



HAL
open science

Etude de l'influence du prétraitement de surfaces d'alliages d'aluminium sur les couches de conversion au chrome trivalent

Camille Trinidad

► To cite this version:

Camille Trinidad. Etude de l'influence du prétraitement de surfaces d'alliages d'aluminium sur les couches de conversion au chrome trivalent. Chimie théorique et/ou physique. Université Paris sciences et lettres, 2021. Français. <NNT : 2021UPSLC016>. <tel-03953752>

HAL Id: tel-03953752

<https://pastel.hal.science/tel-03953752v1>

Submitted on 24 Jan 2023

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.



HAL Authorization

THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PSL

Préparée à Chimie ParisTech

**Etude de l'influence du prétraitement de surfaces
d'alliages d'aluminium sur les couches de conversion au
chrome trivalent**

Soutenue par

Camille TRINIDAD

Le 18 novembre 2021

Ecole doctorale n° 388

**Chimie physique et chimie
analytique de Paris centre**

Spécialité

Chimie Physique

Composition du jury :

Christine, BLANC Professeur, ENSIACET	<i>Présidente</i>
Emmanuel, ROCCA Maître de conférences, Université de Lorraine	<i>Rapporteur</i>
Dominique, THIERRY Directeur de l'Institut de la corrosion	<i>Rapporteur</i>
Anne-Sophie, MAMEDE Maître de conférences, ENSCL	<i>Examinatrice</i>
Joffrey, TARDELLI Ingénieur de recherche, IRT-M2P	<i>Examineur</i>
Jolanta, SWIATOWSKA Directeur de recherche, Chimie ParisTech	<i>Encadrante</i>
Philippe, MARCUS Directeur de Recherche, Chimie ParisTech	<i>Directeur de thèse</i>

Remerciements

Cette thèse a été réalisée entre l'Institut de Recherche de Chimie ParisTech (IRCP) au sein de l'équipe de Phisico-Chimie des Surfaces (PCS) et l'Institut de Recherche Technologique Matériaux Métallurgie et Procédés (IRT-M2P).

Je tiens tout d'abord à remercier Philippe Marcus, mon directeur de thèse, pour m'avoir accueillie au sein de l'équipe PCS et pour avoir assuré la direction scientifique de cette thèse. Je le remercie également pour ses nombreux conseils scientifiques qui m'ont permis d'enrichir ce manuscrit et mon savoir.

Mes remerciements vont aussi aux membres de mon jury de thèse pour avoir accepté d'évaluer ce travail. Je remercie donc Emmanuel Roca et Dominique Thierry, rapporteurs, pour leur lecture approfondie de ce manuscrit. Mes remerciements se tournent également vers Christine Blanc pour avoir présidé ce jury, Anne Sophie Mamede et Joffrey Tardelli pour avoir été mes examinateurs ainsi que Romain d'avoir accepté de faire partie de ce jury de thèse.

Je tiens à remercier Rémi Viroulaud, Joffrey Tardelli, ainsi que Jolanta Swiatowska pour leur encadrement au cours de ces 3 ans et pour toutes les discussions que nous avons eu sur mes résultats.

Un grand merci à tous mes collègues du laboratoire PCS. Je remercie chaleureusement Sandrine, Dimitri, Antoine et Damien sans qui cette thèse aurait été bien différente. Merci Sandrine, pour m'avoir accordé une partie de ton temps pour nos nombreuses discussions XPS et les décompositions spectrales qui nous auront parfois bien pris la tête mais aussi pour ta bienveillance au quotidien. Merci à Dimitri pour ton soutien au cours de ces 3 ans et pour avoir égaillé toutes les pauses déjeuners. Ça n'aurait pas été pareil si tu n'avais pas été là, on aurait moins rigolé et sûrement mangé moins de sushis et de pizzas. Merci à Antoine de m'avoir aidée dans le traitement de mes données ToF-SIMS et d'avoir été là pour répondre à mes questions. Je repars du labo avec quelques connaissances en broomball. Merci à Damien de m'avoir aidée pour les analyses de mes échantillons et de t'être intéressé à mes travaux, ton passage au labo aura été vraiment bénéfique. Et il est enfin temps de remercier tous mes collègues doctorant(e)s et post-doctorant(e)s. Je remercie particulièrement Angèle pour tous les bons moments partagés et les *space invaders* que l'on a pu ajouter à nos collections. Je souhaite remercier Shova pour sa bienveillance, sa bonne humeur et ses bonnes intentions. Merci les filles pour toutes les pauses gourmandes qu'on a pu avoir, vous avez trouvé un de mes points faibles. Merci également à Ben, je ne risque pas d'oublier tes « *don't judge me* » au restaurant japonais. Je remercie Charly pour

les bons moments partagés même si ça finissait toujours par parler foot. Merci à Fatah qui a toujours un petit mot à dire pour faire sourire. Merci à Junsoo qui s'est très vite intégré et a contribué à la bonne ambiance. Je remercie Lucie pour sa gentillesse. Je remercie Sagar et ses petits mots toujours gentils. Je tiens à remercier Vishante qui a tout de suite participé activement à la vie du labo. Merci à Zuocheng qui a toujours été là pour aider.

Je tiens à remercier à tous mes collègues de l'IRT-M2P pour leur accueil. Un merci particulier à tous ceux qui ont participé activement au projet EVEREST, j'ai beaucoup appris lors de nos échanges. Je remercie également tous les participants partenaires du projet.

Merci également à Mélanie Meranger pour les analyses au polisseur ionique et MEB-EDX réalisées au sein de l'IRT-M2P. Merci également à M. Loiseau et Mme Chevreux pour la DRX.

Un grand merci à tous ceux qui m'ont soutenue, encouragée et aidée à me changer les idées au cours de ses 3 ans. La plupart sont maintenant capables d'expliquer ce que j'ai fait. Merci à mes amis parisiens, que j'ai été ravie de retrouver après 3 ans à Lille, j'ai bien profité à vos côtés ! Un grand merci aux lillois avec qui j'ai lié de fortes amitiés depuis l'école d'ingénieur, certains font désormais partie de l'équipe parisienne pour mon plus grand bonheur. Merci également aux lyonnais lors de toutes ces évasions le temps d'un week-end... Merci également à Studio Danse et toutes les copines pour m'avoir permis de décompresser après le travail dans la joie et la bonne humeur. Un très grand merci à toute ma famille de m'avoir épaulée et d'avoir cru en moi ! Je remercie particulièrement mes parents, ma sœur, mon frère et mes grands-parents qui sont si fiers de moi. Enfin, merci à toi Maxime pour ton soutien inconditionnel. Tu auras toujours été là pour m'épauler et positiver au cours de ses 3 ans, même dans les moments les plus difficiles. La période pas si facile du doctorat s'achève et j'ai vraiment hâte de vivre de nouvelles aventures à tes côtés.

Table des matières

Introduction	1
Chapitre I : Synthèse bibliographique	5
I.1 L'aluminium et ses alliages	5
I.1.1 Généralités sur l'aluminium et ses alliages	5
I.1.2 Classification des alliages d'aluminium	6
I.1.3 La microstructure des alliages d'aluminium	8
I.1.4 La corrosion de l'aluminium et de ses alliages	8
I.2 L'alliage 2024-T3	12
I.2.1 Microstructure de l'alliage 2024-T3	13
I.2.2 Corrosion de l'alliage 2024-T3	14
I.3 La conversion chimique	18
I.3.1 Les couches de conversion au chrome hexavalent (CCC)	18
I.3.2 Les couches de conversion au chrome trivalent (TCP)	23
I.4 La préparation des surfaces avant la conversion chimique	31
I.4.1 Les grandes familles de préparation de surface chimique	32
I.4.2 Effets de la préparation de la surface sur les couches de conversion TCP	38
I.5 Conclusion	40
Chapitre II : Matériaux, techniques et méthodes expérimentales	43
II.1 Matériaux utilisés	43
II.1.1 Al pur	43
II.1.2 Alliage 2024-T3	43
II.1.3 Al ₂ Cu	43
II.2 Préparation des surfaces	44
II.2.1 Echantillons utilisés	44
II.2.2 Polissage	44
II.3 Traitement des échantillons	45
II.3.1 Décapage	45
II.3.2 Conversion chimique	46

II.4	Techniques de caractérisation	46
II.4.1	Les caractérisations chimiques fines de surface	46
II.4.2	Les caractérisations de surface à plus grande échelle	56
II.4.3	Les caractérisations des bains par spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES)	58
II.4.4	Les caractérisations électrochimiques	59
Chapitre III : Influence des conditions de décapage dans des bains sulfo-nitriques		63
III.1	Caractérisation de la surface polie et nettoyée	63
III.1.1	Morphologie et microstructure d'un alliage 2024-T3	63
III.1.2	Structure de la couche d'oxyde d'un alliage 2024-T3 poli.....	66
III.1.3	Composition chimique de la surface d'un alliage 2024-T3 poli	67
III.2	Influence des conditions du décapage.....	71
III.2.1	Morphologie de surface	71
III.2.2	Influence des conditions de décapage sur la composition chimique de surface et notamment l'enrichissement en cuivre calculé à partir des mesures XPS	75
III.2.3	Etude des vitesses de dissolution	82
III.3	Conclusion.....	85
Chapitre IV : Effets du prétraitement sur l'enrichissement en cuivre à la surface de l'alliage 2024-T3		89
IV.1	Etude des rôles des acides nitrique et sulfurique	89
IV.1.1	Morphologie de surface	90
IV.1.2	Caractérisation chimique par profil en profondeur à l'aide du ToF-SIMS.....	92
IV.1.3	Composition chimique de la surface	95
IV.1.4	Etude des espèces dissoutes au cours du décapage	101
IV.2	Etude des bain sulfo-ferro-nitrique	105
IV.2.1	Morphologie de surface	106
IV.2.2	Caractérisation chimique en profondeur par ToF-SIMS.....	108
IV.2.3	Composition chimique de surface	110
IV.2.4	Etude des espèces dissoutes au cours du décapage	115
IV.3	Conclusion.....	118

Chapitre V : Etude de la préparation de surface et de la conversion chimique sur la phase θ -Al ₂ Cu	121
V.1 Caractérisation de l'échantillon θ -Al ₂ Cu	121
V.1.1 Etat cristallin	121
V.1.2 Caractérisation de la morphologie de surface	122
V.1.3 Etude de la structure de la couche d'oxyde d'un échantillon θ -Al ₂ Cu par profilométrie ToF-SIMS	122
V.1.4 Caractérisations de la phase θ -Al ₂ Cu par XPS	123
V.2 Effets des acides nitrique et sulfurique sur la phase θ -Al ₂ Cu	126
V.2.1 Etude de la morphologie de surface de θ -Al ₂ Cu après décapage	127
V.2.2 Caractérisation des bains de décapage par ICP-OES	127
V.2.3 Etude par profilométrie ToF-SIMS de la structure de la couche d'oxyde d'un échantillon θ -Al ₂ Cu décapé	128
V.2.4 Caractérisation de la chimie de surface par XPS	130
V.3 Etude de la formation des couches de conversion sur la phase θ -Al ₂ Cu	135
V.4 Conclusion	140
Chapitre VI : Etude de l'influence du prétraitement sur les couches de conversion au chrome trivalent	143
VI.1 Caractérisation des couches de conversion	143
VI.1.1 Morphologie des couches de conversion	143
VI.1.2 Structure des couches de conversion	146
VI.1.3 Composition des couches de conversion	149
VI.1.4 Etude des couches TCP en coupe transverse	156
VI.1.5 Mesures électrochimiques	159
VI.2 Croissance des couches de conversion	162
VI.3 Conclusion	169
Conclusion	171
Annexe	175
Acronymes	179
Bibliographie	181

Introduction

Les alliages d'aluminium à haute résistance sont répandus dans l'industrie aéronautique du fait du bon équilibre entre leur légèreté et leurs propriétés mécaniques, obtenu par l'ajout d'éléments d'alliages dans la matrice d'aluminium tels que le cuivre, le fer, le magnésium. L'alliage 2024-T3 est l'un des plus couramment utilisé pour le fuselage [1]. Cependant les particules intermétalliques formées par la précipitation des éléments d'alliage sont des sites actifs pour la corrosion localisée à cause de leur nature cathodique ou anodique par rapport à la matrice environnante [2]. C'est pourquoi des solutions de protection à la corrosion sont appliquées à la surface de l'alliage.

Au cours de ces dernières décennies, la protection à la corrosion a été apportée par les couches de conversion ou l'anodisation. Les couches de conversion au chrome hexavalent (CCC) sont les traitements anti-corrosion les plus utilisés pour les alliages d'aluminium [3]. En raison de la toxicité du chrome hexavalent (Cr(VI)), les recherches se sont orientées vers le chrome trivalent (Cr(III)). Ces revêtements à base de fluoro-zirconate apportent une bonne protection contre la corrosion ainsi qu'une bonne couche d'accroche pour la peinture [4].

Les conditions expérimentales pour l'obtention d'un revêtement optimal ne sont pas clairement comprises en raison d'un manque de connaissances sur le mécanisme de formation des couches au chrome trivalent (TCP). La formation de ces couches est aussi fortement influencée par la préparation de surface qui apparaît comme une étape clef dans le procédé de conversion chimique [5]-[8].

L'étape de prétraitement doit permettre de retirer le lubrifiant et de nettoyer, standardiser et contrôler la composition chimique de surface. Avant la conversion chimique, le prétraitement est réalisé en 2 étapes. Un dégraissage permet tout d'abord de nettoyer la surface en retirant les graisses et les huiles de fabrication. Un décapage permet ensuite de dissoudre la couche d'oxyde et les particules intermétalliques pour former un nouvel oxyde.

De nombreux auteurs ont mis en évidence une nanotexturation de la matrice et un enrichissement en cuivre à l'issue du prétraitement [5], [7], [9]-[12]. La préparation de surface et le traitement de conversion doivent être parfaitement adaptés pour former un revêtement résistant. En effet tous les prétraitements ne sont pas adaptés à tous les procédés de conversion [7]. Certains auteurs ont montré une altération de l'homogénéité du revêtement, qui pourrait s'expliquer par les conditions agressives des bains de décapage et des temps d'immersion trop longs [5], [8]. Peu

d'études ont porté sur l'influence de l'enrichissement en cuivre sur la formation des couches de conversion et les propriétés anticorrosion qui en découlent.

Cette thèse avait donc pour objectif d'étudier l'influence des préparations chimiques de surface sur les couches de conversion au chrome trivalent. Le but était de comprendre l'effet de différents prétraitements sur la chimie (notamment l'enrichissement en cuivre) et la morphologie de la surface d'un alliage 2024-T3 puis de comparer l'influence de ces différents états de surface pour la conversion chimique. Les résultats de ces travaux seront présentés en 6 chapitres.

Un premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique des alliages d'aluminium et leur susceptibilité à la corrosion. Les moyens de protection seront ensuite détaillés avec d'abord les couches au chrome hexavalent, puis leur successeur, les couches au chrome trivalent. La préparation de surface ayant un intérêt particulier pour assurer la bonne tenue à la corrosion des couches de conversion, nous avons porté un intérêt particulier à ce sujet et notamment l'effet sur les couches de conversion.

Un second chapitre présente les échantillons, les procédés de préparation et les techniques expérimentales utilisées. La chimie de surface a été caractérisée par spectrométrie de photoélectrons X (XPS) et spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS). Ces techniques permettent d'obtenir des informations complémentaires. La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) a été utilisée pour caractériser les morphologies de surface. Les bains de prétraitement ont été analysés par spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES) afin d'estimer les vitesses de dissolution des échantillons et la répartition des éléments dissous. Des mesures électrochimiques ont permis de caractériser la résistance à la corrosion.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de l'influence de plusieurs formulations de bain sulfonitrique et de paramètres expérimentaux (température et durée d'immersion) sur l'alliage 2024-T3. Nous introduirons notamment la méthode de détermination de l'enrichissement en cuivre.

Le chapitre 4 commencera par l'étude du rôle de l'acide nitrique et de l'acide sulfurique. Le but est de comprendre l'origine de l'enrichissement en cuivre à l'issue du prétraitement. Nous comparerons ces résultats à des bains sulfo-ferro-nitrique pour isoler le rôle du fer.

Le chapitre 5 a pour but d'étudier le comportement de la phase θ -Al₂Cu face aux décapages acides et à la conversion chimique. Etant donné qu'il est compliqué d'extraire le comportement des particules intermétalliques de l'alliage 2024-T3 lors du décapage et de la conversion, nous avons choisi d'étudier l'un des intermétalliques seul.

Le chapitre 6 est focalisé sur l'étude des couches de conversion au chrome trivalent. Nous commencerons par caractériser les couches formées sur des échantillons ayant subi des préparations différentes. Le but est ici de comprendre quelle est l'influence de la composition chimique et de la morphologie de la surface, et notamment l'enrichissement en cuivre, sur les couches de conversion. Nous comparerons la formation des couches de conversion avec et sans prétraitement.

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

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Ce chapitre est un état de l'art des différents travaux existants dans la littérature scientifique sur le sujet de cette thèse. Il concernera l'aluminium et ses alliages, en particulier l'alliage 2024-T3 qui est l'alliage étudié dans le cadre de ce travail. Ce premier chapitre présentera les couches de conversion au chrome hexavalent, remplacées actuellement par les couches de conversion au chrome trivalent. Nous détaillerons également la préparation de surface qui intervient avant la conversion chimique.

I.1 L'aluminium et ses alliages

I.1.1 Généralités sur l'aluminium et ses alliages

L'aluminium n'apparaît pas sous forme métallique dans le milieu naturel. Il provient de la bauxite, minerai de la croûte terrestre, composée d'oxyde d'aluminium hydraté mélangé à de la silice et à de l'oxyde de fer. L'alumine est d'abord extraite de la bauxite puis réduite par électrolyse afin d'obtenir l'aluminium métallique. Cet aluminium, liquide en fusion, est directement conduit en fonderie pour être traité, allié si besoin et mis en forme [13]. La production mondiale ne cesse de croître d'après les chiffres de l'International Aluminium Institute (cf. Figure I.1).

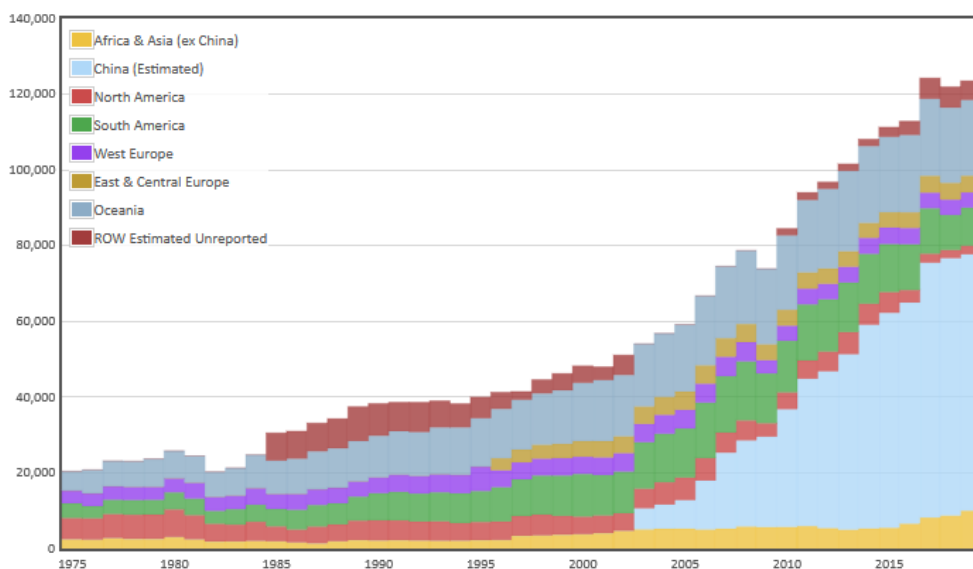


Figure I.1 : Evolution de la production mondiale d'aluminium pour l'industrie métallurgique
[\[http://www.world-aluminium.org/\]](http://www.world-aluminium.org/)

Ce matériau présente de nombreux avantages : légèreté, conductivité thermique, conductivité électrique, facilité de mise en œuvre, aptitude aux traitements de surfaces, tenue à la corrosion et recyclabilité. L'aluminium non allié présente une très bonne résistance à la corrosion en milieu

naturels mais il a de mauvaises propriétés mécaniques. De ce fait, des éléments d'alliages sont utilisés pour modifier les performances mécaniques et améliorer la résistance à la corrosion. On le retrouve alors dans de nombreux domaines comme le transport, les matériaux de construction, l'emballage, les équipements électriques, la catalyse, ... [14]

1.1.2 Classification des alliages d'aluminium

Un système de nomenclature répondant à la norme afnor NF EN 573 permet de désigner les différents alliages. L'alliage porte un numéro à 4 chiffres dont le premier indique l'élément d'alliage principal (cf. Figure I.2). Le suivant correspond aux modifications chimiques des alliages des séries 2000 à 8000 permettant d'améliorer certaines propriétés. Les deux derniers permettent d'identifier l'alliage dans la série [15], [16].

On peut distinguer 2 types d'alliages : les alliages avec ou sans durcissement structural. La microstructure des alliages à durcissement structural diffère de celle des alliages sans durcissement structural par la germination de précipités intermétalliques de petite dimension. Ces précipités (cohérents ou incohérents avec la matrice) entravent le mouvement des dislocations, ce qui augmente la dureté ainsi que les propriétés en traction de l'alliage. Les précipités permettent donc de former un obstacle à la déformation plastique. Le franchissement des précipités par les dislocations peut s'effectuer par cisaillement ou contournement. Les propriétés mécaniques des alliages à durcissement structural dépendent fortement de l'état de précipitation.

Les alliages à haute résistance mécanique sont largement utilisés dans le domaine aéronautique, il s'agit principalement des séries 2000 et 7000 [14], [15].

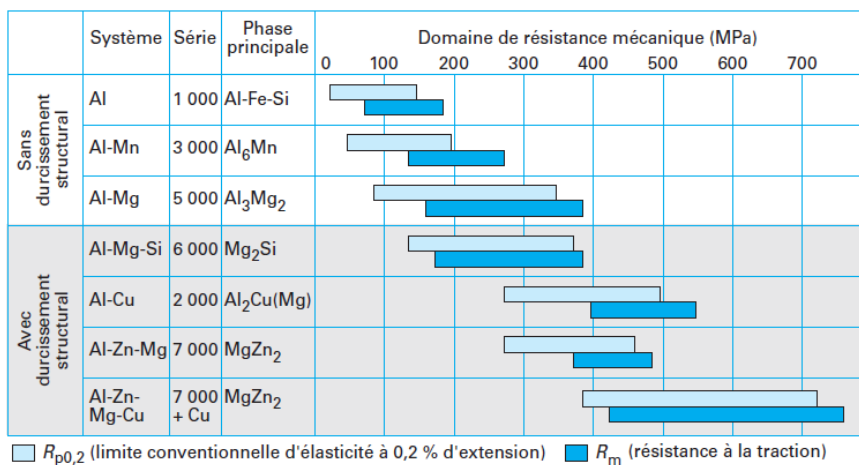


Figure I.2 : Principales familles d'alliages corroyés [14]

Un système de désignation des états métallurgiques basé sur la norme afnor NF EN 515 permet de classer les alliages de fonderie ou corroyés selon la séquence de traitements thermiques et

mécaniques suivie. La désignation est à la suite du numéro d'alliage et séparée de celui-ci par un tiret. Une lettre permet de caractériser l'état de base de l'alliage (cf. Tableau I.1), celle-ci est suivie par des chiffres indiquant la séquence du traitement thermomécanique menant à des caractéristiques spécifiques [17], [18].

Tableau I.1 : Etats métallurgiques des alliages d'aluminium

Symbole	Etat
F	Brut de fabrication
O	Recuit
H	Ecroui (alliages corroyés uniquement)
W	Mis en solution
T	Traité thermomécaniquement pour obtenir des états stables autres que F, O ou H

Les principaux traitements thermomécaniques sont [17], [19] :

- La mise en solution : l'alliage est chauffé aux alentours de 500 °C (température variable selon la nuance) pendant une durée suffisamment longue pour permettre aux constituants solubles ayant précipité lors de phases précédentes d'entrer en solution solide où ils seront ensuite retenus dans un état sursaturé après une trempe. La mise en solution permet l'obtention d'une concentration élevée en lacunes, éléments moteurs de la précipitation ultérieure.
- La trempe : c'est un traitement permettant de figer la microstructure obtenue lors de la mise en solution grâce à un refroidissement rapide de l'alliage.
- Le détensionnement : il s'agit d'une déformation plastique après trempe permettant de diminuer les contraintes résultantes de la déformation à froid ou d'un traitement thermique. Il consiste en un traitement thermique ou une traction contrôlée menant à une déformation de l'ordre de quelques pourcents.
- La maturation : elle est effectuée par un maintien à température ambiante et est assimilée à un vieillissement. La solution étant un état métastable après la trempe, cette étape permet à la solution solide de se décomposer sous forme de petits amas d'atomes de soluté formés au niveau des nœuds du réseau appelés zones de Guinier-Preston (GP). Ces zones facilitent une précipitation ultérieure.
- Le revenu : cette étape, qui est effectuée à température modérée, permet de réduire les contraintes internes. En effet, le revenu permet de terminer la séquence de durcissement structural par précipitation des phases stables et métastables. Suivant les conditions dans lequel il est réalisé, l'alliage peut passer par un état de dureté maximal dit pic de dureté (T6). Il est possible d'avoir des conditions menant au-delà de ce pic de dureté, il s'agit du sur-revenu (T7X) (cf. Figure I.3).

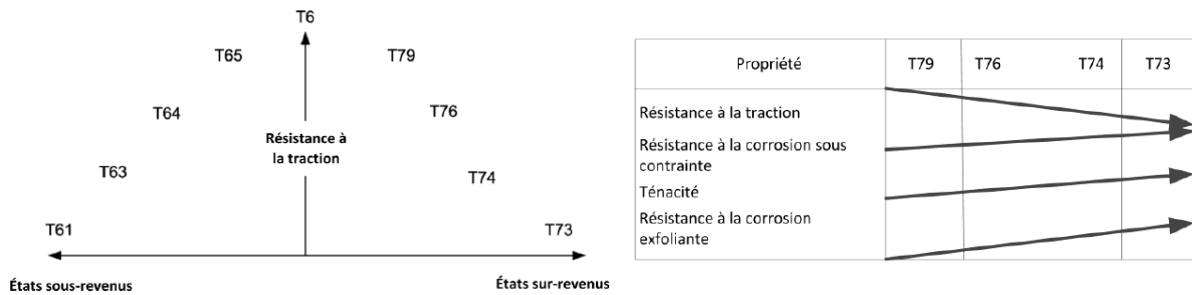


Figure I.3 : Evolution classique de quelques propriétés d'un alliage à durcissement structural au cours des différents traitements thermiques [20]

I.1.3 La microstructure des alliages d'aluminium

Plusieurs phases peuvent être induites par l'ajout de différents éléments métalliques. Ces phases peuvent être classées selon leur taille ou leur moment d'apparition au cours de l'élaboration de l'alliage.

- Particules intermétalliques (ex : Al_2CuMg , Al_7CuFe) : ce sont des phases grossières (1-30 μm environ) qui se forment à partir d'impuretés présentes en faible quantité lors de la fusion à l'état liquide ou lors de la solidification. Au cours du laminage, les intermétalliques se brisent et se répartissent en amas allongés dans la direction du laminage.
- Dispersoïdes : Il s'agit de composés dispersés plus ou moins régulièrement dans la matrice du matériau. Ils sont formés lors des traitements d'homogénéisation des alliages. Leur taille varie de 50 à 500 nm environ. En raison de leur haute température de fusion, les dispersoïdes ne peuvent pas être dissouts une fois formés.
- Précipités durcissant (ex : Al_2Cu) : les précipités durcissant sont à l'origine du durcissement structural de l'alliage. Ils se forment lors de l'étape de maturation des alliages, qu'il s'agisse d'un vieillissement naturel ou artificiel (revenu). Avec une taille de 10 à 200 nm, ils sont essentiellement localisés au niveau des grains ou des joints de grain.

I.1.4 La corrosion de l'aluminium et de ses alliages

La corrosion est une réaction interfaciale irréversible d'un matériau avec son environnement qui implique une consommation du matériau. La principale cause est la diminution du potentiel de Gibbs du système qui amène le métal à retourner sous sa forme oxyde, plus basse en énergie [21], [22].

L'aluminium fait partie des métaux très oxydables ; néanmoins il présente une bonne résistance à la corrosion. Ce comportement s'explique par le fait que l'aluminium est un métal passif et

comme tous les métaux passifs, il est couvert d'une couche d'oxyde naturelle¹ uniforme et continue correspondant à la formule Al_2O_3 (alumine). La couche se forme spontanément dans un milieu oxydant comme l'air selon la réaction suivante [23] :

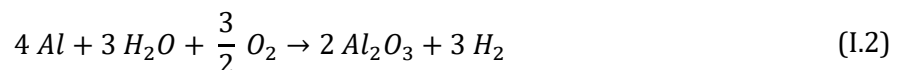


L'énergie libre de cette réaction d'oxydation en milieu gazeux est -1675 kJ, l'une des plus grandes, ce qui explique l'importante affinité de l'aluminium pour l'oxygène [23].

Cet oxyde naturel permet de protéger le métal de l'oxydation en constituant une barrière entre le matériau et l'environnement extérieur [22]. D'une épaisseur de 4 à 10 nm, il est composé de 2 couches superposées. Une couche interne, en contact avec le métal, est compacte et amorphe. Celle-ci est spécifiquement responsable des propriétés de barrière à la corrosion grâce à ses propriétés diélectriques. La couche supérieure croît par interactions avec l'environnement extérieur, probablement par hydratation. L'épaisseur finale n'est donc atteinte qu'après plusieurs jours, semaines ou mois, et dépend des conditions physico-chimiques [14], [23]. La résistance à la corrosion du métal dépend du pouvoir protecteur de la couche d'oxyde.

Le diagramme de Pourbaix de l'aluminium en Figure I.4 est basé sur des données thermodynamiques permettant de prévoir les domaines de stabilité des espèces de l'aluminium en milieu aqueux, mais il ne donne aucune information sur la cinétique des réactions. Il présente 4 zones dont 3 sont comprises dans le domaine de stabilité de l'eau (délimité par les 2 lignes en pointillés) :

- Le domaine de stabilité de l'aluminium, c'est-à-dire le domaine où ce dernier reste sous sa forme métallique, est la zone d'immunité mais celle-ci ne peut pas être atteinte en solution aqueuse [1], [14].
- La zone dite de passivation existe pour une gamme de pH allant de 4 à 9, dans laquelle l'aluminium forme une couche d'oxyde stable dans l'eau selon la réaction :



- En milieu acide (pH < 4), l'aluminium se dissout pour former les cations Al^{3+} :



¹ Cette expression est utilisée ici pour la couche formée spontanément au contact de l'air ou d'un milieu oxydant. Cela ne comprend pas les couches de conversion ou d'anodisation.

- En milieu alcalin (pH > 9), l'aluminium se dissout également, mais cette fois-ci pour former les ions AlO_2^- selon la réaction :

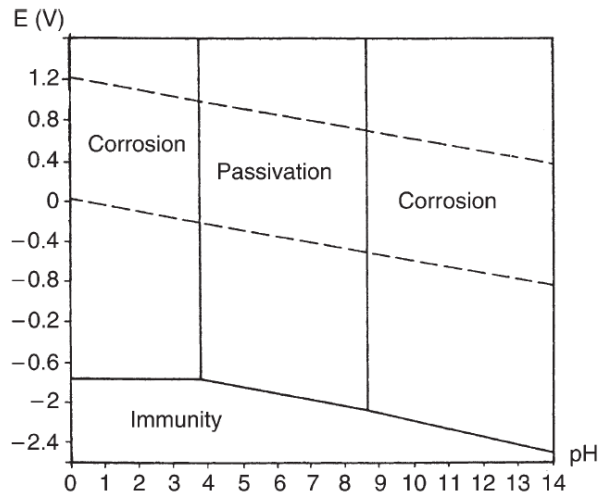
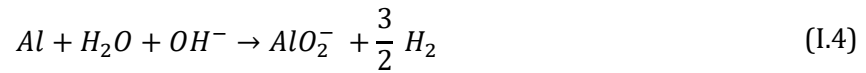


Figure I.4 : Diagramme de Pourbaix E-pH de l'aluminium avec la zone de stabilité de l'eau en pointillés [23]

Il existe plusieurs types de corrosion qui peuvent affecter l'aluminium et ses alliages :

- La corrosion uniforme (ou généralisée) : de façon globale, la corrosion généralisée progresse sur l'ensemble de la surface du métal exposé au milieu corrosif. La progression s'accomplit à une vitesse uniforme en tout point de la surface. Ce type de corrosion n'affecte l'aluminium et ses alliages qu'en milieu très agressif (très acide ou très alcalin) [17].
- La corrosion cavernieuse : c'est un phénomène différé qui nécessite un temps d'incubation relativement long. Elle est due à la formation d'une pile d'aération différentielle dans un milieu confiné entre une crevasse et la solution extérieure. L'absence de renouvellement de la solution dans les crevasses entraîne une désoxygénation du milieu local. Cette différence de concentration en oxygène avec le métal crée une différence de potentiel suffisante pour entraîner la corrosion localisée dans la crevasse [17]. Les alliages d'aluminium, exceptés ceux contenant du cuivre, ne sont pas sensibles à la corrosion cavernieuse [17].
- La corrosion filiforme : ce type de corrosion est exclusivement observé pour les métaux revêtus de peinture. Elle s'initie au niveau des défauts des revêtements, telles les rayures, puis se propage à l'interface métal/peinture sous forme de filaments étroits de quelques millimètres. Elle est due à une cellule d'aération différentielle entre la tête anodique qui se développe sous le revêtement et la queue cathodique où l'oxygène est réduit [17].

- La corrosion galvanique : l'aluminium se révèle être assez sensible à la corrosion galvanique en raison de sa position dans la série galvanique. Dans un milieu électrolytique, une pile électrochimique se forme entre 2 métaux différents provoquant l'oxydation et la dissolution du métal le moins noble [17].
- La piqûration : les alliages protégés par un film passif peuvent subir une attaque par piqûration lorsqu'il y a une rupture localisée du film passif. Ces piqûres, localisées en certains points de la surface, se développent ensuite de façon insidieuse et s'auto-propagent.
- La corrosion intergranulaire : il s'agit d'une attaque sélective au niveau des joints de grain découlant d'hétérogénéités locales comme l'appauvrissement ou l'enrichissement de l'un des constituants de l'alliage. Il y a alors création de piles locales avec dissolution des zones anodiques.
- La corrosion feuilletante ou exfoliante : cette forme de corrosion concerne principalement les alliages corroyés des séries 2000 et 7000 sensibles à la corrosion intergranulaire dont les grains sont très aplatis et allongés par la mise en forme (comme un filage ou un laminage). C'est une forme de corrosion qui se propage dans une multitude de plans parallèles à la surface de la pièce. Des feuillets de métal intact sont repoussés les uns des autres par le gonflement des produits de corrosion dont le volume est supérieur à celui du métal consommé. Plusieurs causes peuvent être à l'origine de l'exfoliation : la corrosion intergranulaire, la corrosion sous contrainte, la fragilisation à l'hydrogène ou l'effet coin (soulèvement des feuillets par la force exercée par les produits de corrosion) [14], [24]-[26].
- La corrosion sous contrainte : la corrosion sous contrainte résulte de l'action conjuguée d'une contrainte mécanique et d'un milieu corrosif généralement aqueux. Des fissures s'amorcent dans la direction perpendiculaire à la contrainte appliquée et se propagent le long des joints de grains jusqu'à rupture de la pièce. 2 mécanismes peuvent expliquer l'apparition de la corrosion sous contrainte : la propagation électrochimique et la fragilisation à l'hydrogène [14].

Le déclin de la résistance à la corrosion des alliages d'aluminium vient de la présence de nouvelles phases entraînant la corrosion localisée. Plusieurs solutions peuvent être envisagées pour protéger l'alliage d'aluminium de la corrosion, les principales sont :

- Le placage : il est possible de modifier le potentiel d'un alliage par l'ajout de certains éléments d'additions tels que le cuivre et le manganèse qui permettent d'anoblir l'alliage ou le magnésium et le zinc qui au contraire diminuent le potentiel chimique. Donc en plaquant un alliage 7072 (Al-Zn) sur un alliage 3003 (Al-Mn), la différence de potentiel

(50 mV) entre les 2 alliages empêchera les piqûres de se propager au sein de l'alliage 3003 [14].

- La peinture : elle permet de protéger tous les métaux. Celle-ci est spécifique à chaque métal afin d'obtenir une bonne adhérence. Mais cette solution reste sensible à la corrosion filiforme [14].
- L'anodisation de l'aluminium : c'est un traitement de surface très répandu pour protéger le métal de la corrosion. Il permet d'augmenter artificiellement l'épaisseur de la couche d'oxyde. Après dégraissage et décapage, la pièce est par exemple plongée dans un bain d'acide sulfurique sous courant continu. Au cours de l'immersion, une couche d'oxyde va se former en surface. Cette couche est plus épaisse que l'oxyde naturel mais également plus poreuse. Afin d'obtenir une couche réellement protectrice, il est nécessaire de colmater les pores par hydratation. Pour se faire, la pièce est immergée dans de l'eau bouillante déionisée pour former de la böhmite [14].
- La conversion chimique : il s'agit de la conversion de la surface métallique électrochimiquement active vers un état passif formant ainsi une couche mixte de métal/oxyde. Ce procédé permet d'améliorer la résistance à la corrosion mais également la résistance à l'usure, la dureté et la durabilité. Le revêtement obtenu peut avoir une couleur bien différente de celle du substrat, ce qui est bénéfique pour l'industrie aéronautique puisque cela prouve que la pièce a subi un traitement de surface. De plus les couches de conversion constituent de bonnes couches d'accroches pour les dépôts de films organiques, ce qui est un réel avantage puisque de nombreuses pièces sont recouvertes de peintures [21].

La thèse s'inscrivant dans le cadre du projet EVEREST, focalisé dans le domaine aéronautique, l'alliage d'étude a donc été choisi parmi les alliages à haute résistance mécanique (séries 2000 et 7000). Le choix s'est plus particulièrement porté sur l'alliage 2024-T3, très répandu dans le domaine aéronautique. Cette nuance est notamment utilisée sous forme de feuilles pour le fuselage et la paroi de la cabine pressurisée des avions [27]. Nous allons donc décrire en détails les alliages 2024-T3.

I.2 L'alliage 2024-T3

L'alliage 2024-T3 faisant parti la série 2000, c'est donc un alliage à forte teneur en cuivre avec 3,8-4,9 % massique. Il a également 1,2-1,8 % massique de magnésium, ce qui en fait un alliage de la famille Al-Cu-Mg. La composition précise de l'alliage est donnée dans le Tableau II.1 (page 43). Le traitement T3 fait référence à une mise en solution (495 ± 5 °C) suivie d'un écrouissage à froid puis d'une maturation à température ambiante pendant un minimum de 4 jours [17], [23].

I.2.1 Microstructure de l'alliage 2024-T3

L'alliage 2024-T3 a été étudié par de nombreux auteurs. Cet alliage contient de nombreuses particules, aux alentours de 300000 particules/cm² [28], ceci s'explique notamment par l'étape de laminage qu'il a subie.

Ces particules peuvent être séparées en 2 grands groupes [29] :

- Les particules de type Al-Cu-Fe-Mn qui peuvent être soit des dispersoïdes soit des particules « grossières ».
- Les particules de type Al-Cu-Mg dont les 2 phases les plus répandues sont les précipités durcissant θ -Al₂Cu et les phases S-Al₂CuMg qui peuvent être des précipités durcissant ou des particules grossières.

L'alliage est durci lors du traitement thermique par une séquence de co-précipitation mixte [19] :

- Solution solide initiale → Zones GP → θ'' → θ' → θ -Al₂Cu
- Solution solide initiale → Zones GPB² → S' → S-Al₂CuMg

Hughes *et al.* [28] ont étudié la composition d'une feuille d'aluminium 2024-T3 laminée à chaud par technique analytique à plasma à couplage inductif (ICP, abréviation de l'anglais « *Inductively Coupled Plasma* ») et microsonde de Castaing. Il en ressort 9 phases différentes incluant la matrice, les zones périphériques autour des phases S et θ ainsi que les intermétalliques contenant Al, Cu, Fe, Mn et Si. Buchheit *et al.* [30] ont montré que 61,3 % des particules ayant un diamètre supérieur à 0,5 μ m sont des particules S-Al₂CuMg, 12,3 % des particules Al₆(Cu,Fe,Mn), 5,2 % des particules Al₇CuFe et 4,3 % des particules (Al,Cu)₆Mn. Les particules S sont donc les plus abondantes et représentent 2,7 % de la surface totale de l'alliage. La présence des particules θ n'a pas été observée par les auteurs, néanmoins 16,9 % des particules n'ont pas pu être identifiées lors des analyses et il est important de noter que les phases θ sont rondes et de petite dimension (1-2 μ m) pouvant contenir un très faible taux de Mg [30], [31]. Quant aux phases S, davantage observées, elles sont rondes et peuvent mesurer jusqu'à plusieurs μ m [31]. Les phases Al₆(Cu,Fe,Mn) sont larges ($\leq 10 \mu$ m) et de forme irrégulières [32]. Gao *et al.* [31] ont identifié des clusters ou larges particules Al-Cu-Fe-Mn-Si dont la composition est assez variable d'une particule à l'autre. La stœchiométrie s'approche de (Fe,Mn)₃Si(Al,Cu)₁₁, ces particules pourraient être des formes modifiées de Al₈Fe₂Si ou Al₁₀Mn₃Si selon les auteurs.

Hughes *et al.* [33] ont analysé la composition de 10 échantillons d'alliages 2024-T3(51) par microsonde de Castaing et cartographie dispersive en énergie (EDX, abréviation de l'anglais

² Zones GP appelées GPB par Silcock pour les distinguer des zones GP du système Al-Cu, sont invisibles par Microscope Electronique à Transmission (MET)

« *Energy Dispersive X-ray* »). Les alliages 2024-T3 et 2024-T351 peuvent être comparés car ils se différencient uniquement par leur traitement mécanique qui leur confère des utilisations différentes. Il a été décelé 6 types de particules dont les compositions sont données en Figure I.5. La distribution des particules est différente selon l'âge des échantillons. Ainsi, il a été observé que les échantillons anciens présentent une part plus importante en fer et silicium. Et il a été noté que la phase θ pourrait contenir quelques pourcentages atomiques de magnésium.

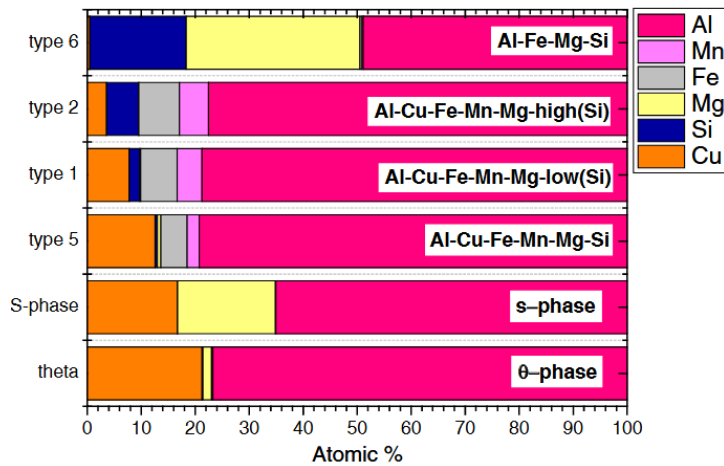


Figure I.5 : Composition des particules intermétalliques d'un alliage 2024-T3(51) en pourcentage atomique [33]

I.2.2 Corrosion de l'alliage 2024-T3

Principalement 2 types de corrosion localisée affectent la résistance à la corrosion de l'alliage 2024-T3, ce qui s'explique par la présence des phases citées précédemment.

I.2.2.1 La corrosion intergranulaire

La corrosion intergranulaire résulte de la création d'une différence de potentiel électrochimique entre la matrice et les joints de grain qui contiennent les particules intermétalliques. Les particules intermétalliques provoquent un enrichissement (ou appauvrissement selon cas) local en l'un de éléments. Ceci aboutit à la création d'un couplage micro galvanique entre les 2 zones et c'est la zone appauvrie (moins noble) qui va se dissoudre en suivant un chemin parallèle aux joints de grain (cf. Figure I.6) [1], [14].

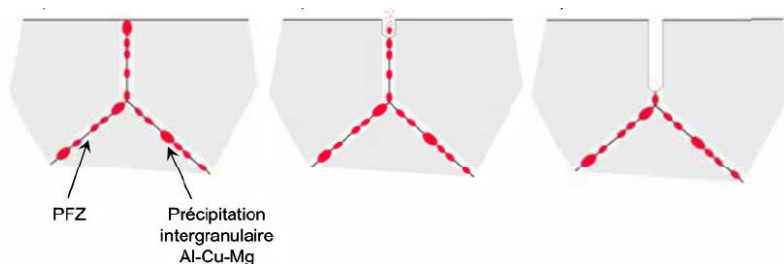


Figure I.6 : Schéma de l'évolution de la corrosion intergranulaire [29]

I.2.2.2 La piqûration

La piqûration est une forme de corrosion localisée aboutissant à la création de cavités aux formes irrégulières : les piqûres. Leurs diamètre et profondeur varient selon le type de métal, le milieu et les conditions de services. C'est un mécanisme assez complexe qui n'est pas encore totalement élucidé. Cependant il apparaît clairement qu'il se déroule en 2 parties : l'amorçage et la propagation.

- L'amorçage : il s'effectue principalement aux défauts de la couche d'oxyde dans des milieux contenant des chlorures et un agent oxydant (souvent l'oxygène dissous). Les ions chlorures sont adsorbés au niveau des défauts de la couche d'oxyde puis migrent vers l'interface métal/oxyde. Cela provoque une rupture de la couche passive par réduction de l'oxygène dissous et de l'eau simultanément avec l'oxydation de l'aluminium mis à nu en ions Al^{3+} .
- La propagation : au fond des piqûres, une couche de complexe AlCl_4^- se forme et les ions Al^{3+} s'hydrolysent provoquant l'acidification locale du milieu. Puis ils précipitent dans le milieu neutre extérieure sous forme d'oxyde hydraté $\text{Al}(\text{OH})_3$, ce qui forme un amas au-dessus de la piqûre. La solution au fond de la cavité est acide et riche en Cl^- rendant ainsi le milieu très agressif, ce qui permet la propagation de la piqûre.

Un schéma de ce mécanisme est présenté dans la Figure I.7.

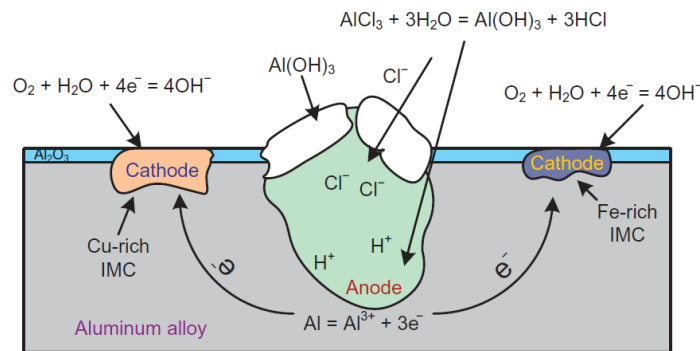


Figure I.7 : Schéma du mécanisme de la piqûration [1]

Le plus souvent les défauts à l'origine de la piqûration sont dus à des particules intermétalliques proches de la surface qui peuvent perturber la formation d'un film d'oxyde homogène en surface. Elles peuvent également créer un couplage micro galvanique du fait de leur potentiel électrochimique différent de celui de l'aluminium (cf. Tableau I.2), ce qui accélère la formation des piqûres [16], [17].

Tableau I.2 : Potentiel de corrosion de différentes phases dans une solution à 0,1 M NaCl aérée [16]

Phase	Potentiel de corrosion dans 0,1 M NaCl aéré (mV/SCE)
Al ₃ Fe	-539
Al ₂₀ Cu ₃ Mn ₂	-565
2024-T3	-600
θ-Al ₂ Cu	-665
Al (99,999 % at)	-750
S-Al ₂ CuMg	-883
Mg(AlCu)	-943

2 cas se présentent alors pour expliquer la piqûration [29] :

- Si la particule est plus noble que l'aluminium alors la réduction du dioxygène s'effectue préférentiellement au niveau de la particule, ce qui crée une réaction anodique de dissolution de la matrice environnante. Les piqûres s'amorcent donc en périphérie de la particule (cf. Figure I.8).

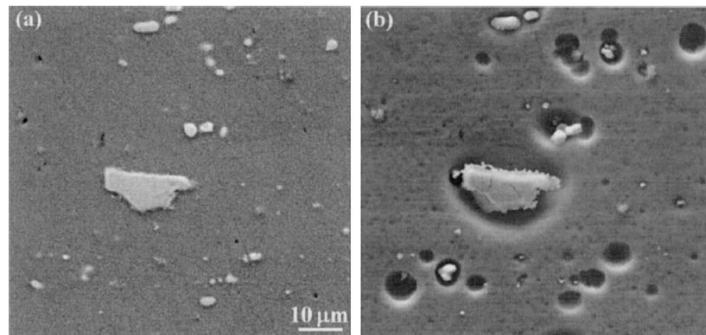


Figure I.8 : Alliage 2024-T3 (a) avant et (b) après immersion dans 0,5 M de NaCl [34]

- Si au contraire la particule est moins noble que l'aluminium, elle va se corroder. Dans le cas de la phase S-Al₂CuMg, ce sont Al et Mg qui se dissolvent préférentiellement d'où le phénomène de désalliage (« *de-alloying* ») très présent dans la littérature (cf. Figure I.9). 2 phénomènes se distinguent alors : la particule s'enrichit en cuivre pour évoluer vers un caractère plus cathodique ou de petites particules de cuivre se détachent créant une pile électrochimique aux alentours de la phase S. Ceci aboutit à la dissolution de la matrice environnante dans les 2 cas, ce phénomène est appelé « *trenching* » [16].

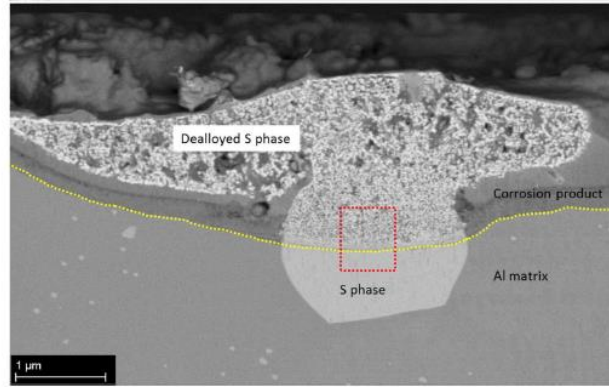


Figure I.9 : Alliage 2024-T3 après immersion dans 1,5 M de NaCl [35]

Une étude de Boag *et al.* [36] s'est intéressée à l'initiation des piqûres en milieu chloruré au niveau des particules intermétalliques d'un alliage 2024. Il en est ressorti une classification de la corrosion des particules intermétalliques, présentée en Figure I.10. Selon les auteurs, la propagation des piqûres est dépendante des agrégats de particules.

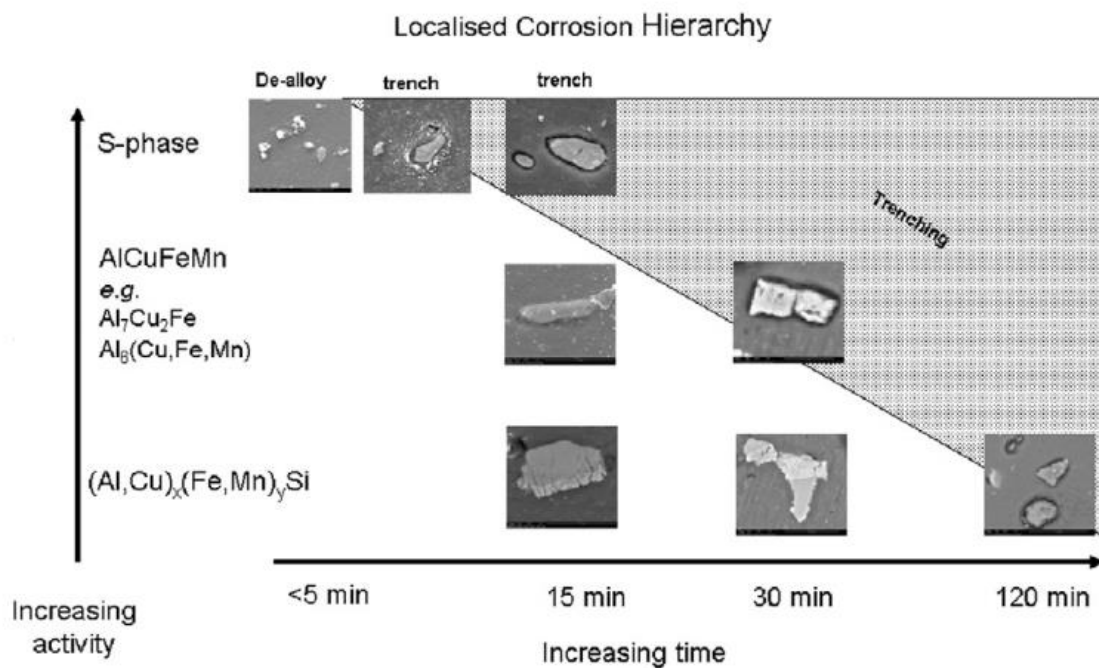


Figure I.10 : Hiérarchie de la corrosion localisée pour les particules intermétalliques de l'alliage 2024 en milieu chloruré [36]

L'alliage 2024-T3, très répandu dans le domaine de l'aéronautique, est susceptible à la corrosion localisée en raison de la présence de nombreuses particules intermétalliques de type Al-Cu-Fe-Mn et Al-Cu-Mg comprenant les phases θ et S. Les standards du domaine aéronautique ne permettent pas l'utilisation d'alliages sensibles à la corrosion sans solution de protection à la corrosion. C'est pourquoi l'alliage 2024-T3 est souvent protégé avant d'être intégré dans les systèmes aéronautiques. Plusieurs solutions peuvent être envisagées, conformément à celles que

nous avons décrites dans la partie I.1.4 La corrosion de l'aluminium et de ses alliages (page 8). Dans le cadre de notre étude nous nous intéressons spécifiquement à la conversion chimique.

I.3 La conversion chimique

La conversion chimique est répandue dans le domaine aéronautique car elle permet d'obtenir les propriétés clefs suivantes :

- Résistance à la corrosion : celle-ci est notamment évaluée avant peinture par des tests au brouillard salin dans l'industrie aéronautique. On vérifie que le nombre de piqûres après immersion en environnement salin ne dépasse pas le seuil de la norme visée ou on compare le comportement de plusieurs échantillons. C'est la propriété la plus difficile à obtenir.
- Adhérence peinture : environ 95 % des pièces converties sont ensuite peintes. Les peintures ont été optimisées et leur adhérence sur surface métallique a été nettement améliorée, ce qui en fait un critère assez facile à remplir. Lorsque la pièce est peinte, ses propriétés (mécanique, corrosion, ...) vont directement dépendre de la couche de peinture appliquée (de l'ordre de 20 μm) sur la couche de conversion (de l'ordre de 100 nm).
- Conductivité électrique : la résistance électrique de contact, selon la norme MIL DTL 81706 en aéronautique, ne doit pas dépasser 5 $\text{m}\Omega/\text{pouce}^2$ après conversion et à 10 $\text{m}\Omega/\text{pouce}^2$ après 168 h de brouillard salin sur un alliage 6061-T6 laminé. Cette propriété est difficile à atteindre lorsque l'on souhaite une bonne tenue à la corrosion. C'est pourquoi les couches de conversion sont fines et souvent avec des défauts.

Une couche de conversion doit également remplir d'autres caractéristiques pour répondre aux standards de l'industrie aéronautique : bonne adhésion, bon rapport efficacité/prix, bonnes performances mécaniques, peu polluante, uniforme et industrialisable [21]. Il existe aujourd'hui plusieurs procédés de conversion chimique dont le procédé historique qui repose sur l'utilisation du chrome hexavalent.

I.3.1 Les couches de conversion au chrome hexavalent (CCC)

La conversion chimique au chrome hexavalent Cr(VI) a été pour la première fois suggérée en 1915 par Bauer et Vogel [37], [38]. Les ions Cr(VI) se sont révélés très efficaces dans la protection à la corrosion et ils sont largement utilisés en tant qu'inhibiteurs de corrosion pour les alliages d'aluminium à haute résistance destinés à l'aéronautique [39].

Les CCC sont reconnues pour plusieurs propriétés :

- Très bonne protection contre la corrosion
- Facilité de mise en œuvre à un très bon rapport coût/efficacité

- Effet « auto-cicatrisant »
- Bonne conductivité électrique
- Couleur dorée
- Couche d'accroche peinture

Les CCC sont obtenues par immersion de la pièce d'aluminium dans une solution contenant une espèce active à base de l'inhibiteur Cr(VI), un acide pour activer le substrat ($0 \leq \text{pH} \leq 4$) et d'anions activateurs tels que les fluorures qui permettent de déstabiliser l'oxyde d'aluminium en faveur de la formation de la CCC [39]. Le traitement est souvent réalisé à la température ambiante. Le bain de chromatisation le plus répandu dans l'industrie est le Bonderite M-CR 1200 ou 1200S (plus connu sous le nom d'Alodine 1200 ou 1200S) de la société Henkel. Ce dernier contient des ferrocyanures qui sont utilisés comme accélérateurs [37].

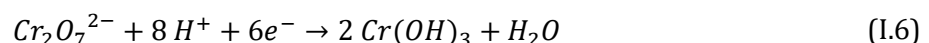
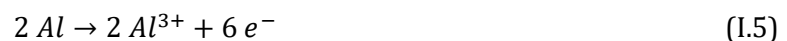
Tableau I.3 : Composition de la solution Alodine 1200S [40]

Composé	% massique
CrO ₃	50-60
KBF ₄	20-30
K ₃ [Fe(CN) ₆]	10-20
K ₂ ZrF ₆	5-10
NaF	5-10

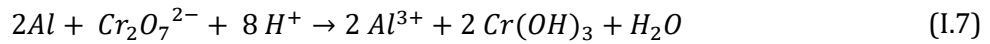
I.3.1.1 Mécanisme de formation des CCC

La couche résulte d'une réaction d'oxydo-réduction entre les ions dichromate et l'aluminium. Le processus de conversion est initié au niveau des défauts (joints de grain, dislocations) et des particules qui ont tendance à être cathodiques par rapport à la matrice [37]. En effet, d'après une étude de Kulinich *et al.* [41], le dépôt est principalement initié au niveau des particules cathodiques de seconde phase (Al-Cu-Mg et Al-Cu-Fe-Mn) qui n'ont pas été desalliées ou enlevées lors du prétraitement. Il a également été observé un désalliage de certaines particules en raison de l'acidité du bain provoquant l'apparition de particules riches en cuivre à la texture d'éponges poreuses.

La première étape est la dissolution de l'oxyde en surface de l'aluminium, celle-ci étant facilitée par la présence de fluorures dans le bain. Des réactions d'oxydation de l'aluminium et de réduction du Cr(VI) en Cr(III) ont lieu ensuite simultanément pour former un film amorphe hydraté qui sera une couche barrière de protection du métal [42], [43].



La réaction globale est la suivante :



Des ferrocyanates sont également utilisés dans la formulation des bains de conversion car ils permettent de catalyser la formation du dépôt [44], [45]. Ces ions permettent d'accélérer la formation de chrome trivalent en servant d'intermédiaire de la réaction d'oxydo-réduction comme présenté dans la Figure I.11.

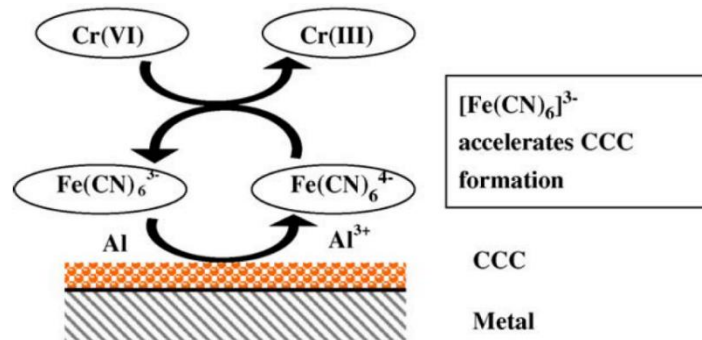


Figure I.11 : Schéma du principe d'action des ions ferrocyanates [45]

Campestrini *et al.* [46] ont suivi le potentiel en circuit ouvert (OCP) au cours de la formation de la couche CCC sur de l'aluminium pur (cf. Figure I.12). 3 phases ont alors été détectées en accord avec les mesures Auger réalisées à plusieurs étapes de la conversion. L'activation est la première étape avec la dissolution de l'oxyde. L'affinement de l'oxyde d'aluminium augmente l'effet tunnel des électrons et le champ électrique à travers l'oxyde, permettant la migration des ions Al^{3+} . L'augmentation de la surface disponible pour l'oxydation de l'aluminium métallique se traduit par la diminution de l'OCP à son premier minimum. Puis il y a une phase d'initiation où l'OCP passe par un second maximum. C'est la réduction des chromates en surface dont la force motrice est l'augmentation du courant de réduction des chromates entraînant l'augmentation de la quantité d'ions Cr^{3+} et du pH à l'interface du métal. La sursaturation de la solution permet la précipitation des hydroxydes de chrome. La croissance de l'oxyde s'opère ensuite par un recouvrement rapide de la surface par des particules sphériques dont la porosité permet de continuer la dissolution de l'aluminium et la réduction des $Cr(VI)$. Cet épaissement de la couche est caractérisé par un palier de l'OCP. L'initiation et la croissance sont aussi envisagées d'un point de vue sol-gel. La formation de la CCC s'expliquerait alors par la formation d'espèces polymères grâce à l'hydrolyse/condensation d'espèces chromées.

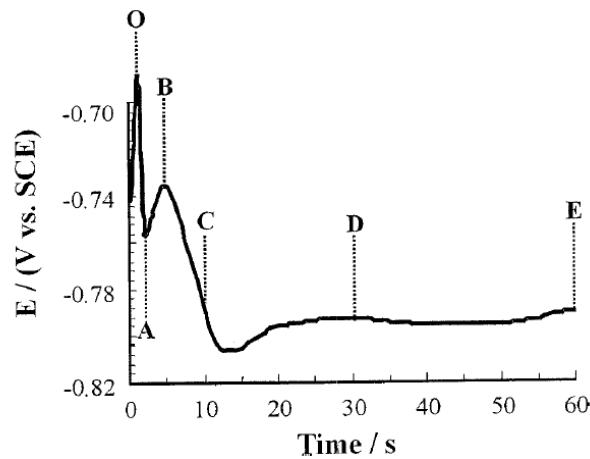


Figure I.12 : Suivi du potentiel en circuit ouvert lors de la formation d'une CCC sur de l'aluminium pur [46]

I.3.1.2 Structure, composition et morphologie des CCC

Le film d'oxyde formé, de quelques centaines de nanomètres, est majoritairement formé d'un « polymère » d'oxyde de chrome (III) fortement hydraté [1]. La couche est ainsi composée en majorité d'hydroxyde de chrome $\text{Cr}(\text{OH})_3$ mais il est aussi possible d'avoir en plus d'autres oxydes tels CrOOH et Cr_2O_3 [39], [42], [47]. Hughes *et al.* [37] ont ainsi montré par des analyses XPS que la surface du revêtement est enrichie en CrOOH et $\text{Cr}(\text{VI})$. Le *bulk* est composé d'un mélange de CrOOH et Cr_2O_3 . Des ferricyanures sont également présents dans tout le revêtement, leur présence s'explique par la présence de ferrocyanates utilisés pour catalyser la conversion chimique.

Les couches au $\text{Cr}(\text{VI})$ sont homogènes et peuvent présenter un aspect craquelé. Ces craquelures seraient probablement dues à la déshydratation de la couche au cours du vieillissement [37] ou lors de la mise sous vide.

I.3.1.3 Résistance à la corrosion des CCC

Ces couches contiennent des $\text{Cr}(\text{VI})$ résiduels qui rendent le revêtement inhibiteur de corrosion actif en plus d'être une bonne barrière physique à la corrosion, c'est ce qu'on appelle l'effet « auto-cicatrisant » (« *self-healing* » en anglais). Les ions $\text{Cr}(\text{VI})$ sont libérés dans l'environnement corrosif sous forme d'ions HCrO_4^- ou CrO_4^{2-} selon le pH. Ils sont ensuite transportés vers la zone dépourvue de revêtement ou endommagée à travers le milieu aqueux. Ils sont finalement réduits au niveau de la surface métallique à nue pour former un hydroxyde de chrome (III) insoluble et protecteur [21], [39], [42].

C'est en effet ce qui a été démontré dans les travaux de Zhao *et al.* [39]. En utilisant une cellule modélisant des rayures artificielles, les auteurs ont montré la libération d'ions chromate du revêtement qui ont migré vers les zones non revêtues de l'alliage pour le protéger. Ils ont également montré que la libération des chromates diminue avec l'augmentation de la durée du vieillissement du revêtement à l'air libre.

En ce qui concerne la tenue à la corrosion, les travaux de Zhao *et al.* [39] ont montré qu'un alliage 2024-T3 non traité exposé à une solution à base de chlorure contenant des chromates dilués était moins sensible à la corrosion localisée par rapport à une exposition dans une solution qui ne contient pas de chromate.

Hughes *et al.* [37] se sont intéressés au vieillissement de ces couches. Il a ainsi été observé un abaissement de la branche cathodique de la courbe de polarisation d'un échantillon fraîchement converti (cf. Figure I.13), illustrant ainsi le ralentissement de la réduction de l'oxygène et une augmentation du plateau de passivation (différence entre potentiel de corrosion et potentiel de piqûration). Au cours du vieillissement, le courant de corrosion décroît avant d'augmenter après 40 h (cf. Figure I.14), ce qui serait provoqué par l'apparition progressive d'un réseau de craquelures et une possible immobilisation des ions Cr^{6+} . Au-delà de 40 h de vieillissement, la protection à la corrosion commence à se dégrader progressivement sur ces échantillons.

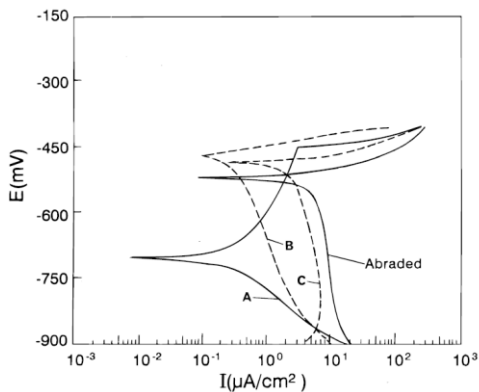


Figure I.13 : Courbes obtenues à 1 mV.s^{-1} à $21 \text{ }^\circ\text{C}$ dans $0,1 \text{ M NaCl}$ sur des échantillons (préalablement exposés à E_{corr} pendant 20 min) convertis puis vieillis A) 1 h, B) 44 h et C) 165 h ainsi qu'un échantillon uniquement poli dit « Abraded » [37]

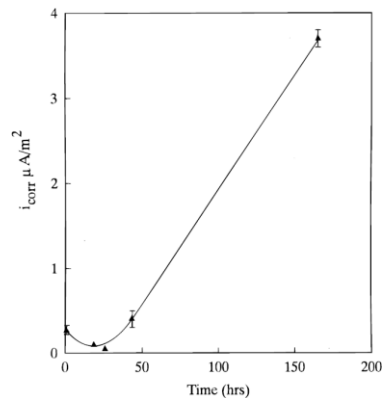


Figure I.14 : Courant de corrosion i_{corr} (déterminé par extrapolation de la branche cathodique et du potentiel de corrosion des courbes de polarisation) en fonction de la durée de vieillissement à l'air [37]

I.3.1.4 Toxicité du chrome hexavalent

C'est en raison de sa réactivité très élevée que le chrome (VI) possède des propriétés cancérigènes mutagènes et reprotoxiques (CMR). Le chrome (VI) est maintenant connu pour induire des séquelles irréversibles sur le nez, la gorge, les yeux et la peau mais l'effet le plus important est l'augmentation significative du risque de cancer des poumons [33]. De plus, il induit de la génotoxicité sur les vies aquatiques et botaniques à travers les contaminations de l'eau et des sols lors de la mauvaise gestion des déchets [48].

Le chrome (VI) est inclus dans l'annexe numéro XIV de la réglementation européenne REACH [49]. Son utilisation devait être soumise à autorisation en septembre 2017 mais un délai de 7 ans a été

accordé par la réglementation européenne REACH afin de trouver des solutions alternatives au chrome hexavalent, ce qui repousse la limite à Septembre 2024.

I.3.2 Les couches de conversion au chrome trivalent (TCP)

Afin d'éviter le chrome hexavalent au cours du traitement de surface, les couches au chrome trivalent ont commencé à être développées et brevetées par la U.S. Naval Air Systems Command (NAVAIR) [50], [51]. Elles appartiennent à la famille des revêtements à base de fluoro-zirconate et constituent une bonne protection à la corrosion ainsi qu'une bonne couche d'accroche pour la peinture [4].

I.3.2.1 Composition des bains de conversion TCP

Ces couches sont obtenues par immersion dans un bain contenant souvent des fluoro-zirconates, de l'acide fluorhydrique et une petite quantité de chrome (III). L'opération est souvent effectuée à la température ambiante à un pH proche de 4. Le Tableau I.4 détaille la composition de plusieurs bains de conversion utilisés dans de nombreux travaux.

Tableau I.4 : Composition de différents bains TCP

Nom du Bain	Composition	Référence
Surtec 650	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$; K_2ZrF_6	[29], [51]
Lanthane 613.3	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$; K_2ZrF_6	[29]
Alodine T5900	K_2ZrF_6 ; SO_3^{2-} ; HBF_4 ; sel de Cr(III)	[51], [52]
Socosurf TCS	K_2ZrF_6 ; $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$	[53]

I.3.2.2 Structure, composition et morphologie des TCP

La structure, la composition et la morphologie des couches TCP ont été étudiées par de nombreux auteurs. Le revêtement obtenu est morphologiquement similaire aux CCC. Composé de nodules, il est compact et assez uniforme [4]. Les couches au chrome trivalent sont incolores et mesurent entre une quarantaine et une centaine de nanomètres. La structure privilégiée est celle d'un revêtement bi-couche [4], [5], [52], [54], [55].

Dong *et al.* [56] ont étudié la composition et la structure de couches TCP obtenues par immersion et par électrodéposition. En utilisant la réflectométrie neutronique et la réflectométrie des rayons X, ils ont déterminé la composition de la couche comme étant $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot i\text{H}_2\text{O} \cdot x(\text{ZrO}_2 \cdot j\text{H}_2\text{O})$ avec $i = 2,10 \pm 0,55$, $j = 1,60 \pm 0,45$ et $x = 0,85 \pm 0,14$. Les couches formées par immersion contiennent moins de chrome. Les auteurs expliquent cela par le fait que dans les TCP formées par immersion, le gradient de pH est fonction de la vitesse de dissolution de l'aluminium, qui diminue une fois que la couche de conversion se forme. Le gradient de pH diminue favorisant la précipitation du Zr par rapport à celle du Cr, jusqu'à ce que seul le zirconium précipite. Au contraire, lors de l'électrodéposition, le gradient de pH est plus grand et est maintenu constant grâce à la

polarisation, ce qui expliquerait pourquoi le chrome est détecté en plus grande quantité dans les couches formées par électrodéposition. Les auteurs ont constaté que la couche formée par immersion est composée de 2 couches, avec une couche interne plus dense que la couche externe.

Li *et al.* [52] ont analysé une couche TCP formée sur un alliage 2024-T3. Le revêtement d'environ 50-100 nm est constitué de nodules. Ils ont constaté par spectroscopie Auger la structure biphasée de la couche de conversion. La couche externe est composée de zircone hydratée ($ZrO_2 \cdot 2H_2O$) avec un ratio Zr/O avoisinant 2 donc compatible avec la formation de zircone. La couche interne est quant à elle composée de fluoroaluminat (K_xAlF_{3+x}).

Guo *et al.* [4] proposent également une structure biphasée pour une couche TCP formée sur un alliage d'aluminium 2024-T3. Le revêtement variant de 40 nm à 100 nm selon la durée d'immersion, est compact et composé de nodules de l'ordre de plusieurs centaines de nm. La couche externe contiendrait les oxydes de chrome et zirconium tandis que la couche interne, au niveau de l'interface métal/oxyde contiendrait les oxydes et oxyfluorures d'aluminium. Les analyses XPS ont montré que le chrome était majoritairement sous forme de Cr_2O_3 et $Cr(OH)_3$. Les analyses ont également montré que le Zr représente 40 % massique de la couche de conversion. De plus le chrome ne représente qu'un quart du zirconium en proportion massique.

Au cours de ses travaux de thèse, Viroulaud [29] a étudié la structure de la couche de conversion par ToF-SIMS. Les profils des ions caractéristiques sont donnés en Figure I.15. Viroulaud divise la couche en 2 parties distinctes : (i) une couche externe enrichie en oxyde de zirconium et en hydroxyde de chrome, (ii) une couche interne proche de l'interface principalement composée d'oxyde et de fluorure d'aluminium et enfin (iii) l'alliage métallique substrat. Le revêtement est de l'ordre de 60 nm.

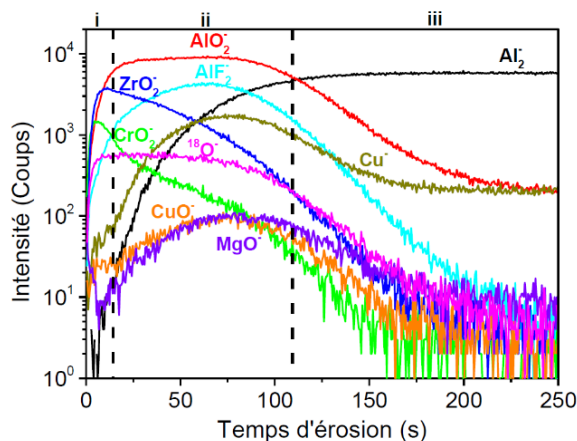


Figure I.15 : Profil ToF-SIMS d'une couche de conversion à base de chrome trivalent (Surtec 650) sur un alliage 2024-T351 [29]

Boyer *et al.* [57] ont constaté que les couches TCP étudiées étaient constituées de grains dispersés de façon homogène d'environ 40 à 50 nm. Ils ont également constaté une structure bi-couche. La couche externe serait une couche riche en chrome et zirconium et une couche interne continue riche en aluminium et zirconium. Des traces de fluor et de cuivre ont été observées. Les auteurs ont aussi constaté la présence d'une couche interfaciale d'oxyde natif.

Durant ses travaux de thèse, Verdalet-Guardiola [58] a montré que la couche TCP est formée de nodules sphériques étroitement imbriqués. 2 sous-couches ont été observées : la couche interne riche en fluor (~ 10 nm) et la couche externe riche en zirconium et chrome (~ 50 nm). Mais contrairement aux travaux précédents, il subdivise le revêtement en 3 couches d'un point de vue structural : une première, dense et riche en fluor et aluminium, correspondant à la sous-couche interne, une sous-couche intermédiaire poreuse et une sous-couche externe, plus dense, toutes les deux riches en chrome et zirconium. Il explique également qu'aucune modification de microstructure et composition de la couche TCP n'a été observée pour une composition d'alliage légèrement modifiée. En revanche, le passage d'un état métallurgique T3 à T351 induit plus de conséquences. Localement des défauts de croissance de taille micrométrique se forment en lien avec la réactivité accrue des particules intermétalliques grossières. Ainsi, des résidus riches en cuivre et des cavités profondes débouchant en surface de l'alliage sont observées. Il en résulte une réduction des propriétés anticorrosion de la couche de conversion associée à des défauts de croissance pouvant induire la rupture de la couche.

Les travaux de Qi *et al.* [54], [59] s'accordent aussi sur une structure bi couche, similaire à celles décrites précédemment, sur de l'aluminium pur et un alliage 2024-T351. Les ratio Cr/Zr, mesurés par spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford, sont respectivement de $0,46 \pm 0,03$ et $0,45 \pm 0,03$. Cependant pour des durées d'immersion de 60 s et 120 s, ils ont constaté une structure en 3 couches. Les cartographies à champ sombre annulaire à grand angle (« *High Angle Annular Dark Field* », HAADF), présentées en Figure I.16, montrent la couche externe riche en aluminium, la couche intermédiaire riche en chrome et zirconium et la couche interne riche en aluminium.

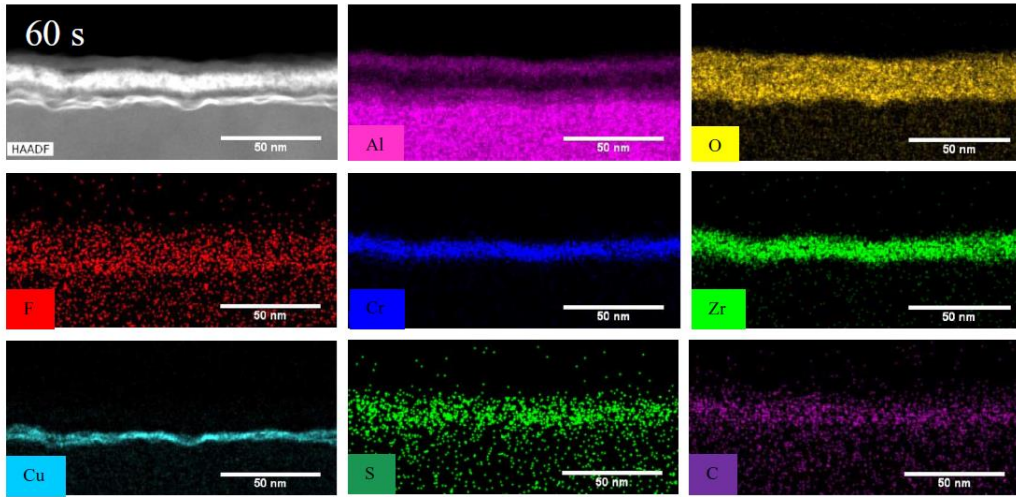


Figure I.16 : Cartographie HAADF d'une couche de conversion formée par immersion (60 s) sur l'alliage d'aluminium 2024-T351 [59]

Il a été constaté la présence de craquelures sur les TCP dans plusieurs études (cf. Figure I.17). Ces craquelures seraient amorcées par une mise sous-contrainte due la déshydratation de la TCP. Celle-ci se produirait lors de la mise-sous vide ou lors d'un vieillissement sous pression atmosphérique [4], [29], [55]. Qi *et al.* [7] ont observé des craquelures au voisinage des particules.

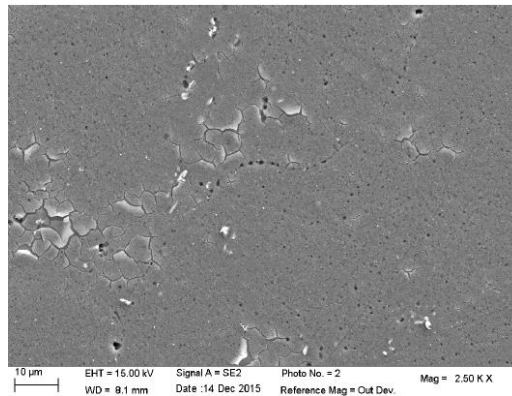


Figure I.17 : Cliché MEB d'un alliage 2024 dégraissé-décapé-converti [29]

Il semblerait que la couche soit légèrement plus épaisse au niveau des particules intermétalliques/grossières de la matrice dans le cas de certains alliages, accompagné d'un enrichissement en chrome à la surface [37]. Les intermétalliques auraient donc une influence sur le développement du revêtement avec une croissance qui débiterait de manière préférentielle au niveau des phases S [59].

Les couches TCP sont donc constituées de nodules sphériques compacts. Ces couches ont une épaisseur maximale de l'ordre de la centaine de nanomètres. Les auteurs s'accordent sur une structure bi-couche avec une couche externe riche en oxyde et hydroxyde de chrome (Cr_2O_3 et $\text{Cr}(\text{OH})_3$) et en zircon hydraté. La couche interne est composée de fluoroaluminate. Quelques

auteurs vont subdiviser la couche en 3 parties comme Boyer *et al.* [57] qui ajoutent une couche interfaciale d'oxyde natif ou Verdalet-Guadiola [58] qui subdivise la couche externe en 2 à cause de porosités différentes mais de composition tout à fait similaires. Le vieillissement de ces couches peut provoquer des craquelures sur le revêtement.

I.3.2.3 Mécanisme de formation des TCP

Le mécanisme de formation de ces couches repose sur une réaction due à une augmentation locale du pH [4] tandis que pour les couches au chrome hexavalent, la conversion est régie par une réaction d'oxydo-réduction entre l'aluminium et le chrome (VI).

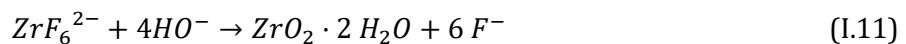
Le mécanisme est décomposable en plusieurs étapes. La première étape de formation de la couche est la dissolution de l'oxyde en surface de l'aluminium (I.8). Cette dissolution est provoquée par les ions fluorures provenant de la solution et facilitée par l'acidité du milieu [52], [54], [56]. Ces ions augmentent la solubilité des ions Al^{3+} et empêchent la formation de l'oxyde Al_2O_3 [60]. La dissolution complète de la couche d'oxyde a été considérée par certains auteurs [52] exposant ainsi l'aluminium à l'état métallique tandis que d'autres considèrent une dissolution partielle conduisant à un affinement de la couche d'oxyde [61].



Selon Dardona *et al.* [61], qui ont suivi la formation d'une couche TCP *in situ* par spectroscopie ellipsométrique, le mécanisme de formation de la TCP débute par un affinement de la couche d'oxyde. Cet affinement augmente l'effet tunnel des électrons et du champ électrique à travers la couche d'oxyde, permettant la migration des ions aluminium. La réaction d'oxydation de l'aluminium s'accompagne d'une réduction de l'oxygène dissous (I.9) et d'une formation d'hydrogène qui consomme des protons (I.10).



La consommation des protons provoque une augmentation locale du pH au niveau de l'interface entre le métal et la solution [52], [61]. L'augmentation locale du pH due aux réactions cathodiques est contrebalancée par l'hydrolyse partielle des cations du bain permettant de former la couche selon les réactions (I.11) et (I.12) [4], [62]. Li *et al.* [62] ont mesuré cette augmentation locale du pH en utilisant une microélectrode de tungstène. Lors de la conversion d'un alliage 2024-T3 dans un bain Alodine T5900, le pH est passé de 3,9 à 4,8.



Dong *et al.* [56] ont étudié plus en détail le mécanisme permettant d'expliquer la structure bi-couche, observée par de nombreux auteurs, des couches de conversion. Ils ont utilisé la réflectométrie des rayons X sur un alliage 2024-T3 déposé par évaporation sur un wafer de silicium. La couche interne se formerait lors de l'augmentation locale et rapide du pH. Les ions Cr^{3+} et Zr^{4+} , présents à forte concentration dans le bain, forment les cations $\text{Cr}(\text{OH})_x^{(3-x)+}$ et $\text{Zr}(\text{OH})_x^{(4-x)+}$ qui migrent vers les régions cathodiques à la surface du métal. Ils sont ensuite complètement hydrolysés pour former une couche dense. Cette première couche engendre le ralentissement des réactions d'oxydation du métal et de réduction des protons qui ont lieu à la surface du métal. La réduction des protons a alors lieu au niveau des zones cathodiques qui se forment transitoirement, entraînant une augmentation du pH et une précipitation du zirconium et du chrome. Lorsque ces zones sont recouvertes, la réduction des protons se déplace vers une autre zone de la surface, créant ainsi de nouveaux lieux de précipitation. Ces précipitations localisées fluctuantes conduisent à la formation d'une couche irrégulière contenant des défauts, correspondant à la couche supérieure des TCP. Les auteurs ont également montré la dépendance du mécanisme de nucléation de la couche de conversion aux variations de pH locales en surface de l'alliage en comparant des couches de conversion chimique réalisées par électrodéposition et par immersion.

Une autre explication pour la structure bi-couche des couches TCP a été proposée par Li *et al.* [52]. Celle-ci repose sur la microstructure hétérogène des alliages d'aluminium. D'après eux, après dissolution de la couche d'oxyde, l'aluminium subit une oxydation dans le milieu riche en fluorures de la solution conduisant à la formation d'une couche interfaciale composée de fluoroaluminates. Ensuite l'incorporation du chrome en surface de l'alliage est hétérogène et principalement localisée sur et autour des particules intermétalliques. En effets, les auteurs ont supposé la présence d'un gradient de pH plus important au niveau des particules intermétalliques, ce qui permet la co-précipitation du chrome et du zirconium.

Qi *et al.* [55] ont également proposé un mécanisme s'appuyant sur les analyses au microscope à force atomique (AFM), au microscope en transmission (MET) et par spectrométrie à décharge lumineuse (SDL). Ils ont montré que la première étape, d'environ 30 s, correspond à la période d'activation du substrat suivie par la période de croissance linéaire à 0,30 nm/s jusqu'à 600 s. La dernière période est l'étape limitante avec une croissance plus lente de 0,17 nm/s jusqu'à 1200 s. Ils ont également observé une dissolution de l'aluminium à la vitesse de 0,11 nm/s tout au long de l'immersion, attribuée aux propriétés non-inhibitives de la couche de conversion en formation. Dans une autre étude, Qi *et al.* [59], ont montré que le revêtement est plus épais sur les particules intermétalliques en raison de l'augmentation locale de l'alcalinité.

Récemment, Verdalet-Guardiola *et al.* [63] ont proposé un mécanisme de croissance de la couche de conversion TCP sur un alliage 2024-T3 en réalisant des analyses MEB, SDL et XPS à différents temps caractéristiques à partir du suivi de l'OCP pendant la conversion. Ils ont également étudié la variation locale de pH. L'allure de leur courbe OCP est donnée en Figure I.18, elle est en accord avec ce qui a déjà été observé par de nombreux auteurs dans la littérature [52], [54], [59], [64]. Verdalet-Guardiola *et al.* [63] ont montré la formation immédiate de la couche TCP lors de l'immersion dans le bain (< 13 s). La formation d'une monocouche composée de chrome, zirconium, fluor et aluminium, est considérée comme précurseur de la structure finale bi-couche., puis la seconde étape (entre 13 et 45 s) correspond à la précipitation du chrome et du zirconium avec en parallèle l'enrichissement de la couche précurseur en fluor. Ceci confère ensuite la structure bi-couche à la couche de protection, la couche précurseur évolue vers une couche interne riche en fluor tandis que la couche externe riche en zirconium et chrome se forme. La dernière étape (> 45 s) qui correspond à la stabilisation du potentiel est expliquée par un ralentissement de la croissance de la couche de conversion. Au-delà de 300 s, il a été observé un amincissement de la couche de conversion dont la cause n'est pas connue. Celui-ci pourrait correspondre à une densification de la couche ou à une dissolution de composants.

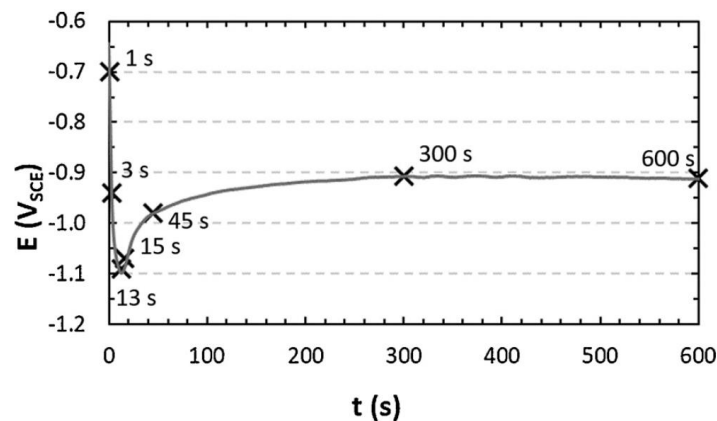


Figure I.18 : OCP en fonction du temps pendant la formation de la couche TCP (Socosurf TCS) sur un alliage d'aluminium 2024-T3 [63]

Qi *et al.* [59] ont étudié l'influence de la microstructure d'un alliage 2024-T351 sur le mécanisme de formation de la couche TCP. Le signal EDX du zirconium a été utilisé comme indicateur de l'épaisseur de la couche. Les auteurs ont montré une précipitation préférentielle des oxydes de chrome et de zirconium sur les particules intermétalliques de phase S puis de phase θ et celles de type Al-Cu-Mn-Fe. Leur étude a montré que la matrice n'est pas couverte par le zirconium avant 120 s d'immersion.

Au travers de la bibliographie présentée ici, il apparaît que le mécanisme de formation des couches de conversion n'est pas encore clairement établi, avec des discordances entre les

différents auteurs. Nous pouvons également constater qu'il n'y a pas d'études portant sur la caractérisation des couches de manière *in situ* pendant leurs croissances. Néanmoins, les auteurs s'accordent sur le fait que c'est une augmentation locale du pH qui régit les réactions de conversion chimique.

I.3.2.4 Résistance à la corrosion des TCP

La tenue à la corrosion de la TCP serait assurée par le ralentissement de la réduction du dioxygène au niveau de la surface de l'aluminium selon Guo et Frankel [4] d'après leurs mesures électrochimiques (cf. Figure I.19). Une augmentation du potentiel de corrosion vers des valeurs plus nobles a également été constatée.

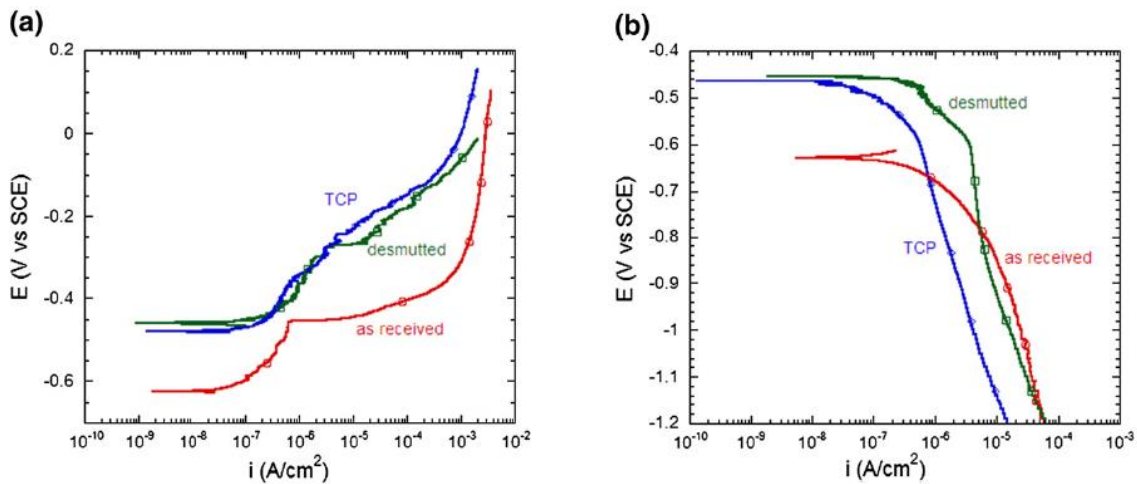


Figure I.19 : Courbes de polarisation potentiodynamique a) anodique et b) cathodique dans une solution Harrison (0,05 % massique NaCl et 0,35 % massique $(NH_4)_2SO_4$) [4]

Boyer *et al.* [57] ont comparé la résistance à la corrosion d'un revêtement TCP sur un alliage 2024-T3 avec d'autres revêtements à base de cérium et tungstène. Ils attribuent la meilleure résistance à la corrosion des TCP à la nature de la couche mais aussi à son épaisseur et sa structure, bi-couche, avec une couche externe peu poreuse et une couche interne continue jouant le rôle de barrière à la corrosion (cf. Figure I.20).

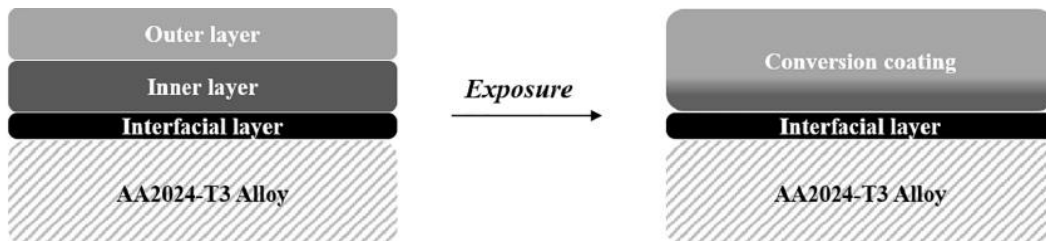


Figure I.20 : Schéma de l'évolution d'une couche TCP après une exposition de 245 h dans 0,1 mol/L Na_2SO_4 et 10^{-3} mol/L NaCl [57]

Carreira *et al.* [65] ont montré une amélioration de la tenue à la corrosion d'alliages d'aluminium 2024 avec un revêtement TCP. Les analyses ont reposé sur des mesures d'impédance et des tests en brouillard salin.

La présence de Cr(VI), qui induit l'effet « auto-cicatrisant » au sein de la couche, est discutée au sein de la littérature. Selon Qi *et al.* [54], le Cr(VI) pourrait s'être formé en même temps que la couche à cause de la présence de dioxygène. Ce dernier se réduirait en peroxyde d'hydrogène qui oxyderait ensuite le Cr(III) en Cr(VI). Une diffusion du Cr(VI) dans le bain est envisagée dans cette étude. Dans une autre étude, Qi *et al.* [7] ont estimé la présence de Cr(VI) au sein de la surface enrichie en Cr à 2 % atomique (at). Dans des travaux plus récents, Qi *et al.* [66] ont montré que l'ajout de Fe(II) permet d'empêcher la formation de Cr(VI) au cours de la croissance du revêtement. Les auteurs ont proposé un mécanisme reposant sur l'oxydation préférentielle du fer par le peroxyde d'hydrogène (généralisé par la réduction de l'oxygène) sur les sites cathodiques, il y a par conséquent moins de peroxyde d'hydrogène disponible pour oxyder le Cr(III).

Li *et al.* [52] n'ont pas observé la formation de Cr(VI) immédiatement après la formation du revêtement. En revanche, ils ont détecté la formation de Cr(VI) après une période de séchage ou après l'exposition dans des solutions électrolytes (1 à 14 jours) notamment à proximité des piqûres. Les auteurs ont supposé l'oxydation du Cr(III) due à la présence locale de H₂O₂, ce dernier étant un produit de la réduction de l'oxygène au niveau des intermétalliques riches en cuivre.

D'autre part, la présence de Cr(VI) n'a pas été observée dans d'autres études [29], [53]. La présence de Cr(VI) dans les couches de conversion TCP n'est donc pas clairement établie et est encore discutable.

I.4 La préparation des surfaces avant la conversion chimique

Les prétraitements de surface permettent de préparer et standardiser la surface avant dépôt de la couche de conversion. Il existe plusieurs types de prétraitements : les traitements mécaniques, les traitements par voie électrochimique, les traitements à base de solvant organique et les traitements par immersion dans des bains aqueux [67].

Dans le cadre de cette thèse, l'étude porte sur les prétraitements par immersion de la pièce. Il s'agit de ceux qui sont utilisés dans l'industrie aéronautique car ils sont économiques et faciles à mettre en œuvre. Ces traitements sont réalisés par immersion dans un bain de dégraissage suivi d'un bain de décapage. Il existe 2 grandes familles de prétraitements utilisées en aéronautique [29] :

1. Un dégraissage fortement alcalin (pH > 11) dit « *etching* » qui décape également la pièce, suivi d'un blanchiment dit « *de-smutting* ».
2. Un dégraissage alcalin doux (9 < pH < 11) dit « *degreasing* » qui nettoie la pièce, suivi d'un décapage fortement acide dit « *pickling* » ou « *deoxidizing* » qui désoxyde la surface et enlève les intermétalliques de la surface afin de reformer un nouvel oxyde.

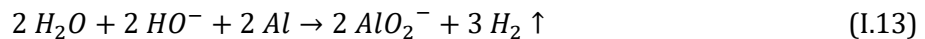
Dans le cadre de l'étude présentée ici, les travaux porteront sur la deuxième famille de décapage et notamment le décapage fortement acide.

I.4.1 Les grandes familles de préparation de surface chimique

I.4.1.1 Dégraissage alcalin décapant puis blanchiment

I.4.1.1.1 Dégraissage alcalin décapant

Les dégraissants à action décapante sont souvent formulés à base de soude caustique, ce qui permet de dissoudre une grande quantité d'aluminium selon la réaction :



Le dégagement gazeux peut participer au décrochage des souillures superficielles. Les pièces traitées présentent une surface noircie par la formation d'oxydes métalliques issus des éléments d'alliages (« *smut layer* »).

Gharbi *et al.* [68] ont étudié l'effet d'un décapage à la soude à chaud par ICP-OES *in situ*. Il a été observé une dissolution sélective de l'aluminium conduisant à un enrichissement en cuivre. Les analyses ont également révélé un rejet spécifique de certaines particules : S-Al₂CuMg et Al₇CuFe. Cet enrichissement en cuivre à l'issue d'un décapage à la soude a également été observé récemment par Tiringier *et al.* [9] et précédemment par Liu *et al.* [69] et Rangel *et al.* [70]. Cet enrichissement était alors attribué à la dissolution sélective de la phase S- Al₂CuMg selon Rangel *et al.* [70]. Pires *et al.* [71] ont constaté la formation de cavités à l'issue de la dissolution de particules intermétalliques. De plus Gharbi *et al.* [68], ont constaté la formation d'une couche d'oxyde/hydroxyde d'aluminium où des intermétalliques sont incorporés ainsi qu'une fine couche de cuivre en extrême surface causée par la dissolution sélective de l'aluminium.

I.4.1.1.2 Blanchiment

L'étape de blanchiment aide à l'enlèvement des oxydes métalliques issus des éléments d'alliages qui noircissent la pièce. Il s'agit d'un décapage dans une solution acide, souvent l'acide nitrique ou l'acide sulfo-chromique, qui permet la dissolution de la couche résiduelle et la passivation de la matrice [9], [68]. La surface a alors une apparence métallique.

Gharbi *et al.* [68] ont constaté la dissolution instantanée de la couche d'hydroxydes formée lors du dégraissage. Ils ont également constaté des cavités, des résidus de particules (riches en Fe, Mn

et Cu) ainsi que la présence d'une couche résiduelle de cuivre. La morphologie d'un échantillon au cours de la séquence de prétraitement est présentée en Figure I.21. Le décapage à la soude suivi d'un blanchiment à l'acide nitrique a été étudié par d'autres auteurs. Par exemple, Tiringier *et al.* [9] ont constaté la présence de particules riches en cuivre à la texture d'éponges poreuses (intermétalliques résiduels désalliés) sur un alliage 7075 mais pas sur un alliage 2024. Qi *et al.* [7] ont eu la même observation à l'issue d'un décapage commercial sur du 2024. L'enrichissement en cuivre à l'issue de la séquence de prétraitement a également été constaté par ces 2 auteurs.

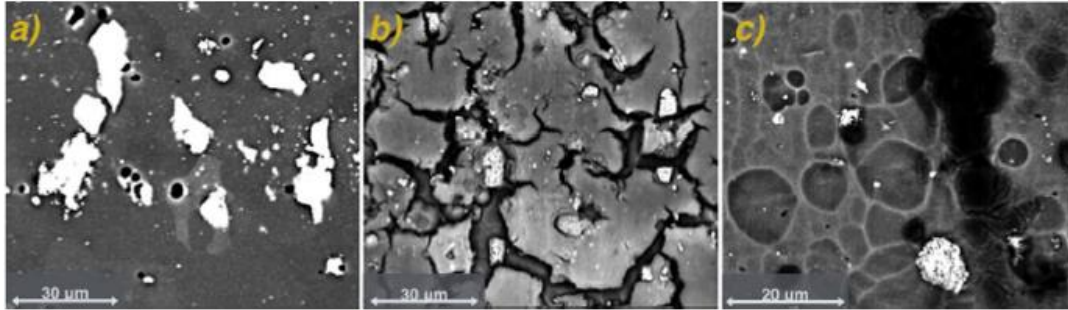


Figure I.21 : Clichés MEB d'un a) échantillon 2024-T3, b) après immersion dans un bain de soude à 60 °C et c) blanchiment dans un bain d'acide nitrique [68]

La cinétique du blanchiment a été proposée par Harvey *et al.* [72] selon un modèle en 3 étapes pour un alliage 2024-T3 :

1. Les oxydes résiduels se dissolvent (principalement MgO).
2. Si l'acide est assez décapant, tous les oxydes résiduels sont éliminés et le décapage de la matrice sous-jacente commence. A cette étape, chaque élément doit atteindre un équilibre entre accumulation à l'interface métal/oxyde et vitesse de dissolution. Cela se traduit par l'accumulation progressive d'éléments d'alliage par dissolution préférentielle de l'aluminium.
3. L'équilibre entre dissolution et croissance de l'oxyde ainsi que celui de l'accumulation des éléments d'alliages sont atteints. Une couche riche en cuivre est alors observée sous l'aluminium.

I.4.1.2 Dégraissage alcalin doux puis décapage acide

I.4.1.2.1 Dégraissage alcalin doux

Pour cette séquence, le dégraissage a pour but de nettoyer le substrat. Le dégraissant est composé d'une base faible, à base de silicate ou de triéthanolamine par exemple, pour solubiliser les corps gras par saponification, ainsi que de tensioactifs pour émulsifier les contaminants organiques insaponifiables [73].

Normalement le dégraissage ne provoque pas l'attaque du substrat s'il est utilisé dans une gamme de pH inférieur à 11 mais il est possible d'observer une légère attaque si le pH est aux alentours de 10-11.

Viroulaud *et al.* [5] ont étudié l'influence du dégraissant Sococlean à base de triéthanolamine ($N(Et(OH))_3$) sur l'aluminium pur (99,999 %) et l'alliage 2024-T351. Il a été observé une diminution de l'épaisseur de l'oxyde pour chacun des substrats. De plus, pour l'alliage, cela provoque un enrichissement en cuivre au niveau des intermétalliques Al-Cu qui entraîne une augmentation locale de l'épaisseur d'oxyde car le bain semble oxyder le cuivre.

Ely [53] a mis en évidence par XPS et ToF-SIMS la différence de composition entre la couche d'oxyde formée au niveau de la matrice et celle au-dessus des intermétalliques après un dégraissage Sococlean. Le cuivre est présent dans la couche d'oxyde même au niveau de la matrice d'aluminium. De plus les mesures AFM ont montré que les intermétalliques étaient en relief par rapport à la matrice mais des trous ont également été observés, s'expliquant par le déchaussement des intermétalliques. Il y aurait donc une dissolution préférentielle de la matrice d'aluminium au cours de ce dégraissage.

I.4.1.2.2 Décapage acide

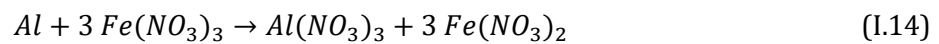
Le décapage acide désoxyde la surface du substrat afin de retirer les intermétalliques, sensibles à la corrosion localisée, pour avoir une surface enrichie en aluminium. Une solution de décapage contient souvent de l'acide nitrique pour dissoudre la couche d'oxyde. Cependant l'acide nitrique seul n'étant pas assez efficace pour retirer toutes les particules intermétalliques, il est souvent utilisé en combinaison avec d'autres acides comme l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, l'acide fluorhydrique ou l'acide bromique [73].

Hughes *et al.* [74] ont étudié l'influence des acides nitrique, sulfurique, phosphorique avec ou sans addition de HF et $Na_2S_2O_8$. Cela a permis d'établir un modèle de la cinétique du décapage en 3 étapes, similaires à celles du blanchiment obtenues par Harvey *et al.* [72]. Dans un premier temps, il y a une dissolution préférentielle des composants restant après le dégraissage comme les oxydes de magnésium et de zinc ou les phases silicatées issues du dégraissage qui sont préférentiellement dissoutes. Ensuite, les oxydes restant en surface sont complètement éliminés et le décapage de la matrice commence. Il y a alors un équilibre qui cherche à s'établir entre dissolution et accumulation des éléments d'alliages ainsi que la formation ou dissolution d'oxydes en surface. Au cours de la dernière étape, si l'acide a un taux de décapage suffisant, l'équilibre entre formation d'oxydes et dissolution tend fortement vers la dissolution et aucune accumulation d'éléments d'addition n'est observée en surface après décapage. Les acides seuls ont un taux d'attaque très faible, mais l'ajout d'acide fluorhydrique permet d'augmenter ce taux d'un ordre de grandeur

multiplié par 2 à 5 en fonction de l'acide. L'aspect sombre laissé par les décapages H_3PO_4 -HF et H_2SO_4 -HF s'explique par la dissolution préférentielle du fer, du magnésium et du manganèse laissant une couche riche en oxyde de cuivre (« *smut layer* »). Au contraire c'est une finition mate métallique qui est obtenue avec HNO_3 -HF. L'ajout de $Na_2S_2O_8$, en plus de HF, permet de faciliter l'enlèvement du silicium issu de l'étape de dégraissage. L'effet est contrasté sur le taux d'attaque mais il a été observé une croissance de la couche d'oxydes issus des éléments d'alliage pour H_3PO_4 et HNO_3 . Finalement, seules les solutions HNO_3 -HF et HNO_3 -HF- $Na_2S_2O_8$ atteignent la dernière étape du décapage. L'acide nitrique a été étudié par d'autres auteurs. Liu *et al.* [12] ont ainsi montré que l'acide nitrique concentré seul provoque un enrichissement en cuivre similaire à celui obtenu après un décapage alcalin. Ceci a été aussi observé par Moffit *et al.* [10] qui ont montré que l'acide nitrique peut être utilisé pour enlever les oxydes de cuivre en surface mais pas pour diminuer l'enrichissement en cuivre sous une couche d'oxyde établie.

Jusqu'à récemment c'était le décapage sulfo-chromique qui était le plus utilisé en raison de son efficacité. Ce décapage permet de coupler l'action dissolvante de l'acide sulfurique avec le pouvoir oxydant de l'acide chromique. Cependant, il est nécessaire d'avoir des alternatives en raison de la toxicité du chrome [29].

Les décapants, à base d'acide nitrique, acide sulfurique et nitrate de fer, sont alors apparus en remplacement. Le Fe(III) permet d'oxyder l'aluminium selon la réaction (I.14) [75]:



Les nitrates permettent l'attaque préférentielle des particules riches en cuivre, ils aident donc à l'enlèvement des particules intermétalliques [76]. L'acide sulfurique est conservé pour son action dissolvante. Toh *et al.* [77] ont prouvé que ces décapants étaient les plus efficaces pour attaquer l'oxyde natif lorsqu'ils sont dopés à l'acide fluorhydrique. La vitesse de décapage est alors proche de celle du décapant sulfo-chromique. Plusieurs études ont porté sur les effets du décapage sulfo-ferro-nitrique.

Au cours du décapage certains auteurs rapportent une nanotexturation de la matrice, généralement sous le nom de « *scalloped surface* ». Cette nanotexturation, provoquée par l'attaque acide a été observée par Harvey *et al.* [72] sur un alliage 2024-T3 décapé par un mélange d'acide bromique et nitrique. Cet effet a aussi été rapporté sur un alliage 7475-T7651 par Toh *et al.* [77] lors d'un décapage composé des acides nitrique et fluorhydrique ainsi que de Fe(III). Verdalet-Guardiola [58] a aussi observé la formation d'une surface texturée après décapage sulfo-ferro-nitrique.

Les différentes études qui existent dans la littérature se sont également intéressées à l'évolution de la morphologie de surface. Guo et Frankel [4] ont remarqué un enlèvement partiel à total des intermétalliques, laissant des cavités rondes et irrégulières à la surface de l'alliage 2024.

Viroulaud *et al.* [5] ont étudié l'impact du décapant Turco Smutgo NC sur la morphologie de l'aluminium pur et la nuance 2024. Il a été constaté une destruction totale de l'oxyde natif au profit de la formation d'un oxyde plus fin (≤ 2 nm). Des fluorures d'aluminium ont également été créés en surface à partir du fluor contenu dans le bain. Plusieurs effets ont été observés au niveau des particules intermétalliques de l'alliage, notamment une dissolution/déchaussage de la majorité des intermétalliques grossiers et des précipités durcissant laissant une rugosité importante en accord avec les travaux de Guo et Frankel [4].

L'évolution de la morphologie de surface est dépendante du bain de décapage utilisé. Verdalet-Guardiola [58] a observé des disparités sur le taux de décapage des intermétalliques (uniquement les particules grossières) de différents bains sulfo-ferro-nitrique. Après l'utilisation d'un bain modèle, il ne reste presque plus d'intermétalliques alors qu'avec un bain Bonderite il subsiste de nombreux intermétalliques.

L'attaque des particules intermétalliques diffère en fonction de l'acide utilisé mais un acide n'attaque pas tous les types de particules intermétalliques de façon homogène. Alba-Galvín *et al.* [78] ont ainsi classé les effets d'un décapage Turco Smut Go NC en fonction de la nature des intermétalliques d'un alliage 2024-T3. Les clichés MEB sont présentés en Figure I.22. Les particules Al-Cu-Mn-Fe-(Si) ne sont pas affectées. Les particules Al-Cu-Mg (incluant les phases S et θ) sont déchaussées laissant à leurs places des cavités (en blanc, Figure I.22, B)) ou se désallient (en rouge, Figure I.22, B)) avec un enrichissement en cuivre. Les auteurs ne dissocient pas les phases S et θ dans leurs analyses EDX. L'enrichissement en cuivre de la surface au cours du décapage a été mis en évidence par de nombreux autres auteurs [5], [7], [9]–[12].

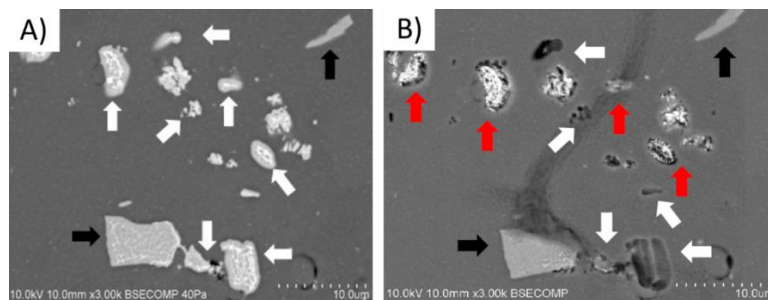


Figure I.22 : Clichés MEB d'un alliage 2024-T3 A) avec l'indentification des intermétalliques Al-Cu-Mg (blanc) et Al-Cu-Fe-Mn(-Si) (noir) puis B) après une séquence de prétraitement chimique [78]

L'étude de Liu *et al.* [12] a révélé l'augmentation de l'enrichissement en cuivre d'un facteur 15 entre 30 s et 300 s d'immersion d'un alliage 2024-T3 dans de l'acide nitrique. Les auteurs ont aussi

mis en évidence la formation d'une couche de cuivre de 1 nm d'épaisseur à l'interface métal/oxyde au bout de 300 s d'immersion.

Viroulaud [29] a estimé, à partir d'analyses XPS, l'enrichissement en cuivre à 21 % à la surface d'un alliage 2024-T3 décapé dans un bain de décapage sulfo-ferro-nitrique. Cet enrichissement s'explique par la dissolution sélective de Mg et Al mais l'hypothèse de la redéposition de cuivre métallique est en plus envisagée. La dissolution des particules intermétalliques provoque une augmentation locale des ions Cu^{2+} dans le bain au voisinage de l'interface alliage/bain en présence d'aluminium métallique (puissant réducteur $E_0(\text{Al}^{3+}/\text{Al}^0) = -1,66 \text{ V/ENH}$), ce qui peut provoquer la redéposition de cuivre métallique, de façon homogène, à la surface des alliages selon la réaction $\text{Cu}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Cu}^0$ juste sous la couche d'oxy-fluorure d'aluminium.

Cet enrichissement en cuivre localisé au niveau de l'interface métal/oxyde a également été observé par Vander Kloet *et al.* [11] après un décapage Sanchem 1000 sur un alliage 2024-T3. Le profil XPS d'un échantillon est présenté en Figure I.23. Les auteurs ont également noté un enrichissement en fer à l'interface métal/oxyde et la formation d'un oxyde plus épais.

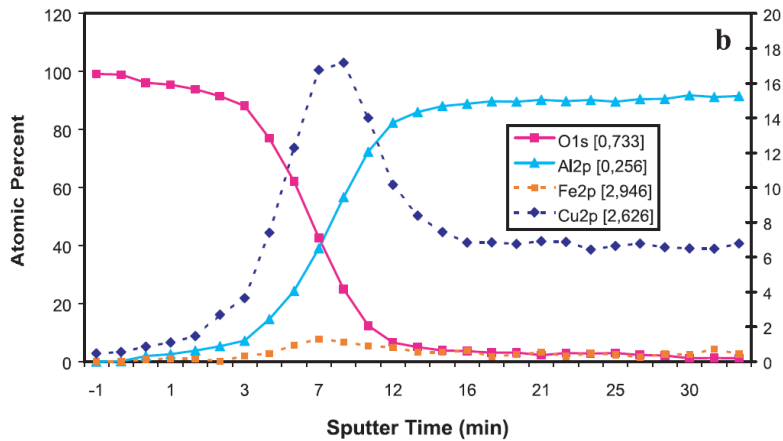


Figure I.23 : Profil XPS en profondeur sur un échantillon d'alliage 2024-T3 désoxydé dans une solution de Sanchem 1000 [11]

Au cours de ses travaux de thèse, Ely [53] n'a observé qu'un faible enrichissement en cuivre d'un échantillon décapé dans un bain de type Socosurf, ce qui pourrait s'expliquer par l'attaque lente de la surface et la faible durée d'immersion (5 min). En revanche, Verdalet-Guardiola [58] a pu observer un recouvrement de la surface par le cuivre après un décapage Socosurf.

Hughes *et al.* [79] se sont intéressés à la cinétique et aux conséquences du décapage sur un alliage 2024. Dès 5 min d'immersion, ils ont observé un enrichissement en cuivre à la fois oxydé et métallique. Pour des durées plus longues, un enrichissement a également été constaté, ce qui provoquerait des défauts pour les couches de conversion selon les auteurs.

La préparation de surface suivant un dégraissage alcalin doux puis un décapage acide modifie donc la surface de l'alliage d'aluminium pour former un nouvel oxyde. Au niveau de la structure de l'alliage il apparaît souvent une nanotexturation de la matrice et une attaque des particules intermétalliques qui peut aboutir à leur dissolution ou leur déchaussement. Un fort enrichissement en cuivre a été observé par de nombreux auteurs. Tous ces effets découlant de la préparation de surface vont avoir un impact sur la formation de la couche de conversion. Il est donc intéressant d'étudier l'impact de la préparation de surface sur la couche de conversion.

I.4.2 Effets de la préparation de la surface sur les couches de conversion TCP

La préparation de surface et la conversion chimique doivent parfaitement concorder pour permettre la croissance d'un revêtement résistant. En effet, tous les décapages ne sont pas adaptés à tous les procédés de conversion chimique [7]. Certains auteurs ont montré une altération de l'homogénéité du revêtement, pouvant s'expliquer par des conditions de décapage trop agressives ou des durées d'immersion trop longues [4], [5], [8].

Viroulaud [29] a montré qu'il n'y a pas d'effets notables du dégraissage alcalin doux sur la composition et l'épaisseur de la couche, en revanche le décapage sulfo-ferro-nitrique engendre la détérioration de la couche TCP qui est alors discontinue et a tendance à s'exfolier (cf. Figure I.24). Plusieurs facteurs peuvent être à l'origine de ces défauts. Il y a l'augmentation de l'épaisseur de la couche qui implique une déshydratation plus importante et nuisible, ou encore la rugosité locale qui est plus importante après le décapage, mais ce n'est pas problématique pour la couche qui se forme en fond de cavité. La détérioration pourrait être liée à la présence des particules intermétalliques et de l'oxyde natif. D'une part, la couche est enrichie en chrome et plus épaisse au niveau des intermétalliques. D'autre part, l'oxyde natif pourrait permettre l'inhibition de la réaction de conversion. Il a alors été constaté, à la suite de mesures électrochimiques et de tests en brouillard salin, que le meilleur prétraitement semble être un simple dégraissage.

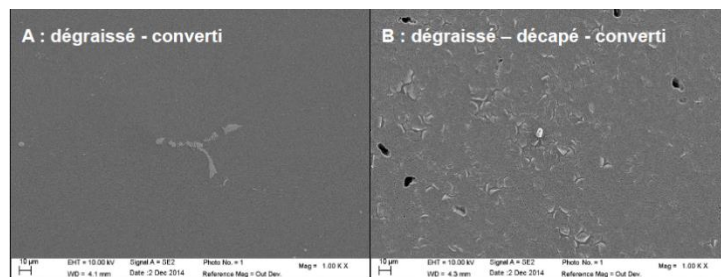


Figure I.24 : Clichés MEB d'un échantillon AA2024 A) dégraissé puis converti et B) dégraissé, décapé puis converti [29]

Li *et al.* [8] ont également montré l'importance du décapage sur le dépôt ultérieur de la couche de conversion. En effet, un décapant sulfo-ferro-nitrique commercial (Smut-Go) contenant des

fluorures a été testé sur 2024-T3 et les auteurs concluent sur le fait que de trop longues expositions à ce décapant créent beaucoup de défauts à la surface. Cela induirait un dépôt moins homogène de la couche, réduisant ses propriétés de protection.

Qi *et al.* [7] ont étudié l'influence d'un prétraitement commercial Oxidite d-30 et d'un prétraitement à l'acide nitrique sur une couche de conversion déposée sur un alliage 2024-T351. Les auteurs ont montré que les prétraitements ont une influence majeure sur la tenue à la corrosion de la TCP, celle-ci étant meilleure pour le prétraitement commercial. Ce bain était responsable de la présence de particules à la texture spongieuse riches en cuivre, probablement des phases S désalliées (non observées pour le traitement dans l'acide nitrique) et il laisse moins de résidus des autres particules intermétalliques.

Guo *et al.* [4] ont étudié la formation de couches TCP après 2 prétraitements dont l'un à base de silicates. Ils n'ont pas constaté d'effets marquant sur la formation des couches de conversion, ce qui pourrait être dû à des surface similaires à l'issue du prétraitement.

Qi *et al.* [80] se sont intéressés au rôle du cuivre lors de la conversion chimique. Ils ont étudié l'influence de l'ajout de sulfate de cuivre au bain de conversion Surtec 650. Les auteurs ont montré la formation de clusters de cuivre à la surface du substrat, celle-ci est plus importante lorsque la concentration en sulfate de cuivre est grande. L'étude du suivi de l'OCP a montré d'importantes modifications dues à l'ajout de CuSO_4 , comme présenté en Figure I.25. Le potentiel final est d'autant plus grand que la concentration en CuSO_4 est importante. Qi *et al.* [80] attribuent l'augmentation du potentiel final à l'augmentation des réactions de réduction de l'oxygène en surface de l'alliage en relation avec la présence de cuivre. La couche formée dans le bain avec 0,5 g/L de CuSO_4 présente de nombreuses fissures et autres défauts laissant la surface d'aluminium non recouverte alors qu'ils sont négligeables à 0,05 g/L.

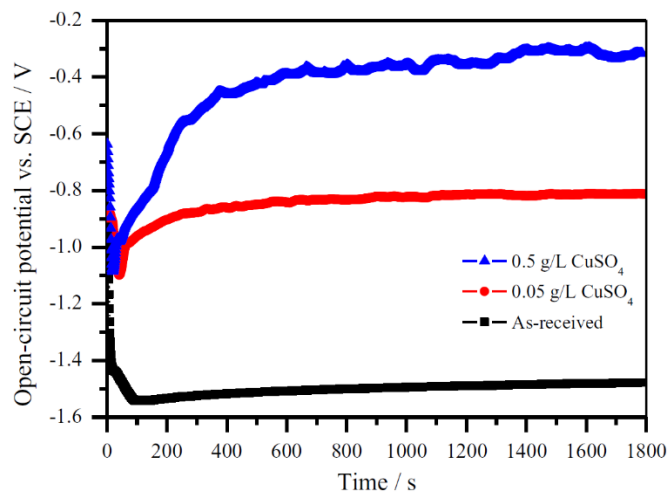


Figure I.25 : Suivi de l'OCP de l'aluminium pur au cours de conversions chimiques dans un bain Surtec 650 avec ajout de 0,05 g/L et 0,5 g/L de CuSO_4 [80]

Verdalet-Guardiola *et al.* [81] se sont également intéressés à l'influence du cuivre sur les couches de conversion. Ils ont ainsi montré que le cuivre accélère la cinétique de conversion pour former une couche plus épaisse, ce qui pourrait induire des contraintes dans le revêtement et ultérieurement engendrer un détachement de la couche.

Saillard *et al.* [82] ont constaté une influence de l'état de surface d'un alliage 2024-T3, avec ou sans vieillissement artificiel (à 190 °C), sur la couche de conversion TCP. En effet, le taux de couverture en Cu augmente avec la durée du vieillissement. La couche est plus épaisse mais contient plus de défauts sur les échantillons qui ont été vieillis longtemps, menant à de moins bonnes résistances à la corrosion.

Guo et Frankel [4] ont remarqué qu'un échantillon seulement décapé au Turgo Smut-go NC (« *desmutted* ») présente un comportement similaire (pour la branche anodique) à celui converti, montrant que le décapage est une étape clef dans le procédé de conversion (cf. Figure I.19).

Au cours de ses travaux de thèses, Ely [53] a montré que la couche TCP apporte une protection anodique à un échantillon qui a été préalablement désoxydé, indiqué par l'apparition d'un plateau anodique. En revanche il n'a pas été constaté de protection cathodique.

Les différentes études présentées ici montrent que l'étape de prétraitement peut permettre d'augmenter la résistance à la corrosion de la couche de conversion. Néanmoins, le prétraitement de la surface peut engendrer la formation de défauts dans la couche de conversion dus à l'état des intermétalliques résiduels et/ou un épaissement du revêtement dégradant les propriétés anti-corrosion du revêtement. