3d pour la conversion trivalente. Pour chaque pic, 4 niveaux d'abrasion sont présentés : 0s, 60s, 420s et 1020s. Les résultats sont exposés en Figure 91.

La contribution à 285eV du pic C1s diminue au cours de l'abrasion ce qui coïncide avec l'érosion de la couche organique. Le pic O1s présente deux contributions. Une première contribution principale à 532eV est observée avant abrasion, qui correspond à l'oxygène de la

fonction nitro du diazonium greffé. Au cours de l'érosion, cette contribution diminue progressivement. La disparition de l'oxygène issu de la fonction NO_2 peut être assimilée à la disparition progressive de la couche organique. Une seconde contribution à 531eV est attribuée à l'oxygène des oxydes métalliques, les hypothèses 2 et 3 selon lesquelles les oxydes métalliques précipitent dans les pores de la couche organique greffée sont donc plausibles. Cette contribution augmente au fur et à mesure de l'abrasion.

Les deux couches possédant une résistance à l'abrasion différente, il est possible que le faisceau issu du canon d'argon ne parvienne à éroder que la couche greffée. Le film polymérique n'étant plus présent, les rayons X auraient plus d'interactions avec la couche trivalente car la couche organique ne ferait plus écran à la détection des photoélectrons issus des interactions RX/couche trivalente. Cela entrainerait par conséquent l'augmentation des contributions des pics du Cr2p et du Zr3d. Avec cette étude d'XPS par abrasion, il est donc possible d'affirmer que les deux revêtements sont présents à la surface avant abrasion et que par déduction, ceux-ci sont probablement imbriqués l'un dans l'autre. Cependant, il est impossible de tirer des conclusions sur l'organisation précise du système et sur le niveau de recouvrement de la couche organique par la conversion trivalente (hypothèses 2 ou 3).

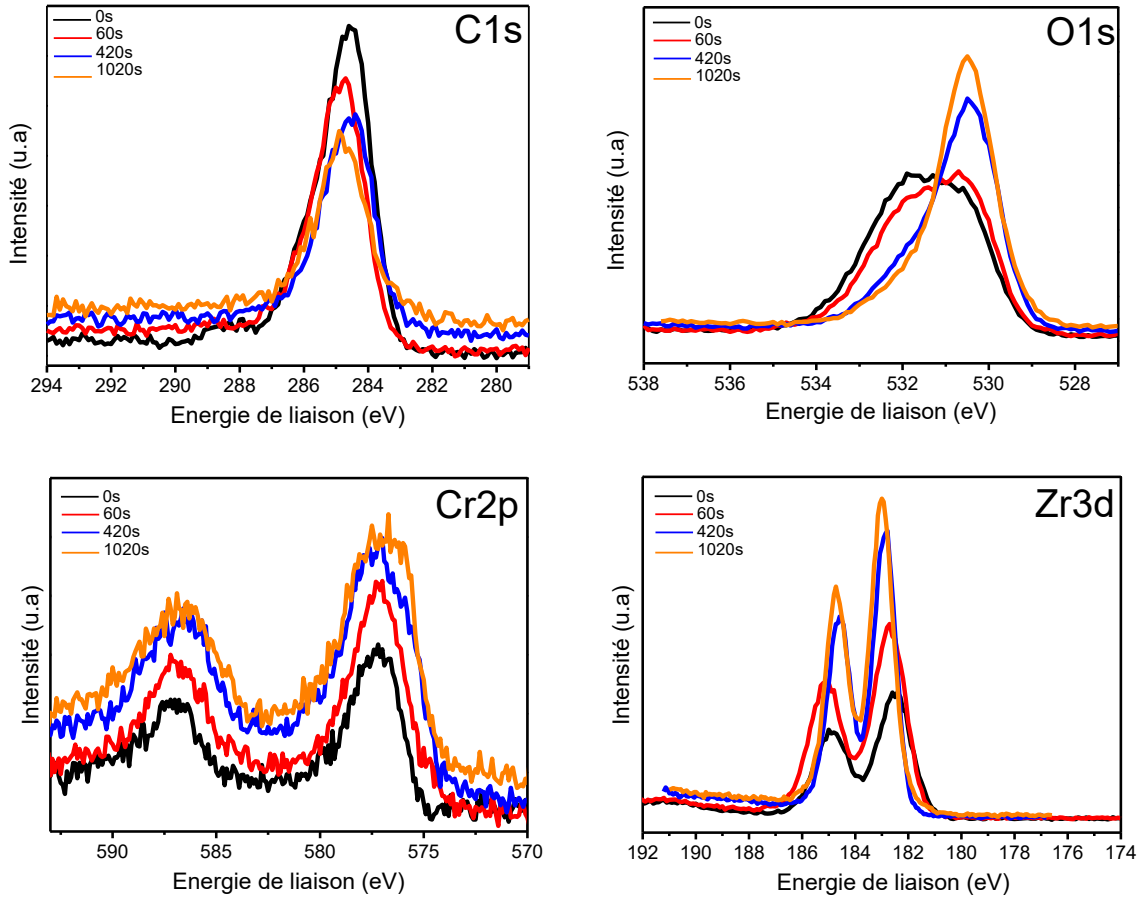

Figure 91:Pics XPS C1s, O1s, Cr2p et Zr3d obtenus sur la surface greffée avec le 4-nitrobenzènediazonium (NBD) puis ayant subie une conversion trivalente (SURTEC 650) après 0s, 60s, 420s et 1020s d'abrasion

4.2.4.2 ToF-SIMS

L'étude XPS par abrasion n'ayant pas permis d'apporter des conclusions satisfaisantes, la composition du système bicouche est étudiée à l'aide de la spectrométrie ToF-SIMS pour caractériser l'agencement des couches greffées et déposées. Comme précédemment, un profil d'érosion est réalisé en abrasant une zone sélectionnée de l'échantillon à l'aide d'un canon de cluster d'Ar. Les profils ToF-SIMS négatif et positif sont présentés en Figure 92. Les fragments carbonés sont présents dès les premières secondes d'érosion, et l'intensité de ces fragments carbonés (CN^- attribués à la couche polymérique greffée) décroit après une centaine de secondes d'abrasion. Les fragments de Cr et de Zr (Cr^+, ZrO^+, CrO_2^-, ZrO_2^-) sont également présents dès les premières secondes d'érosion. L'intensité de ces fragments, attribués à la couche de conversion, décroit également après une centaine de secondes d'abrasion. Une intensité proche de 0 est obtenue après 400s d'abrasion. Ce temps d'abrasion coïncide parfaitement avec le temps nécessaire pour atteindre l'intensité maximale en fragments d'aluminium (Al^+) qui correspond à la matrice d'aluminium de l'alliage. A noter que des fragments d'aluminium sont détectés dès le début de l'érosion (Al^+), ce qui est en accord avec

la présence d'oxyde d'aluminium dans la couche de conversion (voir 1.2.6). Ces résultats montrent que les deux couches, organique et inorganique, sont bien présentes simultanément à la surface et sont donc forcément imbriquées l'une dans l'autre comme dans les hypothèses 2 et 3. De plus, si l'on prend en compte les résultats de ToF-SIMS sur couche organique greffée obtenus au paragraphe 2.2.5.2.1 montrant que les clusters d'abrasion n'atteignent pas le substrat à travers la porosité nanométrique du film, la détection d'Al, Cr et de Zr dès le début de l'abrasion, démontre que la couche de conversion est présente dès l'extrême surface et par conséquent, que l'hypothèse 3 est la plus plausible.

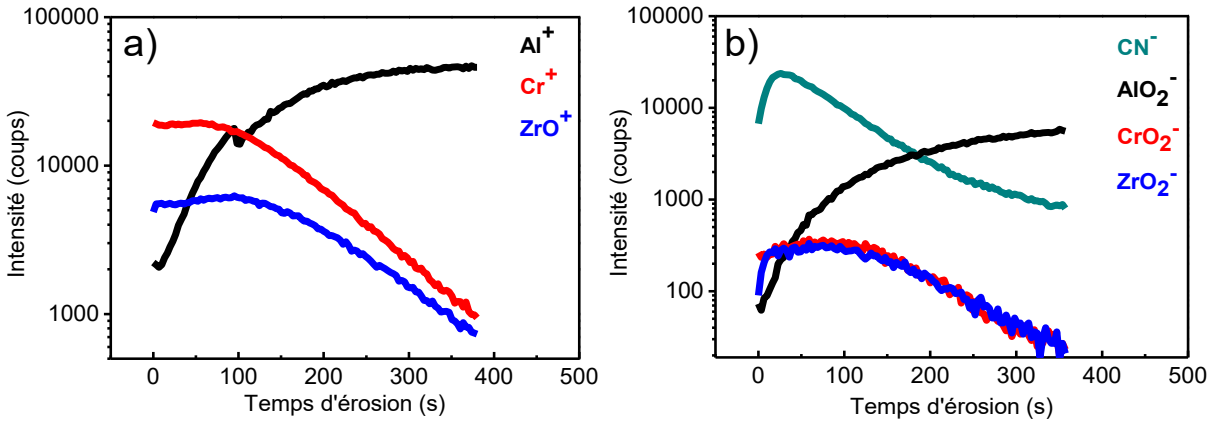

Figure 92:Distribution élémentaire en profondeur obtenue selon le mode positif (a) et négatif (b) en TOF-SIMS sur Al2024-T3 greffé avec le 4-nitrobenzènediazonium puis conversion trivalente (SURTEC 650)

4.2.4.3 MEB-EDS

Enfin, comme lors de l'étude de la couche organique greffée puis anodisée, une cartographie EDS est réalisée sur la tranche de l'échantillon, cette fois-ci après greffage et conversion trivalente. L'image MEB présentée en Figure 93, révèle la séparation entre la surface et la tranche de l'échantillon pour faciliter la compréhension de l'étude.

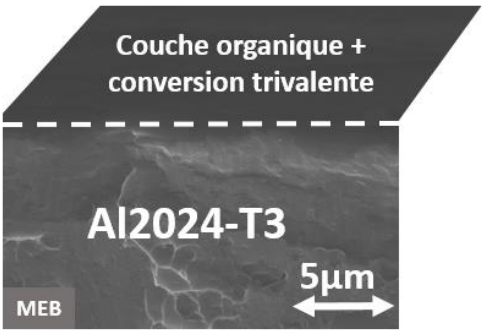

Figure 93: Image MEB en tranche de l'Al2024-T3 laminé greffé + conversion trivalente (Surtec 650)

L'analyse EDS correspondante est présentée en Figure 94. Les deux couches sont parfaitement observables à la surface de l'alliage.

