



**HAL**  
open science

# Optimisation d'un procédé de colmatage des couches anodisées à base de silicates par une étude des mécanismes réactionnels reposant sur l'analyse chimique des surfaces et des interactions élémentaires.

Céline Mira

► **To cite this version:**

Céline Mira. Optimisation d'un procédé de colmatage des couches anodisées à base de silicates par une étude des mécanismes réactionnels reposant sur l'analyse chimique des surfaces et des interactions élémentaires.. Autre. Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2024. Français. NNT : 2024PAUU3011 . tel-04881452

**HAL Id: tel-04881452**

**<https://theses.hal.science/tel-04881452v1>**

Submitted on 12 Jan 2025

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

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

# THÈSE

UNIVERSITE DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR

École doctorale des Sciences Exactes et leurs Applications

Présentée et soutenue le Jeudi 30 mai 2024

par **Céline MIRA**

pour obtenir le grade de docteur  
de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour

**Spécialité : Chimie Physique**

Optimisation d'un procédé de  
colmatage des couches anodisées à base de silicates  
par une étude des mécanismes réactionnels reposant  
sur l'analyse chimique des surfaces et des interactions  
élémentaires

## MEMBRES DU JURY

### Président du jury

- Jolanta SWIATOWSKA Directrice de recherche au CNRS/ Chimie ParisTech (ENSCP)

### RAPPORTEURS

- Laurent ARURAUULT Professeur / Université de Toulouse, CIRIMAT
- Jolanta SWIATOWSKA Directrice de recherche au CNRS/ Chimie ParisTech (ENSCP)

### EXAMINATEURS

- Solenne FLEUTOT Maître de Conférences / Institut Jean Lamour
- Delphine VEYS-RENAUX Maître de Conférences / Institut Jean Lamour

### DIRECTEURS

- Jean-Charles DUPIN Maître de Conférences / Université de Pau et des Pays de l'Adour
- Joffrey TARDELLI Ingénieur Chercheur / IRT-M2P



## RÉSUMÉ

Cette thèse fait partie du projet de recherche COCA (« COlmatage des Couches Anodisées ») qui est financé par l'IRT-M2P (Institut de Recherche Technologique Matériaux Métallurgie et Procédés), ainsi que le consortium académique, technologique et industriel, composé par l'IPREM (UMR CNRS 5254), Inéosurf, Safran Aircraft Engines, Safran Tech et Airbus Helicopters. La thématique générale porte sur la substitution du chrome hexavalent dans les procédés d'oxydation anodique et de colmatage, dans le cadre de législation européenne REACH (« Registration, Evaluation and Authorisation of Chemicals »). Ces travaux de recherche visent à mieux comprendre les mécanismes de colmatage des couches anodiques sur des systèmes d'aluminium 2618A-T851 et à établir une relation entre les environnements chimiques présents et les performances de tenue à la corrosion des systèmes étudiés. Ces systèmes, sont issus d'une nouvelle gamme de traitement spécifique, au sein de Safran Aircraft Engines, comportant quatre étapes : l'oxydation anodique sulfurique, l'imprégnation Cr(III)/Zr(IV), la post-imprégnation aux sels de lanthane/péroxyde d'hydrogène et le colmatage aux silicates de sodium. Les performances recherchées concernent la tenue à la corrosion, mais également la résistance à l'oxydation anodique dure. Le support analytique de ce travail est essentiellement développé autour de la spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS) afin d'établir les mécanismes d'interaction entre les espèces chimiques au sein même du revêtement. L'évaluation de la tenue à la corrosion est effectuée par la mise en œuvre de tests au brouillard salin neutre, selon la norme ISO 9227.

## ABSTRACT

This thesis is part of a research project "COCA" for "COlmatage des Couches Anodisées", funded by the IRT-M2P and the academic, technological and industrial consortium comprising IPREM (UMR CNRS 5254), IRT-M2P Inéosurf, Safran Aircraft Engines, Safran Tech and Airbus Helicopters. The main topic is the substitution of hexavalent chromium, within the framework of REACH ("Registration, Evaluation and Authorisation of Chemicals") legislation. The aim of the research is to gain a better understanding of anodic layer clogging mechanisms on 2618A-T851 aluminum systems, and to establish a relationship between the chemical environments present and the corrosion resistance performance of the systems studied. These systems, are the result of a new range of specific treatments within Safran Aircraft Engines, comprising four stages: sulfuric anodic oxidation, Cr(III)/Zr(IV) impregnation, post-impregnation with lanthanum salts/hydrogen peroxide and sodium silicate sealing. The desired performances concern corrosion resistance, but also resistance to hard anodic oxidation. The analytical support for this work is essentially based on X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), in order to establish the interaction mechanisms between chemical species within the coating itself. Corrosion resistance is assessed using neutral salt spray tests, in accordance with ISO 9227.



## Remerciements

Ces travaux de recherche ont été financés par l'Institut de Recherche Technologique Matériaux Métallurgie et Procédés (IRT-M2P) et le consortium composé par l'Institut des Sciences Analytiques et de Physico-Chimie pour l'Environnement et les Matériaux (IPREM UMR CNRS 5254), Safran Aircraft Engines, Safran Tech et Airbus Helicopters, dans le cadre du projet « COCA ».

Je tiens à remercier l'ensemble des membres de mon jury de thèse : M. Laurent Arurault, professeur à l'Université Toulouse 3 Paul Sabatier, Mme Jolanta Swiatowska, directrice de recherche au CNRS Chimie ParisTech (ENSCP), Mme Solenne Fleutot et Mme Delphine Veys-Renaux, toutes deux maîtres de conférences à Institut Jean Lamour à Nancy, d'avoir accepté d'évaluer mon travail de thèse. Leur lecture et leurs commentaires avisés ont été une source de connaissances supplémentaires et de questionnement utile. L'ensemble des échanges qui a eu lieu lors de la soutenance de thèse a été très constructif et enrichissant.

J'aimerais remercier mes directeurs de thèse, Joffrey Tardelli et Jean-Charles Dupin. Joffrey, pour le partage de son expertise dans les passionnants domaines des traitements de surface et de la métallurgie. Jean-Charles, pour son expertise en XPS ainsi que l'autonomie qu'il m'a laissée pour mener à bien mes travaux de recherche pendant ses trois années de thèse. Je les remercie également pour leur sens critique qui m'a permis de progresser et de m'interroger sur les résultats obtenus. Dans la suite de ma carrière, je tâcherai de toujours avoir une réflexion plus large sur les diverses problématiques scientifiques et industrielles. Dans le même lot, je remercie également Jérôme Frayret pour son sens de la pédagogie et son expertise en chimie, je le remercie d'avoir toujours répondu à mes sollicitations.

J'adresse un immense merci à notre cheffe de projet à l'IRT-M2P, Laetitia Thomas, pour sa réactivité, son organisation et son sens de la communication qui auront grandement participé à la réussite de ce projet. Je peux également exprimer ses mêmes remerciements envers Virginie Bague qui a organisé ce projet au sein de Safran Aircraft Engines et qui a toujours été présente pour répondre à mes diverses questions.

Je tiens à remercier tous les autres membres de ce projet Philippe Bayard, Stéphane Knittel, Romain Noiville, David Sinopoli pour leurs conseils et expertise lors des plénières.

Un grand merci à toute l'équipe de Duppigheim pour leur gentillesse, leur sens de l'accueil et de l'intégration mais aussi pour l'élaboration des nombreuses éprouvettes et des divers essais.

Je remercie aussi l'équipe « Laboratoire » d'Airbus Helicopters à Marignane qui m'a très bien accueillie et accompagnée lors de mes quelques jours chez eux.

A nouveau, un grand merci à toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à ce projet et avec qui j'ai pu échanger au cours de ces trois années de thèse.

Je remercie tous mes collègues du laboratoire de l'IPREM. Une big dédicace à la petite équipe : Camille, Mathieu, Nick, Florent, Hani, Léo et Yann pour tous les bons moments passés ensemble.

Un immense merci à la star de l'IPREM, notre Danielle qui a illuminé toutes nos journées de recherche dès le matin à l'accueil.

Un merci, un peu particulier, à tous les équipages d'A400M, C130, EC665, NH90, EC145 et quelques fois de Rafale, qui sont passés devant ma fenêtre de bureau et que j'ai pu admirer. Merci pour ce véritable meeting aérien de trois ans.

Enfin, je remercie toute ma famille et mes amis qui me soutiennent et m'accompagnent dans toutes mes aventures.

*" Celui qui a senti s'éveiller en lui le goût de la découverte éprouvera forcément le besoin  
d'aller plus loin."*

Walter Bonatti

# Table des matières

Introduction générale.....	12
<b>Chapitre I : Etude bibliographique .....</b>	<b>17</b>
I.1.  L'aluminium et les alliages 2618A-851 et 2024 T351.....	17
I.1.1.  L'aluminium et ses alliages .....	17
I.1.2.  L'alliage 2024-T351.....	23
I.1.3.  L'alliage 2618A-T851 .....	24
I.2.  La corrosion de l'aluminium .....	26
I.2.1.  Corrosion généralisée uniforme .....	27
I.2.2.  Corrosion par piqûres.....	27
I.2.3.  Corrosion intergranulaire.....	28
I.2.4.  Corrosion intragranulaire.....	29
I.2.5.  Autres formes de corrosion .....	29
I.3.  Traitements de surface appliqués pour la protection contre la corrosion des alliages d'aluminium .....	29
I.3.1.  Préparation de surface .....	30
I.3.2.  Conversion chimique.....	30
I.3.3.  Oxydation anodique (OA).....	32
I.3.3.1.  Principe de l'oxydation anodique.....	32
I.3.3.2.  Oxydation Anodique Chromique (OAC) .....	36
I.3.3.3.  Oxydation Anodique Sulfurique (OAS).....	38
I.3.3.4.  Oxydation Anodique Dure (OAD) .....	38
I.3.3.5.  Impact de l'oxydation anodique sur la tenue en fatigue.....	39
I.3.4.  Colmatage de la couche anodique.....	40
I.3.4.1.  Colmatage hydrothermal .....	40
I.3.4.2.  Colmatage hydrothermal avec ajout de sels de Cr (VI) .....	41
I.3.4.3.  Toxicité du chrome hexavalent.....	42
I.3.4.4.  Autres inhibiteurs de corrosion .....	43
I.4.  Développement d'alternatives à l'utilisation du chrome hexavalent.....	44
I.4.1.  Alternatives au décapage sulfo-chromique.....	44

I.4.2. Alternative à la conversion chromique .....	44
I.4.3. Alternatives à l'oxydation anodique chromique .....	45
I.4.4. Alternatives au colmatage au dichromate de potassium .....	46
I.5. Positionnement du projet dans le contexte actuel des traitements de surface .....	48
Références bibliographiques Chapitre I .....	53
<b>Chapitre II : Matériels et méthodes expérimentales</b> .....	<b>63</b>
II.1. Matériels.....	63
II.1.1. Alliages d'aluminium.....	63
II.1.2. Préparation et traitements anticorrosion des échantillons.....	64
II.1.2.1. Préparation préliminaire de surface dégraissage/décapage	64
II.1.2.2. Oxydation Anodique Sulfurique « Fine Epaisseur » (OAS FE).....	65
II.1.2.3. Imprégnation .....	66
II.1.2.4. Post-imprégnation.....	68
II.1.2.5. Colmatage.....	69
II.1.3. Oxydation anodique dure (OAD).....	70
II.2. Méthodes expérimentales .....	71
II.2.1. Caractérisation microstructurale .....	71
II.2.1.1. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	71
II.2.2. Analyse de la composition chimique.....	72
II.2.2.1. Couplage MEB-EDS .....	72
II.2.2.2. La spectroscopie de photoélectrons à rayonnement X (XPS).....	73
II.2.3. Autres caractérisations physico-chimiques.....	81
II.2.4. Evaluation de la résistance à la corrosion .....	81
II.2.4.1. Test au brouillard salin neutre (BSN) .....	81
II.2.4.2. Test de corrosion cyclique (TCC).....	83
II.3. Bilan des configurations étudiées au cours du projet.....	84
Références bibliographiques Chapitre II .....	88
<b>Chapitre III : Etude des systèmes anodisés, anodisés-imprégnés Cr(III)/Zr(IV) et anodisés-imprégnés Cr(III)/Zr(IV)-colmatés</b> .....	<b>90</b>

III.1.	Caractérisation de la couche anodique (OAS) non imprégnée et non colmatée .....	90
III.1.1.	Description de la microstructure.....	90
III.1.1.1.	Alliage 2024-T351.....	90
III.1.1.2.	Alliage 2618A-T851 .....	91
III.1.2.	Etude morphologique de la couche anodique « fine épaisseur » : comparaison entre alliage 2618A-T851 et 2024-T351.....	93
III.1.3.	Etude de la porosité de la couche anodique (non imprégnée non colmatée).....	97
III.1.4.	Etude de la composition chimique de la couche anodique (non imprégnée non colmatée).....	97
III.1.5.	Tenue à la corrosion de la couche anodique (non imprégnée non colmatée) sur alliage 2618A-T851.....	98
III.2.	Etude du système anodisé-imprégné Cr(III)/Zr(IV) (non colmaté).....	99
III.2.1.	Etude du système anodisé-imprégné Cr(III)/Zr(IV) (non colmaté) sur alliage 2618A-T851 : OAS + Lanthane 613.3 .....	100
III.2.1.1.	Composition chimique du système : OAS + Lanthane 613.3.....	100
III.2.1.2.	Tenue à la corrosion du système : OAS + Lanthane 613.3 .....	107
III.2.2.	Etude du système anodisé-imprégné Cr(III)/Zr(IV) avec d'autres solutions commerciales : SurTec650 et TCS .....	108
III.2.2.1.	Composition chimique des systèmes : OAS + SurTec650 et OAS + TCS ...	108
III.2.3.	Bilan global du système anodisé-imprégné Cr(III)/Zr(IV) .....	113
III.3.	Etude des systèmes anodisés-imprégnés-colmatés à l'eau chaude avec et sans ajout de silicates de sodium.....	114
III.3.1.	Composition chimique des systèmes : OAS + Lanthane 613.3 + Eau chaude vs. OAS + Lanthane 613.3 + SS2S .....	115
III.3.2.	Détermination de la quantité de fluorures dans les bains de colmatage eau chaude avec et sans silicates de sodium.....	122
III.3.3.	Tenue à la corrosion des systèmes : OAS + Lanthane 613.3 + Eau chaude vs. OAS + Lanthane 613.3 + SS2S .....	123
III.3.4.	Bilan global sur les systèmes anodisés-imprégnés-colmatés à l'eau chaude avec et sans ajouts de silicates de sodium.....	125
III.4.	Etude des systèmes anodisés-colmatés aux silicates de sodium (sans imprégnation Cr(III)/Zr(IV)).....	126

III.4.1. Composition chimique des systèmes : OAS + SS2S vs. OAS + Lanthane 613.3 + SS2S .....	127
III.4.2. Tenue à la corrosion des systèmes : OAS + SS2S vs. OAS + Lanthane 613.3 + SS2S .....	132
III.5. Etude des environnements chimiques lors de l'imprégnation partielle au chrome III ou zirconium IV et colmatée aux silicates de sodium de la couche anodique .....	131
III.5.1. Etude de l'influence du pH (4 ou 1,6) de l'imprégnation partielle au chrome : OAS + Cr(III) (Partie A Lanthane 613.3) + SS2S .....	132
III.5.2. Etude de l'influence du pH (4 ou 6) de l'imprégnation partielle au zirconium : OAS + Zr(IV) (Partie B Lanthane 613.3) + SS2S .....	136
III.6. Proposition de mécanismes de précipitation du système OAS + Imprégnation Cr(III)/Zr(IV) + colmatage aux silicates de sodium (SS2S) .....	142
III.6.1. Cr(III)/Zr(IV) imprégnation .....	143
III.6.2. Cas particulier : Cr (III) imprégnation .....	145
III.6.3. Cas particulier : Zr (IV) imprégnation .....	145
III.6.4. Colmatage SS2S .....	145
III.6.5. Rôle des fluorures .....	147
Conclusion et perspectives .....	148
Références bibliographiques Chapitre III .....	151

**Chapitre IV : Etude des systèmes anodisés-imprégnés Cr(III)/Zr(IV)-post-imprégnés-colmatés avant et après traitement partiel d'oxydation anodique dure .....**

IV.1. Etude du système anodisé-imprégné Cr(III)/Zr(IV)-post imprégné (non colmaté) .....	155
IV.1.1. Etude du système Lanthane 613.3 non colmaté .....	155
IV.1.1.1. Composition chimique du système : OAS + Lanthane 613.3 + PACS .....	155
IV.1.1.2. Tenue à la corrosion du système OAS + Lanthane 613.3 + PACS .....	160
IV.2. Etude du système anodisé-imprégné Cr(III)/Zr(IV)-post-imprégné-colmaté aux silicates de sodium ou à l'eau chaude .....	162
IV.2.1. Etude du système Lanthane 613.3 colmaté .....	162
IV.2.1.1. Composition chimique du système colmaté aux silicates de sodium : OAS + Lanthane 613.3 + PACS + SS2S .....	162

IV.2.1.2. Tenue à la corrosion du système colmaté aux silicates de sodium : OAS + Lanthane 613.3 + PACS + SS2S .....	169
IV.2.1.3. Composition chimique du système colmaté à l'eau chaude : OAS + Lanthane 613.3 + PACS + eau chaude.....	170
IV.2.1.4. Tenue à la corrosion du système colmaté à l'eau chaude : OAS + Lanthane 613.3 + PACS + eau chaude.....	174
IV.2.2. Etude du système TCS colmaté aux silicates de sodium ou à l'eau chaude .....	176
IV.2.2.1. Composition chimique du système colmaté aux silicates de sodium : OAS + TCS + PACS + SS2S .....	175
IV.2.2.2. Tenue à la corrosion du système colmaté aux silicates de sodium : OAS + TCS + PACS + SS2S .....	182
IV.2.2.3. Composition chimique du système colmaté à l'eau chaude : OAS + TCS + PACS + eau chaude .....	181
IV.2.2.4. Tenue à la corrosion du système colmaté à l'eau chaude : OAS + TCS + PACS + eau chaude.....	186
IV.2.3. Discussions liées à l'amélioration des performances anti-corrosion des systèmes post-imprégnés colmatés .....	187
IV.2.3.1. Présence de chrome hexavalent.....	187
IV.2.3.2. Phénomène de faïençage.....	188
IV.2.3.3. Présence du lanthane.....	189
IV.2.4. Bilan sur la post-imprégnation dans le traitement anticorrosion.....	189
IV.3. Compatibilité du traitement anti-corrosion avec l'oxydation anodique dure .....	189
IV.3.1. Etude de la compatibilité chimique du traitement anticorrosion après immersion dans un bain d'acide sulfurique pour l'oxydation anodique dure.....	189
IV.3.2. Tenue à la corrosion du système du traitement anticorrosion après traitement OAD .....	196
IV.3.3. Perspectives d'études sur les propriétés électriques du traitement anticorrosion ...	196
IV.4. Conclusion.....	198
Références bibliographiques Chapitre IV .....	201
Conclusion générale et perspectives.....	203

<b>ANNEXES</b> .....	210
A. Matériels et méthodes expérimentales .....	210
A.1. Base de données : analyses XPS des composés standards de référence.....	210
A.2. Chromatographie à échanges d'ions .....	213
A.2.1. Principe de la chromatographie à échanges d'ions .....	213
A.2.2. Description du protocole expérimental de la chromatographie à échanges d'ions..	213
A.3. Chromatographie en phase liquide hautes performances (HPLC) couplée à la spectrométrie de masse à plasma induit (ICP-MS).....	214
A.3.1. Principe de l'HPLC-ICP-MS .....	214
A.3.2. Description du protocole expérimental pour les analyses HPLC-ICP-MS.....	215
A.4. Mesure d'adsorption au Krypton (B.E.T.) .....	216
A.4.1. Principe de la mesure B.E.T. ....	216
A.4.2. Description du protocole expérimental pour la mesure B.E.T. ....	216
A.5. Pycnométrie à l'hélium .....	217
A.5.1. Principe de la pycnométrie à l'hélium .....	217
A.5.2. Description du protocole expérimental pour les mesures de pycnométrie à l'hélium	218
A.6. Spectrométrie de décharge luminescente (SDL).....	218
A.6.1. Principe de la SDL.....	218
A.6.2. Description des paramètres d'analyses SDL .....	219
B. Etude des systèmes anodisés-imprégnés Cr(III)/Zr(IV)-post-imprégnés-colmatés avant et après traitement partiel d'oxydation anodique dure .....	220
B.1. Etude de la compatibilité chimique du traitement anticorrosion après immersion dans un bain d'acide sulfurique pour l'oxydation anodique dure du système OAS + Lanthane 613.3 + SS2S.....	220
Références bibliographiques Annexes .....	225



## Introduction générale

D'Icare aux frères Wright, en passant par Léonard de Vinci, Ferdinand von Zeppelin, les frères Montgolfier et Clément Ader, il faudra attendre 1903 pour que l'aluminium devienne un matériau phare dans le domaine de l'aviation. Les frères Wright utilisèrent, pour le bloc moteur de leur premier biplan, un alliage composé à 92 % d'aluminium et 8 % de cuivre, connu sous le nom de P12, et déjà utilisé par les constructeurs automobiles allemands Benz et Daimler. L'ensemble du moteur pesait environ 82 kg pour 12 chevaux à 1025 tour/min [1, 2]. Puis, les deux guerres mondiales ont orienté l'industrie du XX<sup>ème</sup> vers le développement de l'aérospatiale, et par conséquent celui de l'aluminium. Si ces deux domaines ont été liés durant des décennies, les alliages d'aluminium ne représentent maintenant plus qu'un cinquième des matériaux constituant les nouveaux appareils. En effet, l'aéronautique semble, aujourd'hui, être de plus en plus associé aux composites. L'A350, dont le premier vol date du 23 avril 2018, contient près de 53 % de matériaux composites et seulement 19 % d'alliages d'aluminium. A l'inverse les modèles précédents d'Airbus, les A340 et A380, avaient une structure en aluminium et contenaient, respectivement, 15 % et 20 % de composites [3]. Même si la part des alliages d'aluminium tend à diminuer, l'élaboration de ces pièces et le respect du cahier des charges n'en restent pas moins d'actualité. Les composites présentent généralement deux inconvénients principaux par rapport aux métaux : une faible réparabilité ainsi qu'une faible tenue à la chaleur au-dessus de 100 °C (exceptés des résines spéciales telles que le PEEK ou les polyimides pouvant tenir jusqu'à 250 °C environ) [4]. Par conséquent, les pièces constituant les systèmes complexes des moteurs d'avion, et évoluant dans des environnements compris entre 100 et plus de 1700 °C, sont essentiellement en métal ou céramique. De plus, les conditions de cycle de vie, rencontrées par les différents composants, sont généralement extrêmes en termes d'humidité, de contact avec divers fluides (huiles, kérosène...) et de sollicitations mécaniques.

De manière générale, la résistance à la corrosion est une propriété recherchée commune à l'ensemble des pièces métalliques car ce phénomène naturel engendre des coûts de réparation et de remplacement pharamineux. Néanmoins, le cahier des charges, auquel doivent répondre les composants, combine généralement plusieurs propriétés, par exemple, une résistance élevée à la corrosion et aux frottements. Ces multiples fonctionnalités engendrent la mise en œuvre de plusieurs traitements de surface successifs pour conférer aux pièces les propriétés adéquates. Par ailleurs, les procédés se succédant, ces derniers doivent être compatibles voire inertes entre eux.

En aéronautique, les pièces à protéger peuvent mesurer quelques centimètres seulement voire plusieurs mètres. Par conséquent, la facilité de mise en œuvre du moyen de protection et son coût sont des critères de sélection à prendre en compte. Les traitements de surface sont relativement faciles à appliquer et leur coût dépend essentiellement des produits utilisés et non des infrastructures à mettre en place. Les principales fonctionnalités auxquelles peuvent répondre les traitements de surface sont les suivantes [5] :

- Anticorrosion.
- Tribologiques.
- Esthétique (aspect de surface).
- Conductibilité électrique.

Parmi l'ensemble des traitements de surface, il existe cinq catégories [5] :

- Les traitements de conversion chimique et électrolytique (oxydation anodique), résultant d'une réaction chimique entre la pièce à traiter et le bain dans lequel elle est immergée. L'oxydation anodique représente presque 5 % des traitements de surface.
- Les revêtements, obtenus par voie humide (procédés électrolytiques ou chimiques) ou voie sèche (dépôts sous vide, projection thermique) et représentant environ 24 % des traitements de surface.
- Les revêtements non métalliques (peintures, laques, ...), représentant près d'un tiers des traitements de surface.
- Les traitements de diffusion.
- Les traitements par transformation structurale : traitements thermiques (fusion, trempe) et traitements mécaniques.

La première catégorie, correspondant à la conversion chimique et électrolytique, est particulièrement employée pour répondre aux critères de tenue à la corrosion des métaux comme l'aluminium. Leur mise en œuvre a souvent nécessité l'utilisation de produits à base de chrome hexavalent car ce composé est un excellent inhibiteur de corrosion. L'aéronautique est le deuxième secteur, avec l'automobile, utilisateur du chrome hexavalent [5]. Si le chrome de degré d'oxydation III n'est pas cancérigène pour l'Homme, en revanche, les composés hexavalents, de degré d'oxydation VI, ont été classés dans le Groupe 1 du CIRC (Centre International de Recherche sur le Cancer) dès les années 90. Ils augmenteraient le risque de cancers broncho-pulmonaires lors d'une exposition par inhalation et pourraient causer des réactions allergiques de la peau. Le chrome hexavalent est, par ailleurs, très toxique pour la vie aquatique avec des effets néfastes à long terme [6]. Pour l'industrie aéronautique, il y a trois années charnières : 2007, 2017 et 2024. L'année 2007 marque le début des restrictions liées à l'utilisation du chrome hexavalent dans les procédés de traitements de surface. Depuis cette date, les projets de recherche visant au remplacement des composés à base de chrome VI se sont intensifiés. La principale difficulté a été de trouver des solutions de substitution offrant au minimum les mêmes performances en termes de tenue à la corrosion, de résistance aux frottements et d'adhérence, que celles conférées par le chrome VI. Par ailleurs, l'utilisation du chrome hexavalent couvre une gamme de procédés relativement large tels que la préparation des surfaces, l'oxydation anodique/colmatage, la conversion chimique, la passivation et les dépôts électrolytiques de chrome. Malgré, une dizaine d'années de recherche et de qualification, la mise en place de nouveaux procédés n'était pas encore finalisée en 2017. De ce fait, afin de pouvoir continuer à utiliser le chrome VI au-delà de

2017, certains industriels ainsi que le consortium CTAC SUB (en anglais « Chromium Trioxide Authorisation Consortium Submission »), regroupant les fabricants de produits chimiques, ont fait une demande d'autorisation auprès de l'ECHA (Agence Européenne des Produits Chimiques). L'ECHA a délivré une autorisation de sept ans, jusqu'en septembre 2024, tout en stipulant que les risques liés à l'utilisation de la substance devaient être maîtrisés et qu'*in fine* cette substance serait progressivement remplacée par d'autres substances et procédés appropriés [7]. Cette autorisation couvrait entre autres les procédés d'oxydation anodique et de colmatage. L'année 2024 correspond donc à la fin de l'autorisation pour les utilisateurs de chrome VI. Cependant, dès 2023, de nouvelles demandes d'autorisations ont été effectuées, afin de prolonger l'usage du chrome hexavalent au-delà de 2024, au travers des consortiums CTAC SUB2 et ADCR (en anglais, « Aerospace and Defence Chromates Reauthorisation »). A ce jour, la décision n'a pas encore été rendue par l'ECHA.

Le projet de recherche, intitulé « COCA » pour « COlmatage des Couches Anodisées », est financé par l'agence nationale de recherche (ANR) ainsi que le consortium académique, technologique et industriel composé par l'IPREM (UMR CNRS 5254), l'IRT-M2P (Institut de Recherche Technologique Matériaux Métallurgie et Procédés), Ineosurf, Safran Aircraft Engines, Safran Tech et Airbus Helicopters. Ce projet porte sur la substitution du chrome hexavalent dans les procédés d'oxydation anodique et de colmatage. Des travaux de recherche et développement, menés au sein du groupe SAFRAN, ont permis d'aboutir à des procédés « REACH compliant », exempts de chrome hexavalent. Les systèmes, qui découlent de ces nouveaux procédés, sont souvent multicouches, et les mécanismes de précipitation des nouveaux composés utilisés sont différents de ceux du chrome VI. De plus, les performances de ces systèmes n'atteignent pas toujours celles des configurations chromatées. Ainsi, deux sujets de thèse ont vu le jour, dans ce contexte. La première thèse, dont les travaux de recherche sont décrits dans ce manuscrit, vise à mieux comprendre les mécanismes de colmatage des couches anodiques sur des systèmes d'aluminium et à établir une relation entre les environnements chimiques présents et les performances de tenue à la corrosion des systèmes étudiés. Ces systèmes sont issus d'une nouvelle gamme de traitement spécifique au sein de Safran Aircraft Engines. Par ailleurs, les performances recherchées ne concernent pas uniquement la tenue à la corrosion, mais également la résistance à l'oxydation anodique dure. La deuxième thèse, commencée en 2023, est en partenariat avec le laboratoire CIRIMAT (UMR CNRS 5085) et les industriels Safran Landing Systems, AkzoNobel et GIT. L'application est différente puisqu'il s'agit *in fine* de systèmes peints, le cahier des charges comporte donc des exigences de tenue à la corrosion et d'adhérence peinture. Ce sujet porte sur la compréhension des mécanismes de formation d'interphases dans les systèmes aluminium anodisé-colmaté/peinture.

Le premier chapitre, dédié à l'état de l'art, décrit, dans un premier temps, les alliages d'aluminium étudiés dans cette thèse. Les formes de corrosion pouvant affecter ces alliages sont présentées, avant une troisième partie consacrée aux moyens généraux de protection contre la corrosion. Ces

travaux de recherche portent sur l'oxydation anodique et le colmatage de la couche anodique. L'obligation de remplacement du chrome hexavalent étant au cœur du sujet, il semble essentiel d'évoquer les mécanismes de ce composé utilisé auparavant pour la conversion chimique, l'oxydation anodique chromique et le colmatage au dichromate de potassium. Les moyens de substitution, développés depuis 2007 et déjà mis en œuvre sont également décrits. Enfin, les enjeux et la problématique de ce travail de thèse sont explicités à la fin de ce premier chapitre.

Le deuxième chapitre décrit l'ensemble des paramètres expérimentaux et produits dans le procédé complet mis en œuvre durant ces travaux de thèse. La réalisation complète du traitement comporte trois grandes phases : la préparation de surface, le traitement anticorrosion et enfin l'oxydation anodique dure. Les travaux de recherche portent principalement sur les différentes couches issues du traitement anticorrosion. Le principe et la mise en œuvre de plusieurs techniques spectroscopiques (XPS, MEB-EDX) et microscopiques (MEB), permettant l'identification des environnements chimiques, sont décrits. Ce projet étant en partenariat avec des industriels aéronautiques, l'évaluation de la tenue à la corrosion a été réalisée avec des essais au brouillard salin neutre et des tests de corrosion cyclique. Ces moyens de qualification des procédés industriels sont ainsi présentés dans une dernière partie.

Le troisième chapitre concerne les résultats liés à la caractérisation de la couche anodique. La première partie est dédiée à la description de la couche formée lors de l'anodisation (première étape du traitement anticorrosion). Les caractéristiques de la couche d'imprégnation Cr(III)/Zr(IV) sont ensuite présentées. Puis, l'étude de la couche de colmatage, réalisée soit à l'eau chaude soit aux silicates de sodium, est décrite. Les divers environnements chimiques et leur répartition dans le matériau ont été révélés par des analyses MEB-EDX et le couplage décapage ionique à l'argon Ar<sup>+</sup>/analyses XPS. L'identification des espèces chimiques, dans les systèmes multicouches, permet de comprendre les performances de tenue à la corrosion en lien avec les mécanismes réactionnels, permettant la formation de la couche de protection, et d'expliquer les raisons de la multiplication de produits utilisés dans ce traitement anticorrosion nouvelle génération et REACH « compliant ».

Le quatrième chapitre concerne, tout d'abord, l'étude de l'influence de l'étape de post-imprégnation qui représente une nouveauté dans le procédé d'anodisation-colmatage, et qui est propre au besoin exprimé par Safran Aircraft Engines. La caractérisation des configurations : anodisées/imprégnées Cr(III)/Zr(IV)/post-imprégnée/colmatée ou non, a été réalisée de la même façon que celles étudiées dans le chapitre précédent. Enfin, la dernière partie de ce chapitre aborde l'influence de l'oxydation anodique dure sur la nouvelle gamme de traitement anticorrosion. La compatibilité chimique du traitement « REACH compliant » a été étudiée via des analyses XPS et l'étude de ces caractéristiques électriques et électrochimiques, après traitement d'oxydation anodique dure, est présentée sous forme de perspectives.

## Références bibliographiques Introduction générale

- [1] Q. R. Skrabec, *Aluminum in America: A History, Chapter 7. Metallurgical wars and monopoly*, p 68, 1st éd. McFarland, 2017.
- [2] J. M. Runge, *The Metallurgy of Anodizing Aluminum*. Cham: Springer International Publishing, 2018. doi: 10.1007/978-3-319-72177-4.
- [3] L. Nouvelle, « L'A350 XWB, premier Airbus avec plus de 50 % de composites », mars 2013, Consulté le: 17 janvier 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.usinenouvelle.com/article/l-a350-xwb-premier-airbus-avec-plus-de-50-de-composites.N1874927>
- [4] P. Cognard, « Résistance chimique et à la corrosion des composites », *Techniques de l'Ingénieur*, n° COR500 V1, 2004, Consulté le: 18 janvier 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://www-techniques-ingenieur-fr.rproxy.univ-pau.fr/base-documentaire/materiaux-th11/materiaux-resistance-a-la-corrosion-et-au-vieillissement-42373210/resistance-chimique-et-a-la-corrosion-des-composites-cor500/>
- [5] Caisse Régionale d'Assurance Maladie et d'Ile-de-France, « Traitement de surface substituer ou à défaut, réduire et maîtriser l'exposition au chrome hexavalent ». 2010. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.cramif.fr/sites/default/files/inline-files/dte-220-traitement-de-surface.pdf>
- [6] « Chrome 6 et effets sur la santé - Cancer Environnement », Cancer Environnement. Consulté le: 18 janvier 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.cancer-environnement.fr/fiches/expositions-environnementales/chrome-6-et-ses-composes/>
- [7] F. De Baillenx et D. Théry, « Le chrome VI pour les nuls ou REACH - Autorisation du trioxyde de chrome et des autres composés du chrome VI – Point d'actualité ». [En ligne]. Disponible sur: [http://chrome-dur.fr/wp-content/uploads/2017/12/note\\_chrome\\_vi\\_pour\\_les\\_nuls.pdf](http://chrome-dur.fr/wp-content/uploads/2017/12/note_chrome_vi_pour_les_nuls.pdf)

# Chapitre I : Etude bibliographique

## I.1. L'aluminium et les alliages 2618A-851 et 2024 T351

### I.1.1. L'aluminium et ses alliages

L'aluminium représente 8,2 % de la croûte terrestre, il fait partie des métaux les plus abondants sur Terre. Néanmoins, l'aluminium n'est pas présent à l'état pur. Dans la nature, il existe sous forme de divers oxydes d'aluminium tels que la gibbsite, la boehmite et la diaspore. La bauxite est le principal minerai d'aluminium contenant également des impuretés d'oxydes métalliques, de silicium, de fer et de titane.

En 1789, Antoine Lavoisier soupçonnait déjà l'existence de ce métal mais son extraction constituait un véritable défi scientifique et technologique. En effet, il a été le premier à identifier l'alumine comme l'oxyde d'un élément métallique. Dans sa première version du tableau des éléments, publiée dans le *Traité Élémentaire de chimie* (Paris, France: Cuchet, 1789), dans la catégorie « Substances simples salifiables terreuses », il est indiqué : « Alume, Argile, terre de l'alun, base de l'alun » [1]. En 1808, Sir Humphry Davy, physicien et chimiste britannique, découvre que l'alun, en anglais « alum » est un composé à base de potassium et de sulfate et nomme le troisième élément métallique inconnu « aluminum ». L'alun est, en fait, un sel de sulfate de potassium d'aluminium hydraté,  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ , utilisé pour ses vertus astringentes et antitranspirantes, par les Grecs anciens, ainsi que pour les teintures textiles [2]. En 1821, Pierre Berthier découvre, dans la colline des Baux, le minerai de bauxite ainsi que la présence d'alumine [3]. Dans les années 1850-1860, la France devient le berceau de la production d'aluminium grâce au chimiste français Henri Etienne Sainte-Claire Deville qui a, pour objectif, de développer un procédé industriel permettant d'obtenir de l'aluminium pur. Un montage, avec une anode de carbone et une cathode de platine, permettait l'électrolyse d'un sel double d'aluminium  $AlCl_3 \cdot NaCl$ . L'aluminium obtenu se formait sur la cathode, avant d'être raclé puis refondu. Avec la méthode Deville, plus de 200 tonnes ont été obtenues en trente ans. En 1855, l'aluminium coûtait presque 1,7 fois plus cher que l'or [4]. Cependant, il faudra attendre 1886, pour que Charles Martin Hall, étudiant à Oberlin College, et l'ingénieur français Paul T. Heroult développent, indépendamment, un procédé d'électrolyse consistant à faire passer un courant continu à travers un oxyde d'aluminium dissous dans de la cryolite  $Na_3AlF_6$ . En 1887, l'ingénieur autrichien, Karl Josef Bayer, développe un procédé chimique, moins coûteux en électricité que ses prédécesseurs, permettant d'extraire l'alumine à partir du minerai de bauxite. Ces deux procédés, encore utilisés aujourd'hui, ont permis à la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle de produire plus de 300 tonnes par an, et de diviser par cinquante-sept le prix de l'aluminium, soit moins d'un dollar la livre, équivalent à 453,6 grammes. Aujourd'hui, la tonne d'aluminium coûte environ 2200 dollars ce qui équivaut également à moins d'un dollar la livre [5].

Depuis les frères Wright en 1903, l'aluminium est devenu un matériau emblématique de l'aéronautique. Sa faible masse volumique a été le critère principal de sélection pour ce domaine.

Cependant, la faible résistance mécanique de l'aluminium pur a rapidement poussé les scientifiques à développer des alliages plus durs notamment dans les domaines de l'électrification, des transports et de la défense. Les principales caractéristiques physiques de l'aluminium pur ( $\geq 99.95\%$  Al) sont présentées dans le Tableau I-1 ci-dessous :

**Tableau I-1 : Principales propriétés physiques de l'aluminium pur ( $\geq 99.95\%$  Al) (version adaptée de [6])**

Propriétés	Valeurs
Constante d'une maille cristalline (longueur arête d'un cube)	$4,0496 \times 10^{-10}$ m à 298 K
Masse volumique (solide)	2699 kg/m <sup>3</sup> (densité théorique basée sur la constante réticulaire)
Masse volumique (liquide)	2357 kg/m <sup>3</sup> à 973 K 2304 kg/m <sup>3</sup> à 1173 K
Coefficient d'expansion	$23 \times 10^{-6}/K$ à 293 K
Conductivité thermique	2,37 W/cm.K à 298 K
Résistance volumique	$2,655 \times 10^{-8}$ $\Omega.m$
Susceptibilité magnétique	$16 \times 10^{-3}/m^3.g/atome$ à 298 K
Tension de surface	868 dyne/cm à 933,5 K (température de fusion)
Viscosité	0,012 Poise à 933,5 K (température de fusion)
Température de fusion	933,5 K
Température d'ébullition	2767 K
Chaleur de fusion	397 J/g
Chaleur de vaporisation	$1,08 \times 10^{-4}$ J/g.K
Capacité calorifique	0,90 J/g.K

Par ailleurs, le diagramme de Pourbaix (Figure I-1) définit les différents domaines de corrosion, passivation et immunité de l'aluminium en milieu aqueux. Du fait de son faible potentiel d'électrode standard ( $E_{(Al^{3+}/Al)} = -1,66$  V/ESH), l'aluminium est facilement oxydable par l'oxygène gazeux O<sub>2</sub>, les ions H<sup>+</sup> voire H<sub>2</sub>O [7]. L'aluminium est dit « passivable », cette propriété a été découverte, avant Marcel Pourbaix, par le physicien allemand Heinrich Buff en 1855 qui avait mené des expériences en se basant sur les travaux antérieurs de l'anglais Sir Charles Wheatstone.

L'aluminium possède deux domaines de corrosion :

- en milieu acide (à pH<4), l'aluminium est oxydé en ions Al<sup>3+</sup>
- en milieu basique (à pH>9), au contact de l'eau, les ions solubles aluminates Al(OH)<sup>4-</sup> ou AlO<sub>2</sub><sup>-</sup> peuvent être formés.

Dans la gamme intermédiaire de pH, l'aluminium pur présente un domaine de passivation, le film passif sera plutôt composé d'une couche d'oxyde anhydre et amorphe, côté métal, et d'une couche hydratée en surface. D'après le diagramme d'Ellingham (Figure I-2), dans un milieu gazeux tel que l'air, l'aluminium se recouvre naturellement d'un film d'oxyde d'aluminium  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Du fait de son instabilité et de sa faible épaisseur (quelques nanomètres seulement), le film passif à la surface de l'aluminium ne constitue qu'une faible protection vis-à-vis de la corrosion [8]. Néanmoins, en vieillissant, ce film peut aussi subir des transformations. L'alumine peut être altérée en boehmite  $\text{Al}(\text{OOH})$ ,  $x\text{H}_2\text{O}$  puis en bayérite  $\text{Al}(\text{OH})_3$  et en hydrargilite trihydratée [9]. Ces composés, ayant une structure lamellaire (en feuillets), sont plus stables, et rendent le film d'oxyde moins fragile et plus protecteur contre la corrosion.

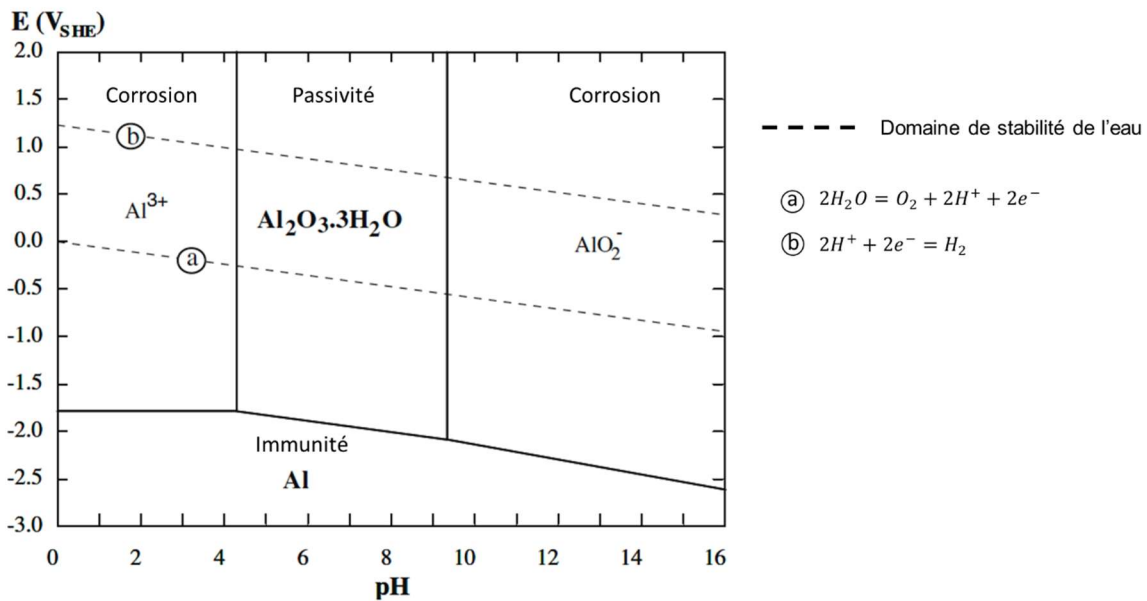


Figure I-1: Diagramme de Pourbaix (potentiel-pH) de l'aluminium dans l'eau à 25°C (version adaptée de [10])



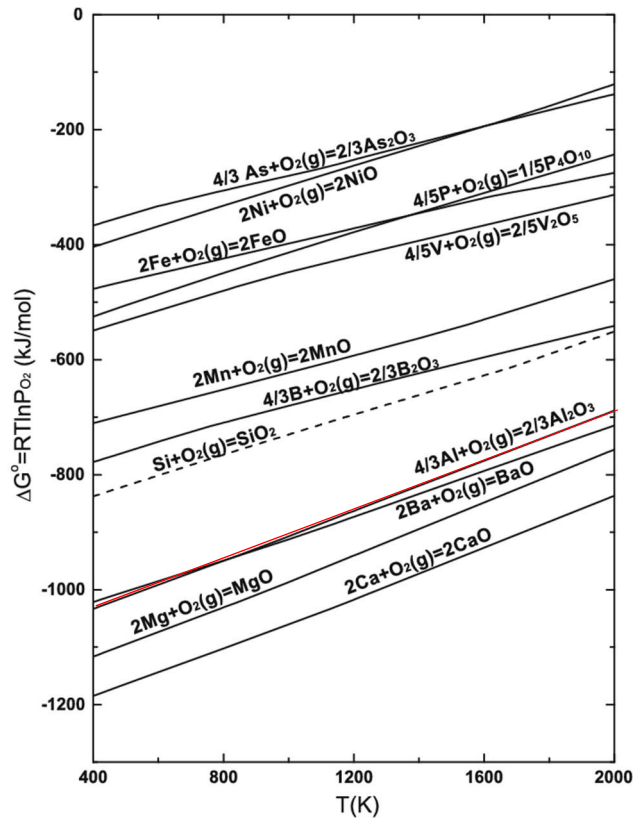


Figure I-2 : Diagramme d'Ellingham pour certains oxydes [11]

Il est possible d'améliorer les propriétés mécaniques de l'aluminium en incorporant des éléments d'alliages pour renforcer la matrice, constituant ainsi une deuxième phase dans la microstructure. Les alliages d'aluminium peuvent être déclinés en différentes séries, classées selon l'élément additionnel principal et définies par la norme NF EN 573-1 (Tableau I-2) [12].

Tableau I-2 : Séries d'alliages aluminium corroyés définies selon la norme NF EN 573-1 [12] et leurs propriétés principales

Série	Type d'alliage	Propriétés principales
1xxx	Al <sub>≥</sub> 99%	Résistance à la corrosion Facilité de mise en œuvre Conductivité thermique élevée Conductivité électrique élevée
2xxx	Aluminium-Cuivre	Résistance mécanique élevée Dureté élevée Résistance à la corrosion atmosphérique plus faible Compatible avec revêtement et peinture
3xxx	Aluminium-Manganèse	Résistance modérée Facilité de mise en œuvre Usage général
4xxx	Aluminium-Silicium	Point de fusion bas Alliage de fonderie
5xxx	Aluminium-Magnésium	Résistance modérée à élevée Bonne soudabilité Bonne résistance à la corrosion dans l'environnement marin
6xxx	Aluminium-Silicium	Polyvalence

	Aluminium-Magnésium	Traitable thermiquement Hautement formables soudables Résistance modérément élevée Excellente résistance à la corrosion
<b>7xxx</b>	Aluminium-Zinc	Alliage à très haute résistance mécanique, pouvant être traité thermiquement.
<b>8xxx</b>	Aluminium-autres éléments	Alliage souvent utilisé sous forme de feuille

Parmi toutes ces séries, deux catégories sont particulièrement employées, dans l'industrie aéronautique, pour répondre aux exigences de sollicitations mécaniques [13] :

- Les alliages 5xxx et 6xxx à base de magnésium.
- Les alliages 2xxx et 7xxx à forte teneur de cuivre, utilisés entre autres pour la structure des aéronefs ainsi que pour des pièces pour les moteurs.

Les alliages d'aluminium corroyés sont généralement désignés par quatre chiffres. Comme le montre le Tableau I-2 précédent, le premier chiffre est défini en fonction de l'élément d'alliage principal ajouté. La famille 1xxx ne contient, certes, pas d'élément additionnel, mais les deux derniers chiffres de cette série précisent la pureté de l'aluminium. Pour les séries 2xxx à 8xxx, le deuxième chiffre de la nomenclature est lié aux modifications successives de la composition chimique de l'alliage permettant d'améliorer certaines propriétés [14]. Par exemple, l'alliage 2124 a subi une modification de composition chimique par rapport à l'alliage 2024, en effet les teneurs en silicium et en fer sont inférieures dans le cas de l'alliage 2124 [15, 16]. Enfin, l'identification de l'alliage au sein de la série est faite par les deux derniers chiffres [14]. Par ailleurs, lorsqu'un alliage est spécifique à un pays, la lettre A peut être ajoutée à la désignation comme c'est le cas pour l'alliage 2618A.

Les alliages sont définis par leur numéro de série ainsi que par leur état métallurgique, désigné par les lettres F, O, H ou T :

- F : Etat brut.
- O : Etat recuit.
- H : Etat écroui (H1x), restauré (H2x) ou stabilisé (H3x), avec x désignant le chiffre 2, 4, 6, 8 ou 9 et correspondant à un niveau de dureté différent. Les alliages concernés par le durcissement par écrouissage sont les séries : 1xxx, 3xxx et 5xxx.
- T : Etat durci par traitement thermique. L'obtention d'un alliage à durcissement structural se déroule en trois étapes et concerne les alliages d'aluminium des séries 2xxx, 6xxx et 7xxx [17] :
  - o Mise en solution : l'équilibre thermodynamique (solution solide d'aluminium composée des différents éléments d'alliage solubles) est atteint après avoir porté

l'alliage à une température supérieure à la température du solvus pendant une durée déterminée.

- Trempe : un refroidissement rapide de l'alliage est effectué dans l'air, l'eau ou l'huile. La durée d'immersion et la température du milieu doivent être maîtrisées pour maintenir la solution solide dans un état de sursaturation. Cette étape permet de limiter la formation de précipités d'équilibre grossiers en empêchant la décomposition de la solution solide.
- Vieillessement naturel (maturation) ou artificiel (revenu) : La maturation, également dénommée vieillissement naturel, correspond à un durcissement structural effectué à température ambiante pendant une longue période. Le revenu, ou vieillissement artificiel, est réalisé à une température constante plus élevée. Le durcissement obtenu est fonction du temps et de la température de maintien. La décomposition de la solution solide sursaturée provoque la précipitation de composés, à l'origine du durcissement de l'alliage. La formation des précipités lors du revenu est réalisée de manière contrôlée, contrairement aux précipités dits grossiers formés lors de la première phase de fusion/solidification.

Les alliages à durcissement structural sont ainsi désignés par le numéro de série suivie par la lettre T ainsi qu'un chiffre désignant une succession de traitements thermiques bien définie (Tableau I-3) :

**Tableau I-3 : Description des états métallurgiques des alliages d'aluminium des séries 2xxx, 6xxx et 7xxx [18]**

Principaux états	Traitements thermiques associés
<b>T1</b>	Trempe sur chaleur de transformation-trempé, mûri
<b>T3</b>	Mise en solution séparée- trempé, écroui, mûri
<b>T4</b>	Mise en solution séparée- trempé, mûri
<b>T5</b>	Trempe sur chaleur de transformation-trempé, revenu
<b>T6</b>	Mise en solution séparée- trempé, revenu
<b>T7</b>	Mise en solution séparée- trempé, sur-revenu
<b>T8</b>	Mise en solution séparée- trempé, écroui, revenu
<b>T9</b>	Mise en solution séparée- trempé, revenu, écroui
<b>T10</b>	Trempe sur chaleur de transformation-trempé, revenu, écroui

<b>Chiffres complémentaires indiquant des traitements supplémentaires pour diminuer les tensions internes</b>	
<b>Tx51 ou Txx51</b>	Traction
<b>Tx52 ou Txx52</b>	Compression
<b>T7x</b>	x désignant le degré de sur-revenu allant de 9 (faiblement sur-revenu) à 3 (sur-revenu maximum)

Le cadre de ce travail de thèse porte sur deux alliages de la série 2xxx, traités thermiquement : 2618A-T851 et 2024-T351 qui seront présentés plus précisément ci-après.

### I.1.2. L'alliage 2024-T351

Au début du XX<sup>ème</sup> siècle, le chimiste et métallurgiste allemand Alfred Wilm, a mis au point l'alliage, appelé « Duralumin » (ou alliage 2017), contenant entre 3,5 et 5,5 % de cuivre et moins de 1 % de manganèse et magnésium. L'alliage 2024 a été développé sur la base du duralumin avec une limite d'élasticité 20 % plus élevée. Dès les années 30, cet alliage est employé pour le fuselage du mythique avion commercial Douglas DC-3 [19].

Le cuivre est l'élément additionnel principal de cet alliage à durcissement structural, ce qui lui offre une grande résistance au fluage à hautes températures. Il contient aussi du magnésium et d'autres éléments en plus faibles quantités comme du manganèse, du zinc et du titane ainsi que des impuretés constituées par du fer et du silicium (Tableau I-4).

**Tableau I-4 : Composition nominale massique de l'alliage 2024 [20]**

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Autres	
								Total	Al
0,5	0,5	3,8-4,9	0,30-0,9	1,2-1,8	0,1	0,25	0,15	0,15	Reste

Les caractéristiques mécaniques principales de cet alliage sont rappelées dans le Tableau I-5 :

**Tableau I-5 : Principales propriétés mécaniques de l'alliage 2024-T351 [21]**

Module de Young E (GPa)	Coefficient de Poisson $\nu$	Rm (MPa)	Rp <sub>0,2</sub> (MPa)	Limite de fatigue (MPa)	Résistance au cisaillement (MPa)	Module de cisaillement G (GPa)
71	0,33	460	330	120	290	27
Allongement à rupture	Dureté Brinell	Resistance à la fatigue (MPa)				
13 %	120	140				

Le 2024-T351 correspond à l'état métallurgique suivant :

- Mise en solution à  $495 \pm 5$  °C
- Trempe (généralement à l'air ou à l'eau)
- Déformation par traction pour libérer les contraintes internes liées au refroidissement rapide
- Traitement de maturation à température ambiante

Le post-traitement thermomécanique de déformation par traction est spécifique à l'alliage 2024-T351. L'état métallurgique d'un l'alliage doit être considéré avec une grande importance car la microstructure diffère entre deux états différents. C'est le cas notamment de l'alliage 2024-T4, qui n'a pas subi de déformation par traction et qui peut présenter un comportement légèrement différent, vis-à-vis de la corrosion, par rapport au 2024-T351. L'alliage 2024-T351 présente généralement des particules de phase  $S\text{-Al}_2\text{CuMg}$  et  $\theta\text{-Al}_2\text{Cu}$ , dues à la forte réactivité des joints de grains. Il est possible de trouver des précipités plus « grossiers » riches en Cu, Mn et Fe tels que Al-Cu-Mn ou Al-Cu-Fe. Ces précipités contribuent à l'obtention d'une résistance mécanique élevée mais engendrent de nombreux défauts dans les couches lors des traitements de surface comme l'anodisation. De manière générale, la microstructure de l'alliage 2024 est hétérogène, et l'ensemble des précipités, de nature différente, est responsable des phénomènes de corrosion localisée par piqûres [22]. Les particules intermétalliques riches en cuivre, constituent un système cathodique car elles sont plus nobles que l'aluminium (pour les éléments purs :  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,34 \text{ V/ESH} > E_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} = -1,66 \text{ V/ESH}$ ). De ce fait, en tant qu'anode locale, la matrice d'aluminium, voisine des particules, aura tendance à s'oxyder préférentiellement lorsque la pièce est exposée dans un environnement corrosif. La conséquence de ce phénomène est la désolidarisation des particules intermétalliques. La faible résistance à la corrosion de cet alliage justifie la mise en œuvre d'un traitement de surface pour l'isoler de l'environnement extérieur agressif. Cet alliage, très utilisé dans l'aéronautique, fait l'objet de nombreuses études liées à la substitution du chrome hexavalent utilisé dans les traitements de surface anticorrosion [9, 23, 24, 25, 26].

### I.1.3. L'alliage 2618A-T851

L'enveloppe du fuselage ainsi qu'une grande partie de la structure du célèbre avion de ligne supersonique, Concorde, ont été conçues en utilisant l'alliage 2618A [19]. Le nez et le fuselage pouvaient atteindre 130°C à certain moment du vol, ce qui justifiait l'utilisation d'un alliage possédant une grande résistance au fluage à des températures modérées. Cet alliage est également utilisé pour de nombreuses pièces de moteurs d'avion comme des corps de pompes et systèmes de vannes (vanne de purge, vanne de guidage ...) [27]. L'alliage 2618A-T851 contient du cuivre en plus faible proportion par rapport à l'alliage 2024. L'ajout de nickel et la présence de fer en plus grande quantité sont caractéristiques de la composition nominale massique de cet alliage (Tableau I-6).

Tableau I-6 : Composition nominale massique de l'alliage 2618-T851 [28]

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Ni	Zn	Remarques	Ti	Autres	Al
									Total	
0,15-0,25	0,9-1,4	1,8-2,7	0,25	1,2-1,8	0,8-1,4	0,15	0,25 Zr+ Ti	0,20	0,15	Reste

Les propriétés mécaniques principales de cet alliage sont rapportées dans le Tableau I-7.

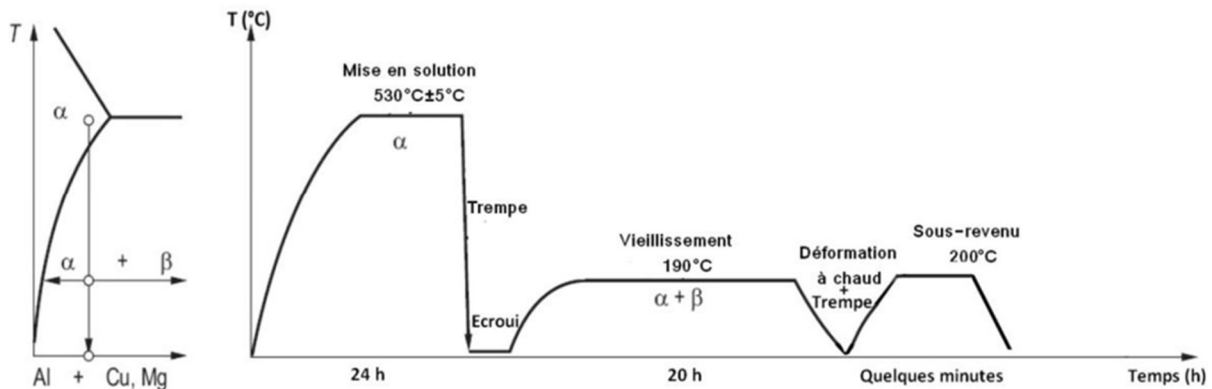
Tableau I-7 : Propriétés mécaniques de l'alliage 2618A-T851 [29]

Module de Young E (GPa)	Coefficient de Poisson $\nu$	Rm (MPa)	Rp <sub>0,2</sub> (MPa)	Limite de fatigue (MPa)	Résistance au cisaillement (MPa)	Module de cisaillement G (GPa)
72	0,33	440	410	120	262	27

La formation de phase intermétallique Al<sub>9</sub>FeNi améliore la résistance mécanique à chaud ainsi que la stabilité microstructurale de l'alliage sous exposition thermique. Par ailleurs, en limitant le mouvement des dislocations, la phase Al<sub>9</sub>FeNi confère à l'alliage de très bonnes propriétés mécaniques [30], [31], [32]. La résistance à la déformation plastique devient plus importante, et à des températures élevées, la croissance non contrôlée des grains est limitée. Les particules Al<sub>9</sub>FeNi sont dites grossières de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$  [33]. La phase Al<sub>9</sub>NiFe peut constituer un site cathodique, et de ce fait, participer aux processus de couplage galvanique qui accélère l'amorçage de piqûres de corrosion. Cette phase est dite passive, sa vitesse de dissolution est faible [34]. D'autre part, l'ajout de cuivre et de magnésium participent aussi au renforcement de l'alliage grâce à la précipitation fine de la phase S'-Al<sub>2</sub>CuMg sous la forme d'aiguille de dimension comprise entre 20 et 50 nm. A noter que la phase S- Al<sub>2</sub>CuMg non durcissante, qui se trouve sous forme de plaquettes de 1 à 10  $\mu\text{m}$ , peut également se former au cours du processus d'élaboration de l'alliage [35]. Il est possible de trouver d'autres particules comme Mg<sub>2</sub>Si (morphologie type bâtonnet inférieur à 5  $\mu\text{m}$ ), AlCuNi, Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe [36], AlCuMg, Al(Fe,Ni,Si) [37]. L'inclusion d'un faible pourcentage de silicium permet une dispersion plus homogène des précipités durcissants tels que Al<sub>2</sub>CuMg. Les intermétalliques Mg<sub>2</sub>Si, présents en plus faibles proportions, auront plutôt tendance à se déchausser à cause de la dissolution de la matrice d'aluminium, en situation de corrosion [7].

L'état métallurgique T851 indique un durcissement par traitement thermique, celui-ci est décrit dans la Figure I-3 [38]. La mise en solution est réalisée à  $530 \pm 5$  °C. A cette température, les particules intermétalliques Al<sub>2</sub>CuMg, Al<sub>2</sub>Cu et Al<sub>7</sub>Cu<sub>4</sub>Ni, présentes dans la microstructure sont dissoutes [29, 33]. La température de solidification de la phase Al<sub>9</sub>FeNi est proche de 630 °C et la solubilité du fer et du nickel dans l'aluminium sont, respectivement, égale à 1,7-2,2 % à 655 °C et à 0,05 % à 640 °C [40, 41, 42]. La trempe se fait à l'eau à une température inférieure ou égale à 80 °C. Puis, le matériau est maintenu entre 10 et 21 heures, à  $190 \pm 3$  °C, permettant d'obtenir une dureté plus

élevée, d'environ 130 HB (Brinell Hardness) [41, 43]. Le matériau subit ensuite une déformation à chaud par traction ainsi qu'une trempe et un sous-revenu à 200°C [38, 44].



**Figure I-3 : Traitement thermique appliqué à l'alliage 2618A-T851 [38]**

En raison de sa composition chimique et des éléments d'addition faiblement solubles dans l'aluminium à température ambiante (Fe, Ni et Cu), l'alliage 2618A présente une grande densité de particules intermétalliques comparativement à d'autres alliages de la série 2xxx, le rendant ainsi plus sensible à la corrosion. Il est aussi plus difficile à protéger car ces intermétalliques ont tendance à engendrer des défauts lors de la mise en œuvre des traitements de surface. Contrairement à l'alliage 2024, l'alliage 2618A est peu décrit dans la littérature concernant son comportement lors des traitements de surface [45].

## 1.2. La corrosion de l'aluminium

Le terme « corrosion » vient des mots latins « rodere » et « corrodere » qui signifiaient « ronger » [46]. La corrosion est un phénomène naturel, correspondant à une réaction d'oxydo-réduction, qui aboutit à la forme la plus stable d'une espèce chimique. Diverses formes de corrosion peuvent être engendrées en fonction des facteurs suivants [7, 47] :

- Les nuances d'alliages d'aluminium, peuvent contenir des particules intermétalliques, aux comportements variés vis-à-vis de la corrosion. Le couplage galvanique, entre ces phases intermétalliques et la matrice d'aluminium, dépend des éléments d'alliages.
- L'environnement (présence de chlorures, sulfates, nitrates et autres polluants, ...) dans lequel évolue le système en service.
- Les sollicitations mécaniques auxquelles le système peut être exposé.

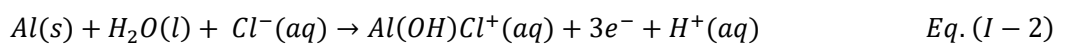
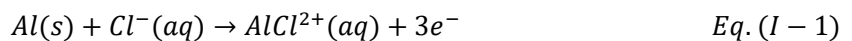
### I.2.1. Corrosion généralisée uniforme

La corrosion généralisée uniforme peut apparaître sur des pièces en aluminium. Contrairement à la corrosion localisée, le taux de corrosion généralisée est le même sur l'ensemble de la pièce. Ce phénomène homogène est facilement détectable ; il apparaît d'abord en surface, ainsi un contrôle visuel régulier peut permettre une intervention rapide pour contrer ce processus. La corrosion généralisée uniforme est responsable d'environ 60 à 90 % de la masse totale corrodée par unité de surface. Cela signifie que les autres types de corrosion ne représentent qu'un faible pourcentage de la masse de métal consommée, alors qu'ils constituent un danger majeur, non visible en surface, pour les pièces mécaniques sous contraintes [7].

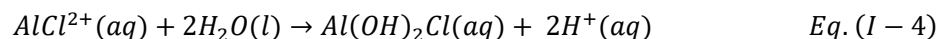
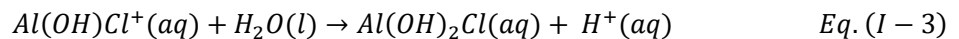
### I.2.2. Corrosion par piqûres

La corrosion par piqûration est la forme principale de corrosion localisée affectant l'aluminium. Les espèces agressives, généralement des ions chlorures, sont adsorbées en surface au niveau des défauts (inclusions, précipités) et réagissent avec le film passif provoquant ainsi sa rupture locale à l'interface avec le métal [48]. De ce fait, les zones mises à nu, constituant une anode locale, forment un couplage galvanique avec les zones intactes du film passif, cathode locale. Cette première étape correspond à l'amorçage de la piqûre. Elle est, ensuite, suivie par l'étape de propagation, favorisée par ce couplage galvanique. Le mécanisme d'amorçage des piqûres et de propagation est largement décrit dans la littérature, il est rappelé à travers les réactions ci-dessous [7].

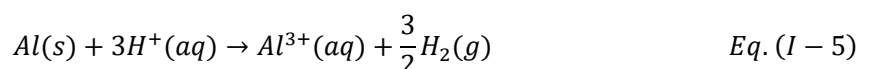
Des ions solubles tels que  $AlCl^{2+}$  et  $Al(OH)Cl^+$  sont formés suite à l'oxydation de l'aluminium au niveau des piqûres :



L'hydrolyse des ions métalliques induit une diminution du pH qui contribue à entretenir le processus de corrosion. Celui-ci est dit « autocatalytique ». Les réactions ci-dessous décrivent la formation du composé  $Al(OH)_2Cl$  :

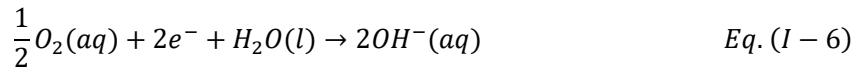


Le pH peut atteindre des valeurs proches de 2 au fond des piqûres, et dans ce cas, générer de l'hydrogène gazeux via la réaction suivante :

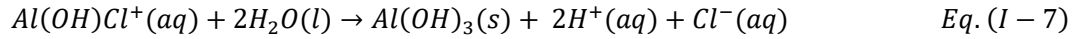


A l'extérieur de la piqûre (cathode), le pH a tendance à augmenter d'après la réaction ci-dessous :





Les ions hydroxychlorures d'aluminium s'hydrolysent, engendrant ainsi la précipitation de l'hydroxyde d'aluminium :



Le mécanisme global est illustré dans la Figure I-4. La corrosion par piqûres est une des formes les plus destructrices puisque l'autocatalyse peut engendrer une perforation du matériau [46]. La différence de potentiel électrochimique entre le fond et l'extérieur de la piqûre constitue le moteur principal de la phase de propagation. Cette différence de potentiel peut être accentuée par la présence de précipités intermétalliques [24]. La profondeur des cavités varie en fonction des caractéristiques du matériau et du milieu dans lequel il se trouve. Leur diamètre peut atteindre une dizaine de micromètres.

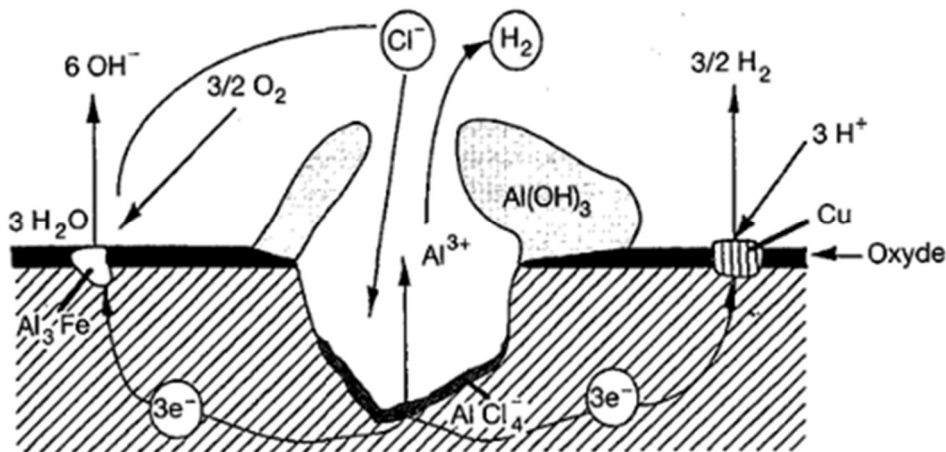


Figure I-4 : Mécanisme de la corrosion par piqûres sur l'aluminium [49]

### I.2.3. Corrosion intergranulaire

Cette forme de corrosion, est une sous-catégorie de la corrosion par piqûre. Elle se produit au niveau et à proximité des joints de grains, les alliages des séries 7xxx et 2xxx sont particulièrement sujet à ce type de corrosion. La corrosion intergranulaire se manifeste lorsqu'il y a des impuretés aux joints de grains, un enrichissement ou un appauvrissement d'un élément d'alliage voire même en phase intermétallique au niveau des joints de grains, qui jouent le rôle d'anode. Cela crée une différence de potentiel électrochimique entre le grain et le joint de grain. Le grain lui-même est peu oxydé, en revanche, des produits de corrosion peuvent se former autour et créer des contraintes pouvant entraîner des fissures sous contraintes mécaniques voire le détachement des grains dans le cas plus extrême [46]. Ce cas particulier, aussi appelé « corrosion feuilletante » ou « exfoliante » est favorisé par une orientation privilégiée des grains, par exemple dans le sens de laminage, et peut se propager dans cette direction [7, 50].

#### **I.2.4. Corrosion intragranulaire**

Une deuxième sous-catégorie de la corrosion par piqûres est la corrosion intragranulaire. Elle débute par une phase d'amorçage au niveau du joint de grain voire des particules intermétalliques avant de se propager à cœur des grains adjacents jusqu'à former des trous à la surface. Cette forme de corrosion a lieu principalement en conditions acides ou alcalines qui entravent la formation d'espèces protectrices telles que les hydroxydes d'aluminium. La présence d'ions chlorures, nitrates ou hypochlorites accélère la dissolution de l'aluminium métallique qui se trouve au fond de la piqûre [7].

#### **I.2.5. Autres formes de corrosion**

Il existe d'autres formes de corrosion [7] :

- Le couplage galvanique. La mise en contact des alliages d'aluminium des séries 2xxx et 7xxx et des aciers faiblement alliés voire des aciers inoxydables peut entraîner d'importantes dégradations de l'aluminium. Les autres séries 1xxx, 3xxx, 5xxx et 6xxx sont moins sensibles. Le paragraphe précédent I.2.2 évoque le couplage galvanique au sein d'un même alliage, qui favorise l'amorce et la propagation des processus de corrosion dans le cas des alliages 2xxx et 7xxx.
- Par aération différentielle. Il s'agit d'un cas particulier du couplage galvanique, la différence de potentiel est liée, non pas à une différence entre deux métaux, mais à une différence de concentration en oxygène dissous entre le milieu aéré et une zone plus pauvre en oxygène. Ce phénomène peut également se produire dans une piqûre de corrosion et participer à sa propagation.

### **I.3. Traitements de surface appliqués pour la protection contre la corrosion des alliages d'aluminium**

La corrosion est une priorité industrielle et les traitements de surface par voie humide constituent un ensemble de solutions pour contrer ce phénomène. Parmi les deux grandes familles de procédés, chimiques et électrolytiques, la conversion chimique et l'oxydation anodique sont largement employées pour le traitement anticorrosion des pièces, dans l'aéronautique. L'utilisation du chrome hexavalent a été très répandue, durant de nombreuses années, dans les procédés chimiques mis en œuvre dans l'industrie aéronautique. Ce composé qui est un excellent inhibiteur de corrosion, est, néanmoins, toxique pour la santé humaine ainsi que pour l'environnement. La toxicité ainsi que les alternatives aux composés hexavalents seront, respectivement, évoquées dans les parties I.3.4.3 et I.4.

### **I.3.1. Préparation de surface**

L'activation chimique de la surface à traiter est nécessaire afin de faciliter les réactions avec les réactifs issus du traitement de surface. La surface doit être dépourvue de toutes impuretés telles que des graisses, des oxydes ou des poussières, pour ce faire les techniques employées sont fonction du traitement de surface qui va suivre.

Dans le cas d'une conversion chimique (I.3.2) ou d'une oxydation anodique (I.3.3), la préparation de surface consiste à immerger la pièce dans des bains aqueux [38]. Tout d'abord, un pré-dégraissage peut être réalisé à l'acétone avant la mise en œuvre d'un dégraissage alcalin doux. Ce type de dégraissage permet initialement d'éliminer une grande partie des salissures organiques et de rendre la surface hydrophile en immergeant une pièce dans une solution aqueuse (lessives ou produits lessiviels aqueux) contenant des agents tensio-actifs, hydroxydes, et d'autres composés suivant la nature du matériau. Après un rinçage à l'eau déminéralisée, un décapage chimique est effectué pour dissoudre la couche d'oxyde d'aluminium native ainsi qu'une partie des particules intermétalliques présentes en surface. La vitesse d'attaque du matériau varie en fonction de sa composition chimique et/ou de sa microstructure, de ce fait, il existe deux type de décapage : alcalin et acide [26]. Le premier présente généralement une vitesse d'attaque importante, de l'ordre de 1 à 3  $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$  entraînant la dissolution homogène de l'alliage. En revanche, la vitesse d'attaque d'un décapage acide est presque dix fois plus faible, de l'ordre de 0,1 à 0,2  $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ , et ce type de décapage agit essentiellement au niveau des particules intermétalliques. Dans l'industrie aéronautique, le décapage sulfo-chromique était particulièrement utilisé pour les alliages aluminium-cuivre. L'action complémentaire entre l'acide sulfurique et l'acide chromique permettait la dissolution de l'oxyde natif et la dissolution/déchaussement des particules intermétalliques riches en cuivre notamment. La préparation de surface peut, cependant, conduire à la révélation de nouvelles particules ou à l'apparition de cratères due au déchaussement des particules intermétalliques. Cela peut donc engendrer des défauts au sein des couches formées via les traitements de surface [51]. L'étape de préparation de surface est déterminante pour les futures performances anticorrosion du système, une couche de conversion ou bien une couche anodique défectueuse entraînera une sensibilité accrue à la corrosion.

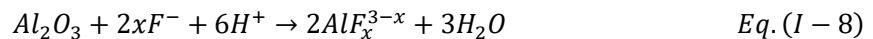
### **I.3.2. Conversion chimique**

Ce procédé, développé par Bauer et Vogel au début de la première guerre mondiale, permet d'améliorer la résistance à la corrosion des alliages d'aluminium. La conversion chimique est également, souvent, utilisée comme couche intermédiaire entre le substrat et le primaire de peinture ou un autre revêtement nécessitant une bonne adhérence [52]. Il existe aujourd'hui plusieurs types de conversion chimique. Dans l'aéronautique, la conversion chimique au chrome hexavalent (en anglais, « CCC » pour « Chromate Conversion Coating ») a, pendant longtemps,

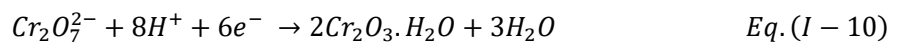
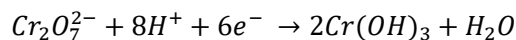
été mise en œuvre. Dans d'autres domaines industriels tels que le bâtiment et l'automobile, la conversion au titane est plus largement employée.

Pour un réaliser un traitement de conversion chimique, la pièce à traiter est directement immergée dans un électrolyte, aucun courant électrique n'étant imposé. Il s'agit d'un processus d'équilibre, basé sur la différence de potentiel chimique entre l'électrolyte et le substrat. La couche obtenue mesure, généralement, une centaine de nanomètres d'épaisseur. La couche de conversion chimique est non poreuse mais peut toutefois présenter des défauts en raison de sa très faible épaisseur [53-55].

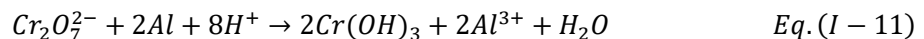
Dans le cas d'électrolytes à base de chrome hexavalent, la formation de la couche est due à une réaction d'oxydo-réduction entre les ions chromates et le substrat métallique [24, 55]. Généralement, les bains de chrome VI, sous forme  $\text{CrO}_3$ , contiennent aussi des fluorures sous diverses formes ( $\text{KBF}_4$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$ ) jouant le rôle d'activateurs de la surface et ayant une action dissolvante voire « affinant » sur la couche d'alumine [24, 56]. Les fluorures ont tendance à augmenter la solubilité des cations  $\text{Al}^{3+}$ , par conséquent, à entraver la formation de l'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  au profit d'autres oxydes (chrome, zirconium...) plus protecteurs. Le processus de formation peut être décrit en plusieurs étapes. La dissolution partielle de la couche d'alumine, par les ions fluorures, engendre la formation de complexes fluorures d'aluminium de type  $\text{AlF}_x^{3-x}$  selon la réaction ci-dessous [57]. La valeur de la constante de dissociation de l'espèce  $\text{AlF}_6^{3-}$ , égale à  $10^{-19,8}$ , indique une certaine stabilité (valeur relativement faible) [58].



Ensuite, un enchaînement simultané de réactions d'oxydo-réduction, telles que l'oxydation de l'aluminium d'une part, et la réduction du chrome hexavalent en chrome III, d'autre part, conduit à la formation d'un film hydraté sur la surface de l'aluminium [24].



La formation de la couche de conversion est ainsi régie par la réaction globale suivante :



Cette couche barrière hydrophobique, formée par des hydroxydes de chrome III, confère une protection contre la corrosion et favorise l'adhérence des peintures.

### **I.3.3. Oxydation anodique (OA)**

En 1857, Heinrich Buff publia un premier papier sur le procédé d'oxydation anodique. Puis, 9 ans plus tard, le chimiste allemand Wilhelm Von Beetz identifia la couche formée comme étant de l'oxyde d'aluminium et non du silicium comme le pensait Buff. L'oxydation anodique a été employée pour la première fois pour la fabrication d'une capacité et d'une diode dans un circuit électrique. Durant la première guerre mondiale, l'utilisation de ce procédé se développe pour la protection contre la corrosion et comme base d'accroche pour les peintures. Dans les années 20, les procédés d'oxydation anodique et de mise en œuvre de revêtements ont suscité l'intérêt des scientifiques et des industriels engendrant ainsi le dépôt de nombreux brevets et la publication d'articles [19]. Ce traitement de surface est particulièrement employé dans l'industrie car le contrôle des caractéristiques de la couche d'oxyde formée, pour un alliage donné, est rendu possible par la modification des paramètres d'élaboration [59].

#### **I.3.3.1. Principe de l'oxydation anodique**

L'oxydation anodique, aussi appelée anodisation, est un traitement de conversion effectué par voie électrochimique [53]. L'objectif de ce traitement de surface est de substituer l'oxyde naturel, d'une dizaine de nanomètres d'épaisseur seulement, par une couche d'oxyde d'aluminium pouvant atteindre plusieurs dizaines voire centaines de micromètres d'épaisseur. Cette couche anodique constitue une protection barrière, en empêchant le contact direct entre le substrat métallique et les espèces agressives présents dans l'environnement de la pièce.

Comme l'illustre la Figure I-5, la conduite du procédé d'anodisation nécessite l'usage d'un montage à deux électrodes : l'anode, constituée par l'aluminium à protéger, est le siège d'une réaction d'oxydation contrôlée alors que la cathode (plomb, aluminium, graphite) participe à la réduction des protons de l'eau. L'électrolyte, un acide dilué dans l'eau dans lequel les électrodes sont immergées, permet la circulation du courant électrique. Contrairement à la conversion chimique, un courant est donc imposé.

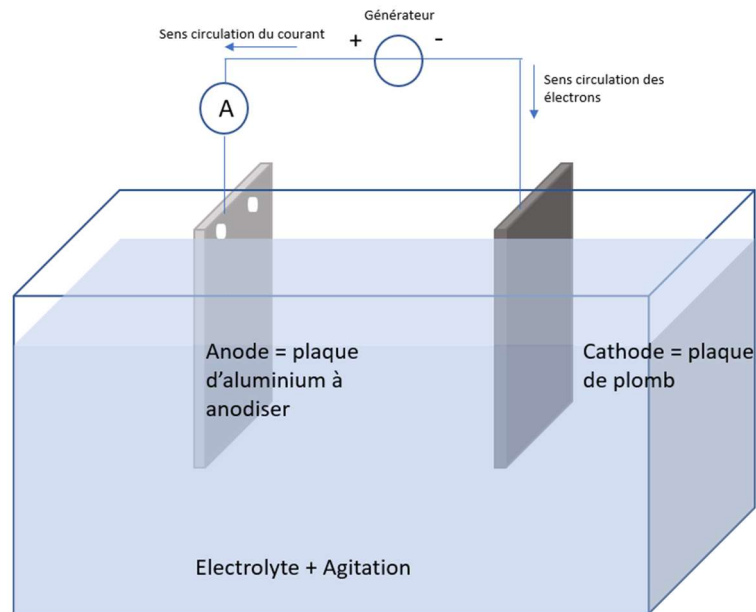
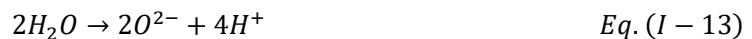


Figure I-5 : Schéma de principe de l'anodisation

Ce procédé électrolytique met en jeu plusieurs réactions : la dissolution de l'aluminium métallique, l'électrolyse de l'eau et une réaction entre les cations  $Al^{3+}$  libérés et les anions  $O^{2-}$ , provenant de l'hydrolyse de l'eau ou de l'oxygène naturellement dissous en milieu aqueux. Ces trois réactions sont décrites ci-dessous :



La couche formée est de plus en plus isolante, par conséquent la croissance du film sous l'effet du courant diminue, laissant la place à la réaction de dissolution avec les ions  $H^{+}$ ,



L'optimisation des paramètres d'anodisation est un compromis entre la croissance de la couche d'oxyde et sa dissolution.

Il est également possible que des cations  $Al^{3+}$  non consommés migrent vers l'électrolyte et forment à l'interface oxyde/électrolyte de l'alumine supplémentaire en réagissant avec les anions  $O^{2-}$  disponibles [60].

La réaction globale de l'oxydation anodique est la suivante :



Généralement, la couche anodique est amorphe et correspond à un mélange d'oxydes hydratés  $Al_2O_3 \cdot H_2O$  et  $Al(OH)_3$  [19].

Il existe deux types d'anodisation qui dépendent de la nature de l'électrolyte utilisé [9] :

- De type « barrière », l'électrolyte ne possède pas d'action dissolvante sur le métal ni sur son oxyde. C'est le cas de l'acide borique, tartrique ou bien du carbonate de sodium. Néanmoins, la croissance de l'oxyde peut être rapidement ralentie voire interrompue à cause du caractère barrière de la couche anodique formée s'opposant ainsi au passage rapide du courant électrique. De ce fait, ce type d'oxydation anodique est rarement utilisé et généralement réservé à des alliages de haute pureté [32].
- De type « poreuse », l'électrolyte, tel que l'acide chromique, sulfurique ou sulfo-tartrique, possède une action dissolvante sur le métal et/ou l'oxyde formé. La formation de la couche anodique met en jeu deux actions principales :
  - La formation de l'oxyde (grâce au courant électrique permettant l'oxydation de l'aluminium).
  - La dissolution chimique de la couche (due à l'acidité de l'électrolyte).

Ces deux phénomènes mènent à la formation d'une couche de type « duplex », schématisée sur la Figure I-6. Une première couche interne « barrière » dense et diélectrique à la surface du substrat d'aluminium. Cette couche, dont l'épaisseur peut varier entre 10 et 20 nm, est surmontée d'une couche externe poreuse et plus épaisse, de l'ordre du micromètre voire de la dizaine de micromètre. Tous les alliages d'aluminium sont « anodisables », néanmoins, le comportement des précipités intermétalliques, lors de leur mise sous tension au cours de l'anodisation, influence la formation de la couche poreuse et l'organisation du réseau de porosités. De ce fait, la structure des pores peut varier d'un alliage à l'autre [19]. La Figure I-6 correspond à une structure de pores colonnaire de type nid d'abeille. Cette structure de pores est observable sur de l'aluminium pur ainsi que sur certains alliages comme ceux de la série 7xxx qui peuvent présenter une structure quasi-colonnaire [9]. Au contraire, les alliages contenant de nombreux intermétalliques, comme la série des alliages 2xxx, possèdent une structure de pores dite « tortueuse ».

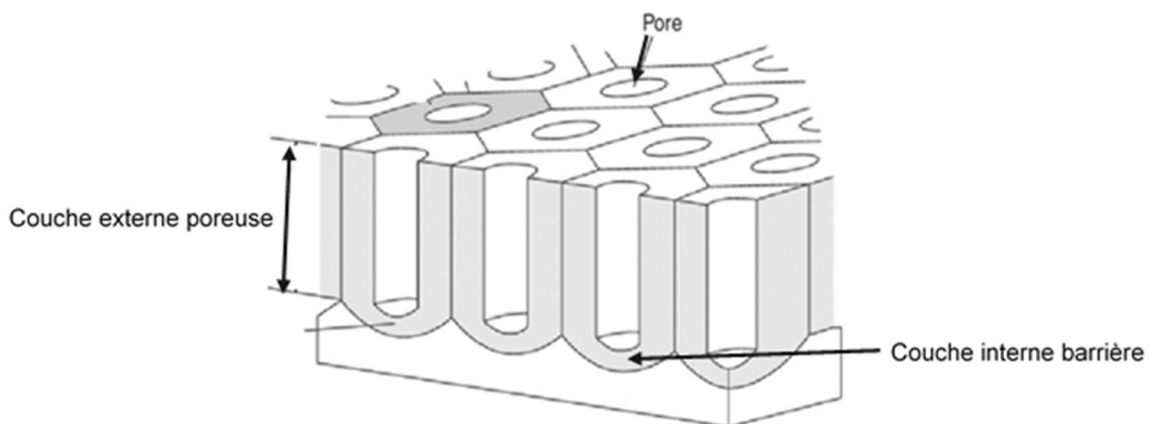


Figure I-6 : Schéma d'une couche anodique à structure colonnaire de type nid d'abeille (version adaptée de [61])

Quel que soit l'alliage, la formation d'une couche anodique peut être résumée en quatre étapes [9] :

- 1<sup>ère</sup> étape : formation d'une couche dense dite « barrière » à la surface du substrat, due à l'application d'une tension (ou densité de courant).
- 2<sup>ème</sup> étape : la formation de la couche barrière entraîne une chute de la densité de courant (à tension constante) ou le cas échéant une augmentation de la tension (à courant constant). Du fait de l'acidité des électrolytes utilisés, la dissolution de cette même couche est initiée à plusieurs endroits, et des fissures se développent, du fait de l'interaction entre les ions H<sup>+</sup> et la surface de la couche anodique.
- 3<sup>ème</sup> étape : le processus d'oxydation anodique continue sous l'effet du courant électrique mais des microporosités font leur apparition. Elles se développent davantage, favorisant l'action dissolvante de l'électrolyte sur l'oxyde. Ce processus conduit à une structure poreuse, avec des pores débouchants en surface.
- 4<sup>ème</sup> étape : la couche anodique poreuse croît, et la densité de courant (ou tension) se stabilise.

Chaque paramètre expérimental peut avoir une influence sur l'épaisseur, la morphologie de surface ainsi que la structure de la couche anodique [59, 62]. La mise en œuvre du traitement d'anodisation nécessite de fixer plusieurs paramètres, cités ci-dessous :

- Paramètres électriques (tension ou densité de courant). L'épaisseur des couches barrière et poreuse ainsi que le diamètre et l'épaisseur des murs des pores sont corrélés par ces paramètres [63, 64, 65]. Lors de l'anodisation, la température augmente localement au fond des pores accélérant la dissolution de l'oxyde. Plus la tension appliquée sera élevée, plus cet effet Joule sera important, au risque de provoquer un phénomène de « brûlure ». Ceci correspond localement à la dissolution totale de l'oxyde ; suite à la mise à nu du substrat, le procédé s'interrompt [62].
- Durée de l'anodisation. L'épaisseur de la couche anodique augmente avec ce paramètre [65]. La durée de l'oxydation anodique peut tout de même modifier les caractéristiques de la couche telles que la dureté (et le taux d'usure). Néanmoins, la durée d'anodisation ne semble impacter ni la morphologie de surface ni la taille moyenne des pores [59].
- Choix de l'électrolyte. Pour une même tension appliquée, le diamètre des pores varie en fonction du pouvoir de dissolution de l'acide. Ono *et al.* ont classé les électrolytes en fonction du diamètre des pores croissant : acide sulfurique < acide oxalique < acide chromique < acide phosphorique [64, 66]. Plus le pouvoir dissolvant de l'électrolyte est élevé, plus l'épaisseur finale de la couche d'oxyde sera limitée.



- Concentration de l'électrolyte. La gamme de concentration préconisée correspond à un équilibre entre la conductivité du bain et la dissolution de l'oxyde [62].
- Température de l'électrolyte. La dissolution chimique de l'oxyde est liée à la température. Au-delà de 40 °C, la température peut favoriser l'augmentation de la densité de courant, par conséquent diminuer le nombre de transport des anions O<sup>2-</sup>, et freiner la croissance de la couche d'oxyde. Plus la température est élevée, plus le taux de dissolution est important [65, 66].
- Agitation. Ce paramètre est important pour assurer l'homogénéisation du bain en concentration et en température [62].

Dans le cadre d'une anodisation poreuse, il existe deux types d'oxydation anodique :

- Conventionnelle
- Dure

Le principe général ainsi que les réactions mises en jeu sont identiques dans les deux cas.

Seules les oxydations anodiques chromiques (OAC), sulfuriques (OAS) ainsi que l'oxydation anodique dure (OAD) seront développées dans les prochains paragraphes.

### I.3.3.2. Oxydation Anodique Chromique (OAC)

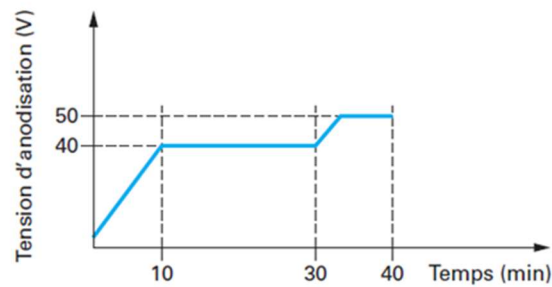
L'oxydation anodique chromique (OAC) est un procédé développé et breveté en 1923 par une équipe de chercheurs anglais, Bengough et Stuart [19, 62]. Selon la spécification militaire américaine MIL-A-8625, il s'agit d'une anodisation de type I [69]. La couche anodique créée, de faible épaisseur (inférieure à 7 µm), est principalement dédiée, d'une part, à l'application peinture, d'autre part, à la protection contre la corrosion. Cette conversion électrochimique est réalisée dans un électrolyte anhydride chromique, le trioxyde de chrome (CrO<sub>3</sub>). Les caractéristiques de ce produit sont décrites dans le Tableau I-8 ci-après :

Tableau I-8 : Principales propriétés physico-chimiques du trioxyde de chrome CrO<sub>3</sub> [70]

	<b>Forme Physique (dans les conditions ambiantes habituelles)</b> - cristaux colorés -	<b>Masse molaire (g/mol)</b>	<b>Point de fusion (°C)</b>	<b>Point d'ébullition / décomposition</b>	<b>Densité</b>	<b>Densité Solubilité dans l'eau (g/L, à 20°C sauf mention contraire)</b>
<b>Trioxyde de chrome</b>	Rouges foncés hygroscopiques	100	196	Se décompose à 250 °C en Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et O <sub>2</sub>	2,7 à 20 °C	1 667 pH < 1 à 1%

La couche anodique « duplex » mince, de l'ordre de 2 à 7  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, est obtenue avec la mise en application des paramètres suivants [45, 71] :

- Concentration  $\text{CrO}_3$  comprise entre 30 et 50  $\text{g.L}^{-1}$
- Température comprise entre 40 et 50  $^\circ\text{C}$
- Cycle de tension : cycle Bengough-Stuart (Figure I-7) avec tension comprise entre 40 et 50 V



**Figure I-7 : Cycle Bengough-Stuart (oxydation anodique chromique) [62]**

Ce procédé à base de chrome VI a permis de former des couches d'oxydes très performantes pour protéger les alliages d'aluminium contre la corrosion et améliorer l'adhérence des peintures [9]. D'autre part, ce type d'anodisation ne cause pas une grande diminution des propriétés en fatigue [60]. Dans la littérature, plusieurs pistes sont envisagées pour expliquer le rôle joué par le chrome hexavalent contre la corrosion :

- Diminution de l'adsorption des ions chlorures sur l'oxyde, dû au changement du point isoélectrique de l'oxyde (modification des distributions de charge à l'interface oxyde/électrolyte).
- L'anion chromate  $\text{CrO}_4^{2-}$ , incorporé, comblerait les lacunes d'oxygène et entraverait l'incorporation des ions chlorures à travers la couche anodique.
- Une troisième hypothèse concerne le blocage des sites cathodiques par l'anion chromate. En se réduisant le chrome VI formerait un film à base de chrome III insoluble sur les sites cathodiques, mais conduirait aussi à la formation d'oxyde d'aluminium. Suite à des tests au brouillard salin neutre, il semblerait que les anions  $\text{CrO}_4^{2-}$  mettent en œuvre leur capacité d'auto-cicatrisation (réduction des chromates au voisinage de l'aluminium métallique et précipitation des ions  $\text{Cr}^{3+}$  pour former une couche d'oxyde de chrome) au niveau des zones corrodées. De par leur présence au sein des défauts, ils modifieraient alors l'environnement local et la cinétique de dissolution.

### I.3.3.3. Oxydation Anodique Sulfurique (OAS)

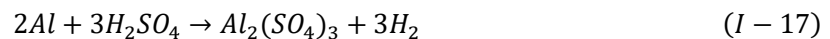
Il s'agit d'une anodisation de type II, d'après la norme militaire américaine MIL-A-8625 [69]. L'acide sulfurique,  $H_2SO_4$ , est peu coûteux, d'autre part, il peut être neutralisé facilement par la soude caustique. L'OAS, peu nocive pour l'environnement, constitue une alternative à l'OAC. L'un des premiers brevets concernant l'oxydation anodique sulfurique a été déposé par Charles High Roberts Gower, en 1927, avec la description d'un protocole de coloration de la couche anodique obtenue [19]. Cette technique était déjà mise en œuvre à « l'époque » où l'OAC était aussi utilisée, car l'anodisation sulfurique permettait l'obtention de couches anodiques plus épaisses pour répondre à des exigences de tenue à la corrosion et de résistance à l'usure plus importantes [57, 70, 71]. Cependant, le diamètre des pores, d'une couche anodique, est plus petit lors de l'OAS par rapport à l'OAC [74, 75].

Les conditions opératoires générales de ce procédé sont indiquées ci-dessous [62] :

- Concentration en acide sulfurique :  $200 \pm 20$  g/L
- Densité de courant :  $1,5 \pm 0,2$  A/dm<sup>2</sup>
- Température de l'électrolyte :  $20 \pm 1,5$  °C

Les valeurs de tension et de température appliquées pour l'OAS sont plus basses que celles de l'OAC afin de ralentir la dissolution de l'aluminium et permettre la croissance d'une couche d'oxyde plus épaisse. La tenue en fatigue de ce système est, de ce fait, plus impactée [60].

La réaction d'anodisation dans le cas de l'OAS est la suivante :



Des ions sulfates et de l'hydrogène sont générés à l'interface métal/électrolyte en même temps que l'aluminium s'oxyde suite à l'hydrolyse de l'acide sulfurique.

### I.3.3.4. Oxydation Anodique Dure (OAD)

L'oxydation anodique dure (OAD), appelée oxydation anodique de Type III selon la norme MIL-A-8625, ne vise pas à protéger l'alliage contre la corrosion mais à augmenter la résistance à l'usure du matériau [69]. Ce traitement spécifique est dédié à des pièces qui vont être mécaniquement sollicitées et exposées à des frottements. L'OAD permet d'obtenir une couche anodique plus épaisse et plus dure que celle obtenue lors d'une anodisation conventionnelle. Cette couche, pouvant atteindre plusieurs dizaines voire centaines de micromètres, engendre ainsi une meilleure résistance à l'usure [76]. Pour une couche anodique d'environ 50  $\mu m$ , la microdureté peut être comprise, suivant l'alliage anodisé, entre 300 à 500 HV<sub>0,05</sub> (HV<sub>0,05</sub>, essais réalisés sous charge de 50 g), alors qu'une couche anodique obtenue par OAS conventionnelle présente une microdureté comprise entre 100 et 300 HV<sub>0,05</sub> [65, 77]. L'OAD peut être mise en œuvre sur les alliages des

séries 2xxx, 6xxx, 7xxx ainsi que les aluminiums de fonderie. L'épaisseur de la couche anodique et la nature de l'alliage peuvent faire varier la couleur de la couche.

L'oxydation anodique dure est réalisée en milieu sulfurique. Selon l'alliage à traiter, la concentration de l'électrolyte peut être comprise entre 100 et 200 g/L ou bien entre 350 et 400 g/L. La densité de courant imposée, de l'ordre de 2,2-3,5 A/dm<sup>2</sup>, est plus élevée que dans le cas d'une OAS classique (de l'ordre de 1,0-1,5 A/dm<sup>2</sup>) [19]. Une densité de courant élevée engendre un effet Joule très important. La cinétique de dissolution de la couche d'oxyde augmentant avec la température, il est nécessaire de refroidir l'électrolyte entre -5 °C et +5 °C pour permettre l'obtention d'une couche épaisse. L'agitation, par introduction d'air ou recirculation du bain, est un paramètre primordial afin de limiter la chaleur thermodynamique lors de l'oxydation et éviter le phénomène de brûlure. Le traitement peut être piloté soit en tension ou soit en intensité selon plusieurs modes électriques : courant direct, courant direct multiple et le mode pulsé. Ce dernier mode est le plus utilisé car les performances mécaniques sont moins affectées et il permet de former des couches plus épaisses de l'ordre de 100-150 µm [78]. Toutefois, les mécanismes de formation de couche barrière et poreuse, restent les mêmes que pour l'OAS conventionnelle [79]. Néanmoins, le mur des pores est plus épais et le diamètre des pores plus grand, dans le cas de l'OAD. La couche d'OAD en surface est poreuse, ce qui réduit sa dureté. D'autre part, la rugosité de surface peut également être légèrement trop élevée. Par conséquent, une dernière étape d'usinage des parties traitées en OAD (par rodage ou rectification), sont nécessaires pour apporter les propriétés de résistance à l'usure recherchées [80]. Suivant le cahier des charges, si un compromis entre les propriétés anti-usure et anticorrosion est recherché alors la pièce traitée en OAD peut être colmatée avant d'être rectifiée. En revanche, lorsque la seule propriété exigée est la résistance à l'usure, il n'y a pas de colmatage car cette étape réduit la dureté de la couche anodique dure [81].

Par ailleurs, dans certains cas d'applications aéronautiques, il est possible de réaliser une OAD partielle ou locale, c'est-à-dire uniquement sur certaines parties d'une pièce. De ce fait, les autres zones de la pièce, qui ne doivent pas être traitées par l'OAD, doivent être masquées. Le « masque » est en fait, une couche anodique conventionnelle, de type OAS ou OAC, colmatée, qui a préalablement été réalisée. Par conséquent, le traitement anticorrosion d'anodisation-colmatage peut servir « d'épargne à l'OAD ».

#### **I.3.3.5. Impact de l'oxydation anodique sur la tenue en fatigue**

L'étape de décapage chimique, lors de la préparation de surface, ainsi que l'anodisation peuvent affecter les performances en fatigue du substrat [22, 27, 82]. Ce traitement favorise l'initiation et la croissance de fissures pouvant entraîner des dommages très importants pour la pièce traitée. La croissance de la couche d'oxyde croît du substrat vers la surface, la couche anodique est complètement adhérente au substrat. Par conséquent, le moindre défaut présent au moment de la croissance de l'oxyde engendre une concentration de contraintes. La présence de défauts dans les couches anodiques est intrinsèquement liée au décapage chimique. Ces contraintes, présentes

dans le film, constituent des sites privilégiés de rupture à la fatigue [27, 83]. Les performances en fatigue sont plus au moins réduites en fonction de l'alliage d'aluminium [84], du type d'anodisation [71], de l'épaisseur de la couche anodique et de la présence de contraintes résiduelles après le colmatage [85]. Une couche anodique fine aura un coefficient de déformation plus important, et de ce fait, une concentration de contraintes plus faible. Dans certains cas, la résistance à la fatigue peut être réduite de 30 % voire jusqu'à 60 % dans le cas de l'oxydation anodique dure [86].

### I.3.4. Colmatage de la couche anodique

Comme évoqué précédemment, la couche anodique peut être poreuse en fonction de l'électrolyte utilisé. La porosité de cette couche d'oxyde offre une multitude de chemins de passages pour les espèces agressives, et de ce fait, ne peut constituer une protection suffisante contre la corrosion. Même s'il est possible que la couche anodique se colmate partiellement au contact de l'air ambiant, la couche anodique doit être colmatée via un traitement, pour répondre aux exigences industrielles de tenue à la corrosion. La technique la plus répandue est le colmatage hydrothermal, en fonction des performances souhaitées, des inhibiteurs de corrosion ou des promoteurs d'adhérence peuvent parfois être ajoutés dans le bain de colmatage d'eau chaude.

#### I.3.4.1. Colmatage hydrothermal

Ce procédé ancien consiste à immerger l'échantillon anodisé dans un bain d'eau déionisée/déminéralisée, à une température supérieure à 95 °C à pH proche de 7. L'alumine de la couche anodique est hydratée et progressivement transformée en boehmite selon la réaction suivante :



La boehmite obtenue est une phase cristalline hydratée  $\gamma$ -AlO(OH) moins dense que l'alumine  $Al_2O_3$  quasi amorphe ou micro-cristalline  $\gamma$  ou  $\gamma'$ - $Al_2O_3$ , de la couche anodique [87]. Des hydroxydes comme  $Al(OH)_3$  sont aussi formés. Ces composés hydratés présentent un volume plus important que l'alumine anhydre, créant ainsi un gonflement qui vient refermer/colmater les pores de la couche anodique [88]. Le diamètre des pores diminue alors que l'épaisseur des murs de ces pores augmente [89]. Cependant, il est possible de trouver différentes théories quant aux mécanismes conduisant au colmatage des couches. Hunter *et al.* suggèrent un colmatage partiel en partant du principe que les pores se bouchent en premier lieu en surface de la couche d'oxyde bloquant ainsi l'accès de l'eau chaude plus en profondeur [22, 90]. En revanche, d'autres auteurs assurent que la couche d'alumine peut être entièrement hydratée [9, 91]. Cependant, la présence d'eau résiduelle à l'issue de l'anodisation peut impacter la pénétration de l'eau chaude au fond des pores [22, 90].

Les paramètres expérimentaux du colmatage hydrothermal sont les suivants :

- La température du bain d'eau déminéralisée. La formation de la boehmite nécessitant une température supérieure à 80 °C, elle est généralement comprise entre 95 °C et 98 °C [22, 92]. En dessous de 80 °C, il y a formation d'hydroxyde d'aluminium [22, 93].
- Le pH du bain d'eau déminéralisée. La dissolution des parois des pores peut être contrôlée via ce paramètre. D'autre part, la valeur du pH influe sur la stabilité de la boehmite formée. D'après le diagramme de Pourbaix de l'aluminium (Figure I-1), l'hydroxyde d'aluminium  $\text{Al}(\text{OH})_3$  est peu soluble pour des valeurs de pH comprises entre 4 et 8 [22, 94].
- La durée d'immersion. La morphologie de la couche anodique peut être modifiée en fonction de ce paramètre. En effet, la boehmite est généralement sous forme de « flocon » (en anglais, « flakes »), la taille de ces flocons peut évoluer en fonction de la durée du colmatage [95].

Pour renforcer certaines propriétés telles que la tenue à la corrosion ou promouvoir l'adhérence peinture, le colmatage hydrothermal seul ne suffit pas toujours. De ce fait, des additifs doivent être ajoutées dans ce bain d'eau chaude. Il peut, par exemple, s'agir espèces inhibitrices de corrosion. Les caractéristiques physiques, de la couche anodique colmatée, telles que l'épaisseur, la rugosité de surface ou encore le coefficient de friction peuvent être modifiées différemment suivant la nature de l'inhibiteur utilisé [96].

#### **I.3.4.2. Colmatage hydrothermal avec ajout de sels de Cr (VI)**

En raison de ses propriétés inhibitrices de corrosion, le chrome hexavalent sous forme de dichromate de potassium,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , dans la plupart des applications industrielles, était utilisé pour colmater les couches anodisées. Ce colmatage répondait aux exigences aéronautiques, en apportant une résistance à la corrosion très élevée. D'autre part, le dichromate de potassium était compatible avec l'application de peinture.

D'après le diagramme potentiel-pH du chrome (Figure I-8), les ions chromates  $\text{HCrO}_4^-$  sont présents lorsque le pH est inférieur à 6.

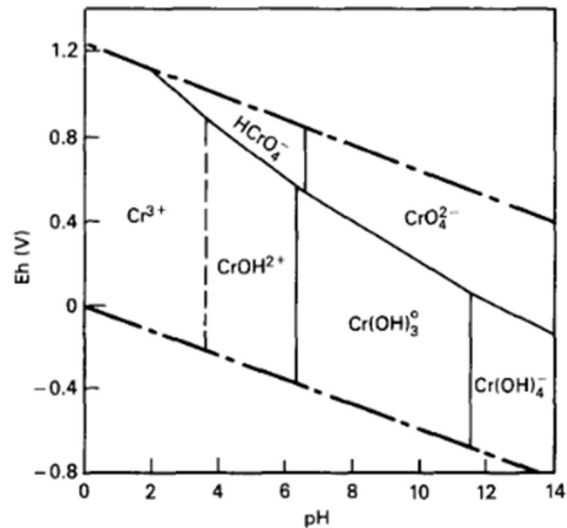
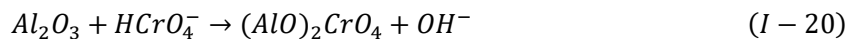
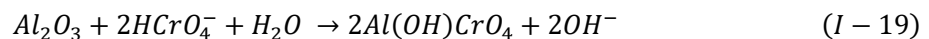


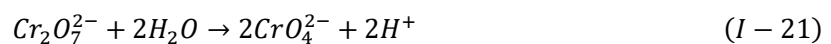
Figure I-8 : Diagramme potentiel-pH du chrome [97]

De ce fait, dans des conditions acides, la réaction de colmatage au chrome hexavalent, conduit à la formation d'hydroxychromates d'aluminium  $Al(OH)CrO_4$  et/ou d'oxychromates  $(AlO)_2CrO_4$  [22] :

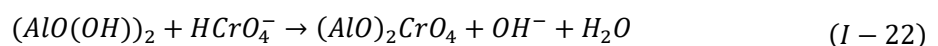


Le chrome hexavalent résiduel constitue un réservoir d'inhibiteurs de corrosion,  $Cr_2O_7^{2-}$  permettant la mise en œuvre du phénomène d'auto-cicatrisation. En effet, les ions dichromates jouent le rôle d'oxydant fort, leur potentiel standard est très positif ( $E^\circ(Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}) = +1,33 \text{ V/ESH}$ ), et donc entraînent la passivation de l'aluminium par un mécanisme d'oxydo-réduction [88].

Néanmoins, en milieu neutre ou basique, la résistance à la corrosion n'est pas améliorée du fait que le pouvoir oxydant des ions chromates  $CrO_4^{2-}$ , majoritaires dans cette gamme de pH, est beaucoup plus faible ( $E^\circ(CrO_4^{2-} / Cr(OH)_3) = -0,13 \text{ V/ESH}$ ) limitant fortement la passivation de l'aluminium [88]. Une des hypothèses serait la formation d'ions chromates,  $CrO_4^{2-}$  via cette réaction :



De ce fait, à  $pH > 6$ , la réaction de colmatage au chrome hexavalent est décrite ci-dessous [87] :



### I.3.4.3. Toxicité du chrome hexavalent

La toxicité du chrome dépend de son degré d'oxydation et de sa solubilité, seul le chrome hexavalent engendre, par inhalation, des cancers broncho-pulmonaires. Le chrome VI, de par sa grande solubilité dans l'eau (la solubilité de  $CrO_3$  est égale à 1667 g/L à 20 °C) peut facilement passer à travers les membranes des cellules [70]. Par ailleurs, l'apparition de petites molécules

antioxydantes de types ascorbate, glutathion et L-Cystine peut engendrer la formation d'intermédiaires très réactifs tels que  $Cr^{5+}$ , stabilisés par des carboxylates alpha-hydroxylés et  $Cr^{4+}$ , qui réagissent à leur tour, soit directement, soit par l'intermédiaire de radicaux libres, pour endommager l'ADN [85, 98, 99, 100].

Peu d'études permettent, à ce jour, d'évaluer les risques sanitaires liés à la présence de chrome hexavalent dans l'environnement, les aliments ou l'eau [101]. Les mesures de spéciation peuvent s'avérer délicates suivant les matrices. De plus, il est fort probable qu'il se réduise sous forme trivalente par les agents réducteurs présents comme le fer II, la matière organique ou les sulfures [97].

La réglementation européenne régulant la fabrication et l'utilisation des substances chimiques, pour des quantités supérieures à une tonne, date de 2007 avec l'entrée en vigueur du règlement REACH n°1907/2006 (en anglais, « Registration, Evaluation, Authorization and restriction of Chemicals»). L'annexe XIV de cette directive REACH liste les substances chimiques classées CMR (Cancérogènes, Mutagènes, Reprotoxiques) qui sont soumises à autorisation. Les composés à base de chrome hexavalent comme le trioxyde de chrome et le dichromate de potassium ainsi que d'autres produits de type chromates sont concernés par ces restrictions d'usage. Entre 2007 et 2017, les utilisateurs de chrome VI ont dû mener des travaux de recherche afin de mettre au point des alternatives. Depuis 2017, l'usage du chrome hexavalent est donc interdit depuis septembre 2017 sans autorisation. Suite à des demandes faites par des regroupements d'industriels, l'ECHA (en anglais « European Chemicals Agency ») a délivré des autorisations de sept ans soit jusqu'à septembre 2024. De nouvelles demandes d'autorisation ont été formulées auprès de l'ECHA pour permettre l'usage du chrome VI au-delà de 2024, le temps de finaliser les travaux de substitution et d'industrialiser les nouveaux procédés. En France, entre 1990 et 2015, le remplacement progressif du chrome VI a permis de diviser par vingt les émissions de ce composé toxique [70]. Par ailleurs, le bore, le nickel, ou encore le cadmium, composés particulièrement utilisés en aéronautique, sont, également, impactés par REACH. Ainsi, l'ensemble de ces composés est concerné par le développement d'alternatives non toxiques pour l'Homme et l'environnement.

#### I.3.4.4. Autres inhibiteurs de corrosion

L'utilisation de sels d'acétate de nickel ou de cobalt est aussi efficace car ils servent de catalyseur à la réaction de transformation de l'alumine en boehmite. La formation de boehmite s'accompagne, respectivement, de la formation d'hydroxydes de nickel  $Ni(OH)_2$  ou de cobalt  $Co(OH)_2$  via les réaction suivantes [22] :



Même si les performances anti-corrosion sont proches de celles obtenues avec un colmatage au dichromate de potassium, les propriétés d'adhérence sont, en revanche, plus faibles. Le colmatage



à froid aux sels de nickels peut aussi être mis en œuvre. Cependant, l'emploi des composés à base de nickel et de cobalt, classés CMR, est également encadré par la réglementation REACH bien qu'ils ne soient pas interdits contrairement aux composés de chrome hexavalent.

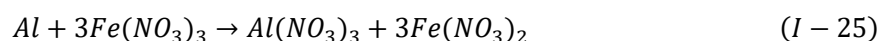
Par ailleurs, il est aussi possible d'effectuer un colmatage hydrothermal avec ajout de sels de terres rares tels que l'acétate, le nitrate ou les sulfates de cérium ( $Ce(CH_3COO)_3$ ,  $Ce(NO_3)_3$ ,  $Ce_2(SO_4)_3$  ou  $Ce(SO_4)_2$ ) [9, 102, 103]. Ce type colmatage a lieu à basse et moyenne température, entre 20 et 60 °C.

#### I.4. Développement d'alternatives à l'utilisation du chrome hexavalent

Des solutions de substitution ont dû être développées afin de remplacer le chrome VI dans la phase de préparation de surface ainsi que dans les procédés de traitement de surface tels que la conversion chromique, l'oxydation anodique et le colmatage. Par ailleurs, il est important que les alternatives développées, dites « REACH compliant », répondent aux exigences spécifiques de l'aéronautique.

##### I.4.1. Alternatives au décapage sulfo-chromique

La préparation de surface a également été impactée par l'entrée en vigueur de la réglementation REACH. En 1989, un brevet japonais avait déjà été déposé concernant un nouveau décapage sans chrome à base d'ions ferriques, d'acide sulfurique et/ou d'acide nitrique [104]. Dès les années 2000, des études montraient la possibilité d'utiliser une solution à base de nitrate de fer et d'acide nitrique [105, 106, 107]. En effet, l'oxydation de l'aluminium est rendue possible avec la mise en jeu de la réaction suivante [105] :

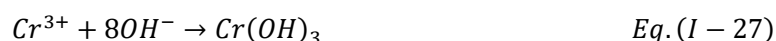
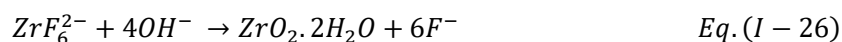


Dans le cas d'alliages aluminium-cuivre, les particules intermétalliques à base de cuivre sont préférentiellement attaquées grâce aux nitrates. En revanche, l'acide nitrique seul a tendance à engendrer un enrichissement en cuivre, de ce fait il est nécessaire de le combiner à un acide ayant une action dissolvante tel que l'acide sulfurique [43]. Par conséquent, le décapage sulfo-ferro-nitrique s'est imposé en tant que remplaçant du décapage sulfo-chromique. Comme il a été mentionné dans la partie I.3.1, la préparation de surface peut avoir une forte influence sur la qualité des couches de traitements. Des études ont été menées sur cet impact du décapage chimique [43, 51, 52].

##### I.4.2. Alternative à la conversion chromique

L'étude de couches de conversion, exemptes de chrome VI, a débuté dans les années 90 avec Agawarla et Paerlstein [24, 108]. De nombreux travaux ont émergé portant sur l'ajout de terres rares telles que le cérium ou bien des métaux de transition comme le zirconium, le molybdène, ou

encore le cobalt. Des composés chimiques comme le vanadate ou le permanganate, ont aussi été étudiés [24]. Puis, en 2002, NAVAIR (US Naval Air Systems Command) développa et breveta un nouveau procédé à base de chrome III, appelé « Trivalent Chromium Process » (TCP) [24, 109]. Il existe, aujourd'hui, plusieurs produits commerciaux avec des compositions chimiques, certes, différentes mais majoritairement à base de chrome III et de zirconium IV [24, 54, 110]. De nombreux travaux de recherche ont été menés sur ce sujet [24, 26, 43, 52, 57]. L'étape de dissolution de la couche d'oxyde naturel est identique entre une conversion avec et sans chrome VI, car les solutions de conversion « TCP » contiennent des fluorures sous forme d'hexafluorozirconates ( $K_2ZrF_6$ ). En revanche, les mécanismes réactionnels pour les systèmes de conversion avec et sans Cr(VI) sont différents. Dans le cas d'une conversion à base de chrome trivalent et de zirconium, le processus n'est pas piloté par une succession de réactions d'oxydo-réduction, mais par une augmentation du pH à l'interface alliage/électrolyte. Ceci est dû à la réduction de l'oxygène, qui entraîne la consommation des protons. Ce changement de pH va engendrer la précipitation d'oxydes et d'hydroxydes des cations  $Cr^{3+}$  et  $Zr^{4+}$  [26].



Lorsque la couche de conversion, composée majoritairement de  $Cr(OH)_3$  et  $ZrO_2$ , est complètement couvrante, la réaction s'arrête notamment du fait que la cinétique de réduction de l'oxygène diminue.

Le développement de solutions sans chrome (ni hexavalent ni trivalent) a également été envisagée avec l'étude de couche de conversion de zirconium (appelée « Zirconium Conversion Coating ») par Marion Ely [24]. Cependant, les ZrCC présentait des performances en termes de tenue à la corrosion inférieures à celles d'un système Cr(III)/Zr(IV), du fait de l'absence d'inhibiteurs de corrosion.

Les travaux de recherche, menés par Quentin Boyer, ont porté sur la conversion Cr(III)/Zr(IV) ainsi que sur la conversion à base de cérium ou de tungstène. Il en est ressorti que la conversion au cérium présentait des performances anticorrosion inférieures à la conversion TCP. En revanche, la conversion à base tungstène avait des caractéristiques intéressantes [57].

#### **I.4.3. Alternatives à l'oxydation anodique chromique**

Aux Etats-Unis, les travaux de substitution de l'OAC ont débuté dans les années 80 pour réduire les émissions de chrome hexavalent et répondre aux réglementations sur l'air en vigueur. En 1990, Boeing a mis en place l'anodisation sulfo-borique. Cependant, de nombreux fournisseurs de Boeing ont continué à traiter les pièces avec l'OAC car d'autres de leurs clients n'avaient toujours pas remplacé le chrome VI, même dans les années 2010 [111].

Actuellement, l'oxydation anodique sulfurique (OAS) et sulfo-tartrique (OAST) constituent les principales voies de substitution déployées dans l'industrie. L'acide phosphorique est également utilisé, notamment pour des applications de préparation de surface avant collage [112].

#### **I.4.4. Alternatives au colmatage au dichromate de potassium**

Le colmatage des couches anodiques au dichromate de potassium était une étape majeure, responsable des performances élevées de tenue à la corrosion et d'adhérence peinture. Cependant, obtenir des caractéristiques similaires avec des composés de substitution s'est avéré compliqué.

Les travaux de recherche d'Aurélie Pernot-Gehin, portaient, déjà en 2007, sur l'étude des couches anodiques, obtenues par OAS ainsi que sur l'ajout d'additifs, sans chrome hexavalent, dans le bain de colmatage [9]. Les solutions de colmatage testées étaient les suivantes :

- Solutions synthétisées à partir d'acides carboxyliques  $HC_n$  et préparées dans deux milieux différents : eau/MMB (3-méthoxy-2-méthylbutan-1-ol) et eau/TEA (triéthanolamine)
- Solution à base de cérium

En résumé, les performances de tenue à la corrosion des différentes solutions de colmatage variaient en fonction de l'alliage traité (7175, 7050 et 2214) contrairement au dichromate de potassium qui convenait généralement à tous les alliages. Pour l'alliage 7175, certaines solutions semblaient prometteuses en termes de tenue à la corrosion alors que pour les deux autres alliages, 7050 et 2214, les nouvelles solutions de colmatage n'étaient pas totalement concluantes.

Les travaux de thèse de Grégory Boisier, en 2008, ont également porté sur le colmatage de couches anodiques, obtenues par oxydation anodique sulfo-tartrique (OAST) sur l'alliage 2024-T351 [74]. Dans le cadre de ses recherches, l'étape de colmatage a été scindée en deux sous étapes. La première étape, désignée par le terme « d'imprégnation », consistait à immerger l'éprouvette dans un bain contenant des inhibiteurs de corrosion tels que des composés à base de nitrates de cérium. Puis, la deuxième étape était un colmatage classique à l'eau bouillante. Une troisième étape, intitulée post-traitement, qui consistait à immerger l'alliage préalablement anodisé et colmaté (ou non) dans une solution à base d'acides carboxyliques. En conclusion, l'utilisation de nitrates de cérium n'avait pas permis d'augmenter significativement la résistance à la corrosion alors que le post-traitement à base d'acides carboxyliques semblait être plus efficace.

D'autres inhibiteurs de corrosion tels que les silicates de sodium, ont également été étudiés [113, 114, 115]. Un brevet concernant un colmatage aux silicates de couche anodique avait également été déposé en 2008 [116]. Parmi l'ensemble des colmatages, décrits dans la revue récente d'Ofoegbu *et al.*, l'addition de silicates de sodium s'avère être une nouvelle voie efficace contre la corrosion [87]. Moins coûteux que les sels de terres rares, il peut s'appliquer à haute température aux alentours de 95 °C. Les premiers travaux menés concernent le colmatage direct des couches

anodiques. La protection proviendrait de la formation d'une fine couche d'aluminosilicates suite à la réaction des anions silicates et aluminates. Cette réaction est rendue possible grâce aux contres ions sodium  $\text{Na}^+$ , issus de la molécule de silicate de sodium à la surface, permettant de créer un « pont » entre les anions d'aluminosilicates et la surface [113]. Les silicates de sodium pouvaient être considérés comme un potentiel additif dans le bain de colmatage hydrothermal.

Par la suite, les moyens de substitution développés ont davantage concerné la mise en place d'étapes supplémentaires, entre l'anodisation et le colmatage hydrothermal. Notamment, l'utilisation détournée de solution de conversion Cr(III)/Zr(IV) a émergé. Pour protéger un matériau des chlorures, l'objectif est de former des couches qui auront une affinité très faible pour les chlorures. D'un point de vue de la stabilité des espèces chimiques, les valeurs constantes de dissociation ou de formation des complexes métalliques (Zr, Cr) avec les chlorures apportent des éléments d'explications. Les constantes de dissociation pour les complexes du zirconium et du chrome sont les suivantes (20 °C, force ionique 6,5) :  $10^{-0,92}$  (ZrCl),  $10^{-1,32}$  (ZrCl<sub>2</sub>),  $10^{-1,51}$  (ZrCl<sub>3</sub>),  $10^{-1,2}$  (ZrCl<sub>4</sub>) et  $10^{-0,5}$  (CrCl, à 25 °C, force ionique 1,0) [58]. Les constantes de dissociation sont élevées ce qui signifie que les complexes ne sont pas très stables, leur formation, qui conduirait à la corrosion du système, n'est donc pas très favorable.

En 2015, une partie des travaux de Kévin Giffard, en partenariat avec l'industriel Mécaprotec® a porté sur l'étude de trois systèmes sur l'alliage 2024-T3 [22] :

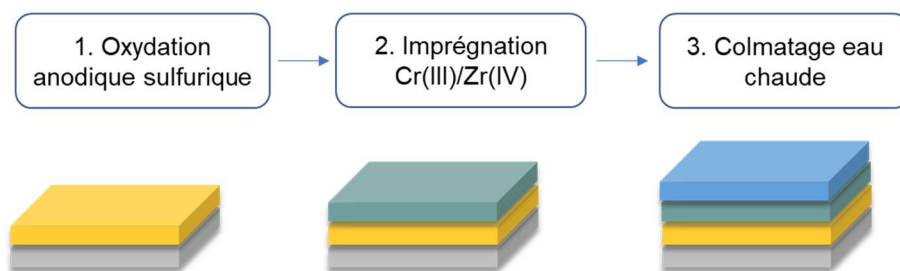
- Anodisation suivie par colmatage hydrothermal classique (sans additifs)
- Anodisation suivie d'une immersion dans un bain industriel à base de Cr(III) et de Zr (IV) (développé par Socomore®) pouvant ensuite être colmaté à l'eau (sans additifs).
- Anodisation suivie d'une immersion dans un bain à base de Cr(III) et de zirconium puis immersion dans un second bain industriel contenant des sels de lanthane et du peroxyde d'hydrogène (également développé par Socomore®).

Grâce à des mesures de potentiel zêta à l'aide d'un zétamètre à potentiel d'écoulement, Kévin Giffard a mis en avant que le troisième système « anodisé puis immergé successivement dans un bain à base de Cr(III)/Zr(IV) et dans un bain contenant des sels de lanthane avec du peroxyde d'hydrogène » était le plus performant. De même, Marion Ely a étudié l'influence de cette solution oxydante (développée par Socomore®) sur des couches de conversion Cr(III)/Zr(IV) et a également pu mettre en évidence une amélioration significative de la tenue à la corrosion [24].

Le colmatage des couches anodiques d'une dizaine de micromètres d'épaisseur, obtenues par OAS, a également été étudié, en 2015, par Najat Chahboun en partenariat avec les sociétés SAFRAN [45]. L'étude concernait les alliages : 2024-T4, 2618A-T6 et 7175-T73. Ses travaux de thèse ont porté sur l'optimisation du ratio Cr(III)/Zr(IV) lors de l'immersion de la couche anodique dans une solution commerciale à base de chrome III et zirconium IV (développée par Coventya®)

ainsi que sur le « post-traitement hydrothermal », autrement dit un colmatage hydrothermal. Il a été démontré que le « colmatage dans un milieu Cr(III)/Zr(IV) renforçait la tenue à la corrosion de la couche anodique grâce à la formation d'un film superficiel recouvrant la couche anodique. Par ailleurs, il a été possible d'améliorer davantage la résistance à la corrosion du système anodisé-colmaté Cr(III)/Zr(IV) grâce à un « post-traitement hydrothermal ». En conclusion, la gamme de traitement « anodisation sulfurique suivie par une immersion dans un milieu Cr(III)/Zr(IV) et un colmatage eau chaude » semblait être une gamme de remplacement très prometteuse et qui a, par la suite, été appliquée au sein du groupe SAFRAN.

En résumé, le décapage sulfo-chromique, utilisé au cours de la préparation de surface, a été remplacé par un décapage sulfo-ferro-nitrique. En ce qui concerne les procédés d'oxydation anodique et de colmatage, l'ensemble des travaux de recherche a conduit à la mise en place, dans l'industrie aéronautique, d'un nouveau traitement anticorrosion en trois étapes, exempt de chrome hexavalent (Figure I-9). Suivant les auteurs, l'étape d'immersion dans un bain industriel à base de Cr(III)/Zr(IV) est nommé « colmatage » [22, 45] ou bien « imprégnation » [38, 74]. Dans ce manuscrit, le terme « imprégnation » a été choisi, pour désigner l'immersion du système anodisé dans une solution à base de Cr(III) et Zr(IV). Et le « colmatage » correspond à la dernière étape du traitement anticorrosion, consistant à immerger le système « anodisé-imprégné » dans de l'eau bouillante (avec ou sans additifs).



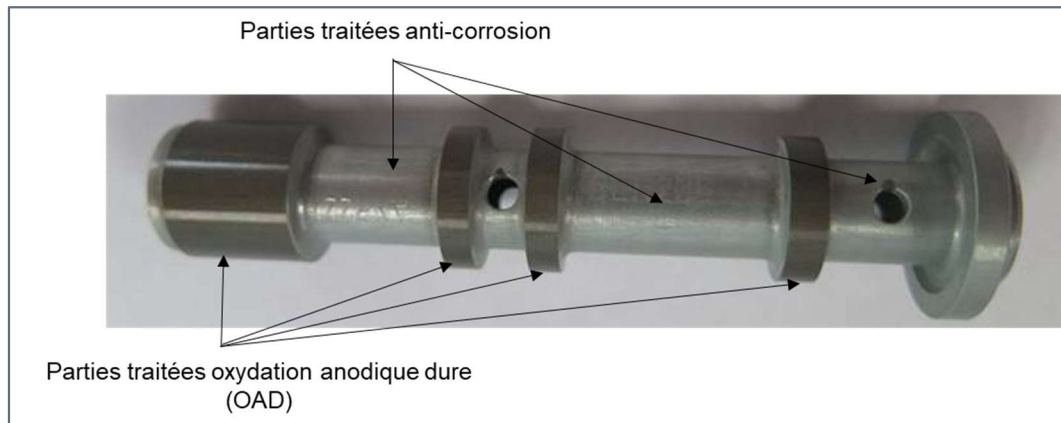
**Figure I-9 : Descriptif d'un nouveau procédé anticorrosion sans Cr(VI)**

A ce jour, aucun équivalent unique au chrome hexavalent n'a été trouvé. Les nouveaux procédés, sans chrome VI, nécessitent l'emploi de plusieurs composés différents, ce qui donne lieu à une multiplication des étapes de traitements, et de ce fait, à des systèmes de protection complexes multicouches.

### **I.5. Positionnement du projet dans le contexte actuel des traitements de surface**

Le projet COCA (« COlmatage des Couches Anodisées ») conduit par l'IRT M2P s'inscrit dans la dynamique actuelle de recherche et développement pour la substitution des sels de chrome VI dans les procédés d'anodisation et de colmatage des couches d'oxydes pour la protection des pièces en alliages d'aluminium. Si la gamme décrite précédemment par la Figure I-9 convient pour de nombreuses applications du groupe SAFRAN, pour certaines d'entre elles, les propriétés

fonctionnelles recherchées ne sont pas totalement satisfaites. En effet, comme l'illustre la Figure I-10, certaines pièces telles que des fourreaux en alliage 2618A nécessitent l'application de plusieurs traitements de surface successifs. Plus précisément, la pièce est immergée dans différents bains successifs qui doivent être compatibles entre eux. De ce fait, la couche formée sur le matériau après l'immersion dans un bain de solution donnée ne doit pas se dégrader au fur et à mesure des immersions dans les autres bains.

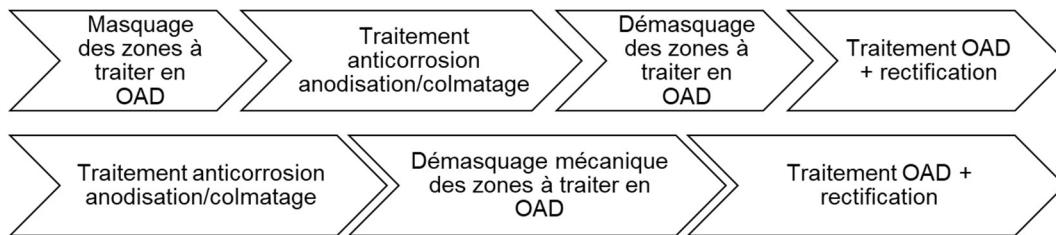


**Figure I-10 : Fourreau ayant subi un double traitement : anticorrosion et oxydation anodique dure [image interne Safran Aircraft Engines]**

Le besoin spécifique exprimé par Safran Aircraft Engines, dans ce projet, exige que la nouvelle gamme de traitement d'anodisation/colmatage, dédiée à la protection contre la corrosion, soit « REACH compliant » et puisse répondre au cahier des charges suivant :

- Tenue à la corrosion élevée de l'alliage 2618A-T851. Cet alliage est dit « difficile » en raison de sa microstructure complexe, caractérisée par la présence de nombreuses particules intermétalliques à base d'aluminium, de fer et nickel. Le critère de tenue à la corrosion, fixé par Safran Aircraft Engines, est zéro piqûre après 300 heures voire 500 heures au brouillard salin neutre.
- Servir d'épargne au traitement d'oxydation anodique dure (OAD). Cela signifie que le traitement anticorrosion de type anodisation/colmatage doit avoir la double fonction de protection contre la corrosion et de « masquage à l'OAD » (épargne à l'OAD). Concrètement, la pièce est d'abord traitée par anodisation/colmatage puis, les zones fonctionnelles où une résistance à l'usure est requise, sont décapées mécaniquement et traitées par OAD permettant d'obtenir, localement, une couche d'oxyde de dureté supérieure. Les zones à traiter à l'OAD peuvent être masquées, avant les traitements d'anodisation et de colmatage, à l'aide d'un scotch ou d'un vernis pelable. Comme évoqué dans la partie I.3.3, l'oxydation anodique ne peut fonctionner que sur le métal nu, de ce fait l'étape de démasquage de la zone à traiter en OAD est indispensable. Les deux processus sont illustrés par la Figure I-11. Dans les deux cas, la pièce toute entière est immergée

dans le bain d'acide sulfurique et un courant lui est imposé pour que la couche anodique dure puisse croître sur les zones nues. Par conséquent, le traitement anticorrosion doit être chimiquement inerte et également isolant électriquement afin que le courant ne passe pas à travers les zones masquées par le traitement anticorrosion. Dans le cas contraire, si le traitement anticorrosion n'est pas assez résistant, d'un point de vue chimique et électrique, lors de l'OAD, le revêtement se détériore jusqu'à la mise à nu possible du substrat, ce qui engendre des « reprises à l'OAD », croissance partielle d'une couche anodique dure. Une telle dégradation du traitement anticorrosion provoque alors une diminution significative des performances de tenue à la corrosion du système. Le cahier des charges exige que la zone épargnée à l'OAD, c'est-à-dire recouverte par le traitement anticorrosion, ne présente aucune reprise à l'OAD et que sa tenue à la corrosion après OAD reste conforme. Les performances de tenue à la corrosion après OAD doivent être au minimum égales à celles de l'ancienne gamme au chrome hexavalent (oxydation anodique chromique avec colmatage au dichromate de potassium) après le traitement OAD, soit moins de quinze piqûres de corrosion après 300 heures au brouillard salin.



**Figure I-11 : Schéma explicatif de l'ensemble des étapes du procédé complet pour répondre aux besoins spécifiques de Safran Aircraft Engines**

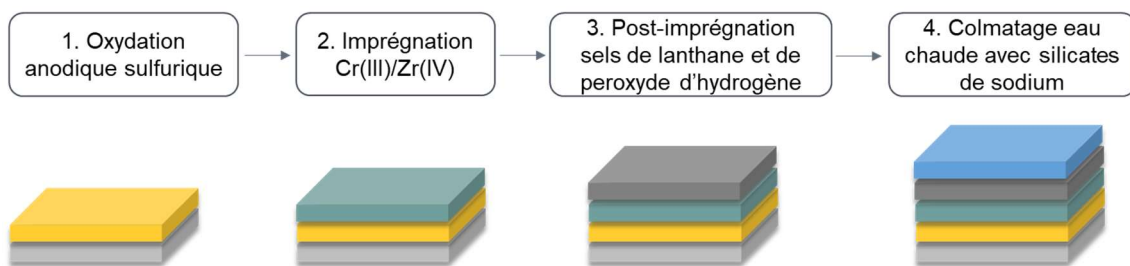
Comme il a été évoqué dans la partie I.4, à propos des alternatives aux traitements à base de chromates, une des gammes « REACH compliant », aujourd'hui déployée dans l'industrie aéronautique, est l'oxydation anodique sulfurique (OAS) suivie d'une imprégnation dans un milieu Cr(III)/Zr(IV) et d'un colmatage à l'eau chaude. Des travaux de maturité technologique (« Technology Readiness Level », TRL), menés par le groupe SAFRAN, ont permis d'évaluer la robustesse et la répétabilité de la gamme de traitement, et à différentes échelles (laboratoire puis industrielle). Ces études ont montré que les propriétés barrières de la couche anodisée/imprégnée/colmatée étaient insuffisantes pour empêcher le traitement d'OAD de reprendre sur les parties épargnées entraînant une régression de la résistance à la corrosion de la couche anodisée/imprégnée/colmatée.

Pour répondre aux critères, des travaux de recherche ont été menés sur le procédé de colmatage et ont permis d'identifier une solution de colmatage à base de silicate de sodium. Cette nouvelle version du traitement anticorrosion (« OAS + imprégnation Cr(III)/Zr(IV) + eau chaude avec silicates de sodium ») s'est avérée plus robuste, avec moins de reprises à l'OAD et une meilleure



conservation des propriétés de tenue à la corrosion de la couche anodisée/imprégnée/colmatée. Néanmoins, les performances de ce système n'étaient pas encore suffisantes.

Finalement, les études menées par le groupe SAFRAN ont permis d'améliorer la gamme précédente et de mettre au point une nouvelle gamme plus robuste et plus résistante au traitement d'OAD. Une quatrième étape a donc été ajoutée, il s'agit d'un post-traitement dans une solution à base de sels de lanthane et de peroxyde d'hydrogène. Dans le procédé, cette étape se situe entre l'imprégnation Cr(III)/Zr(IV) et le colmatage eau chaude avec silicates de sodium. La Figure I-12 illustre les quatre étapes de la nouvelle gamme de traitement permettant d'atteindre une résistance à la corrosion élevée et une compatibilité avec le traitement d'OAD.



**Figure I-12 : Schéma détaillé de l'ensemble des étapes du traitement anticorrosion « COCA REACH compliant » pour répondre aux besoins spécifiques de Safran Aircraft Engines**

Cependant, si cette nouvelle gamme semblait très prometteuse, des zones d'ombres restaient à éclaircir afin d'améliorer la robustesse de ce procédé. Le projet COCA a été créé, avec les différents partenaires, afin de lever certains verrous technologiques et scientifiques. La gamme de traitement développée met en jeu l'utilisation de solutions apportant majoritairement du chrome, du zirconium, du lanthane et du silicium, Safran Aircraft Engines a donc souhaité comprendre les différentes interactions, autrement dit la synergie, entre les espèces afin de mieux maîtriser ces nouvelles gammes de traitement et identifier les paramètres clés. Il était important de comprendre les mécanismes réactionnels, entourant le colmatage aux silicates, en mettant l'accent sur la composition chimique d'extrême surface qui est responsable des propriétés finales du système complet sur l'alliage 2618A-T851. L'interaction entre la couche anodique et la couche d'imprégnation obtenue par immersion dans une solution de chrome trivalent et de zirconium a aussi été investiguée. De même, l'influence du ratio molaire Cr/Zr a également été étudiée car il existe trois solutions commerciales contenant différentes concentrations en chrome III et zirconium IV. Enfin, l'interaction entre la couche d'imprégnation Cr(III)/Zr(IV), le post-traitement oxydant (mélange de sels de lanthane et de peroxyde d'hydrogène) et le colmatage a été évaluée. Pour ce faire, l'étude des mécanismes réactionnels a été réalisée par l'intermédiaire d'analyses chimiques des surfaces avec des moyens spectroscopiques, comme la spectroscopie de photoélectrons à rayonnement X (XPS), et microscopiques tels que la microscopie électronique à balayage (MEB). De plus, pour faire le lien avec les propriétés de protection contre la corrosion,



celle-ci a été évaluée par des essais au brouillard salin neutre (BSN). Cette technique d'évaluation de la tenue à la corrosion est très largement employée dans l'industrie aéronautique, notamment pour la qualification industrielle des gammes de traitement et leur suivi en service.

## Références bibliographiques Chapitre I

- [1] A. L. Lavoisier, *Oeuvres de Lavoisier: Traité élémentaire de chimie, opuscules physiques et chimiques : opuscules physiques et chimiques*. Paris: Imprimerie Impériale, 1864.
- [2] K. Davis, « Material review: Alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) », *School of Doctoral Studies (European Union) Journal*, p. 109-114, 2010.
- [3] P. Berthier, *Analyse de l'alumine hydratée des Beaux, département des Bouches-du-Rhône*, vol. 6. in *Annales des Mines*, no. 1ère série, vol. 6. 1821.
- [4] I. Polmear, *Light Alloys: From Traditional Alloys to Nanocrystals*. Elsevier, 2005.
- [5] T. L. M. Exchange, « LME Aluminium | London Metal Exchange », Lme. Consulté le: 15 décembre 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.lme.com/Metals/Non-ferrous/LME-Aluminium>
- [6] J. E. Hatch, *Aluminum: Properties and Physical Metallurgy*, 1<sup>re</sup> éd. Materials Park: A S M International, 1984.
- [7] E. Rocca, « Comportement en corrosion des alliages d'aluminium », *Techniques de l'Ingénieur*, vol. COR325 V2, mars 2023, doi: 10.51257/a-v2-cor325.
- [8] J. Evertsson, « The thickness of native oxides on aluminum alloys and single crystals », *Applied Surface Science*, 2015, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.05.043.
- [9] A. Pernot-Gehin, « Étude des procédés de colmatage d'alliages d'aluminium anodisés. Physique et Chimie de la Matière et des Matériaux. », Thèse de doctorat, Université de Nancy, 2007.
- [10] E. S. Skilbred, « Corrosion of Nickel-Aluminium Bronze - How does the different alloying elements effect the corrosion properties? », 2016. doi: 10.13140/RG.2.2.22278.57922.
- [11] M. Johnston, L. Khajavi, M. Li, S. Sokhanvaran, et M. Barati, « High-Temperature Refining of Metallurgical-Grade Silicon: A Review », *JOM*, vol. 64, août 2012, doi: 10.1007/s11837-012-0384-3.
- [12] Afnor, « Norme NF EN 573-1 "Aluminium et alliages d'aluminium Composition chimique et forme des produits corroyés" », février 2005.
- [13] « SOCOSURF TCS / SOCOSURF PACS », Socomore. Consulté le: 7 octobre 2021. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.socomore.fr/shop/traitement-de-surface/traitement-finition/socosurf-tcs-socosurf-pacs-2/>

- [14] J. Tardelli, « Etude du comportement électrochimique des phases intermétalliques des alliages d'aluminium 2214-T6 et 7050-T74: approche multi-échelle de matériaux polyphasés », Université de Lorraine, 2012.
- [15] « 2024 ». Consulté le: 11 décembre 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.euralliage.com/2024.htm#tole>
- [16] Smiths Metal Centres, « 2124 Aluminium Technical Datasheet », 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.smithmetal.com/pdf/aluminium/2xxx/2124.pdf>
- [17] B. Dubost et P. Sainfort, « Durcissement par précipitation des alliages d'aluminium », *Étude et propriétés des métaux*, août 2015, doi: 10.51257/a-v1-m240.
- [18] « alu-etats-metallurgiques.pdf ». Consulté le: 17 janvier 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://almet-metal.com/wp-content/uploads/2020/02/alu-etats-metallurgiques.pdf>
- [19] J. M. Runge, *The Metallurgy of Anodizing Aluminum*. Cham: Springer International Publishing, 2018. doi: 10.1007/978-3-319-72177-4.
- [20] « 2024 ». Consulté le: 11 décembre 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.euralliage.com/2024.htm#tole>
- [21] « 2024-T351 Aluminum :: MakeltFrom.com ». Consulté le: 11 décembre 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.makeitfrom.com/material-properties/2024-T351-Aluminum>
- [22] K. Giffard, « Etude des mécanismes de colmatage de films anodiques sur alliage d'aluminium aéronautique 2024. », Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier – Toulouse III, 2015.
- [23] A. Doublet, « Développement d'un primaire d'adhésion anticorrosion sans Cr VI pour l'alliage aéronautique Al2024-T3. Matériaux. », Thèse de doctorat, Université Paris-Saclay (COmUE), 2019.
- [24] M. Ely, « Conversion chimique des surfaces d'alliages d'aluminium sans chrome hexavalent. Chimie analytique. », Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2016.
- [25] R. Saillard, B. Viguier, G. Odemer, A. Pugliara, B. Fori, et C. Blanc, « Influence of the microstructure on the corrosion behaviour of 2024 aluminium alloy coated with a trivalent chromium conversion layer », *Corrosion Science*, vol. 142, p. 119-132, sept. 2018, doi: 10.1016/j.corsci.2018.07.007.
- [26] R. Saillard, « Tenue en corrosion de l'alliage d'aluminium 2024 revêtu d'une couche de conversion au chrome trivalent - Influence de l'état microstructural », Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, Toulouse, 2018.

- [27] A. M. Cree, M. Devlin, G. Critchlow, et T. Hirst, « Fatigue and fracture assessment of toxic metal replacement coatings for aerospace applications. », *Transactions of the IMF*, vol. 88, n° 6, p. 303-310, 2010, doi: 10.1179/002029610X12734927543067.
- [28] « 2618 ». Consulté le: 18 octobre 2021. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.euralliage.com/2618A.htm>
- [29] « 2618A (2618A-T851, AlCu2Mg1.5Ni) Aluminum :: MakeltFrom.com ». Consulté le: 11 décembre 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.makeitfrom.com/material-properties/2618A-2618A-T851-AlCu2Mg1.5Ni-Aluminum>
- [30] I. N. A. Oguocha, S. Yannacopoulos, et Y. Jin, « The structure of Al FeNi phase in Al-Cu-Mg-Fe-Ni alloy (AA2618) », *Journal of Materials Science*, vol. 31, p. 5615-5621, 1996.
- [31] O. Ikechukwuka, « Characterization of Aluminum Alloy and its composites containing alumina particles. Mechanical Engineering. », Thesis for Degree of Doctor of Philosophy, University of Saskatchewan, 1999.
- [32] F. Nový, M. Janeček, et R. Král, « Microstructure changes in a 2618 aluminium alloy during ageing and creep », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 487, n° 1, p. 146-151, nov. 2009, doi: 10.1016/j.jallcom.2009.08.014.
- [33] E. M. Elgallad, P. Shen, Z. Zhang, et X.-G. Chen, « Effects of heat treatment on the microstructure and mechanical properties of AA2618 DC cast alloy », *Materials in engineering*, vol. 61, p. 133-140, 2014, doi: 10.1016/j.matdes.2014.04.045.
- [34] T. He, W. Shi, S. Xiang, C. Huang, et R. G. Ballinger, « Influence of Aging on Corrosion Behaviour of the 6061 Cast Aluminium Alloy », *Materials*, vol. 14, n° 8, p. 1821-, 2021, doi: 10.3390/ma14081821.
- [35] E. M. Elgallad, P. Shen, Z. Zhang, et X.-G. Chen, « Effects of heat treatment on the microstructure and mechanical properties of AA2618 DC cast alloy », *Materials & Design*, vol. 61, p. 133-140, sept. 2014, doi: 10.1016/j.matdes.2014.04.045.
- [36] L. Li, G. Swain, A. Howell, D. Woodbury, et G. Swain, « The Formation, Structure, Electrochemical Properties and Stability of Trivalent Chrome Process (TCP) Coatings on AA2024 », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 158, p. C274-C283, sept. 2011, doi: 10.1149/1.3607980.
- [37] O. Khalil, « Isothermes Kurzzeitermüdungsverhalten der hochwarmfesten Aluminium Knetlegierung 2618A (AlCu2Mg1,5Ni). », Thèse de doctorat, Schriftenreihe des Instituts für Angewandte Materialien, Karlsruher Institut für Technologie, 2014.

- [38] B. Malek, « Etude et modélisation du comportement en fatigue de l'alliage d'Aluminium 2618 anodisé soumis à des chargements multiaxiaux », Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier – Toulouse III, 2020.
- [39] H. D. Merchant, J. Crane, et E. H. Chia, « Homogenization and annealing of aluminum and copper alloys : proceedings of a symposium sponsored by the Non-Ferrous Metals Committee of the Metallurgical Society and the Annealing and Recovery Committee of MSD/ASM International, Cincinnati, Ohio, October 12-13, 1987 », *undefined*, 1988, Consulté le: 29 octobre 2021. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.semanticscholar.org/paper/Homogenization-and-annealing-of-aluminum-and-copper-Merchant-Crane/a574242319eb932612ce3c70ed10c2ce664acc9d>
- [40] Y. Liu, M. Liu, L. Luo, J. Wang, et C. Liu, « The Solidification Behavior of AA2618 Aluminum Alloy and the Influence of Cooling Rate », *Materials*, vol. 7, n° 12, p. 7875-7890, 2014, doi: 10.3390/ma7127875.
- [41] A. Özbek, « A study on the re-resolution heat treatment of AA 2618 aluminum alloy », *Materials characterization*, vol. 58, n° 3, p. 312-317, 2007, doi: 10.1016/j.matchar.2006.07.002.
- [42] C. Vargel, « Métallurgie de l'aluminium », *Techniques de l'Ingénieur*, n° M4663 v1, 2010, doi: 10.51257/a-v1-m4663.
- [43] R. Viroulaud, « Protection contre la corrosion des alliages d'aluminium par la conversion TCP : influence de la chimie de surface, Thèse de doctorat », Université Pierre et Marie Curie, 2016.
- [44] A. Ramanan, P. Ilamathi, et K. Balamurugan, « Microstructure, Tensile, and Fractography Analysis of Al2016 and Al2618 Age Hardened Aluminium Alloys », *Chiang Mai Journal of Science*, vol. 49, n° 4, p. 1217-1232, 2022.
- [45] N. Chahboun, « Compréhension des mécanismes de colmatage des couches anodisées sur alliages d'aluminium aéronautiques et développement de nouvelles formulations de colmatage », Thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2015.
- [46] V. S. Sastri, *Green Corrosion Inhibitors: Theory and Practice*. John Wiley & Sons, 2012.
- [47] F. Peltier et D. Thierry, « Review of Cr-Free Coatings for the Corrosion Protection of Aluminum Aerospace Alloys », *Coatings*, vol. 12, n° 4, p. 518, avr. 2022, doi: 10.3390/coatings12040518.
- [48] Z. Szklarska-Smialowska, « Pitting corrosion of aluminum », *Corrosion science*, vol. 41, n° 9, p. 1743-1767, 1999, doi: 10.1016/S0010-938X(99)00012-8.
- [49] C. Vargel, « Chapter B.2 - Types of Corrosion on Aluminium », in *Corrosion of Aluminium*, Amsterdam: Elsevier, 2004, p. 113-146. doi: 10.1016/B978-008044495-6/50012-4.

- [50] K. J. H. Nelson, A. E. Hughes, R. J. Taylor, B. R. W. Hinton, L. Wilson, et M. Henderson, « Characterisation of aluminium alloys after HNO<sub>3</sub>/HF-NaOH-HNO<sub>3</sub>/HF pretreatment », *Materials science and technology*, vol. 17, n° 10, p. 1211-1221, 2001, doi: 10.1179/026708301101509287.
- [51] R. Viroulaud, J. Swiatowska, A. Seyeux, S. Zanna, J. Tardelli, et P. Marcus, « Influence of surface pretreatments on the quality of trivalent chromium process coatings on aluminum alloy », *Applied Surface Science*, vol. 423, p. 927-968, juin 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.06.246.
- [52] C. Trinidad, « Etude de l'influence du prétraitement de surfaces d'alliages d'aluminium sur les couches de conversion au chrome trivalent », Thèse de doctorat, Chimie Paris Tech- Université PSL, 2021. [En ligne]. Disponible sur: <https://pastel.hal.science/tel-03953752/document>
- [53] J. Li, H. Wei, K. Zhao, M. Wang, D. Chen, et M. Chen, « Effect of anodizing temperature and organic acid addition on the structure and corrosion resistance of anodic aluminum oxide films », *Thin Solid Films*, vol. 713, p. 138359, nov. 2020, doi: 10.1016/j.tsf.2020.138359.
- [54] W.-K. Chen, J. Lee, C.-Y. Bai, K.-H. Hou, et M.-D. Ger, « Growth and characteristics of Cr(III)-based conversion coating on aluminum alloy », *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 43, p. 989-995, nov. 2012, doi: 10.1016/j.jtice.2012.05.007.
- [55] Y. Guo et G. Frankel, « Characterization of trivalent chromium process coating on AA2024-T3 », *Surface and Coatings Technology*, vol. 206, p. 3895-3902, mai 2012, doi: 10.1016/j.surfcoat.2012.03.046.
- [56] A. Boag, A. E. Hughes, A. M. Glenn, T. H. Muster, et D. McCulloch, « Corrosion of AA2024-T3 Part I: Localised corrosion of isolated IM particles », *Corrosion science*, vol. 53, n° 1, p. 17-26, 2011, doi: 10.1016/j.corsci.2010.09.009.
- [57] Q. Boyer, « Formulation d'un nouveau traitement de conversion chimique sans chrome pour la protection anticorrosion d'alliages d'aluminium aéronautiques », Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier – Toulouse, 2018. [En ligne]. Disponible sur: <https://theses.hal.science/tel-02494420v1/document>
- [58] R. M. Smith et A. E. Martell, *Critical Stability Constants*. Boston, MA: Springer US, 1976. doi: 10.1007/978-1-4757-5506-0.
- [59] E. Dervishi *et al.*, « Mechanical and tribological properties of anodic Al coatings as a function of anodizing conditions », *Surface and Coatings Technology*, vol. 444, p. 128652, août 2022, doi: 10.1016/j.surfcoat.2022.128652.
- [60] M. P. Martínez-Viademonte, S. T. Abrahami, T. Hack, M. Burchardt, et H. Terryn, « A Review on Anodizing of Aerospace Aluminum Alloys for Corrosion Protection », 2020, doi: 10.3390/coatings10111106.

- [61] W. Lee, « The Anodization of Aluminum for Nanotechnology Applications », *JOM: the journal of the Minerals, Metals & Materials Society*, vol. 62, p. 57-63, juin 2010, doi: 10.1007/s11837-010-0088-5.
- [62] J.-S. Safrany, « Anodisation de l'aluminium et de ses alliages », *Techniques de l'Ingénieur*, oct. 2008, doi: 10.51257/a-v4-m1630.
- [63] S. J. Garcia-Vergara, P. Skeldon, G. E. Thompson, et H. Habazaki, « A flow model of porous anodic film growth on aluminium », *Electrochimica Acta*, vol. 52, n° 2, p. 681-687, oct. 2006, doi: 10.1016/j.electacta.2006.05.054.
- [64] S. Ono et N. Masuko, « Evaluation of pore diameter of anodic porous films formed on aluminum », *Surface and Coatings Technology*, vol. 169-170, p. 139-142, juin 2003, doi: 10.1016/S0257-8972(03)00197-X.
- [65] S. A. Abdel-Gawad, W. M. Osman, et A. M. Fekry, « Characterization and corrosion behavior of anodized Aluminum alloys for military industries applications in artificial seawater », *Surfaces and Interfaces*, vol. 14, p. 314-323, mars 2019, doi: 10.1016/j.surfin.2018.08.001.
- [66] J. P. O'Sullivan et G. C. Wood, « The morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminium », *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and physical sciences*, vol. 317, n° 1531, p. 511-543, 1970, doi: 10.1098/rspa.1970.0129.
- [67] M. Almasi Kashi et A. Ramazani, « The effect of temperature and concentration on the self-organized pore formation in anodic alumina », *Journal of physics. D, Applied physics*, vol. 38, n° 14, p. 2396-2399, 2005, doi: 10.1088/0022-3727/38/14/015.
- [68] S. Theohari et C. Kontogeorgou, « Effect of temperature on the anodizing process of aluminum alloy AA 5052 », *Applied surface science*, vol. 284, p. 611-618, 2013, doi: 10.1016/j.apsusc.2013.07.141.
- [69] Departments and Agencies of the Department of Defense., « Military Specification (MIL)—A—8625F: Anodic Coatings for Aluminum and aluminum Alloys », 10 septembre 1993. Consulté le: 4 décembre 2023. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.coastlinemetalfinishing.com/uploads/Mil-A-8625%20Specification.pdf>
- [70] E. Boulvert et S. Guerin, « EXPOSITIONS AU CHROME HEXAVALENT Synthèse des données disponibles : sources, émissions, exposition et toxicité pour l'homme\_Ineris-18-173822-0468B-v1.0 », 10 janvier 2020, *INERIS*. Consulté le: 7 décembre 2023. [En ligne]. Disponible sur: [https://www.ineris.fr/sites/ineris.fr/files/contribution/Documents/Rapport-Ineris-18-173822-0468B\\_chrome%20hexavalent%20v1.0.pdf](https://www.ineris.fr/sites/ineris.fr/files/contribution/Documents/Rapport-Ineris-18-173822-0468B_chrome%20hexavalent%20v1.0.pdf)
- [71] C. E. Alvey, « The Mechanical Properties of Porous Anodic Oxide Films on Aluminium », Thesis for Degree of Doctor of Philosophy, University of Manchester, 1974.

- [72] M. Saeedikhani, M. Javidi, et A. Yazdani, « Anodizing of 2024-T3 aluminum alloy in sulfuric-boric-phosphoric acids and its corrosion behavior », *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 23, n° 9, p. 2551-2559, 2013, doi: 10.1016/s1003-6326(13)62767-3.
- [73] S. A. Kulinich et A. S. Akhtar, « On conversion coating treatments to replace chromating for Al alloys: Recent developments and possible future directions », *Russian journal of non-ferrous metals*, vol. 53, n° 2, p. 176-203, 2012, doi: 10.3103/S1067821212020071.
- [74] G. Boisier, « Nouvelles voies d'inhibition de la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024 plus respectueuses de l'environnement : applications aux couches d'anodisations colmatées », Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier – Toulouse III, 2008.
- [75] Z. Ding, B. A. Smith, R. R. Hebert, W. Zhang, et M. R. Jaworowski, « Morphology perspective on chromic acid anodizing replacement by thin film sulfuric acid anodizing », *Surface and Coatings Technology*, vol. 350, p. 31-39, sept. 2018, doi: 10.1016/j.surfcoat.2018.07.008.
- [76] D. Gabe, « Hard anodizing-What do we mean by hard? », *Metal Finishing*, vol. 100, nov. 2002, doi: 10.1016/S0026-0576(02)80936-9.
- [77] « MODERTECH INDUSTRIES - Traitement sur aluminium ». Consulté le: 19 avril 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.modertech-industries.com/index.php/traitements/traitement-sur-aluminium>
- [78] M. Bononi, R. Giovanardi, A. Bozza, et P. Mattioli, « Pulsed current effect on hard anodizing process of 2024-T3 aluminium alloy », *Surface and Coatings Technology*, vol. 289, p. 110-117, mars 2016, doi: 10.1016/j.surfcoat.2016.01.056.
- [79] F. Gilbert, « Influence des conditions d'anodisation dure de l'aluminium (AA6061-T6) sur la couche d'oxyde formée », Thèse de doctorat, Faculté des études supérieures et postdoctorales de l'Université Laval, 2011.
- [80] Catidom, « Anodisation couche dure & "couches techniques" sur aluminium & ses alliages », 2018. [En ligne]. Disponible sur: <http://catidom.com/wp-content/uploads/2018/12/Catidom-plaquette-expertise-anodisation.pdf>
- [81] B. Rachel Cheng et L. Hao, « Comparative study of the effects of sealing processes on the wear resistance and the sealing quality of hard anodic coatings », *Metal finishing*, vol. 98, n° 5, p. 48-55, 2000, doi: 10.1016/S0026-0576(00)81731-6.
- [82] W. G. J. tHart et A. Nederveen, « The influence of different types of anodic layers on the fatigue properties of 2024-t3 and 7075-t6 sheet material », *W. G. J. tHart and A. Nederveen, National Aerospace Lab., Amsterdam (Netherlands), Jul. 1980, 35 p., refs., (NLR-TR-80077-U), Avail: NTIS*, 1980.



- [83] E. Abramovici, P. Leblanc, et B. Weaver, « The Influence of Etch Pits on the Fatigue Life of Anodized Aluminum Alloys: Fractographic Examination », in *ASM International (USA)*, pp. 21-32, 1992, 1992.
- [84] R. J. H. Wanhill, « Effects of Cladding and Anodising on Flight Simulation Fatigue of 2024-T3 and 7475-T761 Aluminium Alloys », in *Fatigue Prevention and Design; Amsterdam; The Netherlands; 21-24 Apr. 1986*, 1986, p. 323-332.
- [85] A. V. Karlashov, R. G. Gainutdinov, et A. T. Pankov, « Comparative study of the effect of anodizing and of cladding followed by anodizing on the cyclic strength of D16T sheet material », *Soviet Materials Science*, vol. 12, n° 1, p. 76-79, 1977, doi: 10.1007/BF00728385.
- [86] A. M. Cree et G. W. Weidmann, « The Fracture and Fatigue Properties of Anodised Aluminium Alloy », *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, vol. 75, n° 5, p. 199-202, 1997, doi: 10.1080/00202967.1997.11871172.
- [87] S. U. Ofoegbu, F. A. O. Fernandes, et A. B. Pereira, « The Sealing Step in Aluminum Anodizing: A Focus on Sustainable Strategies for Enhancing Both Energy Efficiency and Corrosion Resistance », *Coatings*, vol. 10, n° 3, p. 226, mars 2020, doi: 10.3390/coatings10030226.
- [88] Y. Zuo, P.-H. Zhao, et J.-M. Zhao, « The influences of sealing methods on corrosion behavior of anodized aluminum alloys in NaCl solutions », *Surface and Coatings Technology*, vol. 166, n° 2-3, p. 237-242, 2003, doi: 10.1016/S0257-8972(02)00779-X.
- [89] N. Hu, X. Dong, X. He, J. F. Browning, et D. W. Schaefer, « Effect of sealing on the morphology of anodized aluminum oxide », *Corrosion Science*, vol. 97, p. 17-24, août 2015, doi: 10.1016/j.corsci.2015.03.021.
- [90] J. Lee, U. Jung, W. Kim, et W. Chung, « Effects of residual water in the pores of aluminum anodic oxide layers prior to sealing on corrosion resistance », *Applied Surface Science*, vol. 283, p. 941-946, 2013, doi: 10.1016/j.apsusc.2013.07.047.
- [91] A. Bautista, J. A. González, et V. López, « Influence of triethanolamine additions on the sealing mechanism of anodised aluminium », *Surface & coatings technology*, vol. 154, n° 1, p. 49-54, 2002, doi: 10.1016/S0257-8972(01)01667-X.
- [92] T. P. Hoar et G. C. Wood, « The sealing of porous anodic oxide films on aluminium », *Electrochimica Acta*, vol. 7, n° 3, p. 333-353, mai 1962, doi: 10.1016/0013-4686(62)87009-1.
- [93] L. Hao et B. R. Cheng, « Sealing processes of anodic coatings - Past, present, and future », *Metal Finishing*, vol. 98, n° 12, p. 8-18, 2000, doi: 10.1016/S0026-0576(01)80002-7.
- [94] K. Wefers, « The Mechanism of Sealing of Anodic Oxide Coatings on Aluminum (II) », 1973.

- [95] S. Ono et H. Asoh, « Mechanism of hot water sealing of anodic films formed on aluminum », *Corrosion Science*, vol. 181, p. 109221, avr. 2021, doi: 10.1016/j.corsci.2020.109221.
- [96] R. Canyook, P. Seubsom, J. Sang-Ngean, T. Trirujirapapong, et K. Taweessup, « Influences of sealing solutions on anodized layer properties of 7075 aluminium alloy », *Materials Today: Proceedings*, vol. 5, n° 3, p. 9483-9488, 2018, doi: 10.1016/j.matpr.2017.10.128.
- [97] D. Rai, L. E. Eary, et J. M. Zachara, « Environmental chemistry of chromium », *The Science of the Total Environment*, vol. 86, p. 15-23, 1989, doi: 10.1016/0048-9697(89)90189-7.
- [98] M. Kendig et R. Buchheit, « Corrosion Inhibition of Aluminum and Aluminum Alloys by Soluble Chromates, Chromate Coatings, and Chromate-Free Coatings », *Corrosion*, vol. 59, mai 2003, doi: 10.5006/1.3277570.
- [99] Y. Suzuki et K. Fukuda, « Reduction of hexavalent chromium by ascorbic acid and glutathione with special reference to the rat lung. », *Arch Toxicol*, vol. 64, n° 3, p. 169-176, 1990, doi: 10.1007/BF02010721.
- [100] B. Poljšak, M. Pesti, Z. Gazdag, J. Belagyi, et P. Raspor, « The role of ascorbic acid and trolox cell pretreatment on transition metal cr(vi)-induced ros generation and cr accumulation: A comparative study », in *Transition Metal Chemistry: New Research*, 2008, p. 173-191.
- [101] F. Séby et V. Vacchina, « Critical assessment of hexavalent chromium species from different solid environmental, industrial and food matrices », *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 104, déc. 2017, doi: 10.1016/j.trac.2017.11.019.
- [102] X. Yu, C. Yan, et C. Cao, « Study on the rare earth sealing procedure of the porous film of anodized 2024 aluminum alloy », *Journal of materials science & technology*, vol. 19, n° 1, p. 51-53, 2003.
- [103] F. MANSFELD, C. CHEN, C. B. BRESLIN, et D. DULL, « Sealing of Anodized Aluminum Alloys with Rare Earth Metal Salt Solutions », *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 145, n° 8, p. 2792-2798, 1998, doi: 10.1149/1.1838716.
- [104] Y. Katsuyoshi, Y. Kiyotado, et I. Satoshi, « Aluminum surface cleaning agent », US4886616A, 1989 [En ligne]. Disponible sur: <https://patents.google.com/patent/US4886616A/en>
- [105] B. Chambers, « Etching of aluminum alloys by ferric ion », *Metal finishing*, vol. 98, n° 3, p. 26-29, 2000, doi: 10.1016/S0026-0576(00)81492-0.
- [106] S. K. Toh, A. E. Hughes, D. G. McCulloch, J. duPlessis, et A. Stonham, « Characterization of non-Cr-based deoxidizers on Al alloy 7475-T7651 », *Surface and interface analysis*, vol. 36, n° 12, p. 1523-1532, 2004, doi: 10.1002/sia.1938.

- [107] A. E. Hughes, T. G. Harvey, T. Nikpour, T. H. Muster, et S. G. Hardin, « Non-chromate deoxidation of AA2024-T3 using Fe(III)-HF-HNO<sub>3</sub> », *Surface and interface analysis*, vol. 37, n° 1, p. 15-23, 2005, doi: 10.1002/sia.1998.
- [108] F. Paerlstein et V. S. Agawarla, « Trivalent chromium solutions for applying chemical conversion coatings to aluminium alloys or for sealing anodized aluminium », 1994, *American Electroplaters and Surface Finishers Society, Orlando, FL*.
- [109] C. Matzdorf, M. Kane, et J. Green, « Corrosion resistant coatings for aluminum and aluminum alloys », US6375726B1, 2002
- [110] X. Dong, P. Wang, S. Argekar, et D. W. Schaefer, « Structure and Composition of Trivalent Chromium Process (TCP) Films on Al Alloy », *Langmuir*, vol. 26, n° 13, p. 10833-10841, juill. 2010, doi: 10.1021/la100699u.
- [111] CTAC Consortium, « ANALYSIS OF ALTERNATIVES non-confidential report », avril 2015, *ANALYSIS OF ALTERNATIVES Use number: 2 Legal name of applicant: REACHLaw Ltd as Only Representative on behalf of Joint Stock Company "Novotroitsk Plant of Chromium Compounds"*. [En ligne]. Disponible sur: <https://echa.europa.eu/documents/10162/2b588052-2a39-4144-a9ba-f671ca4bd3fa>
- [112] M. Paz Martinez-Viademonte, S. T. Abrahami, T. Hack, M. Burchardt, et H. Terryn, « Adhesion properties of tartaric sulfuric acid anodic films assessed by a fast and quantitative peel tape adhesion test », *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 116, p. 103156, juill. 2022, doi: 10.1016/j.ijadhadh.2022.103156.
- [113] R. U. Din, K. Bordo, N. Tabrizian, M. S. Jellesen, et R. Ambat, « Steam based conversion coating on AA6060 alloy: Effect of sodium silicate chemistry and corrosion performance », *Applied Surface Science*, vol. 423, p. 78-89, nov. 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.06.153.
- [114] N. Mohamad, N. K. Othman, et A. Jalar, « Investigation of SiO<sub>2</sub>:Na<sub>2</sub>O ratio as a corrosion inhibitor for metal alloys », in *AIP Conference Proceedings*, Melville: American Institute of Physics, 2013. doi: 10.1063/1.4858643.
- [115] O. Lopez-Garrity et G. S. Frankel, « Corrosion inhibition of aa2024-t3 by sodium silicate », *Electrochimica Acta*, vol. 130, p. 9-21, 2014, doi: 10.1016/j.electacta.2014.02.117.
- [116] J. Daventry, « Silicate treatment of sealed anodised aluminum », 06013572.0, 2 janvier 2008 [En ligne]. Disponible sur: <https://patentimages.storage.googleapis.com/18/24/2e/ed087e04d77f35/EP1873278A1.pdf>

## Chapitre II : Matériels et méthodes expérimentales

Pour répondre aux critères de tenue à la corrosion, de résistance à l'usure et de compatibilité entre les divers traitements de surface, l'alliage d'aluminium doit être traité suivant une gamme de traitement spécifique. Dans un premier temps, les conditions opératoires de chaque étape du procédé, mise en œuvre à l'échelle semi-industrielle dans ce projet, sont décrites. Plusieurs techniques de caractérisation ont été utilisées pour analyser les échantillons élaborés. Le principe de chacune d'entre-elles ainsi que les paramètres d'analyses sont présentés dans une deuxième partie.

### II.1. Matériels

#### II.1.1. Alliages d'aluminium

Les éprouvettes d'alliages 2618A-T851 et 2024-T351 utilisées au cours de ces travaux ont été prélevées à partir d'une seule et même tôle épaisse (2500 x 1250 x 80 mm) dans le sens de laminage (Figure II-1). Après découpe dans le bloc matière, les éprouvettes de dimensions 120 x 95 x 5 mm sont surfacées par usinage afin de maîtriser la rugosité arithmétique et de la garantir inférieure à 0,8  $\mu\text{m}$ .

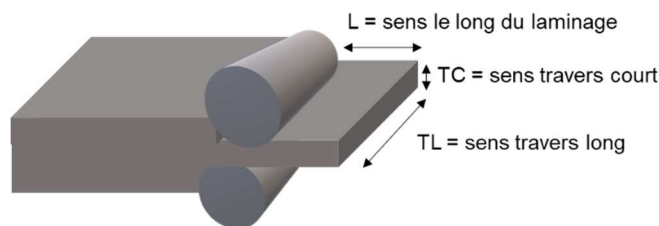


Figure II-1 : Schéma sens de prélèvements et de laminage [1]

Le plan de prélèvement dans le sens de laminage correspond au plan contenant le moins de particules intermétalliques, et donc le plus favorable à l'application des traitements de surface. Les plaques sont ensuite découpées à la micro-tronçonneuse afin d'obtenir des échantillons de dimensions compatibles ( $\sim 1 \text{ cm}^2$ ) avec les techniques analytiques mises en œuvre et décrites *infra*. Après chaque découpe, les échantillons sont rincés à l'éthanol et séchés avec de l'air comprimé.

#### II.1.2. Préparation et traitements anticorrosion des échantillons

L'ensemble des traitements de surface mis en œuvre a été réalisé sur le site de Duppigheim, de l'IRT M2P. A chaque étape du procédé, détaillée ci-après, les éprouvettes sont immergées dans des bains de capacité 200-220 L, représentatifs de la réalité industrielle. Le traitement anticorrosion comprend quatre à cinq grandes étapes comme l'indique la Figure II-2 ci-après.

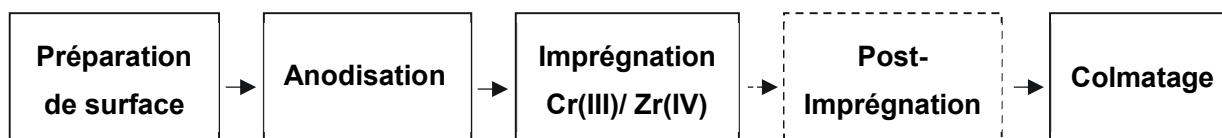


Figure II-2 : Descriptif d'un traitement anticorrosion élaboré sur un alliage 2618A-T851 ou 2024-T351 dans le cadre du projet

Chaque immersion dans un bain de traitement est suivie par un rinçage à l'eau déminéralisée de quelques minutes. Ces rinçages intermédiaires sont indispensables pour garantir la conformité du traitement réalisé ainsi que les propriétés fonctionnelles des couches obtenues en termes de tenue à la corrosion et d'adhérence peinture.

### II.1.2.1. Préparation préliminaire de surface dégraissage/décapage

La préparation préliminaire de surface comprend deux grandes étapes : le dégraissage et le décapage chimique dont les paramètres sont rapportés dans le Tableau II-1.

Tableau II-1 : Conditions opératoires du dégraissage et du décapage chimique préliminaires dans le projet COCA

Traitement	Produit	Consignes	
Préparation de surface	<b>1. Dégraissage superficiel</b> Acétone		
	<b>2. Dégraissage alcalin</b> Sococlean A3432	Concentration	10 %vol
		Durée	10 min
		Température	45 °C
	<b>3. Rinçage</b> Eau déminéralisée	Conductivité ionique	<20 µs/cm
		Durée	2 min
	<b>4. Décapage chimique acide</b> Socosurf A1858/A1806	Concentration	A1858 : 42 %mass
		Concentration	A1806 : 10 %mass
		Durée	10 min
		Température	50 °C
	<b>5. Rinçage</b> Eau déminéralisée	Conductivité ionique	<20 µs/cm
		Durée	2 min

La solution de dégraissage chimique Sococlean A3432 est un nettoyant alcalin (pH 11), exempt de borate et de silicate, dédiée aux opérations de dégraissage de l'aluminium, du titane ainsi que

certaines alliages d'acier inoxydable. Il est utilisé sur des lignes de traitement de surface industrielles [2]. Concernant le décapage chimique, celui-ci contenait historiquement du chrome hexavalent, il s'agissait d'un mélange d'acide sulfurique et d'acide chromique. Cette étape a été impactée par la législation REACH et la régulation des solutions à base de chrome VI entre autres. Des travaux antérieurs à ce projet ont été menés pour optimiser cette étape avec des produits exempts de chrome VI [3, 4]. Dans le cas du secteur aéronautique, la solution de décapage chimique Socosurf A1858-1806 est très largement déployée dans les ateliers aujourd'hui et correspond à un désoxydant ne contenant ni chromates ni fluorures. Le bain contient deux parties : le Socosurf A1858 qui est concentré en acides pour la désoxydation alors que la partie A1806 contient d'autres composés (agent oxydant notamment) permettant d'apporter au bain de décapage l'ensemble des caractéristiques souhaitées à savoir une élimination de la couche d'oxyde native et une action privilégiée au niveau des particules intermétalliques [5]. La préparation de surface des éprouvettes est une étape primordiale pouvant avoir une influence sur la qualité des traitements qui vont suivre.

### **II.1.2.2. Oxydation Anodique Sulfurique « Fine Epaisseur » (OAS FE)**

#### **II.1.2.2.1. Description des conditions expérimentales**

Au cours du projet, l'anodisation dite « fine épaisseur » (OAS FE) a été mise en œuvre. Dans le cahier des charges industriel, l'épaisseur de la couche anodique attendue est comprise entre 5 et 7  $\mu\text{m}$ . Les paramètres expérimentaux de ce traitement sont cités dans le Tableau II-2. Il s'agit de paramètres déjà optimisés par les partenaires industriels, de ce fait, aucune modification n'a été apportée à cette étape.

Tableau II-2 : Conditions opératoires de l'oxydation anodique sulfurique fine épaisseur dans le projet COCA

Traitement	Etape	Consignes	
Anodisation	1. Electrolyse Acide sulfurique H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Concentration	180-200 g/L
		Température	18 °C
		Tension	15-20 V
		Durée	Variable
	2. Rinçage Eau déminéralisée	Conductivité ionique	<20 µs/cm
		Durée	2 min

### II.1.2.3. Imprégnation

Dans la littérature, cette étape correspond bien souvent à la phase de colmatage finale [5, 6]. Dans le projet COCA, elle ne correspond pas à l'étape finale du procédé. En effet, depuis la suppression du colmatage au chrome hexavalent, l'étape de colmatage de la couche anodique a été scindée en deux sous étapes successives :

- L'imprégnation, qui permet l'apport en Cr (III) et Zr(IV).
- Le colmatage, décrit dans la paragraphe II.1.2.5.

Dans le cas des applications aéronautiques, l'imprégnation est réalisée par immersion dans une solution composée de chrome trivalent et de zirconium. Trois solutions commerciales, sont utilisées dans l'industrie et ont été évaluées comparativement dans le cadre de ces travaux. Il s'agit de solutions développées historiquement pour substituer le chrome hexavalent dans les procédés de conversion chimique. Dans ce projet, l'utilisation de ces solutions est détournée car les éprouvettes immergées sont préalablement anodisées et il ne s'agit donc plus de conversion chimique. Le Tableau II-3 décrit les conditions expérimentales pour l'utilisation de chacune de ces solutions.

Tableau II-3 : Conditions opératoires de l'imprégnation

Traitement	Etape	Consignes	
Imprégnation Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> + K <sub>2</sub> ZrF <sub>6</sub>	Lanthane 613.3 Fournisseur : MacDermid®	Concentration	Partie A (Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ) : 80-100 %vol
		Concentration	Partie B (K <sub>2</sub> ZrF <sub>6</sub> <sup>2-</sup> ) : 70-80 %vol
		Température	40 °C
		pH	3,7 à 4,0
		Durée	Variable

	SurTec650 Fournisseur : SurTec®	Concentration	15-20 %vol
		Température	40 °C
		pH	3,7 à 4,0
		Durée	Variable
	SOCOSURF TCS Fournisseur : Socomore®	Concentration	35-40 %vol
		Température	40 °C
		pH	3,7 à 4,0
		Durée	Variable
Rinçage Eau déminéralisée	Conductivité ionique	<20 µs/cm	
	Durée	2 min	

La solution de Lanthane 613.3 présente la particularité d'être composée de deux solutions distinctes A et B : la partie A contenant le chrome trivalent ( $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ) et la partie B correspondant au zirconium (IV) introduit sous la forme  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$ . Dans le cadre de ces travaux de recherche et dans le but de comprendre le rôle différencié de chaque espèce, des imprégnations partielles ont également été réalisées : avec du chrome III uniquement (partie A), d'une part, et du zirconium (IV) (partie B), d'autre part. De plus, l'influence du pH a également été étudiée. Dans un premier temps, le pH des solutions respectives individuelles (partie A et partie B) a été ajusté entre 3,7 et 4,0, comme dans le cas usuel d'une imprégnation complète (partie A + partie B). Puis, dans un second temps, l'imprégnation partielle a été effectuée sans modification du pH de la solution initiale appliquée individuellement. Le Tableau II-4 présente les paramètres expérimentaux de cette étude.



Tableau II-4 : Conditions opératoires de l'imprégnation partielle Lanthane 613.3 : Partie A (Cr(III)) et Partie B (Zr(IV)) [8]

	Densité (à 25 °C)	Aspect	Consigne	Etude 1 pH (ajusté)	Etude 2 pH (non ajusté)
Lanthane 613.3 Partie A $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	1,040	Liquide vert	100 %vol	3,7 à 4,0 Ajout ammoniacal à 10%	$1,6 \pm 0,2$
Lanthane 613.3 Partie B $\text{K}_2\text{ZrF}_6$	1,035	Solution claire	75 %vol	3,7 à 4,0 Ajout acide nitrique 10%	$6,3 \pm 0,2$

#### II.1.2.4. Post-imprégnation

Cette étape particulière est généralement connue sous le nom de « post-traitement » dans le cas de conversion chimique [9]. La solution utilisée pour la post-imprégnation, le SOCOSURF PACS, est associée généralement à une conversion chimique Cr(III)/Zr(IV) réalisée avec une solution SOCOSURF TCS. Cette solution oxydante de nitrate de lanthane mélangée au peroxyde d'hydrogène permet de renforcer la tenue à la corrosion des couches de conversion comme l'a montré Marion Ely à travers ses travaux de recherche [9]. Dans le cadre du projet COCA, cette solution est utilisée après l'imprégnation de la couche anodisée et avant le colmatage hydrothermal avec ou sans additifs (cf. Chapitre 4). Le Tableau II-5 décrit les conditions opératoires de l'étape de post-imprégnation.

Tableau II-5 : Conditions opératoires de la post-imprégnation

Traitement	Etape	Consignes	
Post- imprégnation $\text{La}(\text{NO}_3)_3 + \text{H}_2\text{O}_2$	SOCOSURF PACS ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ) Fournisseur : Socomore® + Peroxyde d'hydrogène $\text{H}_2\text{O}_2$ 35% <i>m/m</i>	Concentration	SOCOSURF PACS : 10 %vol
		Concentration	$\text{H}_2\text{O}_2$ : 5-7 %vol
		Température	$20 \pm 5$ °C
		pH	4,2 à 5,3
		Durée	Variable
	Rinçage Eau déminéralisée	Conductivité ionique	<20 $\mu\text{s/cm}$
		Durée	2 min

### II.1.2.5. Colmatage

Il s'agit de l'étape finale du procédé global destiné à la protection contre la corrosion de l'alliage d'aluminium. Ces travaux de recherche ont porté sur deux colmatages différents :

- Eau chaude (sans aucun additif), il s'agit du colmatage le plus conventionnel et répandu dans l'industrie hors aéronautique et défense. Ce colmatage sera appelé : « eau chaude » dans la suite du manuscrit.
- Eau chaude avec ajout d'une certaine quantité de silicates de sodium. Une solution commerciale de silicates de sodium, SurTec® 345 Hardwall, est ajoutée dans le bain d'eau chaude. Par la suite, ce type de colmatage sera appelé « SS2S », correspondant à son ancienne dénomination commerciale, Superseal 2S (avant le rachat de la société Italtelco par Surtec en 2021).

Leur mise en œuvre respective est décrite dans le Tableau II-6 ci-après.

**Tableau II-6 : Conditions opératoires du colmatage eau chaude et SS2S**

Traitement	Etape	Consignes	
Colmatage	Colmatage Eau chaude Eau déminéralisée	Température	98 °C
		Durée	Variable
	Rinçage Eau déminéralisée	Conductivité ionique	<20 µs/cm
		Durée	2 min
	Colmatage eau chaude avec SS2S (Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> ) Fournisseur : SurTec®	Concentration	20-100 g/L
		Température	98 °C
		Durée	Variable
		pH	11,1
	Rinçage Eau déminéralisée	Conductivité ionique	<20 µs/cm
		Durée	2 min

Pour résumer la gamme complète du traitement anticorrosion appliqué sur l'alliage d'aluminium, la Figure II-3 rappelle les quatre étapes successives décrites précédemment.

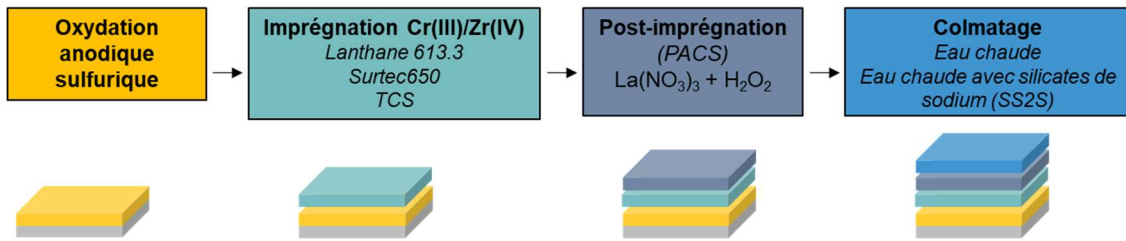


Figure II-3 : Récapitulatif des étapes du traitement anticorrosion

### II.1.3. Oxydation anodique dure (OAD)

L'oxydation anodique dure permet de renforcer la résistance à l'usure en formant une couche anodique épaisse de quelques dizaines voire centaines de micromètres, généralement une épaisseur de minimum 60  $\mu\text{m}$  est exigée. La pièce protégée de la corrosion par le traitement détaillé précédemment (Figure II-3) est, ensuite, partiellement usinée avant de subir une oxydation anodique dure. En effet, suite au traitement anticorrosion, la pièce est isolante électriquement alors que l'anodisation, classique ou dure, n'est possible que sur une surface conductrice. Par conséquent, l'usinage permet de remettre à nu le métal aux zones où le traitement d'OAD doit être réalisé et de fait, d'anodiser uniquement ces zones conductrices malgré l'immersion de la pièce entière dans l'électrolyte. De ce fait, il est attendu que la partie traitée initialement contre la corrosion, et non usinée, ne subisse pas de reprise à l'OAD. La reprise à l'OAD se manifeste généralement en surface par la présence de points noirs voire des zones entières sur la partie traitée anticorrosion. La Figure II-4-a) représente une éprouvette qui a, d'abord, été entièrement traitée contre la corrosion avec la gamme précédente, puis, après usinage partiel, a été entièrement immergée pour subir une oxydation anodique dure dite partielle ou locale (Figure II-4-b).

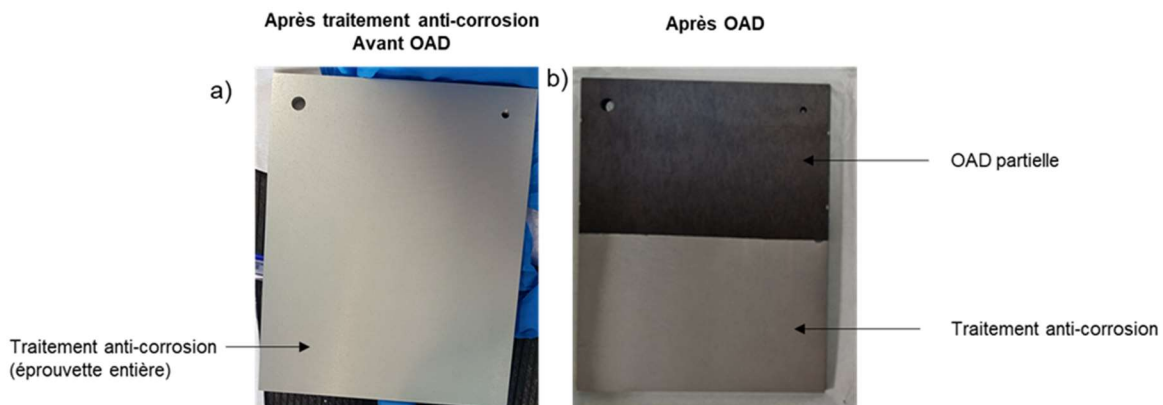


Figure II-4 : Image d'une éprouvette traitée contre la corrosion : a) avant et b) après une oxydation anodique dure partielle

Au cours de ce projet, le procédé d'anodisation dure a été réalisé par Safran Helicopter Engines, à Buchelay (78). L'ensemble des paramètres appliqués pour le traitement d'OAD reste confidentiel. A titre d'exemple, des paramètres généraux issus de la littérature sont rapportés dans Tableau II-7. Le procédé « Durkalu » est employé pour la formation de couche anodique dure très épaisse pouvant atteindre 100 à 150  $\mu\text{m}$ .

**Tableau II-7 : Paramètres généraux du traitement d'oxydation dure [10]**

<b>Electrolyte</b>	<b>Acide sulfurique (10-20 %vol.)</b>
<b>Température</b>	-5 + 5 °C
<b>Mode électrique</b>	Courant de type périodique (densité de courant de l'ordre de 3 A/dm <sup>2</sup> )
<b>Procédé</b>	Durkalu

## **II.2. Méthodes expérimentales**

### **II.2.1. Caractérisation microstructurale**

#### **II.2.1.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)**

##### **II.2.1.1.1. Principe**

L'échantillon à observer est bombardé par un faisceau d'électrons, balayant la surface de l'échantillon. Les atomes de l'échantillon sont alors excités et des électrons secondaires sont éjectés puis détectés. La reconstruction d'une image est alors possible en fonction de l'intensité du courant électrique produit, correspondant à des nuances de gris différentes qui révèlent ainsi la topographie de l'échantillon [11].

##### **II.2.1.1.2. Préparation des échantillons**

L'appareil utilisé sur le site de l'IRT-M2P, à Duppigheim, est un Sigma VP 30 (Zeiss). La résolution de l'appareil est de 20 nm. Pour les observations en coupe, les échantillons ont été découpés à l'aide d'une scie mécanique pour atteindre des dimensions spécifiques d'environ 3 x 1 x 0,5 cm, rincés à l'éthanol et séchés à l'air comprimé. Ensuite, un enrobage a été réalisé avec 9 g de durcisseur (EpoThin 2 Hardener, Buehler) et 20 g de résine (EpoThin 2 Resin, Buehler). Le polissage mécanique a été réalisé à l'aide de papiers abrasifs de granulométrie différente : P240, P600 et P1200. La finition a été réalisée avec des solutions de suspension de 9  $\mu\text{m}$ , 3  $\mu\text{m}$  et 1  $\mu\text{m}$ . Enfin, une super-finition mécano-chimique, réalisée avec une suspension standard de silice colloïdale (pH 10) de granulométrie 0,02  $\mu\text{m}$ , a terminé le polissage des échantillons pour permettre

l'observation au MEB en coupe des revêtements. Enfin, la surface de l'enrobage a été métallisée pour la rendre conductrice et permettre la collecte des électrons secondaires.

La découpe à la micro-tronçonneuse et les étapes d'enrobage-polissage ne permettent pas de préserver la structure poreuse intacte d'une couche anodique (non imprégnée non colmatée). De ce fait, dans le but d'observer la structure et l'arrangement longitudinal des pores d'une telle couche au MEB, une fractographie a été réalisée à température ambiante en faisant une entaille dans l'échantillon pour limiter sa déformation avant rupture. Cette rupture a été effectuée manuellement.

Par ailleurs, le cœur de la couche anodique (non imprégnée non colmatée) a fait l'objet d'observations MEB dans des cratères réalisés par spectrométrie à décharge lumineuse (SDL). Cette technique est décrite en *Annexes A. Matériels et méthodes expérimentales*.

## **II.2.2. Analyse de la composition chimique**

Pour comprendre les mécanismes de colmatage et les interactions entre les différents éléments des couches, une analyse de la surface a été réalisée systématiquement après chaque étape du procédé. Tout d'abord, des analyses MEB-EDS (Microscopie à balayage électronique couplée à la spectrométrie à dispersion d'énergie) permettent d'obtenir la distribution des éléments au sein du matériau. Puis, ces analyses sont complétées par l'apport de données récoltées avec une technique sensible à l'extrême surface, la spectroscopie de photoélectrons à rayonnement X (XPS, en anglais, « X-ray photoelectron spectroscopy »), afin d'identifier les environnements chimiques à chaque niveau de la surface. Ces deux techniques de caractérisation, complémentaires entre elles, la première plus représentative du bulk et l'autre de la surface, permettent de réaliser des analyses élémentaires semi-quantitatives et de préciser des phénomènes aux interfaces. Les matériaux analysés en XPS doivent être compatibles avec des conditions d'ultra-vide dans la chambre d'analyse (pression inférieure à  $10^{-8}$  mbar).

### **II.2.2.1. Couplage MEB-EDS**

La répartition et la composition chimique élémentaire d'un échantillon peut être déterminée grâce au couplage MEB- spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS). Le matériau à analyser est excité via un faisceau d'électrons qui engendre une émission de rayons X du matériau. L'énergie de ces rayons X émis est ainsi détectée. A chaque élément, présent dans le matériau, correspond une énergie caractéristique. Il s'agit d'une technique qualitative (nature chimique des éléments) et semi-quantitative (concentration des éléments) [12]. L'information chimique obtenue provient d'une profondeur de l'échantillon comprise entre 500 et 3000 nm [13].

Le microscope électronique à balayage, utilisé dans ce travail pour la caractérisation microstructurale, est équipé d'un analyseur X Flash 6160 (Bruker). La préparation des échantillons avec enrobage a été décrite dans le paragraphe II.2.1. Les spectres obtenus n'ont pas été exploités pour l'analyse quantitative. L'acquisition de cartographies MEB-EDS avait pour

unique objectif de visualiser la distribution des éléments, issus des divers traitements, dans l'épaisseur du matériau traité.

### II.2.2.2. La spectroscopie de photoélectrons à rayonnement X (XPS)

#### II.2.2.2.1. Principe de l'XPS

La spectroscopie de photoélectrons à rayonnement X (XPS), aussi dénommée spectroscopie d'électrons pour analyse chimique (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, ESCA), est une technique d'analyse de chimie de surface voire d'extrême surface (dépendante du libre parcours moyen des électrons). Cette technique permet de préciser les états chimiques de surface après l'identification des éléments présents. Il s'agit également d'une méthode semi-quantitative, donnant accès à une concentration atomique. La sensibilité aux éléments est comprise entre 0,02 et 2 % atomique, et ne permet pas de détecter les éléments en quantité de traces, ni l'hydrogène et l'hélium. Elle est parfaitement adaptée à l'analyse de conducteurs électroniques tels que les métaux. L'analyse d'échantillons isolants est possible en assurant une conductivité via un adhésif ou un autre support conducteur et l'utilisation du flood gun, faisceau d'électrons qui va neutraliser la surface de l'échantillon pendant l'analyse. De plus, l'XPS est principalement adapté aux échantillons solides (massifs ou sous forme de poudre) avec toutefois, la possibilité d'analyser des liquides dans certaines conditions de cryogénéisation préalable.

Des photons ayant une énergie spécifique, proche de l'énergie d'ionisation des électrons de cœur des éléments à analyser, viennent exciter les états électroniques des atomes de surface. Les électrons éjectés sont, tout d'abord, filtrés en énergie grâce à un analyseur hémisphérique avant que leur intensité, pour une énergie donnée (appelée énergie passante), ne soit enregistrée par un détecteur. La Figure II-5 illustre le principe de fonctionnement d'un instrument XPS. L'éjection d'un électron correspond au phénomène d'ionisation par effet photoélectrique. L'énergie cinétique  $E_c$  (Kinetic Energy, KE) des électrons éjectés est mesurée, et le spectre obtenu correspond au nombre d'électrons ionisés en fonction de leur énergie de liaison. Il est possible de retrouver l'énergie de liaison  $E_L$  caractéristique des atomes avec l'équation suivante :

$$E_L = 1486,6 - E_c$$

Les états électroniques des atomes sont définis par leur énergie de liaison et la variation des différents environnements chimiques implique un décalage des pics en énergie. Certaines énergies de liaison correspondent à des pics Auger, parfois visibles sur le spectre général. Les électrons Auger sont une conséquence indirecte à l'excitation des niveaux de cœur. Il s'agit de la relaxation d'un atome à l'état excité. De nombreux pics Auger se situent aux hautes énergies. Le faisceau de rayons X pénètre sur une distance comprise entre 1 et 10  $\mu\text{m}$  dans le matériau. Les électrons détectés, c'est-à-dire éjectés du matériau, proviennent d'une couche, beaucoup plus fine, d'environ 10 nm, correspondant à la valeur du libre parcours moyen des photoélectrons dans le matériau [14]. Il s'agit d'analyse d'extrême surface. Pour accéder à l'information chimique au-delà de 10 nm

sous la surface, il est possible de décapager la surface, généralement avec un faisceau d'ions, et de réaliser des analyses XPS dans les cratères obtenus.

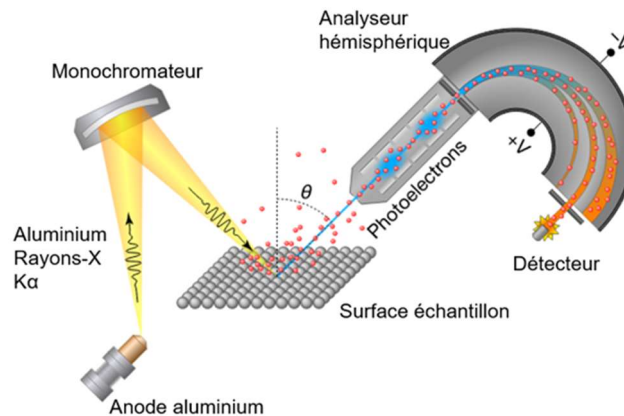


Figure II-5 : Schéma principe fonctionnement de l'XPS [15]

#### II.2.2.2.2. Description des paramètres de décapage ionique et d'analyses XPS

Les analyses XPS ont été réalisées sur le spectromètre photoélectronique à rayonnement X K-Alpha de Thermo Scientific. La source de rayons X correspond à un monochromateur microfocalisé Al K $\alpha$  (1486,6 eV) et l'énergie passante est de 20 eV. La compensation de charge est effectuée à l'aide d'une source à double faisceaux : électrons coaxiaux à très basse énergie et ions Ar<sup>+</sup>. L'appareil est équipé d'une source d'ions Ar<sup>+</sup> permettant de réaliser des décapages ioniques.

Dans le cas d'un décapage ionique, une première analyse de surface, sans décapage, est effectuée puis des séquences d'érosion dépendantes d'une puissance du flux d'ions Ar<sup>+</sup> et d'un temps de traitement sont programmées. Après chaque séquence, une analyse XPS du fond de cratère est réalisée.

Pour chaque analyse, un spectre général de basse résolution énergétique (appelé « Survey » en anglais) puis des spectres de plus haute résolution pour les différents éléments présents dans le matériau, sont enregistrés. La Figure II-6 illustre la zone de décapage ionique et la zone d'analyse XPS. Le Tableau II-8 et le Tableau II-9 indiquent, respectivement, les paramètres de décapage ionique et d'analyses XPS utilisés dans ce travail.

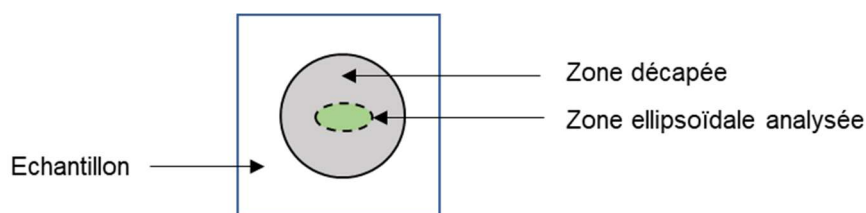


Figure II-6 : Schéma représentant les zones de décapage ionique et d'analyse XPS

Tableau II-8 : Paramètres de décapage ionique Ar<sup>+</sup>

Décapage	Ions Ar <sup>+</sup>
Nombre de cycles	Variable (entre 100 et 40)
Durée d'un cycle	60 s
Energie du flux ionique Ar <sup>+</sup> (tension d'accélération du courant ionique)	2000 eV
Courant ionique	Moyen
Diamètre de décapage (Raster size)	1,5 mm
Longueur « ellipse » (zone d'analyse) * Largeur « ellipse » donnée non fournie	400 µm
Taux de décapage approximatif (référence matériau inorganique Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	0,56 nm/s

Tableau II-9 : Paramètres d'analyses de surface XPS

Energie Passante (Spectre général)	250 eV
Temps d'acquisition par pas (Spectre général)	50 ms
Energie Passante (Spectre haute résolution)	20 eV
Temps d'acquisition par pas (Spectre haute résolution)	250 ms
Nombre de scans (Spectre haute résolution)	Aléatoire (inférieur à 10)

Le nombre de balayages est inférieur à dix afin de limiter le temps d'analyse total coûteux et d'éviter aussi une possible dégradation sous faisceau de l'échantillon. En effet, une exposition intense sous le faisceau pourrait modifier certains environnements chimiques. Par exemple, la détection de chrome hexavalent par XPS est délicate car ce composé a tendance à se réduire sous le faisceau sous forme trivalente et même jusqu'au degré d'oxydation métallique [16, 17]. Dans ce travail, si le nombre de balayages nécessaire pour obtenir un quelconque signal est grand (supérieur à 10), cela signifie généralement que cet élément n'est présent qu'en très faible quantité voire à l'état de trace. L'exploitation d'un tel signal n'a pas d'intérêt et seule l'information quantitative est rapportée.

### II.2.2.3. Analyses des composés de référence standards

Des composés standards de référence ont été analysés afin d'obtenir un panel de données XPS associées à des environnements chimiques, susceptibles d'être présents dans le matériau. Les



composés standards se trouvaient sous la forme solide, cependant les solutions d'imprégnation et de colmatage ont aussi été analysées. Les caractéristiques obtenues ont permis d'identifier par la suite les espèces chimiques formées au sein des différents systèmes étudiés. Le protocole expérimental est décrit ci-après.

Les poudres sont finement broyées dans un mortier sous atmosphère contrôlée, dans une boîte à gants, lorsqu'elles sont susceptibles de se dégrader à l'air ou bien sous hotte aspirante si elles sont nocives pour la santé. Le cas échéant, elles peuvent être manipulées directement sur paillasse. Les poudres broyées sont ensuite déposées sur un adhésif de cuivre (conducteur), collé sur le porte-échantillon, avant d'être transférées dans l'appareil.

Les solutions liquides commerciales, utilisées au cours du traitement anticorrosion (Lanthane 613.3, SurTec650 et SOCOSURF TCS) et de colmatage (SurTec® 345 Hardwall), ont été analysées par XPS afin d'identifier les environnements chimiques de leurs constituants. Pour ce faire, un composé organique aliphatique, l'hexatriacontane  $C_{36}H_{74}$  (Numéro CAS : 630-06-8), a été finement broyé dans un mortier en agate puis, déposé sur un adhésif de cuivre (conducteur) fixé au porte échantillon. Une goutte de solution est, ensuite, déposée sur la poudre à l'aide d'une pipette. Après évaporation naturelle, sous hotte aspirante, un composé solide, sorte d'agglomérat de couleur identique à la solution déposée, est obtenu.

L'ensemble des composés standards de référence est décrit dans le Tableau II-10.

**Tableau II-10 : Description des composés de référence standards**

<b>Environnement chimique de référence</b>	<b>Nom produit</b>	<b>Numéro CAS</b>	<b>Fournisseur</b>
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Oxyde d'aluminium	1344-28-1	Sigma Aldrich
<b>Al(OH)<sub>3</sub></b>	Hydroxyde d'aluminium	21645-51-2	Sigma Aldrich
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	Oxyde de Zirconium (IV)	1314-23-4	Sigma Aldrich
<b>ZrF<sub>4</sub></b>	Fluorure de Zirconium (IV)	7783-64-4	Sigma Aldrich
<b>Zr(OH)<sub>4</sub></b>	Hydroxyde de Zirconium (IV)	14475-63-9	Sigma Aldrich
<b>Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub></b>	Partie A Lanthane 613.3	-	MacDermid®
<b>ZrF<sub>6</sub><sup>2-</sup></b>	Partie B Lanthane 613.3		
<b>ZrF<sub>6</sub><sup>2-</sup></b>	SurTec650	-	SurTec®
<b>Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub></b>			

$ZrF_6^{2-}$	SOCOSURF TCS	-	Socomore/Mecaprotec®
$Cr_2(SO_4)_3$			
$Cr_2O_3$	Sesquioxyde de Chrome (III), Puratronic®, 99.97 % (metals basis)	1308-38-9	Alfa Aesar
$Cr(OH)_3$	Hydroxyde de Chrome (III), 95 %	1308-14-1	Sigma Aldrich Combi Blocks
$SiO_2$	Oxyde de Silicium (IV), 99.5 % (metals basis)	14808-60-7	Alfa Aesar
$Na_2SiO_3$ (Superseal 2S)	SurTec® 345 Hardwall	-	SurTec®
$K_2SiF_6$	hexafluorosilicate de Potassium	16871-90-2	Sigma Aldrich Riedel de Haën
$Na_2SiF_6$	Hexafluorosilicate de Sodium	16893-85-9	Sigma-Aldrich

Le Tableau II-11 répertorie les énergies de liaison (en eV) obtenues par analyse XPS ainsi que les largeurs à mi-hauteur (en eV), qui sont des paramètres caractéristiques des environnements chimiques analysés. Pour le pic de cœur Al2p, la séparation spin-orbite étant faible (<1 eV), il est communément traité en une seule composante. Concernant le chrome, le traitement de l'orbitale atomique Cr2p<sub>3/2</sub> est souvent privilégié dans la littérature car il s'agit de l'orbitale la plus intense (« Relative Sensitivity Factor », RSF = 7,69) et que son analyse procure suffisamment d'information. De plus son traitement mathématique a été souvent réduit à une composante unique qui représente les états finals électroniques dans leur globalité.

**Tableau II-11 : Récapitulatif des énergies de liaisons XPS pour les éléments constitutifs des composés de référence standards (calibration E<sub>L</sub> C1s = 285,0 eV)**

Environnement chimique de référence	Energie de liaison (largeur à mi-hauteur) en eV
$Al_2O_3$	Al2p <sub>3/2-1/2</sub> 74,0 (1,5)
	O1s 530,7 (1,6)
$Al(OH)_3$	Al2p <sub>3/2-1/2</sub> 74,8 (1,8)
	O1s 532,0 (2,5)
$ZrO_2$	Zr3d <sub>5/2</sub> 182,4(1,3)
	Zr3d <sub>3/2</sub> 184,7 (1,3)
	O1s 530,3 (1,4)
$ZrF_4$	Zr3d <sub>5/2</sub> 186,3 (1,8)
	Zr3d <sub>3/2</sub> 188,6 (1,8)
	F1s 686,8 (1,9)

<b>ZrF<sub>6</sub><sup>2-</sup></b> <b>(Lanthane 613.3)</b>	Zr3d <sub>5/2</sub> 184,8(1,4) Zr3d <sub>3/2</sub> 187,2(1,4) F1s 685,5 (1,8)
<b>ZrF<sub>6</sub><sup>2-</sup></b> <b>(SurTec650)</b>	Zr3d <sub>5/2</sub> 184,7(1,4) Zr3d <sub>3/2</sub> 187,1 (1,4) F1s 685,1 (2,0)
<b>ZrF<sub>6</sub><sup>2-</sup></b> <b>(SOCOSURF TCS)</b>	Zr3d <sub>5/2</sub> 184,6 (1,5) Zr3d <sub>3/2</sub> 186,9 (1,5) F1s 685,0 (2,0)
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Cr2p <sub>3/2</sub> 576,1 (1,1) O1s 530,7 (1,2)
<b>Cr(OH)<sub>3</sub></b>	Cr2p <sub>3/2</sub> 577,4 (2,6) O1s 531,8 (1,9)
<b>Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub></b> <b>(Lanthane 613.3)</b>	Cr2p <sub>3/2</sub> 578,7 (2,6) O1s 532,6 (1,9)
<b>Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub></b> <b>(SurTec650)</b>	Cr2p <sub>3/2</sub> 577,8 (3,1) O1s 532,1 (1,9)
<b>Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub></b> <b>(SOCOSURF TCS)</b>	Cr2p <sub>3/2</sub> 578,1 (2,9) O1s 532,1 (1,7)
<b>SiO<sub>2</sub></b>	Si2p <sub>1/2-3/2</sub> 103,4 (1,6) O1s 532,6 (1,6)
<b>Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub></b> <b>(Superseal 2S)</b>	Si2p <sub>1/2-3/2</sub> 102,9 (1,8) O1s 532,6 (1,7) Na1s 1071,7 (1,8)
<b>K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub></b>	Si2p <sub>1/2-3/2</sub> 104,7 (1,7) F1s 686,7 (2,1)
<b>Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub></b>	Si2p <sub>1/2-3/2</sub> 105,4 (1,7) F1s 687,6 (1,9) Na1s 1073,7 (2,0)

Les Figure II-7 à Figure II-10 illustrent les spectres XPS haute résolution des principaux éléments de quelques composés standards de référence dont les environnements chimiques ont été identifiés, par la suite, sur les échantillons étudiés.

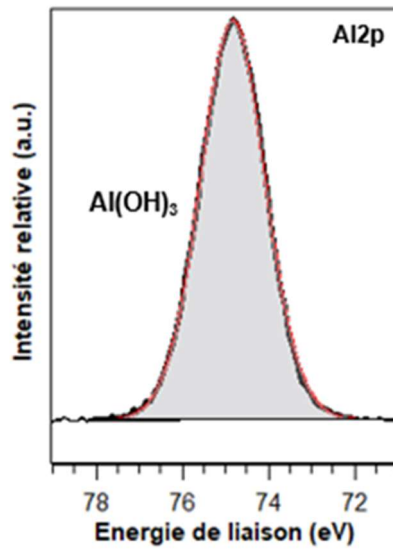


Figure II-7 : Spectre XPS haute résolution Al2p du composé de référence Al(OH)<sub>3</sub>

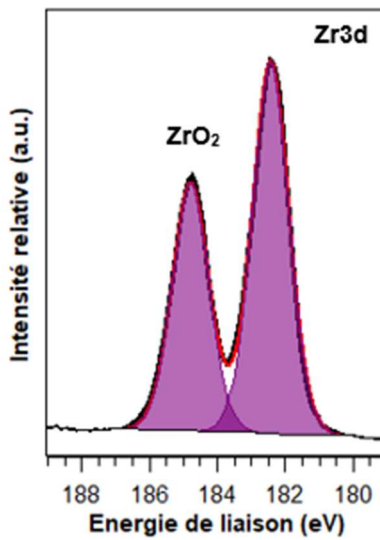


Figure II-8 : Spectre XPS haute résolution Zr3d du composé de référence ZrO<sub>2</sub>

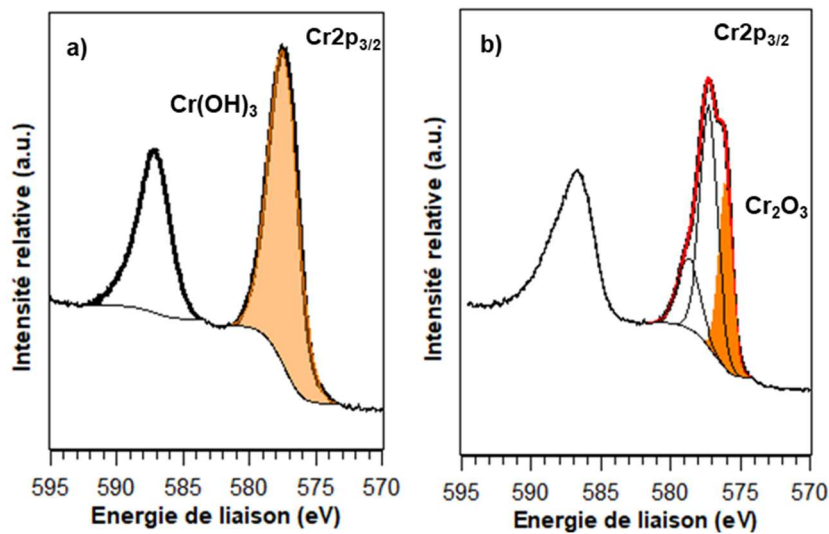


Figure II-9 : Spectre XPS haute résolution Cr2p<sub>3/2</sub> a) Composé de référence Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> b) Composé de référence Cr(OH)<sub>3</sub>

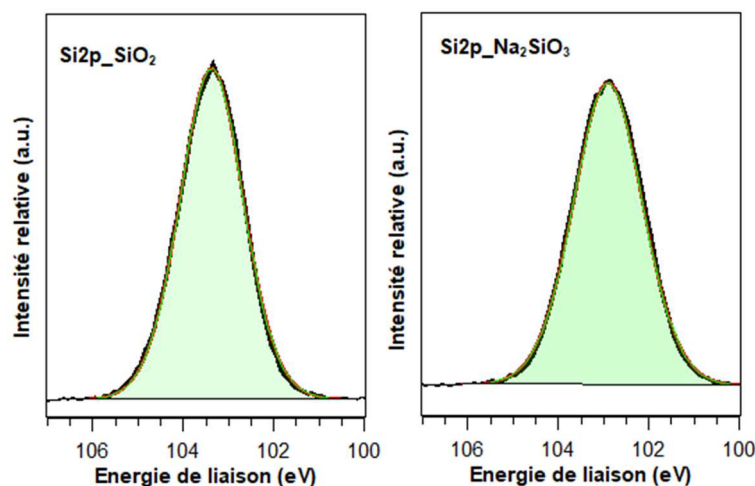


Figure II-10 : Spectre XPS haute résolution Si2p a) Composé de référence SiO<sub>2</sub> b) Composé de référence Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> (SurTec® 345 Hardwall )

#### II.2.2.2.4. Description du traitement mathématique des spectres XPS

Le traitement des spectres haute résolution nécessite une calibration basée sur l'énergie de liaison d'un élément stable ne se réduisant pas sous le faisceau. Pour une analyse de surface, sans décapage ionique (ex. composés standards), la calibration est généralement fixée à 285,0 eV correspondant à l'énergie de liaison du carbone aliphatique résiduel en surface des composés analysés. En revanche, il n'est pas possible d'appliquer cette méthode lorsqu'il s'agit d'analyses XPS couplées avec un décapage ionique. En effet, le carbone étant éliminé de la surface après cinq cycles de décapage en moyenne, les spectres doivent être calibrés par une autre référence interne pour être comparables tout au long de la procédure. Le choix s'est porté sur le zirconium qui est un élément en quantité suffisante dans les matériaux analysés et qui ne se réduit pas sous le faisceau X pendant l'analyse (NB: deux configurations ne contiennent que du chrome et n'ont pas été calibrées cf. Chapitre III). Ainsi, la calibration des spectres haute résolution de l'ensemble des échantillons est basée sur l'orbitale Zr3d<sub>5/2</sub> du dioxyde de zirconium ZrO<sub>2</sub> à 182,4 eV (environnement toujours détecté pour les configurations concernées).

Le logiciel Casa XPS © (version 2.3.24) a été utilisé pour le traitement mathématique des données. La ligne de base Shirley est employée pour l'ensemble des spectres traités. Les facteurs sensibles relatifs (R.S.F.), importés de la base de données des sections croisées Scofield, ont été utilisés pour la quantification des spectres. Le modèle gaussien/lorentzien avec un rapport de 70/30 a été généralement utilisé pour ajuster les spectres à haute résolution.

### **II.2.3. Autres caractérisations physico-chimiques**

Des techniques analytiques telles que la chromatographie à échanges d'ions ou bien la chromatographie en phase liquide (HPLC) associée à la spectrométrie de masse à plasma induit (ICP-MS) ont été, ponctuellement, utilisées au cours du projet. Elles ont, respectivement, permis de déterminer la quantité de fluorures dans les bains de colmatages et l'identification de traces de chrome hexavalent pour les configurations post-imprégnées. D'autre part, des mesures d'adsorption au Krypton, pour déterminer la surface spécifique de la couche anodique (non imprégnée non colmatée) ainsi que la détermination du volume squelettique de cette même couche par pycnométrie à l'hélium, ont été réalisées. Le principe de chaque technique ainsi que les modes opératoires associés, sont décrits en *Annexes A. Matériels et méthodes expérimentales*.

### **II.2.4. Evaluation de la résistance à la corrosion**

Depuis des années, l'industrie aéronautique évalue et standardise la résistance à la corrosion des matériaux métalliques revêtus ou non par l'intermédiaire du test au brouillard salin neutre. Cependant, d'autres tests tels que les tests de corrosion cycliques deviennent de plus en plus répandus [19, 20] L'objet de ces travaux de recherche ne vise pas à caractériser la tenue à la corrosion des systèmes étudiés mais plutôt à s'appuyer sur un essai standardisé avec une approche comparative systématique. De ce fait, l'association des résultats de tenue à la corrosion avec les analyses XPS réalisées préalablement permet de déterminer les mécanismes de formation de couches protectrices et résistantes dans un environnement de type brouillard salin neutre.

#### **II.2.4.1. Test au brouillard salin neutre (BSN)**

Ce test de tenue à la corrosion, largement employé dans le milieu aéronautique, ne traduit pas directement la résistance à la corrosion du matériau dans tous les milieux possibles ni même la résistance à la corrosion du matériau en service. Il permet de réaliser une étude comparative sur les performances dites de « protection contre la corrosion » de différents revêtements [20]. Il consiste à placer l'échantillon dans une enceinte climatique hermétique dans laquelle une solution saline (environ 50 g/L) est pulvérisée en continu, pendant une durée déterminée [21]. La résistance à la corrosion est traduite par le nombre d'indications présents sur l'éprouvette en fonction d'un temps d'exposition au brouillard salin. Il existe plusieurs types de défauts observables pour les alliages d'aluminium : piqûre de corrosion, point blanc, point noir, rayures et coulures. Chez Safran Aircraft Engines, si une cavité de surface, observée, présente au moins deux des caractéristiques décrites ci-dessous alors elle peut être considérée comme une piqûre de corrosion :

- un aspect arrondi, allongé ou irrégulier, observé lorsque l'observateur se place à la perpendiculaire de la surface de l'éprouvette,
- une « queue de comète » ou un trait ou un « halo » (c'est-à-dire décoloration de la surface) émergeant de la cavité de la piqûre,
- des traces de sous-produits de corrosion à l'intérieur ou sur le pourtour immédiat de la piqûre (sur des plaques en aluminium, le sous-produit peut présenter une texture granuleuse, ou pulvérulente, de couleur blanche, grise ou noire).

Les cavités de surface, ne présentant qu'une seule de ces caractéristiques, peuvent être soumises à des investigations complémentaires avant d'être classées comme piqûres de corrosion. L'observation sous grandissement  $\times 10$  est un moyen courant de mise en évidence de sous-produits de corrosion lorsqu'ils ne sont pas visibles à l'œil nu.

Dans la suite du manuscrit, les figures, illustrant les résultats de brouillard salin, ne représenteront que le nombre de piqûres de corrosion en fonction du nombre d'heures d'exposition. Par souci de simplification, les autres types de défauts, certes comptabilisés dans les données brutes, ne seront pas mentionnés sur les figures.

Le critère exigé, c'est-à-dire le nombre de défauts maximum pour une durée d'exposition donnée, est fonction de l'alliage, du type de traitement réalisé et du donneur d'ordre qui le définit. Par ailleurs, pour une étude comparative, il peut être intéressant de déterminer la durée d'exposition à partir de laquelle le système « lâche », correspondant à l'apparition soudaine d'un grand nombre de défauts. Des contrôles intermédiaires, à l'œil nu ou au microscope optique, sont réalisés, après rinçage à l'eau distillée et séchage, pour suivre l'évolution du nombre de piqûres. Au cours du projet, les durées totales d'exposition au BSN ont varié entre 500 heures et plus de 2000 heures suivant les résultats obtenus. La mise en œuvre de l'essai brouillard salin neutre est réalisée selon la norme ISO 9227:2017 [20]. Cette norme préconise l'utilisation de trois types de solutions vaporisées suivant le matériau testé :

- Chlorure de sodium (généralement à  $5 \pm 1$  %) au pH neutre (compris entre 6,5 et 7,2) et à  $35 \pm 2$  °C, correspondant au brouillard salin neutre (Neutral Salt Spray). Cet essai est généralement utilisé pour les matériaux métalliques, les couches de conversion, revêtements d'oxydes anodiques ainsi que les revêtements organiques sur matériaux métalliques. Ce milieu a donc été utilisé au cours de ce projet.
- Acide acétique ajouté à la solution saline, il s'agit du brouillard salin acétique test AASS (Acetic Acid Salt Spray). D'après la norme ISO 9227:2017, il est principalement utilisé l'évaluation de « revêtements décoratifs de cuivre + nickel + chrome ou de nickel +

chrome ». Il est aussi possible d'utiliser cette méthode sur des « revêtements anodiques et organiques sur l'aluminium ».

- Chlorure de cuivre (II) déshydraté ajouté à la solution saline, appelé brouillard salin cupro-acétique test CASS (Copper Accelerated Salt Spray test). Cet essai concerne les mêmes matériaux que le test AASS.

Dans le cadre de ces travaux de recherche, seule la solution de chlorure de sodium, correspondant au brouillard salin neutre, a été utilisée. Les essais ont été réalisés en grande partie dans l'enceinte climatique de l'IRT-M2P à Duppigheim ainsi que dans celle de Safran Aircraft Engines, à Corbeil. Les conditions expérimentales sont indiquées dans le Tableau II-12.

**Tableau II-12 : Conditions opératoires du test brouillard salin neutre**

<b>Concentration</b>	5 ± 1 %
<b>pH</b>	6,5-7,2
<b>Température</b>	35 ± 2 °C
<b>Durée</b>	Variable

#### II.2.4.2. Test de corrosion cyclique (TCC)

La mise en place d'un autre outil d'évaluation de la protection contre la corrosion tel que le test « Volvo » avait pour objectif de confirmer certains résultats obtenus via les essais de brouillard salin neutre. Ce type de test a été développé par le constructeur automobile Volvo, il est ainsi très répandu dans ce domaine industriel. Dans l'aéronautique, cet essai n'est encore pas mis en œuvre pour la qualification des performances de tenue à la corrosion des procédés de traitement de surface, toutefois les industriels s'y intéressent de plus en plus. En effet, il s'agit également d'un test de corrosion dit « accéléré » mais les faciès de corrosion semblent corrélés davantage avec ceux observés en conditions réelles (environnement) par rapport au BSN. Contrairement au brouillard salin, les conditions climatiques auxquelles sont exposées les éprouvettes ne sont pas constantes, la température ainsi que l'hygrométrie varient au cours du temps selon des cycles.

A la fin du projet, la réalisation d'un essai cyclique de corrosion accélérée a pu être effectuée à l'Institut de la Corrosion, à Brest. Pour cette étude, trois éprouvettes par configuration ont été préparées. Les essais ont été réalisés selon la norme Volvo STD 423-0014 (v6) [22]. Le Tableau II-13 résume les conditions opératoires de l'essai ainsi que la description des différents cycles, caractéristiques de cet essai. Comme pour le test au brouillard salin, des contrôles visuels des éprouvettes sont régulièrement effectués.



Tableau II-13 : Conditions opératoires du test de corrosion cyclique [22]

<b>Concentration massique NaCl</b>	<b>1,0 ± 0,1 %</b>
<b>pH (ajusté avec acide sulfurique)</b>	<b>4,2 ± 0,1</b>
<b>Conductivité</b>	<b>17 ± 2 mS/cm</b>
<b>Description cycle 1 (cycle principal de 2 fois 12 h)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Conditions constantes à 35 °C et 95 % HR pendant 4 h</li> <li>- Augmentation de 35 °C à 45 °C avec réduction linéaire simultanée de l'humidité relative de 95 % à 50 % sur une période de 2 h</li> <li>- Conditions constantes à 45 °C et 50 % HR pendant 4 h</li> <li>- Diminution de 45 °C à 35 °C augmentation linéaire simultanée de l'humidité relative de 50 % à 95 % sur une période de 2 h</li> </ul>
<b>Description cycle 2 (mis en œuvre le lundi et vendredi et correspondant à l'application du sel)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Pulvérisation de la solution NaCl pendant 15 min</li> <li>- Conditions constantes à 35 °C pendant 1 h 45 min avec une humidité relative comprise entre 95 et 99 % HR</li> </ul> <p>Ces deux premières étapes sont répétées 2 fois sur une séquence pour obtenir une durée totale de 6 h.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Phase de séchage : avec humidité relative à 50 % HR et une augmentation de température de 35 °C à 45 °C sur une période de 2 h</li> <li>- Conditions constantes à 45 °C et 50 % HR pendant 2 h</li> </ul>
<b>Durée totale de l'essai</b>	<b>12 semaines</b>

### II.3. Bilan des configurations étudiées au cours du projet

Le Tableau II-14 résume l'ensemble des configurations étudiées au cours du projet. L'étude exhaustive de tous ces systèmes particuliers était nécessaire pour corréler les interactions entre les espèces chimiques avec les différentes étapes de la gamme de traitement.

Pour toutes les couches obtenues avec ces gammes de traitement, une analyse chimique par spectroscopie de photoélectrons à rayonnement X (XPS) a été systématiquement réalisée pour

rendre compte des environnements chimiques présents en surface et « sub-surface » du matériau traité. Et bien souvent, tout autant de tests au brouillard salin neutre ont été engagés afin d'établir une relation entre la présence d'espèces chimiques spécifiques préalablement identifiées et les performances de tenue à la corrosion du système. En effet, comprendre quelles sont les conditions favorables à la formation d'espèces chimiques protectrices contre la corrosion permet *in fine* d'optimiser la gamme de traitement.

Tableau II-14 : Récapitulatif des configurations étudiées au cours du projet COCA

Configuration	OAS	Imprégnation					Post-imprégnation	Colmatage		OAD
		Lanthane 613.3 Partie A	Lanthane 613.3 Partie B	Lanthane 613.3 Partie A+B	SurTec650	Socosurf TCS		Eau chaude	SS2S	
Etude de l'anodisation sulfurique (OAS) <i>[Chapitre 3]</i>	x									
Etude de l'imprégnation <i>[Chapitre 3]</i>	x	x								
	x		x							
	x			x						
	x				x					
	x					x				
Etude du colmatage SS2S <i>[Chapitre 3]</i>	x	x							x	
	x		x						x	
	x			x					x	
	x				x				x	
	x					x			x	

	OAS	Lanthane 613.3 Partie A	Lanthane 613.3 Partie B	Lanthane 613.3 Partie A+B	SurTec650	Socosurf TCS	Post-imprégnation	Eau chaude	SS2S	OAD
Etude du colmatage eau chaude <i>[Chapitre 3]</i>	x			x				x		
	x				x			x		
	x					x		x		
Etude de la post imprégnation PACS <i>[Chapitre 4]</i>	x			x			x			
	x				x		x			
	x					x	x			
Etude post imprégnation PACS- colmatage SS2S <i>[Chapitre 4]</i>	x			x			x		x	
	x				x		x		x	
	x					x	x		x	
Etude post imprégnation PACS-colmatage Eau chaude <i>[Chapitre 4]</i>	x			x			x	x		
	x				x		x	x		
	x					x	x	x		
Etude de l'anodisation dure (OAD) <i>[Chapitre 4]</i>	x			x			x			x
	x			x					x	x
	x			x			x		x	x
	x			x			x			x
	x			x			x	x		x

## Références bibliographiques Chapitre II

- [1] R. Saillard, « Tenue en corrosion de l'alliage d'aluminium 2024 revêtu d'une couche de conversion au chrome trivalent - Influence de l'état microstructural », Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, Toulouse, 2018.
- [2] « SOCOCLEAN A3432 », Socomore. Consulté le: 6 octobre 2021. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.socomore.fr/shop/traitement-de-surface/nettoyage-avant-traitement/sococlean-a3432-2/>
- [3] R. Viroulaud, « Protection contre la corrosion des alliages d'aluminium par la conversion TCP : influence de la chimie de surface, Thèse de doctorat », Université Pierre et Marie Curie, 2016.
- [4] R. Viroulaud, J. Swiatowska, A. Seyeux, S. Zanna, J. Tardelli, et P. Marcus, « Influence of surface pretreatments on the quality of trivalent chromium process coatings on aluminum alloy », *Applied Surface Science*, vol. 423, p. 927-968, juin 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.06.246.
- [5] « SOCOSURF A1858/A1806 », Socomore. Consulté le: 7 octobre 2021. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.socomore.fr/shop/traitement-de-surface/desoxydation/socosurf-a1858-a1806-2/>
- [6] N. Chahboun, « Compréhension des mécanismes de colmatage des couches anodisées sur alliages d'aluminium aéronautiques et développement de nouvelles formulations de colmatage », Thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2015.
- [7] K. Giffard, « Etude des mécanismes de colmatage de films anodiques sur alliage d'aluminium aéronautique 2024. », Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier – Toulouse III, 2015.
- [8] Coventya, « Notice Technique Lanthane 613.3 -Passivation sans chrome hexavalent sur aluminium. », 2007.
- [9] M. Ely, « Conversion chimique des surfaces d'alliages d'aluminium sans chrome hexavalent. Chimie analytique. », Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2016.
- [10] Anodur, « Fiche anodisation dure », 10 novembre 2018. Consulté le: 30 novembre 2023. [En ligne]. Disponible sur: [https://www.anodur.fr/fichiers/procedes/Anodur\\_OADure.pdf](https://www.anodur.fr/fichiers/procedes/Anodur_OADure.pdf)
- [11] C. Chiron et S. Desclaux, « Microscope Electronique à Balayage (MEB) », Consulté le: 24 novembre 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://lgc.cnrs.fr/wp-content/uploads/2019/05/MEB-cor.pdf>
- [12] « Energy Dispersive Spectroscopy | Materials Research Institute ». Consulté le: 30 novembre 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.mri.psu.edu/materials-characterization-lab/characterization-techniques/energy-dispersive-spectroscopy>
- [13] XPS International LLC, « Detection Limits », 2007. Consulté le: 4 avril 2024. [En ligne]. Disponible sur: [https://www.xpsdata.com/Technique\\_limits\\_p1.pdf](https://www.xpsdata.com/Technique_limits_p1.pdf)

- [14] P. Marcus et A. Galtayries, « XPS and metallic surfaces: Alloy surfaces, oxidation, corrosion and surface treatments », *Vide: Science, Technique et Applications*, vol. 2, p. 230-255+216+363, janv. 2003.
- [15] « XPS and UPS Background – Grimmgroup Research ». Consulté le: 12 octobre 2021. [En ligne]. Disponible sur: <https://grimmgroup.net/research/xps/background/>
- [16] T. Greunz, R. Steinberger, B. Strauß, et D. Stifter, « Reduction of hexavalent chromium embedded in organic insulation and corrosion inhibition layers during X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements », *Corrosion science*, vol. 143, p. 39-45, 2018, doi: 10.1016/j.corsci.2018.08.031.
- [17] B. A. D. Angelis, « On the surface reduction of some chromium compounds during X-ray photoelectron spectroscopy », *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 9, n° 1, p. 81-84, 1976, doi: 10.1016/0368-2048(76)85009-8.
- [18] Ł. Biało, T. Grodniewicz, et P. Żabiński, « Selected Cyclic Corrosion Tests in Automotive Industry », *Archives of metallurgy and materials*, vol. 65, n° 4, p. 1469-, 2020, doi: 10.24425/amm.2020.133715.
- [19] P. Adapala, N. Hosking, M. Nichols, et G. S. Frankel, « Laboratory Accelerated Cyclic Corrosion Testing and On-Road Corrosion Testing of AA6xxx Coupled to Carbon Fiber-Reinforced Plastics », *Corrosion (Houston, Tex.)*, vol. 78, n° 7, p. 599-611, 2022, doi: 10.5006/4079.
- [20] AFNOR, « ISO 9227:2017 Essais de corrosion en atmosphères artificielles — Essais aux brouillards salins », mars 2017. Consulté le: 17 novembre 2021. [En ligne]. Disponible sur: [https://viewerbdc.afnor.org/pdf/viewer/\\_O6jyJL-UBE1#page=4&zoom=auto,-178,56](https://viewerbdc.afnor.org/pdf/viewer/_O6jyJL-UBE1#page=4&zoom=auto,-178,56)
- [21] A. Doublet, « Développement d'un primaire d'adhésion anticorrosion sans Cr VI pour l'alliage aéronautique Al2024-T3. Matériaux. », Thèse de doctorat, Université Paris-Saclay (COMUE), 2019.
- [22] Volvo, « Norme Volvo STD 423-0014 », janvier 2015, *Standard Volvo Group*. [En ligne]. Disponible sur: <https://webstd.volvo.com/webstd/docs/423-0014.pdf>

# Chapitre III : Etude des systèmes anodisés, anodisés-imprégnés Cr(III)/Zr(IV) et anodisés-imprégnés Cr(III)/Zr(IV)-colmatés

L'objectif de ce chapitre est d'identifier les environnements chimiques formés au sein des différentes couches de traitement. L'identification de ces espèces chimiques est ensuite mise en perspective avec la tenue à la corrosion des différents systèmes par le biais d'un test au brouillard salin. Enfin, l'ensemble de ces travaux aboutissent *in fine* à une proposition de mécanismes réactionnels mis en jeu au cours des traitements. Dans un premier temps, la couche anodique, correspondant à la première couche de traitement, est décrite. Par la suite, le système anodisé-imprégné Cr(III)/Zr(IV) puis le système complet anodisé-imprégné-colmaté seront, respectivement, présentés. Deux types de colmatage, eau chaude (sans additifs) et eau chaude avec ajout de silicates de sodium (SS2S) seront étudiés. Le système anodisé-colmaté (sans imprégnation) sera également présenté afin de mieux préciser la compréhension des mécanismes à un niveau intermédiaire. Puis, une étude portant sur des imprégnations partielles à base de chrome trivalent uniquement ou de zirconium (IV) est détaillée dans une cinquième partie. La Figure III-1 résume l'ensemble des systèmes étudiés au sein de ce chapitre.

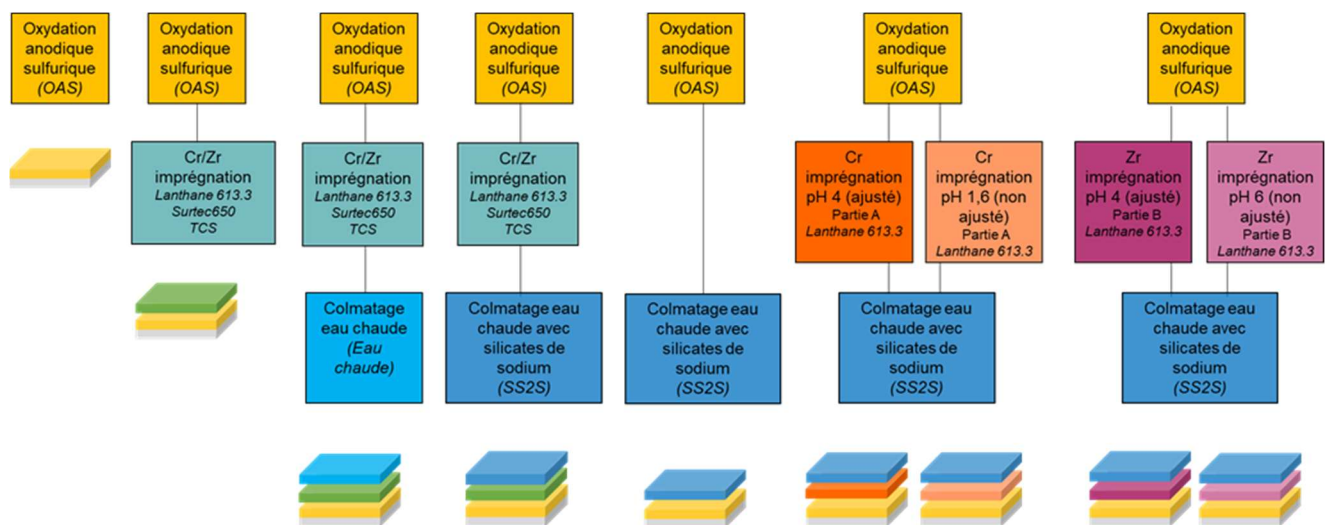


Figure III-1 : Récapitulatif des systèmes étudiés au sein du chapitre III

## III.1. Caractérisation de la couche anodique (OAS) non imprégnée et non colmatée

### III.1.1. Description de la microstructure

#### III.1.1.1. Alliage 2024-T351

Le Tableau III-1 rappelle la composition nominale massique de l'alliage 2024, dont la forte teneur en cuivre est caractéristique. L'alliage 2024-T351 présente généralement des particules de phases S-Al<sub>2</sub>CuMg et θ-Al<sub>2</sub>Cu, issues de la forte réactivité aux joints de grains. D'après les analyses MEB-EDX (Figure III-2), les intermétalliques de type Al<sub>2</sub>CuMg sont essentiellement présents. Cependant, il est possible de trouver des précipités plus « grossiers » riches en Cu, Mn et Fe tels que Al-Cu-Mn ou Al-Cu-Fe.

Tableau III-1 : Composition nominale massique de l'alliage 2024 [1]

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Autres	
								Total	Al
0,5	0,5	3,8-4,9	0,30-0,9	1,2-1,8	0,1	0,25	0,15	0,15	Reste

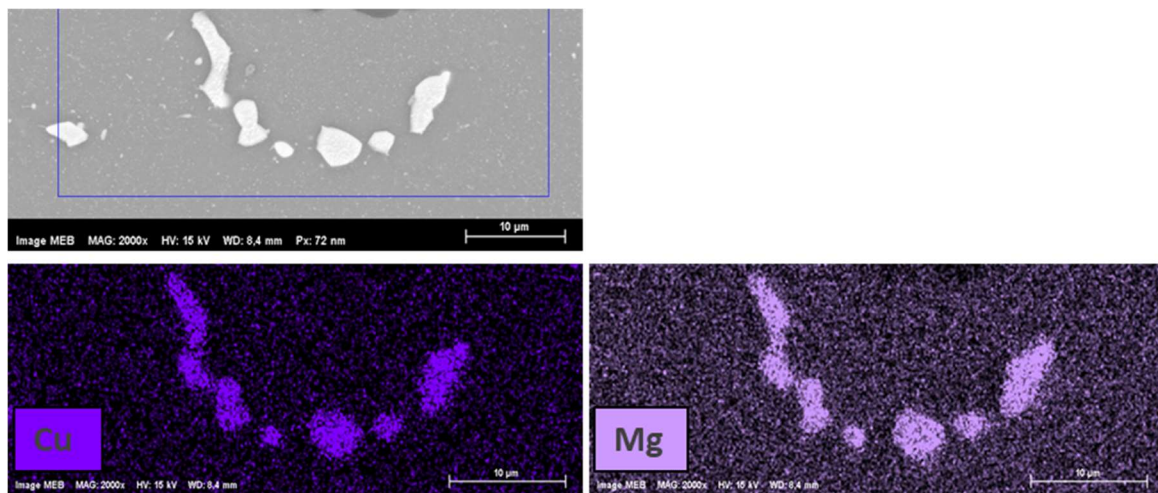


Figure III-2 : a) Observation MEB substrat 2024-T351 (grossissement x2000) et c) Analyses MEB-EDX du substrat 2024-T351 (grossissement x2000)

### III.1.1.2. Alliage 2618A-T851

La composition nominale massique de l'alliage 2618A-T851, singulière en raison de sa teneur en fer et en nickel, est rappelée dans le Tableau III-2. Sa microstructure est majoritairement composée de particules intermétalliques grossières de type Al<sub>9</sub>FeNi, de tailles variables, comme le montre les analyses MEB-EDX du substrat 2618A-T851 (Figure III-3). Toutefois, des précipités durcissants comme la phase S-Al<sub>2</sub>CuMg et/ou Al<sub>2</sub>Cu ou d'autres particules grossières de type Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe, voire Mg<sub>2</sub>Si [2], [3], [4].



Tableau III-2 : Composition nominale massique de l'alliage 2618A-T851 [5]

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Ni	Zn	Remarques	Ti	Autres	Al
									Total	
0,15-0,25	0,9-1,4	1,8-2,7	0,25	1,2-1,8	0,8-1,4	0,15	0,25 Zr+ Ti	0,20	0,15	Reste

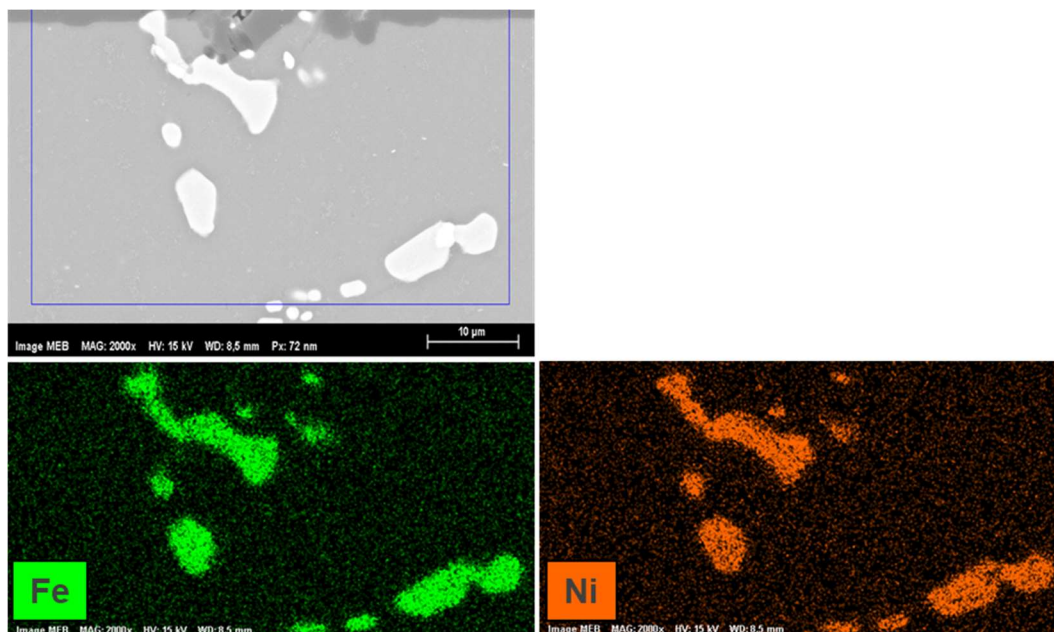


Figure III-3 : Observation MEB substrat 2618A-T851 (grossissement x2000) et c) Analyses MEB-EDX du substrat 2618A-T851 (grossissement x2000)

La Figure III-4, correspondant à des observations en coupe par MEB, des alliages 2618A-T851 et 2024-T351, illustre leur différence de microstructure en termes de quantité de particules intermétalliques. L'alliage 2618A est classifié comme « difficile » à traiter en anodisation du fait de ses nombreux intermétalliques présents, qui affectent particulièrement ses performances de tenue à la corrosion.

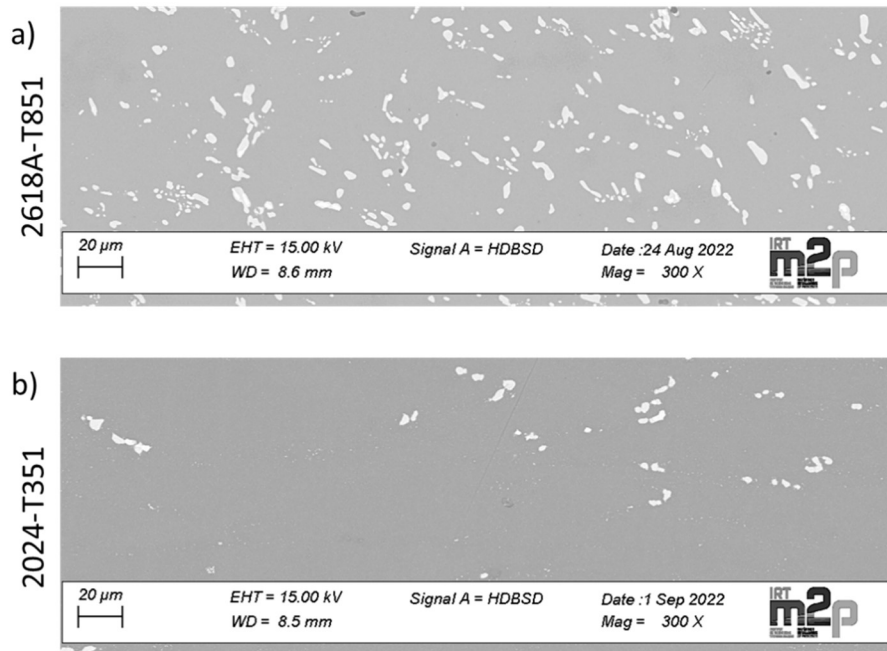


Figure III-4 : Observations en coupe MEB a) alliage 2618A-T851 b) alliage 2024-T3 (grossissement x300)

### III.1.2. Etude morphologique de la couche anodique « fine épaisseur » : comparaison entre alliage 2618A-T851 et 2024-T351

La Figure III-5 correspond à la surface de la couche anodique sulfurique obtenue sur l'alliage d'étude 2618A-T851 et l'alliage standard 2024-T351. Les mesures dimensionnelles ont été effectuées avec le logiciel ImageJ. La différence d'épaisseur entre les deux alliages n'est pas significative (0,6 μm). La rugosité de surface rend difficile l'interprétation de ces clichés par rapport à la porosité. De ce fait, des cratères SDL ont été réalisés dans la couche anodique à différentes profondeurs (à 1/5, 2/5 et 4/5 de l'épaisseur) afin de réduire la rugosité de surface et de révéler ainsi une possible différence de porosité de la couche anodique entre les deux alliages 2618A et 2024. La Figure III-6 correspond aux observations MEB dans le cratère SDL réalisé au 2/5 de l'épaisseur ; mais il reste difficile d'évaluer la taille des pores et d'observer une éventuelle différence. L'alliage 2024-T351 présente des défauts surfaciques avec des cratères de plusieurs centaines de nanomètres de largeur (Figure III-5-d et Figure III-6-c), qui correspondent probablement à la dissolution des particules intermétalliques (phases  $S-Al_2CuMg$  et  $\theta-Al_2Cu$  par exemple) lors de l'anodisation. Les Figure III-7-c-d illustrent les cavités présentes dans la couche anodique [6]. Au contraire, l'alliage 2618A-T851 contient de nombreuses particules d'intermétalliques type  $Al_9FeNi$ , qui contrairement aux particules contenant du cuivre, n'ont pas tendance à se dissoudre lors de l'anodisation mais plutôt à se passiver, il n'y a pas de cratère comme le montre la Figure III-7-a-b) [7], [8]. Ces particules intermétalliques (qui peuvent avoir la même dimension que l'épaisseur de la couche anodique) ont donc tendance à être piégées dans

les couches anodiques comme l'indique l'observation en coupe des fractographies par MEB (Figure III-8 a-b) et ont un rôle particulier dans la propagation de la corrosion au sein du système. La corrosion par piqûres affecte particulièrement les alliages d'aluminium, et se décompose en deux phases : l'amorçage de la piqûre et la propagation. Cette deuxième phase de propagation peut être accélérée par le couplage galvanique qui peut exister entre la matrice d'aluminium et une particule intermétallique.

Néanmoins, les deux alliages présentent une structure de pores commune dite « tortueuse », d'après la Figure III-8-c) et f) qui est caractéristique de la série 2xxx des alliages d'aluminium. Cette tortuosité peut s'expliquer par leur forte teneur en cuivre qui a tendance à catalyser le dégagement d'oxygène, altérant ainsi la formation homogène de la couche d'oxyde [9], [10]. Il est cependant possible d'observer une structure « colonnaire » dans le cas des alliages de la série 1xxx ou « quasi-colonnaire » pour la série 7xxx, présentant toutes deux un rendement d'anodisation plus important que la série 2xxx à conditions opératoires identiques.

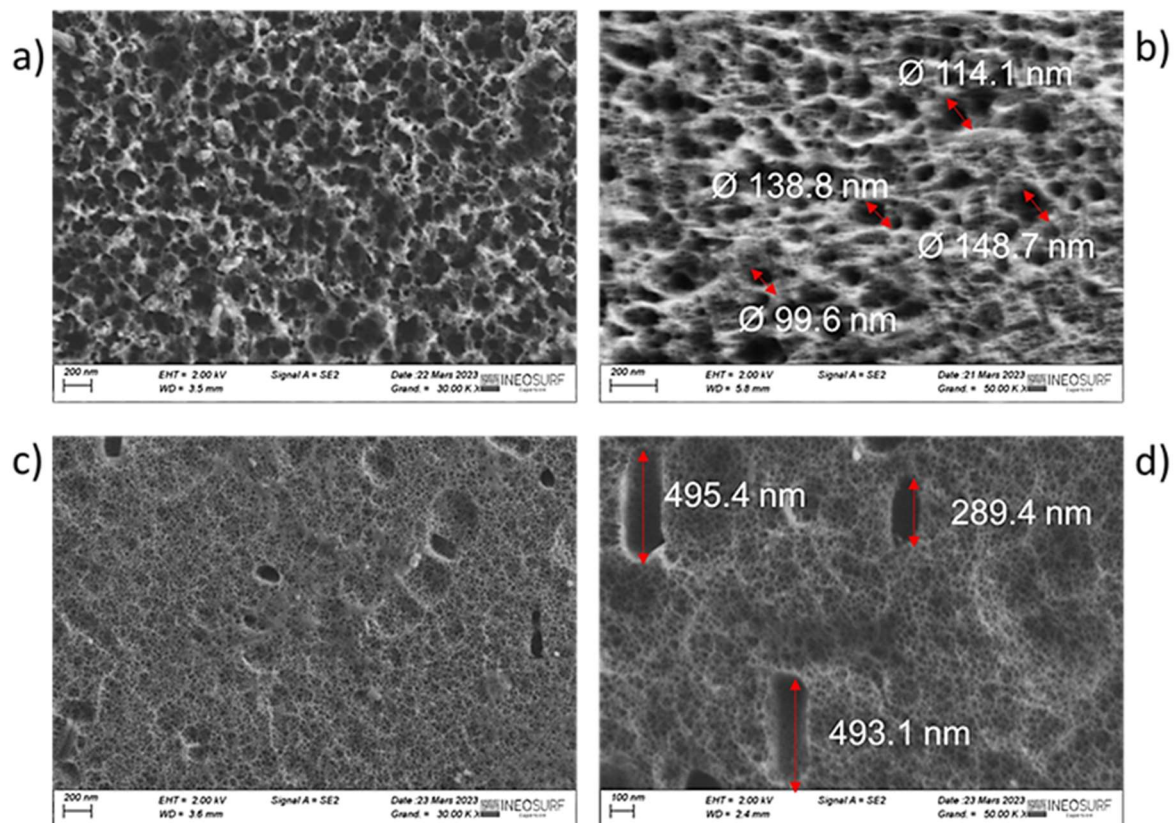


Figure III-5 : Observations surfaciques MEB de la couche anodique « brute » en fonction de l'alliage à différents grossissements a) 2618A-T851 x30K b) 2618A-T851 x50K c) 2024-T351 x30K d) 2024-T351 x50K

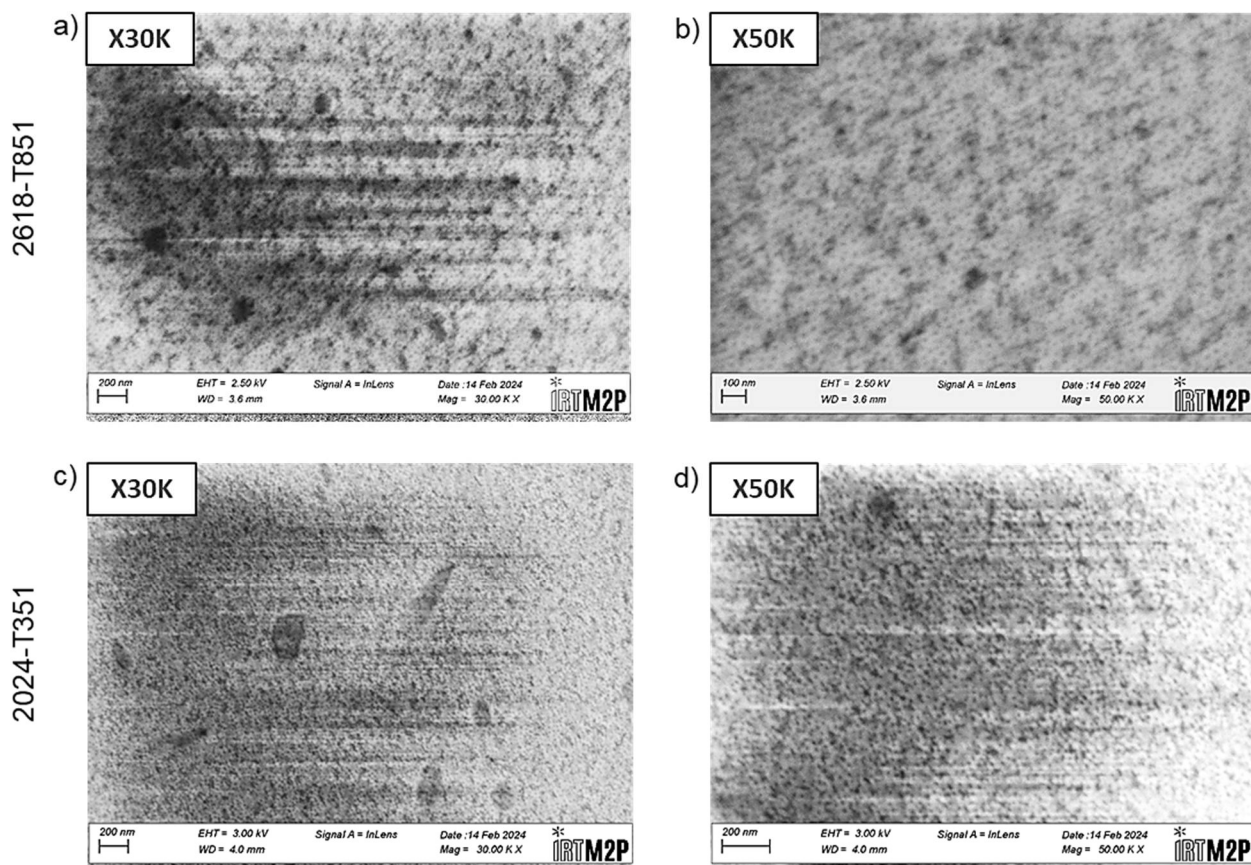


Figure III-6 : Observations surfaciques MEB de la couche anodique dans les cratères SDL au 2/5 en fonction de l'alliage a) 2618A-T851 x30K b) 2618A-T851 x50K c) 2024-T351 x30 d) 2024-T351 x50K



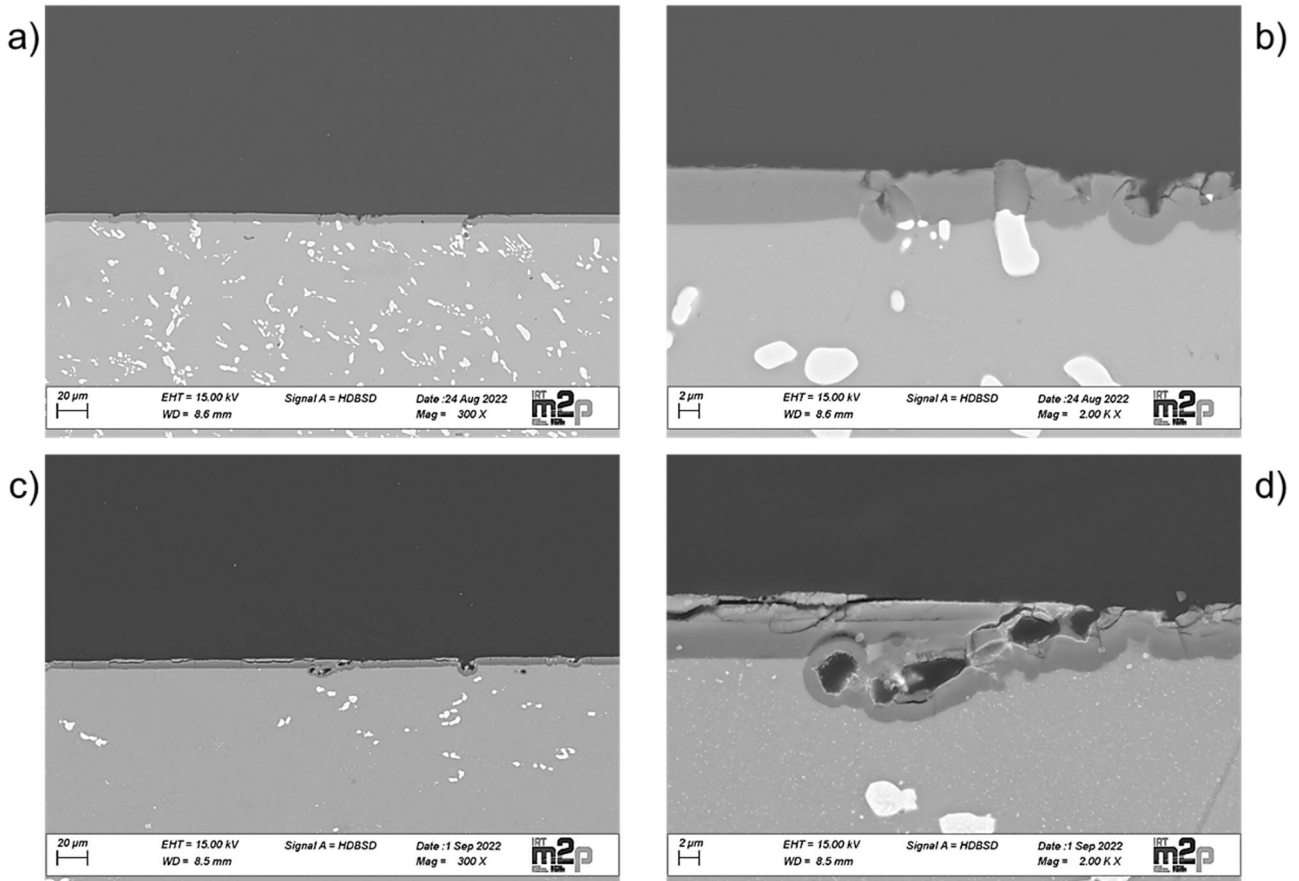


Figure III-7 : Observations en coupe MEB de la couche anodique (non imprégnée non colmatée) a) 2618A-T851 x300 b) 2618A-T851 x2K c) 2024-T351 x300 d) 2024-T351 x2K

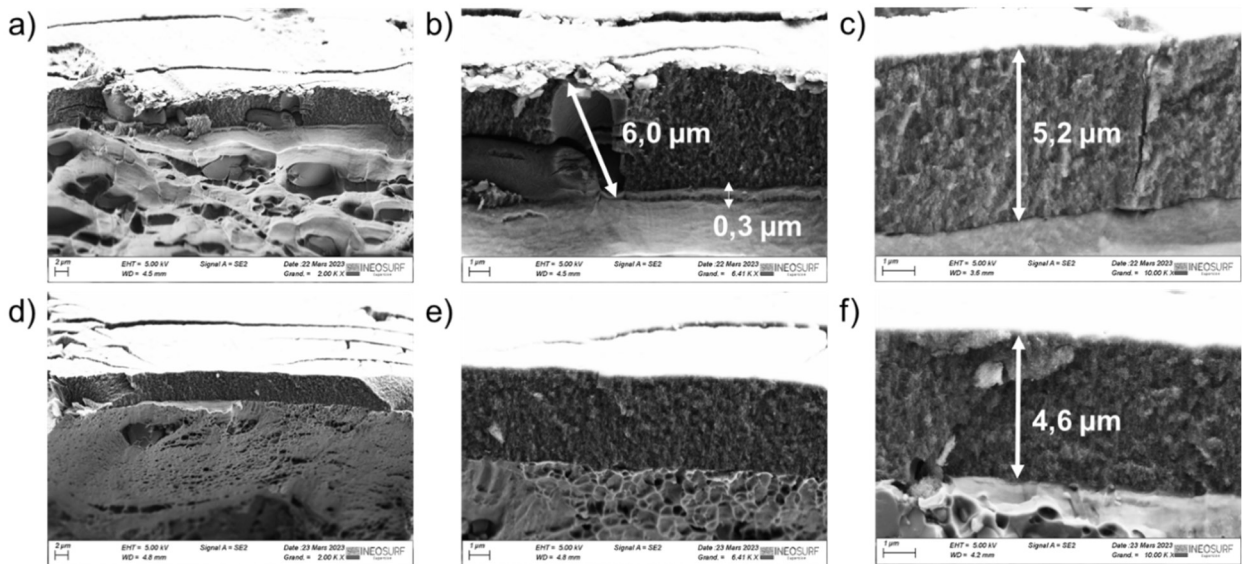


Figure III-8 : Observations en coupe MEB des fractographies de la couche anodique (non imprégnée non colmatée) a) 2618A-T851 x2K b) 2618A-T851 x6.41K c) 2618A-T851 x10K d) 2024-T351 x2K e) 2024-T351 x6.41K f) 2024-T351 x10K

### III.1.3. Etude de la porosité de la couche anodique (non imprégnée non colmatée)

Un essai de mesure B.E.T. a été réalisé sur les couches anodiques des deux alliages 2618A-T851 et 2024-T351. La couche anodique ne pouvant être séparée du substrat, de ce fait, la surface spécifique n'est pas exprimée en fonction de la masse de l'échantillon ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ) mais en fonction de la surface totale de l'échantillon  $\text{m}^2.\text{cm}^{-2}$ . La surface spécifique semble être similaire entre les deux alliages (Tableau III-3). Ces résultats sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus par Kevin Giffard sur une couche anodique réalisée à une tension entre 14 et 16 V avec une rampe de 3 V/min pour une durée de 15 min. La valeur de l'aire surfacique était égale à  $5,95.10^{-2} \text{ m}^2.\text{cm}^{-2}$  pour l'alliage 2024 (usiné 3 mm) [11].

**Tableau III-3 : Résultats mesure B.E.T. de la couche anodique sur alliage 2618A-T851 et 2024-T351**

Alliage	2618A-T851	2024-T351
Mesure B.E.T (aire surfacique)	$4.10^{-2} \pm 0,02 \text{ m}^2.\text{cm}^{-2}$	$4,75.10^{-2} \pm 0,03 \text{ m}^2.\text{cm}^{-2}$

De même, la mesure de la masse volumique, par pycnométrie à l'hélium, ne permet pas de révéler des différences « volumiques » de porosité entre les alliages 2618A-T851 et 2024-T351.

**Tableau III-4 : Résultats pycnométrie à l'hélium de la couche anodique sur alliage 2618A-T851 et 2024-T351**

Alliage	2618A-T851	2024-T351
Masse volumique	$2,76 \pm 0,002 \text{ g/cm}^3$ (Masse échantillon : 4,33 g)	$2,78 \pm 0,002 \text{ g/cm}^3$ (Masse échantillon : 4,35 g)
Volume	$1,57 \pm 0,001 \text{ cm}^3$	$1,57 \pm 0,001 \text{ cm}^3$

Dans la suite du chapitre, seuls les résultats sur l'alliage d'intérêt pour Safran Aircraft Engines, l'alliage 2618A-T851, sont présentés.

### III.1.4. Etude de la composition chimique de la couche anodique (non imprégnée non colmatée)

Le spectre haute résolution de l'orbitale atomique Al 2p de la couche anodique sur l'alliage 2618A-T851 (Figure III-9) avec un pic unique à une énergie de liaison de 74,4 eV (la largeur à mi-hauteur égale à 1,7 eV) indique un environnement oxygéné autour de centres Al(III) comme dans les phases  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

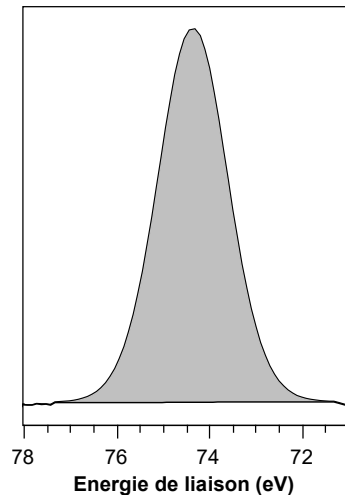


Figure III-9 : Spectre XPS haute résolution Al 2p du système OAS sur alliage 2618A-T851

### III.1.5. Tenue à la corrosion de la couche anodique (non imprégnée non colmatée) sur alliage 2618A-T851

Le cycle d’anodisation dite « fine épaisseur » (inférieure à 7  $\mu\text{m}$ ) correspond à la configuration principalement étudiée. Deux autres cycles d’anodisation (cycle 2 et 3), définis par l’industriel et permettant d’obtenir une couche anodique plus épaisse, ont, ponctuellement, été testés. Les épaisseurs des couches anodiques indiquées dans le Tableau III-5 ont été mesurées à l’aide d’un permascopie de Foucault. Ce tableau met en exergue l’influence de l’épaisseur de la couche anodique sur les performances de tenue à la corrosion de l’alliage 2618A-T851 anodisé. En effet, la couche anodique la plus fine (épaisseur de 5,2  $\mu\text{m}$ ), présente une corrosion généralisée après 24 heures d’exposition au brouillard salin neutre. Les couches anodiques, obtenues avec les deux autres cycles, ont une épaisseur plus importante, respectivement égale à 10,7  $\mu\text{m}$  et 14,4  $\mu\text{m}$ . Leur exposition au brouillard salin neutre n’engendre pas de corrosion généralisée, seulement un certain nombre de piqûres de corrosion. Par conséquent, une couche anodique plus épaisse semble être plus protectrice contre la corrosion.

Tableau III-5 : Résultats brouillard salin neutre sur couche anodique OAS (non imprégnée non colmatée) sur alliage 2618A-T851 OAS en fonction de l’épaisseur de la couche

Cycle d’anodisation sur alliage 2618A-T851	Epaisseur ( $\mu\text{m}$ )	Nombre de piqûres après 24 heures	Nombre de piqûres après 504 heures
Fine épaisseur	5,2	Corrosion généralisée	
Cycle 2	10,7	14	16
Cycle 3	14,4	2	8

La couche anodique sulfurique est une couche « duplex » constituée d’une couche barrière d’une dizaine de nanomètres et d’une couche poreuse de plusieurs micromètres (Figure III-8). Les

travaux de Najat Chahboun ont montré que l'épaisseur de la couche barrière, correspondant à la partie protectrice de la couche anodique duplex, augmentait avec la tension [12]. De plus, la morphologie de la couche peut également être modifiée avec la tension appliquée [13]. En revanche, la durée d'anodisation n'impacte que l'épaisseur de la couche anodique [13, 14]. Par ailleurs, comme vu auparavant, la tenue à la corrosion de la couche anodique peut également être impactée par les défauts potentiellement présents dans la couche anodique. Comme l'a montré la fractographie (Figure III-8), des particules intermétalliques sont présentes aléatoirement au sein de la couche anodique sur l'alliage 2618A-T851. D'après la littérature, ces défauts peuvent engendrer généralement une augmentation de la concentration des contraintes résiduelles au sein de la couche affectant davantage la tenue en fatigue de l'alliage anodisé [15, 16]. Malgré de plus faibles performances de tenue à la corrosion, le choix de la mise en œuvre d'une anodisation sulfurique dite « fine épaisseur » sur l'alliage 2618A-T851, s'explique par le fait qu'une faible épaisseur limite la diminution des propriétés de tenue en fatigue [17, 18, 19]. Par conséquent, les performances de tenue à la fatigue d'un système sont souvent privilégiées au détriment de la tenue à la corrosion qui peut notablement être améliorée avec l'application de divers traitements de surface.

### III.2. Etude du système anodisé-imprégné Cr(III)/Zr(IV) (non colmaté)

L'oxydation anodique sulfurique « fine épaisseur » nécessite d'être dès lors protégée pour entraver le passage des espèces agressives lors de son exposition dans un environnement corrosif. Dans le procédé de traitement de surface, l'étape qui suit l'anodisation est appelée : imprégnation, elle est réalisée par immersion de la pièce dans une solution commerciale à base de chrome III et zirconium IV. Pour rappel, depuis l'entrée en vigueur de la réglementation REACH en 2007, le groupe SAFRAN a mené de nombreuses études concernant la substitution du chrome VI, certes dans les procédés de conversion mais également dans le procédé d'anodisation/colmatage. Un des candidats au remplacement de l'oxydation anodique chromique (OAC) qui sort du cadre REACH est l'oxydation anodique sulfurique (OAS) étudiée dans ce travail de thèse. En ce qui concerne la substitution du colmatage au dichromate de potassium que l'on retrouve dans les procédés classiques de protection, les derniers travaux de recherche ont abouti à un colmatage de la couche anodique en deux étapes : une imprégnation dans un milieu Cr(III)/Zr(IV) suivie d'un colmatage hydrothermal avec possibilité d'ajout d'additifs. Pour l'imprégnation, trois solutions commerciales à base de fluorozirconates de potassium  $K_2ZrF_6$  et de sulfates de chrome  $Cr_2(SO_3)_4$  peuvent être appliquées. Chacune de ces solutions contient un rapport molaire Cr/Zr différent. Ces solutions sont initialement destinées à la conversion chimique (procédé connu sous le nom de « TCP » pour Trivalent Chromium Process) afin de remplacer les couches de conversion au chrome hexavalent. Cependant, l'usage de ces solutions a été détourné pour « imprégner » les couches anodiques. Dans un premier temps, l'étude porte sur l'imprégnation Cr(III)/Zr(IV), réalisée avec la solution commerciale Lanthane 613.3 (développée par MacDermid®). Les deux autres



solutions commerciales, SurTec650 (développée par SurTec®) et TCS (développée par Socomore®), sont ensuite présentées.

### III.2.1. Etude du système anodisé-imprégné Cr(III)/Zr(IV) (non colmaté) sur alliage 2618A-T851 : OAS + Lanthane 613.3

#### III.2.1.1. Composition chimique du système : OAS + Lanthane 613.3

La Figure III-10 correspond aux analyses MEB-EDX et permet de visualiser la répartition des principaux éléments issus de l'imprégnation, c'est-à-dire le zirconium, le fluor et le chrome. La précipitation de ces éléments a lieu sur la partie supérieure de la couche anodique ainsi qu'au niveau des intermétalliques présents. Ces résultats corroborent ceux obtenus par Najat Chahboun indiquant un « tapissage » des particules intermétalliques piégées dans la couche anodique ainsi qu'une obturation des microcavités [12]. Sur la Figure III-10, le fluor semble présent dans le substrat (coloration des zones blanches), cette surbrillance est due aux valeurs d'énergies des raies  $K\alpha$  très proches entre l'élément fluor (0,677 keV) et le fer (0,705 keV). Ce faible écart (0,028 keV) induit donc une surbrillance commune entre le fer et le fluor au niveau des intermétalliques alors qu'ils ne sont composés que d'aluminium, de fer et de nickel ( $Al_9FeNi$ ).

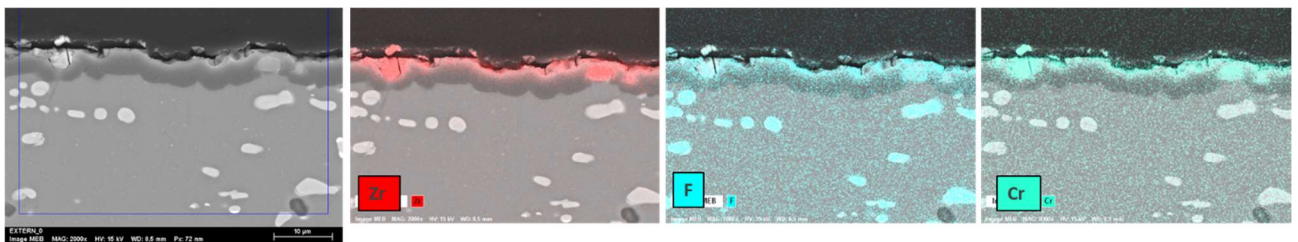


Figure III-10 : Analyses MEB-EDX sur des zones avec défauts des systèmes a) OAS + Lanthane 613.3

Pour accéder à la répartition des environnements chimiques à travers la couche anodisée-imprégnée, des profils de répartition XPS sont obtenus grâce au couplage décapage ionique à l'argon ( $Ar^+$ )/analyse XPS. Le traitement mathématique de chaque spectre haute résolution, associé aux éléments présents sur chaque niveau de surface décapée, permet de construire un profil de répartition qui correspond au pourcentage atomique en fonction du temps total de décapage. Comme les teneurs peuvent varier de plusieurs ordres de grandeur suivant l'élément analysé, les profils sont exprimés avec une double échelle sur l'axe des ordonnées pour faciliter la lecture. Généralement, les concentrations (exprimées en %at.) du zirconium, fluor et chrome (et le sodium dans le cas du colmatage) sont exprimées sur l'axe de gauche et celles de l'aluminium, l'oxygène (et le silicium dans le cas du colmatage) sur l'axe de droite. De plus, pour chaque système étudié, un tableau répertorie, les énergies de liaison et la largeur à mi-hauteur, toutes deux exprimées en eV, ainsi que les concentrations en %at. pour un temps de décapage donné pour l'ensemble des éléments chimiques présents.

La Figure III-11 représente le profil de répartition XPS du système anodisé-imprégné Cr(III)/Zr(IV) et confirme la précipitation du zirconium et du chrome dans la partie supérieure de la couche anodique. En effet, la concentration atomique en zirconium, après seulement 120 secondes de décapage ionique, est égale à 22 %at. alors que celle de l'aluminium est inférieure à 10 %at. Le signal du fluor, également présent dès l'extrême surface (~ 7 %at.), présente un maximum (21 %at.) décalé par rapport au signal du zirconium alors que ces deux éléments sont apportés par l'espèce en solution  $K_2ZrF_6$ . D'autre part, l'augmentation de la concentration en fluor semble être corrélée avec l'augmentation du signal de l'aluminium et la diminution de celui de l'oxygène vers 660 secondes de décapage. Ce constat suggérerait un échange des fluorures entre le zirconium et l'aluminium. Les analyses EDS réalisées par Najat Chahboun révélèrent que le fluor était davantage présent à l'interface « film de colmatage/couche anodisée », autrement dit à l'interface entre la couche d'imprégnation et la couche anodique [12]. Cette observation est à rapprocher du spectre haute résolution de l'aluminium qui indique que l'aluminium peut être présent sous deux environnements chimiques différents :  $AlO_xF_y$  et  $Al_2O_3/Al(OH)_3$  (Figure III-12). Après 660 secondes de décapage, l'environnement fluoré associé à l'aluminium atteint une proportion égale à 41,1 % par rapport à la teneur totale en aluminium, cela coïncide avec le maximum de concentration atomique du fluor. Par conséquent, ce constat semble indiquer que les mécanismes réactionnels associés à l'imprégnation Cr(III)/Zr(IV) qui implique une réaction entre le fluor et l'aluminium. Toutefois, la proportion d'oxydes-hydroxydes d'aluminium reste majoritaire dans toute la profondeur. Le Tableau III-6, répertoriant les données XPS associées aux environnements chimiques, indique que l'énergie de liaison Al 2p est environ égale à 74,4 eV avec une largeur à mi-hauteur (FWHM) égale à 1,7 eV et correspond à un environnement (hydr)oxyde d'aluminium III. L'environnement fluoré engendre quant à lui une composante Al 2p située, à plus haute énergie pour l'aluminium, vers 75,6 eV (FWHM égale à 1,8 eV) et un pic F 1s à environ 685,0 eV (FWHM de l'ordre de 2,0 eV). La base de données NIST (en anglais « National Institute of Standards and Technology ») répertorie des énergies de liaison Al 2p associées à  $AlF_3$  situées entre 76,3 et 77,1 eV et des énergies de liaison F 1s de l'ordre 687,8 eV [20, 21]. Il est toutefois possible de trouver une énergie de liaison plus basse (~ 75,8 eV) correspondant à un environnement mixte oxyfluoré du type  $AlF_x(OH)_y \cdot H_2O$  [20]. D'autre part, Chidambaram *et al.* ont identifié un environnement fluoré de type  $Na_3AlF_6$  à 75,3 eV (FWHM égale à 1,8 eV) [22]. Concernant, l'énergie de liaison du fluor pour l'orbitale F 1s, Marion Ely identifie les oxyfluorures d'aluminium, dans les couches de conversion TCP, avec une énergie de liaison pour l'orbitale F 1s égale à 686,8 eV (FWMH : 2,3 eV) [23]. Cette énergie de liaison peut également correspondre à un environnement de type  $AlF_3$  [24].

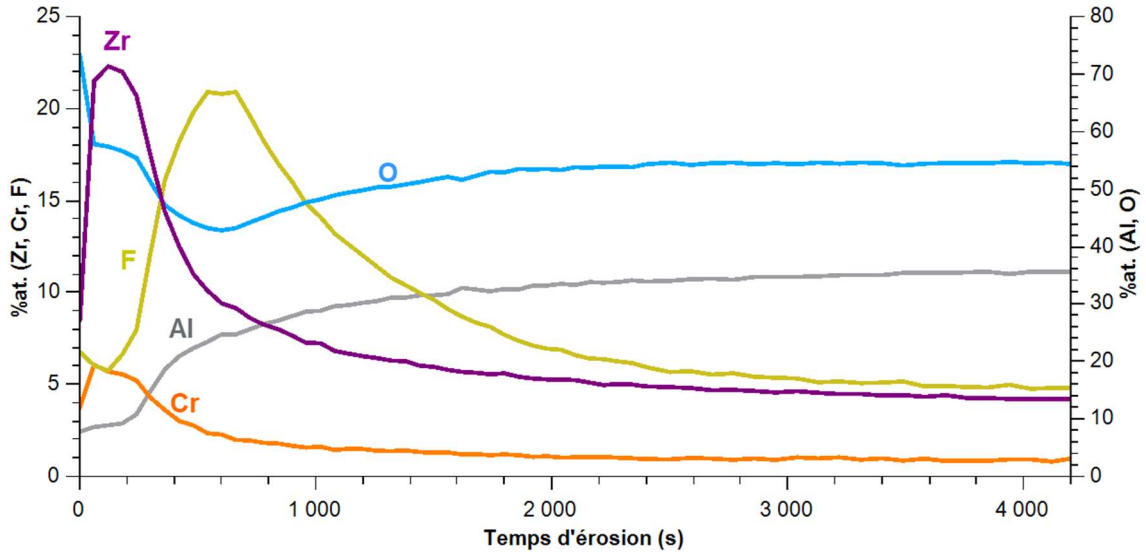


Figure III-11 : Profil de répartition XPS des systèmes 2618A-T851 OAS + Lanthane 613.3

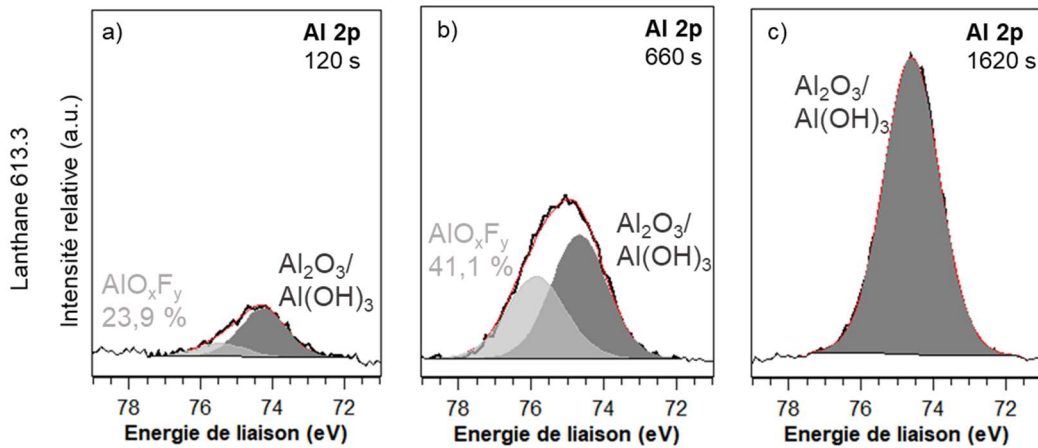


Figure III-12 : Spectres XPS haute résolution Al 2p des systèmes appliqués sur 2618A-T851 a-c) OAS + Lanthane 613.3 après 120 s, 660 s et 1620 s de décapage ionique  $Ar^+$ , le pourcentage indiqué correspond au pourcentage relatif de l'espèce  $AlO_xF_y$  par rapport au pourcentage total de Al

D'après la Figure III-13, le zirconium est majoritairement sous forme d'oxyde  $ZrO_2$ . Cependant, en profondeur l'apparition d'espèces fluorées, sous forme  $ZrO_xF_y$  devient plus visible, à partir de 660 secondes soit le pic maximum de la concentration en fluor. Néanmoins, la proportion en oxyfluorures de zirconium reste inférieure à 10 %. Ce type d'environnement a déjà été détecté dans des systèmes de conversion chimique de type Cr(III)/Zr(IV) (conversion TCP) [22, 24]. Pour rappel, les spectres haute résolution sont calibrés sur l'orbitale atomique Zr  $3d_{5/2}$  du l'oxyde de zirconium  $ZrO_2$  égale à 182,4 eV (FWMH comprise entre 1,3 et 1,6 eV). Le Tableau III-6 indique que les environnements fluorés se situent à des énergies de liaison plus hautes, à 183,2 eV pour l'orbitale Zr  $3d_{5/2}$  et à 185,6 eV pour l'orbitale Zr  $3d_{3/2}$  (FWMH égales 1,9 eV). Le décalage des énergies de liaison des environnements chimiques fluorés vers les hautes énergies s'explique par la valeur d'électronégativité du fluor, égale à 3,98, qui est supérieure à celle de l'oxygène (3,44)

selon l'échelle de Pauling [11]. Dou *et al.* mentionnent également des énergies de liaison pour le doublet Zr 3d<sub>5/2-3/2</sub> similaires pour des espèces de type F-ZrO<sub>2</sub> à 183,6-185,78 eV ou dans un autre cas à 183,44-185,85 eV avec une largeur à mi-hauteur environ égale à 1,3 eV [26]. Les travaux de thèse de Marion Ely portant sur les couches de conversion TCP font également état d'un environnement chimique fluoré Zr-F correspondant, pour les orbitales Zr 3d<sub>5/2</sub> et Zr 3d<sub>3/2</sub>, aux énergies de liaison, respectives, égales à 182,9 eV et 185,4 eV, avec une largeur à mi-hauteur égale à 1,6 eV [23]. De même, Najat Chahboun dans son étude sur le colmatage au Cr(III)/Zr(IV) révélait des énergies de liaison de Zr-F égales à 183,1 eV (Zr 3d<sub>5/2</sub>) et 185,5 eV (Zr 3d<sub>3/2</sub>), avec une FMWH égale à 1,4 eV [12]. La Figure III-14 correspond au profil de répartition des environnements chimiques liés au zirconium et rappelle aussi la concentration totale de zirconium en fonction du temps d'érosion. Ce profil confirme que l'oxyde de zirconium est l'espèce majoritaire alors que les oxyfluorures de zirconium représentent une concentration relativement faible. De plus, à 660 secondes de décapage ionique, correspondant au maximum de la concentration en fluor, une légère augmentation de ZrO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> est observée comme le fluor est davantage lié à l'aluminium à cette profondeur (Figure III-12).

La Figure III-15, correspondant aux spectres haute résolution du chrome, indique que l'environnement chimique majoritaire correspondrait à un environnement du type oxyde et/ou hydroxyde de Cr(III) avec une énergie de liaison égale à 575,9 eV (FWMH comprise entre 3,2 et 3,6 eV). L'énergie de liaison est légèrement inférieure à celles des références associées à l'hydroxyde de chrome Cr(OH)<sub>3</sub> : 577,4 eV (FWMH : 2,6 eV) et l'oxyde de chrome Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 577,3 eV (FWMH : 1,3 eV). De même, dans la littérature les énergies de liaisons citées pour des environnements de type Cr(III) sont généralement situées vers 577 eV [12, 23]. Le couplage décapage ionique Ar<sup>+</sup>/analyses XPS peut engendrer une réduction sous faisceau du chrome. Le traitement mathématique du signal nécessite dans ce cas d'ajouter une composante vers 573,7 - 574,2 eV (FWMH égale à 2,0 eV), qui doit toute même être comptabilisée dans la table de composition comme étant initialement du chrome III.

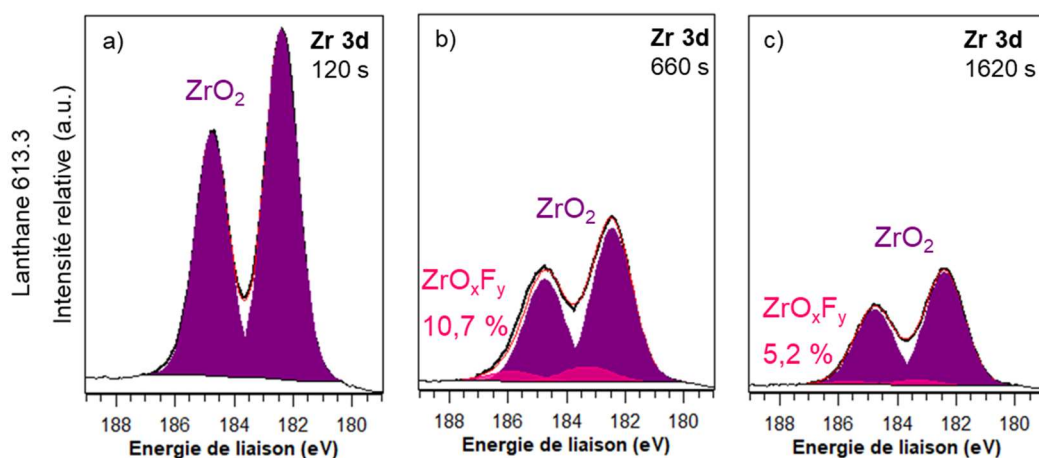


Figure III-13 : Spectres XPS haute résolution Zr 3d des systèmes appliqués sur 2618A-T851 a-c) OAS + Lanthane 613.3 après 120 s, 660 s et 1620 s de décapage ionique Ar<sup>+</sup>, le pourcentage indiqué

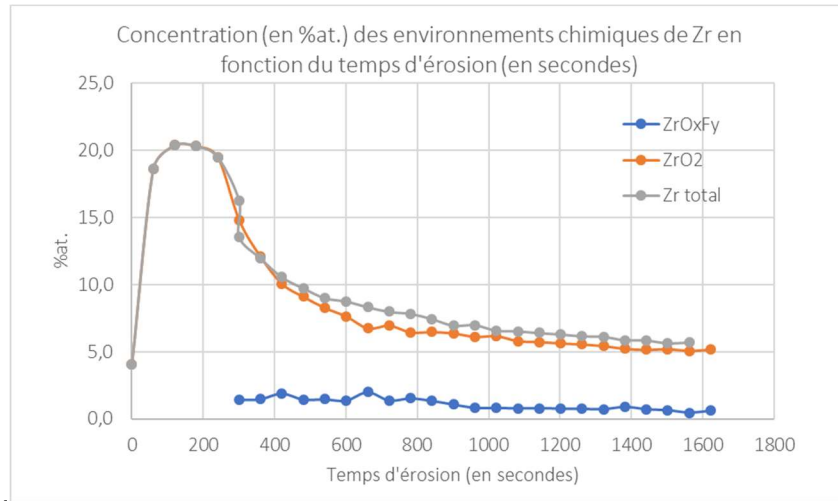


Figure III-14 : Profil de répartition du zirconium total (en gris) et des environnements chimiques associés  $ZrO_2$  (en orange) et  $ZrO_xF_y$  (en bleu) pour le système sur alliage 2618A-T851 OAS + Lanthane 613.3

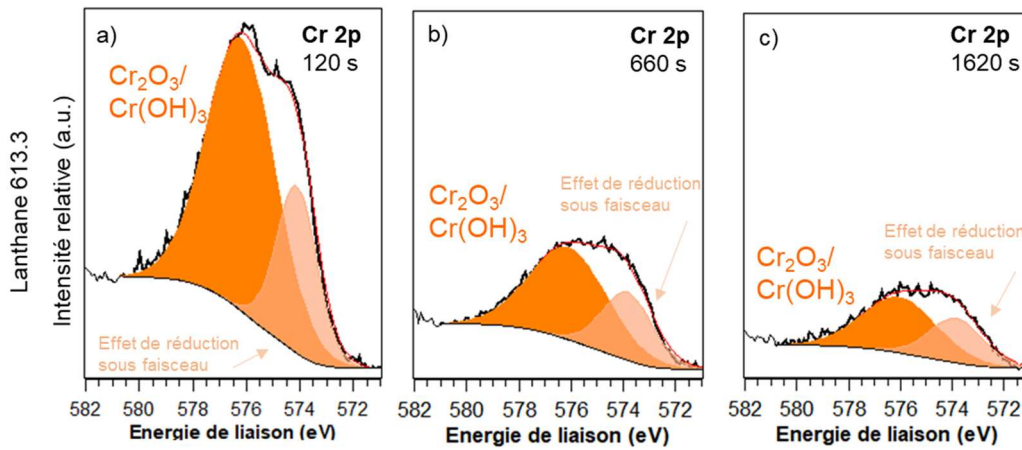


Figure III-15 : Spectres XPS haute résolution Cr 2p des systèmes appliqués sur 2618A-T851 a-c) OAS + Lanthane 613.3 après 120 s, 660 s et 1620 s de décapage ionique  $Ar^+$

Tableau III-6 : Récapitulatif des données XPS associées aux environnements chimiques identifiés pour le système OAS + Lanthane 613.3

Temps d'érosion	Orbitale atomique	Environnement chimique associé	Energie de liaison (eV) (Largeur à mi-hauteur (eV))	Concentration (%at.)
				C 1s à 0 s : 52,2 %at. C 1s à 60 s : 10,8 %at.
120 s	Al 2p	Oxyde/hydroxyde	74,2 (1,7)	7,5
		Oxyfluorure	75,8 (1,8)	1,1
	Cr 2p <sub>3/2</sub>	Oxyde/hydroxyde	576,1 (3,2) 574,2 (1,3)	5,7 1,1
	F 1s	Oxyfluorure	684,9 (1,9)	5,7

	O 1s	Oxyde	530,2 (1,4)	44,7
		Hydroxyde/Oxyfluorure	531,7 (1,8)	12,4
	Zr 3d <sub>5/2</sub>	Oxyde	182,4 (1,3)	13,1
	Zr 3d <sub>3/2</sub>		184,8 (1,3)	8,8
660 s	Al 2p	Oxyde/hydroxyde	74,4 (1,7)	11,6
		Oxyfluorure	75,6 (1,8)	13,0
	Cr 2p <sub>3/2</sub>	Oxyde/hydroxyde	575,9 (3,6)	1,9
			573,8 (2,0)	0,6
	F 1s	Oxyfluorure	685,1 (2,0)	8,0
			686,3 (2,1)	12,6
	O 1s	Oxyde	530,2 (1,5)	18,3
		Hydroxyde	531,2 (1,6)	16,4
			532,6 (1,9)	8,7
	Zr 3d <sub>5/2</sub>	Oxyde	182,4 (1,6)	4,2
Zr 3d <sub>3/2</sub>			184,8 (1,6)	2,8
Zr 3d <sub>5/2</sub>	Oxyfluorure	183,2 (1,9)	1,2	
	Zr 3d <sub>3/2</sub>		185,6 (1,9)	0,8
1620 s	Al 2p	Oxyde/hydroxyde	74,7 (1,8)	32,6
	Cr 2p <sub>3/2</sub>	Oxyde/hydroxyde	575,8 (3,6)	1,1
			573,7 (2,4)	0,4
	F 1s	Oxyfluorure	685,4 (2,5)	8,7
	O 1s	Oxyde	530,3 (1,6)	24,9
		Hydroxyde	531,3 (1,6)	21,3
			532,6 (1,9)	5,3
	Zr 3d <sub>5/2</sub>	Oxyde	182,4 (1,6)	3,1
Zr 3d <sub>3/2</sub>			184,8 (1,6)	2,1
Zr 3d <sub>5/2</sub>	Oxyfluorure	183,2 (1,8)	0,4	
	Zr 3d <sub>3/2</sub>		185,6 (1,8)	0,3

L'ensemble des données XPS montrent que la couche d'imprégnation est principalement formée d'oxydes de zirconium, ZrO<sub>2</sub>, et d'un environnement mixte d'oxydes/hydroxydes de chrome Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr(OH)<sub>3</sub> en proche surface. Néanmoins, la présence d'oxyfluorures est généralement indésirable d'après les domaines de prédominances de ces espèces. Kraš *et al.* ont actualisé les données thermodynamiques du zirconium en milieu aqueux et mis à jour les diagrammes potentiel-pH et de prédominance du zirconium [25]. Le diagramme de prédominance du zirconium illustre un large domaine de prédominance de l'espèce hydroxyde (en gris) en milieu acide et alcalin (Figure III-16). A l'inverse les espèces fluorées ont un domaine prédominance (en vert) plus restreint par rapport à l'hydroxyde, il s'agit donc d'espèces indésirables au sein du matériau. Le





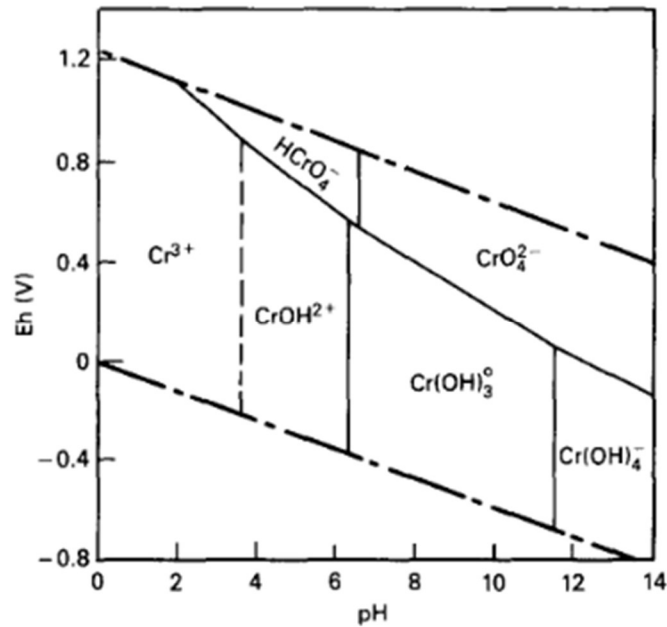


Figure III-18 : Diagramme potentiel-pH du chrome en milieu aqueux [29]

### III.2.1.2. Tenue à la corrosion du système : OAS + Lanthane 613.3

Pour évaluer l'apport de l'étape d'imprégnation sur la tenue à la corrosion de l'alliage 2618A-T851 anodisé-imprégné, trois éprouvettes de cette même configuration ont été placées au brouillard salin neutre. Les résultats, rapportés dans le Tableau III-7, mettent en avant l'amélioration de tenue à la corrosion de la couche anodique imprégnée dans un milieu Cr(III)/Zr(IV). Après 24 heures d'exposition au brouillard salin neutre, la couche anodique « fine épaisseur » (sans imprégnation) subit une corrosion généralisée alors que la couche anodique imprégnée présente « seulement » une vingtaine de piqûres de corrosion. Cette même configuration ne présente toujours pas de corrosion généralisée après 1770 heures de brouillard salin neutre mais un plus grand nombre de piqûres de corrosion (35-40 piqûres). Ces résultats illustrent bien l'amélioration conférée par la couche d'imprégnation, composée majoritairement d'espèces stables en milieu aqueux du type oxydes-hydroxydes de chrome et de zirconium. Néanmoins, le nombre de piqûres reste encore élevé pour satisfaire aux exigences du secteur aéronautique. Ces résultats peuvent en partie s'expliquer par les résultats des analyses XPS qui ont montré une concentration atomique en fluor importante (21 %at.) en surface du matériau étudié qui n'est pas bénéfique pour la tenue à la corrosion ; les espèces fluorées du zirconium présentent en effet un domaine de stabilité inférieur à celui de l'hydroxyde de zirconium, et il est connu par ailleurs que le fluor peut favoriser la corrosion par piqûres [12]. Par conséquent, la protection apportée par les oxydes de zirconium et de chrome, établis lors de l'imprégnation, ne semble pas suffisante pour contrebalancer suffisamment l'instabilité issue de la présence du fluor. Il semblait, donc, nécessaire de renforcer cette configuration avec l'intégration, dans la gamme de traitement de surface, d'une troisième étape dite de « colmatage ».



Tableau III-7 : Résultats brouillard salin neutre sur alliage 2618A-T851 des systèmes : OAS + Lanthane 613.3

Traitement	Nombre de piqûres à 24 h [Moyenne]	Nombre de piqûres à 476 h	Nombre de piqûres à 1770 h
OAS	Corrosion généralisée		
OAS + Lanthane 613.3	25/15/15 [18]	25/25/25 [25]	30/40/40 [37]

Afin de consolider l'étude de la couche d'imprégnation en milieu Cr(III)/Zr(IV), deux autres solutions commerciales, contenant différentes concentrations en chrome et zirconium, ont été testées.

### III.2.2. Etude du système anodisé-imprégné Cr(III)/Zr(IV) avec d'autres solutions commerciales : SurTec650 et TCS

#### III.2.2.1. Composition chimique des systèmes : OAS + SurTec650 et OAS + TCS

Quelle que soit la solution commerciale, le zirconium et le chrome sont, respectivement, présents en solution sous forme de fluorozirconates de potassium  $K_2ZrF_6$  et de sulfates de chrome  $Cr_2(SO_4)_3$ . La Figure III-19 correspondant aux analyses MEB-EDX permet de visualiser la précipitation du zirconium et du chrome sur la partie supérieure de la couche anodique ainsi qu'au niveau des intermétalliques, quelle que soit la solution d'imprégnation appliquée. La répartition du chrome semble cependant peut-être un peu plus diffuse dans le matériau pour les imprégnations de Surtec650 et TCS.

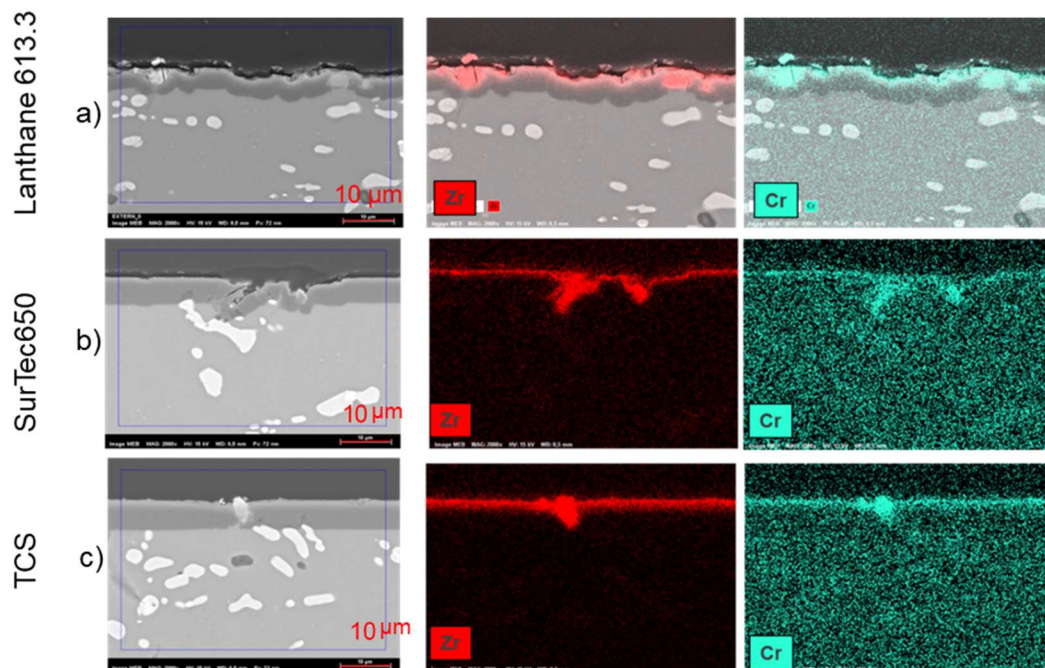


Figure III-19 : Analyses MEB-EDX des systèmes a) OAS + Lanthane 613.3 b) OAS + SurTec 650 c) OAS + TCS

La Figure III-20 représente les profils de répartition XPS des trois systèmes anodisés et imprégnés : Lanthane 613.3, Surtec650 et TCS. Les mesures d'épaisseur réalisées à partir des micrographies MEB ne varient pas d'un traitement d'imprégnation à l'autre mais les profils de concentrations XPS révèlent cependant quelques différences. Contrairement au système imprégné avec la solution Lanthane 613.3, les profils de concentrations en profondeur des imprégnations Surtec650 et TCS montrent quant à eux un plateau de concentration maximale de zirconium et chrome présent sur environ 800 secondes de décapage ionique. Les concentrations maximales en chrome et zirconium sont, néanmoins, relativement similaires entre les trois solutions commerciales (environ 25 %at. de zirconium et 5 %at. de chrome) avant la redescente quantitative. Pour les trois imprégnations, le taux maximal de fluor est observé après celui du zirconium et suit une évolution relativement proche de celle de l'aluminium, ce qui tendrait à confirmer plutôt la réaction des fluorures avec l'aluminium. Cependant, le pourcentage atomique du fluor passe par un maximum plus marqué pour l'imprégnation Lanthane 613.3 (~22%at.) que pour les deux autres configurations (respectivement 13 %at. et 8 %at. pour le SurTec650 et le TCS). Contrairement aux concentrations identiques en zirconium et chrome pour les trois systèmes, la teneur en fluor varie d'un système à l'autre. Il ne semble, cependant, pas y avoir de relation avec les rapports molaires Cr/Zr initialement présents dans les solutions d'imprégnation car le SurTec650 qui contient le moins de fluorozirconates, engendre une teneur en zirconium et chrome, dans le matériau, équivalente aux deux autres imprégnations mais une teneur en fluor plus faible. De même, le système imprégné au TCS, qui est la solution d'imprégnation à plus forte teneur en zirconium, ne contient pas plus de zirconium dans sa couche que les autres systèmes et ne présente pas la teneur en fluor la plus élevée. Ces différences de comportement malgré des protocoles expérimentaux identiques (température, pH, durée d'immersion) pourraient s'expliquer par la présence de divers additifs dans les solutions d'imprégnations commerciales [23]. De façon plus précise, d'après la littérature la solution commerciale de Lanthane 613.3 contiendrait également des fluorures d'ammonium  $\text{NH}_4\text{F}$  ce qui pourrait expliquer la plus forte teneur en fluor [12].

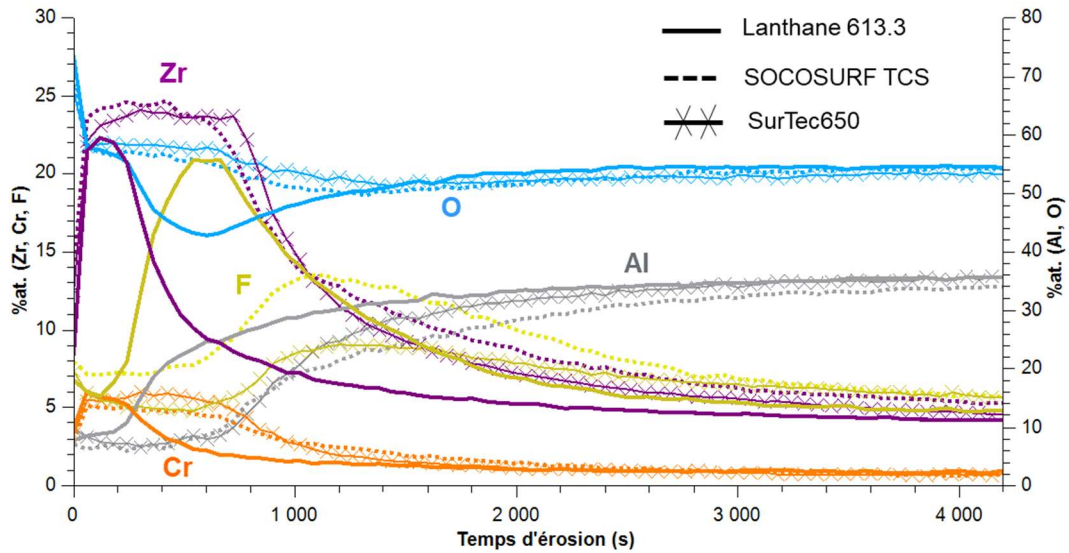


Figure III-20 : Profil de répartition XPS des systèmes 2618A-T851 OAS + Lanthane 613.3 (trait plein), OAS + TCS (pointillés) et OAS + SurTec650 (symbole croix)

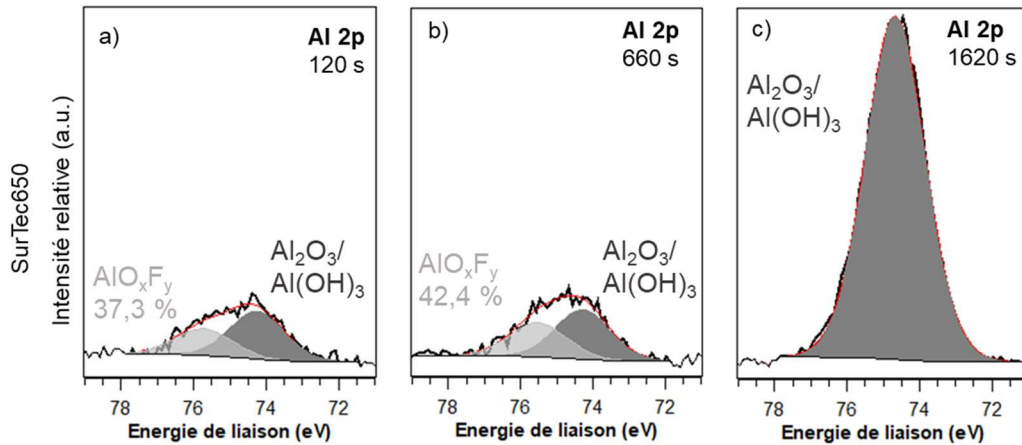


Figure III-21 : Spectres XPS haute résolution Al 2p des systèmes appliqués sur 2618A-T851 a-c) OAS + SurTec650 après 120 s, 660 s et 1620 s de décapage ionique  $Ar^+$

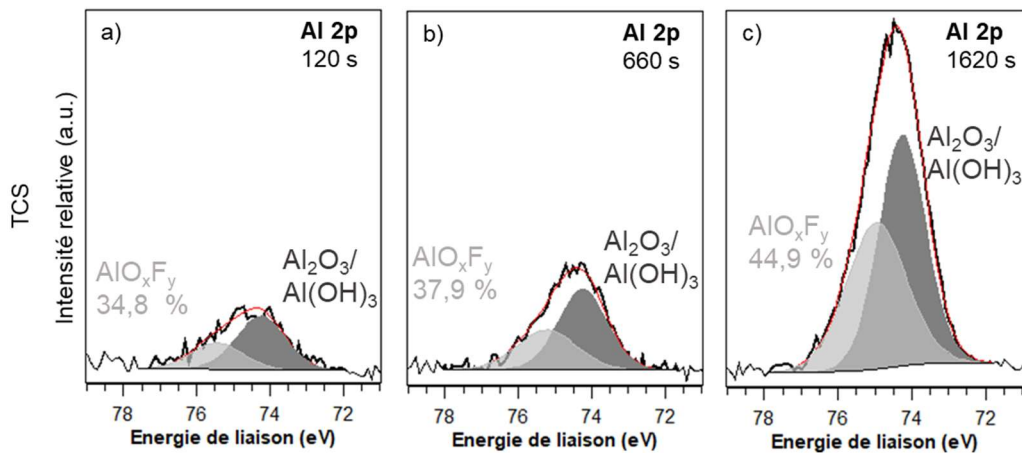


Figure III-22 : Spectres XPS haute résolution Al 2p des systèmes appliqués sur 2618A-T851 a-c) OAS + TCS après 120 s, 660 s et 1620 s de décapage ionique  $Ar^+$

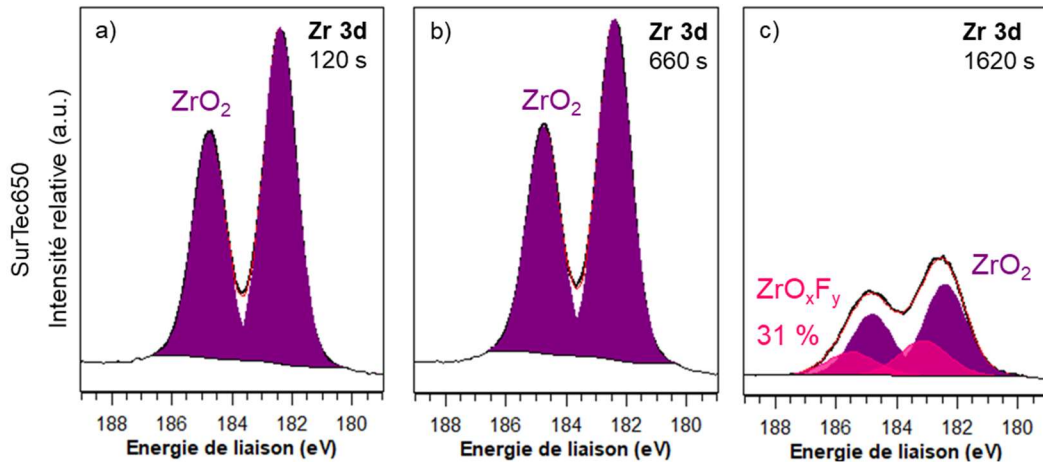


Figure III-23 : Spectres XPS haute résolution Zr 3d des systèmes appliqués sur 2618A-T851 a-c) OAS + SurTec650 après 120 s, 660 s et 1620 s de décapage ionique Ar<sup>+</sup>, le pourcentage correspond au pourcentage relatif de l'espèce ZrO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> par rapport au pourcentage total de Zr

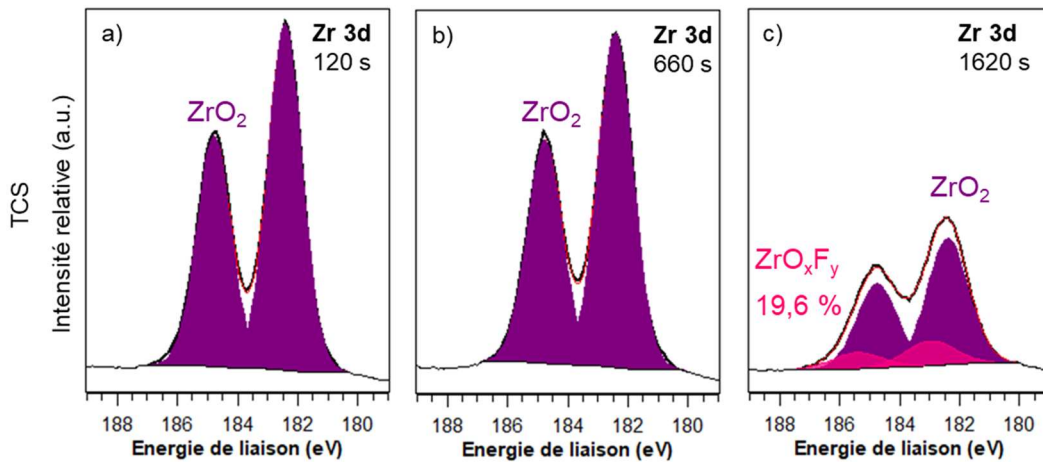


Figure III-24 : Spectres XPS haute résolution Zr 3d des systèmes appliqués sur 2618A-T851 a-c) OAS + TCS après 120 s, 660 s et 1620 s de décapage ionique Ar<sup>+</sup>

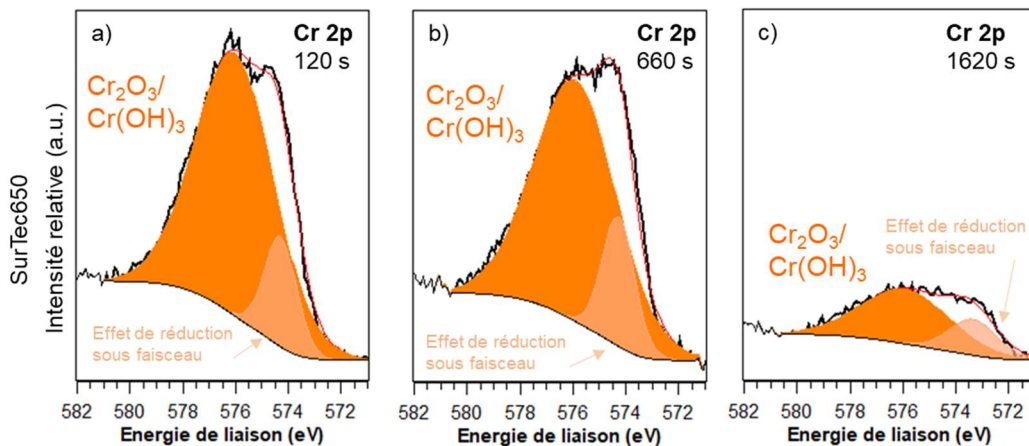


Figure III-25 : Spectres XPS haute résolution Cr 2p des systèmes appliqués sur 2618A-T851 a-c) OAS + SurTec650 g-i) OAS + TCS après 120 s, 660 s et 1620 s de décapage ionique Ar<sup>+</sup>

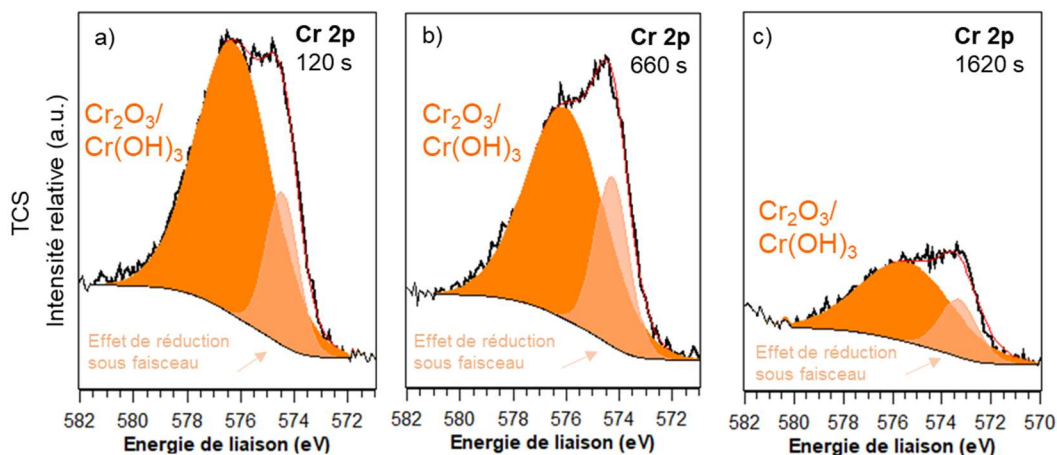


Figure III-26 : Spectres XPS haute résolution Cr 2p des systèmes appliqués sur 2618A-T851 a-c) OAS + TCS après 120 s, 660 s et 1620 s de décapage ionique Ar<sup>+</sup>

Tableau III-8 : Récapitulatif des données XPS associées aux environnements chimiques identifiés pour le système OAS + SurTec650 et OAS + TCS

Temps d'érosion	Orbitale atomique	Environnement chimique associé	OAS + TCS		OAS + SurTec650	
			Energie de liaison (FWHM) (en eV)	%at.	Energie de liaison (FWHM) (en eV)	%at.
				C 1s à 0 s : 48,8 %at. C 1s à 60 s : 10,9 %at.		C1s à 0 s : 39,6 %at. C1s à 60 s : 3,3 %at.
120 s	Al 2p	Oxyde/hydroxyde	74,2 (1,6) 75,5 (1,7)	4,3 2,3	74,3 (1,8) 75,7 (1,9)	4,7 2,8
	Cr 2p <sub>3/2</sub>	Oxyde et hydroxyde	574,5 (1,4) 576,3 (3,3)	1,0 4,1	574,3 (1,5) 576,0 (3,5)	0,8 4,6
	F 1 s	Oxyfluorure	685,1 (1,8) 686,1 (1,9)	6,4 0,8	685,1 (1,9) 686,6 (2,5)	4,0 1,5
	O 1s	Oxyde Hydroxyde et Oxyfluorure	530,3 (1,3) 531,7 (2,1)	41,0 16,3	530,2 (1,3) 531,5 (2,5)	37,3 21,2
	Zr 3d <sub>5/2</sub> Zr 3d <sub>3/2</sub>	Oxyde	182,4 (1,3) 184,8 (1,3)	14,4 9,6	182,4 (1,3) 184,8 (1,3)	13,9 9,3
660 s	Al 2p	Oxyde et hydroxyde	74,2 (1,6) 75,2 (1,9)	5,9 3,6	74,3 (1,8) 75,5 (1,9)	4,9 3,6
	Cr 2p <sub>3/2</sub>	Oxyde/hydroxyde	574,3 (1,5) 576,0 (3,5)	1,1 3,3	574,3 (1,5) 575,9 (3,7)	0,9 4,4
	F 1 s	Oxyfluorure	685,1 (1,8) 686,3 (1,9)	7,7 1,3	685,0 (1,8) 686,3 (2,5)	3,4 2,0
	O 1s	Oxyde Hydroxyde	530,3 (1,3) 531,6 (2,1)	38,8 15,8	530,2 (1,3) 531,4 (2,3)	36,7 20,6
	Zr 3d <sub>5/2</sub>	Oxyde	182,4 (1,4)	13,5	182,4 (1,3)	14,1



	Zr 3d <sub>3/2</sub>		184,8 (1,4)	9,0	184,7 (1,3)	9,4
1620 s	Al 2p	Oxyde/hydroxyde	74,3 (1,5)	14,1	74,7 (1,9)	29,4
			75,0 (1,9)	11,5		
	Cr 2p <sub>3/2</sub>	Oxyde/hydroxyde	573,3 (1,8)	0,5	573,4 (2,2)	0,4
			575,4 (4,5)	1,6	575,9 (4,0)	1,1
	F 1 s	Oxyfluorure	685,2 (2,0)	6,6	685,8 (2,6)	8,9
			686,2 (2,1)	5,1		
	O 1s	Oxyde	530,5(1,8)	29,0	530,0 (1,3)	6,0
Hydroxyde		531,5 (2,4)	21,5	530,9 (1,8)	33,8	
				532,3 (2,3)	11,9	
Zr 3d <sub>5/2</sub> Zr 3d <sub>3/2</sub>	Oxyde		182,4 (1,6)	4,9	182,4 (1,7)	3,6
			184,8 (1,6)	3,2	184,8 (1,7)	2,4
Zr 3d <sub>5/2</sub> Zr 3d <sub>3/2</sub>	Oxyfluorure		183,0 (2,0)	1,2	183,1 (1,9)	1,6
			185,4 (2,0)	0,8	185,5 (1,9)	1,1

### III.2.3. Bilan global du système anodisé-imprégné Cr(III)/Zr(IV)

En conclusion, la précipitation du zirconium et du chrome a lieu dans la partie supérieure de la couche anodique poreuse ainsi qu'au niveau des intermétalliques piégés, formant ainsi une couche d'imprégnation. Les analyses XPS, ont révélé que les environnements majoritaires correspondaient à l'oxyde de zirconium  $ZrO_2$ , à un mélange de phases d'oxydes-hydroxydes de chrome  $Cr_2O_3/Cr(OH)_3$  et d'aluminium  $Al_2O_3/Al(OH)_3$ . D'autre part, des oxyfluorures de zirconium ( $ZrO_xF_y$ ) et d'aluminium ( $AlO_xF_y$ ) ont également été détectés. La constante de dissociation  $K_d$  des espèces peut ici être un bon indicateur qui renseigne sur l'affinité entre un métal et un ligand et donc sur la stabilité de l'entité formée. Plus la valeur de  $K_d$  est faible, plus l'espèce formée sera donc stable. Un raisonnement identique peut être initié avec les constantes de solubilité : une faible valeur  $K_s$  indique que l'espèce formée est peu soluble donc plus stable. Smith et Martell ont répertorié un grand nombre de constantes de dissociation et de solubilité dans leur ouvrage « Critical Stability Constants » [30]. D'après le Tableau III-9, de façon générale, les hydroxydes possèdent des constantes de solubilité très faibles indiquant dans le cadre de ce travail une grande stabilité pour les trois composés présumés formés. Les hydroxydes de zirconium sont tout de même plus stables que les hydroxydes d'aluminium et de chrome. Les constantes de dissociation des fluorures potentiels sont également faibles dans chaque cas mais il est clair que le complexe  $ZrF_6^{2-}$  est plus stable que  $AlF_6^{3-}$ .

**Tableau III-9 : Valeurs des constantes de dissociation Kd des complexes et constante de solubilité Ks de composés d'aluminium, de zirconium et de chrome [30]**

	Constante de solubilité Ks		Constante de dissociation Kd
<b>Al(OH)<sub>3</sub></b>	10 <sup>-33,5</sup>	<b>AlF<sub>6</sub><sup>3-</sup></b>	10 <sup>-19,8</sup>
<b>Zr(OH)<sub>4</sub></b>	10 <sup>-54,1</sup>	<b>ZrF<sub>6</sub><sup>2-</sup></b>	10 <sup>-28,3</sup>
<b>Cr(OH)<sub>3</sub></b>	10 <sup>-29,8</sup>	<b>CrF<sub>3</sub></b>	10 <sup>-10,2</sup>

Par ailleurs, le diagramme de prédominance des espèces Zr-F (Figure III-16) indique que les espèces associées au fluor sont moins stables que des espèces types oxydes-hydroxydes : leur présence ne maintiendrait donc pas une inertie chimique identique au sein du matériau.

L'ensemble des études, évoquées dans les prochaines parties, porte uniquement sur des systèmes anodisés-imprégnés avec la solution commerciale Lanthane 613.3 (développée par MacDermid®).

### **III.3. Etude des systèmes anodisés-imprégnés-colmatés à l'eau chaude avec et sans ajout de silicates de sodium**

Cette partie est consacrée à l'étude de deux types de colmatage, à l'eau chaude (sans additifs) ou à l'eau chaude avec ajout de silicates de sodium Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> (solution commerciale désignée dans le manuscrit par « SS2S »), sur des systèmes anodisés, imprégnés avec la solution Lanthane 613.3 sur l'alliage 2618A-T851. Plusieurs années de recherche concernant la substitution de la gamme de traitement à base de Cr(VI) (OAC + Colmatage dichromate de potassium), ont, tout d'abord, abouti à l'application du système suivant : OAS + Lanthane 613.3 + Eau chaude [12]. Cependant, une évolution de cette gamme a été envisagée dans le cadre de ce projet de recherche pour répondre aux besoins spécifiques de Safran Aircraft Engines, tels que l'épargne à l'OAD et le renforcement de la résistance à la corrosion de l'alliage spécifique 2618A-T851. Le nouveau colmatage à base de silicates de sodium Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> ajoutés dans le bain d'eau chaude (SS2S), et actuellement appliqué au sein de Safran Aircraft Engines, est ainsi étudié dans cette partie. Il s'agit d'une étude comparative, entre la gamme de colmatage à l'eau chaude et son évolution à base de silicates de sodium, afin de mieux comprendre les interactions chimiques formées et les performances de tenue à la corrosion. De ce fait, les deux systèmes : « OAS + Imprégnation Lanthane 613.3 + Eau chaude » et « OAS + imprégnation Lanthane 613.3 + SS2S », sont décrits en détail à travers cette troisième partie.

### III.3.1. Composition chimique des systèmes : OAS + Lanthane 613.3 + Eau chaude vs. OAS + Lanthane 613.3 + SS2S

Les analyses MEB-EDX préliminaires soulignent qu'à l'échelle microscopique la répartition en profondeur du chrome et du zirconium, provenant de l'étape d'imprégnation, n'est pas impactée par l'étape de colmatage qui suit (Figure III-27). La précipitation a toujours lieu dans la partie supérieure de la couche anodique ainsi qu'au niveau des zones de défauts présents dans la couche. D'autre part, ces analyses illustrent que le colmatage aux silicates de sodium engendre la formation d'une couche superficielle supplémentaire (riche en silicium) contrairement au colmatage eau chaude.

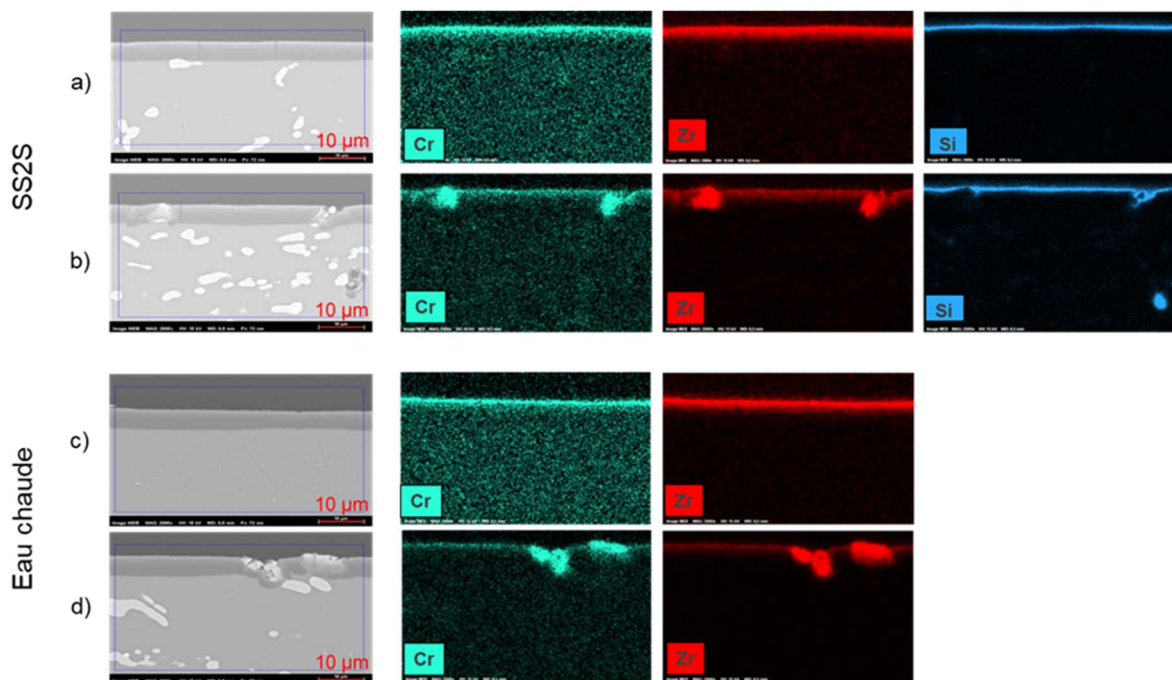


Figure III-27 : Analyses MEB-EDX sur des zones avec et sans défauts des systèmes a-b) OAS + Lanthane 613.3 + SS2S c-d) OAS + Lanthane 613.3 + eau chaude

Les deux profils de répartition XPS révèlent que la nature du colmatage, eau chaude avec ou sans ajout de silicates de sodium, modifie les concentrations des éléments (en pourcentage atomique). Le colmatage SS2S introduit deux espèces supplémentaires, le sodium et surtout le silicium, présents en extrême surface. Dans le cas du colmatage eau chaude (traits pointillés), les concentrations relatives maximales en zirconium (23,2 %at.), chrome (14,5 %at.) et fluor (13 %at.), observées au sein du matériau, sont plus grandes par rapport au système colmaté SS2S car il s'agit de concentrations relatives. Le nouveau colmatage aux silicates de sodium induit, en revanche, des concentrations relatives maximales sensiblement plus faibles, respectivement, 9,8 %at. pour le zirconium, 3,1 %at. pour le chrome et 1,8 %at. pour le fluor en raison de la présence supplémentaire de silicium et de sodium. Cependant, dès que le silicium atteint une



concentration proche de 1 %at. les signaux du zirconium se rejoignent pour les deux configurations eau chaude ou eau chaude avec silicates de sodium, de même pour le chrome. En revanche, le fluor, dans le cas du colmatage aux silicates de sodium reste toujours présent en faibles quantités. Par exemple, à 2000 secondes de décapage ionique, le silicium a une concentration inférieure à 1 %at., le fluor, dans le cas du colmatage eau chaude est présent dans la couche à hauteur de 10 %at. et seulement 2 %at., pour le système colmaté aux silicates de sodium. Le Tableau III-10 répertorie les rapports de concentrations maximales Zr/Cr et Zr/F pour les trois systèmes anodisés-imprégnés Cr(III)/Zr(IV) non colmaté, colmaté à l'eau chaude avec et sans silicates de sodium. Il s'avère que le rapport Zr/Cr de concentrations est constant, il n'est pas modifié par le colmatage. Néanmoins, le rapport Zr/F double avec le colmatage eau chaude, il est multiplié par cinq avec le colmatage aux silicates de sodium par rapport au système non colmaté.

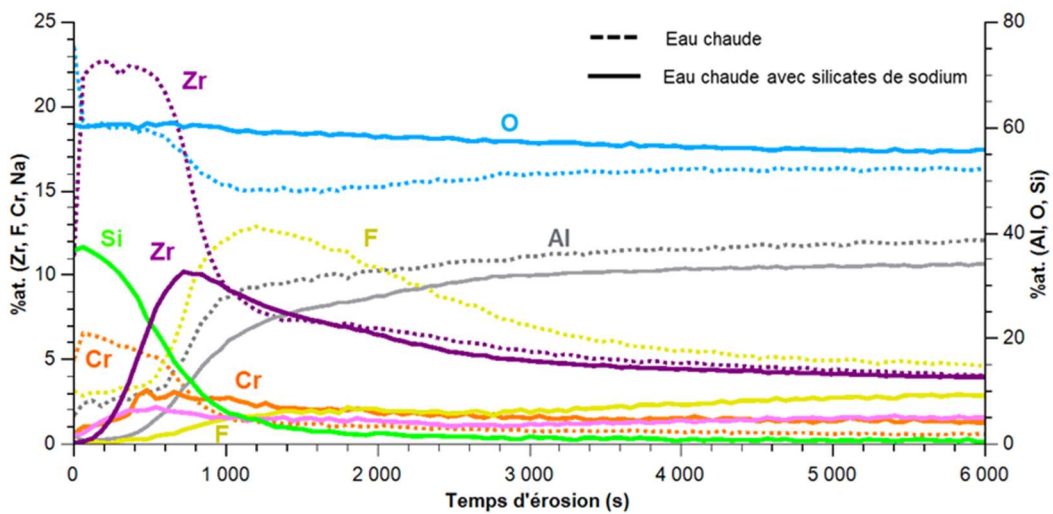


Figure III-28 : Profil de répartition XPS des systèmes 2618A-T851 OAS + Lanthane 613.3 + SS2S (traits plein) et OAS + Lanthane 613.3 + eau chaude (traits pointillés)

Tableau III-10 : Comparatif des rapports de concentrations maximales pour les trois systèmes 2618A-T851 : OAS + Lanthane 613.3, OAS + Lanthane 613.3 + eau chaude et OAS + Lanthane 613.3 + SS2S

Rapport	Non colmaté	Colmatage Eau chaude	Colmatage Silicates de sodium
$Zr_{max}/Cr_{max}$	3,2	3,1	3,1
$Zr_{max}/F_{max}$	1,1	2,0	5,5

Sur la Figure III-29, représentant les spectres haute résolution de l'élément silicium, la couche de colmatage est essentiellement constituée de dioxyde de silicium  $SiO_2$  caractérisé par un pic  $Si2p$  à  $103,7 \pm 0,2$  eV (Tableau III-10) en accord avec le matériau standard analysé en début d'étude. D'après le diagramme potentiel-pH du silicium en milieu aqueux, l'oxyde  $SiO_2$  est stable dans un domaine de pH important, en l'occurrence pour les valeurs inférieures à 10 (Figure III-30). Néanmoins, une proportion de silicates  $SiO_3^{2-}$  semble également coexister avec le dioxyde de

silicium et augmente en profondeur tout en restant cependant l'espèce minoritaire. L'énergie de liaison associée à ce type d'environnement est caractéristique avec un pic Si2p entre 101,9 et 102,5 eV (FWMH : 1,7 eV). La solution de colmatage de silicates de sodium mélangée à l'hexatriacontane a été analysée initialement en XPS et l'énergie de liaison Si2p rapportée est égale à 102,9 eV (FWMH : 1,8 eV) ce qui est légèrement supérieur à celle observée après colmatage du système anodisé/imprégné. D'après le diagramme potentiel-pH, les silicates  $\text{SiO}_3^{2-}$  ne sont stables que sur une gamme de pH très restreinte entre 12 et 14 contrairement à  $\text{SiO}_2$ . Il n'est donc pas souhaitable que les silicates soient présents au sein du matériau.

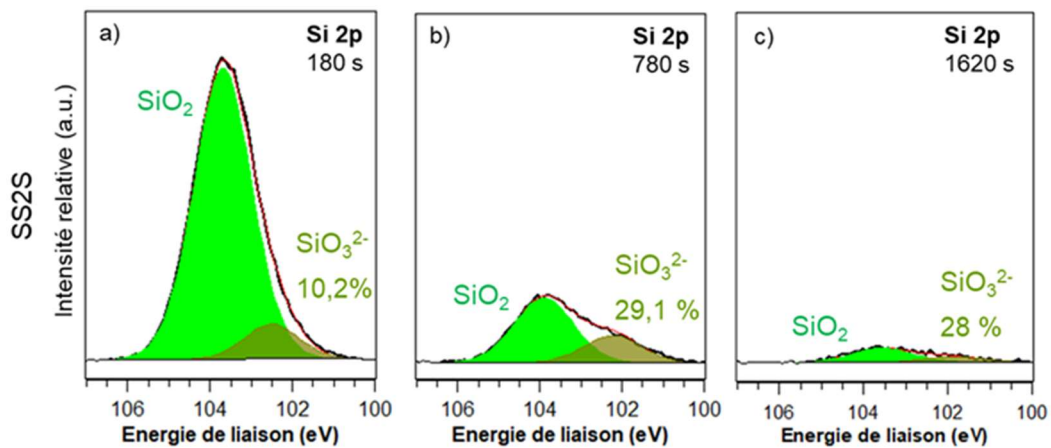


Figure III-29 : Spectres XPS haute résolution Si 2p du système 2618A-T851 OAS + Lanthane 613.3 + SS2S après différents temps de décapage ionique  $\text{Ar}^+$  a) 180 s b) 780 s c) 1620 s, le pourcentage indiqué correspond au pourcentage relatif de l'espèce  $\text{SiO}_3^{2-}$

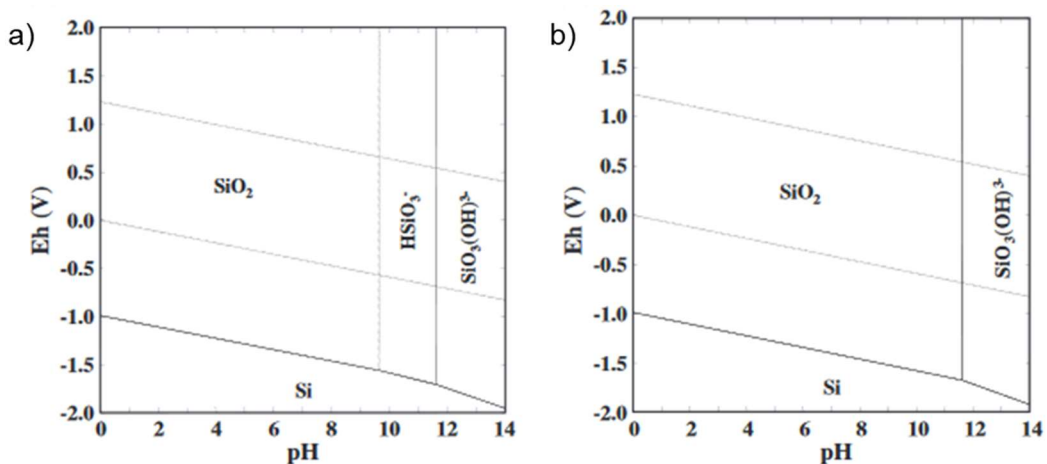


Figure III-30 : Diagramme potentiel-pH du silicium en milieu aqueux à 25 °C pour des concentrations en Si a)  $10^{-4}$  M b)  $10^{-2}$  M [31]

La Figure III-31 représente les spectres haute résolution du zirconium pour les deux configurations de colmatage SS2S (Figure III-31-a-c) et eau chaude (Figure III-33-d-f). Quel que soit le type de colmatage, en proche surface (après seulement 180 secondes de décapage), l'espèce majoritaire correspond à  $ZrO_2$ , qui est l'espèce stable dans un grand domaine de pH (Figure III-16 et Figure III-17). Néanmoins, des oxyfluorures sont également détectés et leur proportion varie selon la profondeur analysée et le type de colmatage appliqué. Après 1620 secondes de décapage par exemple, les oxyfluorures deviennent l'espèce majoritaire (73,2 %) dans la configuration colmatée à l'eau chaude alors qu'avec le colmatage aux silicates de sodium, cette espèce représente moins de 5 % de la teneur totale en zirconium. Les halogènes, comme le fluor, sont des espèces chimiques qui peuvent favoriser la corrosion par piqûres [25]. Mais la présence importante d'espèces fluorées au sein du matériau expose le système à un endommagement accru par corrosion probablement en raison d'une différence importante de solubilité,  $ZrO_xF_y$  est sans doute plus soluble que  $ZrO_2$  et potentiellement plus réactif lorsqu'il est au contact des ions chlorures. La Figure III-32 représente les teneurs respectives en dioxyde de zirconium (en orange), en oxyfluorure de zirconium (en bleu) ainsi qu'en zirconium total (en gris). Cette figure permet de mieux apprécier la faible teneur en fluor avec un colmatage du type SS2S et la présence d'espèces fluorées davantage marquée en profondeur.

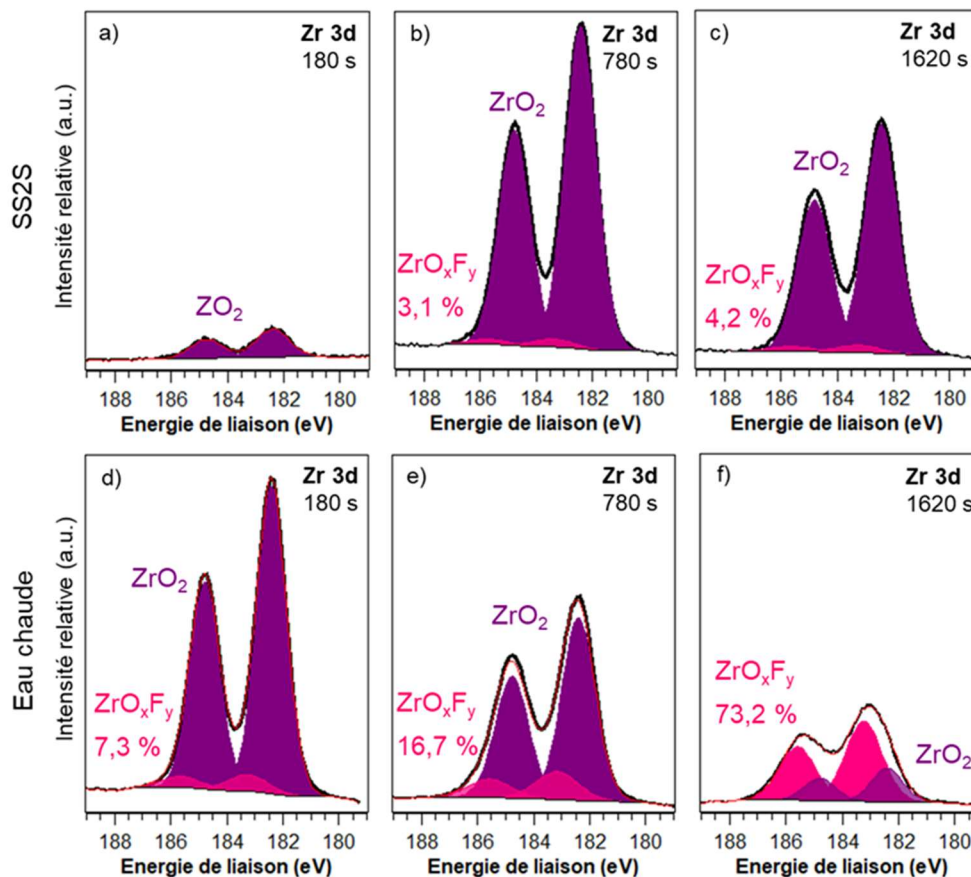


Figure III-31 : Spectres XPS haute résolution Zr 3d après 180 s, 780 s et 1620 s de décapage ionique  $Ar^+$  des systèmes 2618A-T851 a-c) OAS + Lanthane 613.3 + SS2S d-f) OAS + Lanthane 613.3 + eau chaude

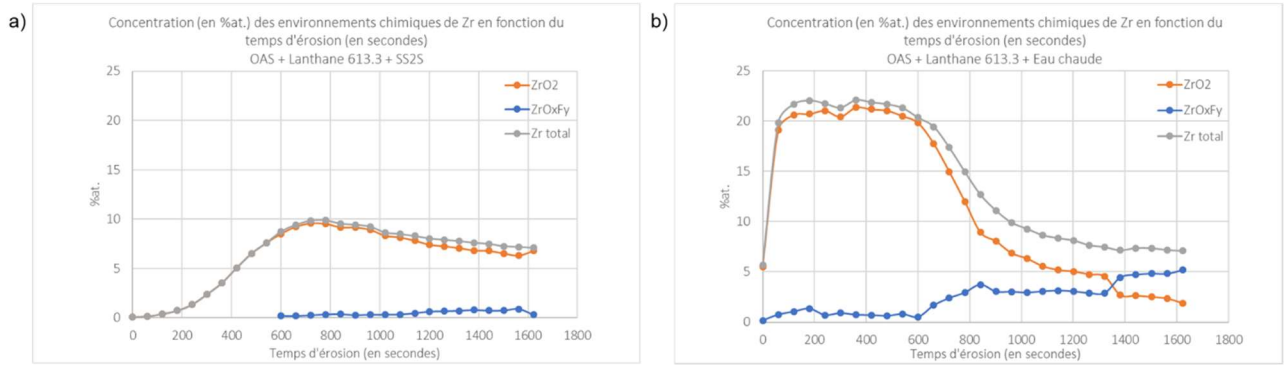


Figure III-32 : Profil de répartition du zirconium total (en gris) et des environnements chimiques associés ZrO<sub>2</sub> (en orange) et ZrO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> (en bleu) pour les systèmes sur alliage 2618A-T851 a) OAS + Lanthane 613.3 + SS2S b) OAS + Lanthane 613.3 + eau chaude

En ce qui concerne le chrome, l'environnement chimique prédominant suggère un mélange d'oxyde-hydroxyde de chrome quel que soit le colmatage appliqué (Figure III-33). En revanche, une partie de l'aluminium pourrait également être présente sous forme d'oxyfluorures dans le cas d'un colmatage à l'eau chaude (sans silicates) car une deuxième composante, située vers 75,5 eV, est présente en plus de celle correspondant à l'oxy-hydroxyde d'aluminium (énergie de liaison inférieure à 75 eV) (Figure III-34).

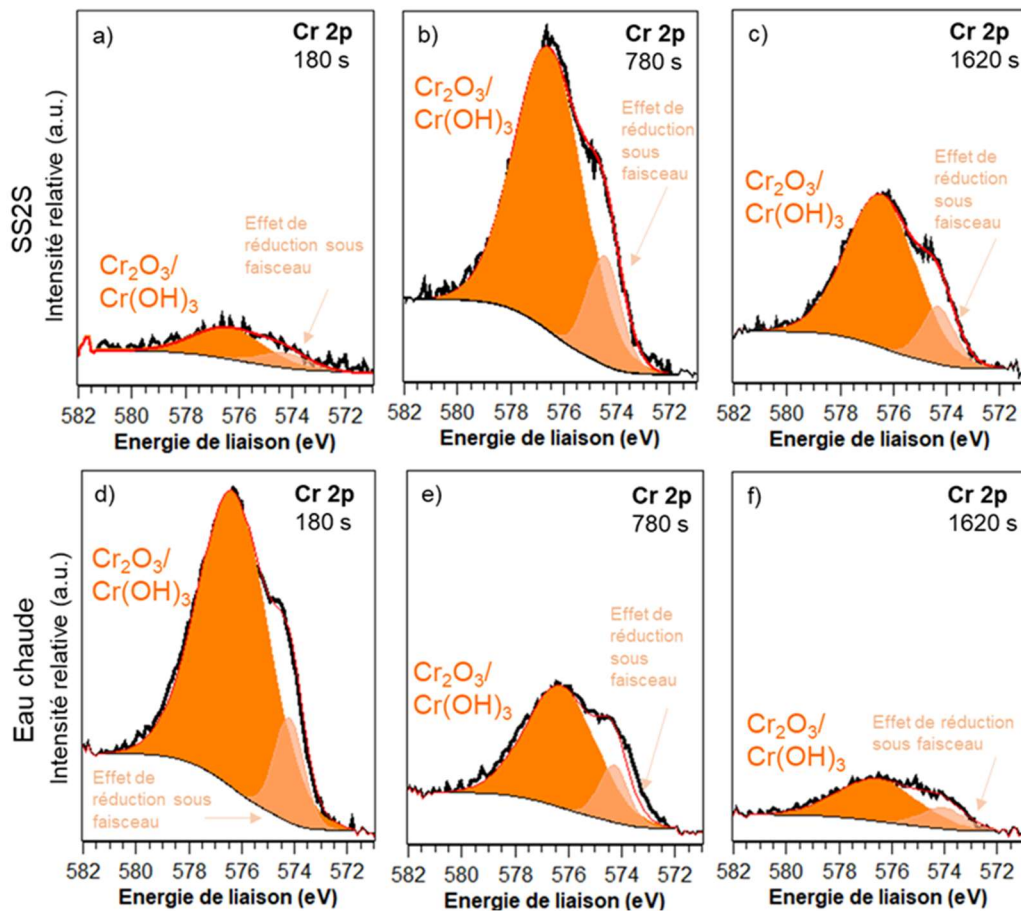


Figure III-33 : Spectres XPS haute résolution Cr 2p après 180 s, 780 s et 1620 s de décapage ionique Ar<sup>+</sup> des systèmes 2618A-T851 a-c) OAS + Lanthane 613.3 + SS2S d-f) OAS + Lanthane 613.3 + eau chaude

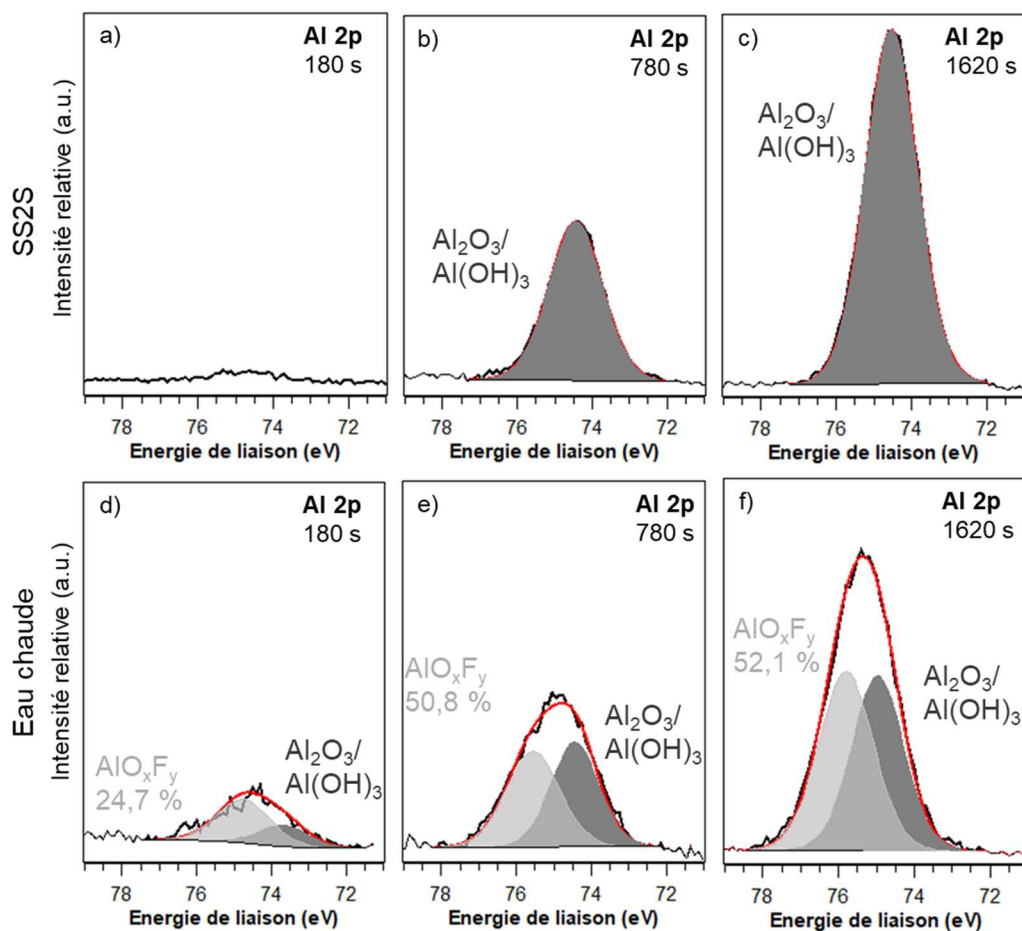


Figure III-34 : Spectres XPS haute résolution Al 2p après 180 s, 780 s et 1620 s de décapage ionique  $\text{Ar}^+$  des systèmes 2618A-T851 a-c) OAS + Lanthane 613.3 + SS2S d-f) OAS + Lanthane 613.3 + eau chaude

**Tableau III-11 : Récapitulatif des données XPS associées aux environnements chimiques identifiés pour les systèmes OAS + Lanthane 613.3 + SS2S et OAS + Lanthane 613.3 + eau chaude**

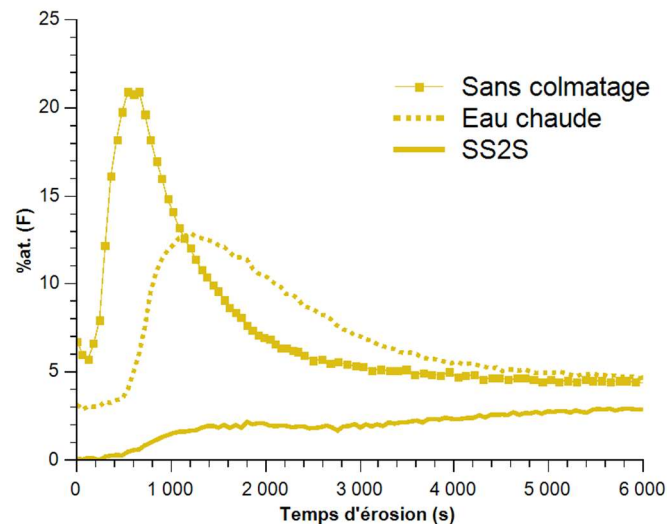
Temps d'érosion	Orbitale atomique	Environnement chimique associé	OAS + Lanthane 613.3 + SS2S		OAS + Lanthane 613.3 + Eau chaude	
			Energie de liaison (FWHM) (en eV)	%at.	Energie de liaison (FWHM) (en eV)	%at.
				Non enregistré		C1s à 0 s : 48 %at. C1s à 60 s : 8,5 %at.
180 s	Al 2p	Oxyde/hydroxyde	74,6 (2,0)	0,8	74,2 (1,8) 75,4 (1,9)	5,1 1,8
	Cr 2p <sub>3/2</sub>	Oxyde et hydroxyde	576,4 (3,1)	0,1	574,2 (1,3)	1,0
			574,3 (2,2)	0,3	576,3 (3,1)	6,5
	F 1 s	Oxyfluorure	-	-	685,0 (1,6) 686,4 (2,1)	2,3 0,7
	Na 1s		1072,4 (2,2)	1,4	-	-
	O 1s	Oxyde Hydroxyde	530,1 (1,4)	1,7	530,3 (1,3)	36,1
			531,1 (1,6)	5,0	531,3 (2,6)	23,7
			532,9 (1,6)	54,7		
Si 2p	Oxyde	103,7 (1,7)	31,7			
	Silicates	102,5 (1,6)	3,6	-	-	
Zr 3d <sub>5/2</sub> Zr 3d <sub>3/2</sub>	Oxyde	182,4 (1,4)	0,4	182,4 (1,2)	12,9	
		184,7 (1,4)	0,3	184,8 (1,2)	8,6	
Zr 3d <sub>5/2</sub> Zr 3d <sub>3/2</sub>	Oxyfluorure	-	-	183,6 (1,8) 185,8 (1,8)	0,8 0,6	
780 s	Al 2p	Oxyde et hydroxyde	74,4 (1,7)	12,7	74,4 (1,5) 75,6 (1,7)	9,5 9,8
	Cr 2p <sub>3/2</sub>	Oxyde/hydroxyde	574,5 (1,5)	0,5	574,3 (1,3)	0,5
			576,6 (3,0)	2,7	576,3 (3,1)	2,7
	F 1 s	Oxyfluorure	685,3 (2,0)	1,0	685,4 (2,0) 686,7 (2,0)	4,9 4,4
	Na 1s		1072,1 (2,2)	1,8	-	-
	O 1s	Oxyde Hydroxyde	530,3 (1,4)	25,1	531,4 (2,6)	32,1
			533,0 (1,7)	17,7	530,4 (1,4)	20,8
531,4 (1,6)			16,4			
Si 2p	Oxyde	103,9 (1,7)	8,6			
	Silicates	102,2 (1,7)	3,5	-	-	
Zr 3d <sub>5/2</sub> Zr 3d <sub>3/2</sub>	Oxyde	182,4 (1,3)	5,8	182,4 (1,4)	7,3	
		184,8 (1,3)	3,9	184,7 (1,4)	4,9	



	Zr 3d <sub>5/2</sub> Zr 3d <sub>3/2</sub>	Oxyfluorure	183,4 (1,9) 185,7 (1,9)	0,2 0,1	183,0 (1,8) 185,5 (1,8)	1,8 1,2
1620 s	Al 2p	Oxyde/hydroxyde	74,5 (1,6)	26,2	74,8 (1,6) 75,6 (1,9)	7,8 23,7
	Cr 2p <sub>3/2</sub>	Oxyde/hydroxyde	574,3 (1,5) 576,5 (3,1)	0,3 1,6	574,1 (2,0) 576,6 (3,6)	0,3 1,0
	F 1 s	Oxyfluorure	685,4 (2,0)	1,8	685,6 (2,0) 686,8 (2,2)	3,8 7,8
	Na 1s		1072,0 (2,0)	1,4	-	-
	O 1s	Oxyde Hydroxyde	530,3 (1,5) 531,3 (1,7) 532,7 (1,9)	23,1 25,0 10,8	530,4 (1,4) 531,5 (1,9) 533,0 (2,3)	4,3 34,1 10,2
	Si 2p	Oxyde	103,6 (1,8)	1,9		
		Silicates	101,9 (1,7)	0,7	-	-
	Zr 3d <sub>5/2</sub> Zr 3d <sub>3/2</sub>	Oxyde	182,4 (1,4) 184,8 (1,4)	4,2 2,8	182,4 (1,3) 184,8 (1,3)	1,1 0,8
Zr 3d <sub>5/2</sub> Zr 3d <sub>3/2</sub>	Oxyfluorure	183,3 (2,0) 185,6 (2,0)	0,2 0,1	183,2 (1,6) 185,6 (1,6)	3,1 2,1	

### III.3.2. Détermination de la quantité de fluorures dans les bains de colmatage eau chaude avec et sans silicates de sodium

Les résultats précédents ont mis en exergue l'influence du colmatage sur la teneur en fluor et la formation d'espèces chimiques peu bénéfiques à la protection telles que les oxyfluorures de zirconium ou d'aluminium. Un examen approfondi du profil de profondeur XPS (Figure III-35) révèle la présence d'une quantité variable de fluor dans la couche d'imprégnation en fonction du traitement de colmatage. L'absence de colmatage induit une quantité importante de fluor après 400 secondes de décapage, de l'ordre de 21 %at., au sein de la couche d'imprégnation. De plus, à partir de 3000 secondes de décapage ionique Ar<sup>+</sup>, le pourcentage atomique se stabilise, dans la couche anodisée-imprégnée, à environ 5 %at. Le colmatage hydrothermal (sans additifs) tend tout de même à diminuer cette quantité de fluor, puisque dans ce cas la concentration maximale est égale à environ 13 %at, mais le fluor reste présent en profondeur à hauteur de 5 %at. En revanche, avec le colmatage aux silicates de sodium, la quantité de fluor est minime, n'excède pas 3 %at. sur toute l'épaisseur de la couche, ce qui correspond à la plus faible concentration enregistrée parmi les trois configurations représentées.



**Figure III-35 : Profil de répartition XPS du fluor pour les systèmes sur alliage 2618A-T851 : OAS + Lanthane 613.3 (symbole carré), OAS + Lanthane 613.3 + Eau chaude (traits pointillés) et OAS + Lanthane 613.3 + SS2S (trait plein)**

D'après ces observations, les silicates et, dans une moindre mesure, l'eau chaude, favoriseraient la mise en solution du fluor sous la forme de fluorures lors de l'étape de colmatage. Ces résultats ont été confirmés par des analyses de chromatographie ionique des bains de colmatage à la fin du traitement. Le Tableau III-12 indique que la concentration en fluorures dans le bain de colmatage aux silicates (178 mg/L) est presque cinq fois supérieure à la concentration dans le bain de colmatage à l'eau chaude (37,1 mg/L), mettant ainsi en lumière une réaction entre le silicium et le fluor. Cette réaction sera détaillée dans la partie III.6 consacrée aux mécanismes réactionnels.

**Tableau III-12 : Concentration de fluor (mg/L) dans les bains de colmatage aux silicates de sodium (SS2S) et d'eau chaude**

	Bain de colmatage aux silicates de sodium (SS2S)	Bain de colmatage à l'eau chaude
Concentration (mg/L)	178 ± 8	37,1 ± 0,9

### III.3.3. Tenue à la corrosion des systèmes : OAS + Lanthane 613.3 + Eau chaude vs. OAS + Lanthane 613.3 + SS2S

La Figure III-36 représente le nombre de piqûres de corrosion après plus de 2000 heures au brouillard salin des deux systèmes : OAS + Lanthane 613.3 + SS2S (en jaune) et OAS + Lanthane 613.3 + eau chaude (en bleu). Les résultats mettent en avant un nombre de piqûres de corrosion inférieur à cinq pour le colmatage SS2S jusqu'à 500 heures au brouillard salin neutre, puis inférieur à dix jusqu'à 1000 heures. Le nombre de piqûres augmente progressivement pour tendre vers une stabilisation autour de 10-15 piqûres de corrosion jusqu'à 2200 heures d'exposition. A l'inverse, le système colmaté à l'eau chaude présente, dès les premières heures d'exposition, une dizaine de piqûres de corrosion. Ainsi, les performances de tenue à la corrosion sur l'alliage 2618A-T851 sont supérieures pour la couche colmatée en présence de silicates de sodium comparativement à la



couche colmatée à l'eau chaude sans additifs. Ces résultats ont été également confirmés avec des tests de corrosion cycliques (selon la procédure Volvo STD 423-0014 (v6)) plus réalistes que les essais au brouillard salin (régime permanent) puisque les expositions atmosphériques réelles soumettent généralement le matériau à des conditions humides et sèches. Les recherches indiquent que les taux de corrosion relatifs et la morphologie des faciès de corrosion sont plus proches de ceux observés en environnement extérieur, avec les tests de corrosion cyclique. Le Tableau III-13 indique, dès les premières semaines d'essais, un nombre de points blancs plus bas pour le système colmaté aux silicates que pour le colmatage hydrothermal simple. Les points blancs correspondent à l'initiation de piqûres de corrosion. Le colmatage aux silicates de sodium semble ici aussi plus efficace et confère une amélioration de tenue à la corrosion par rapport au colmatage hydrothermal classique sans ajout d'additifs. Ces résultats expliqueraient les données XPS enregistrées qui montrent que le colmatage aux silicates établit une couche de SiO<sub>2</sub> qui ralentirait la diffusion des espèces agressives tels que les chlorures vers le substrat. D'autre part, la présence d'espèces solubles telles que les oxyfluorures de zirconium ZrO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> ou d'aluminium AlO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> est considérablement réduite, et les espèces ZrO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al(OH)<sub>3</sub> sont donc favorisées. A l'inverse, lors du test BSN, l'absence d'une couche barrière bien définie dans le cas d'un colmatage à l'eau chaude, facilite la pénétration des espèces agressives vers le substrat.

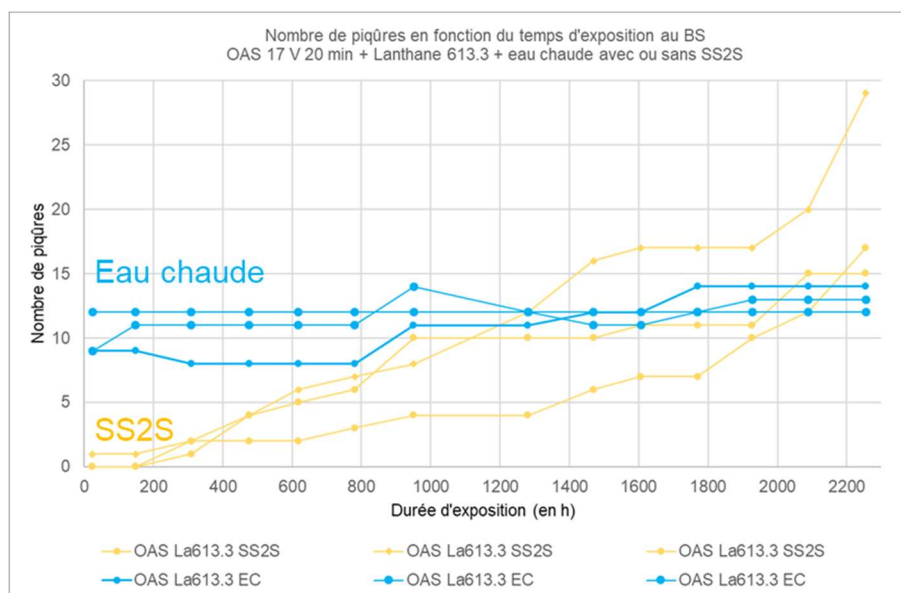


Figure III-36 : Résultats brouillard salin (nombre de piqûres de corrosion en fonction du temps d'exposition exprimé en heures) concernant les configurations : OAS + Lanthane 613.3 + SS2S (en jaune) et OAS + Lanthane 613.3 + eau chaude (en bleu)

**Tableau III-13 : Résultats test de corrosion cyclique (test Volvo) sur les systèmes 2618A-T851 OAS + Lanthane 613.3 + eau chaude et OAS + Lanthane 613.3 + SS2S**

Traitement	Nombre d'initiation de piqûres (point blanc) [Moyenne]		
	A 4 semaines	10 semaines	12 semaines
<b>OAS + Lanthane 613.3 + eau chaude</b>	5/3/3 [4]	10/5/3 [6]	8/4/3 [5]
<b>OAS + Lanthane 613.3 + SS2S</b>	0/0/1 [1]	0/0/1 [1]	3/3/1 [2]

#### III.3.4. Bilan global sur les systèmes anodisés-imprégnés-colmatés à l'eau chaude avec et sans ajouts de silicates de sodium

En conclusion, l'étape de colmatage apporte un réel bénéfice à la tenue à la corrosion. Les deux colmatages testés, à l'eau chaude et à l'eau chaude avec ajout de silicates de sodium, révèlent deux différences majeures : la formation d'une couche superficielle supplémentaire (colmatage aux silicates) et la variation notable de la teneur en fluor dans le système anodisé-imprégné-colmaté. Lors du colmatage aux silicates de sodium, une couche superficielle, essentiellement composée d'oxyde de silicium  $\text{SiO}_2$ , se forme au-dessus de la couche d'imprégnation. L'oxyde de silicium  $\text{SiO}_2$  est stable dans un grand domaine de pH, et confère ainsi une protection barrière à fort potentiel. L'application d'un colmatage dans le traitement global est connu pour améliorer la protection des systèmes anodisés. La voie hydrothermale classique provoque le seul gonflement de la couche anodique imprégnée et *in fine* l'obturation des pores. Du point de vue expérimental, ces deux colmatages s'opèrent sur une durée identique à la même température (98 °C) mais le pH n'est pas le même (7 et 11) ce qui induit de possibles changements chimiques. D'après les analyses XPS, l'effet du pH influence fortement la teneur en fluor dans le système, et par conséquent les performances de tenue à la corrosion comme précisé par ailleurs. En effet, il s'avère que le colmatage alcalin aux silicates de sodium, réduit la concentration du fluor d'un facteur sept (contre deux pour le colmatage à l'eau chaude) par rapport à un système non colmaté, et contribue ainsi à stabiliser chimiquement davantage la couche d'imprégnation. Ces résultats sont en adéquation avec le diagramme de prédominance des espèces Zr-F, puisqu'elles s'expriment principalement dans une gamme de pH inférieur à 7. Ainsi, un système anodisé-imprégné Cr(III)/Zr(IV) colmaté aux silicates de sodium offre de meilleures performances de tenue à la corrosion qu'un système colmaté à l'eau chaude, du fait d'une élimination quasi-totale du fluor au sein des couches de traitement et d'un effet barrière renforcé.

### III.4. Etude des systèmes anodisés-colmatés aux silicates de sodium (sans imprégnation Cr(III)/Zr(IV))

Pour approfondir le rôle des silicates introduits lors de l'étape de colmatage sur les caractéristiques des couches formées et mettre en évidence leur synergie avec les éléments issus de l'étape d'imprégnation, la configuration anodisée-colmatée directement sans imprégnation au préalable est étudiée. En effet, l'application du nouveau colmatage aux silicates de sodium implique de s'assurer que l'étape d'imprégnation est nécessaire pour atteindre des performances de tenue à la corrosion élevées.

#### III.4.1. Composition chimique des systèmes : OAS + SS2S vs. OAS + Lanthane 613.3 + SS2S

Les analyses EDX de la Figure III-37 mettent en avant la pénétration du silicium, issu de la solution de colmatage SuperSeal 2S, à travers toute la couche anodique en l'absence d'imprégnation. Le silicium interagit avec la couche anodique, même sans imprégnation Cr(III)/Zr(IV), avec une présence homogène dans la profondeur de la couche anodique. Dans le cas de la configuration avec imprégnation, le silicium interagit principalement avec la couche d'imprégnation en formant une couche superficielle supplémentaire mais avec une pénétration dans la couche d'oxyde d'aluminium très limitée. Dans ce cas également, il semble que le silicium précipite également au niveau des intermétalliques, qui représentent généralement des zones de fragilisation dans la couche anodique.

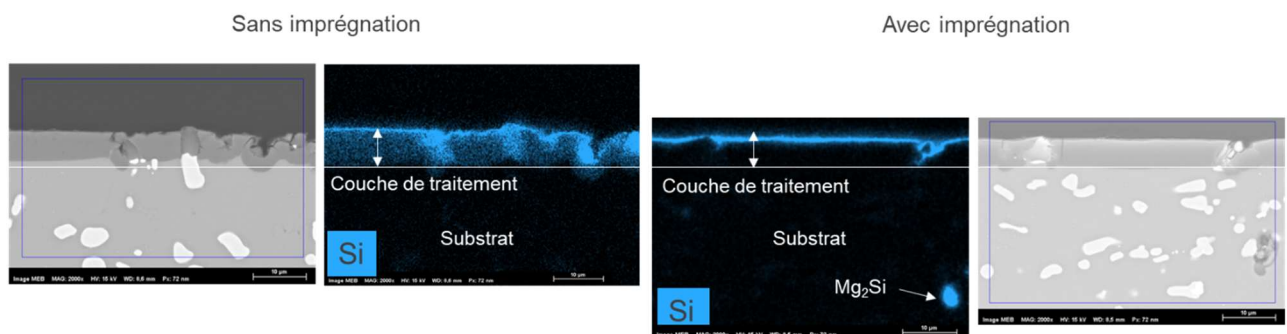
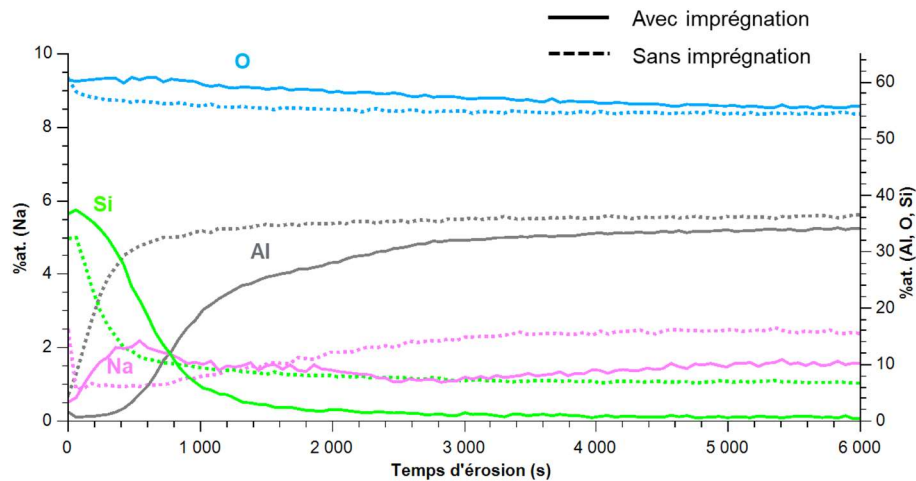


Figure III-37 : Observations MEB-EDX des systèmes 2618A-T851 OAS + SS2S (non imprégné) et OAS + Lanthane 613.3 + SS2S

Le profil de répartition XPS (Figure III-38) confirme la présence du silicium dans la couche anodique non imprégnée. Les concentrations en %at. des environnements chimiques sont rappelées dans le Tableau III-14. La teneur de silicium est similaire en surface (~30-35 %at.) sur les deux configurations. Cependant, après 2000 secondes de décapage ionique, la couche de colmatage est quasi-entièrement décapée pour l'échantillon imprégné (< 2 %at. de silicium) alors que le système non imprégné contient encore 8 %at. de silicium qui subsistent plus en profondeur. Dans ce dernier cas, le signal de l'aluminium est également détecté dès les premières secondes de

décapage et atteint sa concentration maximale après environ 400 secondes de décapage ionique. Ceci suppose qu'en l'absence d'imprégnation Cr(III)/Zr(IV), le colmatage ne préfigure aucune formation de couche superficielle clairement définie en surface de la couche d'oxyde d'aluminium.



**Figure III-38 : Profils de répartition XPS des éléments Al, O, Si, Na des systèmes 2618A-T851 OAS + Lanthane 613.3 + SS2S (trait plein) et OAS + SS2S (non imprégné) (traits pointillés), les éléments issus de l'imprégnation (Zr, F, et Cr) ne sont pas représentés**

La Figure III-39 correspond aux spectres haute résolution du silicium des deux systèmes colmatés avec et sans imprégnation. La couche de colmatage correspond majoritairement à l'oxyde  $\text{SiO}_2$ . En proche surface après 120 secondes de décapage, l'environnement chimique  $\text{SiO}_3^{2-}$  représente moins de 10 % de la teneur totale en silicium au sein des deux systèmes, néanmoins cette teneur a tendance à augmenter au fur et à mesure du décapage. Dès 780 secondes et après 1620 secondes de décapage, le spectre du silicium de l'échantillon imprégné devient plus bruité et s'élargit en accord avec la localisation de l'élément dans une couche superficielle. En revanche, le signal du silicium est plus intense en profondeur pour l'échantillon non imprégné du fait de sa répartition plus diffuse dans la couche anodique. La Figure III-40 représente les spectres haute résolution de l'aluminium de la couche anodique dans laquelle l'aluminium est bien sous forme Al(III) avec la possibilité d'un mélange d'oxyde-hydroxyde. Pour la configuration avec imprégnation, les spectres d'aluminium sont moins facilement identifiables en relation avec une détection plus faible du signal. Pour l'échantillon non imprégné, malgré une teneur importante en silicium, le signal de l'aluminium est plus intense en extrême surface que celui du système avec imprégnation, indiquant que la couche anodique n'est que partiellement colmatée et que l'imprégnation, quand elle est appliquée, s'étend au-delà du volume interne des pores.

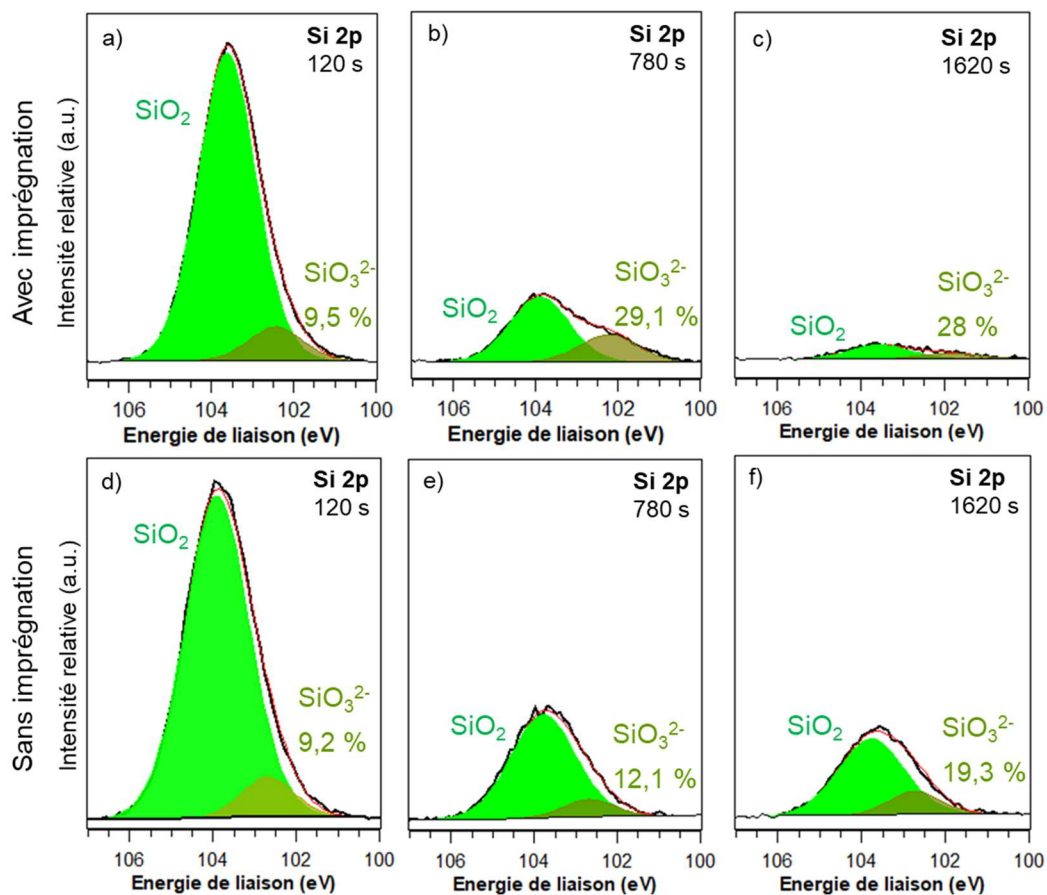


Figure III-39 : Spectres XPS haute résolution Si 2p après 120 s, 780 s et 1620 s de décapage ionique Ar<sup>+</sup> des systèmes 2618A-T851 a-c) OAS + Lanthane 613.3 + SS2S d-f) OAS + SS2S (non imprégné)

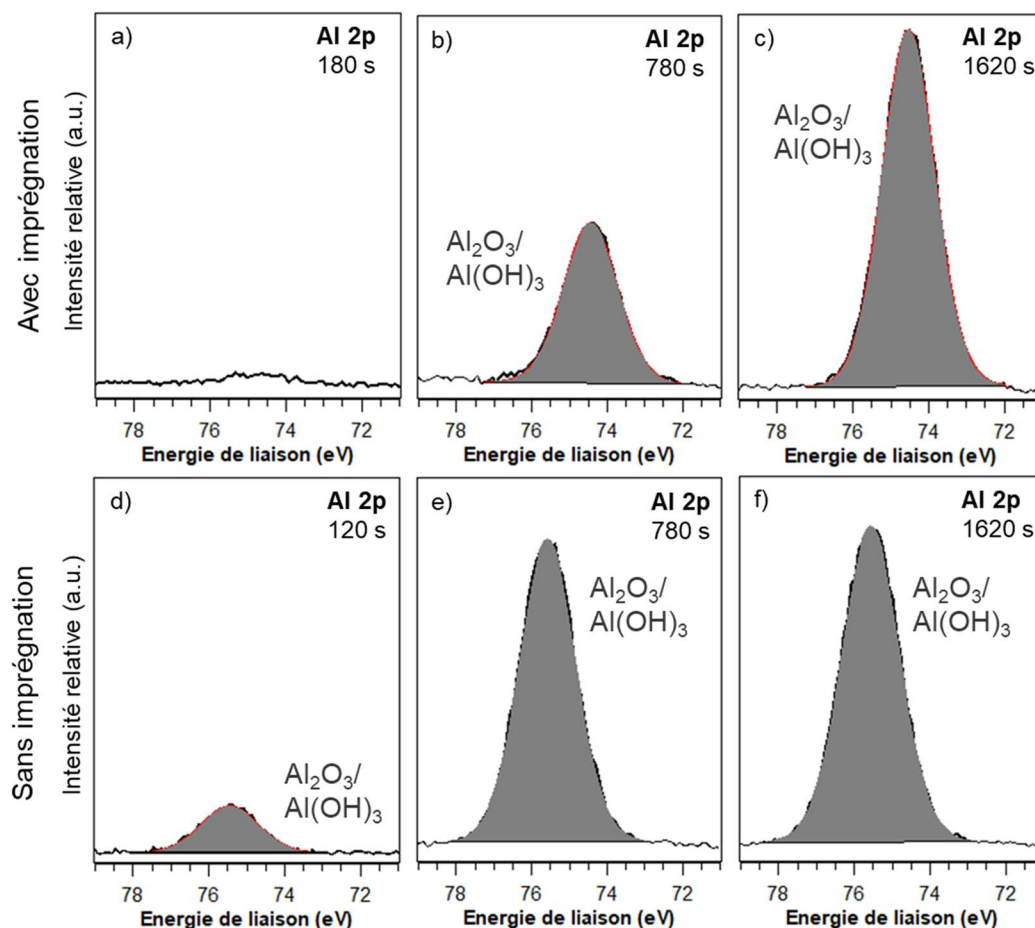


Figure III-40 : Spectres XPS haute résolution Al 2p après 120 s, 780 s et 1620 s de décapage ionique  $Ar^+$  des systèmes 2618A-T851 a-c) OAS + Lanthane 613.3 + SS2S d-f) OAS + SS2S (non imprégné)

Tableau III-14 : Données XPS associées aux spectres XPS haute résolution pour les systèmes OAS + Lanthane 613.3 + SS2S et OAS + SS2S

Temps d'érosion	Orbitale atomique	Environnement chimique associé	OAS + Lanthane 613.3 + SS2S		OAS + SS2S (non imprégné)	
			Energie de liaison (FWHM) (en eV)	%at.	Energie de liaison (FWHM) (en eV)	%at.
				Non enregistré		C1s à 0 s : 21,5 %at. C1s à 60 s : 3,8 %at.
120 s	Al 2p	Oxyde/hydroxyde	74,7 (2,1)	0,9	75,5 (1,8)	5,2
	Cr 2p <sub>3/2</sub>	Oxyde et hydroxyde	574,2 (2,2)	0,4	-	-
			576,4 (3,2)	1,0	-	-
	F 1s	Oxyfluorure	-	-	-	-
	Na 1s		1072,4 (2,2)	1,1	1073,0 (2,0)	0,6
	O 1s	Oxyde Hydroxyde	530,0 (1,4)	0,7	-	-
531,1 (1,6)			2,3	531,4 (1,6)	6,2	
532,7 (1,7)			51,5	533,1 (1,7)	53,4	
Si 2p	Silicates	102,4 (1,6)	4,0	102,7 (1,5)	3,2	

		Oxyde	103,6 (1,7)	37,6	103,9 (1,8)	31,4
	Zr 3d <sub>5/2</sub> Zr 3d <sub>3/2</sub>	Oxyde	182,4 (1,4) 184,7 (1,4)	0,2 0,2		
	Zr 3d <sub>5/2</sub> Zr 3d <sub>3/2</sub>	Oxyfluorure	-	-	-	-
<b>780 s</b>	Al 2p	Oxyde et hydroxyde	74,4 (1,7)	12,7	75,6 (1,7)	30,7
	Cr 2p <sub>3/2</sub>	Oxyde/hydroxyde	574,5 (1,5) 576,6 (3,0)	0,5 2,7	-	-
	F 1 s	Oxyfluorure	685,3 (2,0)	1,0	-	-
	Na 1s		1072,1 (2,2)	1,8	1072,8 (2,0)	0,9
	O 1s	Oxyde Hydroxyde	530,3 (1,4) 533,0 (1,7) 531,4 (1,6)	25,1 17,7 16,4	532,8 (1,9) 531,6 (1,8)	25,6 32,2
	Si 2p	Silicates	102,2 (1,7)	3,5	102,7 (1,5)	1,3
	Zr 3d <sub>5/2</sub> Zr 3d <sub>3/2</sub>	Oxyde Oxyde	103,9 (1,7) 182,4 (1,3) 184,8 (1,3)	8,6 5,8 3,9	103,8 (1,9)	9,4
	Zr 3d <sub>5/2</sub> Zr 3d <sub>3/2</sub>	Oxyfluorure	183,4 (1,9) 185,7 (1,9)	0,2 0,1	-	-
<b>1620 s</b>	Al 2p	Oxyde/hydroxyde	74,5 (1,6)	26,2	75,6 (1,8)	33,7
	Cr 2p <sub>3/2</sub>	Oxyde/hydroxyde	574,3 (1,5) 576,5 (3,1)	0,3 1,6	-	-
	F 1 s	Oxyfluorure	685,4 (2,0)	1,8	-	-
	Na 1s		1072,0 (2,0)	1,4	1072,7 (2,2)	1,4
	O 1s	Oxyde Hydroxyde	530,3 (1,5) 531,3 (1,7) 532,7 (1,9)	23,1 25,0 10,8	- 531,6 (1,8) 532,7 (2,0)	- 33,3 22,9
	Si 2p	Silicates	101,9 (1,7)	1,9	102,7 (1,5)	1,7
	Zr 3d <sub>5/2</sub> Zr 3d <sub>3/2</sub>	Oxyde Oxyde	103,6 (1,8) 182,4 (1,4) 184,8 (1,4)	0,7 4,2 2,8	103,8 (1,9)	7,1
	Zr 3d <sub>5/2</sub> Zr 3d <sub>3/2</sub>	Oxyfluorure	183,3 (2,0) 185,6 (2,0)	0,2 0,1	-	-



### III.4.2. Tenue à la corrosion des systèmes : OAS + SS2S vs. OAS + Lanthane 613.3 + SS2S

Le Tableau III-15 répertorie le nombre de piqûres après 24, 148 et 476 heures d'exposition au brouillard salin des six éprouvettes pour les deux systèmes : colmatés au Superseal 2S avec et sans imprégnation Cr(III)/Zr(IV). Ces résultats confirment la mauvaise tenue à la corrosion du système colmaté non imprégné car la corrosion généralisée est notifiée dès 148 heures d'exposition alors que le système complet ne compte pas plus d'une piqûre à cette durée d'exposition et seulement trois en moyenne après 476 heures d'exposition.

**Tableau III-15 : Résultats brouillard salin (nombre de piqûres de corrosion en fonction du temps d'exposition (exprimé en heures) des systèmes 2618A-T851 : OAS + colmatage SS2S (non imprégné) et OAS + Lanthane 613.3 + colmatage SS2S**

Configuration	Nombre de piqûres après 24 h [Moyenne]	148 h	476 h
OAS + SS2S	2/3/0 [2]	Corrosion généralisée	Corrosion généralisée
OAS + Lanthane 613.3 + SS2S	0/1/0 [1]	0/1/0 [1]	2/4/4 [3]

En conclusion, la configuration anodisée-colmatée, sans imprégnation, est moins protectrice contre la corrosion que celle initialement imprégnée et ce, malgré la présence confirmée par analyse XPS de l'oxyde de silicium SiO<sub>2</sub>. En effet, les analyses spectroscopiques ont montré que le colmatage de la couche par les silicates n'est que partiel (après 4000s de décapage une vision du remplissage des pores peut relativement être perçue par le rapport Si/Al ≈ 0,2 pour le système anodisé/colmaté SS2S (Figure III-38) contre Zr+Cr+Si/Al ≈ 0,6 pour le système anodisé/imprégné/colmaté SS2S (Figure III-28)) et que la seule présence de SiO<sub>2</sub> n'a pas un effet barrière suffisant dans les conditions de corrosion alcaline testées. Par conséquent, cette étude met en lumière l'aspect synergique entre le silicium, apporté par le colmatage, et les éléments issus de la couche d'imprégnation tels que zirconium et le chrome, synergie qui offre au matériau des performances élevées de tenue à la corrosion.

### III.5. Etude des environnements chimiques lors de l'imprégnation partielle au chrome III ou zirconium IV et colmatée aux silicates de sodium de la couche anodique

La partie précédente a permis de véritablement illustrer l'utilité de l'étape d'imprégnation Cr(III)/Zr(IV) en soutien au colmatage aux silicates de sodium. La partie suivante est dédiée à l'étude du rôle individuel des deux éléments constitutifs de la solution d'imprégnation si une différenciation peut être faite: le chrome III et le zirconium IV, dont la présence influence la



répartition de silicium (colmatage SS2S) et la persistance de fluor dans le revêtement. Parmi les trois solutions commerciales d'imprégnation qui peuvent être appliquées, seule le produit Lanthane 613.3 nécessite au préalable le mélange de deux solutions distinctes : la partie A contenant du chrome ( $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ) et la partie B à base de zirconium ( $\text{K}_2\text{ZrF}_6$ ). Ces deux solutions ont permis la mise en œuvre de l'étude complémentaire d'imprégnations partielles de chrome ou de zirconium uniquement. Dans un premier temps, pour chacune des deux solutions employées, le pH a été modifié pour établir une valeur proche de 4, correspondant au pH d'application de l'imprégnation commerciale Lanthane 613.3 (mixte Cr(III)/Zr(IV)). Dans un second temps, les imprégnations partielles ont été réalisées au pH initial des solutions A et B (pH dit « non ajusté »): soit un pH de 1,6 pour la solution de chrome (partie A) et un pH de 6 pour la solution de zirconium (partie B).

### III.5.1. Etude de l'influence du pH (4 ou 1,6) de l'imprégnation partielle au chrome : OAS + Cr(III) (Partie A Lanthane 613.3) + SS2S

La Figure III-41 représente le profil de répartition XPS des systèmes imprégnés partiellement au chrome, aux pH 4 (ajusté) et 1,6 (non ajusté). Le Tableau III-16 détaille les concentrations en %at. des environnements chimiques présents. Les spectres haute résolution des deux configurations n'ont pas pu être calibrés sur l'énergie de liaison du carbone C 1s (285, 0 eV), en raison de sa dégradation dès les premiers cycles de décapage ionique ( $\text{Ar}^+$ ) de la surface, ni sur l'énergie de liaison de  $\text{ZrO}_2$  (182,4 eV) du fait de son absence dans la composition de surface. L'aluminium, identifié en extrême surface, est dans son degré d'oxydation +III et l'énergie de liaison Al 2p, proche de 75,0 eV laisse présager un environnement chimique de type oxyde et/ou hydroxyde. En ce qui concerne le chrome, au pH initial de 1,6 de la solution d'imprégnation partie A, le chrome n'est pas détecté et son observation reste difficile (<0,5%at.) au pH 4 ajusté. Il n'y a donc pas de précipitation du chrome. Ce résultat corrobore celui obtenu par Najat Chahboun sur le système anodisé-imprégné Cr(III) à pH 3,8. Ses observations en coupe par MEB ainsi que les analyses EDX révélaient l'absence de film superficiel de chrome [12]. Le diagramme potentiel-pH du chrome en milieu aqueux permet d'expliquer ces résultats puisque l'hydroxyde de chrome ne précipite que sur une gamme de pH comprise entre 6 et 11 (Figure III-18).

Avec l'étape de colmatage SS2S, le silicium est présent dans toute la couche anodique et sa concentration reste égale à environ 10 %at. même après 4000 secondes de décapage. Ce résultat est similaire à l'étude du système colmaté non imprégné, qui est rappelé à travers la Figure III-42 où les trois profils du silicium sont superposables (non imprégné, Cr pH 4 et Cr pH 1,6) contrairement à celui du système complet (OAS + Lanthane 613.3 + SS2S). Par conséquent, en l'absence d'hexafluorozirconates dans la solution d'imprégnation, le chrome trivalent ne précipite pas et lors du colmatage, le silicium diffuse à travers la couche anodique. D'après la Figure III-43, l'environnement chimique du silicium correspond en majorité à l'oxyde  $\text{SiO}_2$  ( $E_L$  Si 2p = 103,5 eV, FWHM : 1,7 eV). Néanmoins, le pourcentage relatif de  $\text{SiO}_3^{2-}$  ( $E_L$  Si 2p = 102,5 eV, FWHM : 1,7 eV) est assez élevé, environ 40 % lorsque le pH de la solution d'imprégnation n'est pas ajusté (pH 1,6)

alors que sa proportion est inférieure à 30 % à pH 4. De ce fait, même si le chrome ne précipite pas, le pH de la solution d'imprégnation semble modifier le pH de la surface, qui va par la suite impacter le taux de précipitation de SiO<sub>2</sub> pendant le colmatage. Les essais d'exposition au brouillard salin sur la configuration à pH 4 ajusté révèlent une corrosion généralisée après seulement 24 heures d'exposition. Ces résultats ne sont pas sans rappeler ceux de la configuration anodisée-colmatée aux silicates (sans imprégnation) évoqués dans la partie précédente III.4.2, en effet de la corrosion généralisée était observée dès 148 heures de BSN. Ainsi, la combinaison imprégnation de chrome-colmatage aux silicates de sodium ne protège pas correctement le système anodisé.

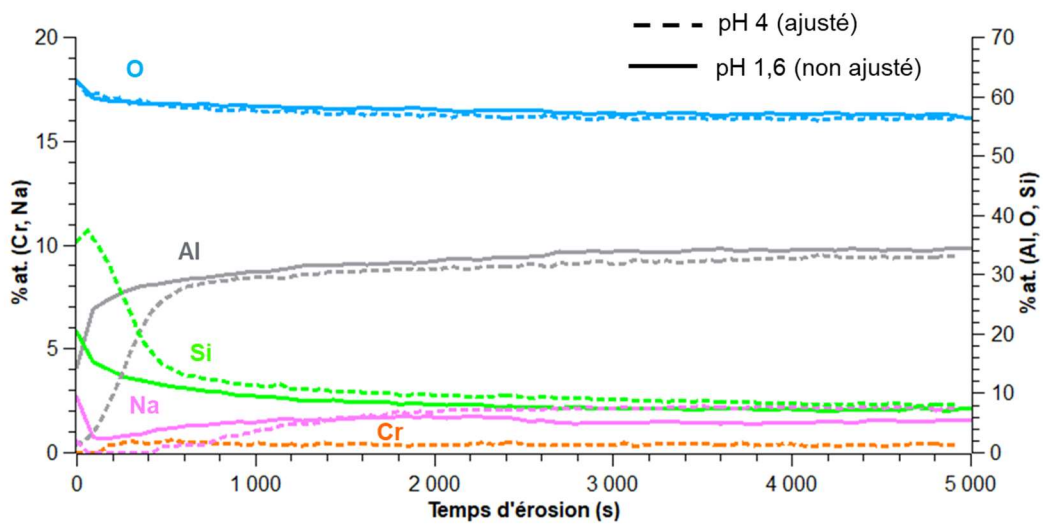


Figure III-41 : Profil de répartition XPS des systèmes 2618A-T851 OAS + Cr (pH 4 ajusté) + SS2S (traits pointillés) et OAS + Cr (pH 1,6 initial) + SS2S (traits plein)

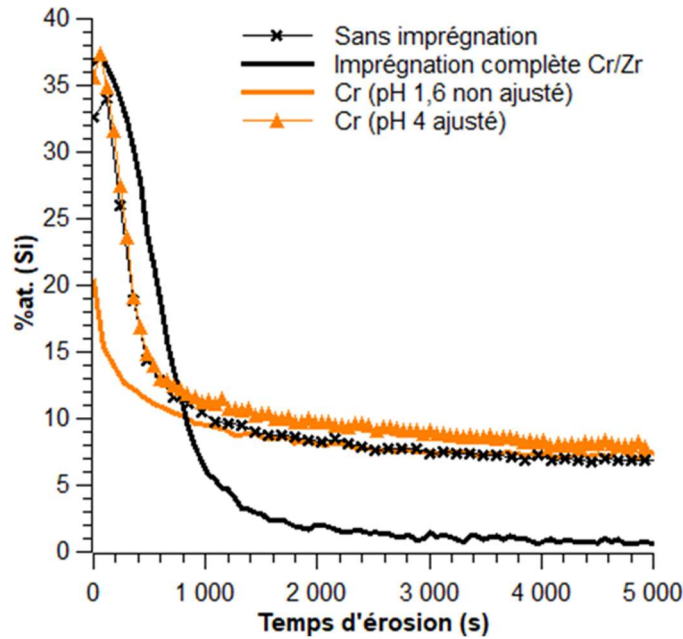


Figure III-42 : Profil de répartition XPS du silicium des systèmes 2618A-T851 : OAS + SS2S (symbole croix noire), OAS + Lanthane 613.3 Cr/Zr + SS2S (trait plein noir), OAS + Cr (pH 1,6 initial) + SS2S (trait plein orange) et OAS + Cr (pH 4 ajusté) + SS2S (symbole triangle orange)

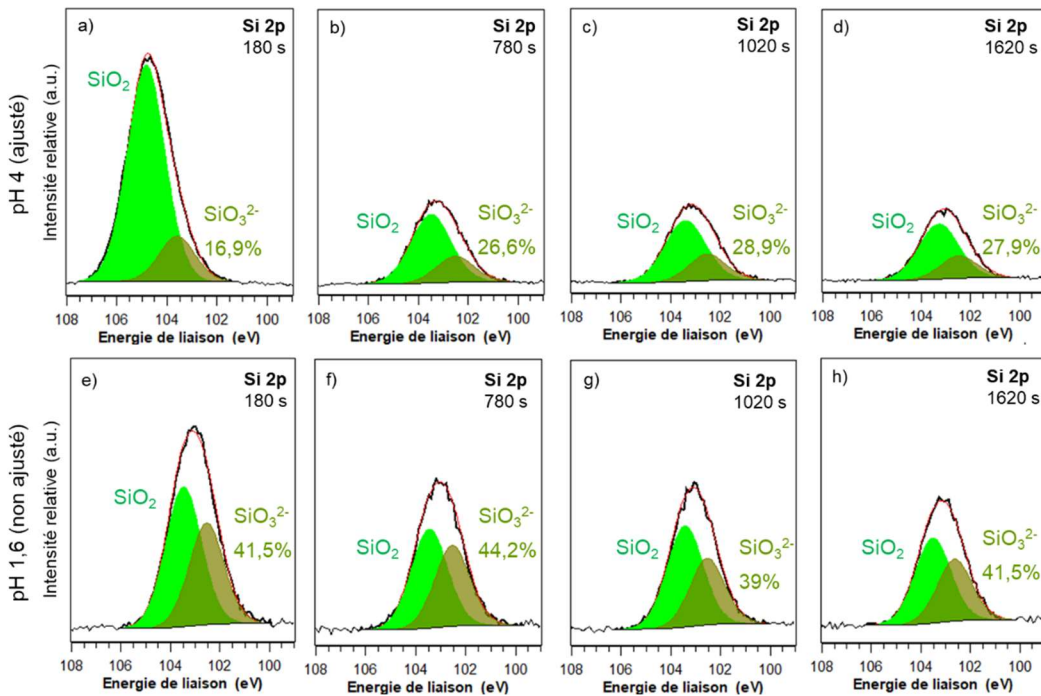


Figure III-43 : Spectres XPS haute résolution Si 2p après 180 s, 780 s, 1020 s et 1620 s de décapage ionique Ar<sup>+</sup> des systèmes 2618A-T851 a-d) OAS + Cr (pH 4 ajusté) + SS2S e-h) OAS + Cr (pH 1,6 initial) + SS2S

Tableau III-16 : Récapitulatif des données XPS associées aux environnements chimiques identifiés pour les systèmes OAS + Cr (pH 4 ajusté) + SS2S et OAS + Cr (pH 1,6 initial) + SS2S

Temps d'érosion	Orbitale atomique	Environnement chimique associé	OAS + Cr (pH 4 ajusté) + SS2S		OAS + Cr (pH 1,6 initial) + SS2S	
			Energie de liaison (FWHM) (en eV)	%at.	Energie de liaison (FWHM) (en eV)	%at.
				C 1s à 0 s : 11,7 %at. C1s à 60 s : 1,2 %at.		C 1s non enregistré
<b>180 s</b>	Al 2p	Oxyde/hydroxy.	76,0 (2,1)	8,4	75,1 (1,8)	26,1
	Cr 2p <sub>3/2</sub>	Oxyde et hydroxyde	578,1 (5,5)	0,4	-	-
	Na 1s		-	-	1072,7 (1,9)	0,7
	O 1s	Oxyde Hydroxyde	531,4 (1,4)	2,1	531,6 (1,9)	35,2
			532,6 (1,5)	8,9	532,7 (2,0)	23,8
	Si 2p	Silicates	534,0 (1,9)	48,8	102,5 (102,5)	5,9
	Oxyde	102,2 (1,7)	5,3	103,5 (1,7)	8,3	
<b>780 s</b>	Al 2p	Oxyde et hydroxyde	74,8 (1,8)	28,9	75,1 (1,8)	30,0
	Cr 2p <sub>3/2</sub>	Oxyde/hydroxy.	576,1 (3,7)	0,4	-	-
	Na 1s		1072,7 (2,2)	0,6	1072,6 (2,1)	1,4
	O 1s	Oxyde Hydroxyde	531,0 (1,7)	15,4	531,5 (1,9)	34,2
			531,7 (1,8)	19,4	532,5 (2,0)	24,0
			532,7 (2,1)	23,2		
Si 2p	Silicates	102,4 (1,8)	3,2	102,5 (1,7)	4,6	
	Oxyde	103,4 (1,9)	8,9	103,5 (1,7)	5,8	
<b>1020 s</b>	Al 2p	Oxyde/hydroxyde	74,8 (1,7)	29,7	75,2 (1,8)	30,9
	Cr 2p <sub>3/2</sub>	Oxyde/hydroxyde	576,2 (4,0)	0,5	-	-
	Na 1s		1072,6 (2,1)	1,1	1072,5 (2,1)	1,6
	O 1s	Oxyde Hydroxyde	531,2 (1,7)	23,9	531,5 (1,9)	34,1
			532,0 (1,8)	16,6	532,5 (2,0)	24,0
			532,9 (2,1)	16,8		
Si 2p	Silicates	102,5 (1,8)	3,3	-	-	
	Oxyde	103,4 (1,9)	8,2	103,1 (2,0)	9,5	
<b>1620 s</b>	Al 2p	Oxyde et hydroxyde	74,9 (1,7)	30,8	75,3 (1,8)	32,0
	Cr 2p <sub>3/2</sub>	Oxyde/hydroxy.	576,3 (4,1)	0,5	-	-
	Na 1s		1072,7 (2,2)	1,9	1072,5 (2,2)	1,7

	O 1s	Oxyde	531,1 (1,7)	15,2	531,5 (1,9)	36,7
		Hydroxyde	531,8 (1,7)	19,8		
			532,6 (2,1)	21,8	532,6 (2,0)	21,1
	Si 2p	Silicates	102,6 (1,8)	7,3	102,6 (1,7)	3,5
		Oxyde	103,4 (1,9)	2,8	103,5 (1,7)	5,0

### III.5.2. Etude de l'influence du pH (4 ou 6) de l'imprégnation partielle au zirconium : OAS + Zr(IV) (Partie B Lanthane 613.3) + SS2S

La Figure III-44 illustre la différence d'aspect des deux configurations imprégnées partiellement au zirconium IV (pH 6 initial et pH 4 ajusté). Les cinq éprouvettes préparées à pH 4 présente un film blanc sur leur surface, contrairement à l'éprouvette réalisée à pH 6 (pH initial de la solution Partie B du Lanthane 613.3). La Figure III-45 représente le profil de composition XPS en profondeur des deux systèmes imprégnés au zirconium (pH 4 ou 6). Sur le profil de concentrations, le zirconium est observé dans chaque cas d'étude et précipite donc quelles que soient les conditions de pH étudiées. Néanmoins, la répartition à travers la couche est différente en fonction des valeurs de pH.

A pH 6 de la solution commerciale, le zirconium se distribue comme lors d'une imprégnation complète avec une couche imprégnée plus étanche qui limite l'interaction avec les silicates à l'extrême surface uniquement pour aboutir à la formation d'une couche de SiO<sub>2</sub> au-dessus de la couche imprégnée (Figure III-46).

A pH 4, la concentration en zirconium augmente exponentiellement jusqu'à atteindre une valeur stable (environ 18 %at) à partir de 2000 secondes de décapage ionique. Le profil de composition, à pH 4, semble indiquer une « co-précipitation » entre le zirconium et le silicium alors que le traitement est bien réalisé en deux étapes (imprégnation Zr(IV) puis colmatage SS2S). Le silicium est présent en quantité significative jusqu'à 5000 secondes de décapage ce qui semble indiquer que la couche imprégnée est peu étanche (Figure III-45). En effet, la superposition des différents signaux du silicium en fonction de la configuration de l'imprégnation évaluée (Figure III-47) montre que la répartition du silicium dans le système anodisé-colmaté, sans imprégnation, est semblable à la configuration imprégnée au zirconium avec le pH ajusté à 4. La concentration de silicium diminue progressivement et se stabilise vers 6 %at. en profondeur dans la couche. Au contraire, et toujours d'après la Figure III-47, le silicium présente la même répartition au sein de la couche imprégnée au zirconium à pH 6 que le système complet anodisé-imprégné-colmaté avec une diminution rapide de la teneur totale en Zr jusqu'à une concentration inférieure à 2 %at. après 2000 secondes de décapage ionique. La Figure III-47 confirme que l'espèce barrière SiO<sub>2</sub> est majoritaire quel que soit le pH de la solution d'imprégnation au zirconium. Néanmoins, le pourcentage relatif de SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup> à pH 4 est presque deux fois plus élevé (40,2 %at. à 1620 secondes) en profondeur que celui à pH 6 (21,3 %at. à 1620 secondes). De ce fait, l'interaction entre le

colmatage aux silicates de sodium et l'imprégnation au Zr(IV) semblent être impacté par le pH d'imprégnation.

La Figure III-48 représente les spectres haute résolution de Zr 3d des deux systèmes (pH 4 et pH 6) ; la nature chimique varie peu en profondeur comme  $ZrO_2$  est l'espèce majoritaire et les oxyfluorures ne représentent que 10 % environ de la teneur totale en zirconium. D'après le profil de répartition, du fait du colmatage SS2S, la teneur en fluor est faible dans la couche, n'excède pas 3 %at., ce qui correspond également à la même concentration dans le système imprégné Cr(III)/Zr(IV).

Dans la configuration d'imprégnation à pH 4, la quantité d'aluminium détectée est environ trois fois plus faible que celle observée sur le système imprégné à pH initial à 6. Ces résultats indiquent à nouveau la synergie entre les espèces chimiques issues de l'imprégnation et le silicium provenant du colmatage mais également le rôle prépondérant du pH dans ces interactions.

En termes d'exposition au brouillard salin, la configuration anodisée-imprégnée pH 4 présente une corrosion généralisée après 24 heures. La couche d'oxyde de zirconium formée à pH 4 semblait peu étanche à la vue de la pénétration du silicium ce qui pourrait être une des explications de cette mauvaise tenue à la corrosion. D'autre part, une proportion en silicates plus importante en profondeur, par rapport au système complet, pourrait également engendrer ces faibles performances anti-corrosion. La configuration à pH 6 n'a été testée au brouillard salin neutre. Un autre facteur qui n'a pas été étudié serait l'épaisseur de la couche d'imprégnation. En effet, les travaux de thèse de Najat Chahboun ont permis de révéler que la couche, obtenue avec les hexafluorozirconates seuls, à pH 5, engendraient une couche moins épaisse qu'une imprégnation complète Cr(III)/Zr(IV). Par ailleurs, d'après la littérature, le chrome trivalent, présent dans l'imprégnation Cr(III)/Zr(IV) rend possible la formation de chrome hexavalent qui possède des propriétés auto-cicatrisantes [12], [23]. Le zirconium, contrairement au chrome VI, ne présente pas de pouvoir auto-cicatrisant lors de l'exposition du matériau dans le milieu corrosif, ce qui justifierait également la mauvaise tenue à la corrosion [12]. Malgré la précipitation du zirconium sous forme d'oxyde, et la présence d'oxyde de silicium provenant du colmatage, un système d'imprégnation au zirconium seul ne suffit pas non plus à protéger efficacement le matériau contre la corrosion.

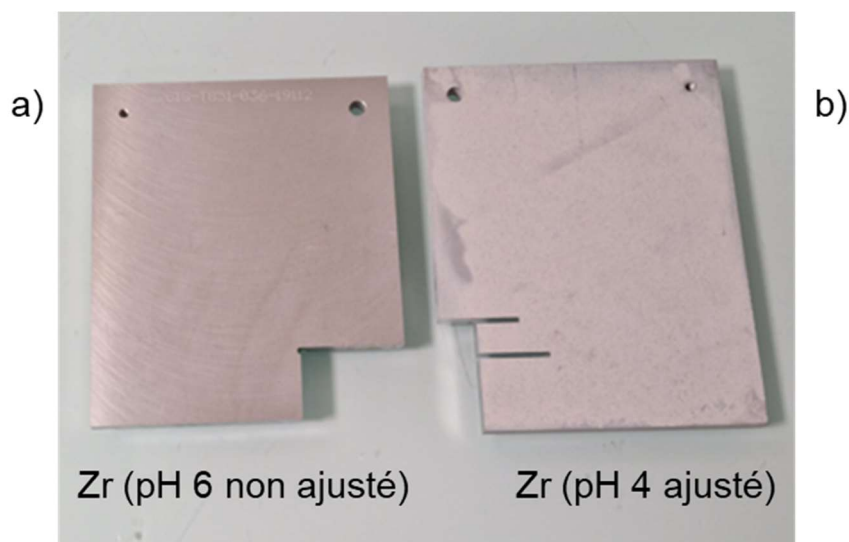


Figure III-44 : Image des échantillons 2618A-T851 imprégnés partiellement au zirconium a) OAS + Zr pH 6 (non ajusté) + SS2S b) OAS + Zr pH 4 (ajusté) + SS2S

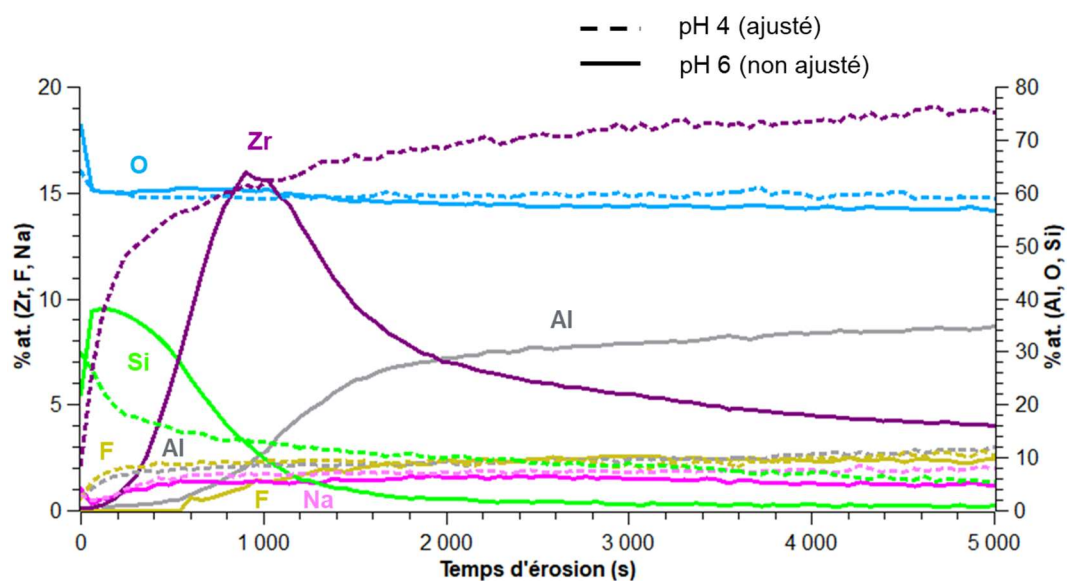


Figure III-45 : Profil de répartition XPS des systèmes 2618A-T851 OAS + Zr (pH 4 ajusté) + SS2S (traits pointillés) et OAS + Zr (pH 6 initial) + SS2S (traits pleins)



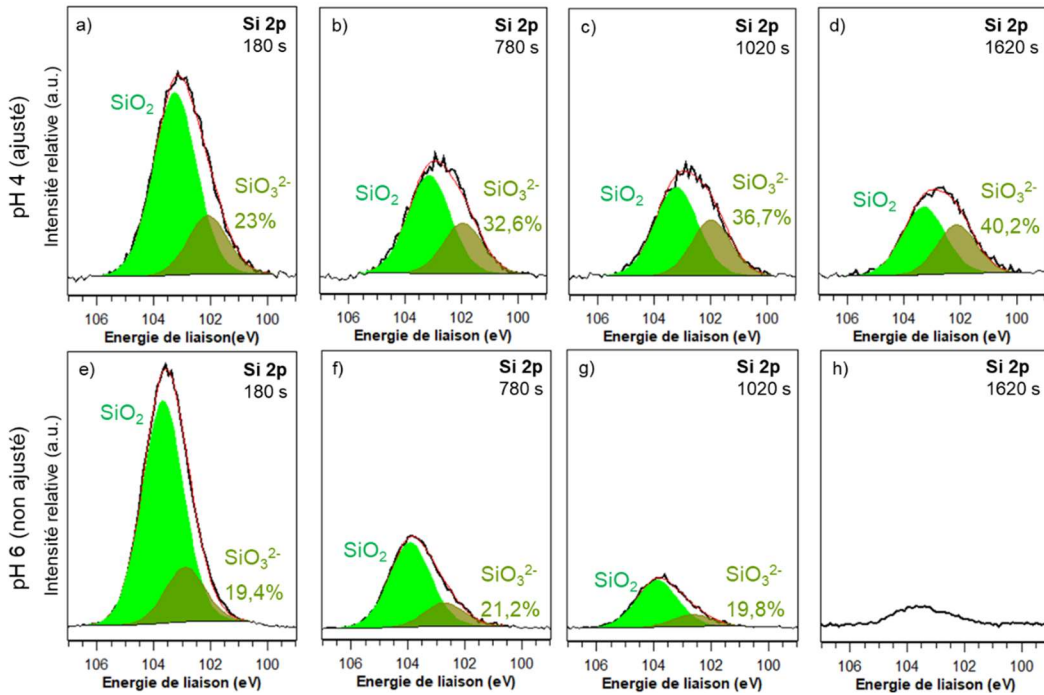


Figure III-46 : Spectres XPS haute résolution Si 2p après 180 s, 780 s, 1020 s et 1620 s de décapage ionique Ar<sup>+</sup> des systèmes 2618A-T851 a-d) OAS + Zr (pH 4 ajusté) + SS2S e-h) OAS + Zr (pH 6 initial) + SS2S

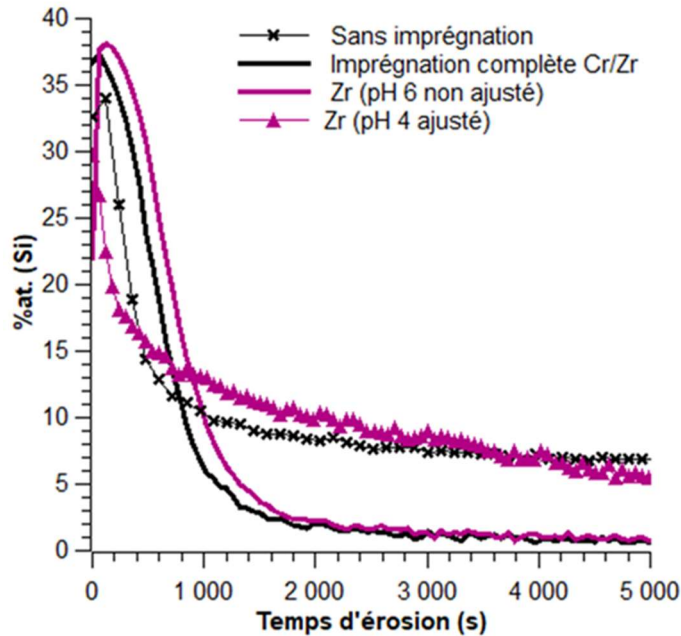


Figure III-47 : Profil de répartition XPS du silicium des systèmes 2618A-T851 : OAS + SS2S (symbole croix noire), OAS + Lanthane 613.3 Cr/Zr+ SS2S (trait plein noir), OAS + Zr (pH 6 initial) + SS2S (trait plein violet) et OAS + Zr (pH 4 ajusté) + SS2S (symbole triangle violet)



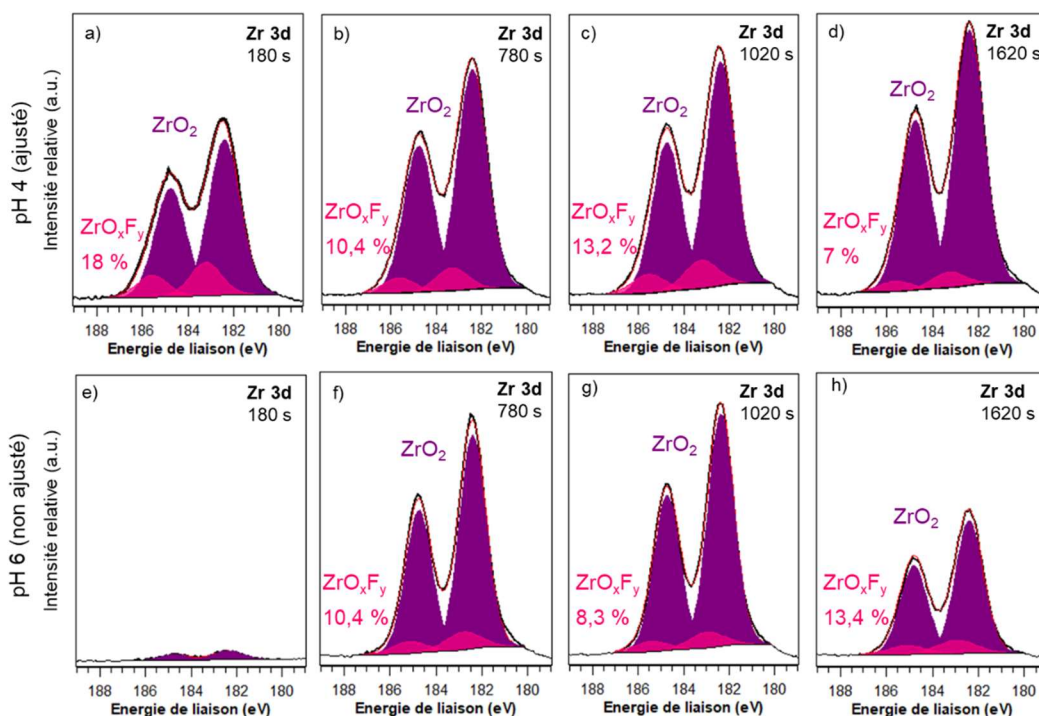


Figure III-48 : Spectres XPS haute résolution Zr 3d après 180 s, 780 s, 1020 s et 1620 s de décapage ionique Ar<sup>+</sup> des systèmes 2618A-T851 a-e) OAS + Zr (pH 4 ajusté) + SS2S f-j) OAS + Zr (pH 6 initial) + SS2S

Tableau III-17 : Données XPS associées aux spectres XPS haute résolution Si 2p pour les systèmes OAS + Zr (pH 4 ajusté) + SS2S et OAS + Zr (pH 6 initial) + SS2S

Temps d'érosion	Orbitale atomique	Environnement chimique associé	OAS + Zr (pH 4 ajusté) + SS2S		OAS + Zr (pH 6 initial) + SS2S	
			Energie de liaison (FWHM) (en eV)	%at.	Energie de liaison (FWHM) (en eV)	%at.
				C1s à 0 s : 12,4%at. C1s à 60 s : 2,0 %at.		C 1s non enregistré
180 s	Al 2p	Oxyde/hydroxy.	74,3 (2,0)	6,5	75,1 (2,0)	0,8
	F 1s	Oxyfluorures	684,8 (1,8)	0,6	-	-
			686,2 (2,7)	1,3	-	-
	Na 1s		1072,3 (2,1)	0,7	1072,5 (2,0)	0,6
	O 1s	Oxyde	530,3 (1,8)	20,7	530,8 (1,5)	3,5
		Hydroxyde	531,5 (1,9)	14,4	532,8 (1,6)	57,5
			532,6 (1,9)	25,0		
	Si 2p	Silicates	102,1 (1,7)	4,2	102,9 (2,1)	7,9
Oxyde		103,2 (1,8)	15,7	103,7 (1,7)	29,2	
Zr 3d <sub>5/2</sub> Zr 3d <sub>3/2</sub>	Oxyde	182,4 (1,6)	5,2	182,4 (1,6)	0,3	
		184,8 (1,6)	3,7	184,8 (1,6)	0,2	
Zr 3d <sub>5/2</sub> Zr 3d <sub>3/2</sub>	Oxyfluorure	183,2 (1,6)	1,2	-	-	
		185,6 (1,6)	0,8			

<b>780 s</b>	Al 2p	Oxyde et hydroxyde	74,2 (1,7)	8,2	74,5 (1,6)	5,9
	F 1s	Oxyfluorures	686,3 (2,4)	1,4	685,1 (2,0)	0,8
			684,9 (1,8)	0,9		
	Na 1s		1072,3 (2,4)	1,8	1072,3 (2,3)	1,3
	O 1s	Oxyde Hydroxyde	530,3 (1,7)	27,1	530,3 (1,4)	26,4
			531,4 (1,9)	17,3	531,5 (1,4)	8,7
			532,5 (1,9)	14,9	533,1 (1,6)	25,5
	Si 2p	Silicates	102,1 (1,7)	5,0	102,8 (1,9)	3,9
Oxyde		103,2 (1,8)	8,4	103,9 (1,7)	13,1	
Zr 3d <sub>5/2</sub> Zr 3d <sub>3/2</sub>	Oxyde	182,4 (1,6)	8,1	182,4 (1,4)	7,7	
		184,8 (1,6)	5,4	184,7 (1,4)	5,2	
Zr 3d <sub>5/2</sub> Zr 3d <sub>3/2</sub>	Oxyfluorure	183,3 (1,7)	1,0	182,8 (1,8)	0,9	
		185,7 (1,7)	0,6	185,2 (1,8)	0,6	
<b>1020 s</b>	Al 2p	Oxyde/hydroxyde	74,2 (1,7)	8,4	74,6 (1,6)	11,5
	F 1s	Oxyfluorures	685,0 (1,8)	0,9	685,3 (2,1)	1,3
			686,3 (2,4)	1,5		
	Na 1s		1072,4 (2,3)	1,8	1072,1 (2,2)	1,4
	O 1s	Oxyde Hydroxyde	530,3 (1,7)	29,6	530,3 (1,5)	32,7
			531,5 (1,9)	16,0	531,5 (1,6)	12,4
			532,6 (1,9)	13,2	533,0 (1,7)	15,6
	Si 2p	Silicates	102,0 (1,7)	4,9	103,1 (2,0)	3,3
Oxyde		103,2 (1,8)	8,3	103,9 (1,7)	6,1	
Zr 3d <sub>5/2</sub> Zr 3d <sub>3/2</sub>	Oxyde	182,4 (1,5)	8,0	182,4 (1,4)	8,6	
		184,7 (1,5)	5,4	184,7 (1,4)	5,8	
Zr 3d <sub>5/2</sub> Zr 3d <sub>3/2</sub>	Oxyfluorure	183,2 (1,8)	1,2	183,0 (1,8)	0,8	
		185,6 (1,8)	0,8	185,4 (1,8)	0,5	
<b>1620 s</b>	Al 2p	Oxyde et hydroxyde	74,2 (1,7)	9,1	74,7 (1,6)	26,4
	F 1s	Oxyfluorures	685,2 (1,8)	1,1	685,1 (1,6)	1,4
			686,5 (2,4)	1,0	686,2 (1,6)	0,6
	Na 1s		1072,3 (2,3)	1,8	1072,1 (2,0)	1,4
	O 1s	Oxyde Hydroxyde	530,2 (1,6)	31,3	530,3 (1,6)	23,2
			531,5 (1,9)	18,8	531,3 (1,6)	24,4
			532,7 (1,9)	9,5	532,7 (1,7)	10,5
	Si 2p	Silicates	102,1 (1,7)	4,4	102,2 (1,4)	0,5
Oxyde		103,3 (1,8)	6,4	103,7 (1,8)	2,7	
Zr 3d <sub>5/2</sub> Zr 3d <sub>3/2</sub>	Oxyde	182,4 (1,5)	9,2	182,4 (1,4)	4,7	
		184,8 (1,5)	6,2	184,8 (1,4)	3,1	
Zr 3d <sub>5/2</sub>	Oxyfluorure	183,3 (1,8)	0,7	183,0 (2,0)	0,7	

	Zr 3d <sub>3/2</sub>		185,6 (1,8)	0,5	185,1 (2,0)	0,5
--	----------------------	--	-------------	-----	-------------	-----

En conclusion, malgré l'ajustement du pH, de 1,6 à 4, le chrome ne peut précipiter qu'avec la présence des hexafluorozirconates. En revanche, le zirconium quant à lui précipite avec ou sans chrome en solution. Si l'environnement chimique associé au zirconium ne diffère pas en fonction du pH, majoritairement ZrO<sub>2</sub>, sa répartition dans le matériau néanmoins change, modifiant ainsi la qualité du colmatage des couches anodisées. Ces résultats soulignent donc que les deux composés de l'imprégnation, à savoir les sulfates de chrome Cr<sub>2</sub>(SO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> et les hexafluorozirconates de potassium K<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub>, doivent intervenir conjointement pour procurer une tenue à la corrosion élevée au système avec un colmatage aux silicates de sodium. Ainsi sur la base de ces résultats, des réactions s'établissent entre l'aluminium de la couche anodique, le chrome, le zirconium et le fluor issus de l'imprégnation et le silicium provenant du colmatage.

### III.6. Proposition de mécanismes de précipitation du système OAS + Imprégnation Cr(III)/Zr(IV) + colmatage aux silicates de sodium (SS2S)

À la lumière de tous les résultats XPS et des tests au brouillard salin neutre, plusieurs mécanismes chimiques semblent se mettre en place dans la construction complexe du système de protection. La Figure III-49 rappelle les différentes espèces chimiques présentes au sein des différentes couches de traitement en proportions variables avec la profondeur évaluée.

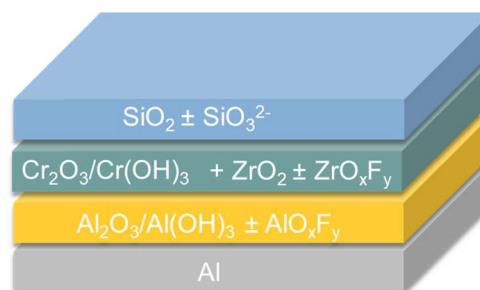
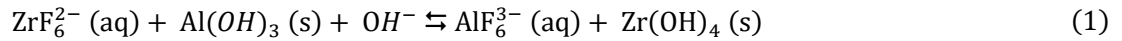


Figure III-49 : Schéma récapitulatif du système anodisé-imprégné Cr(III)/Zr(IV)-colmaté aux silicates de sodium

Les constantes de dissociation des complexes (métal-ligand) sont un indicateur fiable de la stabilité de ces entités chimiques: plus cette valeur est faible plus l'espèce sera effectivement stable. Comme rappelé précédemment, il en est de même pour les constantes de solubilité dont une faible valeur indiquerait que l'espèce est peu soluble donc plutôt stable. En s'appuyant sur ces constantes, il est donc possible de mieux comprendre les affinités entre les différents éléments, leurs échanges et de proposer des réactions permettant d'expliquer la présence des espèces chimiques décrites précédemment.

#### III.6.1. Cr(III)/Zr(IV) imprégnation

Dans le cas de l'imprégnation complète Cr(III)/Zr(IV), le zirconium est présent sous forme  $K_2ZrF_6$ . Tout d'abord, les analyses XPS ont montré que le zirconium précipite principalement sous la forme  $ZrO_2$ . La réaction (1) correspond à un échange de fluorures entre l'aluminium et le zirconium conduisant à la formation d' $AlF_6^{3-}$  et de  $Zr(OH)_4$ .



En considérant les constantes de dissociation  $K_d$  des complexes fluorés,  $ZrF_6^{2-}$  ( $K_d=10^{-28,3}$ ) est plus stable que le complexe  $AlF_6^{3-}$  ( $K_d= 10^{-19,8}$ ), ce qui n'explique donc pas la libération des fluorures par le zirconium et leur récupération par l'aluminium. La réponse se trouve plutôt du côté de la constante de solubilité de  $Zr(OH)_4$  ( $K_s(Zr(OH)_4) = 10^{-54,1}$ ) qui est très inférieure à celle de l'hydroxyde d'aluminium  $Al(OH)_3$  ( $K_s = 10^{-33,5}$ ), ce qui indique une plus grande stabilité de  $Zr(OH)_4$  [30]. De ce fait, le zirconium, issu de  $ZrF_6^{2-}$ , libère ses fluorures pour s'associer avec des ions hydroxydes, provenant de la couche anodique, formant ainsi  $Zr(OH)_4$  et  $ZrO_2$  après déshydratation. Plus précisément, les groupements hydroxydes sont donc libérés par l'aluminium, qui va alors capter les « ex-fluorures » du complexe au zirconium. La constante de dissociation de  $AlF_6^{3-}$  ( $K_d= 10^{-19,8}$ ) est, certes, plus grande que celle de  $ZrF_6^{2-}$  ( $K_d=10^{-28,3}$ ), mais elle est relativement très faible.  $AlF_6^{3-}$  reste donc une espèce suffisamment stable. En conclusion, cette réaction (1) s'explique donc par la différence de stabilité entre  $Zr(OH)_4$  qui est plus stable que  $Al(OH)_3$ . Par ailleurs, il est possible de calculer la constante d'équilibre  $K$  de cette réaction via la formule suivante :

$$K = \frac{[AlF_6^{3-}][Zr(OH)_4]}{[ZrF_6^{2-}][Al(OH)_3][OH^-]} = \frac{K_d(ZrF_6^{2-})K_s(Al(OH)_3)}{K_d(AlF_6^{3-})K_s(Zr(OH)_4)}$$

Avec

$$K_d(ZrF_6^{2-}) = \frac{[Zr^{4+}][F^-]^6}{[ZrF_6^{2-}]} = 10^{-28,3}$$

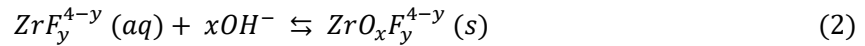
$$K_d(AlF_6^{3-}) = \frac{[Al^{3+}][F^-]^6}{[AlF_6^{3-}]} = 10^{-19,8}$$

$$K_s(Zr(OH)_4) = [Zr^{4+}][OH^-]^4 = 10^{-54,1}$$

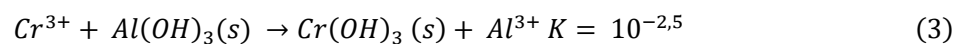
$$K_s(Al(OH)_3) = [Al^{3+}][OH^-]^3 = 10^{-33,5}$$

Le pH peut facilement impacter la réactivité et le rendement de cette réaction; en revanche il n'intervient pas dans le calcul des constantes d'équilibre. La valeur de la constante d'équilibre  $K$  égale à  $10^{-12,1}$ , indique que la réaction (1) est en théorie totale. Néanmoins, un faible pourcentage de zirconium (moins de 2 %at. détectés par XPS) correspond à un environnement chimique de type oxyfluorures  $ZrO_xF_y$ . La formation de  $ZrO_xF_y$  serait le résultat d'une réaction partielle (1) avec des intermédiaires réactionnels non définis ici, mais suspectés au vu de la présence de phases  $ZrO_xF_y$  d'après les résultats XPS. Par conséquent, la réaction (1) ne serait pas entièrement totale comme le prévoit la réflexion réactionnelle théorique. Par ailleurs, il est possible que la cinétique

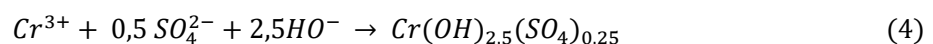
intervienne sur le caractère plus ou moins total de cette réaction. L'existence d'une seconde réaction (2) avec des espèces de fluorures de zirconium est alors permise tout en étant très limitée dans le cas d'une imprégnation complète Cr(III)/Zr(IV) puisque la teneur en oxyfluorures dans le système anodisé-imprégné n'excède pas 3%at. (Figure III-14) :



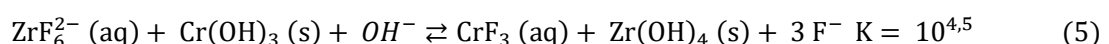
Dans le cas de l'imprégnation complète Cr(III)/Zr(IV), le chrome est initialement sous forme  $Cr_2(SO_3)_4$ . Les analyses XPS révèlent que la précipitation du chrome trivalent engendre un environnement chimique mixte d'oxyde-hydroxyde. D'après le diagramme potentiel-pH du chrome (Figure III-18), l'hydroxyde de chrome  $Cr(OH)_3$  est présent sur un domaine restreint de pH compris entre 6 et 11, alors que la solution d'imprégnation est appliqué à pH proche de 4. Une alcalinisation du milieu est donc nécessaire pour engendrer sa précipitation. Ceci est possible grâce à la libération des groupes hydroxyles, par l'aluminium à destination du zirconium. Les hydroxydes de chrome sont des espèces stables d'après leur constante de solubilité relativement faible ( $K_s(Cr(OH)_3) = 10^{-29,8}$ ) [30]. Néanmoins, cette valeur est bien supérieure à celle l'hydroxyde de zirconium ( $K_s(Zr(OH)_4) = 10^{-54,1}$ ) et d'aluminium ( $K_s(Al(OH)_3) = 10^{-33,5}$ ) ce qui explique la plus faible teneur en chrome dans la couche d'imprégnation en comparaison à celle du zirconium. Pour rappel, la solution commerciale d'imprégnation SurTec650 présente une teneur en chrome plus faible (6%at. à son maximum dans la profondeur analysée par XPS) par rapport au zirconium (24 %at. à son maximum). La réaction de formation du  $Cr(OH)_3$  correspond à la réaction (3) :



Lors des analyses XPS réalisées, la présence du soufre n'a jamais été évoquée mais des analyses MEB-EDX avait révélé sa présence. Le soufre peut provenir de la formation de la couche anodique et/ou des sulfates de chrome utilisés lors de l'imprégnation. Le signal du soufre, enregistré par XPS, était très bruité même après 6000 secondes de décapage, avec une teneur atomique inférieure à 1 %at. rendant difficile son exploitation. Najat Chahboun évoque une autre réaction d'hydrolyse possible entre Cr(III) et le soufre issue de la couche anodique et des sulfates [12] :



Si la présence d'oxyfluorures de zirconium est possible, la formation de fluorures de chrome suivant la réaction (5) est peu probable :



En effet, la constante de dissociation du  $CrF_3$  ( $K_d(CrF_3) = 10^{-10,2}$ ) est plus élevée que celle de du complexe  $ZrF_6^{2-}$  ( $K_d(ZrF_6^{3-}) = 10^{-28,3}$ ), ce qui suppose que les ions fluorures seront davantage attirés vers les centres de zirconium.

En conclusion, le processus d'imprégnation Cr(III)/Zr(IV) peut être résumé en 3 étapes :

1. Libération d'ions fluorures par les entités  $ZrF_6^{2-}$
2. Libération des ions hydroxydes depuis  $Al(OH)_3$  ( $K_s(Al(OH)_3) = 10^{-33,5}$ ), et associés ensuite aux centres zirconium ( $K_s(Zr(OH)_4) = 10^{-54,1}$ ).
3. Récupération des ions hydroxydes par les centres Zr (en majorité) mais également par les centres Cr, pour former des hydroxydes et oxydes de chacun des deux métaux.

### III.6.2. Cas particulier : Cr (III) imprégnation

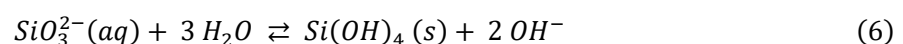
La réaction (3) d'imprégnation du Cr(III) par l'hydroxyde d'aluminium ne peut se produire en dessous du pH 6, d'après le diagramme de potentiel-pH du chrome en milieu aqueux (Figure III-18). Dans le cas de l'imprégnation Cr(III) seule, l'alcalinisation du milieu ne peut avoir lieu pour deux raisons, la première est due à l'absence des hexafluorozirconates, qui ne favorise donc pas la libération des ions hydroxydes depuis la couche anodique  $Al(OH)_3$ . La deuxième cause s'expliquerait par la différence de stabilité entre les hydroxydes d'aluminium et de chrome. En effet, la constante de solubilité de l'espèce hydroxyde  $Al(OH)_3$  ( $K_s(Al(OH)_3) = 10^{-33,5}$ ) est légèrement inférieure à celle du  $Cr(OH)_3$  ( $K_s(Cr(OH)_3) = 10^{-29,9}$ ), les hydroxydes d'aluminium restent donc dans ces conditions plus stables [30].

### III.6.3. Cas particulier : Zr (IV) imprégnation

Dans le cas d'une imprégnation partielle au zirconium IV, la réaction (1) est également partielle et la réaction (4) peut avoir lieu. La répartition des espèces  $ZrO_2$  au sein du matériau s'avère différente entre les configurations à pH initial 6 et à pH ajusté à 4. Le diagramme potentiel-pH du zirconium en milieu aqueux ne permet pas d'expliquer le phénomène observé.

### III.6.4. Colmatage SS2S

Le colmatage aux silicates de sodium  $Na_2SiO_3$  est effectué sur la couche anodique imprégnée qui contient majoritairement  $ZrO_2$ ,  $Cr_2O_3/Cr(OH)_3$  et  $Al_2O_3/Al(OH)_3$  et une faible proportion d'espèces fluorées du type oxyfluorures  $AlO_xF_y$ , et  $ZrO_xF_y$ . D'après les études précédentes, le silicium est capable de précipiter sous forme  $SiO_2$  en l'absence d'imprégnation, avec une imprégnation Cr(III), avec une imprégnation Zr(IV) ou Cr(III)/Zr(IV). La solution de silicates de sodium utilisée pour le colmatage SS2S est alcaline (pH 11,5). Cependant, d'après le diagramme potentiel-pH du silicium en milieu aqueux,  $SiO_2$  précipite à partir d'un pH inférieur à environ 10 (Figure III-30), de ce fait, une acidification du milieu s'avère nécessaire pour former la phase  $SiO_2$ . Cette acidification est possible grâce à la présence des fluorures, d'après le diagramme de prédominance des espèces Zr-F, les espèces fluorées prédominent dans une gamme de pH acides, inférieurs à 4 (Figure III-16). Dès que le pH de la solution de silicates de sodium atteint le pH inférieur à 10 (mais supérieur à 4), la formation de  $Si(OH)_4$  (ou  $SiO_2$  après déshydratation) a lieu suivant la réaction (6) suivante :



Les silicates présents en profondeur sont des espèces initialement présentes dans le bain de colmatage SS2S qui n'ont pas réagi. Dans la configuration anodisée-colmatée, sans imprégnation ou imprégnation Cr(III), il n'y pas de fluor, l'acidification provient certainement de la présence de soufre issue de la couche anodique (cas sans imprégnation) ou du sulfate de chrome (cas imprégnation Cr(III)).

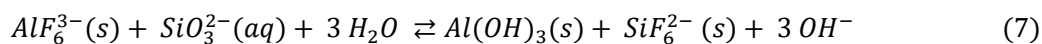
Par ailleurs, le colmatage aux silicates de sodium engendre une diminution drastique de la teneur en fluor au sein de la couche anodisée-imprégnée-colmatée ce qui suppose qu'un échange de fluor avec les silicates se produise. Pour comprendre les mécanismes de précipitation, deux solutions ont été préparées afin d'étudier l'échange entre le silicium et le fluor. Le dioxyde de silicium  $\text{SiO}_2$ , réactif solide non soluble, a été respectivement mélangé avec les espèces solubles  $\text{AlF}_6^{3-}$  (solution 1) et  $\text{ZrF}_6^{2-}$  (solution 2). La concentration initiale des deux mélanges est présentée dans le Tableau III-18. Afin d'atteindre l'équilibre, les deux solutions ont été maintenu pendant une semaine à température ambiante, avant la filtration des espèces dissoutes sur un filtre en acétate de cellulose de  $0,45 \mu\text{m}$ .

**Tableau III-18 : Concentrations de chaque réactif dans les solutions 1 et 2 pour les analyses ICP/AES**

	Solution 1		Solution 2	
<b>pH</b>	Environ 4		Environ 1	
<b>Composition</b>	$\text{Na}_3\text{AlF}_6$	$\text{SiO}_2$ (s)	$\text{H}_2\text{ZrF}_6$	$\text{SiO}_2$ (s)
<b>Concentration (g/L)</b>	20	6	20	6

Les résultats des analyses ICP/AES sont rapportés dans le Tableau III-19. Après une semaine de maintien des composés solides  $\text{SiO}_2$  dans les solutions testées, une certaine quantité de silicium dissous ( $52,5 \text{ g/L}$ ) a été mesurée dans la solution 1, contenant du sodium hexafluoroaluminate, alors que dans la solution 2 à base de hexafluorozirconates, aucune trace de silicium n'a pas été détectée. Ces résultats sont en adéquation avec les valeurs de constante de dissociation puisque le  $K_d$  du complexe  $\text{ZrF}_6^{2-}$  ( $K_d=10^{-28,3}$ ) est très inférieur à celui du complexe  $\text{AlF}_6^{3-}$  avec une constante  $K_d$  égale à  $10^{-19,8}$ . La constante de dissociation de  $\text{SiF}_6^{2-}$  a été mesurée expérimentalement, de l'ordre de  $10^{-11}$ ; elle est donc plus proche de la valeur des hexafluoroaluminates et l'échange des fluorures serait alors plus probable entre l'aluminium et le silicium. Pour compléter la compréhension de cette possible réaction serait de déterminer si l'acidification locale liée est plutôt aux fluorures ou bien à l'affinité du silicium pour les hydroxydes. La détection de silicium dans la solution 1 à base d'hexafluoroaluminates illustre donc des échanges avec de fluor, provenant de  $\text{AlF}_6^{3-}$ , pour solubiliser le silicium [23]. La réaction (7) matérialise le mécanisme chimique de cet échange :





Ainsi, cette réaction pourrait expliquer la division par sept de la teneur totale en fluor, au sein du matériau, entre un système anodisé-imprégné Cr(III)/Zr(IV) et un système anodisé-imprégné Cr(III)/Zr(IV)-colmatés aux silicates de sodium. D'autre part, la réaction (7) corroborerait également les résultats de chromatographie ionique qui indiquaient une forte concentration en fluor dans le bain de colmatage.

**Tableau III-19 : Concentration (g/L) de silicium, d'aluminium et de zirconium respectivement présents dans la solution 1 et la solution 2 après une semaine**

	Solution 1 (Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> + SiO <sub>2</sub> (s))				Solution 2 (H <sub>2</sub> ZrF <sub>6</sub> + SiO <sub>2</sub> (s))			
	Si	Δ	Al	Δ	Si	Δ	Zr	Δ
<b>Composition détectée</b>								
<b>Concentration (g/L)</b>	52,47	0,51	3,7	0,1	Non détecté	-	9,1	0,4

### III.6.5. Rôle des fluorures

L'ensemble des résultats évoqués dans ce chapitre ont mis en exergue un élément chimique clé : le fluor. En effet, d'après les mécanismes réactionnels, cet élément s'avère nécessaire pour la précipitation des oxydes de chrome, de zirconium et de silicium. D'autre part, les différents résultats BSN ont mis en avant, son rôle néfaste sur les performances de tenue à la corrosion. Si le chrome III et le zirconium IV semblent être des éléments acteurs de la protection contre la corrosion de ces nouveaux systèmes « REACH compliant », il est concevable de se poser la question sur le choix du fluor dans la solution d'imprégnation, composée d'hexafluorozirconates de potassium.

Tout d'abord, le zirconium est une espèce peu soluble dans l'eau, mais il est connu pour réagir avec les fluorures, en effet, les ions Zr<sup>4+</sup> et F<sup>-</sup> forment un complexe stable en milieu aqueux [27] [32]. Par conséquent, la présence de fluor est indispensable pour obtenir du zirconium dans une solution liquide.

Il est, tout de même, important de rappeler que l'usage de solution à base de Cr(III)/Zr(IV) est initialement dédié à la conversion chimique des alliages d'aluminium. Comme il a été évoqué dans le premier chapitre bibliographique, les mécanismes de conversion chimique et d'oxydation anodique/colmatage sont différents. La conversion chimique nécessite que la surface soit chimiquement activée. La présence de fluor, sous forme de Zr<sub>2</sub>F<sub>6</sub><sup>2-</sup>, est nécessaire pour augmenter la mouillabilité de la surface [25]. En effet, Chidambaram *et al.* ont réalisé une étude sur le rôle des hexafluorozirconates en tant que pré-traitement dans le processus de conversion chimique chromatisée [22]. Des mesures d'angles de contact sur l'alliage 2024-T3 ont mis en avant que les hexafluorozirconates rendaient la surface particulièrement hydrophile (valeur d'angle de contact



égale à 27,2 °) en comparaison avec d'autres solutions telles que les fluorures de sodium (48 °) ou fluoborate de potassium (55,1 °). Par conséquent, pour le procédé de conversion chimique, la présence du fluor est indispensable, justifiant ainsi la présence de  $K_2ZrF_6$  dans les nouveaux systèmes de conversion Cr(III)/Zr(IV).

Les mécanismes réactionnels sont différents dans le cas du procédé d'oxydation anodique imprégnée. Toutefois, les résultats *supra* ont mis en avant, qu'en l'absence de fluor, le sulfate de chrome ne pouvait pas précipiter. Les travaux de recherche de Najat Chahboun ont également mené à ce résultat. D'autre part, Najat Chahboun a également étudié une imprégnation au zirconium sans fluorures [12]. En effet, le nitrate de zirconyle  $Zr(NO_3)_4$ , en présence de coumarine  $C_9H_6O_2$  pour stabiliser le composé, a été appliqué sur une couche anodique sur l'alliage 7175. D'après les observations en coupe par MEB, cela n'a abouti à aucune précipitation du zirconium [12]. Par conséquent, le fluor semble également nécessaire à la précipitation du zirconium.

D'après les mécanismes réactionnels présentés précédemment, la cinétique pourrait peut-être jouer un rôle au cœur de toutes les réactions évoquées. Les analyses XPS ont permis de mettre en lumière que le colmatage aux silicates de sodium engendrait une diminution importante de la teneur en fluorures dans la couche anodisée-imprégnée-colmatée. En effet, la réaction entre le silicium et les fluorures permet de former des espèces de type  $SiF_6^{2-}$ , qui restent en solution. Néanmoins environ 3%at. de fluor restent piégé au sein du matériau. Une des pistes envisagées pour éliminer complètement la présence de fluorures, au sein des couches de traitement, serait d'augmenter le temps d'imprégnation et de colmatage. Des travaux concernant les durées d'imprégnation et colmatage sont à ce titre actuellement en cours.

D'autre part, le pH du bain de colmatage pourrait également être un paramètre important dans les réactions avec le fluor. Il serait intéressant d'effectuer un colmatage à l'eau chaude, à pH basique et sans ajout d'inhibiteur de corrosion sur une éprouvette anodisée-imprégnée. Cette expérience permettrait de clarifier le possible rôle du pH dans l'élimination du fluor au sein de la couche de traitement.

### Conclusion et perspectives

La couche anodique semble être constituée d'un mélange d'oxy-hydroxydes d'aluminium,  $Al_2O_3/Al(OH)_3$ . La fine épaisseur, la porosité de la couche anodique ainsi que la présence de défauts micrométriques, caractéristiques de l'alliage 2618A-T851, induisent une protection contre la corrosion insuffisante.

L'imprégnation Cr(III)/Zr(IV) permet de combler partiellement les pores de la couche anodique sur sa partie supérieure. Cette couche est principalement formée d'oxydes de zirconium  $ZrO_2$  et d'un mélange d'oxyde et d'hydroxyde de chrome  $Cr_2O_3/Cr(OH)_3$ . La formation de  $ZrO_2$  s'explique par

des échanges inter espèces et la stabilisation de certaines dans la couche d'imprégnation. L'hydroxyde de zirconium  $Zr(OH)_4$  est plus stable que l'hydroxyde d'aluminium ce qui conduit le zirconium à libérer ses fluorures au profit des hydroxydes eux même libérés par l'aluminium. De ce fait, l'échange de fluorures entre le zirconium et l'aluminium engendre la formation de  $Zr(OH)_4$ , soit après déshydratation,  $ZrO_2$ . Cette réaction provoque également une alcalinisation permettant ainsi la précipitation des hydroxydes de chrome. La précipitation du chrome est liée à la valeur pH dans la zone d'interaction. Quelle que soit la solution d'imprégnation employée, la teneur totale en zirconium présente dans le système au final est similaire; il en est de même pour le chrome. En revanche, la concentration totale en chrome est très inférieure à celle du zirconium comme les hydroxydes d'aluminium et de zirconium sont plus stables que l'hydroxyde de chrome, d'après les constantes de solubilité associées. Par ailleurs, la présence de fluor, provenant de la solution d'imprégnation *via* l'hexafluorozirconate de potassium  $K_2ZrF_6$ , engendrerait la formation d'espèces fluorées associées au zirconium sous la forme d'oxyfluorures  $ZrO_xF_y$  ainsi que des oxyfluorures d'aluminium  $AlO_xF_y$ . Les oxyfluorures d'aluminium sont certainement issus de la réaction d'échange des fluorures avec le zirconium. En revanche, la formation d'oxyfluorures de zirconium résulte du caractère partiel de la première réaction d'échange des ions fluorures entre le zirconium et l'aluminium. Ces espèces sont indésirables pour l'application attendue et le diagramme potentiel-pH indique un domaine d'existence très restreint. La présence d'oxyde de zirconium et du mélange d'oxyde-hydroxydes de chrome et d'aluminium ne semble, cependant, pas suffisante pour contrebalancer la forte teneur résiduelle en fluor au sein du matériau. En effet, si l'imprégnation Cr(III)/Zr(IV) améliore la protection contre la corrosion de l'alliage 2618A, elle reste très insuffisante par rapport aux exigences de Safran Aircraft Engines. Toutefois, l'étude de la couche anodique imprégnée Cr(III)/Zr(IV) a précisé différentes interactions chimiques entre les espèces issues des deux étapes successives d'oxydation anodique sulfurique et d'imprégnation Cr(III)/Zr(IV).

De fait, pour améliorer le système anodisé-imprégné, une étape supplémentaire dite de colmatage est réalisée. Suite à l'entrée en vigueur de la législation REACH, le colmatage hydrothermal sans additifs a tout d'abord été mis en place mais qui semble limité. L'alliage 2618A nécessite une protection contre la corrosion renforcée du fait de ses nombreuses particules intermétalliques « grossières » de type  $Al_9FeNi$ . La mise en place d'un nouveau colmatant à base de silicates de sodium a donc été nécessaire. Les analyses XPS ont révélé que le colmatage eau chaude induisait en profondeur, une proportion d'oxyfluorures de zirconium ( $ZrO_xF_y$ ) supérieure à la proportion d'oxydes de zirconium ( $ZrO_2$ ). De même, l'aluminium présente également une part conséquente d'oxyfluorures. Par ailleurs, le colmatage hydrothermal sans additifs ne forme pas de couche superficielle barrière clairement établie alors que le colmatage aux silicates de sodium apporte une couche protectrice formée essentiellement d'oxyde de silicium  $SiO_2$ . Le processus de colmatage aux silicates de sodium semble piloté par le pH, une acidification est nécessaire pour précipiter  $SiO_2$ . La présence d'espèces telles que le fluor ou le soufre permet la diminution du pH. Des analyses en solution ont permis de confirmer un échange de fluorures entre les

hexafluoroaluminates et le silicium et donc d'expliquer la forte diminution de la teneur en fluor lors du colmatage aux silicates. Par conséquent, le colmatage aux silicates de sodium permet à la couche anodique imprégnée d'être majoritairement composée d'oxydes stables, expliquant ainsi les meilleures performances de tenue à la corrosion. Néanmoins il est important de noter que l'amélioration de tenue à la corrosion est, certes, importante mais l'objectif fixé par Safran Aircraft Engines demeure très strict avec l'observation d'aucune piqûre jusqu'à 300 heures au brouillard salin voire 500 heures. Il existe donc une marge d'optimisation, avec une gamme de traitement qui doit répondre de façon concomitante à deux critères : tenue à la corrosion élevée et épargne à l'oxydation anodique dure (OAD). Ainsi, il semblerait qu'une quatrième étape soit nécessaire en plus de l'oxydation anodique sulfurique, de l'imprégnation Cr(III)/Zr(IV) et du colmatage aux silicates de sodium.

Concernant la compréhension des mécanismes réactionnels entre les couches anodique, d'imprégnation et de colmatage aux silicates de sodium, d'autres études pourraient être envisagées. Tout d'abord, une étude plus approfondie des mécanismes de corrosion pourrait être mise en œuvre. D'après les essais au brouillard salin neutre, la configuration anodisée-imprégnée Cr(III)/Zr(IV)-colmatée aux silicates de sodium a tendance à se dégrader progressivement après plus de 2000 heures. Il pourrait être intéressant de réaliser des analyses XPS (avec décapage ionique) sur des éprouvettes, ayant été exposées au brouillard salin neutre, afin de suivre l'évolution des concentrations en espèces fluorées  $ZrO_xF_y$ ,  $AlO_xF_y$  et ainsi que la teneur totale en fluor au sein du matériau.

Par ailleurs, la cinétique, dans les mécanismes réactionnels, est probablement un paramètre majeur à prendre en compte. Par conséquent, il serait intéressant d'étudier l'influence de la durée d'imprégnation, d'une part, et de la durée de colmatage aux silicates de sodium, d'autre part, sur la quantité de fluor au sein de la couche anodique imprégnée-colmatée. La mise en œuvre du couplage décapage ionique  $Ar^+$ /analyses XPS sur des échantillons ayant été imprégnés et colmatés avec des durées différentes permettrait de suivre l'évolution du fluor. Les performances de tenue à la corrosion de ces nouvelles configurations pourraient être testées *via* des essais au brouillard salin neutre. Des travaux sont actuellement en cours.

### Références bibliographiques Chapitre III

- [1] Smiths Metal Centres, « 2024 Aluminium Technical Datasheet », 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.smithmetal.com/pdf/aluminium/2xxx/2024.pdf>
- [2] E. M. Elgallad, P. Shen, Z. Zhang, et X.-G. Chen, « Effects of heat treatment on the microstructure and mechanical properties of AA2618 DC cast alloy », *Materials & Design*, vol. 61, p. 133-140, sept. 2014, doi: 10.1016/j.matdes.2014.04.045.
- [3] L. Li, G. P. Swain, A. Howell, D. Woodbury, et G. M. Swain, « The Formation, Structure, Electrochemical Properties and Stability of Trivalent Chrome Process (TCP) Coatings on AA2024 », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 158, n° 9, p. C274, 2011, doi: 10.1149/1.3607980.
- [4] O. Khalil, « Isothermes Kurzzeitermüdungsverhalten der hochwarmfesten Aluminium Knetlegierung 2618A (AlCu2Mg1,5Ni). », Thèse de doctorat, Schriftenreihe des Instituts für Angewandte Materialien, Karlsruher Institut für Technologie, 2014.
- [5] « 2618 ». Consulté le: 18 octobre 2021. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.euralliage.com/2618A.htm>
- [6] R. G. Buchheit, R. K. Boger, M. C. Carroll, R. M. Leard, C. Paglia, et J. L. Searles, « The electrochemistry of intermetallic particles and localized corrosion in Al alloys », *JOM (1989)*, vol. 53, n° 7, p. 29-33, 2001, doi: 10.1007/s11837-001-0084-x.
- [7] B. Malek, « Etude et modélisation du comportement en fatigue de l'alliage d'Aluminium 2618 anodisé soumis à des chargements multiaxiaux », Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier – Toulouse III, 2020.
- [8] B. Malek, C. Mabru, et M. Chaussumier, « Fatigue behavior of 2618-T851 aluminum alloy under uniaxial and multiaxial loadings », *International Journal of Fatigue*, vol. 131, n° October 2019, p. 105322, 2020, doi: 10.1016/j.ijfatigue.2019.105322.
- [9] G. C. Wood et A. J. Brock, « Alternating Current Resistivity Profiles Through Anodic Oxide Films on Aluminium and its Alloys », *Nature (London)*, vol. 209, n° 5025, p. 773-775, 1966, doi: 10.1038/209773a0.
- [10] A. Pernot-Gehin, « Étude des procédés de colmatage d'alliages d'aluminium anodisés. Physique et Chimie de la Matière et des Matériaux. », Thèse de doctorat, Université de Nancy, 2007.
- [11] K. Giffard, « Etude des mécanismes de colmatage de films anodiques sur alliage d'aluminium aéronautique 2024. », Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier – Toulouse III, 2015.
- [12] N. Chahboun, « Compréhension des mécanismes de colmatage des couches anodisées sur alliages d'aluminium aéronautiques et développement de nouvelles formulations de colmatage », Thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2015.

- [13] E. Dervishi *et al.*, « Mechanical and tribological properties of anodic Al coatings as a function of anodizing conditions », *Surface and Coatings Technology*, vol. 444, p. 128652, août 2022, doi: 10.1016/j.surfcoat.2022.128652.
- [14] S. A. Abdel-Gawad, W. M. Osman, et A. M. Fekry, « Characterization and corrosion behavior of anodized Aluminum alloys for military industries applications in artificial seawater », *Surfaces and Interfaces*, vol. 14, p. 314-323, mars 2019, doi: 10.1016/j.surfin.2018.08.001.
- [15] A. M. Cree, M. Devlin, G. Critchlow, et T. Hirst, « Fatigue and fracture assessment of toxic metal replacement coatings for aerospace applications. », *Transactions of the IMF*, vol. 88, n° 6, p. 303-310, 2010, doi: 10.1179/002029610X12734927543067.
- [16] E. Abramovici, P. Leblanc, et B. Weaver, « The Influence of Etch Pits on the Fatigue Life of Anodized Aluminum Alloys: Fractographic Examination », in *ASM International (USA)*, pp. 21-32, 1992, 1992.
- [17] R. Saillard, « Tenue en corrosion de l'alliage d'aluminium 2024 revêtu d'une couche de conversion au chrome trivalent - Influence de l'état microstructural », Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, Toulouse, 2018.
- [18] J. P. O'Sullivan et G. C. Wood, « The morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminium », *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and physical sciences*, vol. 317, n° 1531, p. 511-543, 1970, doi: 10.1098/rspa.1970.0129.
- [19] A. V. Karlashov, R. G. Gainutdinov, et A. T. Pankov, « Comparative study of the effect of anodizing and of cladding followed by anodizing on the cyclic strength of D16T sheet material », *Soviet Materials Science*, vol. 12, n° 1, p. 76-79, 1977, doi: 10.1007/BF00728385.
- [20] A. Hess, E. Kemnitz, A. Lippitz, W. E. S. Unger, et D. H. Menz, « ESCA, XRD, and IR Characterization of Aluminum Oxide, Hydroxyfluoride, and Fluoride Surfaces in Correlation with Their Catalytic Activity in Heterogeneous Halogen Exchange Reactions », *Journal of catalysis*, vol. 148, n° 1, p. 270-280, 1994, doi: 10.1006/jcat.1994.1208.
- [21] B. R. Strohmeier, « Surface characterization of aluminum foil annealed in the presence of ammonium fluoborate », *Applied surface science*, vol. 40, n° 3, p. 249-263, 1989, doi: 10.1016/0169-4332(89)90009-3.
- [22] D. Chidambaram, C. R. Clayton, et G. P. Halada, « The role of hexafluorozirconate in the formation of chromate conversion coatings on aluminum alloys », *Electrochimica Acta*, vol. 51, n° 14, p. 2862-2871, mars 2006, doi: 10.1016/j.electacta.2005.08.022.
- [23] M. Ely, « Conversion chimique des surfaces d'alliages d'aluminium sans chrome hexavalent. Chimie analytique. », Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2016.
- [24] C. Stosiek, G. Scholz, S. L. M. Schroeder, et E. Kemnitz, « Structure and Properties of Noncrystalline Aluminum Oxide-Hydroxide Fluorides », *Chemistry of Materials*, vol. 22, p. 2347-2356, 2010, doi: 10.1021/cm903573a.

[25] A. Kras, « The Aqueous Chemistry of Zirconium as a Basis for Better Understanding the Formation of Zirconium Conversion Coatings: Updated Thermodynamic Data », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 170, n° 2, 2023, doi: 10.1149/1945-7111/acb9c2.

[26] X. Dou, D. Mohan, C. U. P. Jr, et S. Yang, « Remediating fluoride from water using hydrous zirconium oxide », *Chemical Engineering Journal*, vol. 198-199, p. 236-245, 2012, doi: 10.1016/j.cej.2012.05.084.

[27] A. Savari, « Zirconium-based materials for fluoride removal from aqueous environments: A literature review and scientometric analysis », *Colloid and Interface Science Communications*, 2023, doi: 10.1016/j.colcom.2023.100722.

[28] S. Ghosh, A. Sharma, et G. Talukder, « Zirconium: an abnormal trace element in biology », *Biological trace element research*, vol. 35, n° 3, p. 247-271, 1992, doi: 10.1007/BF02783770.

[29] D. Rai, L. E. Eary, et J. M. Zachara, « Environmental chemistry of chromium », *The Science of the Total Environment*, vol. 86, p. 15-23, 1989, doi: 10.1016/0048-9697(89)90189-7.

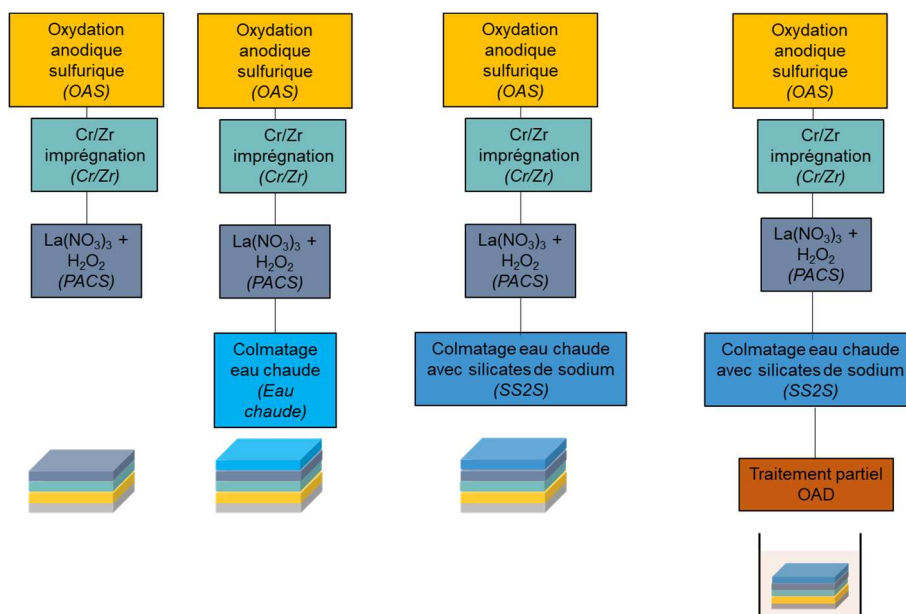
[30] R. M. Smith et A. E. Martell, *Critical Stability Constants*. Boston, MA: Springer US, 1976. doi: 10.1007/978-1-4757-5506-0.

[31] E. Kim et K. Osseo-Asare, « Dissolution windows for hydrometallurgical purification of metallurgical-grade silicon to solar-grade silicon: Eh–pH diagrams for Fe silicides », *Hydrometallurgy*, vol. 127-128, p. 178-186, 2012, doi: 10.1016/j.hydromet.2012.05.013.

[32] K. A. K. R. Sai Sathish N. S. R. Raju, G. S. Raju, G. Nageswara Rao et C. Janardhana, « Equilibrium and Kinetic Studies for Fluoride Adsorption from Water on Zirconium Impregnated Coconut Shell Carbon », *Separation Science and Technology*, vol. 42, n° 4, p. 769-788, 2007, doi: 10.1080/01496390601070067.

# Chapitre IV : Etude des systèmes anodisés-imprégnés Cr(III)/Zr(IV)-post-imprégnés-colmatés avant et après traitement partiel d'oxydation anodique dure

Ce dernier chapitre porte sur une nouvelle amélioration du procédé anodisation-imprégnation Cr(III)/Zr(IV)-colmatage aux silicates de sodium, décrit dans le chapitre précédent. En effet, l'objectif est de répondre aux spécifications du cahier des charges, souhaité par Safran Aircraft Engines, qui stipule que le matériau doit, dans un premier temps, être traité pour résister à la corrosion et que ce traitement doit, d'une part, constituer un isolant électrique, et d'autre part, être chimiquement inerte à l'immersion dans l'acide sulfurique lors de l'oxydation anodique dure (OAD). L'OAD correspond à l'étape finale du traitement complet de la pièce (cf. Chapitre I Partie I.5). Par conséquent, la nouvelle gamme de traitement anticorrosion étudiée comprend une étape supplémentaire dite de « post-imprégnation », puisqu'elle est mise en œuvre entre l'étape d'imprégnation et la dernière étape de colmatage aux silicates de sodium. Cette étape correspond à l'immersion de la pièce anodisée-imprégnée Cr(III)/Zr(IV) dans une solution (développée par Socomore® et dénommée SOCOSURF PACS) de sels de lanthane ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ) et de peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), afin de simplifier la notation, le terme « PACS » est employé. Les deux premières parties de ce chapitre portent sur l'étude des environnements chimiques présents au sein des échantillons post-imprégnés avec et sans colmatage (eau chaude ou silicates de sodium). Enfin, l'étude de la compatibilité du traitement anticorrosion lors de l'oxydation anodique dure constitue la dernière partie de ce chapitre. L'ensemble des systèmes étudiés dans ce chapitre est rappelé avec la Figure IV-1. Pour chaque cas étudié, les résultats du système sans post-imprégnation sont rappelés.



**Figure IV-1 : Récapitulatif des systèmes étudiés au sein du chapitre IV**



## **IV.1. Etude du système anodisé-imprégné Cr(III)/Zr(IV)-post imprégné (non colmaté)**

L'objectif de cette première partie est de visualiser les éventuelles modifications d'environnements chimiques liées à la post-imprégnation et d'observer son influence sur les performances de tenue à la corrosion.

### **IV.1.1. Etude du système Lanthane 613.3 non colmaté**

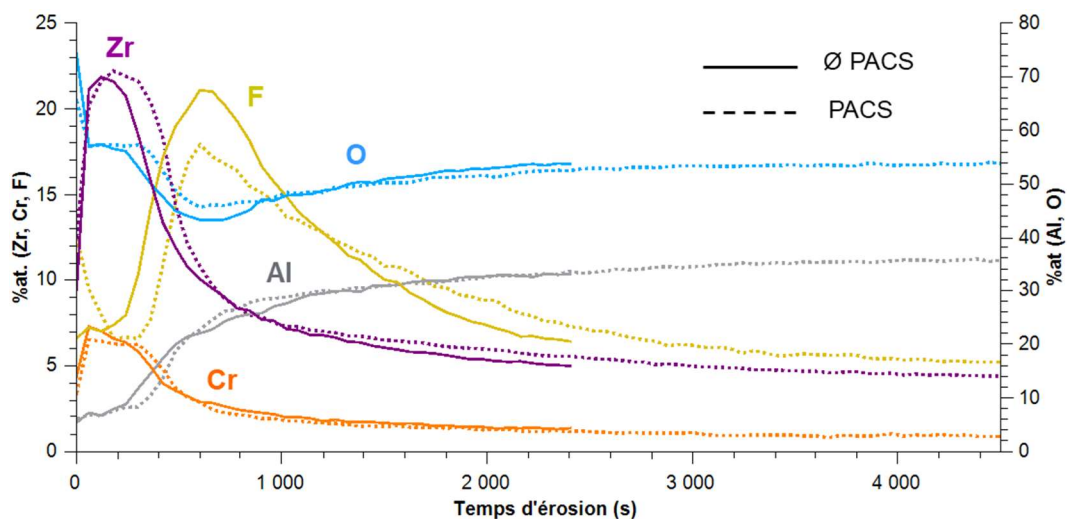
#### **IV.1.1.1. Composition chimique du système : OAS + Lanthane 613.3 + PACS**

La Figure IV-2 représente le profil de répartition des deux systèmes anodisés, imprégnés au Lanthane 613.3 avec ou sans application de la post-imprégnation PACS. L'analyse de l'échantillon sans PACS a été écourtée pour des raisons pratiques. La répartition au sein des couches de traitement est similaire entre les deux systèmes avec et sans post-imprégnation. En effet, le zirconium et le chrome précipitent tous deux, dans la partie supérieure de la couche anodique, alors que le fluor précipite plus en profondeur. Il en est de même pour les concentrations en %at. qui ne sont globalement pas modifiées, exceptée la teneur en fluor qui est légèrement plus faible, de 4 %at. environ, après la post-imprégnation.

Dans le cas des systèmes de protection par couche de conversion, il a été montré par exemple que le post-traitement entraînait une multiplication par trois du rapport de concentration O/F à cause de la diminution de la concentration en fluor [1]. Dans le cas de la couche anodisée, ce rapport fluctue en fonction de la profondeur, et il ne semble pas y avoir de différence marquée entre les systèmes avec et sans post-imprégnation.

Par ailleurs, le lanthane contenu dans la solution PACS n'a pas été détecté au sein des matériaux. L'orbitale atomique  $La3d_{5/2}$  (RSF = 28,12), dont le pic correspondant est généralement le plus significatif, est en effet difficilement exploitable. De plus, son énergie de liaison aux alentours de 836 eV est très proche du pic Auger  $F_{KL2,3L2,3}$  à 833 eV qui est très intense. L'étude de l'orbitale atomique  $La3p_{3/2}$  (RSF = 12,11) est également inexploitable pour les matériaux étudiés. Néanmoins, des analyses ICP-MS pourraient être réalisées afin de doser la quantité de lanthane dans les couches de traitements.





**Figure IV-2 : Profil de répartition XPS des systèmes 2618A-T851 OAS + Lanthane 613.3 (trait plein), OAS + Lanthane 613.3 + PACS (pointillés)**

La Figure IV-3 montre que les environnements chimiques associés à l'aluminium sont sensiblement identiques avec ou sans PACS. Il s'agit majoritairement de phases oxydes et/ou hydroxydes d'aluminium III avec également la présence d'espèces fluorées de type  $AlO_xF_y$  uniquement en proche surface et en quantité plutôt importante (entre 20 % et 40 % de l'aluminium total).

Concernant le zirconium, l'étude des spectres haute résolution Zr 3d (Figure IV-4) indique que l'espèce majoritaire correspond à l'oxyde de zirconium  $ZrO_2$  quelle que soit la configuration avec et sans PACS. En revanche, la présence d'oxyfluorures de zirconium  $ZrO_xF_y$ , en proportion variable selon l'application de la post-imprégnation PACS ou non, peut également être observée. Dans le cas de la post-imprégnation, ce pourcentage relatif par rapport à la quantité totale de zirconium s'avère presque deux fois plus élevé (23 %) qu'en l'absence de cette étape ce pourcentage reste peu significatif (<11 %). Toutefois, comme il a été rappelé, dans la description du profil de répartition atomique, la teneur de fluor détectée est légèrement plus faible dans le cas du PACS.

Dans le cas de l'élément chrome, au degré d'oxydation +III, l'environnement chimique reste l'association possible des oxydes et hydroxydes ( $Cr_2O_3$  et  $Cr(OH)_3$ ) avec le post-traitement. Une troisième composante, après 120 et 660 secondes de décapage, est présente à des énergies de liaison plus hautes : 578,6 eV (FWMH : 2,1 eV) et 577,7 eV (FWMH : 2,9 eV). Marion Ely a étudié le post-traitement sur des couches de conversion TCP, en réalisant des analyses XPS, et identifié la présence d'une troisième composante située à 579,8 eV (FWMH : 2,0 eV) [1]. Cette composante pourrait correspondre à deux environnements chimiques différents : Cr(VI) ou  $CrF_3$  [1]. D'après la base de données NIST, le composé  $CrF_3$  se situe plutôt vers des énergies de liaisons supérieures à 579 eV (579,8 eV, 579,4 eV, 580,1 eV) et le chrome hexavalent peut également se situer vers 578,3 eV et au-delà vers 580,1 eV [2, 3]. Dans le cas présent, il est difficile d'affirmer la présence de cet environnement chimique avec la méthode de couplage décapage ionique  $Ar^+$ /analyses XPS car le chrome hexavalent a tendance à se réduire sous le faisceau. Néanmoins, la présence d'eau

oxygénée dans la solution peut engendrer une oxydation partielle du chrome trivalent. Kévin Giffard a également étudié des couches anodiques ayant été immergées dans une solution Cr(III)/Zr(IV) puis dans une solution de sels de lanthane et de peroxyde d'hydrogène [4]. Il a donc évoqué les éventuelles réactions d'oxydation résultant du post-traitement :

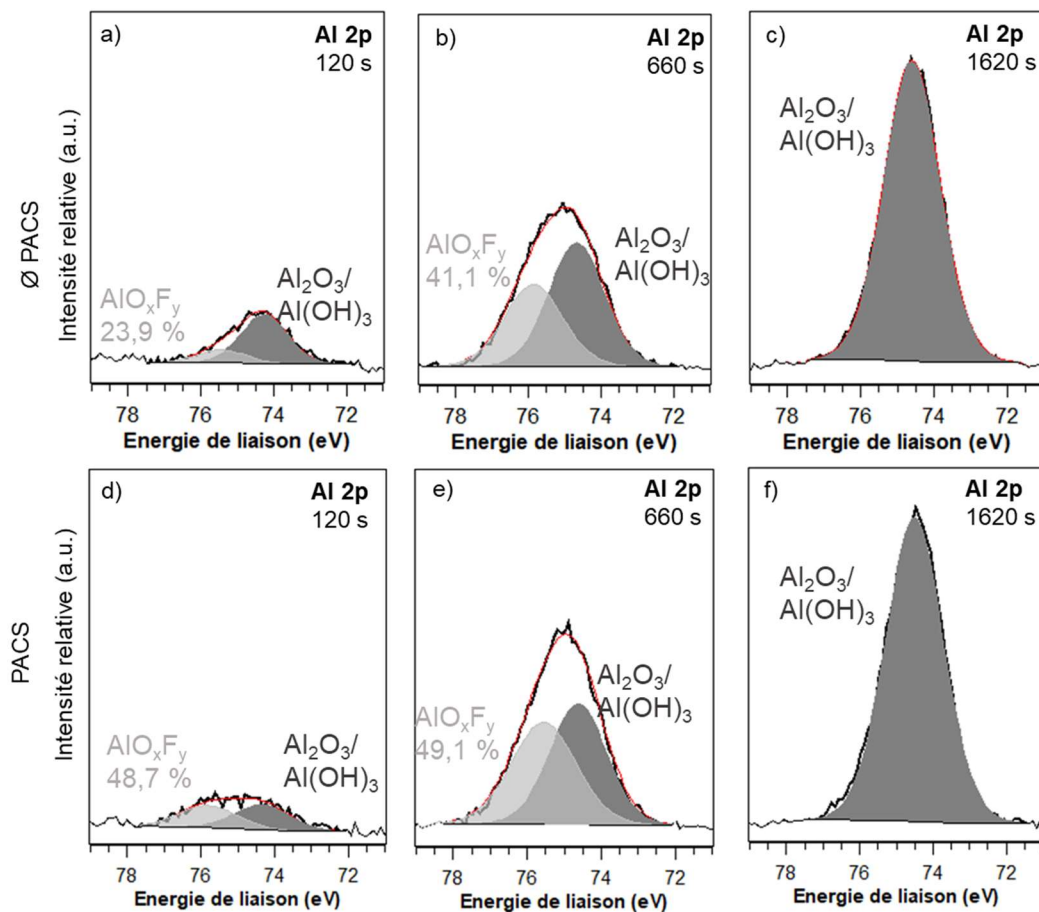
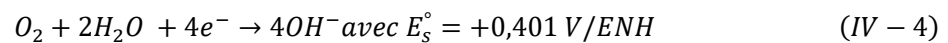
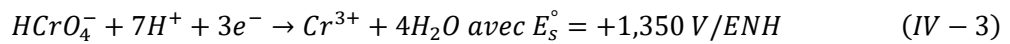
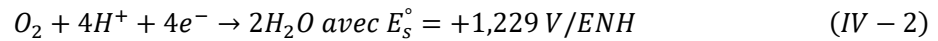
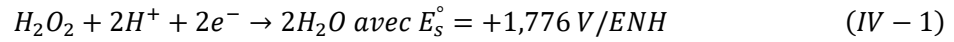


Figure IV-3 : Spectres XPS haute résolution Al 2p des systèmes appliqués sur 2618A-T851 a-c) OAS + Lanthane 613.3 et d-f) OAS + Lanthane 613.3 + PACS après 120 s, 660 s et 1620 s de décapage ionique Ar<sup>+</sup>, le pourcentage indiqué correspond au pourcentage relatif de l'espèce AlO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> par rapport au pourcentage total de Al

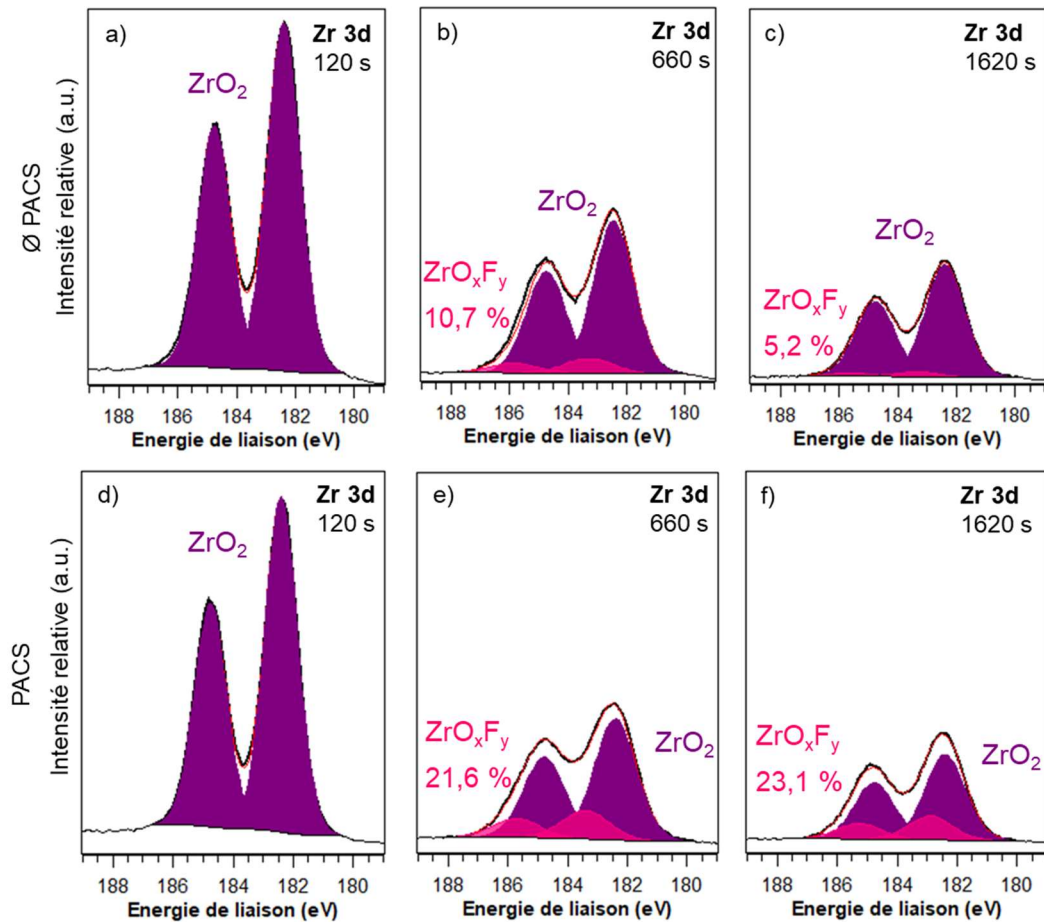


Figure IV-4 : Spectres XPS haute résolution Zr 3d des systèmes appliqués sur 2618A-T851 a-c) OAS + Lanthane 613.3 et d-f) OAS + Lanthane 613.3 + PACS après 120 s, 660 s et 1620 s de décapage ionique Ar<sup>+</sup>, le pourcentage indiqué correspond au pourcentage relatif de l'espèce ZrO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> par rapport au pourcentage total de Zr

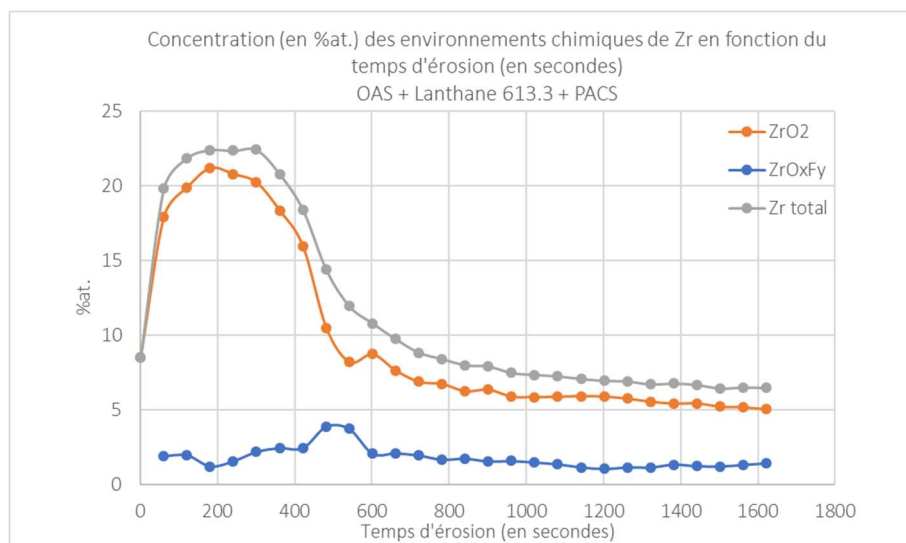


Figure IV-5 : Profil de répartition du zirconium total (en gris) et des environnements chimiques associés ZrO<sub>2</sub> (en orange) et ZrO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> (en bleu) pour le système sur alliage 2618AA-T851 OAS + Lanthane 613.3 + PACS

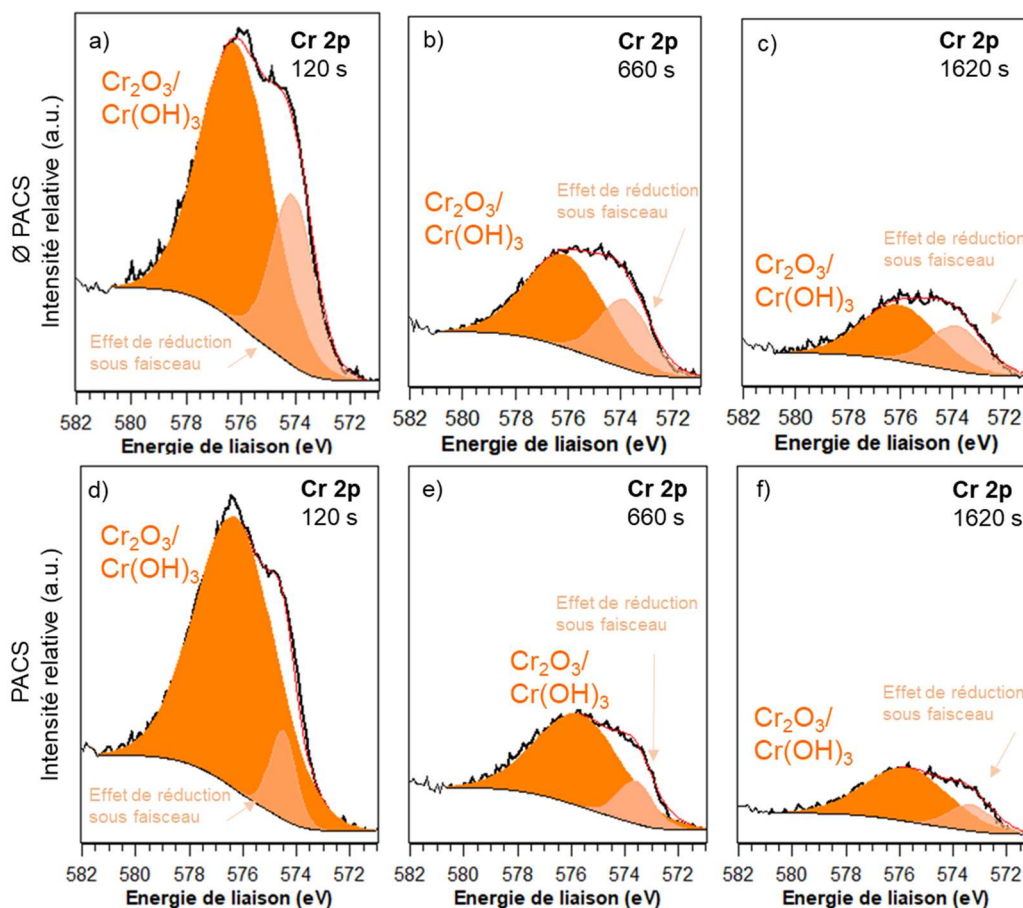


Figure IV-6 : Spectres XPS haute résolution Cr 2p des systèmes appliqués sur 2618A-T851 a-c) OAS + Lanthane 613.3 et d-f) OAS + Lanthane 613.3 + PACS après 120 s, 660 s et 1620 s de décapage ionique Ar<sup>+</sup>

Tableau IV-1 : Récapitulatif des données XPS associées aux environnements chimiques identifiés pour le système OAS + Lanthane 613.3 et OAS + Lanthane 613.3 + PACS appliqué sur l'alliage 2618A-T851

Temps d'érosion	Orbitale atomique	Environnement chimique associé	OAS+ Lanthane 613.3		OAS + Lanthane 613.3 + PACS	
			Energie de liaison (eV) (Largeur à mi-hauteur (eV))	Concentration (%at.)	Energie de liaison (eV) (Largeur à mi-hauteur (eV))	Concentration (%at.)
120 s	Al 2p	Oxyde/hydroxyde	74,2 (1,7)	7,5	74,4 (1,8)	3,3
		Oxyfluorure	75,8 (1,8)	1,1	75,8 (1,9)	3,1
	Cr 2p <sub>3/2</sub>	Oxyde/hydroxyde	574,2 (1,3) 576,1 (3,2)	1,1 5,7	574,5 (1,4) 576,3 (3,5)	0,6 6,1
	F 1 s	Oxyfluorure	684,9 (1,9)	5,7	685,0 (1,7) 686,7 (2,0)	6,7 1,3

	O 1s	Oxyde	530,2 (1,4)	44,7	530,3 (1,4)	42,0
		Hydroxyde/ Oxyfluorure	531,7 (1,8)	12,4	531,8 (1,9)	15,1
	Zr 3d <sub>5/2</sub>	Oxyde	182,4 (1,3)	13,1	182,4 (1,3)	13,1
	Zr 3d <sub>3/2</sub>		184,8 (1,3)	8,8	184,8 (1,3)	8,8
<b>660 s</b>	Al 2p	Oxyde/hydroxyde	74,4 (1,7)	11,6	74,6 (1,8)	12,5
		Oxyfluorure	75,6 (1,8)	13,0	75,6 (2,1)	12,1
	Cr 2p <sub>3/2</sub>	Oxyde/hydroxyde	573,8 (2,0)	0,6	573,8 (1,9)	0,4
			575,9 (3,6)	1,9	575,7 (3,8)	2,2
	F1 s	Oxyfluorure	685,1 (2,0)	8,0	685,2 (2,0)	5,5
			686,3 (2,1)	12,6	686,5 (2,1)	11,7
O 1s	Oxyde	530,2 (1,5)	18,3	530,6 (2,0)	26,4	
		Hydroxyde	531,2 (1,6)	16,4	531,9 (2,5)	19,6
Zr 3d <sub>5/2</sub>	Oxyde	532,6 (1,9)	8,7			
		Zr 3d <sub>3/2</sub>	182,4 (1,6)	4,2	182,4 (1,7)	4,6
Zr 3d <sub>5/2</sub>	Oxyfluorure	184,8 (1,6)	2,8	184,8 (1,7)	3,1	
		Zr 3d <sub>3/2</sub>	183,2 (1,9)	1,2	183,4 (1,9)	1,3
Zr 3d <sub>5/2</sub>	Oxyfluorure	185,6 (1,9)	0,8	185,7 (1,9)	0,8	
		Zr 3d <sub>3/2</sub>				
<b>1620 s</b>	Al 2p	Oxyde/hydroxyde	74,7 (1,8)	32,6	74,9 (1,9)	30,6
		Oxyfluorure				
	Cr 2p <sub>3/2</sub>	Oxyde/hydroxyde	573,7 (2,4)	0,4	572,9 (1,9)	0,3
			575,8 (3,6)	1,1	575,2 (3,7)	1,2
	F1 s	Oxyfluorure	685,4 (2,5)	8,7	684,6 (2,0)	4,5
					685,8 (2,1)	6,1
O 1s	Oxyde	530,3 (1,6)	24,9	530,2 (2,0)	41,3	
		Hydroxyde	531,3 (1,6)	21,3	531,7 (2,2)	9,6
Zr 3d <sub>5/2</sub>	Oxyde	532,6 (1,9)	5,3			
		Zr 3d <sub>3/2</sub>	182,4 (1,6)	3,1	182,4 (1,6)	3,0
Zr 3d <sub>5/2</sub>	Oxyfluorure	184,8 (1,6)	2,1	184,8 (1,6)	2,0	
		Zr 3d <sub>3/2</sub>	183,2 (1,8)	0,4	182,9 (1,8)	0,9
Zr 3d <sub>5/2</sub>	Oxyfluorure	185,6 (1,8)	0,3	185,3 (1,8)	0,6	
		Zr 3d <sub>3/2</sub>				

#### IV.1.1.2. Tenue à la corrosion du système OAS + Lanthane 613.3 + PACS

Les résultats de brouillard salin, réalisés de façon comparative sur les matériaux traités ou non traités PACS, mettent en avant l'amélioration de la tenue à la corrosion conférée par l'ajout du PACS sur le système anodisé-imprégné ( Figure IV-7). En effet, le nombre de piqûres de corrosion est presque divisé par sept pour la configuration avec PACS. De plus, les tests de corrosion cyclique, réalisés uniquement sur la configuration « OAS + Lanthane 613.3 + PACS », soulignent également la grande efficacité de ce système pour limiter la corrosion de l'alliage 2618A car aucune

piqûre n'est observée après douze semaines d'essai (Tableau IV-2). Cependant, la proportion des oxyfluorures de zirconium est plus importante, ce qui normalement induit une baisse de la tenue à la corrosion comme l'ont montré les résultats dans le chapitre précédent sur la comparaison entre le colmatage eau chaude avec et sans silicates de sodium. L'augmentation des performances anti-corrosion pourrait en partie s'expliquer par la plus faible quantité totale de fluor, qui est un élément indésirable dans le matériau. D'autre part, les bonnes performances anti-corrosion pourraient également venir du lanthane, même si cet élément n'a pas été détecté sur les échantillons analysés, sa présence ne peut être exclue. L'étude des lanthanides a émergé avec le remplacement du chrome hexavalent car le lanthane est un inhibiteur de corrosion cathodique [5]. Les travaux de Marion Ely ont mis en avant l'amélioration de la tenue à la corrosion d'une couche de conversion avec ce post-traitement PACS [1]. En effet, il a été montré le rôle particulier du lanthane qui se déplace vers les zones fragilisées par la corrosion pour les protéger. Une troisième hypothèse, qui n'a pas été étudiée pour cette configuration mais uniquement sur le système post-imprégné et colmaté à l'eau chaude est la potentielle présence de chrome hexavalent. Une des techniques, adaptée pour la détection du Cr(VI), est le dosage par HPLC-ICP-MS (chromatographie en phase liquide associée à la spectrométrie de masse à plasma induit). Dans ce projet, cette méthode a été employée sur la configuration anodisée-imprégnée-post-imprégnée-colmatée eau chaude, elle est décrite dans le paragraphe IV.2.1.5.

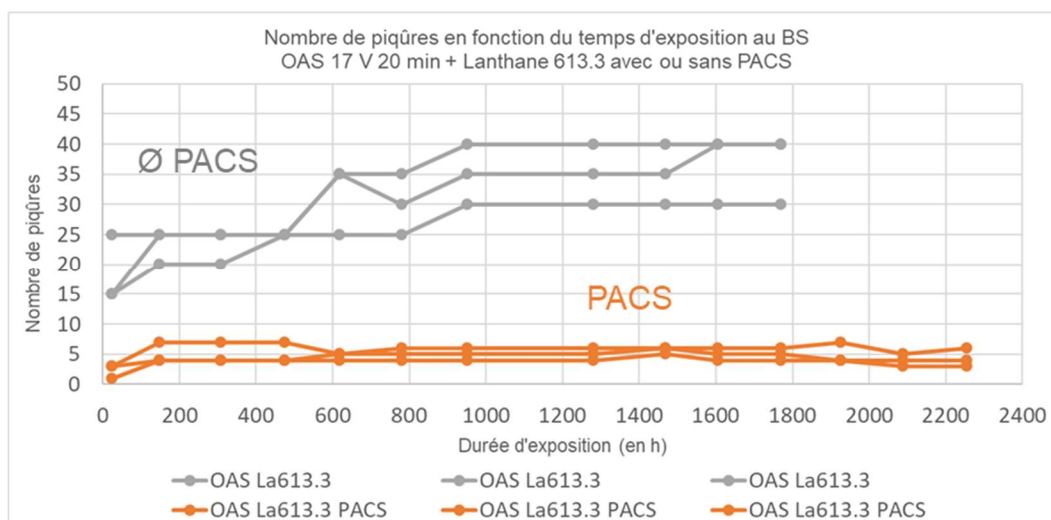


Figure IV-7 : Résultats brouillard salin (nombre de piqûres de corrosion en fonction du temps d'exposition exprimé en heures) concernant les configurations : OAS + Lanthane 613.3 + PACS (en orange) et OAS + Lanthane 613.3 (en gris)



Tableau IV-2 : Résultats test de corrosion cyclique (test Volvo) sur les systèmes 2618A-T851 : OAS + Lanthane 613.3 + PACS

Traitement	Nombre de piqûres (points blancs) [Moyenne]		
	A 4 semaines	A 10 semaines	A 12 semaines
OAS + Lanthane 613.3 + PACS	0/0/0 [0]	0/0/0 [0]	0/0/0 [0]

## IV.2. Etude du système anodisé-imprégné Cr(III)/Zr(IV)-post-imprégné-colmaté aux silicates de sodium ou à l'eau chaude

Cette partie concerne les systèmes dits « complets » c'est-à-dire « anodisé-imprégné-post imprégné-colmaté ». Les deux colmatages, eau chaude et eau chaude avec silicates de sodium, sont étudiés. Pour chaque système, les résultats sans post-imprégnation sont rappelés.

### IV.2.1. Etude du système Lanthane 613.3 colmaté

#### IV.2.1.1. Composition chimique du système colmaté aux silicates de sodium : OAS + Lanthane 613.3 + PACS + SS2S

Le profil de répartition révèle que la précipitation du silicium en surface ne semble pas être favorisée avec la post-imprégnation au préalable puisque sa concentration est similaire, de l'ordre de 35-40 %at, avec et sans post-imprégnation. Les concentrations en %at. du zirconium et du chrome sont moitié plus importantes dans le cas de la configuration post-imprégnée colmatée. Par exemple, la concentration maximale relative de zirconium atteint 15 %at. avec le PACS alors que le système anodisé-imprégné-colmaté n'en contient qu'environ 10 %at. Néanmoins le rapport des concentrations maximales  $Zr_{max}/Cr_{max}$  est identique avec et sans PACS (Tableau IV-3). Par contre, comme la concentration en zirconium est plus grande, le rapport  $Zr_{max}/F_{max}$  est plus grand avec la post-imprégnation (Tableau IV-4) et l'effet relatif du fluor est minimisé, sa concentration est toujours inférieure à 5 %at.

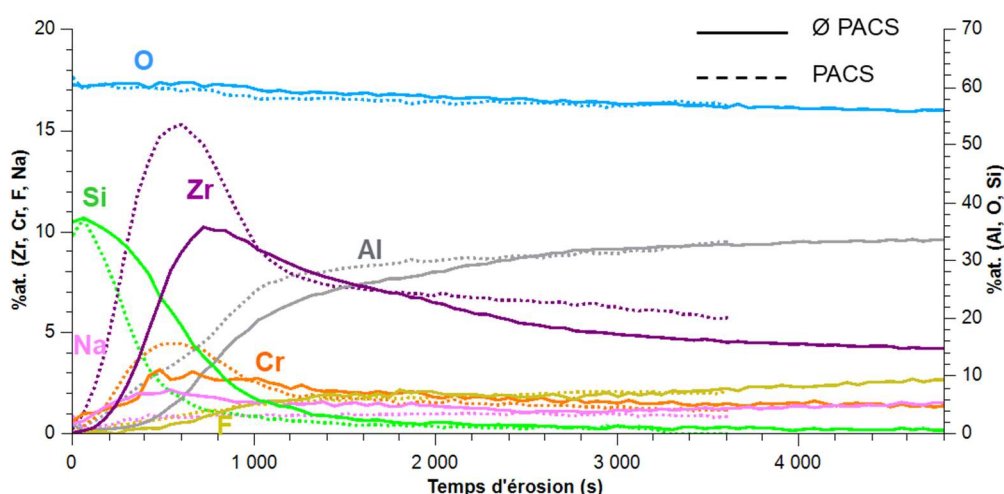
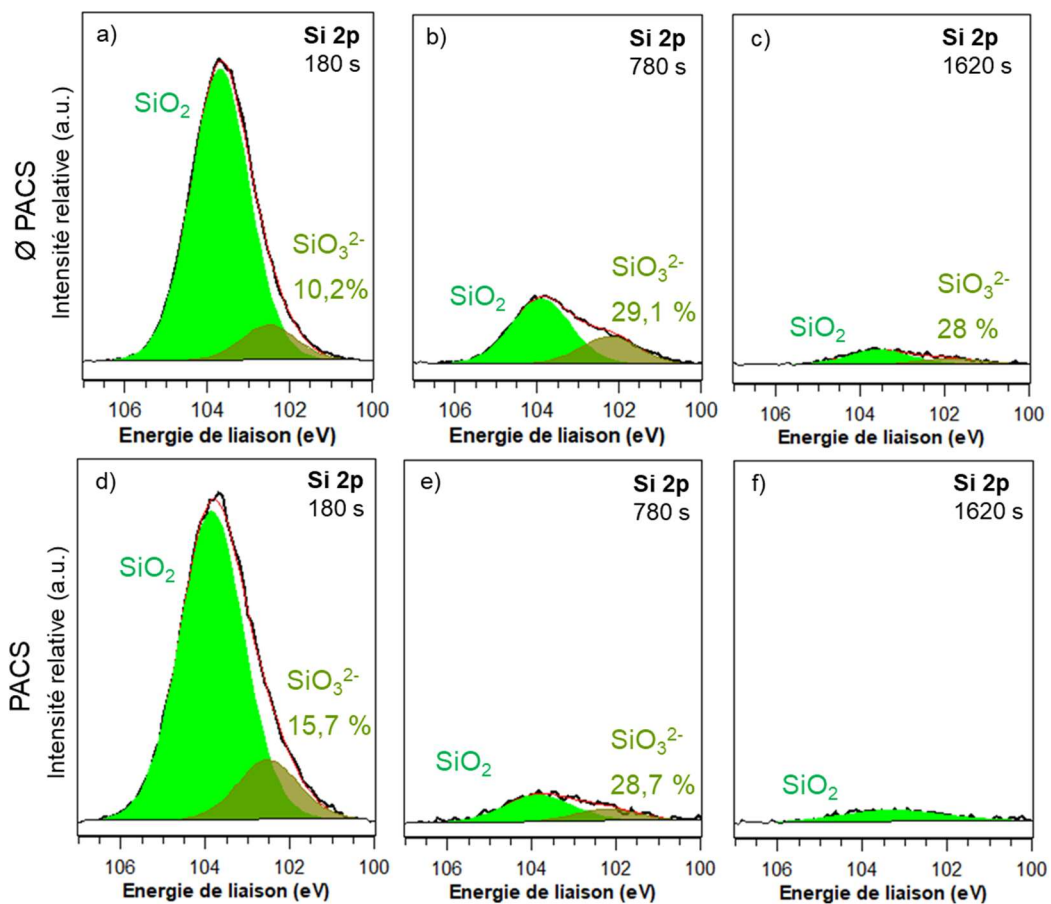


Figure IV-8 : Profil de répartition XPS des systèmes 2618A-T851 OAS + Lanthane 613.3 + SS2S (trait plein), OAS + Lanthane 613.3 + PACS + SS2S (pointillés)

**Tableau IV-3 : Comparatif des rapports de concentrations maximales pour les systèmes 2618A-T851 : OAS + Lanthane 613.3, OAS + Lanthane 613.3 + SS2S et OAS + Lanthane 613.3 + PACS + SS2S**

Rapport	Ø PACS	PACS
$Zr_{max}/Cr_{max}$	3,6	3,6
$Zr_{max}/F_{max}$	5	7,5

D'après l'ensemble des spectres haute résolution du silicium (Figure IV-9), de l'aluminium (Figure IV-10), du zirconium (Figure IV-11) et du chrome (Figure IV-12), les environnements chimiques sont similaires entre un système post-imprégné et non post-imprégné. De même, la proportion des espèces minoritaires telles que les silicates  $SiO_3^{2-}$  et les oxyfluorures de zirconium  $ZrO_xF_y$  reste équivalente (Tableau IV-4).



**Figure IV-9 : Spectres XPS haute résolution Si 2p des systèmes appliqués sur 2618A-T851 a-c) OAS + Lanthane 613.3 +SS2S et d-f) OAS + Lanthane 613.3 + PACS + SS2S après 180 s, 780 s et 1620 s de décapage ionique Ar<sup>+</sup>, le pourcentage indiqué correspond au pourcentage relatif de l'espèce  $SiO_3^{2-}$  par rapport au pourcentage total de Si**



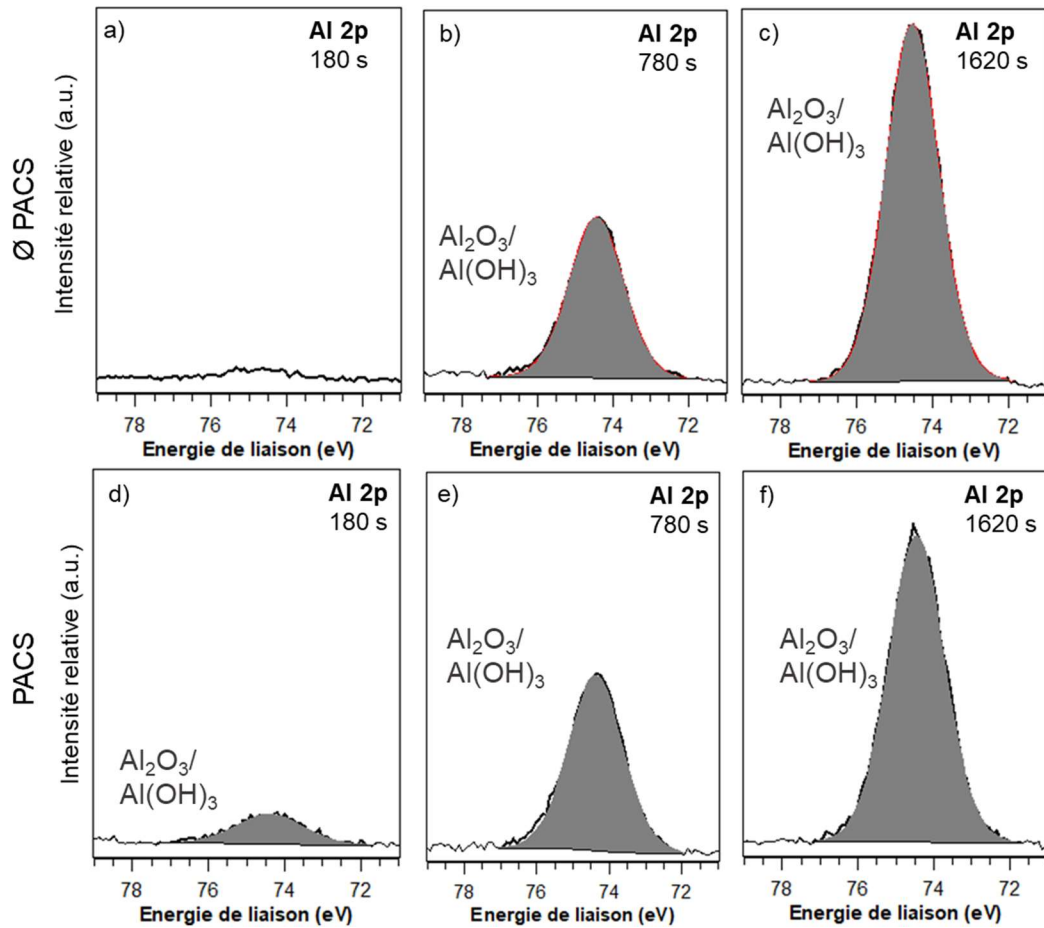


Figure IV-10 : Spectres XPS haute résolution Al 2p des systèmes appliqués sur 2618A-T851 a-c) OAS + Lanthane 613.3 +SS2S et d-f) OAS + Lanthane 613.3 + PACS + SS2S après 180 s, 780 s et 1620 s de décapage ionique Ar<sup>+</sup>, le pourcentage indiqué correspond au pourcentage relatif de l'espèce AlO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> par rapport au pourcentage total de Al

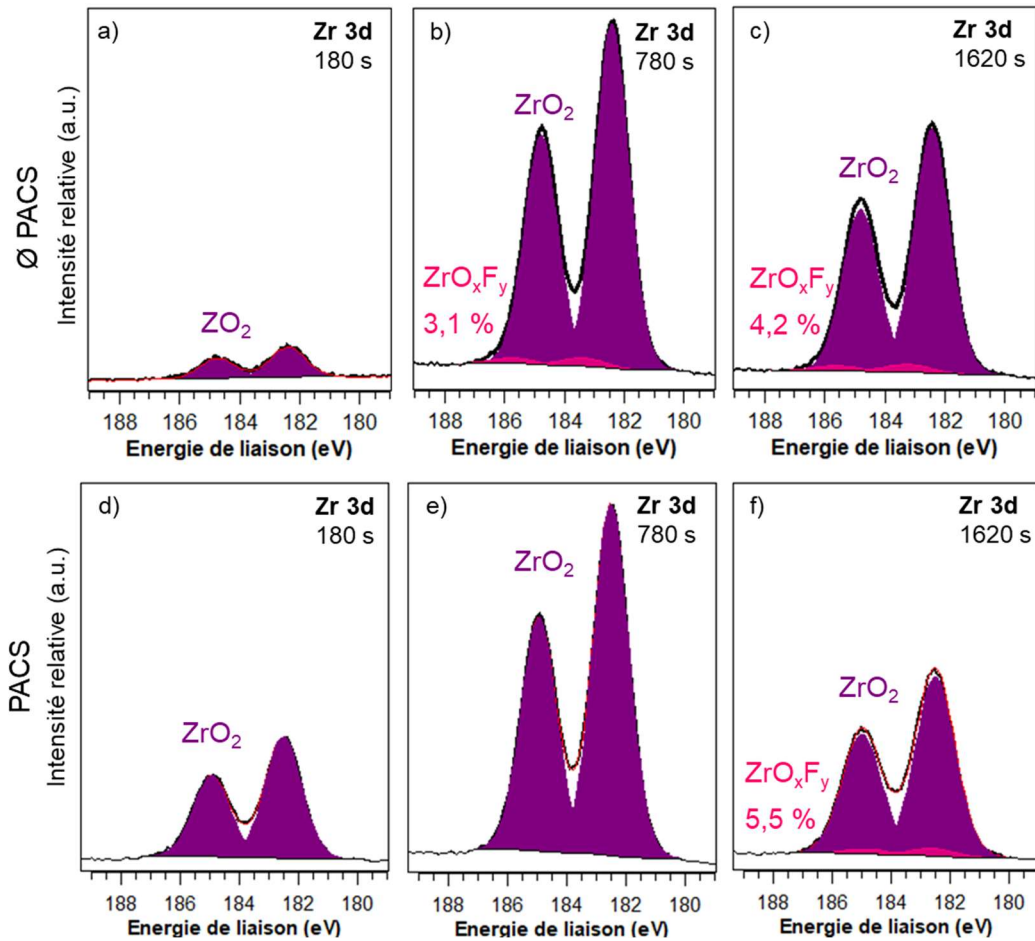


Figure IV-11 : Spectres XPS haute résolution Zr 3d des systèmes appliqués sur 2618A-T851 a-c) OAS + Lanthane 613.3 + SS2S et d-f) OAS + Lanthane 613.3 + PACS + SS2S après 180 s, 780 s et 1620 s de décapage ionique  $Ar^+$ , le pourcentage indiqué correspond au pourcentage relatif de l'espèce  $ZrO_xF_y$  par rapport au pourcentage total de Zr

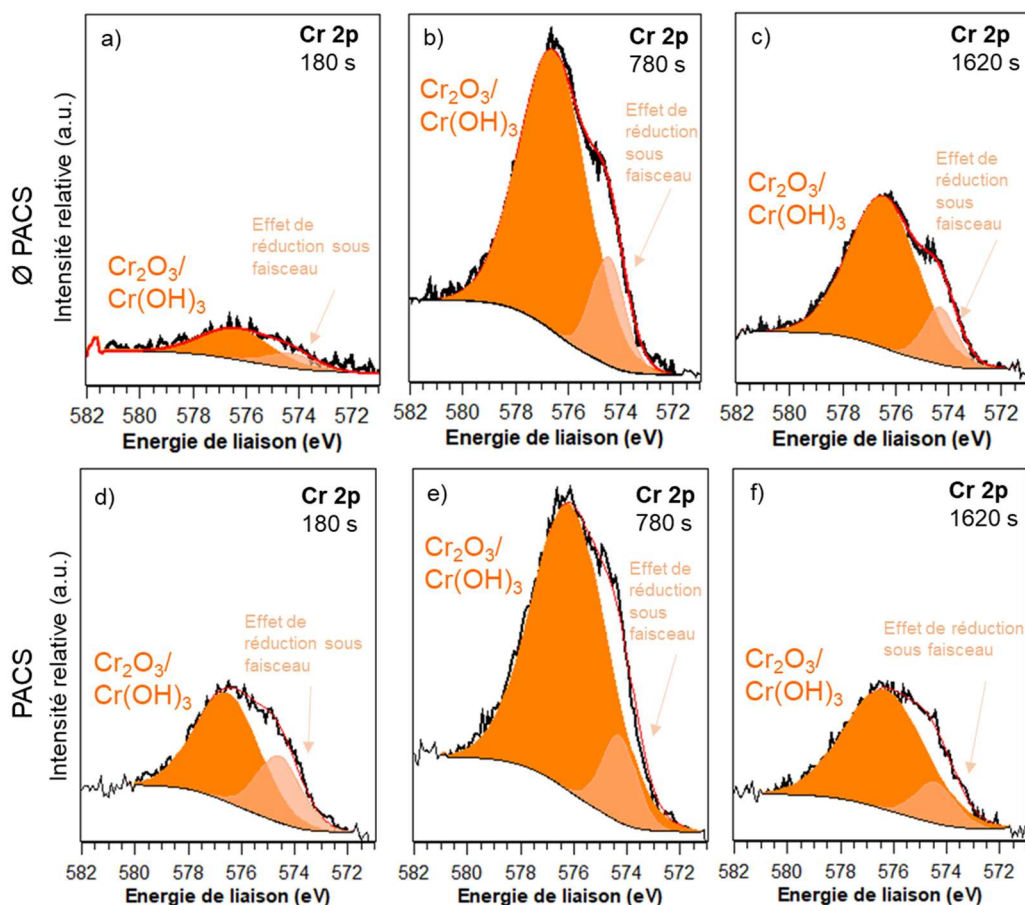


Figure IV-12 : Spectres XPS haute résolution Cr 2p des systèmes appliqués sur 2618A-T851 a-c) OAS + Lanthane 613.3 + SS2S et d-f) OAS + Lanthane 613.3 + PACS + SS2S après 180 s, 780 s et 1620 s de décapage ionique Ar<sup>+</sup>

Tableau IV-4 : Récapitulatif des données XPS associées aux environnements chimiques identifiés pour les systèmes OAS + Lanthane 613.3 + SS2S et OAS + Lanthane 613.3 + PACS + SS2S

Temps d'érosion	Orbitale atomique	Environnement chimique associé	OAS + Lanthane 613.3 + SS2S		OAS + Lanthane 613.3 + PACS + SS2S	
			Energie de liaison (FWHM) (en eV)	%at.	Energie de liaison (FWHM) (en eV)	%at.
				Non enregistré		C1s à 0 s : 13,6 %at. C1s à 60 s : 2,0 %at.
120 s	Al 2p	Oxyde/hydroxyde	74,7 (2,1)	0,9	74,6 (2,4)	2,2
	Cr 2p <sub>3/2</sub>	Oxyde et hydroxyde	574,2 (2,2)	0,4	576,8 (2,9)	0,6
			576,4 (3,2)	1,0	574,7 (2,0)	0,3
	F 1s	Oxyfluorure	-	-	685,5 (3,0)	0,3
	Na 1s		1072,4 (2,2)	1,1	1072,4 (2,1)	0,3
O 1s	Oxyde Hydroxyde	530,0 (1,4)	0,7	530,2 (1,5)	4,7	
		531,1 (1,6)	2,3	531,1 (1,6)	4,6	
		532,7 (1,7)	51,5	532,9 (1,8)	51,0	

	Si 2p	Silicates	102,4 (1,6)	4,0	102,5 (1,7)	4,5
		Oxyde	103,6 (1,7)	37,6	103,8 (1,8)	29,3
	Zr 3d <sub>5/2</sub> Zr 3d <sub>3/2</sub>	Oxyde	182,4 (1,4)	0,2	182,4 (1,5)	1,4
			184,7 (1,4)	0,2	184,8 (1,5)	0,9
Zr 3d <sub>5/2</sub> Zr 3d <sub>3/2</sub>	Oxyfluorure	-	-	-	-	
<b>780 s</b>	Al 2p	Oxyde et hydroxyde	74,4 (1,7)	12,7	74,4 (1,8)	17,9
	Cr 2p <sub>3/2</sub>	Oxyde/hydroxyde	574,5 (1,5)	0,5	576,1 (3,3)	3,3
			576,6 (3,0)	2,7	574,3 (1,5)	0,5
	F 1 s	Oxyfluorure	685,3 (2,0)	1,0	685,2 (2,1)	1,2
	Na 1s		1072,1 (2,2)	1,8	1071,8 (2,2)	0,9
	O 1s	Oxyde Hydroxyde	530,3 (1,4)	25,1	530,4 (1,6)	40,0
			533,0 (1,7)	17,7	531,7 (2,0)	14,5
			531,4 (1,6)	16,4	532,9 (1,9)	4,8
	Si 2p	Silicates	102,2 (1,7)	3,5	102,2 (1,8)	1,1
		Oxyde	103,9 (1,7)	8,6	103,9 (1,9)	2,7
Zr 3d <sub>5/2</sub> Zr 3d <sub>3/2</sub>	Oxyde	182,4 (1,3)	5,8	182,4 (1,4)	8,0	
		184,8 (1,3)	3,9	184,8 (1,4)	5,3	
Zr 3d <sub>5/2</sub> Zr 3d <sub>3/2</sub>	Oxyfluorure	183,4 (1,9)	0,2	-	-	
		185,7 (1,9)	0,1			
<b>1620 s</b>	Al 2p	Oxyde/hydroxyde	74,5 (1,6)	26,2	74,5 (1,7)	29,1
	Cr 2p <sub>3/2</sub>	Oxyde/hydroxyde	574,3 (1,5)	0,3	576,3 (3,6)	1,5
			576,5 (3,1)	1,6	574,4 (1,8)	0,3
	F 1 s	Oxyfluorure	685,4 (2,0)	1,8	685,4 (2,2)	1,7
	Na 1s		1072,0 (2,0)	1,4	1071,9 (2,1)	0,9
	O 1s	Oxyde Hydroxyde	530,3 (1,5)	23,1	530,6 (1,9)	40,0
			531,3 (1,7)	25,0	532,0 (2,2)	17,8
			532,7 (1,9)	10,8		
	Si 2p	Silicates	101,9 (1,7)	1,9	103,4 (2,9)	1,6
		Oxyde	103,6 (1,8)	0,7		
Zr 3d <sub>5/2</sub> Zr 3d <sub>3/2</sub>	Oxyde	182,4 (1,4)	4,2	182,4 (1,5)	4,1	
		184,8 (1,4)	2,8	184,8 (1,5)	2,8	
Zr 3d <sub>5/2</sub> Zr 3d <sub>3/2</sub>	Oxyfluorure	183,3 (2,0)	0,2	183,2 (1,8)	0,2	
		185,6 (2,0)	0,1	185,5 (1,8)	0,1	

#### IV.2.1.2. Tenue à la corrosion du système colmaté aux silicates de sodium : OAS + Lanthane 613.3 + PACS + SS2S

L'ajout de PACS sur un système anodisé, imprégné au Lanthane 613.3 et colmaté aux silicates de sodium ne semble pas avoir une influence directe sur les résultats de brouillard salin neutre. En effet, l'évolution au cours de l'essai des deux configurations avec et sans PACS est relativement proche, il est tout de même possible d'observer qu'une éprouvette post-imprégnée présente zéro piqûre après 300 heures au brouillard salin. Par ailleurs, les essais au brouillard salin neutre présentent, généralement, une faible répétabilité, lors d'autres campagnes d'essais au brouillard salin neutre, notamment réalisées par Safran Aircraft Engines, trois éprouvettes sur cinq présentaient zéro piqûre et les deux autres au maximum trois piqûres après plus de 1500 heures au BSN, dans le cas d'éprouvettes post-imprégnées. Ce constat est aussi confirmé par les résultats de test de corrosion cyclique car le nombre de piqûres après douze semaines est légèrement inférieur avec PACS. L'amélioration de la tenue à la corrosion est peu marquée avec la post-imprégnation, les analyses XPS n'ont révélé aucun changement notable dans la composition chimique du système post-imprégné colmaté. Cependant, des essais de répétabilité sont nécessaires pour confirmer davantage les résultats présentés.

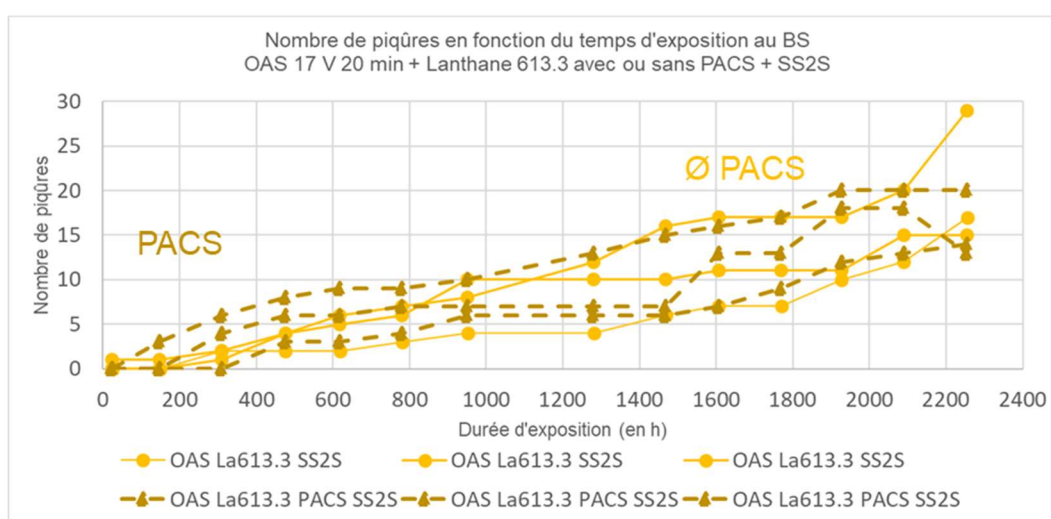


Figure IV-13 : Résultats brouillard salin (nombre de piqûres de corrosion en fonction du temps d'exposition exprimé en heures) concernant les configurations : OAS + Lanthane 613.3 + PACS + SS2S (pointillés marron) et OAS + Lanthane 613.3 + SS2S (trait plein jaune)

Tableau IV-5 : Résultats test de corrosion cyclique (test Volvo) désignant le nombre de points blancs sur les systèmes 2618A-T851 : OAS + Lanthane 613.3 + PACS + SS2S et OAS + Lanthane 613.3 + SS2S

Traitement	Nombre d'initiation de piqûres (point blanc) [Moyenne]		
	A 4 semaines	A 10 semaines	A 12 semaines
OAS + Lanthane 613.3 + SS2S	0/0/1 [1]	0/0/1 [1]	3/3/1 [3]
OAS + Lanthane 613.3 + PACS + SS2S	0/0/0 [0]	0/0/0 [0]	0/1/1 [1]

### IV.2.1.3. Composition chimique du système colmaté à l'eau chaude : OAS + Lanthane 613.3 + PACS + eau chaude

Dans le cas du colmatage eau chaude, le PACS semblerait avoir une influence sur la répartition des éléments dans le matériau. En effet, le profil de répartition atomique (Figure IV-14) indique une réduction du « plateau » de concentration maximale de zirconium, et dans une moindre mesure, celui du chrome. La couche mixte de précipitation Cr/Zr est certainement un peu moins épaisse avec PACS. Par ailleurs, les concentrations de Cr et de Zr suivent des profils semblables et sont peu impactées par l'étape de post-imprégnation contrairement au fluor où une légère augmentation est observable (Tableau IV-6). D'après les spectres haute résolution, après 1620 secondes de décapage ionique, la proportion relative d'oxyfluorures de zirconium (51,6 %) est plus faible en profondeur avec le post-traitement PACS que sans PACS (73,2 %) (Figure IV-16). En revanche, la part des oxyfluorures d'aluminium est plus faible en profondeur (Figure IV-15). Tout comme les précédentes configurations, l'environnement chimique associé au chrome reste inchangé (Figure IV-17).

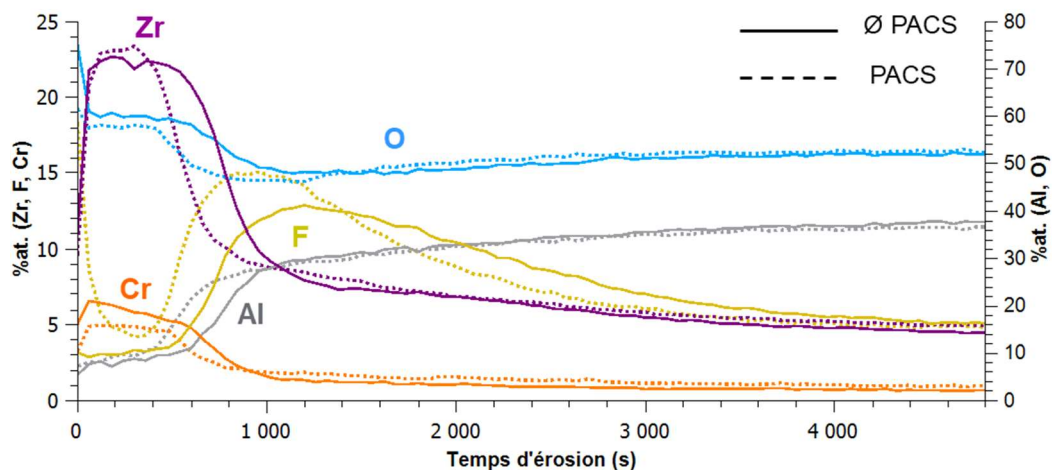


Figure IV-14 : Profil de répartition XPS des systèmes 2618A-T851 OAS + Lanthane 613.3 + eau chaude (trait plein), OAS + Lanthane 613.3 + PACS + eau chaude (pointillés)

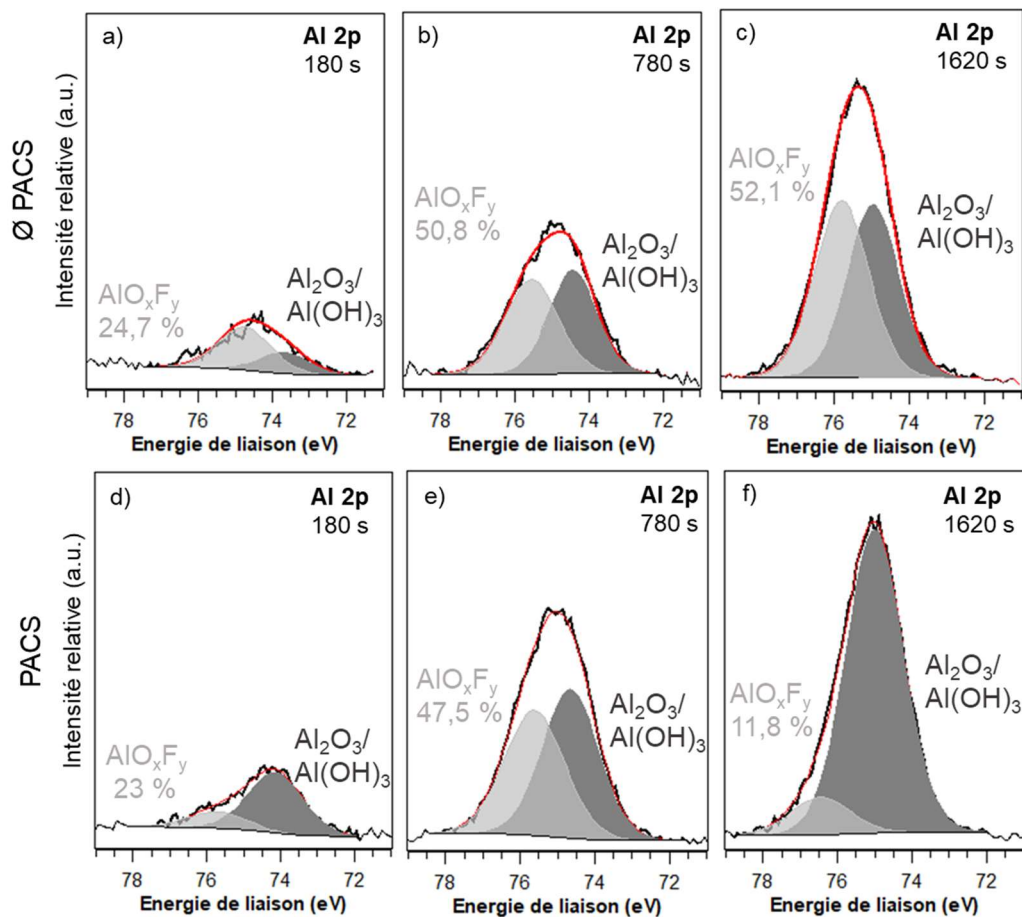


Figure IV-15 : Spectres XPS haute résolution Al 2p des systèmes appliqués sur 2618A-T851 a-c) OAS + Lanthane 613.3 + eau chaude et d-f) OAS + Lanthane 613.3 + PACS + eau chaude après 180 s, 780 s et 1620 s de décapage ionique  $\text{Ar}^+$ , le pourcentage indiqué correspond au pourcentage relatif de l'espèce  $\text{AlO}_x\text{F}_y$  par rapport au pourcentage total de Al



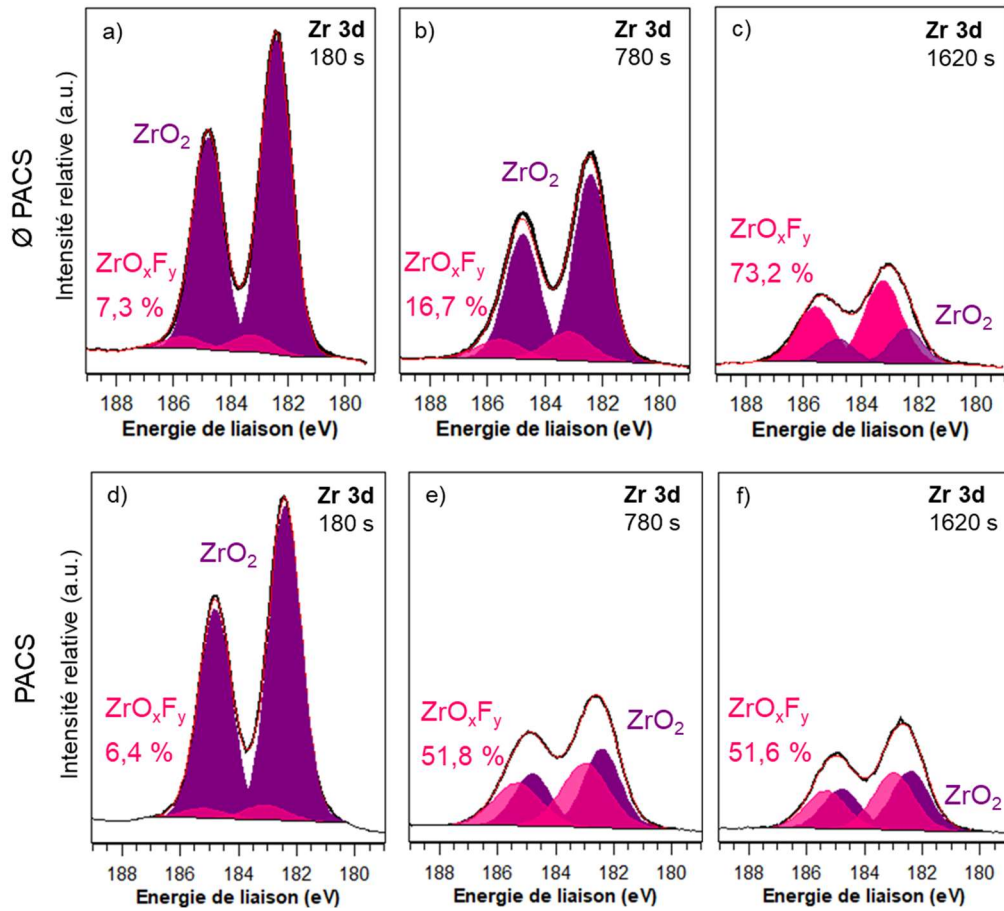


Figure IV-16 : Spectres XPS haute résolution Zr 3d des systèmes appliqués sur 2618A-T851 a-c) OAS + Lanthane 613.3 + eau chaude et d-f) OAS + Lanthane 613.3 + PACS + eau chaude après 180 s, 780 s et 1620 s de décapage ionique Ar<sup>+</sup>, le pourcentage indiqué correspond au pourcentage relatif de l'espèce ZrO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> par rapport au pourcentage total de Zr

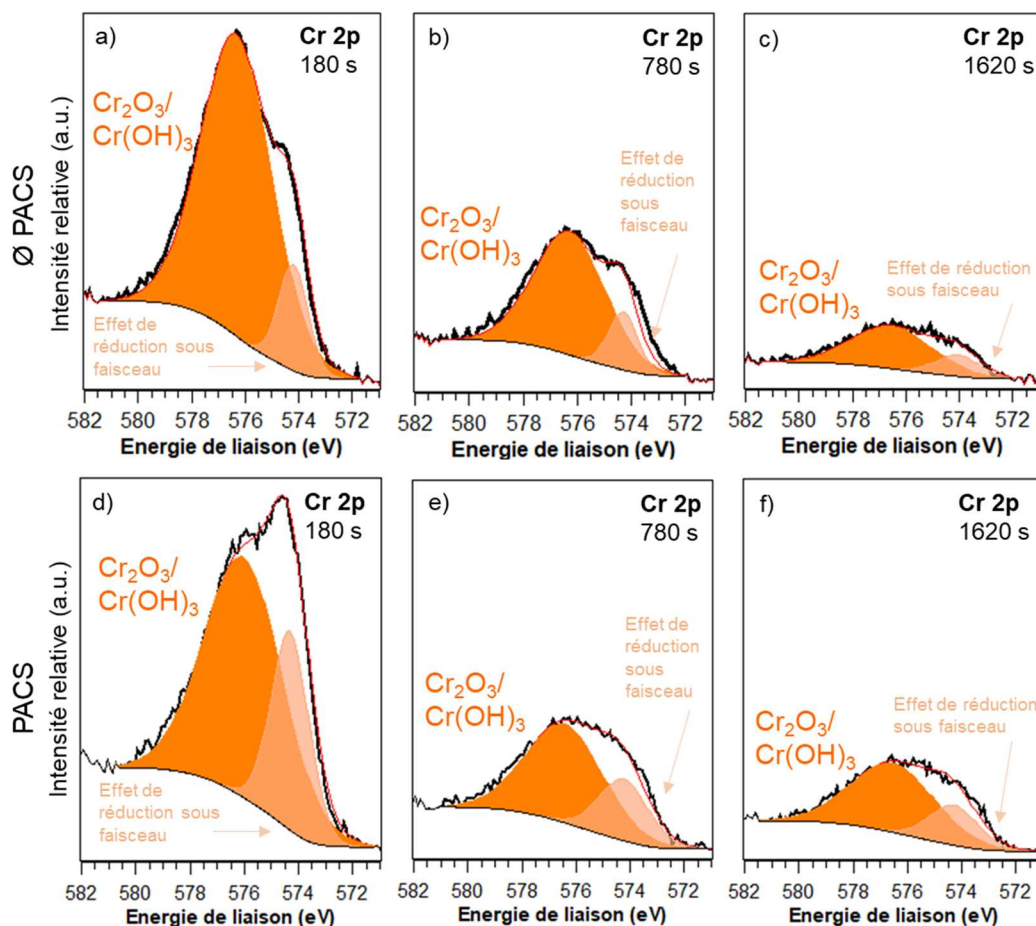


Figure IV-17 : Spectres XPS haute résolution Cr 2p des systèmes appliqués sur 2618A-T851 a-c) OAS + Lanthane 613.3 + eau chaude et d-f) OAS + Lanthane 613.3 + PACS + eau chaude après 180 s, 780 s et 1620 s de décapage ionique Ar<sup>+</sup>

Tableau IV-6 : Récapitulatif des données XPS associées aux environnements chimiques identifiés pour les systèmes OAS + Lanthane 613.3 + eau chaude et OAS + Lanthane 613.3 + PACS + eau chaude

Temps d'érosion	Orbitale atomique	Environnement chimique associé	OAS + Lanthane 613.3 + Eau chaude		OAS + Lanthane 613.3 + PACS Eau chaude	
			Energie de liaison (FWHM) (en eV)	%at.	Energie de liaison (FWHM) (en eV)	%at.
				C1s à 0 s : 48 %at. C1s à 60 s : 8,5 %at.		C1s à 0 s : 30,1 %at. C1s à 60 s : 3,3 %at.
180 s	Al 2p	Oxyde/hydroxyde	74,2 (1,8) 75,4 (1,9)	5,1 1,8	74,1 (1,8) 75,7 (1,9)	7,0 2,1
	Cr 2p <sub>3/2</sub>	Oxyde et hydroxyde	574,2 (1,3) 576,3 (3,1)	1,0 6,5	576,0 (3,4) 574,3 (1,6)	3,5 1,4
	F 1 s	Oxyfluorure	685,0 (1,6) 686,4 (2,1)	2,3 0,7	685,2 (1,8) 686,7 (2,2)	4,0 0,9
	O 1s	Oxyde Hydroxyde	530,3 (1,3) 531,3 (2,6)	36,1 23,7	530,3 (1,4) 531,7 (1,8)	43,1 13,3

					533,2 (2,0)	1,2
	Zr 3d <sub>5/2</sub> Zr 3d <sub>3/2</sub>	Oxyde	182,4 (1,2) 184,8 (1,2)	12,9 8,6	182,4 (1,3) 184,8 (1,3)	13,2 8,8
	Zr 3d <sub>5/2</sub> Zr 3d <sub>3/2</sub>	Oxyfluorure	183,6 (1,8) 185,8 (1,8)	0,8 0,6	183,1 (1,8) 185,2 (1,8)	0,9 0,6
<b>780 s</b>	Al 2p	Oxyde et hydroxyde	74,4 (1,5) 75,6 (1,7)	9,5 9,8	74,7 (1,8) 75,6 (1,9)	13,6 12,3
	Cr 2p <sub>3/2</sub>	Oxyde/hydroxyde	574,3 (1,3) 576,3 (3,1)	0,5 2,7	576,4 (3,4) 574,2 (2,2)	1,5 0,6
	F 1 s	Oxyfluorure	685,4 (2,0) 686,7 (2,0)	4,9 4,4	685,4 (1,9) 686,7 (2,2)	5,0 9,8
	O 1s	Oxyde Hydroxyde	531,4 (2,6) 530,4 (1,4)	32,1 20,8	530,6 (1,8) 531,8 (2,0) 533,3 (2,0)	24,6 18,3 4,3
	Zr 3d <sub>5/2</sub> Zr 3d <sub>3/2</sub>	Oxyde	182,4 (1,4) 184,7 (1,4)	7,3 4,9	182,4 (1,5) 184,8 (1,5)	3,0 2,0
	Zr 3d <sub>5/2</sub> Zr 3d <sub>3/2</sub>	Oxyfluorure	183,0 (1,8) 185,5 (1,8)	1,8 1,2	183,0 (1,9) 185,3 (1,9)	3,1 2,1
<b>1620 s</b>	Al 2p	Oxyde/hydroxyde	74,8 (1,6) 75,6 (1,9)	7,8 23,7	74,8 (1,8) 76,2 (1,9)	27,7 3,7
	Cr 2p <sub>3/2</sub>	Oxyde/hydroxyde	574,1 (2,0) 576,6 (3,6)	0,3 1,0	576,3 (3,7) 574,0 (2,2)	1,1 0,4
	F 1 s	Oxyfluorure	685,6 (2,0) 686,8 (2,2)	3,8 7,8	685,4 (1,9) 686,6 (2,2)	3,8 7,0
	O 1s	Oxyde Hydroxyde	530,4 (1,4) 531,5 (1,9) 533,0 (2,3)	4,3 34,1 10,2	530,9 (2,0) 532,4 (2,3)	35,7 13,3
	Zr 3d <sub>5/2</sub> Zr 3d <sub>3/2</sub>	Oxyde	182,4 (1,3) 184,8 (1,3)	1,1 0,8	182,4 (1,5) 184,8 (1,5)	2,2 1,4
	Zr 3d <sub>5/2</sub> Zr 3d <sub>3/2</sub>	Oxyfluorure	183,2 (1,6) 185,6 (1,6)	3,1 2,1	183,0 (1,7) 185,3 (1,7)	2,3 1,5

#### IV.2.1.4. Tenue à la corrosion du système colmaté à l'eau chaude : OAS + Lanthane 613.3 + PACS + eau chaude

La Figure IV-18 illustre un nombre de piqûres deux fois plus faible (de l'ordre de cinq piqûres) lorsqu'il y a eu ajout de PACS avant le colmatage eau chaude. D'après les analyses XPS, le système post-imprégné contient encore une forte teneur en oxyfluorures de zirconium et aluminium. D'autre part, d'après les spectres haute résolution du chrome, l'environnement de type chrome hexavalent n'a pas été détecté, généralement il se situe à des hautes énergies de liaison vers 579,1 eV pour le Cr(VI) [6, 7]. Cependant, la présence de chrome VI n'est pas à exclure. Par

ailleurs, d'autres phénomènes pourraient expliquer l'amélioration de la tenue à la corrosion lors de la post-imprégnation, ils seront explicités dans le paragraphe IV.2.3.

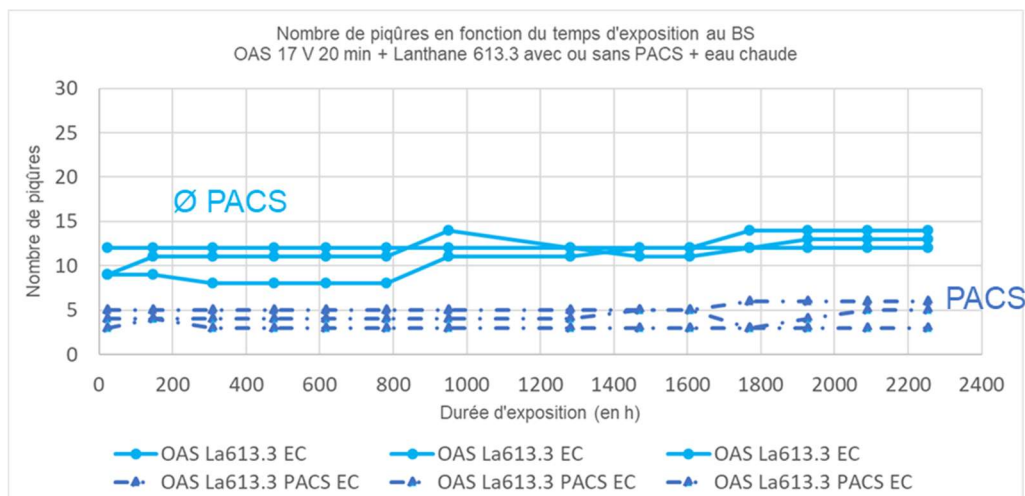


Figure IV-18 : Résultats brouillard salin (nombre de piqûres de corrosion en fonction du temps d'exposition exprimé en heures) concernant les configurations : OAS + Lanthane 613.3 + PACS + eau chaude (pointillés bleu) et OAS + Lanthane 613.3 + eau chaude (trait plein bleu)

## IV.2.2. Etude du système TCS colmaté aux silicates de sodium ou à l'eau chaude

### IV.2.2.1. Composition chimique du système colmaté aux silicates de sodium : OAS + TCS + PACS + SS2S

La Figure IV-19 montre que la répartition des éléments est identique avec ou sans ajout de la post-imprégnation PACS, contrairement à ce qui a été observé dans le cas de l'imprégnation dans la solution de Lanthane 613.3 (cf. Figure IV-8). En effet, dans le cas d'une imprégnation réalisée avec la solution TCS, la concentration en zirconium et son profil de répartition au sein de la couche d'oxyde sont peu impactés par le traitement PACS.

D'après les spectres haute résolution des autres éléments (Figure IV-20 à Figure IV-23) et le tableau de composition (Tableau IV-7), les environnements chimiques restent inchangés pour le silicium, l'aluminium, le zirconium et le chrome. Pour le zirconium, la teneur en oxyfluorures est similaire entre les deux configurations.

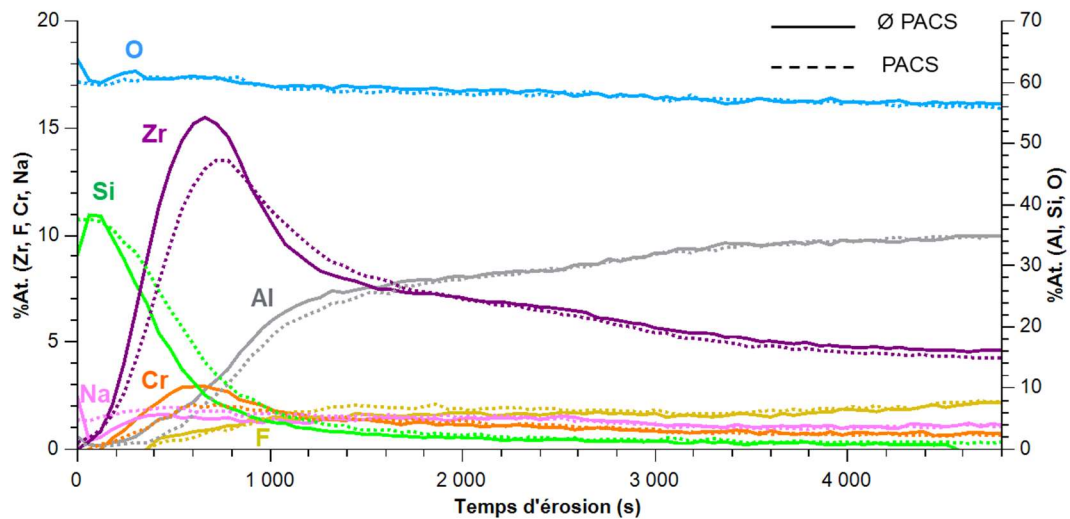


Figure IV-19 : Profil de répartition XPS des systèmes 2618A-T851 OAS + TCS + SS2S (trait plein), OAS + TCS + PACS + SS2S (pointillés)

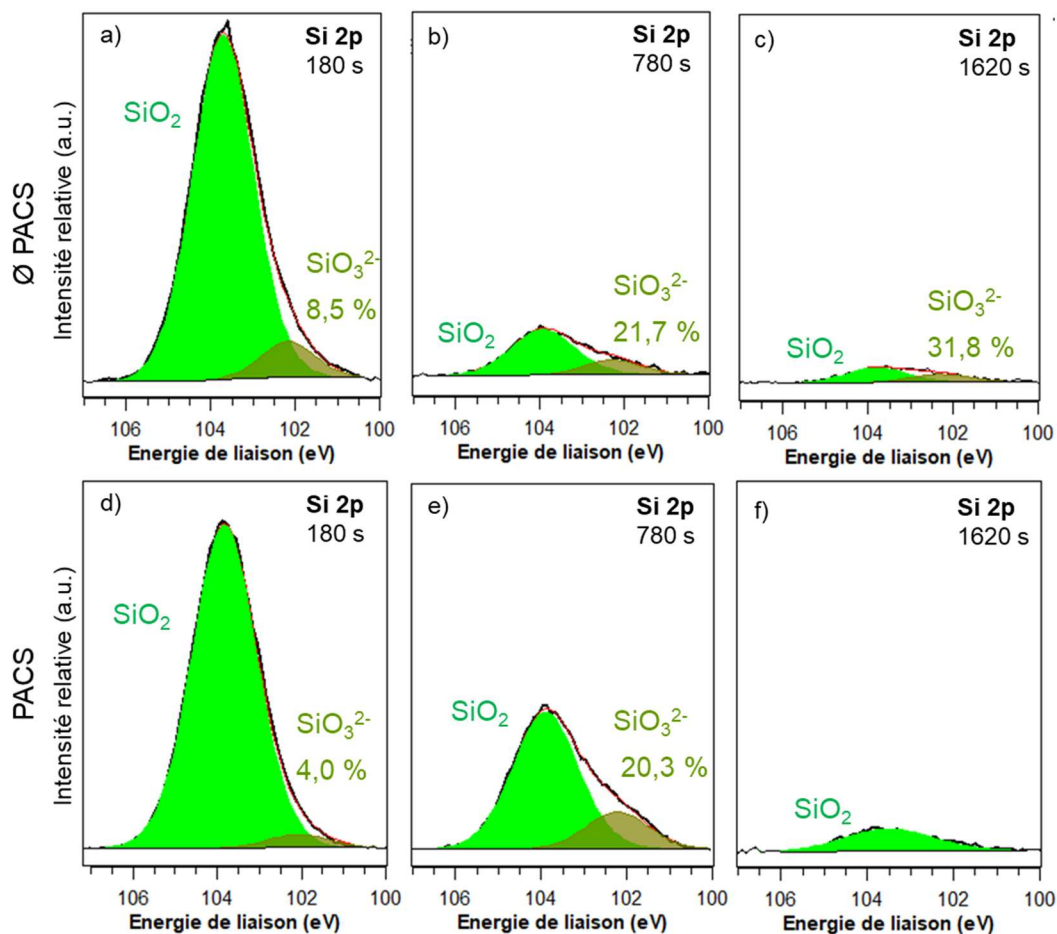


Figure IV-20 : Spectres XPS haute résolution Si 2p des systèmes appliqués sur 2618A-T851 a-c) OAS + TCS + SS2S et d-f) OAS + TCS + PACS + SS2S après 180 s, 780 s et 1620 s de décapage ionique Ar<sup>+</sup>, le pourcentage indiqué correspond au pourcentage relatif de l'espèce SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup> par rapport au pourcentage total de Si

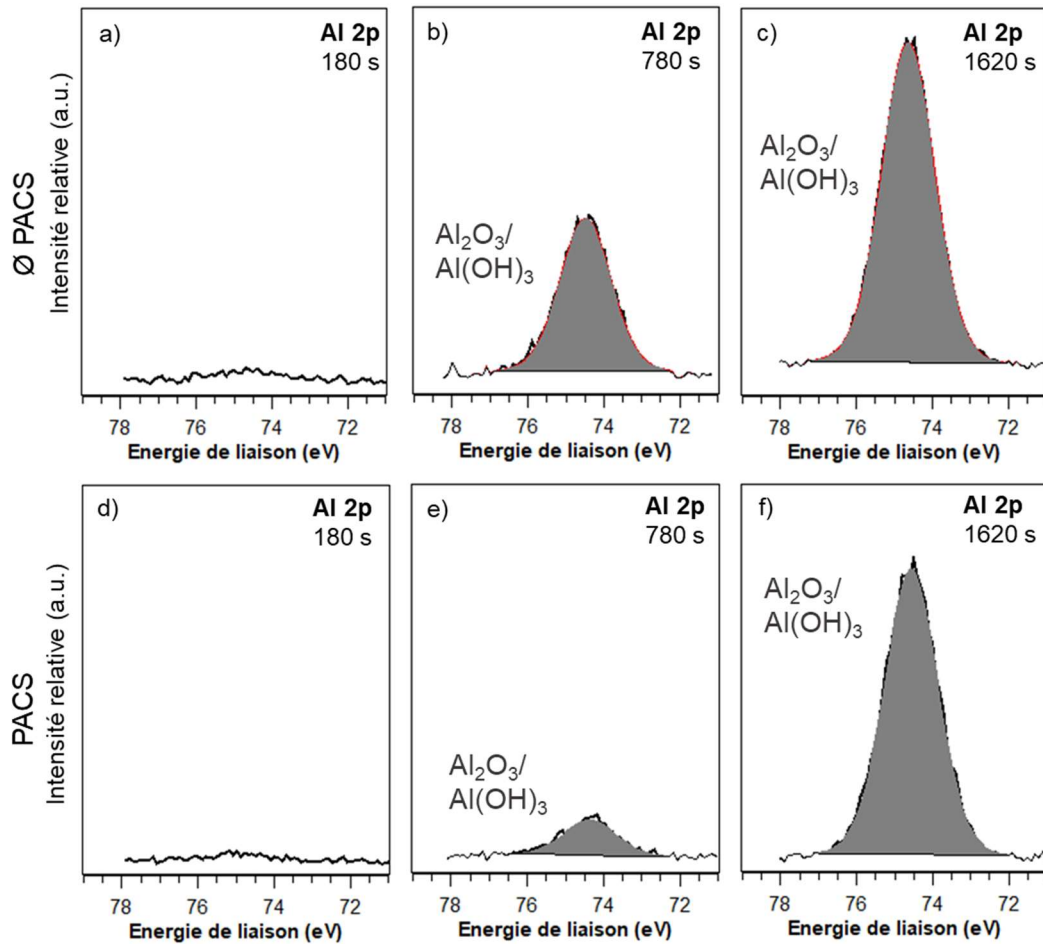


Figure IV-21 : Spectres XPS haute résolution Al 2p des systèmes appliqués sur 2618A-T851 a-c) OAS + TCS + SS2S et d-f) OAS + TCS + PACS + SS2S après 180 s, 780 s et 1620 s de décapage ionique  $\text{Ar}^+$



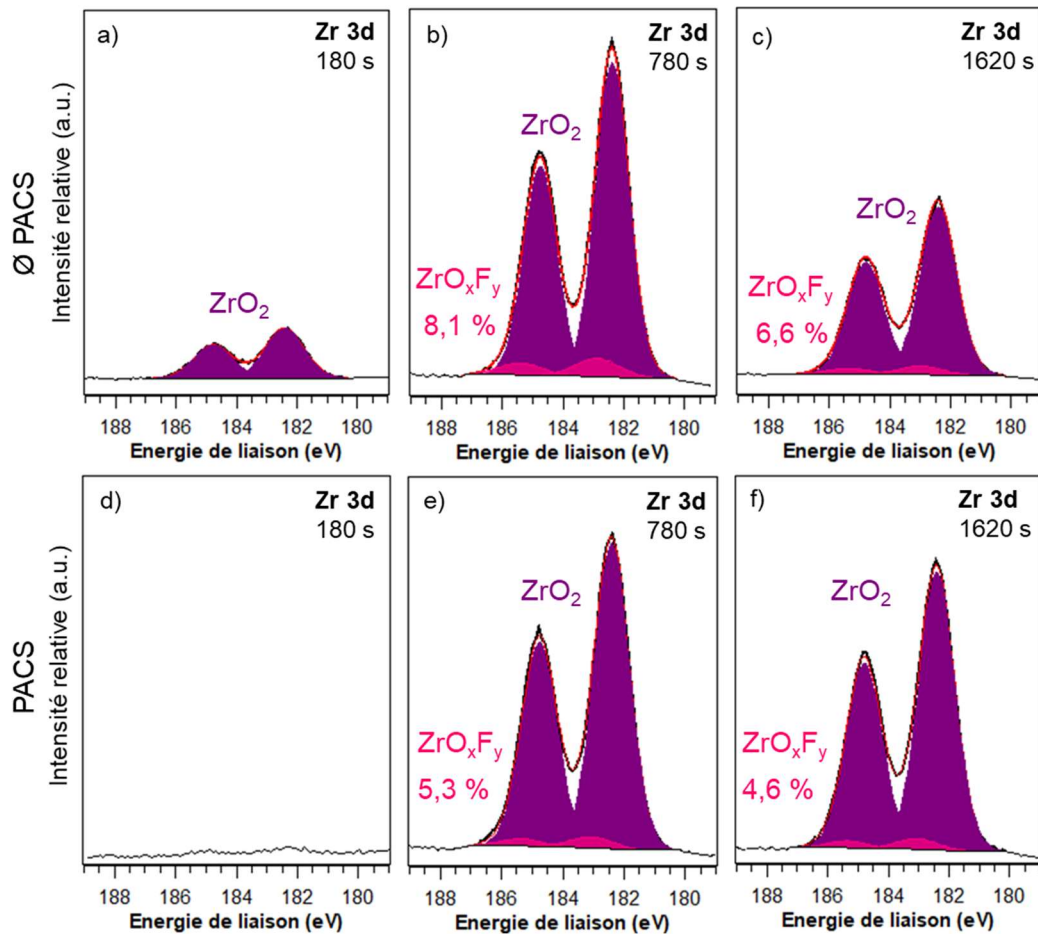


Figure IV-22 : Spectres XPS haute résolution Zr 3d des systèmes appliqués sur 2618A-T851 a-c) OAS + TCS + SS2S et d-f) OAS + TCS + PACS + SS2S après 180 s, 780 s et 1620 s de décapage ionique  $Ar^+$ , le pourcentage indiqué correspond au pourcentage relatif de l'espèce  $ZrO_xF_y$  par rapport au pourcentage total de Zr



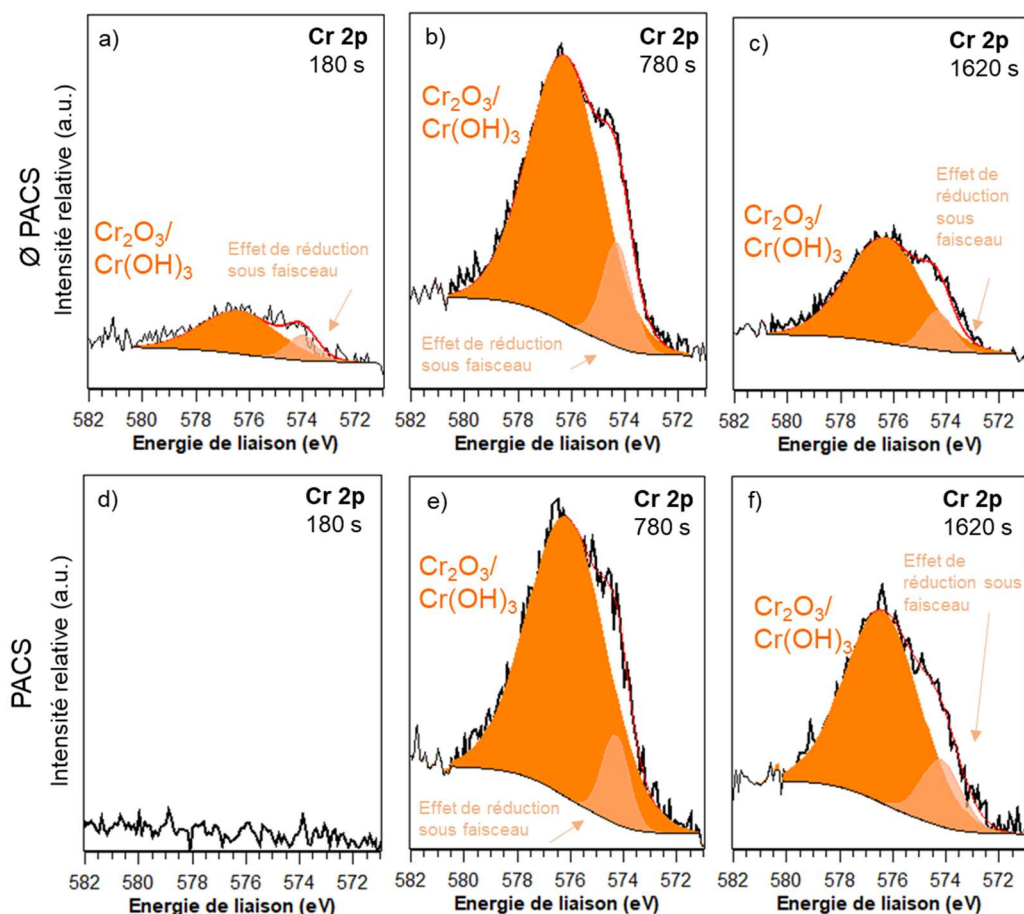


Figure IV-23 : Spectres XPS haute résolution Cr 2p des systèmes appliqués sur 2618A-T851 a-c) OAS + TCS + SS2S et d-f) OAS + TCS + PACS + SS2S après 180 s, 780 s et 1620 s de décapage ionique Ar<sup>+</sup>

Tableau IV-7 : Récapitulatif des données XPS associées aux environnements chimiques identifiés pour les systèmes OAS + TCS + SS2S et OAS + TCS + PACS + SS2S

Temps d'érosion	Orbitale atomique	Environnement chimique associé	OAS + TCS + SS2S		OAS + TCS + PACS + SS2S	
			Energie de liaison (FWHM) (en eV)	%at.	Energie de liaison (FWHM) (en eV)	%at.
				C1s à 0 s : 22 %at. C1s à 120 s : 2,2 %at.		C1s à 0 s : 20,4 %at. C1s à 120 s : 2,4 %at.
180 s	Al 2p	Oxyde/hydroxyde	74,7 (2,3)	1,1	75,0 (2,0)	0,8
	Cr 2p <sub>3/2</sub>	Oxyde et hydroxyde	574,0 (1,3) 576,4 (3,4)	0,1 0,4	-	-
	F 1s	Oxyfluorure	-	-	-	-
	Na 1s		1072,5 (2,4)	0,9	1072,5 (2,1)	1,0
	O 1s	Oxyde Hydroxyde	530,3 (1,4) 531,4 (1,5)	4,6 4,2	531,0 (1,5) 532,9 (1,6)	2,8 57,3

			532,9 (1,6)	52,3		
	Si 2p	Silicates	102,2 (1,5)	2,9	102,0 (1,7)	1,5
		Oxyde	103,7 (1,7)	31,4	103,8 (1,8)	36,4
	Zr 3d <sub>5/2</sub>	Oxyde	182,4 (1,5)	1,2	182,4 (1,5)	0,1
	Zr 3d <sub>3/2</sub>		184,8 (1,5)	0,8	184,9 (1,5)	0,1
	Zr 3d <sub>5/2</sub>	Oxyfluorure	-	-	-	-
	Zr 3d <sub>3/2</sub>					
<b>780 s</b>	Al 2p	Oxyde et hydroxyde	74,5 (1,6)	13,2	74,4 (1,6)	3,0
	Cr 2p <sub>3/2</sub>	Oxyde/hydroxyde	574,3 (1,3)	0,4	574,3 (1,2)	0,2
			576,3 (3,2)	2,3	576,1 (3,5)	1,4
	F 1 s	Oxyfluorure	685,3 (2,1)	1,1	685,1 (2,2)	0,4
	Na 1s		1072,1 (2,3)	1,5	1072,2 (2,2)	2,0
	O 1s	Oxyde Hydroxyde	530,3 (1,4)	34,8	530,3 (1,4)	18,8
			531,6 (1,5)	14,3	531,4 (1,4)	12,2
			533,0 (1,6)	10,8		
Si 2p	Silicates	102,3 (1,6)	1,5	102,2 (1,7)	4,7	
	Oxyde	103,9 (1,8)	5,4	103,9 (1,8)	18,2	
Zr 3d <sub>5/2</sub>	Oxyde	182,4 (1,3)	8,2	182,4 (1,4)	5,5	
		184,7 (1,3)	5,5	184,8 (1,4)	3,7	
Zr 3d <sub>5/2</sub>	Oxyfluorure	182,9 (1,8)	0,7	183,1 (1,8)	0,3	
		185,4 (1,8)	0,5	185,4 (1,8)	0,2	
<b>1620 s</b>	Al 2p	Oxyde/hydroxyde	74,6 (1,6)	26,9	74,6 (1,6)	23,8
	Cr 2p <sub>3/2</sub>	Oxyde/hydroxyde	574,3 (1,3)	0,2	574,1 (1,8)	0,2
			576,3 (3,4)	1,1	576,3 (3,4)	1,2
	F 1 s	Oxyfluorure	685,4 (2,0)	1,5	685,5 (2,1)	2,0
	Na 1s		1072,0 (2,0)	1,5	1071,9 (2,0)	1,6
	O 1s	Oxyde Hydroxyde	530,3 (1,4)	22,8	530,4 (1,5)	29,0
			531,3 (1,5)	25,2	531,5 (1,6)	20,2
			532,6 (1,6)	11,2	532,9 (1,7)	9,4
Si 2p	Silicates	102,3 (1,6)	0,7	-	-	
	Oxyde	103,8 (1,7)	1,5	103,6 (2,4)	3,7	
Zr 3d <sub>5/2</sub>	Oxyde	182,4 (1,4)	4,3	182,4 (1,4)	5,1	
		184,8 (1,4)	2,8	184,8 (1,4)	3,4	
Zr 3d <sub>5/2</sub>	Oxyfluorure	183,0 (1,8)	0,3	183,1 (1,7)	0,3	
		185,4 (1,8)	0,2	185,4 (1,7)	0,2	

#### IV.2.2.2. Tenue à la corrosion du système colmaté aux silicates de sodium : OAS + TCS + PACS + SS2S

Le graphique de la Figure IV-24 représente l'évolution du nombre de piqûres de corrosion en fonction de la durée d'exposition au brouillard salin des éprouvettes pour les deux configurations « OAS + TCS + SS2S » avec ou sans post-imprégnation. La configuration sans post-imprégnation présente une corrosion généralisée alors qu'à l'inverse le système post-imprégné présente au maximum deux piqûres jusqu'à 500 heures d'exposition au brouillard salin et cinq piqûres après plus de 2200 heures. Il est toutefois important de rappeler que la solution TCS et PACS sont toutes deux développées par Socomore®, et pour la conversion chimique ce fournisseur préconise l'emploi de du post-traitement PACS afin de renforcer la tenue à la corrosion du système. Comme pour l'imprégnation avec la solution de Lanthane 613.3, cette amélioration est probablement due à la présence de chrome hexavalent et de lanthane, qui n'ont pas été détectés par le couplage décapage ionique/analyses XPS. A nouveau, un dosage de ces deux éléments par ICP-MS pourrait s'avérer nécessaire pour démontrer leur rôle concernant la tenue à la corrosion. Néanmoins, l'écart des performances de tenue à la corrosion, avec et sans post-imprégnation, est très conséquent. De ce fait, la couche d'oxyde, après les essais BSN, devrait être expertisée pour essayer de détecter un faïençage des couches, plus ou moins marqué en fonction des configurations.

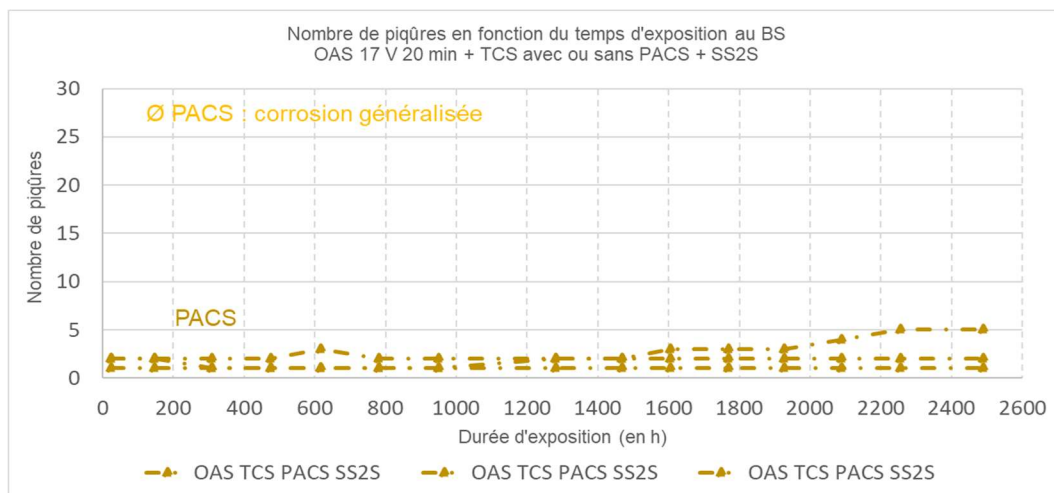


Figure IV-24 : Résultats brouillard salin (nombre de piqûres de corrosion en fonction du temps d'exposition exprimé en heures) concernant les configurations : OAS + TCS + PACS + SS2S (pointillés marron) et OAS + TCS + SS2S (trait plein jaune)

#### IV.2.2.3. Composition chimique du système colmaté à l'eau chaude : OAS + TCS + PACS + eau chaude

La Figure IV-25 indique une répartition complètement différente des éléments issus de l'imprégnation lorsqu'une post-imprégnation PACS est réalisée. Aucun pic de concentration n'est

observé. En extrême surface, la quantité de zirconium est similaire pour les deux échantillons. Néanmoins, sa quantité reste supérieure dans la profondeur. En effet, dans le cas du système non post-imprégné, le teneur en zirconium chute de 24 %at. à 12 %at. vers 400 secondes de décapage alors que la configuration post-imprégnée contient encore 20 %at. à ce même instant. En revanche, pour la configuration post-imprégnée la teneur en fluor est plus faible (inférieure à 10 %at.) jusqu'à environ 1400 s de décapage ionique avant de devenir légèrement supérieure (9 %at.) à la concentration du système sans post-imprégnation (4 %at.).

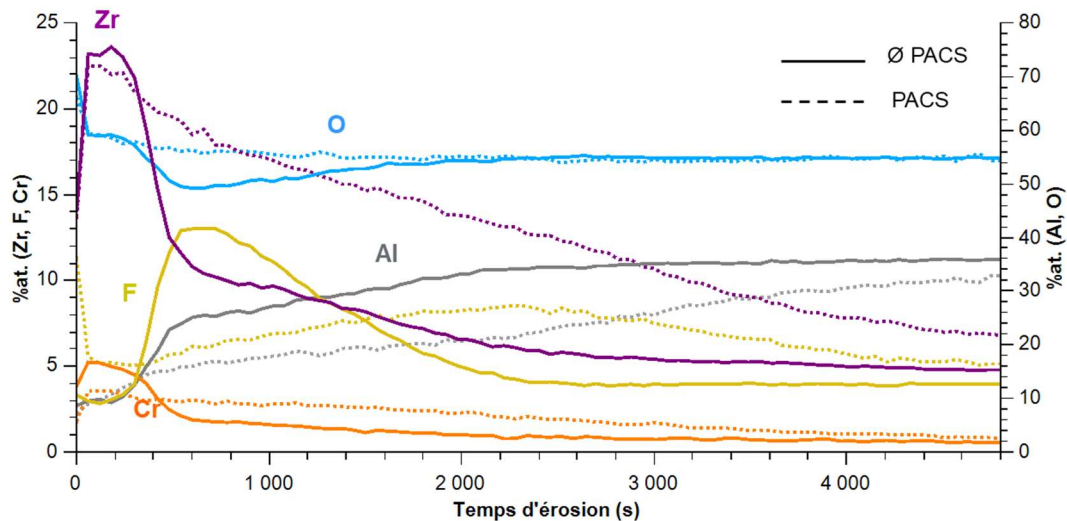


Figure IV-25 : Profil de répartition XPS des systèmes 2618A-T851 OAS + TCS + eau chaude (trait plein), OAS + TCS + PACS + eau chaude (pointillés)

Pour l'aluminium, les oxyfluorures sont également présents en profondeur (après 1620 secondes de décapage ionique) dans le cas de la configuration post-imprégnée (Figure IV-26) ce qui est cohérent avec l'évolution du profil de composition associé au fluor (Figure IV-25 et Tableau IV-8). Cependant, le pourcentage relatif des oxyfluorures associés au zirconium est plus faible, de l'ordre de 20 % en profondeur avec PACS, ce qui est également cohérent car la teneur totale de zirconium reste élevée pour une teneur en fluor plus faible par rapport au système non post-imprégné. Le chrome est exclusivement associé à un environnement chimique de type oxy-hydroxydes (Figure IV-28).

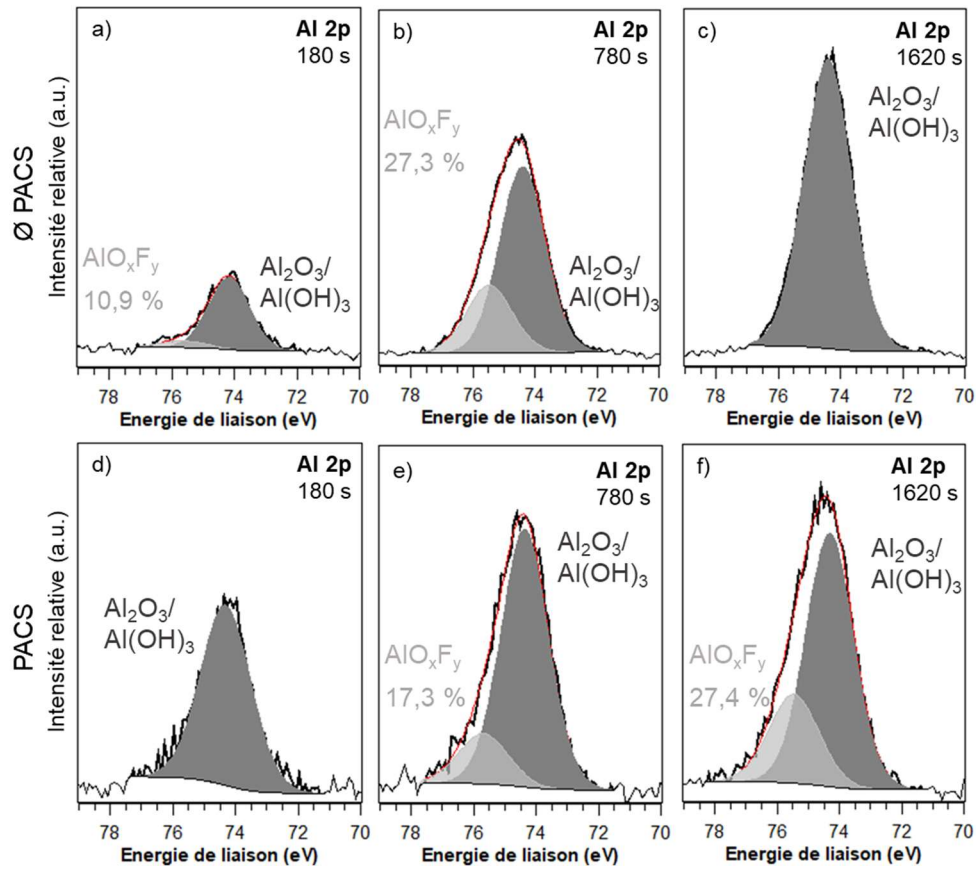


Figure IV-26 : Spectres XPS haute résolution Al 2p des systèmes appliqués sur 2618A-T851 a-c) OAS + TCS + eau chaude et d-f) OAS + TCS + PACS + eau chaude après 180 s, 780 s et 1620 s de décapage ionique  $\text{Ar}^+$ , le pourcentage indiqué correspond au pourcentage relatif de l'espèce  $\text{AlO}_x\text{F}_y$  par rapport au pourcentage total de Al

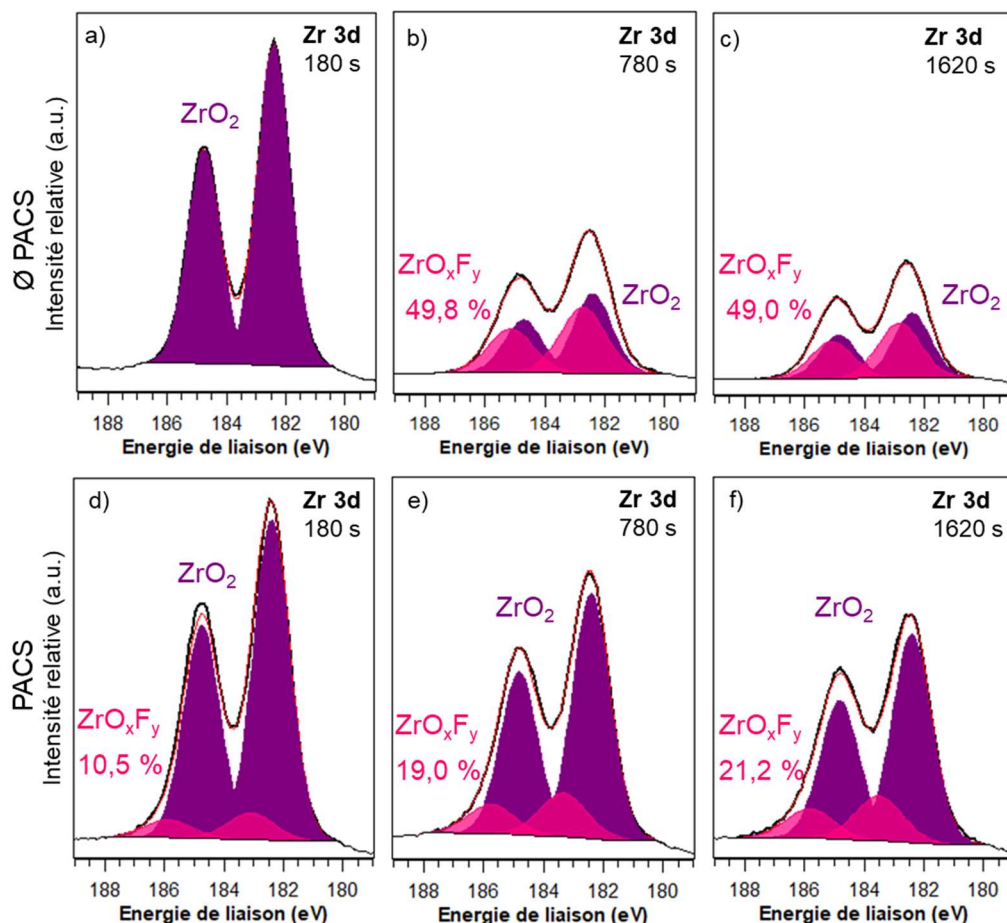


Figure IV-27 : Spectres XPS haute résolution Zr 3d des systèmes appliqués sur 2618A-T851 a-c) OAS + TCS + eau chaude et d-f) OAS + TCS + PACS + eau chaude après 180 s, 780 s et 1620 s de décapage ionique Ar<sup>+</sup>, le pourcentage indiqué correspond au pourcentage relatif de l'espèce ZrO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> par rapport au pourcentage total de Zr



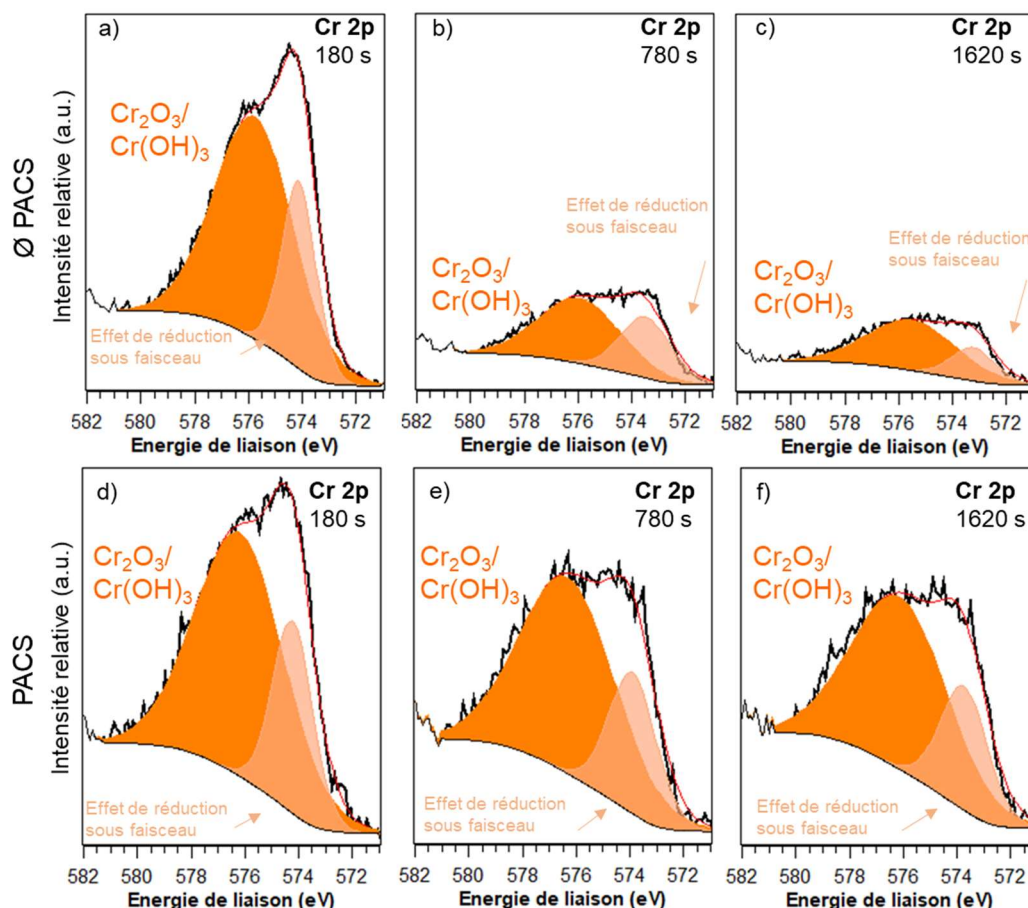


Figure IV-28 : Spectres XPS haute résolution Cr 2p des systèmes appliqués sur 2618A-T851 a-c) OAS + TCS + eau chaude et d-f) OAS + TCS + PACS + eau chaude après 180 s, 780 s et 1620 s de décapage ionique Ar<sup>+</sup>

Tableau IV-8 : Récapitulatif des données XPS associées aux environnements chimiques identifiés pour les systèmes OAS + TCS + eau chaude et OAS + TCS + PACS + eau chaude

Temps d'érosion	Orbitale atomique	Environnement chimique associé	OAS + TCS + Eau chaude		OAS + TCS + PACS + Eau chaude	
			Energie de liaison (FWHM) (en eV)	%at.	Energie de liaison (FWHM) (en eV)	%at.
				C1s à 0 s : 34,5 %at. C1s à 120 s : 4,3 %at.		C1s à 0 s : 35,0 %at. C1s à 120 s : 3,7 %at.
180 s	Al 2p	Oxyde/hydroxyde Oxyfluorure	74,2 (1,5)	8,2	74,3 (1,9)	10,7
			75,7 (1,8)	1,0		
	Cr 2p <sub>3/2</sub>	Oxyde et hydroxyde	574,1 (1,5)	1,4	574,2 (1,8)	0,9
575,8 (3,4)			3,7	576,2 (3,9)	2,6	
	F 1 s	Oxyfluorure	685,2 (1,9)	3,1	685,3 (2,2) 687,0 (2,3)	4,3 0,9



	O 1s	Oxyde	530,4 (1,4)	46,1	530,3 (1,5)	34,4
		Hydroxyde	531,8 (1,8)	13,0	531,7 (2,3)	20,9
					534,5 (2,5)	3,3
	Zr 3d <sub>5/2</sub> Zr 3d <sub>3/2</sub>	Oxyde	182,4 (1,3)	14,2	182,4 (1,4)	11,8
			184,8 (1,3)	9,5	184,7 (1,4)	7,9
	Zr 3d <sub>5/2</sub> Zr 3d <sub>3/2</sub>	Oxyfluorure	-	-	183,1 (1,9)	1,4
					185,9 (1,9)	0,9
<b>780 s</b>	Al 2p	Oxyde et hydroxyde	74,5 (1,7)	18,9	74,4 (1,8)	13,9
			75,6 (1,8)	7,1	75,7 (1,9)	2,9
	Cr 2p <sub>3/2</sub>	Oxyde/hydroxyde	573,5 (2,2)	0,7	573,9 (2,1)	0,8
			575,9 (3,6)	1,1	576,3 (4,2)	2,2
	F 1 s	Oxyfluorure	685,5 (2,0)	6,6	685,5 (2,2)	5,1
			686,7 (2,1)	6,1	687,0 (2,3)	1,4
O 1s	Oxyde	530,4 (1,6)	20,8	530,3 (1,4)	20,0	
	Hydroxyde	531,4 (1,9)	22,4	531,3 (2,3)	28,7	
		532,9 (2,0)	6,3	533,6 (2,9)	7,1	
Zr 3d <sub>5/2</sub> Zr 3d <sub>3/2</sub>	Oxyde	182,4 (1,5)	3,0	182,4 (1,5)	8,7	
		184,7 (1,5)	2,0	184,8 (1,5)	5,8	
Zr 3d <sub>5/2</sub> Zr 3d <sub>3/2</sub>	Oxyfluorure	182,7 (1,8)	3,0	183,3 (1,9)	2,0	
		185,1 (1,8)	2,0	185,7 (1,9)	1,4	
<b>1620 s</b>	Al 2p	Oxyde/hydroxyde	74,6 (1,8)	30,4	74,3 (1,8)	14,3
					75,5 (1,9)	5,4
	Cr 2p <sub>3/2</sub>	Oxyde/hydroxyde	573,2 (2,0)	0,3	573,7 (2,1)	0,7
			575,5 (3,9)	0,9	576,1 (4,2)	1,9
	F 1 s	Oxyfluorure	685,4 (2,0)	3,8	685,5 (2,2)	5,4
			686,6 (2,0)	3,0	687,0 (2,3)	2,3
O 1s	Oxyde	530,4 (1,6)	17,0	530,4 (1,6)	20,2	
	Hydroxyde	531,4 (1,9)	30,7	531,4 (2,2)	27,7	
		532,9 (2,0)	6,1	533,4 (2,3)	7,1	
Zr 3d <sub>5/2</sub> Zr 3d <sub>3/2</sub>	Oxyde	182,4 (1,5)	2,4	182,4 (1,5)	7,2	
		184,9 (1,5)	1,6	184,8 (1,5)	4,8	
Zr 3d <sub>5/2</sub> Zr 3d <sub>3/2</sub>	Oxyfluorure	182,8 (1,7)	2,3	183,5 (1,9)	1,9	
		185,1 (1,7)	1,5	185,8 (1,9)	1,3	

#### IV.2.2.4. Tenue à la corrosion du système colmaté à l'eau chaude : OAS + TCS + PACS + eau chaude

Les résultats de brouillard salin mettent à nouveau en avant l'influence notable de la post-imprégnation sur les performances anti-corrosion puisque le système post-imprégné ne présente pas plus de cinq piqûres jusqu'à 800 heures d'exposition par rapport aux 80 piqûres en l'absence de PACS (Figure IV-29). Cependant, les analyses XPS ne permettent pas d'expliquer cette amélioration, ce qui suppose qu'il existe d'autres explications sous-jacentes.

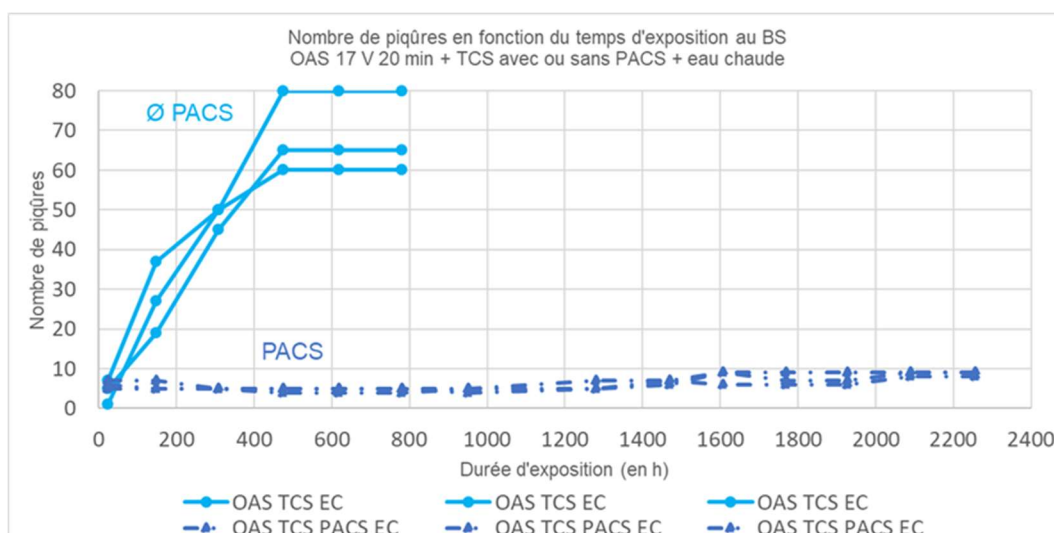


Figure IV-29 : Résultats brouillard salin, nombre de piqûres de corrosion en fonction du temps d'exposition exprimé (en heures) concernant les configurations : OAS + TCS + PACS + eau chaude (pointillés bleu) et OAS + TCS + eau chaude (trait plein bleu)

### IV.2.3. Discussions liées à l'amélioration des performances anti-corrosion des systèmes post-imprégnés colmatés

#### IV.2.3.1. Présence de chrome hexavalent

La solution de PACS est une solution très oxydante, une partie du chrome trivalent, issu de l'imprégnation, peut potentiellement être oxydée en chrome hexavalent. Les différents résultats BSN ont montré que l'ajout du PACS était bénéfique pour la tenue à la corrosion.

D'après la littérature, il semblerait que la présence de chrome hexavalent après post-traitement soit l'hypothèse la plus plausible [1, 2]. Sur la durée de l'analyse (plus de 12 heures) et l'exposition aux ions  $Ar^+$ , la présence de chrome hexavalent peut très vite ne plus être détectable par XPS à cause d'un effet de réduction chimique artificielle sous faisceau [9, 10]. De ce fait, l'utilisation d'une autre technique telle que la chromatographie en phase liquide (HPLC) associée à la spectrométrie de masse à plasma induit (ICP-MS) permet de détecter et quantifier les éventuelles traces de Cr (VI). Pour essayer de mettre en évidence la présence de chrome hexavalent lors de la post-imprégnation oxydante est réalisée, deux configurations ont été étudiées : 2618A-T851\_OAS + Lanthane 613.3 + PACS + Eau chaude et 2618A-T851\_OAS + Lanthane 613.3 + Eau chaude (cette deuxième éprouvette sans PACS est utilisée en tant que référence). Le dosage par ICP-MS a permis de déterminer la teneur en Cr (VI) dans le bain de colmatage eau chaude. Les résultats, rapportés dans le Tableau IV-9, indiquent une augmentation de la concentration en chrome hexavalent dans le cas du système post-imprégné au PACS. Cette concentration est presque trois fois supérieure à celle présente dans la configuration sans PACS mais reste dans la limite de 0,1 %massique, imposée par la directive européenne RoHS (en anglais « Restriction of Hazardous Substances ») [11]. Cependant, pour que ces teneurs en Cr(VI) soient réellement comparables et significatives, il aurait fallu obtenir, dans les deux cas avec et sans PACS, la teneur en chrome

totale. Par conséquent, ces analyses viennent appuyer l'hypothèse que l'amélioration des performances de tenue à la corrosion est probablement due à la présence de chrome (VI) qui est un excellent inhibiteur de corrosion anodique et cathodique grâce à ses propriétés auto-cicatrisantes [12]. En effet, le Cr(VI) est capable de migrer au niveau des piqûres de corrosion et de se réduire sous forme de Cr(III) [1, 13].

**Tableau IV-9 : Concentration (en µg/ L) de Cr (VI) détectée par HPLC-ICP-MS dans le bain de colmatage eau chaude pour les deux configurations : OAS + Lanthane 613.3 + eau chaude et OAS + Lanthane 613.3 + PACS + eau chaude**

	<b>OAS + Lanthane 613.3 + eau chaude</b>	<b>OAS + Lanthane 613.3 + PACS + eau chaude</b>
Concentration Cr (VI) (en µg/L)	757 ± 132	2136 ± 176

#### **IV.2.3.2. Phénomène de faïençage**

Le phénomène de faïençage a été observé par de nombreux auteurs lors de travaux de recherche portant sur l'étude des couches de conversion ou du colmatage des couches anodiques. Il se caractérise par la présence de fissures dans la couche, plus ou moins profonde, et fragilise le système puisque les fissures constituent de véritable passage pour les espèces agressives comme les chlorures. Dans le cas présent, les éprouvettes avant exposition au brouillard salin neutre ont été observées au microscope optique et aucune trace de fissures n'avait été observée. En termes de perspectives, il pourrait être intéressant de faire ces mêmes observations après les essais au brouillard salin neutre et comparer les configurations avec et sans post-imprégnation. Dans la littérature, l'apparition des fissures serait certainement due à une déshydratation de la couche, pouvant être accentuée lors d'observations au MEB en raison des conditions sous-vides [1, 14]. Par ailleurs, l'épaisseur de la couche de traitement pourrait également jouer un rôle comme l'ont montré certains auteurs sur des couches de conversion. [15, 16]. Une couche fine favoriserait la présence de fissures et d'autant plus si elle est rincée après traitement [15]. Dans le cas d'un système anodisé-imprégné Cr(III)/Zr(IV)-colmatage à l'eau chaude évoqué par Benaïssa Malek dans ses travaux de recherche, une différence de coefficient de dilatation entre le substrat et la couche de traitement pourrait expliquer les fissures observées [17]. De même Liu et al. [18] ont montré l'impact du colmatage sur le réseau de fissures sur l'alliage 2024 anodisé. Trois colmatages différents ont été testés : à l'eau bouillante, à température ambiante ainsi qu'au fluorure de nickel et au dichromate de potassium. Seule la couche anodique colmatée au dichromate de potassium ne présentait aucune fissure, probablement dû à une plus faible hydratation. La formation du réseau de fissures pourrait être liée à l'expansion des pores, engendrée par leur hydratation et la condensation du gel d'hydroxyde d'aluminium et/ou de la pseudoboehmite. De plus, il semblerait que le phénomène de faïençage diminue avec l'augmentation de l'épaisseur des murs des pores, qui engendre de meilleures propriétés mécaniques du film anodique.

#### IV.2.3.3. Présence du lanthane

Une dernière hypothèse pouvant expliquer l'amélioration des performances anti-corrosion a été étudiée par Marion Ely sur le caractère auto-cicatrisant du lanthane [1]. Le lanthane qui est connu comme inhibiteur de corrosion cathodique pourrait en effet migrer vers les particules intermétalliques comme  $Al_9FeNi$  siège de la réaction de réduction dans le couplage galvanique avec la matrice environnante en aluminium (réaction anodique) et limiter ainsi le courant de couplage généré réduisant de fait, la vitesse de corrosion de l'alliage 2618A [5]. Dans le cas présent, les analyses XPS réalisées sur les configurations post-imprégnées n'ont pas permis de détecter cet élément, en revanche un dosage du lanthane, présent dans la couche, par ICP-MS serait possible. Kévin Giffard, lors d'analyses MEB-EDX n'avait pas détecté de manière significative au sein d'un système anodisé-imprégné Cr(III)/Zr(IV)-post-imprégné [4]. Néanmoins, cette hypothèse représente, toutefois, un argument faible car la teneur en lanthane dans la solution commerciale PACS doit être très faible, étant donné le coût élevé des terres rares et la potentielle toxicité des lanthanides [19, 20].

#### IV.2.4. Bilan sur la post-imprégnation dans le traitement anticorrosion

En conclusion, l'étape de post-imprégnation correspondant à l'immersion de la couche anodisée-imprégnée Cr(III)/Zr(IV) dans un mélange de sels de lanthane et de peroxyde d'hydrogène et suivie par le colmatage aux silicates de sodium, s'avère être très performant quant à la tenue à la corrosion du système. Les analyses XPS n'ont pas permis de révéler des différences notables de compositions chimiques entre les systèmes avec et sans post-imprégnation. Par conséquent, la mise en œuvre d'autres techniques expérimentales serait nécessaire pour confirmer les trois hypothèses émises pour expliquer l'amélioration des résultats BSN. La première hypothèse, également évoquée par d'autres auteurs, serait la présence de chrome hexavalent [1, 4]. En effet, le peroxyde d'hydrogène qui est une solution oxydante pourrait oxyder le chrome III en chrome VI. Les excellentes propriétés inhibitrices de corrosion du chrome hexavalent expliqueraient alors la diminution du nombre de piqûres pour les systèmes post-imprégnés avec et sans colmatage [12]. La présence de lanthane pourrait constituer une des causes de cette amélioration. Le lanthane et le chrome VI pourraient être dosés par ICP-MS. Enfin, la troisième explication viendrait du phénomène de faïençage qui est connu pour dégrader les performances de tenue à la corrosion, il est possible de l'étudier via des observations au microscope optique, qui permet de limiter la déshydratation de la couche contrairement aux conditions sous-vides du MEB. La post-imprégnation permettrait peut-être de réduire le nombre de fissures dans les couches lorsque la pièce est exposée à un environnement agressif. Pour résumer, le traitement anticorrosion comprend quatre étapes, comme l'indique la Figure IV-30.

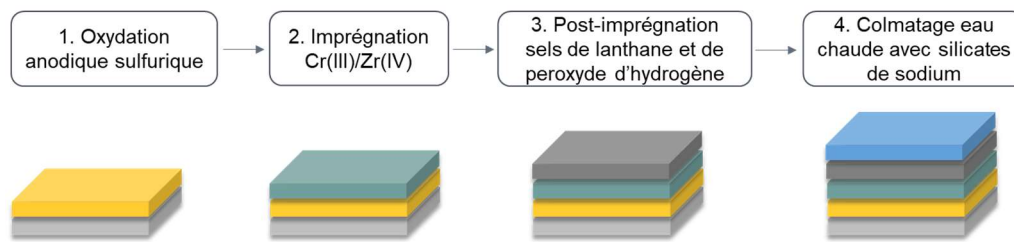


Figure IV-30 : Description du traitement anticorrosion complet comprenant 4 étapes

### IV.3. Compatibilité du traitement anti-corrosion avec l'oxydation anodique dure

Safran Aircraft Engines (Partie I.5. du Chapitre 1), le traitement anticorrosion décrit *supra* (Figure IV-30) doit servir d'épargne à l'oxydation anodique dure (OAD). En effet, une partie de la pièce seulement est exposée à des frottements, de ce fait, l'OAD ne doit s'appliquer que sur ces zones définies, le reste de la pièce est donc « masqué » par le traitement anticorrosion. La Figure IV-31 rappelle les étapes du procédé d'oxydation anodique dure. Après le traitement anticorrosion, un usinage partiel est réalisé. Ce réusinage permet d'éliminer le traitement de protection et de retrouver une surface métallique. Cette « nouvelle » éprouvette est ensuite traitée selon le procédé d'oxydation anodique dure de sorte à obtenir une couche d'oxyde d'environ 60  $\mu\text{m}$  sur la zone réusinée pour renforcer localement la résistance à l'usure de la pièce. Cependant, ce protocole industriel implique que la partie non usinée et encore recouverte par le traitement anticorrosion va être également immergée dans le bain d'anodisation dure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  à environ 2,7 mol/L maintenu entre -5 et +5 °C). Ainsi, le traitement anticorrosion joue le rôle de masque sur les parties qui ne vont pas subir d'oxydation anodique dure. L'objectif final est que la tenue à la corrosion des zones qui servent d'épargne (évaluée au brouillard salin) ne soit pas dégradée par le traitement d'oxydation anodique dure. Dans cette partie, chaque système étudié est mis en perspective avant et après OAD. Pour les systèmes colmatés, les cas avec et sans PACS sont dissociés. L'étude de la composition chimique du traitement anticorrosion après OAD a été menée via des analyses XPS, pour identifier d'éventuelles modifications d'environnements chimiques.

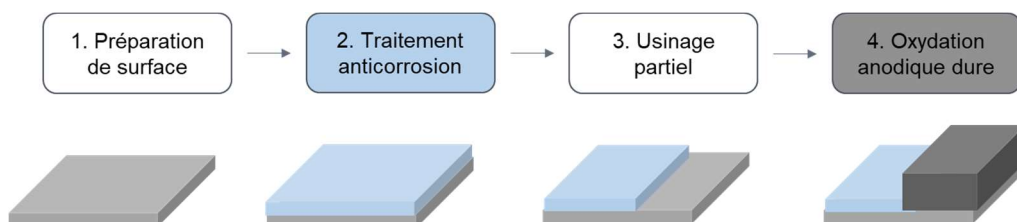


Figure IV-31 : Rappel de l'ensemble des étapes du procédé d'oxydation anodique dure pour répondre aux besoins spécifiques de Safran Aircraft Engines

#### IV.3.1. Etude de la compatibilité chimique du traitement anticorrosion après immersion dans un bain d'acide sulfurique pour l'oxydation anodique dure

La Figure IV-33 représente l'évolution des profils de concentration des différents éléments présents dans la couche anodisée-imprégnée Cr(III)/Zr(IV)-post-imprégnée-colmatée aux silicates de sodium avant (trait plein) et après OAD (trait pointillé). Il ressort que le silicium qui se trouve en extrême surface n'est pas impacté par le traitement d'OAD que ce soit en termes de concentration et de répartition en profondeur. De même, il semblerait que le traitement d'OAD ne modifie pas ou peu la teneur et la répartition des éléments (Zr, Cr et F) issus de l'étape d'imprégnation (Tableau IV-10).

Par ailleurs, l'ensemble des spectres haute résolution met en avant la stabilité chimique de la couche anodisée/imprégnée/post-imprégnée/colmatée lors du traitement d'OAD puisque ceux-ci sont quasi-identiques à ceux réalisés à partir d'une couche n'ayant pas subi le traitement d'OAD. Ainsi, les environnements chimiques ne sont pas modifiés comme illustré au travers des Figure IV-34-Figure IV-37. Ces résultats sont en adéquation avec le diagramme potentiel-pH du silicium qui indique que  $\text{SiO}_2$  est stable à un pH inférieur à 2 (Figure IV-32), comme l'acide sulfurique. La configuration colmatée aux silicates de sodium sans post-imprégnation a également été testée et les résultats des analyses XPS sont identiques, aucun changement d'environnement n'est observé (cf. Annexe B).

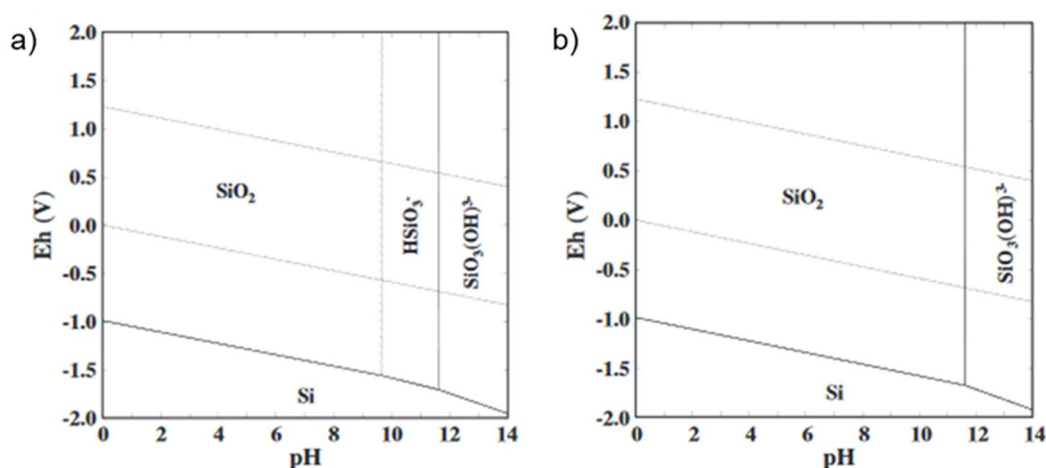


Figure IV-32 : Diagramme potentiel-pH du silicium en milieu aqueux à 25 °C pour des concentrations en Si a) 10<sup>-4</sup> M b) 10<sup>-2</sup> M [21]



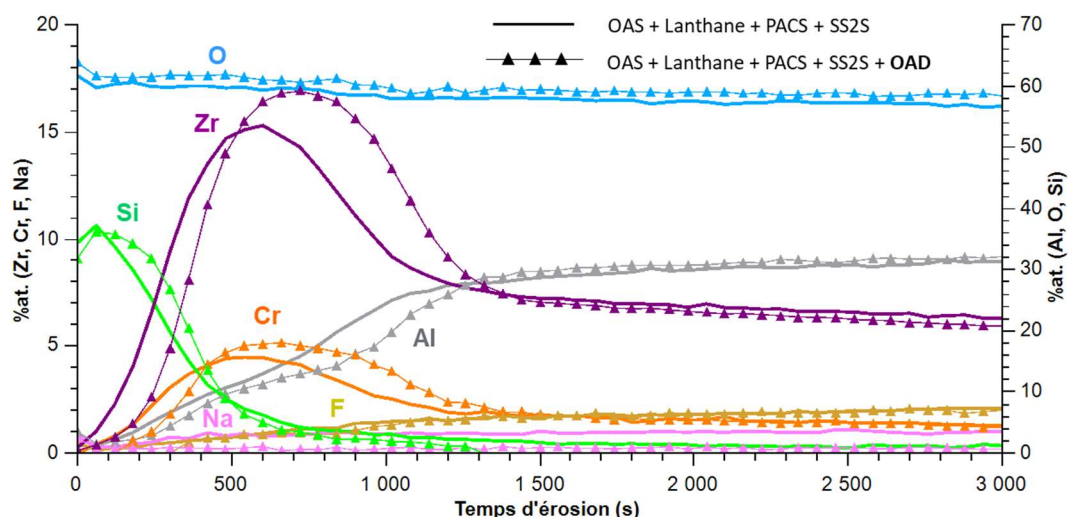


Figure IV-33 : Profil de répartition XPS du système 2618A-T851 OAS + Lanthane 613.3 + PACS + SS2S avant OAD (trait plein) et après OAD (symbole triangle)

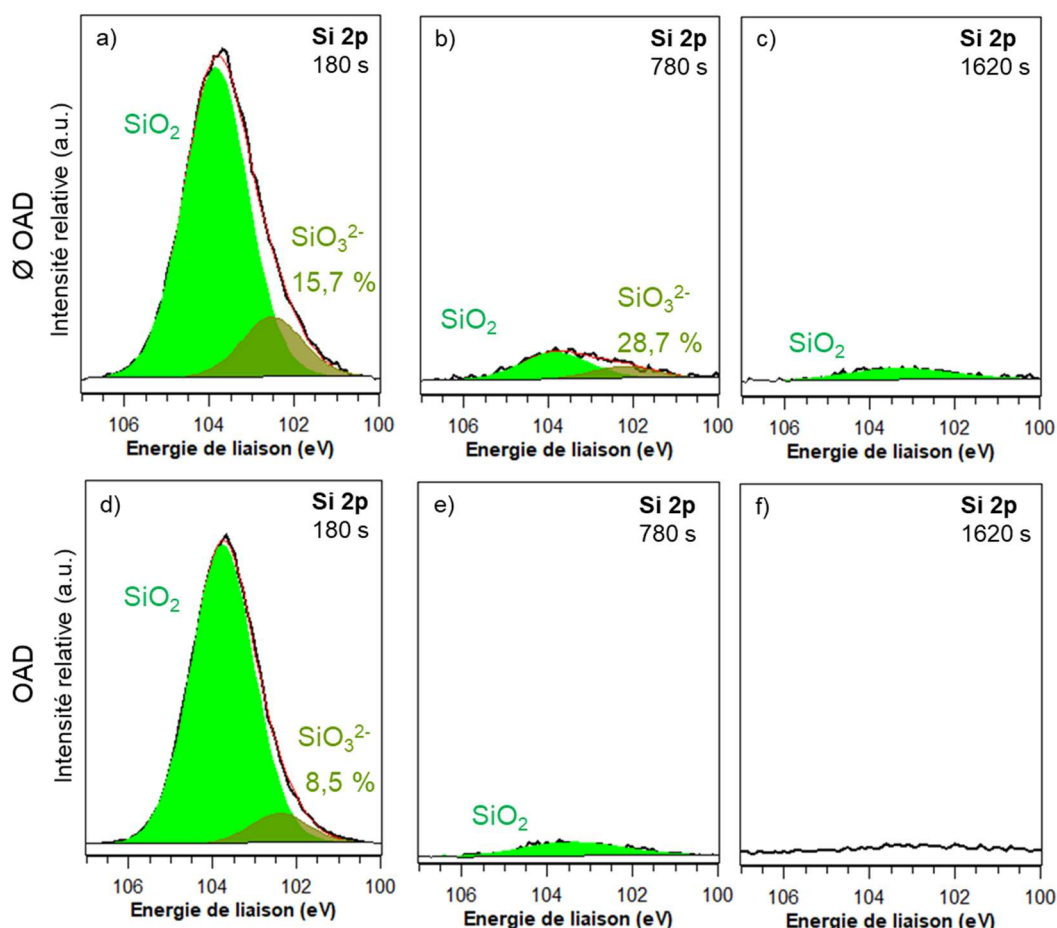


Figure IV-34 : Spectres XPS haute résolution Si 2p des systèmes appliqués sur 2618A-T851 a-c) OAS + Lanthane 613.3 + PACS + SS2S et d-f) OAS + Lanthane 613.3 + PACS + SS2S + OAD après 180 s, 780 s et 1620 s de décapage ionique Ar<sup>+</sup>



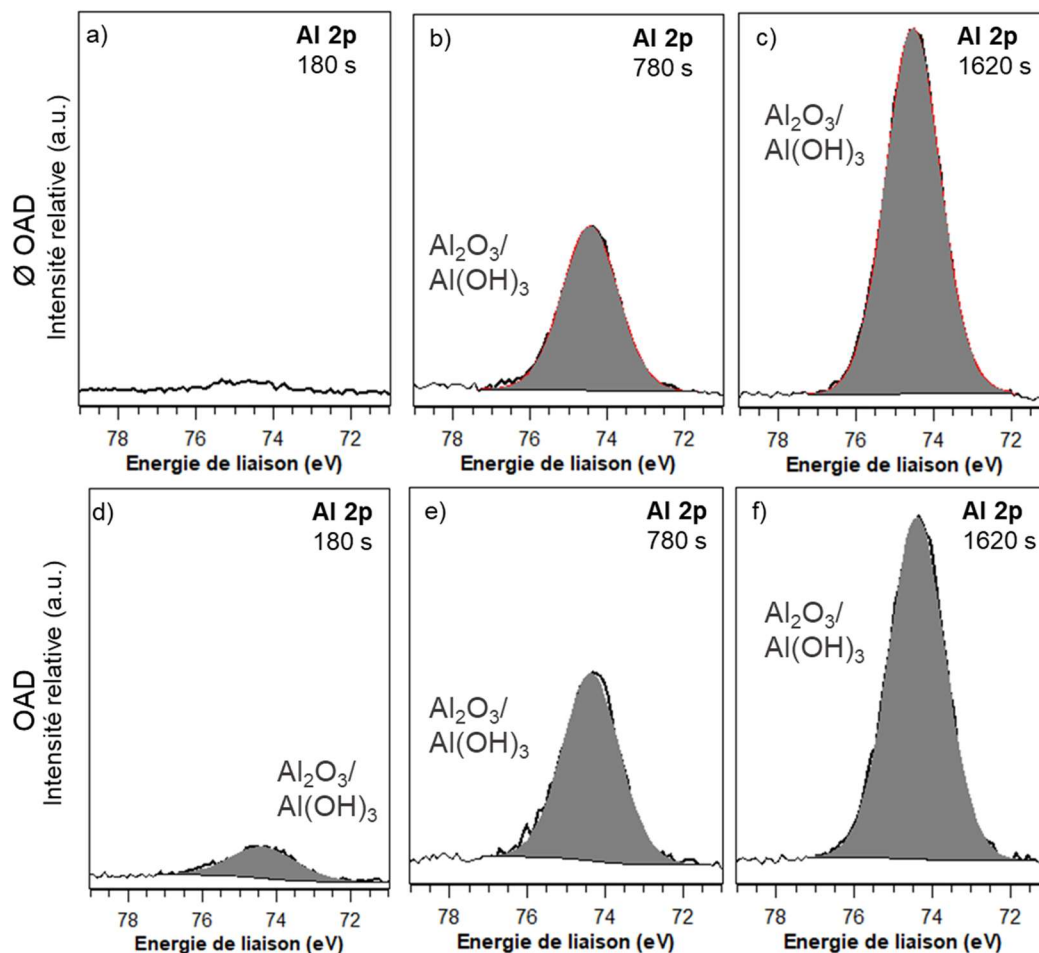


Figure IV-35 : Spectres XPS haute résolution Al 2p des systèmes appliqués sur 2618A-T851 a-c) OAS + Lanthane 613.3 + PACS + SS2S et d-f) OAS + Lanthane 613.3 + PACS + SS2S + OAD après 180 s, 780 s et 1620 s de décapage ionique Ar<sup>+</sup>

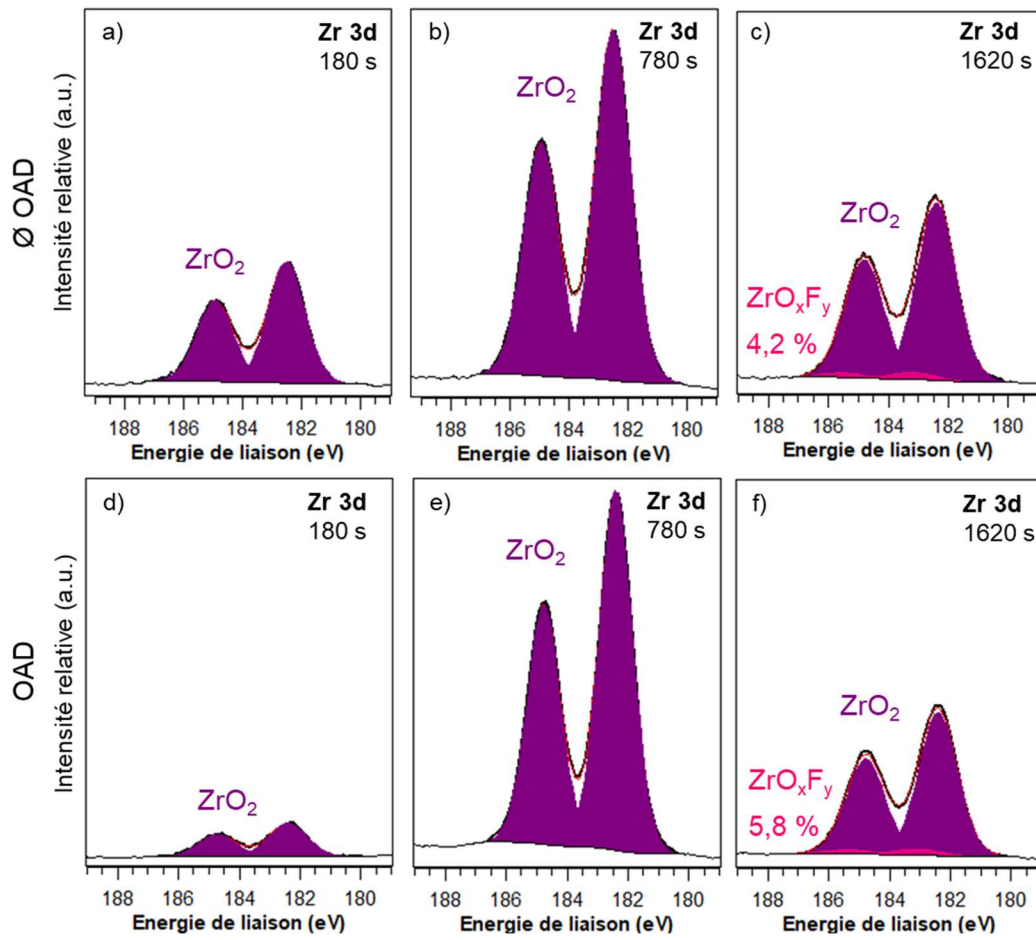


Figure IV-36 : Spectres XPS haute résolution Zr 3d des systèmes appliqués sur 2618A-T851 a-c) OAS + Lanthane 613.3 + PACS + SS2S et d-f) OAS + Lanthane 613.3 + PACS +SS2S + OAD après 180 s, 780 s et 1620 s de décapage ionique  $Ar^+$ , le pourcentage indiqué correspond au pourcentage relatif de l'espèce  $ZrO_xF_y$  par rapport au pourcentage total de Zr

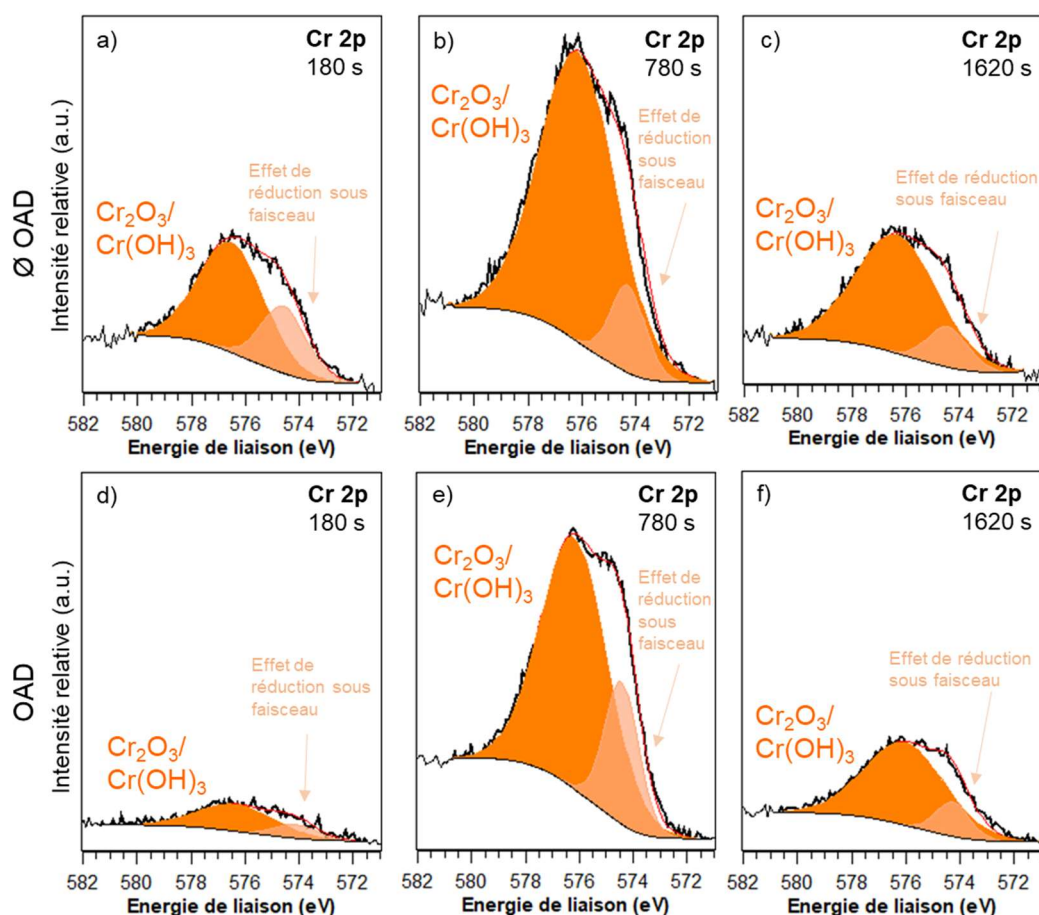


Figure IV-37 : Spectres XPS haute résolution Cr 2p des systèmes appliqués sur 2618A-T851 a-c) OAS + Lanthane 613.3 + PACS + SS2S et d-f) OAS + Lanthane 613.3 + PACS + SS2S + OAD après 180 s, 780 s et 1620 s de décapage ionique Ar<sup>+</sup>

Tableau IV-10 : Récapitulatif des données XPS associées aux environnements chimiques identifiés pour le système OAS + Lanthane 613.3 + PACS + SS2S et OAS + Lanthane 613.3 + PACS + SS2S + OAD appliqué sur l'alliage 2618A-T851

Temps d'érosion	Orbitale atomique	Environnement chimique associé	OAS + Lanthane 613.3 + PACS + SS2S		OAS + Lanthane 613.3 + PACS + SS2S + OAD	
			Energie de liaison (FWHM) (en eV)	%at.	Energie de liaison (FWHM) (en eV)	%at.
				C1s à 0 s : 13,6 %at. C1s à 60 s : 2,0 %at.		C1s à 0 s : 17,3 %at. C1s à 60 s : 1,3 %at.
120 s	Al 2p	Oxyde/hydroxyde	74,6 (2,4)	2,2	74,7 (2,1)	1,9
	Cr 2p <sub>3/2</sub>	Oxyde et hydroxyde	576,8 (2,9) 574,7 (2,0)	0,6 0,3	-	-
	F 1 s	Oxyfluorure	685,5 (3,0)	0,3		
	Na 1s		1072,4 (2,1)	0,3	1072,8 (2,5)	0,3
	O 1s	Oxyde Hydroxyde	530,2 (1,5) 531,1 (1,6) 532,9 (1,8)	4,7 4,6 51,0	530,1 (1,5) 531,1 (1,6) 532,9 (1,7)	1,9 4,2 55,3

	Si 2p	Silicates	102,5 (1,7)	4,5	102,4 (1,6)	3,5
		Oxyde	103,8 (1,8)	29,3	103,7 (1,7)	32,3
	Zr 3d <sub>5/2</sub> Zr 3d <sub>3/2</sub>	Oxyde	182,4 (1,5)	1,4	182,4 (1,5)	0,5
			184,8 (1,5)	0,9	184,7 (1,5)	0,3
	Zr 3d <sub>5/2</sub> Zr 3d <sub>3/2</sub>	Oxyfluorure	-	-	-	-
<b>780 s</b>	Al 2p	Oxyde et hydroxyde	74,4 (1,8)	17,9	74,3 (1,7)	13,5
	Cr 2p <sub>3/2</sub>	Oxyde/hydroxyde	576,1 (3,3)	3,3	574,4 (1,5)	1,1
			574,3 (1,5)	0,5	576,2 (2,9)	3,8
	F 1 s	Oxyfluorure	685,2 (2,1)	1,2	685,2 (2,0)	0,9
	Na 1s		1071,8 (2,2)	0,9	1072,1 (1,9)	0,2
	O 1s	Oxyde Hydroxyde	530,4 (1,6)	40,0	530,4 (1,5)	43,6
			531,7 (2,0)	14,5	531,7 (1,6)	12,9
			532,9 (1,9)	4,8	533,0 (1,6)	4,4
Si 2p	Silicates	102,2 (1,8)	1,1	-	-	
	Oxyde	103,9 (1,9)	2,7	103,5 (2,9)	2,9	
Zr 3d <sub>5/2</sub> Zr 3d <sub>3/2</sub>	Oxyde	182,4 (1,4)	8,0	182,4	10,0	
		184,8 (1,4)	5,3	184,8	6,7	
Zr 3d <sub>5/2</sub> Zr 3d <sub>3/2</sub>	Oxyfluorure	-	-	-	-	
<b>1620 s</b>	Al 2p	Oxyde/hydroxyde	74,5 (1,7)	29,1	74,4 (1,7)	30,3
	Cr 2p <sub>3/2</sub>	Oxyde/hydroxyde	576,3 (3,6)	1,5	574,3 (1,5)	0,3
			574,4 (1,8)	0,3	576,0 (3,5)	1,5
	F 1 s	Oxyfluorure	685,4 (2,2)	1,7	685,5 (2,4)	1,8
	Na 1s		1071,9 (2,1)	0,9	1072,3 (2,5)	0,2
	O 1s	Oxyde Hydroxyde	530,6 (1,9)	40,0	530,2 (1,6)	13,1
			532,0 (2,2)	17,8	530,8 (1,7)	24,2
					531,8 (2,2)	21,9
Si 2p	Silicates	103,4 (2,9)	1,6	-	-	
	Oxyde					
Zr 3d <sub>5/2</sub> Zr 3d <sub>3/2</sub>	Oxyde	182,4 (1,5)	4,1	182,4 (1,5)	3,9	
		184,8 (1,5)	2,8	184,8 (1,5)	2,6	
Zr 3d <sub>5/2</sub> Zr 3d <sub>3/2</sub>	Oxyfluorure	183,2 (1,8)	0,2	183,1 (1,9)	0,2	
		185,5 (1,8)	0,1	185,4 (1,9)	0,2	

### IV.3.2. Tenue à la corrosion du système du traitement anticorrosion après traitement OAD

Avant l'immersion dans le bain d'acide sulfurique dédié à l'OAD, le traitement anticorrosion (OAS + Imprégnation Cr(III)/Zr(IV) + Post-imprégnation + colmatage aux silicates de sodium) doit répondre à la spécification propre à Safran Aircraft Engines, à savoir zéro piqûre après 300 heures voire 500 heures au brouillard salin neutre. Cependant, ce critère est modifié, quant au traitement anticorrosion après OAD, en effet, la spécification stipule qu'il ne doit pas y avoir de régression des performances de tenue à la corrosion par rapport à l'ancienne gamme de traitement au chrome hexavalent. Cette gamme au Cr(VI) après traitement OAD présentait moins de quinze de piqûres après 300 heures au brouillard salin neutre. Des essais de brouillard salin neutre, réalisés par Safran Aircraft Engines, ont mis en exergue, que la nouvelle gamme « REACH compliant » après traitement OAD, présentait une moyenne de huit piqûres après 300 heures au brouillard salin neutre. Par conséquent, ce nouveau traitement anticorrosion répond à la spécification de Safran Aircraft Engines puisqu'il n'y a pas de régression de tenue à la corrosion par rapport à l'ancien système au chrome VI. Néanmoins, ces résultats au brouillard salin indiquent que le traitement OAD affecte, tout de même, le traitement anticorrosion car ce dernier, avant OAD, ne présentait qu'une moyenne de trois piqûres après 300 heures. D'après les analyses XPS, le système anodisé-imprégné Cr(III)/Zr(IV)-colmaté aux silicates de sodium avec ou sans post-imprégnation semble donc chimiquement inerte lorsqu'il est immergé dans un bain d'acide sulfurique. Par conséquent, la différence de tenue à la corrosion avant et après traitement OAD de la partie anticorrosion indique qu'un changement, non chimique, se produit.

### IV.3.3. Perspectives d'études sur les propriétés électriques du traitement anticorrosion

Comme il a été décrit dans le Chapitre I, l'oxydation anodique conventionnelle ou dure est un procédé électrolytique, qui peut être piloté en courant ou en tension. La surface à traiter doit être nue, ce qui explique le ré-usinage des zones spécifiques avant l'OAD. Le reste de la pièce, recouverte par le traitement anticorrosion, doit donc être électriquement isolant. Les oxydes sont des isolants électriques, par exemple, une couche anodique de 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, à 20 °C, possède une résistance électrique de l'ordre de  $4 \cdot 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$  soit du même ordre de grandeur que le verre ( $5 \cdot 10^{11}$  à  $5 \cdot 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ ) ou la porcelaine ( $3 \cdot 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ ) [22]. Dans le cas présent, il s'agit d'une couche anodique fine épaisseur dans laquelle sont piégés des intermétalliques et pouvant altérer le caractère isolant de la couche. Dans le cas des systèmes anodisés-imprégnés Cr(III)/Zr(IV) non colmatés et colmatés eau chaude, il s'est avéré que les oxydes d'aluminium, de chrome et de zirconium n'étaient pas les seules espèces présentes, la présence d'oxyfluorures empêche la couche d'être donc totalement isolante. En revanche, les systèmes anodisés-imprégnés-colmatés aux silicates de sodium devraient théoriquement être de bons candidats pour

l'épargne à l'OAD puisque  $\text{SiO}_2$  est un isolant et les autres couches contiennent en majorité des oxydes. Par conséquent, pour mieux comprendre la différence avec et sans post-imprégnation, des mesures de la tension de claquage sur les différentes configurations pourraient être pertinentes. La norme NF EN ISO 2376 qui porte sur « l'anodisation de l'aluminium et de ses alliages et la détermination de la tension de claquage et tension de tenue » définit la tension de claquage comme la tension électrique minimale à partir de laquelle le courant électrique traverse la couche anodique [23]. L'hypothèse pouvant être émise serait que la tension de claquage pour le système complet post-imprégné soit plus élevée que pour les autres configurations.

Garcia-Rubio *et al.* ont étudié l'influence de la durée d'immersion des substrats anodisés dans l'électrolyte après la fin de l'oxydation anodique sulfo-tartrique [24]. D'un point de vue expérimental, les éprouvettes ont été anodisées, laissées dans l'électrolyte entre zéro et vingt minutes dans l'électrolyte après la fin de l'anodisation. Les observations au microscope électronique à transmission (MET) et au MEB ont révélé des modifications morphologiques de la couche anodique avec un élargissement des pores et notamment l'apparition d'une « seconde phase » à l'interface couche anodique/substrat. Par ailleurs, des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) ont été réalisées, des changements ont été notifiés en fonction de la durée d'immersion post-anodisation. Les résultats d'électrochimie ont montré que le module d'impédance  $|Z|$  diminuait et l'angle de phase était également réduit, indiquant ainsi une dégradation de la couche anodique. A l'inverse, le système non immergé après la fin de l'anodisation présentait un comportement capacitif. Ces mesures ont également été réalisées sur des éprouvettes ayant été colmatées à l'eau chaude (toujours après une durée variable d'immersion dans l'électrolyte), sur l'alliage 2024-T3, une dégradation de la couche anodique-colmatée a été observée, se manifestant par la diminution du module d'impédance et de l'angle de phase. Les éprouvettes colmatées ont été placées au brouillard salin neutre, les résultats ont confirmé les mesures électrochimiques puisque la densité de piqûres était égale à  $0,9 \text{ piqûre.dm}^{-2}$ , pour le système non immergé dans l'électrolyte après anodisation, et égale à  $4,2 \text{ piqûre.dm}^{-2}$  après cinq minutes d'immersion. L'éprouvette ayant subi une immersion de vingt minutes présentait quant à elle de la corrosion généralisée [24].

Par conséquent, des observations surfaciques et en coupe au MEB sur les systèmes anodisés-imprégnés-colmatés aux silicates de sodium avec ou sans post-imprégnation pourraient être effectuées pour visualiser des différences morphologiques après le traitement OAD. D'autre part, des mesures électrochimiques, après traitement OAD, pourraient être effectuées pour identifier d'éventuelles modifications des propriétés barrières des couches de traitements anticorrosion.

#### IV.4. Conclusion

Ce chapitre a permis, dans un premier temps, d'étudier l'effet d'une étape supplémentaire entre l'imprégnation et le colmatage. Cette étape, dénommée post-imprégnation, correspond à l'immersion de la pièce anodisée-imprégnée Cr(III)/Zr(IV) dans une solution à base de sels de lanthane et de peroxyde d'hydrogène. L'étude de la composition chimique via des analyses XPS indique une légère augmentation des oxyfluorures dans la couche et ne corrobore pas les résultats de brouillard salin neutre qui ont montré une division par sept du nombre de piqûres de corrosion, suite à la post-imprégnation. Concernant les configurations colmatées aux silicates de sodium, les résultats au brouillard salin neutre ont révélé une grande amélioration de la tenue à la corrosion, avec l'ajout du PACS, notamment pour le système imprégné avec le TCS puisqu'avec le post-imprégnation, développée par le même fournisseur Socomore®, le nombre de piqûres est inférieur à cinq, alors qu'en l'absence de ce traitement supplémentaire de la corrosion généralisée est observée. L'amélioration des performances anticorrosion sur un système imprégné au Lanthane 613.3 et colmaté aux silicates de sodium semble moins marquée, des essais de répétabilité s'imposent. En revanche, lors d'un colmatage eau chaude, l'augmentation des performances de tenue à la corrosion avec la post-imprégnation est évidente, quelle que soit la solution commerciale d'imprégnation Lanthane 613.3 ou TCS. En effet, dans les deux cas avec la post-imprégnation, le nombre de piqûres n'excède pas cinq même après plus de 2200 heures de BSN. Les analyses XPS indiquent une légère diminution des oxyfluorures avec la post-imprégnation et un colmatage eau chaude ou silicates de sodium, néanmoins ces résultats n'expliquent pas l'amélioration des performances anticorrosion. Des travaux de recherche issus de la littérature faisaient mention de la présence de chrome hexavalent après un post-traitement PACS. Le chrome VI est difficilement détectable en XPS du fait de sa possible réduction sous faisceau, la présence d'eau oxygénée est une solution particulièrement oxydante pouvant entraîner la formation de Cr(VI) dans la couche imprégnée. Etant donné qu'il s'agit d'un excellent inhibiteur de corrosion, sa présence pourrait expliquer la meilleure tenue à la corrosion des systèmes post-imprégnés. Des analyses HPLC-ICP-MS ont donc été réalisées pour doser le chrome VI, de ce fait il a été confirmé que la post-imprégnation augmentait, d'un facteur presque égal à trois, la teneur en chrome hexavalent dans le matériau. Toutefois, il aurait été préférable d'exprimer le rapport  $\text{Cr(VI)/Cr}_{\text{total}}$ . La deuxième explication, pouvant justifier cette amélioration, est la réduction du phénomène de faïençage. En effet, il est possible qu'à l'issue des essais au brouillard salin neutre un réseau de fissures se forme, pouvant constituer des chemins d'accès, parfois jusqu'au substrat, pour les espèces agressives comme les chlorures. Le faïençage peut être dû à la déshydratation de la couche, de ce fait, des observations au microscope optique après les essais BSN permettraient de comparer l'état de surface des systèmes avec et sans post-imprégnation. Ces observations, avant BSN, ont déjà été réalisées sur les différentes configurations, aucun réseau de fissures n'était apparent. La dernière hypothèse, également à vérifier par des dosages ICP-MS, serait la présence de lanthane dans la couche de traitement, néanmoins cette piste ne pourrait pas expliquer entièrement les



performances de tenue à la corrosion engendrées par la post-imprégnation. Le traitement anticorrosion complet, le plus performant en termes de tenue à la corrosion correspond donc à la mise en œuvre de quatre étapes : l'oxydation anodique sulfurique suivie par une imprégnation en milieu Cr(III)/Zr(IV), puis une post-imprégnation dans une solution de sels de lanthane et de peroxyde d'hydrogène et enfin un colmatage aux silicates de sodium.

Ce traitement anticorrosion doit *in fine* servir d'épargne au traitement OAD et les performances de tenue à la corrosion ne doivent pas régresser par rapport à l'ancien traitement anticorrosion à base de chrome hexavalent. La formation d'une couche anodique dure, épaisse de plusieurs dizaines de micromètres, ne doit concerner que certaines zones de la pièce, qui ont été mises à nues après l'application du traitement anticorrosion et avant le traitement OAD. Les autres parties de la pièce sont, donc, encore recouvertes par le traitement anticorrosion, mais la pièce entière (zones nues et zones traitées contre la corrosion) est, d'une part, immergée dans le bain d'acide sulfurique, et d'autre part, traversée par un courant électrique. Par conséquent, le traitement OAD implique que le traitement anticorrosion soit chimiquement inerte au contact de l'électrolyte et également un excellent isolant électrique afin que seules les parties, préalablement mises à nues, subissent l'OAD. Des travaux antérieurs menés par le groupe SAFRAN, avaient mis en exergue que le système anodisé-imprégné Cr(III)/Zr(IV)-colmaté à l'eau chaude (sans additifs) présentait des reprises à l'OAD, c'est-à-dire que le traitement anticorrosion avait été détérioré et le courant électrique avait pu traverser au niveau de ces zones dégradées. Par conséquent, la tenue à la corrosion de cette gamme de traitement anticorrosion, après traitement OAD, avait fortement régressé. De même, le système anodisé-imprégné Cr(III)/Zr(IV)-colmaté aux silicates de sodium, ne répondait pas encore aux critères d'épargne à l'OAD et de tenue à la corrosion. Par conséquent, le système complet anodisé-imprégné Cr(III)/Zr(IV)-post-imprégné-colmaté aux silicates de sodium semblait plus prometteur étant donné les performances anticorrosion avant traitement OAD. Dans la dernière partie de ce chapitre, l'étude de la compatibilité chimique a été réalisée via des analyses XPS. Les profils de concentration et les spectres haute résolution n'ont pas permis de mettre en évidence des changements d'environnements chimiques après l'immersion dans l'électrolyte. Par conséquent, le traitement anticorrosion complet n'est pas altéré par l'immersion dans le bain d'acide sulfurique. D'autres pistes en termes de techniques expérimentales sont envisagées. Tout d'abord, la mesure de tension de claquage pourrait être mise en œuvre sur les différentes configurations. Par ailleurs, des analyses MEB en surface et en coupe pourraient également permettre de visualiser des dégradations morphologiques, enfin des mesures électrochimiques permettraient de caractériser la dégradation grâce aux valeurs de modules d'impédance et d'angle de phase.

En conclusion, l'ajout du PACS renforce la tenue à la corrosion des couches anodisées-imprégnées et améliore également le système anodisé-imprégné Cr(III)/Zr(IV)-colmaté aux silicates de sodium. Par ailleurs, le système post-imprégné reste inerte au traitement d'OAD. Cependant, seule la configuration anodisée-imprégnée-post-imprégnée-colmatée aux silicates de

sodium permet de conserver les performances anti-corrosion après OAD qui sont, par ailleurs, comparables voire meilleures que celles des systèmes anciennement réalisés avec du chrome hexavalent.

## Références bibliographiques Chapitre IV

- [1] M. Ely, « Conversion chimique des surfaces d'alliages d'aluminium sans chrome hexavalent. Chimie analytique. », Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2016.
- [2] E. Kemnitz, A. Kohne, I. Grohmann, A. Lippitz, et W. E. S. Unger, « X-Ray Photoelectron and X-Ray Excited Auger Electron Spectroscopic Analysis of Surface Modifications of Chromia during Heterogeneous Catalyzed Chlorine/Fluorine Exchange », *Journal of catalysis*, vol. 159, n° 2, p. 270-279, 1996, doi: 10.1006/jcat.1996.0088.
- [3] I. Grohmann, E. Kemnitz, A. Lippitz, et W. E. S. Unger, « Curve fitting of Cr 2p photoelectron spectra of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CrF<sub>3</sub> », *Surface and interface analysis*, vol. 23, n° 13, p. 887-891, 1995, doi: 10.1002/sia.740231306.
- [4] K. Giffard, « Etude des mécanismes de colmatage de films anodiques sur alliage d'aluminium aéronautique 2024. », Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier – Toulouse III, 2015.
- [5] M. Bethencourt, F. J. Botana, J. J. Calvino, M. Marcos, et M. A. Rodríguez-Chacón, « Lanthanide compounds as environmentally-friendly corrosion inhibitors of aluminium alloys: a review », *Corrosion science*, vol. 40, n° 11, p. 1803-1819, 1998, doi: 10.1016/S0010-938X(98)00077-8.
- [6] X. Zhang, W. G. Sloof, A. Hovestad, E. P. M. van Westing, H. Terry, et J. H. W. de Wit, « Characterization of chromate conversion coatings on zinc using XPS and SKPFM », *Surface & coatings technology*, vol. 197, n° 2, p. 168-176, 2005, doi: 10.1016/j.surfcoat.2004.08.196.
- [7] M. C. Biesinger, C. Brown, J. R. Mycroft, R. D. Davidson, et N. S. McIntyre, « X-ray photoelectron spectroscopy studies of chromium compounds », *Surface and Interface Analysis*, vol. 36, n° 12, p. 1550-1563, déc. 2004, doi: 10.1002/sia.1983.
- [8] M. Ely, J. Światowska, A. Seyeux, S. Zanna, et P. Marcus, « Role of Post-Treatment in Improved Corrosion Behavior of Trivalent Chromium Protection (TCP) Coating Deposited on Aluminum Alloy 2024-T3 », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, n° 6, p. C276-C284, 2017, doi: 10.1149/2.0431706jes.
- [9] T. Greunz, R. Steinberger, B. Strauß, et D. Stifter, « Reduction of hexavalent chromium embedded in organic insulation and corrosion inhibition layers during X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements », *Corrosion science*, vol. 143, p. 39-45, 2018, doi: 10.1016/j.corsci.2018.08.031.
- [10] B. A. D. Angelis, « On the surface reduction of some chromium compounds during X-ray photoelectron spectroscopy », *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 9, n° 1, p. 81-84, 1976, doi: 10.1016/0368-2048(76)85009-8.
- [11] Restriction of hazardous substances (RoHS) guide compliance, « RoHS 2 vs RoHS 3 (EU 2015/863) ». Consulté le: 8 novembre 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.rohsguide.com/rohs3.htm>
- [12] O. Gharbi, S. Thomas, C. Smith, et N. Birbilis, « Chromate replacement: what does the future hold? », *npj Mater Degrad*, vol. 2, n° 1, p. 12, déc. 2018, doi: 10.1038/s41529-018-0034-5.

- [13] D. Chidambaram, M. Jaime Vasquez, G. P. Halada, et C. R. Clayton, « Studies on the repassivation behavior of aluminum and aluminum alloy exposed to chromate solutions », *Surface and Interface Analysis*, vol. 35, n° 2, p. 226-230, 2003, doi: 10.1002/sia.1507.
- [14] Y. Guo et G. Frankel, « Characterization of trivalent chromium process coating on AA2024-T3 », *Surface and Coatings Technology*, vol. 206, p. 3895-3902, mai 2012, doi: 10.1016/j.surfcoat.2012.03.046.
- [15] J. T. Qi, T. Hashimoto, J. R. Walton, X. Zhou, P. Skeldon, et G. E. Thompson, « Trivalent chromium conversion coating formation on aluminium », *Surface and Coatings Technology*, vol. 280, p. 317-329, oct. 2015, doi: 10.1016/j.surfcoat.2015.09.024.
- [16] W.-K. Chen, J. Lee, C.-Y. Bai, K.-H. Hou, et M.-D. Ger, « Growth and characteristics of Cr(III)-based conversion coating on aluminum alloy », *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 43, p. 989-995, nov. 2012, doi: 10.1016/j.jtice.2012.05.007.
- [17] B. Malek, « Etude et modélisation du comportement en fatigue de l'alliage d'Aluminium 2618 anodisé soumis à des chargements multiaxiaux », Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier – Toulouse III, 2020.
- [18] W. Liu, Y. Zuo, S. Chen, X. Zhao, et J. Zhao, « The effects of sealing on cracking tendency of anodic films on 2024 aluminum alloy after heating up to 300 °C », *Surface and Coatings Technology*, vol. 203, n° 9, p. 1244-1251, janv. 2009, doi: 10.1016/j.surfcoat.2008.10.032.
- [19] J.-P. Gouille, E. Sausseureau, C. Lacroix, M. Guerbet, et E.-A. Cabanis, « Les lanthanides des éoliennes marines sont-ils toxiques ? », *Bulletin de l'Académie nationale de médecine*, vol. 196, n° 7, p. 1457-1461, 2012, doi: 10.1016/S0001-4079(19)31725-X.
- [20] S. Hirano et K. T. Suzuki, « Exposure, Metabolism, and Toxicity of Rare Earths and Related Compounds », *Environmental health perspectives*, vol. 104, n° suppl 1, p. 85-95, 1996.
- [21] E. Kim et K. Osseo-Asare, « Dissolution windows for hydrometallurgical purification of metallurgical-grade silicon to solar-grade silicon: Eh–pH diagrams for Fe silicides », *Hydrometallurgy*, vol. 127-128, p. 178-186, 2012, doi: 10.1016/j.hydromet.2012.05.013.
- [22] J.-S. Safrany, « Anodisation de l'aluminium et de ses alliages », *Techniques de l'Ingénieur*, oct. 2008, doi: 10.51257/a-v4-m1630.
- [23] AFNOR, « Norme NF EN ISO 2376 Anodisation de l'aluminium et de ses alliages — Détermination de la tension de claquage et tension de tenue », 2019.
- [24] M. García-Rubio *et al.*, « Degradation of the corrosion resistance of anodic oxide films through immersion in the anodising electrolyte », *Corrosion Science*, vol. 52, n° 7, p. 2219-2227, juill. 2010, doi: 10.1016/j.corsci.2010.03.004.

## Conclusion générale et perspectives

Les alliages d'aluminium possèdent une faible masse volumique allée à une résistance mécanique élevée ce qui en fait donc une gamme de matériaux de choix dans le domaine aéronautique. Cependant, leur résistance à la corrosion est dégradée en fonction des éléments d'addition dans la matrice comme le cuivre ou le fer. La corrosion, qui engendre la dégradation des pièces métalliques, est une problématique industrielle d'envergure. Les pièces aéronautiques sont complexes et doivent être multifonctionnelles, notamment dans la partie moteur. Par exemple, la résistance à la corrosion n'est pas la seule propriété fonctionnelle, la résistance à l'usure, la tenue à la fatigue sont des fonctionnalités communément recherchées. Pour répondre à un tel cahier des charges, plusieurs procédés doivent être mis en place pour *in fine* aboutir à une pièce résistante à diverses sollicitations.

Les traitements de surface constituent une solution globale qui permet généralement de répondre à un grand nombre de spécifications définies par les industriels (rugosité, mouillabilité, adhérence, aspect esthétique, dureté...). Les procédés chimiques et électrolytiques sont particulièrement employés dans l'aéronautique, en raison de leur facilité de mise en œuvre et de leur faible coût. La *conversion chimique* est utilisée pour protéger la pièce contre la corrosion et confère également d'excellentes propriétés d'adhérence, pouvant être requises lors d'applications de peinture. L'*oxydation anodique conventionnelle*, qui fait partie des procédés électrolytiques, permet d'apporter une tenue à la corrosion élevée, d'autant plus après un colmatage de la couche anodique. Dans le cas particulier de l'*oxydation anodique dure*, la résistance à l'usure est grandement améliorée. Malgré des mécanismes réactionnels différents, la conversion chimique et l'oxydation anodique conventionnelle ont fait appel durant des années à un même élément chimique : le chrome hexavalent ; notamment via l'utilisation d'acide chromique ( $\text{CrO}_3$ ) ou du dichromate de potassium  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (dans le cas du colmatage). En effet, ses propriétés inhibitrices de corrosion, auto-cicatrisantes et de promoteur d'adhérence, en ont fait un composé majeur et indispensable dans le domaine des traitements de surface aéronautiques. Cependant, son utilisation est controversée, depuis de nombreuses années, du fait de son extrême toxicité pour l'Homme et pour l'environnement. L'entrée en vigueur de la législation européenne REACH, en 2007, visant à interdire l'usage des composés de chrome hexavalent à partir de septembre 2017, a entraîné le déploiement de nombreux projets de recherche concernant le remplacement de ces composés dangereux. Leur substitution s'est avérée plus compliquée que prévue si bien que des autorisations ont dû être délivrées par l'ECHA pour permettre l'utilisation du chrome VI jusqu'en septembre 2024. L'ampleur de la tâche de substitution a été conséquente pour les industriels car cet élément pouvait être décliné à travers de nombreux procédés qui étaient déployés pour une gamme de matériaux très large (alliages d'aluminium, aciers, alliages de magnésium...).

La conversion chimique au chrome hexavalent (CCC, « Chromium Chemical Conversion ») a été remplacée par une conversion chimique dans un bain à base de Cr(III)/Zr(IV), appelée

« conversion TCP » (« Trivalent Chromium Process »), adaptée à la réglementation actuelle. La conversion Cr(III)/Zr(IV) peut également être suivie d'un post-traitement « PACS » à base de sels de lanthane et de peroxyde d'hydrogène, Le procédé d'oxydation anodique chromique (OAC) avec colmatage au Cr(VI) a nécessité l'ajout de deux étapes supplémentaires dans le nouveau procédé sans chrome VI, dit « REACH compliant ». L'oxydation anodique sulfurique (OAS), utilisée depuis très longtemps, a rapidement compté parmi les candidats au remplacement de l'OAC. Il s'agit plus précisément de l'OAS « fine épaisseur » qui a permis de respecter les côtes dimensionnelles des pièces, soit une épaisseur de couche d'oxyde au maximum égale à 7 µm. En revanche, la substitution de Cr(VI) dans le bain de colmatage a été plus délicate car cette étape est en grande partie responsable de la tenue élevée à la corrosion. Le groupe SAFRAN a donc mené de nombreux projets de recherche qui ont abouti, dans un premier temps, sur un nouveau procédé « REACH compliant » sans chrome hexavalent et comportant une étape de plus que pour le procédé OAC/colmatage Cr(VI) : l'oxydation anodique sulfurique est suivie par une imprégnation dans un bain Cr(III)/Zr(IV) puis un colmatage à l'eau chaude à 98 °C. Cette gamme, aujourd'hui qualifiée pour certaines applications, nécessite, cependant, d'être améliorée pour répondre à des critères plus spécifiques, comme l'épargne à l'oxydation anodique dure, et être déployée sur une large gamme d'alliages. En effet, sur des nuances d'alliage telles que le 2618A, les performances de tenue à la corrosion obtenues n'étaient pas satisfaisantes. Par conséquent, des projets de recherche innovants ont permis de trouver récemment un colmatage plus performant à base de silicates de sodium (solution *REACH compliant*). De plus, ce nouveau colmatant s'est avéré prometteur pour que le système anodisé-imprégné Cr(III)/Zr(IV)-colmaté puisse répondre au cahier des charges suivant : tenue à la corrosion élevée et performances d'épargne à l'oxydation anodique dure élevées pour l'alliage 2618A. Ce type de spécification est dédié à des pièces, telles que des fourreaux, qui sont soumises à des frottements sur des zones spécifiques uniquement. De ce fait, les pièces sont, tout d'abord, traitées entièrement contre la corrosion, via le traitement d'OAS/colmatage, puis subissent une oxydation anodique dure (OAD) localement. Même si le traitement OAD ne s'applique que sur certaines parties fonctionnelles de la pièce, cette dernière est entièrement immergée dans le bain ; par conséquent le traitement anticorrosion, préalablement réalisé, doit servir « d'épargne » sur le reste de la pièce, c'est-à-dire jouer le rôle de masque pour préserver l'état de surface.

Dans le cadre de cette application, ce sujet de thèse a donc été dédié à l'étude de ce nouveau colmatant à base de silicates de sodium pour des systèmes anodisés-imprégnés en milieu Cr(III)/Zr(IV) sur alliage d'aluminium 2618A. L'objectif était de mieux appréhender les interactions chimiques entre les différentes couches de traitements et de comprendre leur influence sur la tenue à la corrosion des systèmes. Pour ce faire, plusieurs techniques expérimentales multi-échelles ont été mises en œuvre. Des analyses MEB-EDX ont, dans un premier temps, permis de visualiser à l'échelle microscopique la répartition des éléments dans les couches. Puis, le couplage décapage ionique à l'argon Ar<sup>+</sup>/analyses XPS a permis d'obtenir les profils de répartition des éléments

constitutifs des différentes étapes de la gamme de traitement (anodisation-imprégnation-colmatage) à l'échelle nanométrique, tout en permettant le suivi des environnements chimiques associés à chaque élément. Enfin, dans un cadre industriel, la mise en œuvre de tests au brouillard salin neutre, et ponctuellement de tests de corrosion cyclique, ont permis d'évaluer comparativement la tenue à la corrosion, et de mettre ces résultats en perspective avec l'identification des environnements chimiques.

La couche anodique sulfurique « fine épaisseur » non colmatée, comprise entre 5 et 7  $\mu\text{m}$ , obtenue sur l'alliage 2618A-T851, est poreuse et contient des intermétalliques piégés comme cela a été identifié dans la première partie du Chapitre III. La porosité facilite le passage d'espèces agressives comme les chlorures à travers la couche anodique et les intermétalliques favorisent la corrosion par piqûre. En effet, la microstructure de l'alliage 2618A-T851 est spécifique en raison de sa teneur en fer et nickel, qui composent les particules intermétalliques grossières  $\text{Al}_9\text{FeNi}$ . Ces particules sont de dimensions importantes pouvant atteindre plusieurs micromètres. Ces particules ne se dissolvent pas mais se passivent durant l'anodisation, à l'inverse des particules intermétalliques à base de cuivre, comme dans l'alliage 2024, qui ont tendance à se dissoudre au cours de ce même procédé. Les résultats au brouillard salin neutre ont précisé que cette couche anodique imparfaite subissait, dès 24 heures d'exposition au BSN, un phénomène de corrosion généralisée. Cette première étape d'anodisation n'est donc pas suffisamment protectrice contre la corrosion de l'alliage 2618A, et nécessite la mise en œuvre d'un traitement supplémentaire.

L'étape post-anodisation, appelée « imprégnation », a été réalisée par immersion de la pièce dans une solution commerciale contenant des sulfates de chrome  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  et des hexafluorozirconates de potassium  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$ . Quel que soit le rapport molaire  $\text{Cr}/\text{Zr}$  des trois solutions commerciales testées dans le cadre de ce travail, le zirconium et le chrome précipitent à la même profondeur, soit dans la partie supérieure de la couche anodique et au niveau des intermétalliques piégés, alors que le fluor (provenant des entités chimiques d'imprégnation) a tendance à précipiter au niveau de l'interface entre la couche anodique et la couche d'imprégnation, comme l'ont montré les analyses MEB-EDX et XPS couplées avec un décapage ionique  $\text{Ar}^+$ . La dite « couche d'imprégnation » est principalement constituée d'oxyde de zirconium  $\text{ZrO}_2$  et d'un mélange d'oxydes-hydroxydes de chrome,  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}(\text{OH})_3$ . La teneur en fluor est suffisante au sein du matériau pour engendrer, avec le zirconium et l'aluminium, la formation d'espèces chimiques de type oxyfluorures. D'après les diagrammes de prédominance des espèces, il a été possible de comprendre que les espèces fluorées sont moins stables que les phases oxydes et qu'elles peuvent dès lors favoriser plus facilement la corrosion par piqûre à laquelle sont sujets les alliages étudiés. Même s'il est considéré *in fine* comme néfaste pour les performances du revêtement protecteur, le fluor joue un rôle particulier dans les échanges ioniques intervenant dans la structuration de la couche protectrice. Les mécanismes réactionnels de ces échanges particuliers ont été discutés dans la dernière partie du Chapitre III et soulignent la précipitation favorisée du zirconium. Les tests au brouillard salin neutre (BSN) ont finalement mis en exergue une amélioration notable de la tenue à la corrosion de



la couche anodique imprégnée. Cependant, cette dernière nécessite un degré de protection supplémentaire puisque les performances du système anodisé-imprégné ne répondent encore pas au critère fixé par Safran Aircraft Engines qui est l'absence totale de piqûre de corrosion après 300 heures d'exposition BSN sur alliage 2618A.

L'évolution de la gamme de traitement correspond à l'ajout d'une troisième étape dans le procédé, il s'agit du colmatage de la couche anodique-imprégnée Cr(III)/Zr(IV). Le colmatage hydrothermal classique (sans additifs) et son évolution vers un procédé avec l'ajout de silicates de sodium ont été comparés par le biais de plusieurs analyses. Les analyses MEB-EDX ont, dans un premier temps, révélé que la composition du colmatage, avec ou sans ajout de silicates de sodium, ne modifiait par la répartition des éléments de la couche d'imprégnation. En revanche, le colmatage aux silicates de sodium diminue fortement la teneur en fluor et en zirconium dans le système. Des analyses en chromatographie ionique du bain de colmatage, réalisées après immersion de l'éprouvette anodisée-imprégnée Cr(III)/Zr(IV), ont révélé une teneur en fluor presque cinq fois plus élevée par rapport à la teneur dans le bain de colmatage à l'eau chaude classique. La teneur en oxyfluorures dans le matériau est par conséquent, beaucoup plus faible après le colmatage aux silicates de sodium alors qu'il s'agit, au cœur du système anodisé-imprégné, de l'environnement chimique majoritaire du zirconium dans le cas d'un colmatage à l'eau chaude simple. D'autre part, la couche de colmatage superficielle est principalement composée d'oxydes de silicium  $\text{SiO}_2$  avec un faible pourcentage de silicates  $\text{SiO}_3^{2-}$  et les analyses XPS ont également permis de mettre en évidence des interactions chimiques évidentes intervenant au niveau de la couche imprégnée Cr(III)/Zr(IV) après le colmatage aux silicates de sodium. De plus, les essais au brouillard salin neutre ont confirmé l'effet défavorable de la présence importante de fluor et l'apport de cette couche superficielle de  $\text{SiO}_2$  sur les performances de tenue à la corrosion comme le système colmaté aux silicates de sodium présente moins de piqûres que le système colmaté à l'eau chaude sans additifs. Par ailleurs, les études sans imprégnation ou bien avec des imprégnations partielles ont pointé la synergie existant au sein du système multicouche, entre l'aluminium de la couche anodique, les espèces issues de l'imprégnation comme le chrome, le zirconium, le fluor et le silicium provenant du colmatage. Des études liées à la cinétique de colmatage devront permettre de compléter la compréhension mécanistique de la structuration chimique du système multicouche et en particulier la raison de la présence de fluor.

Dans l'immédiat, l'identification des phases chimiques par analyse spectroscopique ainsi que la comparaison de leur constante de dissociation ou de solubilité ont permis d'aboutir à une première proposition de mécanismes réactionnels. L'interaction chimique principale entre la couche anodique et l'imprégnation s'établit par un échange d'ions fluorures (provenant initialement de l'imprégnation) entre les hexafluorures de zirconium et l'aluminium (sous forme d'oxydes-hydroxydes au sein de la couche anodique). Le moteur de la réaction provient de la forte affinité du zirconium pour les groupes hydroxydes de la couche anodique et qui provoque alors cet échange de fluorures, les ions fluorures sont libérés par l'entité  $\text{ZrF}_6^{2-}$  quand certains centres

aluminium se désolidarisent de leur côté de leur cortège d'ions hydroxydes. Dès lors, le zirconium se lie aux ions hydroxydes pour former  $Zr(OH)_4$  qui, au vue de sa constante de solubilité, est plus stable que  $Al(OH)_3$  de la couche anodique, et les centres aluminium « désolidarisés » vont réagir avec les ions fluorures pour former des complexes  $AlF_6^{3-}$ . La réaction d'échange ne semble pas totale d'un point de vue expérimental, en effet, il s'avère que des oxyfluorures de zirconium persistent d'où la proposition de compléter ce travail par des études cinétiques. En ce qui concerne la précipitation du chrome III, une alcalinisation du milieu est nécessaire ; elle est rendue possible par libération des ions hydroxydes de la part de l'aluminium, en raison des échanges avec les fluorures comme précisé précédemment. Finalement, la couche anodique imprégnée est majoritairement constituée d'un mélange d'oxydes-hydroxydes d'aluminium, de chrome et d'oxydes de zirconium qui sont des espèces stables et, de façon induite, plus protectrices que les oxyfluorures d'aluminium et de zirconium également présents (en quantité mineure). Par ailleurs, la solution commerciale de colmatage aux silicates de sodium  $Na_2SiO_3$  est initialement à un pH très alcalin proche de 11 ce qui empêche la précipitation de  $SiO_2$ , qui ne s'amorce qu'en dessous d'un pH proche de 10. Ceci signifie qu'une acidification du milieu est nécessaire, et sera assurée par la présence de fluor dans la couche anodique imprégnée. Les valeurs proches de constantes de dissociation entre les hexafluorures d'aluminium et de silicium conduisent à penser qu'une partie du silicium réagira effectivement avec les ions fluorures disponibles. La formation d'hexafluorures de silicium expliquerait ainsi la faible teneur en fluor dans la partie imprégnée du système multicouche.

Pour répondre au critère d'épargne à l'oxydation anodique dure, le traitement anticorrosion, en trois étapes, nécessitait d'être amélioré avec l'ajout d'une étape intermédiaire entre l'imprégnation Cr(III)/Zr(IV) et le colmatage. Il s'agit d'une post-imprégnation, réalisée dans une solution de sels de lanthane et de peroxyde d'hydrogène (PACS). L'étude de la composition chimique via des analyses XPS n'a pas révélé de différences majeures entre les systèmes avec et sans post-imprégnation quelle que soit la configuration non colmatée, colmatée eau chaude et colmatée aux silicates de sodium. Néanmoins, les tests au brouillard salin neutre ont montré une amélioration notable de la tenue à la corrosion. La présence de chrome VI pourrait expliquer ces résultats ; des analyses HPLC-ICP-MS ont permis de déterminer une concentration de Cr(VI) presque trois fois plus élevée dans un système post-imprégné et colmaté à l'eau qu'en l'absence de post-imprégnation. D'autres travaux dans la littérature ont également évoqué sa présence à la vue des nouvelles performances de tenue à la corrosion. Par ailleurs, la post-imprégnation pourrait peut-être jouer un rôle sur la réduction du phénomène de faïençage. En effet, le faïençage a déjà été observé sur les nouvelles couches de conversion TCP mais également sur des systèmes anodisés-colmatés. D'après la littérature, ce phénomène serait dû à la déshydratation de la couche de traitement. La formation d'un réseau de fissures réduirait ainsi la tenue à la corrosion du système. L'épaisseur de la couche de traitement, les opérations de rinçage, la différence de coefficient de dilatation entre le substrat et la couche de traitement, notamment lors d'un colmatage eau chaude,

pourraient favoriser ce phénomène à différents degrés. Dans cette perspective, des observations au microscope optique, après des essais au brouillard salin neutre, permettraient de vérifier si ce phénomène apparaît et dans quelle proportion, puisqu'avant les essais BSN aucun réseau de fissures n'est visible. Enfin, la présence de lanthane pourrait également participer, à plus petite échelle, à l'amélioration des performances anticorrosion, mais sa détection n'a pas abouti par le biais des mesures spectroscopiques XPS.

D'après le cahier des charges, le procédé global anticorrosion à quatre étapes (oxydation anodique sulfurique-imprégnation Cr(III)/Zr(IV)-post-imprégnation-colmatage aux silicates de sodium) doit servir d'épargne à l'OAD et conserver des performances de tenue à la corrosion élevées, après l'immersion dans un bain d'acide sulfurique et le passage d'un courant, lors du traitement d'OAD de certaines zones de la pièce. Ce travail s'appuie sur des études menées par Safran Aircraft Engines qui pointaient la nécessité d'ajouter une étape de post-imprégnation pour garantir le rôle d'épargne à l'OAD. Le traitement anticorrosion doit être un isolant électrique, ne doit pas réagir avec l'acide sulfurique, et doit conserver ses propriétés initiales d'anticorrosion. Les analyses XPS, sur des systèmes avec et sans post-imprégnation, n'ont révélé aucune modification des environnements chimiques avant et après l'OAD, ce qui suggère que ce traitement est chimiquement inerte par rapport à l'acide sulfurique. Par conséquent, des mesures de tension de claquage pourraient permettre de discriminer les systèmes avec et sans PACS. D'autre part, des mesures électrochimiques, avant et après OAD, permettraient de caractériser la dégradation de la couche de traitement.

En termes de perspectives de ce travail, le suivi de l'évolution des environnements chimiques, par XPS, après des essais au brouillard salin neutre, pourrait permettre d'approfondir la compréhension des mécanismes de corrosion sur ces systèmes multicouches. D'autres part, les tests au brouillard salin ou de corrosion cyclique ont pour principaux objectifs de comparer et contrôler les performances de tenue à la corrosion des systèmes mais ils ne mesurent pas la résistance à la corrosion des systèmes. Par conséquent, des mesures électrochimiques qui déterminent le comportement d'un matériau dans un milieu particulier, pourraient être complémentaires. En effet, ce type de mesures donne accès à des caractéristiques électrochimiques telles que les résistances des couches barrières et poreuses, les potentiels de piqûration, la vitesse de corrosion, offrant ainsi une véritable mesure des performances anticorrosion et de l'évolution du système en temps réel. Ces mesures pourraient être également précédées d'essais en immersion pour suivre l'évolution de la dégradation des systèmes.

Par ailleurs, concernant les mécanismes réactionnels au sein des couches de traitements, le suivi de l'évolution des espèces formées par XPS suggère que l'aspect cinétique pourrait jouer un rôle non négligeable. En effet, d'après les études présentées dans le Chapitre III, le fluor est une espèce chimique défavorable au sein du matériau mais reste toutefois indispensable dans les échanges chimiques. De ce fait, la modification des durées d'imprégnation et colmatage sur les systèmes

imprégnés Cr(III)/Zr(IV)-colmatés aux silicates de sodium, pourrait être étudiée via des analyses XPS ainsi que des essais au brouillard salin neutre. L'objectif serait de comprendre l'influence de la cinétique sur la formation des environnements chimiques et par conséquent sur les performances de tenue à la corrosion.

Concernant les systèmes complets anodisés-imprégnés Cr(III)/Zr(IV)-post-imprégnés aux sels de lanthane/peroxyde d'hydrogène et colmatés eau chaude ou silicates de sodium, le rapport  $Cr(VI)/Cr_{total}$  pourrait être déterminé via des analyses HPLC-ICP-MS et de chromatographie ionique pour établir une comparaison solide. Le dosage élémentaire du zirconium, lanthane et silicium pourrait être également effectué pour mieux comprendre le rôle de chacun de ces éléments et approfondir l'influence de la composition chimique des solutions d'imprégnation.

Enfin, en termes de perspectives à plus long terme, la relation corrosion-propriétés mécaniques pourrait faire l'objet d'un travail de recherche ciblé particulièrement sur l'étude des piqûres. Des essais en tomographie voire micro-tomographie pourraient être mis en œuvre afin de déterminer la profondeur des piqûres sur les différentes configurations étudiées dans ce manuscrit. Cette nouvelle étude nécessiterait certainement une phase de mise en œuvre méthodologique et pourrait être complétée par des essais en fatigue avant la validation du concept global.

# ANNEXES

## A. Matériels et méthodes expérimentales

### A.1. Base de données : analyses XPS des composés standards de référence

Cette partie de l'annexe A correspond à des environnements chimiques qui n'ont pas été identifiés au sein des configurations étudiées. Néanmoins, il s'agit tout de même d'une partie importante du travail de thèse. Le Tableau A-1 correspond au récapitulatif des caractéristiques XPS des spectres haute résolution des autres composés standards de référence. Les Figure A-1 à Figure A-3 illustrent les spectres haute résolution des principaux éléments des composés standards de référence.

**Tableau A-1 : Récapitulatif des caractéristiques XPS des spectres haute résolution des composés standards de référence**

Environnement chimique de référence	Energie de liaison (eV) (Largeur à mi-hauteur en eV)
Zr(OH) <sub>4</sub>	Zr3d <sub>5/2</sub> = 182,2 (1,5) Zr3d <sub>3/2</sub> = 184,6 (1,5) O1s = 532,9 (1,8)
ZrF <sub>4</sub>	Zr3d <sub>5/2</sub> = 186,3 (1,8) Zr3d <sub>3/2</sub> = 188,6 (1,8) F1s = 686,8 (1,9)
ZrF <sub>6</sub> <sup>2-</sup> (Lanthane 613.3)	Zr3d <sub>5/2</sub> = 184,8 (1,4) Zr3d <sub>3/2</sub> = 187,2 (1,4) F1s = 685,5 (1,8)
ZrF <sub>6</sub> <sup>2-</sup> (SurTec650)	Zr3d <sub>5/2</sub> = 184,7 (1,4) Zr3d <sub>3/2</sub> = 187,1 (1,4) F1s = 685,1 (2,0)
ZrF <sub>6</sub> <sup>2-</sup> (SOCOSURF TCS)	Zr3d <sub>5/2</sub> = 184,6 (1,5) Zr3d <sub>3/2</sub> = 186,9 (1,5) F1s = 685,0 (2,0)
Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (Lanthane 613.3)	Cr2p <sub>3/2</sub> = 578,7 (2,6) O1s = 532,6 (1,9)
Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (SurTec650)	Cr2p <sub>3/2</sub> = 577,8 (3,1) O1s = 532,1 (1,9)
Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (SOCOSURF TCS)	Cr2p <sub>3/2</sub> = 578,1 (2,9) O1s = 532,1 (1,7)
K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	Si2p <sub>1/2-3/2</sub> = 104,7 (1,7) F1s = 686,7 (2,1)
Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	Si2p <sub>1/2-3/2</sub> = 105,4 (1,7) F1s = 687,6 (1,9)

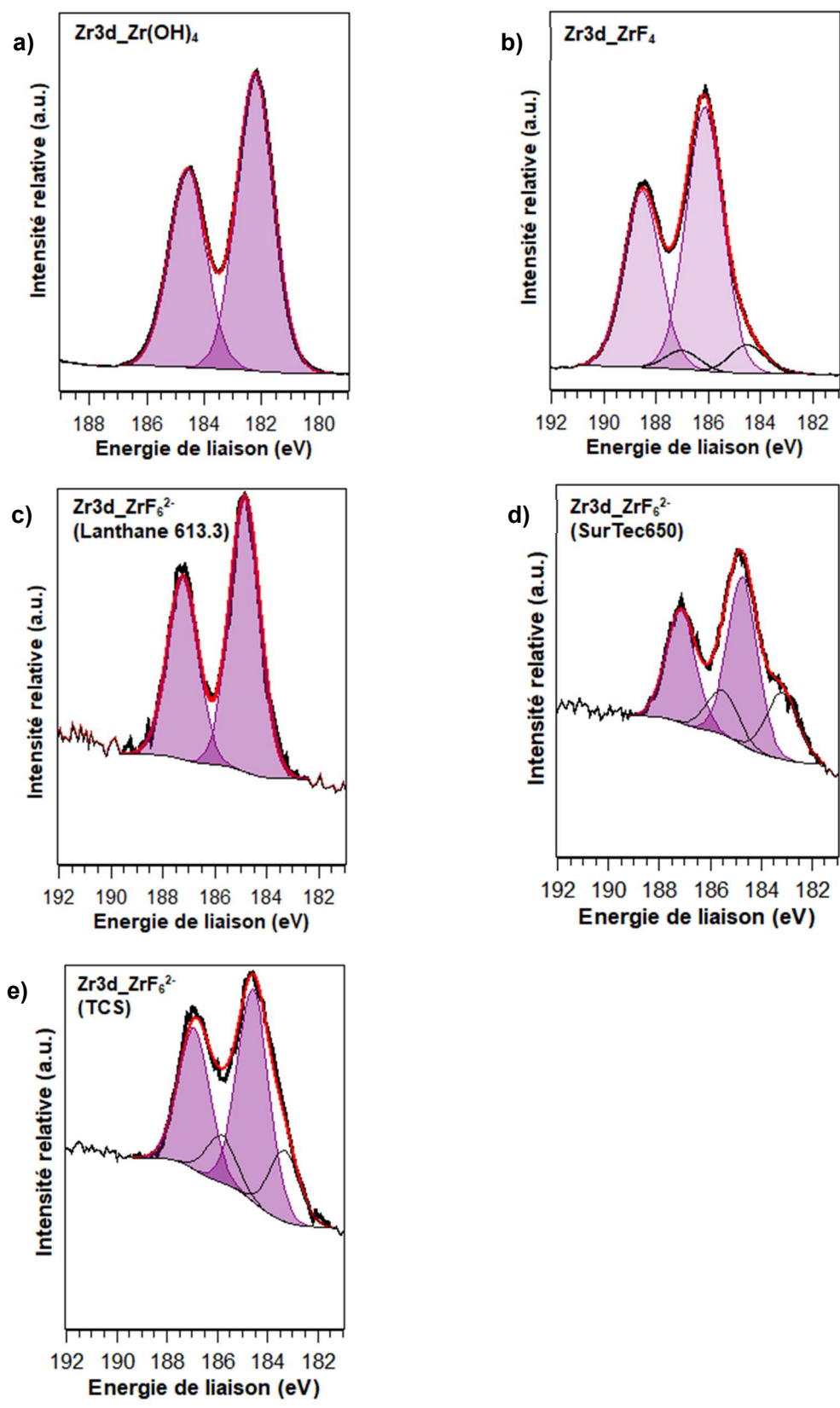


Figure A-1 : Spectre XPS haute résolution Zr3d des composés de référence à base de Zirconium  
 a) Zr(OH)<sub>4</sub> b) ZrF<sub>4</sub> c) ZrF<sub>6</sub><sup>2-</sup> (Lanthane 613.3) d) ZrF<sub>6</sub><sup>2-</sup> (SurTec650) e) ZrF<sub>6</sub><sup>2-</sup> (SOCOSURF TCS)

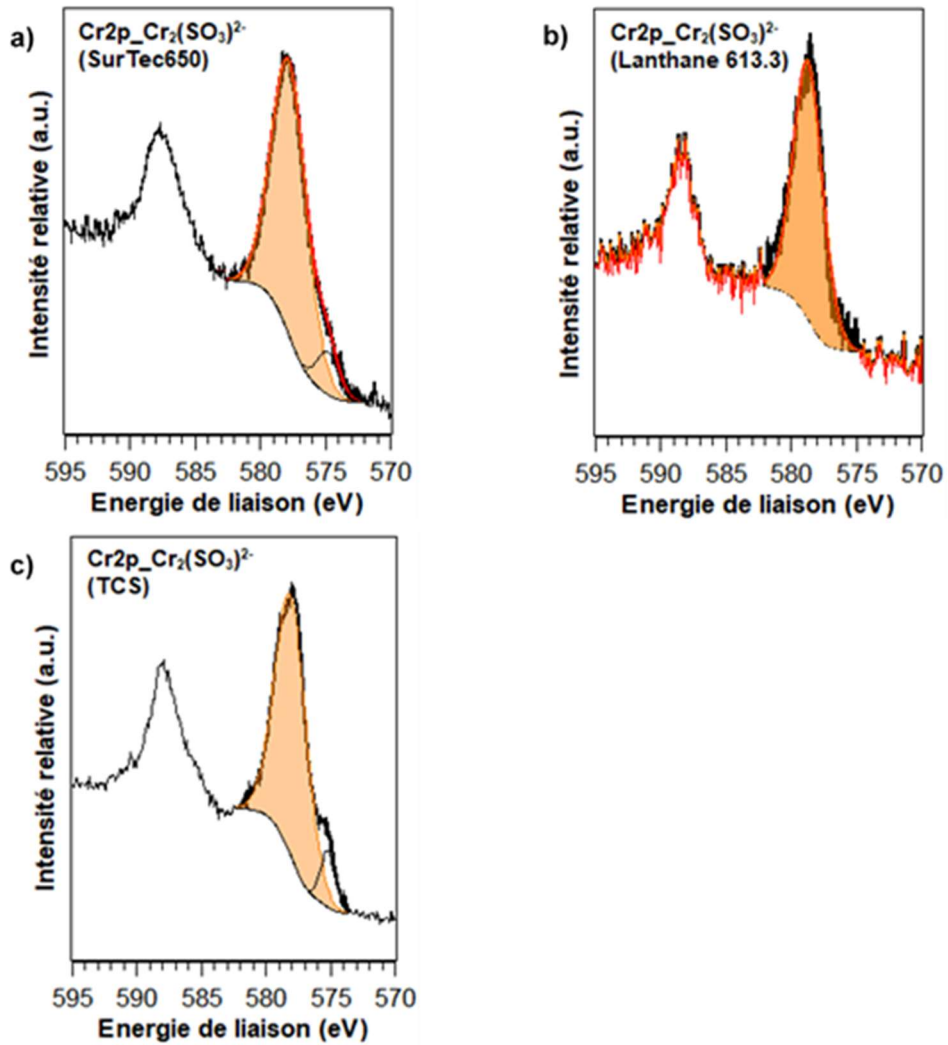


Figure A-2 : Spectre XPS haute résolution Cr2p des composés de référence à base de chrome  
 a) Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (Lanthane 613.3) b) Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (SurTec650) c) Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (SOCOSURF TCS)

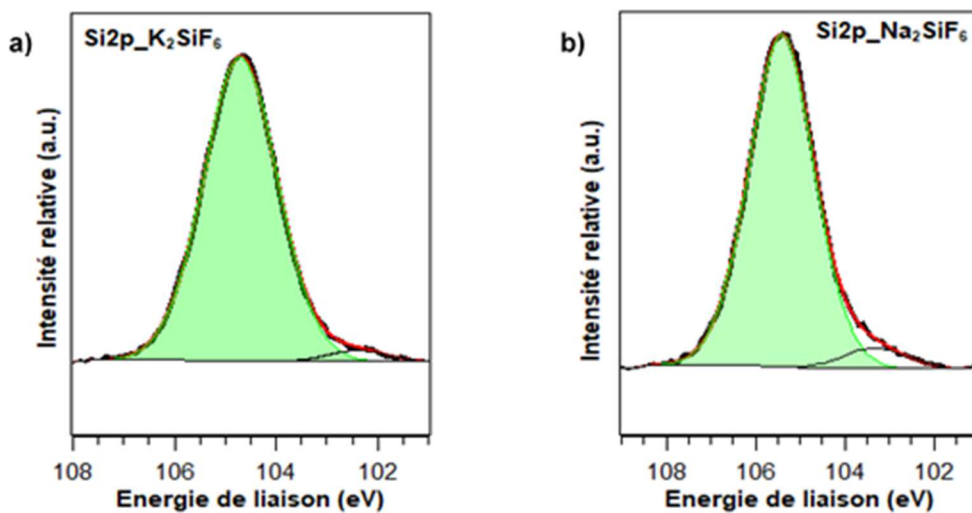


Figure A-3 : Spectre XPS haute résolution Si2p composés de référence à base de silicium a) K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>  
 b) Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>



## A.2. Chromatographie à échanges d'ions

Cette technique a été mise en œuvre dans le cadre de la détermination et quantification de fluorures dans les bains de colmatage eau chaude avec et sans ajout de silicates de sodium (solution de SuperSeal 2S).

### A.2.1. Principe de la chromatographie à échanges d'ions

La chromatographie par échanges d'ions, aussi nommée chromatographie ionique, permet de déterminer la présence d'anions ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ , ...) ou de cations ( $Na^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ , ...). Cette technique est basée sur l'affinité entre les ions, molécules polaires présents dans les liquides et une résine échangeuse d'ions. Cette résine, sur laquelle circule un éluant de manière continue (colonne chromatographie). Les anions et les cations, issus de la solution à analyser, se fixent sélectivement sur la colonne. Puis, en fonction de leurs caractéristiques telle que leur taille, charge et degré d'hydratation, les ions se décrochent. Les espèces ioniques sont ainsi séparées, et la détection est réalisée par conductimétrie à la sortie de la colonne. La conductance électrique  $G$  (en Siemens) est mesurée, par proportionnalité la concentration de l'espèce est obtenue. La limite de détection peut aller jusqu'à 0,1 ppm (mg/L) [1], [2].

### A.2.2. Description du protocole expérimental de la chromatographie à échanges d'ions

Les analyses ont été réalisées sur le site d'INEOSURF, à Grabels. L'appareil utilisé est un Metrohm ECO IC avec passeur d'échantillons IC compact 863, piloté par le logiciel MagIC Net. La colonne anionique est une Metrosep A supp5. L'équipement comprend une double pré-colonne. Dans la boucle d'injection, 80  $\mu$ L d'échantillon sont injectés. Trois éprouvettes ont, d'abord, été découpées en 18 morceaux de dimensions 60 x 30 x 5 mm (soit une surface totale de 8 dm<sup>2</sup>) avant d'être traitées avec la gamme suivante : OAS + Lanthane 613.3 + eau chaude avec silicates de sodium. L'anodisation et l'imprégnation ont été réalisées en cuve alors que le colmatage a été effectué dans un bécher de 100 mL.

Tableau A-2 : Paramètres expérimentaux chromatographie ionique

Caractéristique	Valeur
pH des solutions dosées	3,0 – 12,0
Eluant : Carbonate de sodium ( $Na_2CO_3$ ) + Bicarbonate de sodium ( $NaHCO_3$ )	$Na_2CO_3$ : 3,2 mmol/L + $NaHCO_3$ : 1,00 mmol/L
Conductivité résiduelle	17,2 $\mu$ S/cm

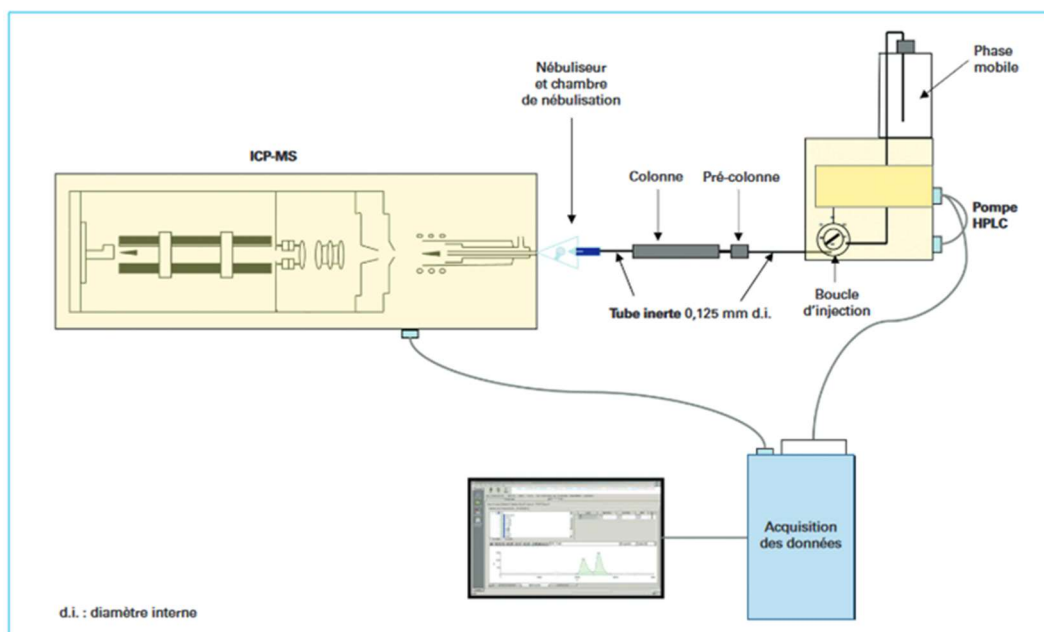
Solution de suppression des ions métalliques avant l'entrée dans la colonne : Acide phosphorique (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) + Acide oxalique (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> : 500 mmol/L + Acide oxalique : 100 mmol/L
Gamme d'étalonnage	1,25 – 2,5 – 5 – 10 – 25 mg/L
Dilution échantillon	Par un facteur 100 de la solution SS2S
Nombre de répétitions par dilution	2

### A.3. Chromatographie en phase liquide hautes performances (HPLC) couplée à la spectrométrie de masse à plasma induit (ICP-MS)

Cette technique a été employée pour déterminer la présence de traces de chrome hexavalent dans la cadre de l'étude sur la phase de post-imprégnation, réalisée avec la solution SOCOSURF PACS (mélange de sel de lanthane et de peroxyde d'hydrogène).

#### A.3.1. Principe de l'HPLC-ICP-MS

Il s'agit du couplage entre une technique de séparation des composés et une technique de détection élémentaire. La chromatographie en phase liquide hautes performances (HPLC) permet de séparer les molécules et ions, cela dépend du mode chromatographique employé (à polarité de phases inversées avec ou sans appariement d'ions, d'échanges d'ions, interaction hydrophile, exclusion stérique ou mixtes). Les espèces séparées sont dosées par spectrométrie de masse à plasma induit (ICP-MS). Un nébuliseur permet de vaporiser l'échantillon liquide. L'échantillon est, ensuite, désolvaté et atomisé par la torche plasma. Les atomes sont ionisés puis les ions formés, généralement des cations monovalents, sont ensuite séparés par un analyseur de masse, en fonction de leur rapport masse sur charge  $m/z$ , avant d'être détectés. La Figure A-4 illustre le principe de cette technique.



**Figure A-4 : Schéma de montage du couplage HPLC et ICP-MS [3]**

La quantification des espèces nécessite un étalonnage externe (dans le cas d'une matrice simple). La méthode des ajouts dosés peut être mise en place si les effets de matrices sont importants.

### **A.3.2. Description du protocole expérimental pour les analyses HPLC-ICP-MS**

Les analyses ont été réalisées par le laboratoire UT2A, à Pau, dans le cadre de la recherche de trace de chrome VI. L'appareil utilisé est un Thermo Integrion couplé au Thermo ICAP TQe. Les deux configurations étudiées sont les suivantes :

- 2618A-T851\_OAS + Lanthane 613.3 + PACS + Eau chaude
- 2618A-T851\_OAS + Lanthane 613.3 + Eau chaude

Pour chaque configuration, deux éprouvettes ont été réalisées, puis découpées en quatre, à la micro-tronçonneuse. Les éprouvettes sont décapées chimiquement pendant une certaine durée dans une solution de désanodisation puis cette solution est analysée.

## A.4. Mesure d'adsorption au Krypton (B.E.T.)

### A.4.1. Principe de la mesure B.E.T.

La surface spécifique d'un matériau peut être déterminée par adsorption d'un gaz tel que le krypton, en utilisant le modèle de Brunauer, Emmett et Teller (B.E.T.). Une couche mono-moléculaire de gaz autour de l'échantillon solide s'adsorbe. Cette quantité de gaz est alors mesurée. La section des molécules du gaz utilisé étant connue, la surface totale du solide est calculée. Le volume des pores fermés n'est pas pris en compte par cette méthode. La Figure A-5 schématise le principe d'adsorption :

- L'étape 1 : Les sites isolés sur la surface commencent à adsorber des molécules de gaz à basse pression.
- L'étape 2 : Avec l'augmentation de la pression, le nombre de molécules de gaz augmente et une monocouche est formée. La superficie de cette couche est calculée à partir de l'équation de B.E.T.
- L'étape 3 : Plus la pression de gaz augmente, plus il y a de couches de molécules de gaz formées. Les pores les plus petits se remplissent en premier.
- L'étape 4 : L'augmentation de la pression de gaz aboutie au remplissage de tous les pores. Il est possible de déterminer le diamètre des pores, le volume et la distribution grâce à un calcul.

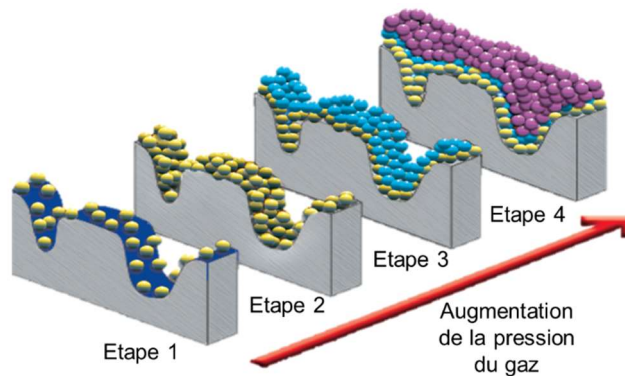


Figure A-5 : Principe d'adsorption (version traduite) [4]

### A.4.2. Description du protocole expérimental pour la mesure B.E.T.

L'étude porte sur la couche anodique exclusivement (non imprégnée non colmatée), cependant ce matériau d'intérêt ne peut pas être séparé du substrat. De ce fait, La masse obtenue correspond à la couche anodique avec le substrat, il n'est pas possible d'avoir la masse de la couche anodique seule. Par conséquent, la surface spécifique ne sera pas exprimée en  $\text{m}^2/\text{g}$  mais plutôt en  $\text{m}^2/\text{cm}^2$ , c'est-à-dire en fonction de la surface totale de substrat. L'éprouvette a été découpée en trois

échantillons de 10 x 1 cm et douze échantillons de 2 x 1 cm. Le krypton a été utilisé pour la mesure. Les analyses ont été réalisées au CIRIMAT, à l'Université Paul Sabatier, Toulouse.

## A.5. Pycnométrie à l'hélium

### A.5.1. Principe de la pycnométrie à l'hélium

La pycnométrie à l'hélium est une méthode non-destructive. L'hélium étant un gaz inerte, il ne s'adsorbe pas, cette technique est utile pour les matériaux présentant une faible porosité. Elle permet de déterminer le volume squelettique, également appelé densité réelle, d'un matériau poudreux ou massif en mesurant une quantité ou un volume de gaz déplacé à travers le matériau. La Figure A-6 illustre le fonctionnement d'un pycnomètre à hélium. Il y a deux chambres : une cellule, dont le volume est préalablement connu et contenant l'échantillon à analyser, est elle-même placée dans une chambre d'échantillonnage (« sample chamber »), dans laquelle la pression  $P_1$  est mesurée après introduction du gaz hélium et remplissage de la cellule. Puis, le gaz est évacué vers une deuxième chambre dite d'expansion (« extension chamber »), la pression  $P_2$  est mesurée. La relation volume-pression de la loi de Boyle permet de calculer le volume de l'échantillon :

$$V_{\text{échantillon}} = V_{\text{chambre échantillon}} - \frac{V_{\text{chambre expansion}}}{\frac{P_1}{P_2} - 1}$$

La loi de Mariotte peut aussi être appliquée :

$$V_{\text{échantillon}} = \frac{V_{\text{cellule}} - V_{\text{chambre expansion}}}{\frac{P_1 - P_a}{P_2 - P_a} - 1}$$

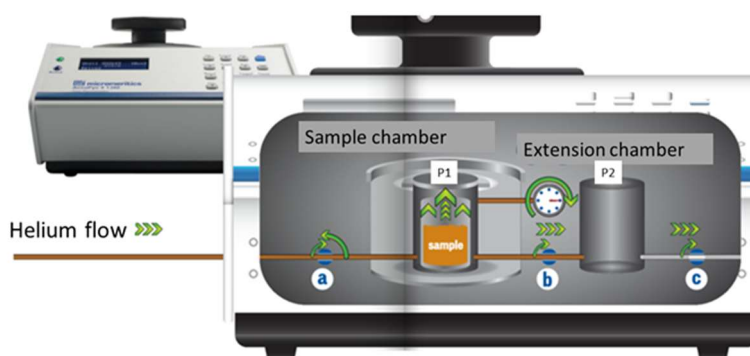


Figure A-6 : Principe de la pycnométrie à l'hélium [5]

Enfin, le rapport entre la masse de l'échantillon et le volume mesuré permet d'obtenir la densité de l'échantillon, aussi appelée "densité à l'hélium".

### A.5.2. Description du protocole expérimental pour les mesures de pycnométrie à l'hélium

Comme pour les mesures d'adsorption, la couche anodique à analyser n'est pas dissociée du substrat. Six échantillons de 1 x 1 cm ont été découpés. Les analyses ont également été réalisées au CIRIMAT (Université Paul Sabatier, Toulouse).

## A.6. Spectrométrie de décharge lumineuse (SDL)

### A.6.1. Principe de la SDL

La spectrométrie à décharge lumineuse (SDL) est une technique d'analyse élémentaire de surface et d'interfaces des matériaux solides conducteurs ou isolants électriques. Il est possible de coupler la source à décharge lumineuse à un spectromètre optique (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy, GD-OES) ou de masse (Glow Discharge Mass Spectrometry, GDMS). La mise en œuvre de cette méthode, réalisée sous vide avec une pression partielle d'argon, permet de réaliser des profils de concentrations en fonction du temps d'érosion ou de la profondeur du cratère si un étalonnage est réalisé au préalable.

Le principe de fonctionnement de cette technique est illustré dans la Figure A-7. Une décharge électrique est appliquée entre l'anode et l'échantillon, correspondant à la cathode. Le gaz d'argon, circulant entre l'anode et la cathode, est ionisé et le faisceau d'ions  $\text{Ar}^+$  vient bombarder et éroder progressivement la surface de l'échantillon [6]. Les atomes éjectés de l'échantillon sont ensuite excités par collisions à travers le plasma d'argon. En se désexcitant, ces atomes émettent des photons, ayant des énergies caractéristiques, qui sont détectés et analysés par un spectromètre optique. Dans notre cas, il s'agit de spectromètre optique équipé de capteurs polychromatiques [7].

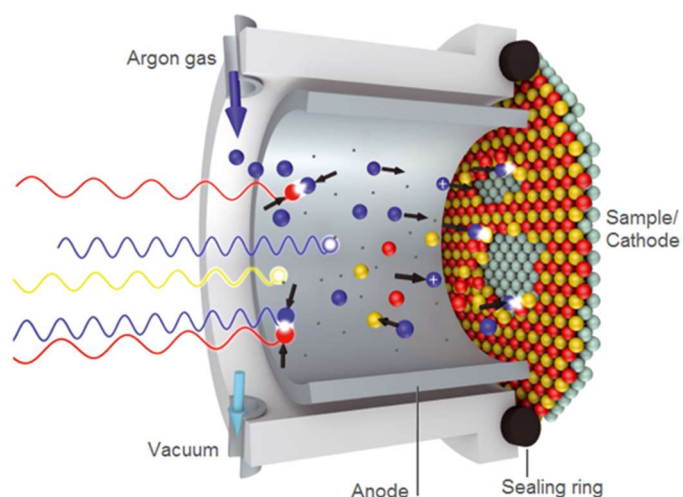


Figure A-7 : Schéma principe Spectrométrie à décharge lumineuse [8]

### A.6.2. Description des paramètres d'analyses SDL

L'ensemble des analyses a été effectué sur l'appareil GD-Profilier 2 (Horiba Scientific), sur le site de l'IRT-M2P, à Metz. L'aspect semi-quantitatif de cette technique n'a pas été exploité durant ce projet. Son usage a servi à la réalisation, rapide, de cratères dans la couche de traitement pouvant par la suite être observés au MEB. En effet, les cratères formés présentent une rugosité plus faible pouvant permettre une meilleure interprétation de l'observation au MEB.

Tableau A-3 : Paramètres d'analyses SDL

<b>Temps de balayage</b>	30 s
<b>Temps de pré-intégration</b>	30 s
<b>Fond</b>	5 s
<b>Temps de mesure</b>	Variable (environ 700 s)
<b>Pression</b>	650 Pa
<b>Puissance</b>	25 W
<b>Module</b>	8 V
<b>Phase</b>	3 V



## B. Etude des systèmes anodisés-imprégnés Cr(III)/Zr(IV)-post-imprégnés-colmatés avant et après traitement partiel d'oxydation anodique dure

### B.1. Etude de la compatibilité chimique du traitement anticorrosion après immersion dans un bain d'acide sulfurique pour l'oxydation anodique dure du système OAS + Lanthane 613.3 + SS2S

La mise en œuvre du couplage décapage ionique Ar<sup>+</sup>/analyses XPS a permis d'obtenir le profil de répartition des concentrations des différents éléments présents pour le système anodisé-imprégné Cr(III)/Zr(IV)-colmaté aux silicates de sodium, avant et après décapage ionique. Le profil ci-dessous n'indique pas de modification significative de concentration et des répartitions des éléments présents dans les couches de traitement (Figure B-1 à Figure B-5). Par ailleurs, les spectres haute résolution du silicium, zirconium, chrome et aluminium (Figure ainsi que le tableau de données XPS (Tableau B-1) mettent en avant que le traitement OAD n'entraîne pas de changements d'environnements chimiques.

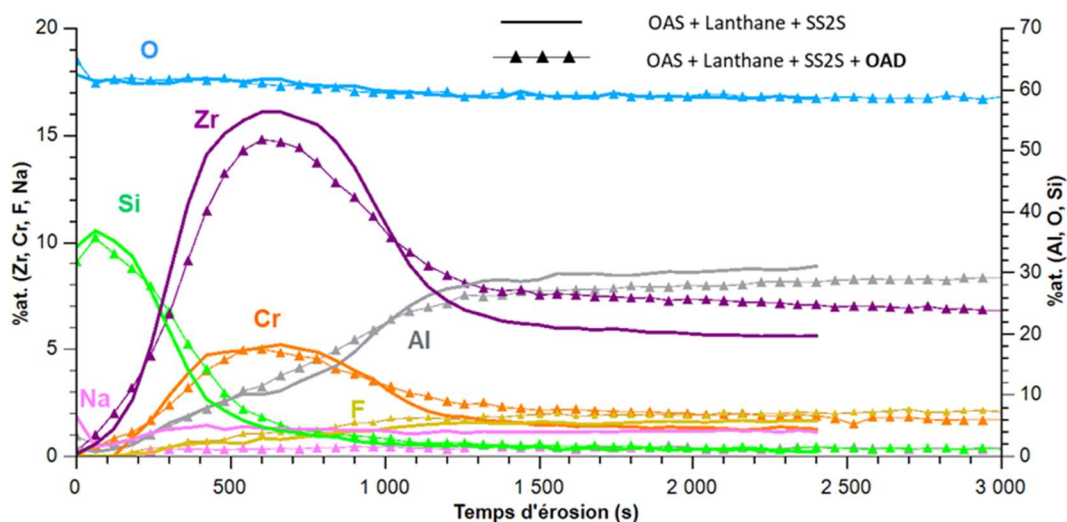


Figure B-1 : Profil de répartition XPS du système 2618-T851 OAS + Lanthane 613.3 + SS2S avant OAD (trait plein) et après OAD (symbole triangle)

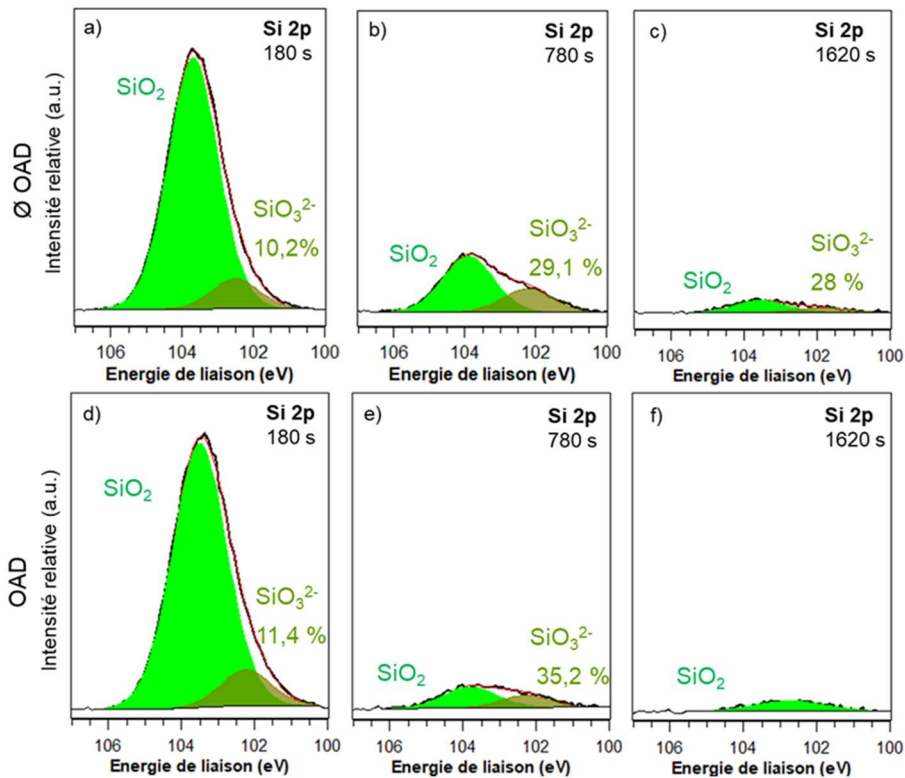


Figure B-2 : Spectres XPS haute résolution Si 2p des systèmes appliqués sur 2618-T851 a-c) OAS + Lanthane 613.3 + SS2S et d-f) OAS + Lanthane 613.3 + SS2S + OAD après 180 s, 780 s et 1620 s de décapage ionique Ar<sup>+</sup>, le pourcentage indiqué correspond au pourcentage relatif de l'espèce SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup> par rapport au pourcentage total de Si

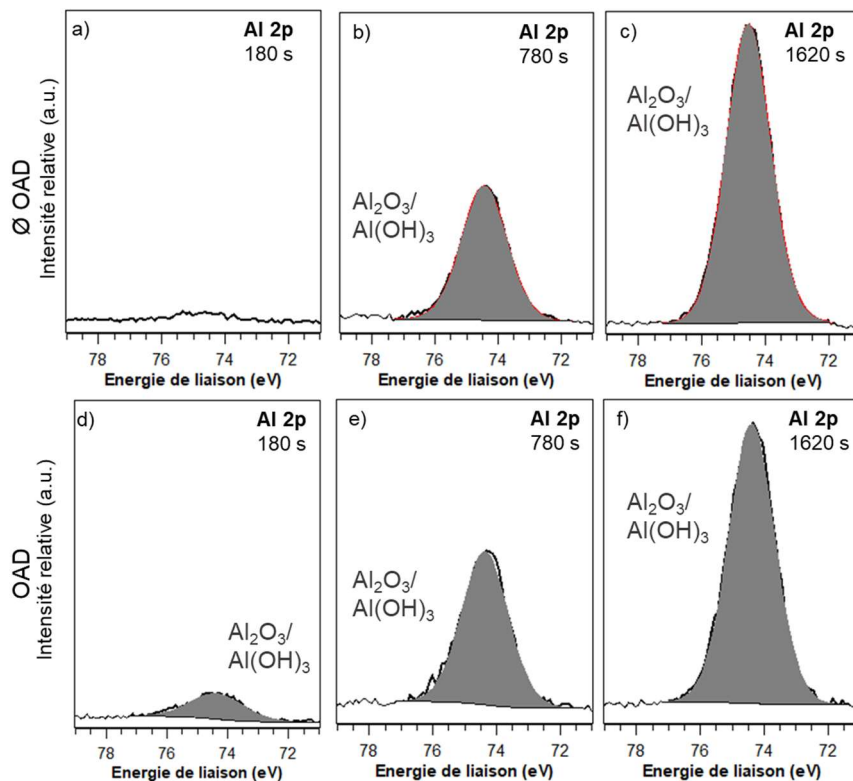


Figure B-3 : Spectres XPS haute résolution Al 2p des systèmes appliqués sur 2618-T851 a-c) OAS + Lanthane 613.3 + SS2S et d-f) OAS + Lanthane 613.3 + SS2S + OAD après 180 s, 780 s et 1620 s de décapage ionique Ar<sup>+</sup>

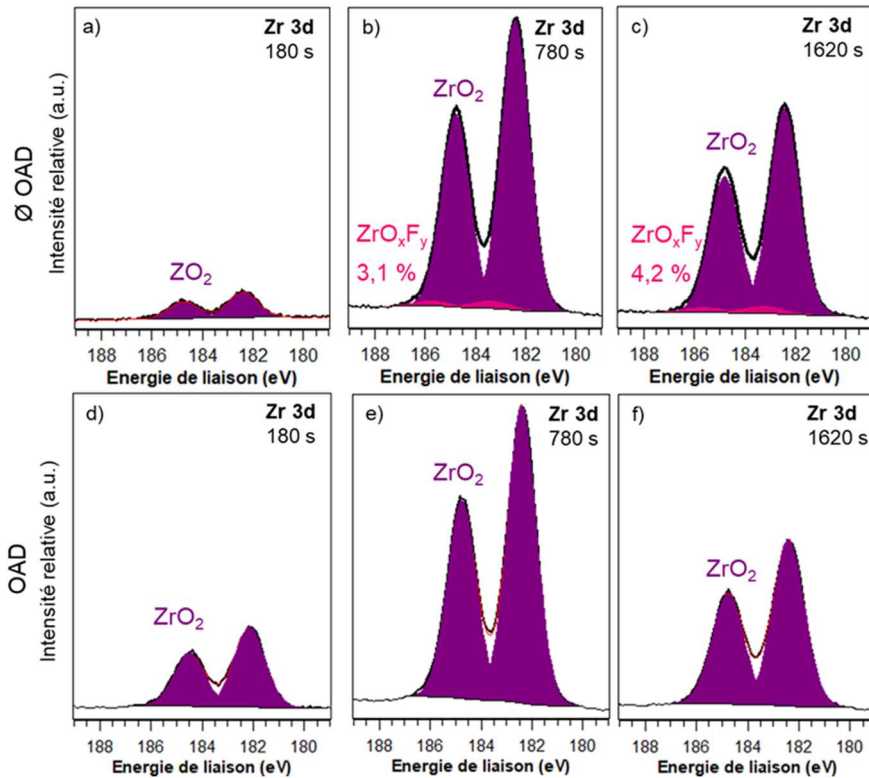


Figure B-4 : Spectres XPS haute résolution Zr 3d des systèmes appliqués sur 2618-T851 a-c) OAS + Lanthane 613.3 + SS2S et d-f) OAS + Lanthane 613.3 + SS2S + OAD après 180 s, 780 s et 1620 s de décapage ionique Ar<sup>+</sup>, le pourcentage indiqué correspond au pourcentage relatif de l'espèce ZrO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> par rapport au pourcentage total de Zr

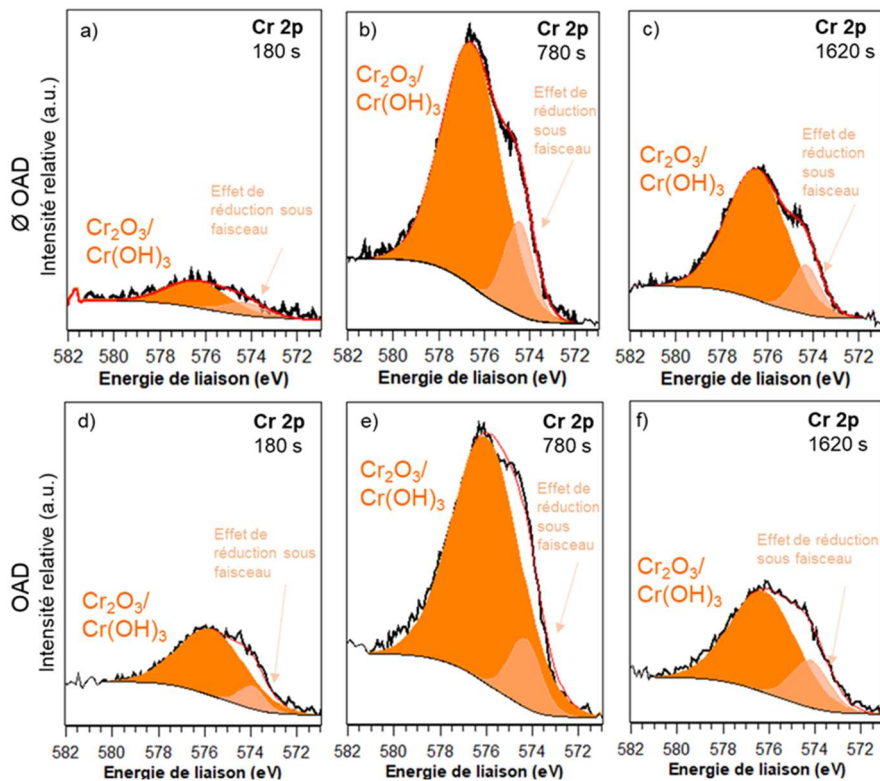


Figure B-5 : Spectres XPS haute résolution Cr 2p des systèmes appliqués sur 2618-T851 a-c) OAS + Lanthane 613.3 + SS2S et d-f) OAS + Lanthane 613.3 + SS2S + OAD après 180 s, 780 s et 1620 s de décapage ionique Ar<sup>+</sup>, le pourcentage indiqué correspond au pourcentage relatif de l'espèce CrF<sub>3</sub> par rapport au pourcentage total de Cr

**Tableau B-1 : Récapitulatif des données XPS associées aux environnements chimiques identifiés pour le système OAS + Lanthane 613.3 + SS2S et OAS + Lanthane 613.3 + SS2S + OAD appliqué sur l'alliage 2618-T851**

Temps d'érosion	Orbitale atomique	Environnement chimique associé	OAS + Lanthane 613.3 + SS2S		OAS + Lanthane 613.3 + SS2S + OAD	
			Energie de liaison (FWHM) (en eV)	%at.	Energie de liaison (FWHM) (en eV)	%at.
				Non enregistré		C1s à 0 s : 19,4 %at. C1s à 60 s : 2,2 %at.
180 s	Al 2p	Oxyde/hydroxyde	74,7 (2,1)	0,9	74,4 (2,1)	2,8
	Cr 2p <sub>3/2</sub>	Oxyde et hydroxyde	574,2 (2,2)	0,4	574,2 (1,4)	0,1
			576,4 (3,2)	1,0	575,9 (3,4)	1,0
	F 1 s	Oxyfluorure	-	-	685,4 (2,4)	0,2
	Na 1s		1072,4 (2,2)	1,1	-	-
	O 1s	Oxyde Hydroxyde	530,0 (1,4)	0,7	530,3 (1,4)	7,2
			531,1 (1,6)	2,3	531,4 (1,6)	6,9
			532,7 (1,7)	51,5	532,9 (1,7)	47,9
Si 2p	Silicates	102,4 (1,6)	4,0	102,5 (1,6)	3,5	
	Oxyde	103,6 (1,7)	37,6	103,8 (1,8)	27,2	
Zr 3d <sub>5/2</sub> Zr 3d <sub>3/2</sub>	Oxyde	182,4 (1,4)	0,2	182,4 (1,4)	1,9	
		184,7 (1,4)	0,2	184,7 (1,4)	1,3	
Zr 3d <sub>5/2</sub> Zr 3d <sub>3/2</sub>	Oxyfluorure	-	-	-	-	
780 s	Al 2p	Oxyde et hydroxyde	74,4 (1,7)	12,7	74,4 (1,7)	15,8
	Cr 2p <sub>3/2</sub>	Oxyde/hydroxyde	574,5 (1,5)	0,5	574,3 (1,7)	0,5
			576,6 (3,0)	2,7	576,0 (3,5)	4,0
	F 1 s	Oxyfluorure	685,3 (2,0)	1,0	685,2 (2,1)	1,3
	Na 1s		1072,1 (2,2)	1,8	1072,0 (2,5)	0,4
	O 1s	Oxyde Hydroxyde	530,3 (1,4)	25,1	530,4 (1,5)	40,1
			533,0 (1,7)	17,7	531,8 (1,7)	14,7
			531,4 (1,6)	16,4	533,1 (1,7)	5,5
Si 2p	Silicates	102,2 (1,7)	3,5	102,3 (1,6)	1,4	
	Oxyde	103,9 (1,7)	8,6	103,8 (1,8)	2,6	
Zr 3d <sub>5/2</sub> Zr 3d <sub>3/2</sub>	Oxyde	182,4 (1,3)	5,8	182,4 (1,3)	8,2	
		184,8 (1,3)	3,9	184,8 (1,3)	5,5	
Zr 3d <sub>5/2</sub> Zr 3d <sub>3/2</sub>	Oxyfluorure	183,4 (1,9)	0,2	-	-	
		185,7 (1,9)	0,1			

<b>1620 s</b>	Al 2p	Oxyde/hydroxyde	74,5 (1,6)	26,2	74,4 (1,7)	27,3
	Cr 2p <sub>3/2</sub>	Oxyde/hydroxyde	574,3 (1,5)	0,3	574,2 (2,0)	0,5
			576,5 (3,1)	1,6	576,2 (3,4)	1,7
	F 1 s	Oxyfluorure	685,4 (2,0)	1,8	685,4 (2,2)	1,9
	Na 1s		1072,0 (2,0)	1,4	1072,0 (2,0)	0,3
	O 1s	Oxyde Hydroxyde	530,3 (1,5)	23,1	530,5 (1,7)	38,5
			531,3 (1,7)	25,0	531,8 (1,7)	16,1
			532,7 (1,9)	10,8	532,9 (1,7)	4,6
	Si 2p	Silicates	101,9 (1,7)	1,9	102,7 (2,4)	1,6
		Oxyde	103,6 (1,8)	0,7	-	-
Zr 3d <sub>5/2</sub>	Oxyde	182,4 (1,4)	4,2	182,4 (1,5)	4,5	
Zr 3d <sub>3/2</sub>		184,8 (1,4)	2,8	184,8 (1,5)	3,0	
Zr 3d <sub>5/2</sub>	Oxyfluorure	183,3 (2,0)	0,2	-	-	
Zr 3d <sub>3/2</sub>		185,6 (2,0)	0,1			

## Références bibliographiques Annexes

- [1] L. Latapie et B. Dustou, « Chromatographie Ionique ». Consulté le: 23 novembre 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://lgc.cnrs.fr/wp-content/uploads/2019/05/Chromato-ionique-def.pdf>
- [2] Mines Saint-Etienne, « Chromatographie Ionique », Centre SPIN. Consulté le: 23 novembre 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.mines-stetienne.fr/spin-fr/ressources/caracterisation/chromatographie-ionique/>
- [3] V. Vacchina, M. Potin-Gautier, et F. Seby, « Couplage HPLC-ICP-MS et application à la spéciation », *Techniques de l'Ingénieur*, n° Réf: P3872 v2, 2020, doi: <https://doi.org/10.51257/a-v2-p3872>.
- [4] Micromeritics Instrument Corporation, « Gas Adsorption Theory ». Consulté le: 23 novembre 2023. [En ligne]. Disponible sur: [https://www.micromeritics.com/Repository/Files/Gas\\_Adsorption\\_Theory\\_poster.pdf](https://www.micromeritics.com/Repository/Files/Gas_Adsorption_Theory_poster.pdf)
- [5] N. Bassily, « AccuPyc II %page%- Micromeritics Pycnomètre à gaz à déplacement AccuPyc », Micromeritics. Consulté le: 23 novembre 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.micromeritics.com/accupyc-ii/?lang=fr>
- [6] A. Pernot-Gehin, « Étude des procédés de colmatage d'alliages d'aluminium anodisés. Physique et Chimie de la Matière et des Matériaux. », Thèse de doctorat, Université de Nancy, 2007.
- [7] E. Barisone, « La décharge luminescente comme outil analytique. Influence du taux d'émission d'électrons secondaires sur ses caractéristiques. Sciences de l'ingénieur [physics]. », Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier-Toulouse III, 2011.
- [8] « gd-oes principe – Recherche Google ». Consulté le: 14 octobre 2021. [En ligne]. Disponible sur: [https://www.google.com/search?q=gd-oes+principe&client=firefox-b-d&source=lnms&tbn=isch&sa=X&ved=2ahUKEwja3baQ9MnzAhUOrRQKHV9rC-kQ\\_AUoAXoECAEQAw&biw=1920&bih=955&dpr=1#imgsrc=heHWuNahXyHb2M&imgdii=esQ NnYFEqeNe\\_M](https://www.google.com/search?q=gd-oes+principe&client=firefox-b-d&source=lnms&tbn=isch&sa=X&ved=2ahUKEwja3baQ9MnzAhUOrRQKHV9rC-kQ_AUoAXoECAEQAw&biw=1920&bih=955&dpr=1#imgsrc=heHWuNahXyHb2M&imgdii=esQ NnYFEqeNe_M)

ECOLE DOCTORALE :  
École doctorale des Sciences Exactes et leurs Applications

CONSORTIUM :  
IRT-M2P / IPREM (UMR 5254 CNRS/UPPA) / Safran Aircraft Engines / Safran Tech / Airbus  
Helicopters