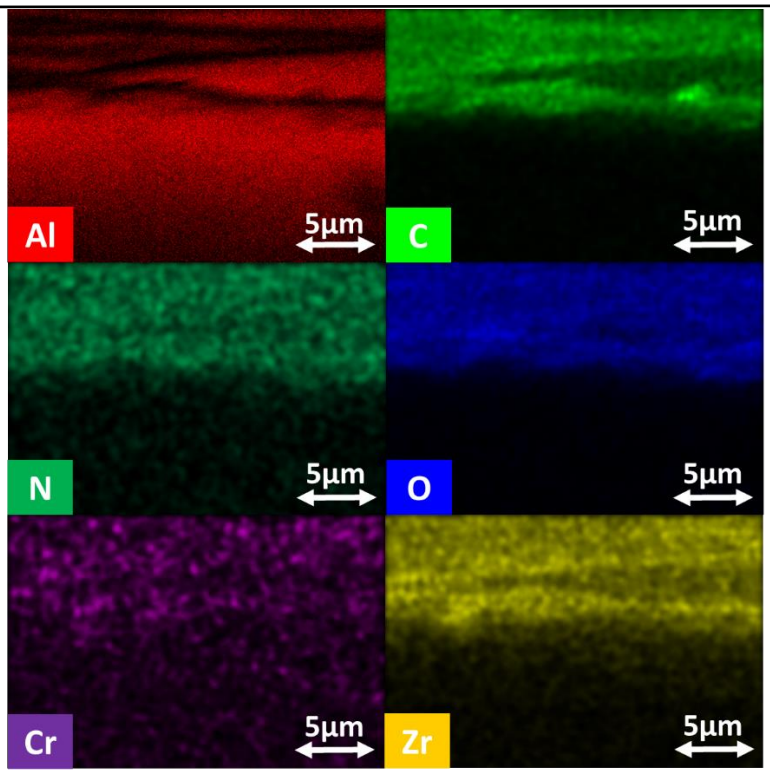

Figure 94: Cartographie EDS de la distribution des éléments présents (Al, C, N, O, Cr, et Zr) sur la tranche de l'Al2024-T3 greffé + conversion trivalente

La présence de la couche de conversion à la surface est confirmée par la détection de zirconium, de chrome et d'oxygène sur la surface de l'échantillon. La distribution uniforme en carbone, oxygène et azote révèle que le film polymérique est également bien présent. Les deux couches semblent donc imbriquées l'une dans l'autre comme dans les hypothèses 2 et 3, mais il est difficile de discriminer les deux. Ces résultats confirment le bon fonctionnement de ce nouveau couplage mis au point dans le cadre de ce projet.

En conclusion, les résultats d'XPS par abrasion, ToF-SIMS et MEB-EDS combinés penchent pour l'hypothèse 3 selon laquelle les couches sont imbriquées, tandis que la couche organique dépasse peu et semble écrantée par la présence de la couche de conversion précipitée dans ses pores.

4.2.5 Revêtements déposés hors-cuve

Pour réaliser un dépôt hors-cuve du système bicouche, il semble nécessaire dans un premier temps de combiner les bains de greffage et de conversion trivalente puis de gélifier la solution.

4.2.5.1 Combinaison des bains de greffage

En effet, cela simplifierait la manipulation car réaliser successivement deux dépôts par gel peut sembler délicat, notamment pour des questions de rinçage. Concernant la faisabilité, la solution

de conversion trivalente présente l'avantage d'être acide (pH= 3 à 4), il semble donc possible d'ajouter directement le sel de diazonium à la solution de conversion trivalente. Comme vu dans le chapitre bibliographique, l'acidité garantit la stabilité du sel de diazonium en solution et permet surtout de décaper la couche d'alumine native pour initier le greffage.

La composition du bain mixte est ajustée de manière à avoir une concentration en diazonium similaire à celle des bains de greffage classiquement utilisés, soit [NBDT]= 4.10^{-3}M. Concernant la température et le pH de la solution, les paramètres du dépôt de SURTEC sont maintenus car ils sont indispensables pour assurer la précipitation de l'oxyde de zirconium et de l'oxyde de chrome. Le temps d'immersion est quant à lui de 4 min pour assurer un dépôt de conversion trivalente dans les meilleures conditions. Les conditions sont donc les suivantes :

- Immersion 4min
- 23% Surtec 650 – 77% d'eau
- [NBDT]=4.10^{-3}M
- pH=3-4 (ajusté avec H_2SO_4)
- Température : entre 35-40°C
- Rinçage eau

Les pourcentages atomiques mesurés par XPS montrent un faible pourcentage de Cr et de Zr dans la couche (Tableau 23). Au contraire, le pourcentage de carbone, lié à la couche organique, est très élevé. Dans ces conditions, le greffage organique semble donc prendre le dessus sur la conversion trivalente. Il est fort possible que le temps d'immersion deux fois plus important que pour un greffage classique entraine à la fois la génération de nombreuses espèces physisorbées et un film plus épais qui font barrière à la formation de la couche anticorrosion. Il est donc nécessaire de travailler sur les paramètres liés au greffage organique avant de tester directement le bain gélifié. Diminuer la concentration en sels de diazoniums peut probablement être une solution à ce souci et sera une solution priorisée dans le futur.

L'objectif visé était de réaliser en simultané le greffage organique et la couche de conversion par dépôt de gel à la surface de l'échantillon. Toutefois, les pourcentages atomiques calculés, lors de la manipulation en immersion dans un bain mixte, ont révélé que la précipitation de la couche d'oxydes mixtes ne s'effectue pas correctement dans ces conditions. Etant donné, les résultats obtenus avec ce bain mixte (Greffage / Surtec 650), cette piste a donc été mise de côté.

Tableau 23: Pourcentages atomiques en Cr, Zr, C et N après greffage et application de Surtec 650 en bains séparés et bain mixte en intégrant pour Al2p, O1s, C1s, N1s, CR2p et Zr3d

% at	Greffage / Surtec 650 (bains séparés)	Greffage / Surtec 650 (bain mixte)
Cr2p	2,5	0,7
Zr3d	4,5	2
C1s	53	63
N1s	5,4	6

4.2.6 Tests industriels

Enfin, les tests industriels normés sont réalisés pour valider le nouveau procédé d'amélioration de l'adhésion des conversions trivalentes. Dans le cas des tests ci-dessous, le greffage et la conversion trivalente ont été réalisés successivement dans deux bains distincts, tandis que le diazonium choisi pour le greffage est le 4-carbamoylbenzènediazonium (fonction amide). Dans un premier temps, les résultats de résistance au brouillard salin sont présentés dans le Tableau 24 suivant pour s'assurer que la conversion assure une protection équivalente à celle initiale (tests réalisés avec application de peinture) :

Tableau 24 : Résultats des tests de tenue au brouillard salin (greffage puis conversion trivalente)

Echantillons	Tenue brouillard salin après 2000h de BS
Alliage Al 2024-T3	≃50 piqûres/dm²
Al2024-T3 + film organique 2 min	≃30 piqûres/dm²
Al2024-T3 + SURTEC 650	0 piqûre/dm^2
Al2024-T3 + film organique 2 min + SURTEC 650	0 piqûre/dm^2

Comme sous-entendu lors des tests de passivation, les résultats montrent que la présence du film organique seul n'impacte pas les propriétés anticorrosion car la tenue au brouillard salin est quasi similaire. La tenue en corrosion du traitement mixte est conforme avec aucune piqûre de corrosion après les 2000h de brouillard salin.

Dans un second temps, les tests de quadrillage vont quant à eux nous permettre de trancher entre les deux dernières hypothèses émises et confirmer si le couplage couche

organique/conversion trivalente est judicieux. Si l'adhésion est améliorée en présence du dépôt, cela confirmera l'hypothèse 2 selon laquelle le dépôt de SURTEC 650 laisse suffisamment de liberté à la couche polymérique pour interagir avec la peinture et améliorer l'adhésion. Si les résultats des tests de quadrillage sont médiocres, alors il sera possible de conclure que la couche de conversion trivalente amoindri les propriétés adhésives du revêtement greffé, c'est pourquoi celui-ci ne peut jouer correctement son rôle de primaire d'adhésion en interagissant directement avec la peinture. Les résultats des essais de quadrillage sont présentés ci-dessous dans le Tableau 25 et la Figure 95:

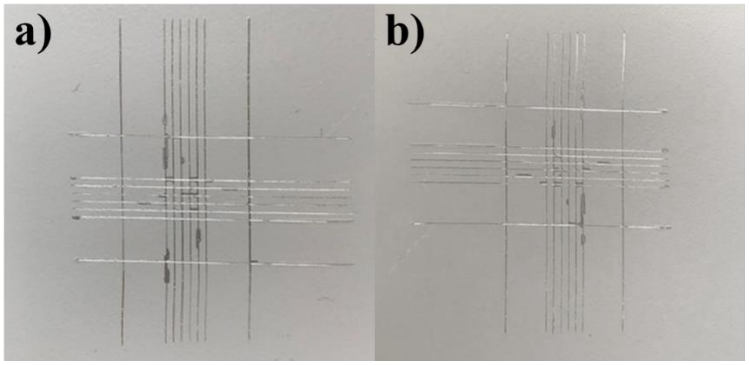

Figure 95: Grade 2 obtenu sur Al2024-T3 avec Surtec 650, b) Grade 2 obtenu sur Al2024-T3 greffé avec le 4-carbamoylbenzènediazonium puis Surtec 650

Tableau 25: Résultats des tests d'adhésion sèche (greffage puis conversion trivalente)

Fonction portée par le diazonium greffé	Adhésion sèche obtenue
Alu brut	Grade 0
SURTEC 650	Grade 2
Greffage + SURTEC 650	Grade 2

Une adhésion de grade 2 est obtenu sur l'échantillon ayant subi un greffage et une conversion trivalente. Ce résultat est similaire à celui obtenu sur les échantillons ayant seulement subi la conversion. Ces résultats attestent que dans le cas de la conversion trivalente, le couplage avec le film organique primaire d'adhésion, n'est pas une solution viable dans les conditions appliquées. A l'inverse des résultats obtenus pour les traitements d'anodisation, le film ne joue pas son rôle de primaire d'adhésion pour la conversion trivalente. L'hypothèse 3 mentionnant que le film polymérique est totalement écranté par la présence d'oxydes dans ses pores est l'hypothèse la plus probable et expliquerait ces mauvais résultats. Dans le cas de l'anodisation colmatée, l'oxyde protecteur est formé sous la couche polymérique et sa formation s'accompagne d'un gonflement qui ne semble pas impacter les propriétés d'adhésion apportées

par le film. Dans le cas du SURTEC 650, le phénomène est différent car la couche d'oxydes est directement précipitée dans les pores du film polymérique et impacte forcément la pénétration de la peinture. De plus, l'épaisseur moyenne de SURTEC précipitée coïncide avec celle du film greffé, ce qui complique l'émergence du film et par conséquent, la distinction entre les deux couches. Par la suite, il sera donc nécessaire de retravailler les paramètres de synthèse des films en jouant, par exemple, sur son épaisseur.

4.3 Conclusion

Le phénomène de reformation de l'alumine à travers un film polymérique observé dans le chapitre III a permis d'imaginer une nouvelle solution pour améliorer les propriétés d'adhésion des solutions anticorrosion développées dans le milieu aéronautique. En effet, le greffage d'un film polymérique dont les groupements sont ajustés en fonction de la composition de la peinture est utilisé ici comme primaire d'adhésion préalablement greffé avant les étapes d'anodisation ou de conversion des alliages d'aluminium. Cette solution novatrice a fait l'objet d'un dépôt de brevet en novembre 2018.

Dans le cas de l'anodisation, un colmatage est réalisé au détriment de la qualité d'adhésion, pour obstruer les pores formés et ainsi améliorer les propriétés anticorrosion des couches anodiques. L'étape de greffage préliminaire qui assure la présence d'un film fonctionnalisé à la surface va jouer le rôle de primaire en réagissant directement avec la peinture. Les études XPS par abrasion, MEB EDS et ToF-SIMS, ont permis de comprendre l'organisation de ce système bicouche. Il s'avère que la formation de la couche d'anodisation se fait parfaitement à travers la couche organique. Comme attendu, son épaisseur est directement relative aux paramètres appliqués ce qui montre que le film n'impacte pas la formation de l'alumine. Etonnamment, de l'alumine est imbriquée dans le film mais sa présence ne semble pas jouer de rôle sur les propriétés d'adhésion apportées par le film. Il est probable que la couche organique ne soit pas complétement écrantée par la présence d'alumine dans ses pores. L'utilisation de ce système bicouche pour améliorer l'adhérence des couches anodisées colmatées peut être exploité dans le cas de nombreux types d'anodisations utilisées industriellement car le greffage se fait avant l'anodisation et le film résiste aux acides. Les paramètres d'anodisation employés dans le cadre de ce projet semblent de loin les plus agressifs utilisés chez PROTEC Industrie et les tests également réalisés sur anodisation sulfo-tartrique sont très prometteurs, ce qui laisse place à un large champ d'exploitation de la technologie.

Dans le cas de la conversion trivalente, les essais réalisés couplés aux techniques de caractérisation (IR et XPS) ont mis en avant la possibilité de réaliser un système bicouche, film organique/couche de conversion. Les proportions relatives de Zr et de Cr de la couche de conversion trivalente sont similaires à celles d'une conversion classique. Cependant, comme le montrent les études EDS et ToF-SIMS, les couches sont totalement enchevêtrées l'une dans l'autre. Le dépôt d'oxydes protecteurs se fait directement dans les pores du film, c'est pourquoi les résultats anticorrosion sont parfaitement conformes aux attentes, ce qui n'est malheureusement pas le cas pour l'adhérence peinture. Le film polymérique ne parvient pas à réaliser son rôle de primaire d'adhésion car il doit être totalement immergé dans le dépôt de SURTEC 650. Néanmoins, le film est toujours visible à la surface et des solutions pour régler les problèmes d'adhésion peuvent être imaginées. Par exemple, il est possible d'imaginer le greffage préalable d'un diazonium portant une fonction chimique R choisie de manière à pouvoir réagir, après la conversion chimique, avec une molécule dotée d'une longue chaine carbonée portant des fonctions chimiques choisies pour interagir avec la peinture. L'ajout d'un vinylique dans la solution contenant le diazonium pour amorcer la croissance d'un film plus épais (comme explicité dans le paragraphe 1.3.6) est également une idée plausible, tout comme celle de réamorcer la croissance du film post-anodisation en utilisant un réducteur chimique comme l'acide ascorbique. Ces trois procédés sont fortement envisageables.

Continuer à travailler sur l'amélioration et la mise au point de cette solution présentant l'avantage de pouvoir être déposée par spray est une priorité pour la suite du projet, puisqu'elle permettrait de pouvoir s'affranchir des bains industriels et donc d'élargir le panel des matériaux à revêtir tout en garantissant des gains économiques.

Conclusion générale

La date d'interdiction, par la réglementation REACH, du chrome hexavalent dans les solutions anticorrosions pour les matériaux de l'aéronautique est en perpétuelle évolution. Malgré les recherches menées ces dernières années pour trouver le revêtement mettant fin aux solutions à base de Cr^{VI}, celui-ci reste difficile à déterminer, c'est pourquoi la date butoir est de nouveau repoussée à 2021 dans le secteur aéronautique. Plusieurs solutions commencent à être qualifiées par les donneurs d'ordres, c'est notamment le cas des solutions à base de Cr trivalent qui se présentent comme les solutions les plus viables commercialement.

Dans ce contexte fort dépendant de la réglementation REACH, une nouvelle solution inspirée du savoir-faire du LICSEN, laboratoire de recherche du CEA, couplée aux connaissances industrielles de PROTEC Industrie, a été développée dans un objectif de rupture technologique. Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre de cette collaboration dont l'objectif général consiste à définir un revêtement sans Cr^{VI} pouvant être facilement industrialisé et répondant à deux critères aéronautiques indispensables : l'apport de propriétés anticorrosion et de propriétés d'adhésion avec la peinture. Pour cela, une solution, basée sur la chimie des sels de diazoniums a été développée au laboratoire. Les diazoniums présentent l'avantage de pouvoir être greffés chimiquement à une surface, ce qui assure la formation de liaisons covalentes et donc d'un revêtement adhérant à la surface. L'idée initiale du projet est donc de greffer un film polymérique à la surface de l'alliage d'aluminium. D'une manière générale, celui-ci a pour missions principales d'empêcher la corrosion en jouant le rôle de barrière contre les ions impliqués dans le phénomène de corrosion ainsi que de primaire d'adhésion par interaction avec la peinture appliquée. Ce travail, effectué dans le cadre d'une thèse CIFRE, porte tout particulièrement sur le développement et l'étude physico-chimique du film organique greffé sur l'Al2024-T3, alliage de la série 2000. Cet alliage riche en cuivre, présente de nombreux problèmes de corrosion liés essentiellement au phénomène de corrosion galvanique localisée due à son hétérogénéité de composition. Il est donc le candidat idéal pour être revêtu et protégé.

Après avoir exposé l'environnement actuel dans le chapitre 1, il a été nécessaire de déterminer les paramètres optimaux de greffage pour développer la solution apportant les meilleures propriétés à la fois en adhésion et en anticorrosion. Pour cela, le chapitre 2 traite de l'optimisation des conditions de greffage du revêtement organique et de l'utilisation de diverses techniques de caractérisation de surface comme l'XPS, l'IR et le ToF-SIMS pour le caractériser. En parallèle, ce chapitre traite du développement d'une nouvelle technique de greffage

permettant un greffage hors cuve, en ajoutant un gélifiant à la solution de manière à augmenter sa viscosité. Il s'avère que les tests industriels de brouillard salin et de corrosion filiforme ont rapidement révélé les faibles propriétés anticorrosion du film greffé. En effet, le film polymérique présente une structure poreuse mise en évidence lors des analyses XPS, qui certes, permet l'adhésion peinture en favorisant sa pénétration dans la structure mais ne peut jouer son rôle de couche protectrice.

Dans le chapitre 3, les faibles propriétés anticorrosion révélées dans le chapitre précédent ont été confirmées par une étude voltamétrique renseignant sur le rendement d'inhibition de la corrosion de la couche. Ce dernier, assez faible, a laissé présumer les propriétés anticorrosion limitées du film. Toutefois, la faible reproductibilité de la technique nous a amenés à nous tourner vers la microscopie électrochimique à balayage, technique plus adaptée à l'étude des propriétés de conductivité de films greffés. Cette technique, de plus en plus utilisée pour caractériser les phénomènes de corrosion, permet de déterminer la conductivité électrochimique locale d'un échantillon. Dans notre cas, la surface de notre échantillon greffé est balayée et ses variations de conductivité sont étudiées. Pour cela, un protocole précis de caractérisation a donc été mis au point. Celui-ci s'appuie sur une étude SECM en mode feedback dans des conditions optimales d'analyse, s'affranchissant des variations de conductivité dues à l'activité du substrat et des problèmes d'instabilité de certains systèmes.

Cette étude a révélé une très nette différence de conductivité à la surface de l'alliage revêtu immédiatement post-greffage et après une journée à l'air libre. Ce phénomène traduit l'importante porosité de la couche organique et par conséquent la reformation de l'alumine native à travers la couche greffée. Il s'avère que cette couche d'alumine peut être décapée puis reformée à travers la couche organique. A première vue, ces observations semblaient constituer un désavantage, mais il est apparu que le film pouvait être combiné aux solutions anticorrosion déjà existantes, du fait de son importante porosité. L'anodisation sulfurique et la conversion trivalente par exemple, sont deux solutions de protection anticorrosion envisageables. Celles-ci présentent parfois des problèmes d'adhésion liés respectivement au colmatage de la couche anodisée ou plus simplement aux conditions de réalisation dans le cas de la conversion trivalente. Le phénomène de reformation de l'alumine mis en lumière au cours du chapitre 3, a donc permis de développer un système bicouche novateur basé sur l'anodisation colmatée d'un alliage, préalablement greffé dans une solution de sels de diazoniums. Ce système a été testé et optimisé via un suivi de conductivité par SECM. Pour la première fois, un tel système bicouche innovant a été conçu. L'idée d'anodiser un alliage à travers une couche organique greffée

initialement à sa surface serait parue invraisemblable si les caractérisations électrochimiques du film n'avaient pas mis en évidence la reformation de l'alumine après greffage.

L'anodisation à travers la couche a ensuite été mise en évidence par spectroscopie de surface XPS. L'étude a montré l'apparition d'Al_{ox} post-anodisation et a également révélé, en accord avec la spectroscopie infrarouge, que le film organique est toujours présent à la surface après anodisation. Celui-ci peut donc toujours jouer son rôle de primaire d'adhésion. Les résultats des tests au brouillard salin confirment le bon fonctionnement de l'anodisation car aucune piqûre de corrosion n'apparaît après 2000h d'exposition (avec peinture). Cependant, les tests réalisés avec le sel de diazonium commercial n'ont pas apporté l'effet escompté. En effet, les essais d'adhérence via le test de quadrillage ont obtenu un grade 5.

Pour résoudre cette difficulté, le film greffé a été modifié. Cette fois, le cation diazonium a été choisi de manière à apporter dans un premier temps, une meilleure mouillabilité et dans un second temps, d'initier une réaction chimique en mimant celle ayant lieu dans les peintures. Cette seconde hypothèse a été validée. En effet, l'utilisation d'un diazonium portant une fonction amide ou ester a apporté des résultats en adhésion très satisfaisants (après anodisation colmatée), avec l'obtention d'un grade 1 en adhésion. Dans le cas de l'amide, ce résultat est dû à la formation de liaisons covalentes entre le film greffé et la peinture suite à l'attaque des fonctions carbonyles du film par les amines nucléophiles de la peinture. C'est la toute première fois qu'une adhésion peinture validant les tests de quadrillage est obtenue de manière parfaitement reproductible sur une anodisation sulfurique colmatée.

L'organisation du système bicouche a ensuite été étudiée en combinant diverses techniques de caractérisation comme l'XPS par abrasion, le MEB-EDX et le ToF-SIMS. La couche anodique est parfaitement décelée sur plusieurs microns sous la couche organique, il s'avère cependant qu'à l'extrême surface, les deux couches sont imbriquées l'une dans l'autre. Ce phénomène organisationnel, probablement dû au gonflement de la couche d'oxyde d'aluminium lors de l'anodisation, ne semble pas avoir d'impact négatif sur l'adhésion.

A l'instar de ce qui a été réalisé avec l'anodisation, des essais de couplage de la conversion trivalente et du film organique ont également été entrepris dans ce chapitre. Les paramètres de greffage ayant été optimisés lors des essais sur l'anodisation, ils ont directement été appliqués sur le système de conversion. Cette fois, il s'agit d'un dépôt d'oxydes non pas sous-jacent à la couche mais directement précipité dans les pores du film organique. Le bon fonctionnement de la précipitation est confirmé par les études spectroscopiques IR et XPS. Le film organique est

quant à lui toujours visible à la surface. Les analyses combinées d'XPS par abrasion, de ToF-SIMS et de MEB-EDS ont mis en évidence le caractère imbriqué des deux couches organique et inorganique et notamment leurs présences à l'extrême surface avant l'érosion. Les résultats des essais de brouillard salin ont révélé une excellente tenue à la corrosion comme c'est le cas pour une conversion trivalente en l'absence du film. Cependant, les résultats des tests d'adhésion ne sont pas concluants. En effet, le film organique ne joue pas son rôle de primaire d'adhésion comme dans le cas de l'anodisation. La précipitation d'oxydes protecteurs directement dans les pores du film semble écranter le film polymérique et l'empêche d'interagir convenablement avec la peinture. Cette combinaison couche organique/conversion trivalente n'est donc pas optimisée et il s'avère nécessaire de continuer à améliorer le film pour trouver les paramètres optimaux permettant d'améliorer l'adhésion des couches trivalentes. Par exemple, poursuivre la croissance du film polymérique après le dépôt inorganique peut être une solution envisageable en réamorçant la croissance de la couche organique. Continuer à travailler sur l'amélioration de cette solution présentant l'avantage de pouvoir être déposée par pulvérisation est une priorité pour la suite du projet, puisqu'elle permettrait de s'affranchir des bains industriels et donc d'élargir le panel des matériaux à revêtir tout en garantissant des gains économiques.

En conclusion, l'objectif fixé de réaliser un revêtement inspiré de la chimie des sels de diazoniums apportant à la fois des propriétés d'adhésion et anticorrosion n'a pas été totalement atteint. Il s'avère que le film organique seul, de par sa porosité, peut très difficilement assurer un rôle de barrière vis-à-vis de la corrosion. Néanmoins, il a été possible de s'appuyer sur ses propriétés d'adhésion dues à la présence de fonctions chimiques mimant le phénomène de réticulation dans les peintures, pour imaginer un tout nouveau type de primaire d'adhésion innovant. Cette invention a parfaitement fait ses preuves lors du greffage d'un diazonium portant une fonction amide suivi d'une anodisation sulfurique colmatée. Dans cette configuration, les pores obstrués de la couche anodique ne pouvant garantir une adhésion optimale, l'adhérence est assurée par le film organique préalablement greffé muni de fonctions chimiques réactives. Pour ces conditions d'utilisation, cette invention semble parfaitement commercialisable. En effet, en vue d'améliorer les propriétés d'adhésion, elle nécessite l'emploi d'une immersion courte (2min) de la pièce dans un bain composé à 99% d'acide dilué et d'un simple séchage avant d'amorcer l'anodisation ou la conversion. Cela semble parfaitement intégrable à une chaine de production industrielle. De plus, le diazonium utilisé peut être facilement adapté à différentes compositions de peinture, ce qui ouvre la porte à de nouvelles

possibilités d'amélioration des propriétés d'adhésion des matériaux aéronautiques, notamment avec l'apparition récente des premières peintures sans chrome.

A l'heure actuelle, l'invention rentre cependant dans la catégorie des preuves de concept et nécessite désormais d'être testée sur différents alliages (exemple : série 6000) et sur différents types d'anodisation comme par exemple l'anodisation sulfo-tartrique (très utilisée depuis les nouvelles réglementations) dans l'objectif de se rapprocher au maximum d'une future industrialisation.

Références bibliographiques

[1] A. R. Hind, S. K. Bhargava, S. C. Grocott, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **1999**, *146*, 359.

[2] J. Bocquentin, In *Histoire technique de la production de l'aluminium*; 1992.

[3] E. Dewing, *Can. Metall. Q.* **1991**, *30*, 153.

[4] D. . Lloyd, *Int. Mater. Rev.* **1994**, *39*, 1.

[5] C. Vargel, *Ed.Dunod* **1999**, 87.

[6] A. Davoodi, J. Pan, C. Leygraf, S. Norgren, **2008**, 0.

[7] P. Campestrini, E. P. M. Van Westing, H. W. Van Rooijen, J. H. W. De Wit, *Corros. Sci.* **2000**, *42*, 1853.

[8] T. Association, *International alloy designations and chemical composition limit for wrought aluminum and wrought aluminum alloys*; 2015.

[9] IRT M2P, *Conversion chimique/Conversion sans Cr*; 2018.

[10] A. S. Warren, *Mater Forum* **2004**, *28*, 24.

[11] J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, P. Combrade, *Métallurgie : Du minerai au matériau*; 2013.

[12] T. H. Muster, A. E. Hughes, G. E. Thompsona, *Copper Distribution in Aluminum Alloys*; 2009.

[13] T. Dursun, C. Soutis, *Mater. Des.* **2014**, *56*, 862.

[14] A. Boag, A. E. Hughes, N. C. Wilson, A. Torpy, C. M. MacRae, A. M. Glenn, T. H. Muster, *Corros. Sci.* **2009**, *51*, 1565.

[15] A. Boag, A. E. Hughes, A. M. Glenn, T. H. Muster, D. McCulloch, *Corros. Sci.* **2011**, *53*, 17.

[16] D. Landolt, *Corrosion et chimie de surface des métaux*; 1993.

[17] M. Pourbaix, *Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C*; 1963.

[18] Z. S. Smialowska, *Corros. Sci.* **1999**, *41*, 1743.

[19] G. S. Frankel, *J. Electrochem. Soc* **1998**, *145*.

[20] M. . Fontana, N. . Greene, *Corrosion Engineering*; 1967.

[21] C. Blanc, B. Lavelle, G. Mankowski, *Corros. Sci.* **1997**, *39*, 495.

[22] P. Leblanc, G. S. Frankel, *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, B239.

[23] G. S. Chen, M. Gao, R. P. Wei, *Corrosion* **1996**, *52*, 8.

[24] G. W. Critchlow, D. M. Brewis, *Int. J. Adhes. Adhes.* **1996**, *16*, 255.

[25] S. Joshi, W. G. Fahrenholtz, M. J. OKeefe, *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *257*, 1859.

[26] L. Li, A. L. Desouza, G. M. Swain, *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161*, C246.

[27] A. W. Brace, **1968**.

[28] A. Brace, *Met. Finish.* **2002**, 59.

[29] M. Sablier, J. Sylvestre Safrany, *Tech. L'INGÉNIEUR m1630* **2008**.

[30] I. Tsangaraki-Kaplanoglou, S. Theohari, T. Dimogerontakis, Y. M. Wang, H. H. Kuo, S. Kia, *Surf. Coatings Technol.* **2006**, *200*, 2634.

[31] F. Li, L. Zhang, R. M. Metzger, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2470.

[32] L. Zaraska, G. D. Sulka, J. Szeremeta, M. Jaskuła, *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 4377.

[33] Y. Sui, J. M. Saniger, *Mater. Lett.* **2001**, *48*, 127.

[34] S. Ono, N. Masuko, *Surf. Coatings Technol.* **2003**, *142*, 139.

[35] W. J. Stępniowski, A. Nowak-Stępniowska, A. Presz, T. Czujko, R. A. Varin, *Mater. Charact.* **2014**, *91*, 1.

[36] M. A. van Put, S. T. Abrahami, O. Elisseeva, J. M. M. de Kok, J. M. C. Mol, H. Terryn, *Surf. Interface Anal.* **2016**, *48*, 946.

[37] C. Gower, S. O'Brien, Electrolyte containing sulphuric acid. UK patent 290901 **1927**.

[38] L. Hao, B. Rachel Cheng, *Met. Finish.* **2000**, *98*, 8.

[39] Y. Zuo, P. H. Zhao, J. M. Mao, *Surf. Coatings Technol.* **2003**, *166*, 237.

[40] N. Hu, X. Dong, X. He, J. F. Browning, D. W. Schaefer, *Corros. Sci.* **2015**, *97*, 17.

[41] A. Dito, F. Tegiacchi, *Platine Surf. Finish.* **1985**, *72*, 72.

[42] F. Mansfeld, *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 2792.

[43] F. Mansfeld, *Russ. J. Electrochem.* **2000**, *36*, 1063.

[44] Y. Goueffon, L. Arurault, C. Mabru, C. Tonon, P. Guigue, *J. Mater. Process. Technol.* **2009**, *209*, 5145.

[45] P. Chaskiel, *Environ, Risque, Santé* **2017**, *16*, 472.

[46] S. Wernick, R. Pinner, P. Sheasby, *Finish. Publ.* **1987**, *5th*, 222.

[47] M. Kendig, S. Jeanjaquet, R. Addison, J. Waldrop, *Surf. Coatings Technol.* **2001**, *140*, 58.

[48] H. S. Isaacs, K. Sasaki, C. S. Jeffcoate, V. Laget, R. Buchheit, *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, B441.

[49] L. Xia, R. L. McCreery, *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 3696.

[50] D. Chidambaram, C. R. Clayton, G. P. Halada, *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, B151.

[51] D. Chidambaram, C. R. Clayton, *Corros. Prot. Light Met. Alloy.* **2004**, *2003*, 203.

[52] D. Chidambaram, C. R. Clayton, G. P. Halada, *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 2862.

[53] D. Chidambaram, C. R. Clayton, G. P. Halada, M. W. Kendig, *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, B605.

[54] D. Chidambaram, C. R. Clayton, G. P. Halada, J. Kearns, *Electrochem. Soc. Ser.* **2001**, *2001*, 240.

[55] A. E. Hughes, R. J. Taylor, B. R. W. Hinton, *Surf. Interface Anal.* **1997**, *25*, 223.

[56] L. Li, K. P. Doran, G. M. Swain, *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160*, C396.

[57] L. Li, A. L. Desouza, G. M. Swain, *Analyst* **2013**, *138*, 4398.

[58] L. Li, G. M. G. P. Swain, A. Howell, D. Woodbury, G. M. G. P. Swain, *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158*, C274.

[59] Y. Guo, G. S. Frankel, *Surf. Coatings Technol.* **2012**, *206*, 3895.

[60] W. K. Chen, C. Y. Bai, C. M. Liu, C. S. Lin, M. Der Ger, *Appl. Surf. Sci.* **2010**, *256*, 4924.

[61] R. Viroulaud, J. Światowska, A. Seyeux, S. Zanna, J. Tardelli, P. Marcus, *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *423*, 927.

[62] J. T. Qi, T. Hashimoto, J. R. Walton, X. Zhou, P. Skeldon, G. E. Thompson, *Surf. Coatings Technol.* **2015**, *280*, 317.

[63] L. Li, G. Swain, *Corrosion* **2013**, *69*, 1205.

[64] L. Li, D. Y. Kim, G. M. Swain, *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159*, C326.

[65] P. Campestrini, H. Terryn, A. Hovestad, J. H. W. de Wit, *Surf. Coatings Technol.* **2004**, *176*, 365.

[66] L. Armelao, M. Dabalà, I. Calliari, A. Buchberger, *Appl. Surf. Sci.* **2001**, *172*, 312.

[67] W. G. Fahrenholtz, M. J. OKeefe, Z. Haifeng, J. Grant, *Surf. Coatings Technol.* **2002**, 208.

[68] D. R. Gabe, S. E. Gould, *Surf. Coatings Technol.* **1988**, *35*, 79.

[69] C. S. Lin, C. Y. Lee, W. C. Li, Y. S. Chen, G. N. Fang, *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, B90.

[70] M. L. Zheludkevich, R. Serra, M. F. Montemor, K. A. Yasakau, I. M. M. Salvado, M. G. S. Ferreira, *Electrochim. Acta* **2005**, *51*, 208.

[71] M. L. Zheludkevich, R. Serra, M. F. Montemor, I. M. Miranda Salvado, M. G. S. Ferreira, *Surf. Coatings Technol.* **2006**, *200*, 3084.

[72] N. Parhizkar, B. Ramezanzadeh, T. Shahrabi, *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *439*, 45.

[73] D. Wang, G. P. Bierwagen, *Prog. Org. Coatings* **2009**, *64*, 327.

[74] D. Bélanger, J. Pinson, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3995.

[75] J. Pinson, F. Podvorica, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 429.

[76] M. Delamar, R. Hitmi, J. Pinson, J. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5883.

[77] J. . Moffat, *The chemistry of Diazonium and Diazo Compounds*; 1978.

[78] K. Forstinger, H. . Metz, *Diazo Compounds and Diazo Reactions*; 2001.

[79] A. Adenier, C. Combellas, F. Kanoufi, J. Pinson, F. I. Podvorica, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2021.

[80] J. Pinson, In *Aryl Diazonium Salts : New Coupling Agents in Polymer and Surface Science*; 2012; p. 1.

[81] M. Leonard, In *Intermediate Organic Chemistry*; 2014; p. 111.

[82] J. L. Bahr, J. M. Tour, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3823.

[83] T. Breton, D. Bélanger, *Langmuir* **2008**, *24*, 8711.

[84] D. Bélanger, S. Baranton, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 24401.

[85] S. Baranton, D. Bélanger, *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 6961.

[86] M. Delamar, G. Désarmot, O. Fagebaume, R. Hitmi, J. Pinson, J. M. Savéant, *Carbon N. Y.* **1997**, *35*, 801.

[87] J. L. Bahr, J. Yang, D. V. Kosynkin, M. J. Bronikowski, R. E. Smalley, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6536.

[88] A. Berisha, H. Hazimeh, A. Galtayries, P. Decorse, F. Kanoufi, C. Combellas, J. Pinson, F. I. Podvorica, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 78369.

[89] F. I. Podvorica, C. Combellas, M. Delamar, F. A. A. Kanoufi, J. Pinson, *Passiv. Met. Semicond. Prop. Thin Oxide Layers* **2006**, 697.

[90] A. Adenier, N. Barré, E. Cabet-Deliry, A. Chaussé, S. Griveau, F. Mercier, J. Pinson, C. Vautrin-Ul, *Surf. Sci.* **2006**, *600*, 4801.

[91] A. Mesnage, X. Lefèvre, P. Jégou, G. Deniau, S. Palacin, *Langmuir* **2012**, *28*, 11767.

[92] G.Charlot, *Sel. Constants Oxydation Reduct. Potentials* **1958**.

[93] B. M. Simons, J. Lehr, D. J. Garrett, A. J. Downard, *Langmuir* **2014**, *30*, 4989.

[94] V. Mévellec, S. Roussel, L. Tessier, J. Chancolon, M. Mayne-L'Hermite, G. Deniau, P. Viel, S. Palacin, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 6323.

[95] M. M. Chehimi, A. Lamouri, M. Picot, J. Pinson, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 356.

[96] M. Pandurangappa, T. Ramakrishnappa, *J. Solid State Electrochem.* **2008**, *12*, 1411.

[97] A. Mesnage, S. Esnouf, P. Jégou, G. Deniau, S. Palacin, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 6229.

[98] M. Busson, A. Berisha, C. Combellas, F. Kanoufi, J. Pinson, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 12631.

[99] M. Bouriga, M. M. Chehimi, C. Combellas, P. Decorse, F. Kanoufi, A. Deronzier, J. Pinson, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 90.

[100] A. J. Downard, M. J. Prince, *Langmuir* **2001**, *17*, 5581.

[101] D. F. Acevedo, C. R. Rivarola, M. C. Miras, C. A. Barbero, *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 3468.

[102] J. Chen, C. Zhao, R. Wang, S. Cao, W. Cao, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **1999**, *125*, 73.

[103] D. L. F. DeTar, A. Ray Ballentine, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 3916.

[104] A. Chaussé, M. M. Chehimi, N. Karsi, J. Pinson, F. Podvorica, C. Vautrin-Ul, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 392.

[105] A. Laforgue, T. Addou, D. Bélanger, *Langmuir* **2005**, *21*, 6855.

[106] C. Combellas, F. Kanoufi, D. Mazouzi, A. Thiébault, P. Bertrand, N. Médard, *Polymer (Guildf).* **2002**, *44*, 19.

[107] J. Lyskawa, D. Bélanger, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4755.

[108] P. Allongue, M. Delamar, B. Desbat, O. Fagebaume, R. Hitmi, J. Pinson, J. M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 201.

[109] G. Deniau, L. Azoulay, L. Bougerolles, S. Palacin, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5421.

[110] L. Tessier, G. Deniau, B. Charleux, S. Palacin, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 4261.

[111] L. Laurentius, S. R. Stoyanov, S. Gusarov, A. Kovalenko, R. Du, G. P. Lopinski, M. T. McDermott, *ACS Nano* **2011**, *5*, 4219.

[112] M. Coates, E. Cabet, S. Griveau, T. Nyokong, F. Bedioui, *Electrochem. commun.* **2011**, *13*, 150.

[113] C. Combellas, M. Delamar, F. Kanoufi, J. Pinson, F. I. Podvorica, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 3968.

[114] A. Adenier, E. Cabet-Deliry, T. Lalot, J. Pinson, F. Podvorica, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4576.

[115] B. L. Hurley, R. L. McCreery, *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, B252.

[116] M. Lu, W. M. Nolte, T. He, D. A. Corley, J. M. Tour, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 442.

[117] R. Hunger, W. Jaegermann, A. Merson, Y. Shapira, C. Pettenkofer, J. Rappich, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 15432.

[118] M. P. Stewart, F. Maya, D. V. Kosynkin, S. M. Dirk, J. J. Stapleton, C. L. McGuiness, D. L. Allara, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 370.

[119] J. Wang, M. A. Firestone, O. Auciello, J. A. Carlisle, *Langmuir* **2004**, *20*, 11450.

[120] T. Matrab, M. M. Chehimi, J. P. Boudou, F. Benedic, J. Wang, N. N. Naguib, J. A. Carlisle, *Diam. Relat. Mater.* **2006**, *15*, 639.

[121] C. Saby, B. Ortiz, G. Y. Champagne, D. Bélanger, *Langmuir* **1997**, *13*, 6805.

[122] D. M. Packwood, P. A. Brooksby, A. D. Abell, A. J. Downard, *Aust. J. Chem.* **2011**, *64*, 122.

[123] F. Anariba, S. H. DuVall, R. L. McCreery, *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 3837.

[124] S. E. Kooi, U. Schlecht, M. Burghard, K. Kern, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2002**, *41*, 1353.

[125] A. J. Downard, D. J. Garrett, E. S. Q. Tan, *Langmuir* **2006**, *22*, 10739.

[126] P. A. Brooksby, A. J. Downard, *Langmuir* **2005**, *21*, 1672.

[127] A. A. Mohamed, Z. Salmi, S. A. Dahoumane, A. Mekki, B. Carbonnier, M. M. Chehimi, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2015**, *225*, 16.

[128] S. Mahouche-Chergui, S. Gam-Derouich, C. Mangeney, M. M. Chehimi, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4143.

[129] A. Kowalczyk, A. Nowicka, R. Jurczakowski, M. Fau, A. Krolikowska, Z. Stojek, *Biosens. Bioelectron.* **2011**, *26*, 2506.

[130] Q. D. Zhang, B. Piro, V. Noël, S. Reisberg, M. C. Pham, *Analyst* **2011**, *136*, 1023.

[131] D. J. Chung, S. H. Oh, S. Komathi, A. I. Gopalan, K. P. Lee, S. H. Choi, *Electrochim. Acta* **2012**, *76*, 394.

[132] A. Vakurov, C. E. Simpson, C. L. Daly, T. D. Gibson, P. A. Millner, *Biosens. Bioelectron.* **2004**, *20*, 1118.

[133] R. Polsky, J. C. Harper, D. R. Wheeler, S. M. Dirk, D. C. Arango, S. M. Brozik, *Biosens. Bioelectron.* **2008**, *23*, 757.

[134] J. Wang, J. A. Carlisle, *Diam. Relat. Mater.* **2006**, *15*, 279.

[135] H. Mahjoubi, J. M. Kinsella, M. Murshed, M. Cerruti, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 9975.

[136] H. Mahjoubi, E. Buck, P. Manimunda, R. Farivar, R. Chromik, M. Murshed, M. Cerruti, *Acta Biomater.* **2017**, *47*, 149.

[137] A. Mesnage, M. A. Magied, P. Simon, N. Herlin-Boime, P. Jégou, G. Deniau, S. Palacin, *J. Mater. Sci.* **2011**, *46*, 6332.

[138] Y. Shaulov, R. Okner, Y. Levi, N. Tal, V. Gutkin, D. Mandler, A. J. Domb, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, *1*, 2519.

[139] C. Martin, M. Alias, F. Christien, O. Crosnier, D. Bélanger, T. Brousse, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4735.

[140] V. Mevellec, J. Gonzalez, D. Suhr, Procédé de préparation d'un film isolant électrique et application pour la métallisation de vias traversants FR2933425 **2010**.

[141] M. M. Chehimi, J. Pinson, C. Bureau, T. Matrab, C. Perruchot, C. Tronche, E. Cabet-Deliry,

M. Save, Matériau de surface modifiée, son procédé de préparation et ses utilisations EP1778770 **2007**.

[142] C. Bureau, Formation de films organiques électro-greffés sur la surface de surfaces électriquement conductrices ou semi-conductrices EP2813553 **2014**.

[143] C. Bureau, J. Pinson, Procédé de modification de surfaces isolantes, semi-conductrices ou métalliques, et produits tels qu'obtenus FR2892325 **2007**.

[144] F. Berger, J. Delhalle, Z. Mekhalif, *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 2852.

[145] E. Ghiamati Yazdi, Z. S. Ghahfarokhi, M. Bagherzadeh, *New J. Chem.* **2017**, *41*, 12470.

[146] A. Chira, B. Bucur, G. L. Radu, *Materials (Basel).* **2017**, *10*.

[147] J. Cai, S. Wang, J. Zhang, Y. Liu, T. Hang, H. Ling, M. Li, *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *436*, 950.

[148] T. Shimura, K. Aramaki, *Corros. Sci.* **2008**, *50*, 292.

[149] A. Berisha, C. Combellas, F. Kanoufi, J. Pinson, F. I. Podvorica, *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 10762.

[150] C. Galli, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 765.

[151] P. Doppelt, G. Hallais, J. Pinson, F. Podvorica, S. Verneyre, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4570.

[152] L. Darchy, N. Hanifi, F. Vialla, C. Voisin, P. A. Bayle, L. Genovese, C. Celle, J. P. Simonato, A. Filoramo, V. Derycke, P. Chenevier, *Carbon N. Y.* **2014**, *66*, 246.

[153] A.J. Bard, M. V. Mirkin, *Scanning Electrochemical Microscopy*; **2001**.

[154] S. Kuss, R. Cornut, I. Beaulieu, M. A. Mezour, B. Annabi, J. Mauzeroll, *Bioelectrochemistry* **2011**, *82*, 29.

[155] E. Abucayon, N. Ke, R. Cornut, A. Patelunas, D. Miller, M. K. Nishiguchi, C. G. Zoski, *Anal. Chem.* **2014**, *86*, 498.

[156] P. Bertoncello, *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 1620.

[157] E. Ventosa, W. Schuhmann, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 28441.

[158] A. Doménech-Carbó, M. T. Doménech-Carbó, F. López-López, F. M. Valle-Algarra, L. Osete-Cortina, E. A. Von Haartman, *Electroanalysis* **2013**, *25*, 2621.

[159] A. Doménech-Carbó, M. T. Doménech-Carbó, M. Silva, F. M. Valle-Algarra, J. V. Gimeno-Adelantado, F. Bosch-Reig, R. Mateo-Castro, *Analyst* **2015**, *140*, 1065.

[160] C. Senöz, A. Maljusch, M. Rohwerder, W. Schuhmann, *Electroanalysis* **2012**, *24*, 239.

[161] M. B. Jensen, M. J. Peterson, N. Jadhav, V. J. Gelling, *Prog. Org. Coatings* **2014**, *77*, 2116.

[162] P. Sun, F. O. Laforge, M. V. Mirkin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 802.

[163] A. J. Bard, M. V. Mirkin, P. R. Unwin, D. O. Wipf, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 1861.

[164] J. Azevedo, C. Bourdillon, V. Derycke, S. Campidelli, C. Lefrou, R. Cornut, *Anal. Chem.* **2013**, *85*, 1812.

[165] K. Eckhard, X. Chen, F. Turcu, W. Schuhmann, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 5359.

[166] S. Kundu, T. C. Nagaiah, W. Xia, Y. Wang, S. Van Dommele, J. H. Bitter, M. Santa, G. Grundmeier, M. Bron, W. Schuhmann, M. Muhler, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 14302.

[167] Y. González-García, S. J. García, A. E. Hughes, J. M. C. Mol, *Electrochem. commun.* **2011**, *13*,

1094.

[168] J. J. Santana, J. González-Guzmán, L. Fernández-Mérida, S. González, R. M. Souto, *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 4488.

[169] J. L. Fernández, A. J. Bard, *Anal. Chem.* **2004**, *76*, 2281.

[170] R. D. Martin, P. R. Unwin, *Anal. Chem.* **1998**, *70*, 276.

[171] D. Sidane, E. Bousquet, O. Devos, M. Puiggali, M. Touzet, V. Vivier, A. Poulon-Quintin, *J. Electroanal. Chem.* **2015**, *737*, 206.

[172] S. Lhenry, Y. R. Leroux, P. Hapiot, *Anal. Chem.* **2013**, *85*, 1840.

[173] J. V. Macpherson, P. R. Unwin, *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 276.

[174] K. B. Holt, A. J. Bard, Y. Show, G. M. Swain, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 15117.

[175] R. Zhu, Z. Qin, J. J. Noël, D. W. Shoesmith, Z. Ding, *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 1437.

[176] L. Guadagnini, C. Chiavari, C. Martini, E. Bernardi, L. Morselli, D. Tonelli, *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 6598.

[177] W. Liu, F. Cao, Y. Xia, L. Chang, J. Zhang, *Electrochim. Acta* **2014**, *132*, 377.

[178] B. M. Fernández-Pérez, J. Izquierdo, J. J. Santana, S. González, R. M. Souto, *Int. J. Electrochem. Sci.* **2015**, *10*, 10145.

[179] G. Magnacca, C. Morterra, *Catal. Today* **1996**, *27*, 497.

[180] C. Combellas, D. Jiang, F. Kanoufi, J. Pinson, F. I. Podvorica, *Langmuir* **2009**, 286.

Annexes expérimentales

Les tests industriels

1) Test d'adhésion peinture

Le test d'adhésion peinture est un test de quadrillage effectué à l'aide d'un appareil Elcometer 107, ayant des griffes d'1 mm d'espacement, puis en appliquant un adhésif normé qui sera retiré sèchement (selon la norme NF EN ISO 2409). Il existe différents niveaux d'acceptation (voir illustration proposée par le fabriquant Elcometer en Figure 1). Pour montrer l'impact positif du revêtement organique appliqué, il est souhaitable d'obtenir une adhésion de grade 0 ou 1 en adhésion sèche et humide. Ce niveau d'adhésion correspond à un départ de moins de 5% de la peinture sur la superficie totale du quadrillage après retrait de l'adhésif (Figure 2).

	0%	Grade 0
	5%	Grade 1
	5 à 15%	Grade 2
	15 à 35%	Grade 3
	35 à 65%	Grade 4
	>65%	Grade 5

Figure 1: Critères d'adhésion selon la norme NF EN ISO2409

Figure 2: Exemples de Grade 0 et de grade 5 obtenus au cours du projet

2) Test de brouillard salin (BS)

Les tests standardisés de tenue à la corrosion sur les matériaux métalliques revêtus ou non, sont réalisés à l'aide d'un brouillard salin, dit BS. Le brouillard salin est une enceinte close au sein de laquelle un solution saline est pulvérisée en continu, permettant ainsi d'évaluer la durée de résistance du matériau, en suivant l'apparition de la corrosion généralement sous la forme de piqûres. Il existe différents types d'essais au brouillard salin comme le brouillard salin neutre, dit test NSS (classiquement utilisé dans l'aéronautique) ou le brouillard salin acétique, dit test ASS (classiquement utilisé dans le domaine médical ou décoratif). Ces essais peuvent durer

d'une journée à plusieurs milliers d'heures sous atmosphère contrôlée en fonction des normes appliquées par les donneurs d'ordres.

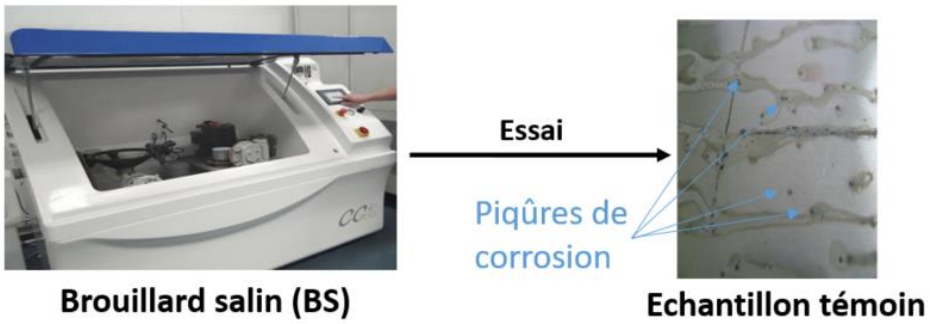

Figure 3: Brouillard salin et échantillon témoin avec piqûres de corrosion

Dans notre cas, les essais réalisés sont des essais de type BS neutre. La norme NF EN ISO 9227 définit la démarche suivie pour les essais BS effectués dans le cadre du projet. Les exigences et la durée des tests BS varient en fonction des donneurs d'ordres aéronautiques. Dans notre cas, elles sont fixées aux exigences les plus strictes soit:

- OAS colmatée : 500h sans piqûre
- Conversion trivalente (Surtec 650) : 168h avec maximum 2,5 piqûres par dm^2
- OAS colmatée + peinture : 750 heures à 2000 h sans piqûre/cloque/décollement
- Conversion trivalente (Surtec 650) + peinture : 750 heures sans piqûre/cloque/décollement

3) Test de corrosion filiforme

Le test de corrosion filiforme est un test de corrosion spécialisé pour les pièces peintes. Celui-ci permet d'évaluer la tenue de la corrosion apparaissant sous la forme de propagation lorsque la peinture est abimée et qu'une solution corrosive (exemple : eau saline) pénètre la fissure. Il consiste à produire des incisions à la surface de l'échantillon (rayure d'1mm de large) et appliquer de l'acide chlorhydrique sur ces incisions pendant 1 min. Les échantillons sont ensuite placés en atmosphère contrôlée (40°C à 82% d'humidité relative) durant 960 h puis la propagation de la corrosion est évaluée. Les tests ont été réalisés selon la norme EN NF 3665, par le laboratoire Pourquery de Lyon (laboratoire agréé et indépendant). Dans notre cas, les tests sont validés si la longueur majoritaire moyenne m est inférieure à 2mm, cela permet de rentrer dans les exigences de nombreux donneurs d'ordres (voir Figure 4).

Figure 4: Illustration de la mesure de la longueur majoritaire m pour les tests de corrosion filiforme

Instrumentations

1) Spectroscopie infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge est une spectroscopie vibrationnelle qui permet de mettre en évidence la présence de groupements fonctionnels dans les molécules. Celle-ci s'appuie sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge engendrant des transitions entre les niveaux vibrationnels des molécules dans le domaine du proche infrarouge. En effet, les vibrations émises par les molécules de l'échantillon vont absorber ce rayonnement à des longueurs d'ondes qui différent en fonction du type de liaison et de vibration. Le spectre obtenu va ainsi présenter des bandes d'absorption qui sont caractéristiques des groupements chimiques de l'échantillon étudié (positions et formes). Classiquement, un spectre infrarouge représente donc la transmittance (l'intensité transmise par rapport à l'intensité incidente) exprimée en pourcentage en fonction du nombre d'onde en cm^{-1}. Le mode de réflexion ATR (réflectance totale atténuée) est généralement utilisé car il assure une pénétration limitée du faisceau IR dans l'échantillon (milieu le moins dense) ce qui évite l'atténuation du signal et facilite les études surfaciques. En ATR, les faisceaux infrarouges subissent de nombreuses réflexions à l'interface échantillon/cristal (transparent en IR et d'indice de réfraction élevé), dont des réflexions totales sur le cristal et des réflexions atténuées dues à la légère pénétration dans l'échantillon à analyser comme présenté sur la Figure 5.

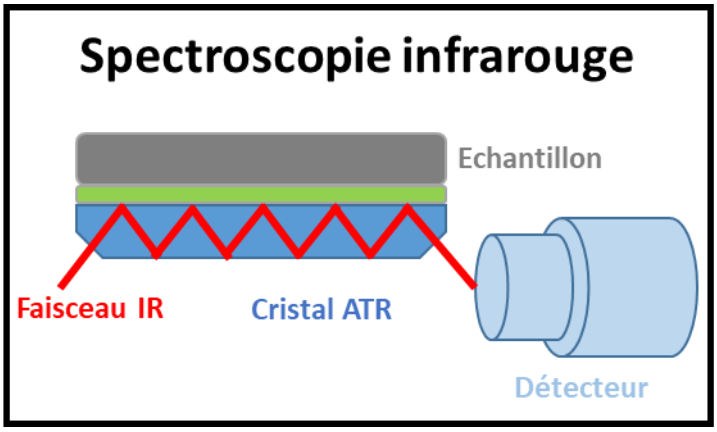

Figure 5: Dispositif de spectroscopie infrarouge couplée ATR

Dans le cadre de notre projet, les spectres infrarouges sont obtenus à l'aide d'un spectromètre Bruker VERTEX 70 équipé d'un cristal ATR en diamant synthétique déposé sur une lentille de KRS5 (Bromoiodure de Thallium). Le détecteur est un détecteur MCT (Mercure Cadmium Tellure) refroidi à l'azote liquide. Les spectres sont obtenus sur le logiciel OPUS après 256 scans à une résolution de 2 cm^{-1} entre 600 et 4000 cm^{-1}.

2) Spectroscopie photoélectronique X (XPS)

La spectroscopie photoélectronique X est une technique d'analyse basée sur l'étude des photoélectrons induits lors de l'émission d'un rayonnement X à la surface de l'échantillon à étudier. Le rayonnement permet de sonder les électrons de cœur, c'est-à-dire les électrons les plus liés au noyau. En effet, lorsque les rayons X (hν) interfèrent avec la surface, ces électrons de cœur sont éjectés avec une énergie cinétique $E_{cin}=h\nu-E_1$ (E_1 étant l'énergie de liaison électrons/noyaux), ce qui crée des lacunes. Un réarrangement électronique est donc nécessaire pour que les atomes précédemment excités retrouvent leur état fondamental. Comme montré en Figure 6, ce phénomène entraine l'émissions de photons X ou d'électrons Auger (absorption de l'énergie par un électron qui est ensuite éjecté) qui seront par la suite détectés par l'analyseur.

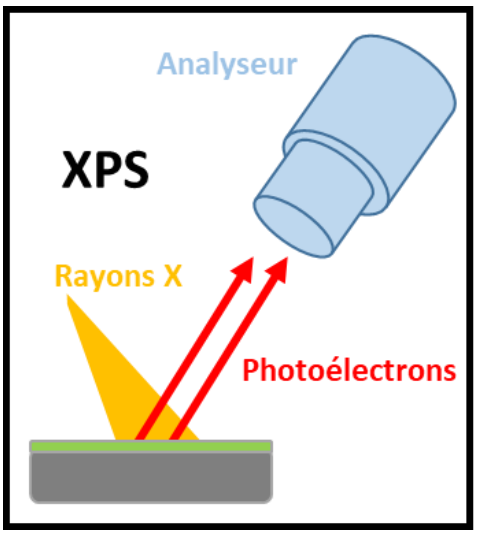

Figure 6: Dispositif de spectroscopie photoélectronique X

Figure 7: Spectromètre photoélectronique X (IRAMIS/NIMBE/LICSEN CEA Saclay)

La profondeur d'analyse est quant à elle directement liée au libre parcours moyen des photoélectrons qui correspond à la distance parcourue entre deux chocs inélastiques, c'est-à-dire sans perte d'énergie. Le libre parcours moyen des photoélectrons étant faible, l'XPS est donc une technique d'analyse de surface et permet de sonder en général une dizaine de

nanomètres. Le spectre XPS relate ainsi le nombre de photoélectrons collectés en fonction de leur énergie. Par conséquent, il référence différents pics dont l'énergie va correspondre à un type d'atome, Cette technique permet ainsi la détection des éléments présents à la surface des échantillons. Elle est également efficace pour identifier les liaisons chimiques et mettre ainsi en avant les fonctionnalisations de surface effectuées au laboratoire.

Dans le cadre de ce projet, un Kratos Analytical Axis Ultra DLD utilisant une source de rayon X monochromatique Al Kα à 1386.6 eV est utilisé (Figure 7). Un analyseur hémisphérique travaillant à une énergie de 160eV est utilisé pour réaliser les spectres Survey, contre 40 eV pour les niveaux de cœur.

3) MEB-EDS

Le MEB (Microscope Electronique à Balayage) est une technique de microscopie électronique permettant d'observer la surface d'un échantillon. L'appareil est ici couplé à un dispositif de spectrométrie X à dispersion d'énergie (EDS). Ce spectromètre permet de déterminer la composition chimique d'une surface en étudiant le rayonnement X renvoyé par l'échantillon lors de l'imagerie MEB. Dans ce projet, les images sont enregistrées à l'aide d'un MEB Carl Zeiss Ultra 55 équipé d'un canon à émission de champ, couplé à une analyse chimique de type EDS. Les analyses EDS ont été effectuées avec un appareil de microanalyse X, Bruker AXS Quantax (Figure 8). Ces études ont été réalisées au laboratoire d'Edifices Nanométriques (LEDNA) du CEA de Saclay.

Figure 8: Microscope Electronique à Balayage couplé spectroscopie X à dispersion d'énergie (IRAMIS/NIMBE/LEDNA CEA Saclay)

4) ToF-SIMS

Le ToF-SIMS (Spectrométrie de masse à ionisation secondaire à temps de vol) est une technique permettant de réaliser une analyse élémentaire de la surface. Cette technique s'appuie sur le bombardement de la surface par une source pulsée d'ions primaires qui, par interaction

avec la surface, provoquent l'émission d'ions secondaires issus des premières couches de surface comme explicité en Figure 9. Le temps de parcours de ces ions dans l'analyseur est directement proportionnel à la masse et à la charge de ces ions et permet donc de remonter à leur nature. Cette technique présente l'avantage d'être couplée à un canon permettant de réaliser des profils d'érosion.

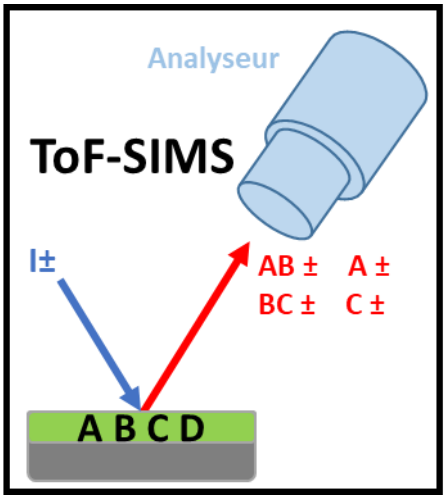

Figure 9: Dispositif de spectrométrie de masse à ionisation secondaire à temps de vol

Dans ce projet, les analyses sont effectuées sur un appareil TOF-SIMS 5 d'IONTOF. Un faisceau à impulsions d'ions primaires de type Bi_3^+ (30 keV) avec un courant cible de 1 pA est utilisé. Les ions secondaires émis après le bombardement de la surface sont séparés et comptabilisés en fonction de leur masse dans un analyseur de temps de vol. Pour réaliser un profil d'érosion, un cluster d'argon Ar^+, travaillant à 10 keV, est utilisé. Les analyses sont généralement réalisées sur une surface de 100 x 100 µm² au centre de la zone bombardée. Ces études ont été effectuées à la plateforme de caractérisation de matériaux PLACAMAT de Bordeaux.

5) Microscopie électrochimique à balayage (SECM)

La microscopie électrochimique à balayage, dit SECM, est une technique de caractérisation permettant de déterminer les propriétés électrochimiques locales d'un matériau. Son fonctionnement est explicité en détails dans la partie 3.2 du chapitre 3.

Dans ce projet, le microscope électrochimique utilisé est un microscope Uniscan Instruments 370 SECM Workstation combiné avec un potentiostat PG580R d'Uniscan Instruments. Dans la majeure partie des travaux réalisés, un setup d'électrochimie classique est utilisé avec une électrode de référence d'$Ag/AgNO_3$, une contre-électrode d'or de 0,5 mm de diamètre et deux

électrodes de travail dont une microélectrode d'or de 50 µm de diamètre et une plaque d'Al2024-T3 avec ou sans traitement. La solution électrolytique utilisée est composée de ferrocène à 10^{-2}M (médiateur rédox), de tétrabutylammonium hexafluorophosphate à 10^{-1}M (sel électrolytique) et enfin de N,N-diméthylformamide (solvant).

Production des échantillons

1) Préparation des substrats

Dans l'ensemble de ces manipulations, les échantillons ont été réalisés sur le même type de substrat initial, l'Al2024-T3 laminé. Les échantillons d'Al2024-T3 sont préalablement nettoyés par immersion dans un bain d'éthanol puis passés aux ultrasons durant 10 minutes. Ensuite, les échantillons sont séchés à l'air comprimé.

2) Greffage d'un sel de diazonium

Une fois les échantillons d'aluminium préparés, le greffage est réalisé en immergeant durant 2 minutes le substrat dans une solution contenant :

- 1 mol/L d'acide sulfurique H_2SO_4
- 4.10^{-3} mol/L de sel de diazonium

Une fois le greffage terminé, l'échantillon est récupéré puis rincé à l'eau distillée et enfin séché à l'air comprimé. La solution doit quant à elle être stockée au réfrigérateur à 6°C.

3) Greffage « one pot » à partir de l'amine correspondante

Une fois les échantillons d'aluminium préparés, le cation diazonium est produit à partir de l'amine correspondante (comme explicité en 1.3.2) en immergeant simultanément :

- 1 mol/L d'acide sulfurique H_2SO_4
- 4.10^{-3} mol/L d'amine correspondante
- 1,1 eq de nitrite de sodium $NaNO_2$

Après 20 minutes de réaction de formation du cation diazonium, le substrat à greffer est immergé dans la solution pendant 2 minutes. Une fois le greffage terminé, l'échantillon est récupéré puis rincé à l'eau distillée et enfin séché à l'air comprimé. Ensuite, la solution doit être stockée au réfrigérateur à 6°C.

4) Production d'un gel

La production d'un gel implique l'ajout de xanthane à la solution préalablement réalisée dans les conditions explicitées aux paragraphes 2 ou 3. La concentration utilisée dans ce projet est de 12 g/L. L'ajout de xanthane se fait sous agitation et de manière fractionnée pour éviter la formation d'agglomérats. Une fois la solution gélifiée obtenue, celle-ci est appliquée avec une spatule, un roll-on ou un pulvérisateur sur la surface à revêtir. Dans le cas du gel, la cinétique étant légèrement impactée, le temps de greffage est de 5 minutes. Une fois celui-ci terminé, l'échantillon est récupéré puis rincé à l'eau distillée et à l'éthanol pour éliminer le maximum de résidus de gel. Enfin, l'échantillon est séché à l'air comprimé. A l'image des bains, les gels sont conservés à 6°C.

5) Traitement post-greffage des échantillons

Anodisation

Excepté précisions (comme dans le chapitre 3), les anodisations réalisées dans le cadre de ce projet sont essentiellement des anodisations sulfuriques colmatées à l'eau chaude. Le cycle d'anodisation utilisée comprend une polarisation à 15V durant 45 minutes. Ensuite, le colmatage est réalisé durant 45 minutes par immersion dans l'eau chaude à 98°C. Ces anodisations sont effectuées en milieu industriel afin de faciliter l'industrialisation du procédé global.

Conversion trivalente

Les conversions trivalentes réalisées dans le chapitre 4 sont effectuées dans les conditions fixées par l'industriel, c'est-à-dire, une immersion de 4 minutes dans un bain contenant 23% de Surtec 650 et 77% d'eau, à pH entre 3 et 4 et à une température située entre 35 et 40°C. Les échantillons sont ensuite rincés à l'eau.

Application peinture

Enfin, la peinture utilisée est produite par Mapaero© et appliquée en deux couches. La première couche est un primaire époxydique hydrodiluable à base de chromate de strontium, nommée P60-A. La couche déposée avoisine systématiquement la vingtaine de micromètres. Celle-ci est contrôlée à l'aide d'un appareil de mesure par courants de Foucault. L'application du primaire

est suivie d'un séchage à 80°C pendant 30 à 35min. Ensuite, le temps d'attente entre l'application des deux couches est inférieur à 24h.

La seconde couche appliquée est une couche de finition époxydique hydrodiluable satinée, nommée F70-A. La couche déposée avoisine également la vingtaine de micromètres. Elle est suivie d'une étape de désolvatation de 25min dans une étuve entre 20 et 30°C puis une d'étape de polymérisation à 80°C pendant 25 à 30min pour garantir la polymérisation totale des deux couches appliquées.

Caractérisations infrarouges des films

Al2024-T3 greffé avec le 4-Nitrobenzènediazonium (fonction NO_2)

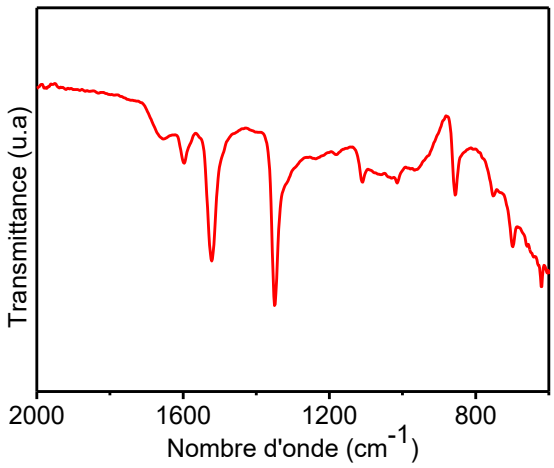

Figure 10: Spectre infrarouge du rêvetement polynitrophénylène (fonctionnalisé NO_2) - 1524cm^{-1} (NO_2), 1359cm^{-1} (NO_2)

Al2024-T3 greffé avec le 4-carboxybenzènediazonium (fonction –COOH)

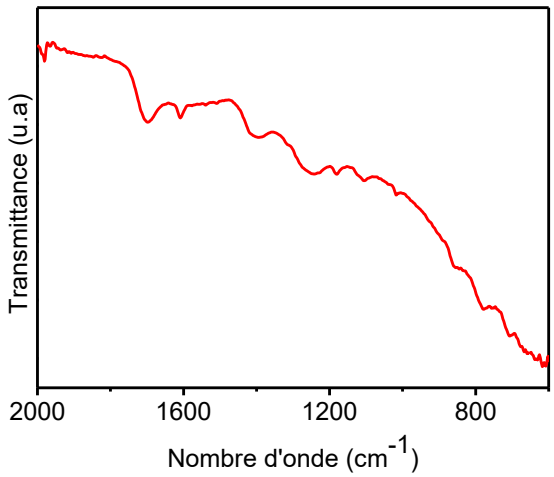

Figure 11: Spectre infrarouge du revêtement polycarboxyphénylène (fonctionnalisé COOH) - 1698cm^{-1} (C=O) et 1252cm^{-1}(C-O)

Al2024-T3 greffé avec le 3,5-dinitrobenzènediazonium (bi-NO_2)

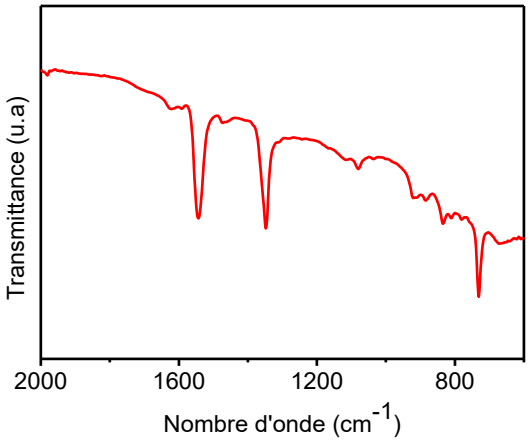

Figure 12: Spectre infrarouge du revêtement polydinitrophénylène (fonctionnalisé biNO_2) - 1524cm^{-1} (NO_2), 1359cm^{-1} (NO_2)

Al2024-T3 greffé avec le 4-carboxymethylbenzènediazonium (fonction $COOCH_3$)

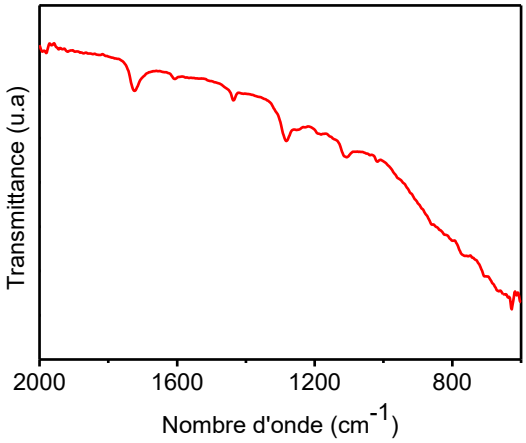

Figure 13: Spectre infrarouge du revêtement polycarbométhoxyphénylène (fonctionnalisé $COOCH_3$) – 1725cm^{-1} (C=O), 1282cm^{-1} (C-O)

Al2024-T3 greffé avec le 4-carbamoylbenzènediazonium (fonction $CONH_2$)

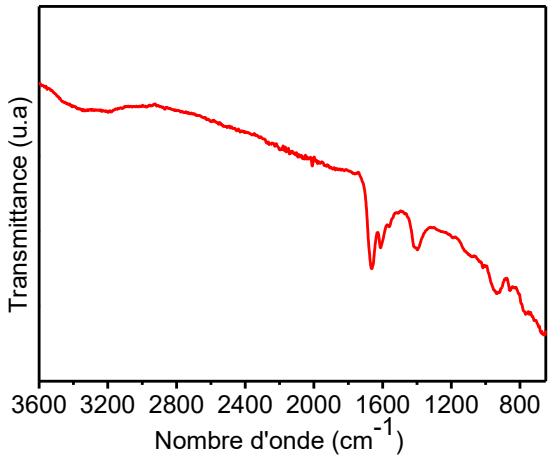

Figure 14: Spectre infrarouge du revêtement polycarbamoylphénylène (fonctionnalisé $CONH_2$) – 1664cm^{-1} (C=O), 1606cm^{-1} et bande large à 3200cm^{-1}(N-H)

ÉCOLE DOCTORALE
Sciences chimiques : molécules, matériaux, instrumentation et biosystèmes

Titre : Développement d'un primaire d'adhésion anticorrosion sans Cr VI pour l'alliage aéronautique Al2024-T3

Mots clés : Greffage, diazonium, adhésion, corrosion, chrome hexavalent, aluminium

Résumé : L'utilisation du chrome hexavalent pour le traitement de surface des matériaux de l'aéronautique est en passe d'être interdite par la réglementation REACH. Dans l'objectif de trouver une solution alternative, PROTEC industrie et le CEA travaillent en collaboration sur le développement d'une nouvelle solution sans-chrome permettant de remplacer les revêtements classiquement utilisés.
Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit s'inscrit dans le cadre du laboratoire commun MESTREL financé par le programme ANR Labcom, réunissant les deux entités citées ci-dessus. La solution proposée est basée sur le greffage d'un revêtement organique inspiré de la chimie des sels de diazoniums à la surface de l'Al2024-T3, alliage de référence du secteur aéronautique.
Cette thèse vise initialement à déterminer les conditions pour lesquelles les propriétés du film greffé se rapprochent le plus de celles de son prédecesseur. Pour cela, des caractérisations spectroscopiques et électrochimiques des films greffés ont été réalisées. Les protocoles de microscopies électrochimiques développés ont notamment permis de sonder le niveau de passivation de la couche. La haute porosité du film greffé, nous a ainsi permis d'imaginer et de développer un système bicouche innovant combinant les propriétés anticorrosion des solutions actuelles aux hautes propriétés d'adhérence du film organique fonctionnalisé. En parallèle, une méthode de dépôt hors-cuve a été développée pour générer un gain économique important et faciliter le traitement de pièces de grandes dimensions.

Title : Development of an anticorrosive primer without hexavalent chromium for AA2024-T3

Keywords : Grafting, diazonium, adhesion, corrosion, hexavalent chromium, aluminum

Abstract : The use of hexavalent chromium for anticorrosion surface treatments in aeronautics field will soon be banned by the REACH reglementation. Looking for an innovative solution, PROTEC industry and the CEA research center work in collaboration with the aim of developing a chromium free replacement treatment, which can substitute current solution and give competitive results both in adhesion and corrosion protection.

The thesis project presented in this manuscript is part of a common laboratory named MESTREL, including the two entities. The proposed solution is based on the grafting of a polymeric film inspired by the diazonium chemistry on an Al2024-T3 surface, reference alloy in the aeronautic field.
The principal objective of the thesis is to determinate the best conditions of grafting, giving similar properties to chromium treatment. To this end, spectroscopic and electrochemical characterizations have been performed. Electrochemical Microscopy protocols are developped to assess the passivation properties of the film The high porosity of the film has allowed to develop a new innovative bilayer process combining anticorrosive properties of current solution and adhesion properties of the functionnal coating.

At the same time, an out-of-tank deposition technique is developped. The goal is to enable economic benefits and facilitate treatment of very large aeronautic pieces.

Université Paris-Saclay
Espace Technologique / Immeuble Discovery
Route de l'Orme aux Merisiers RD 128 / 91190 Saint-Aubin, France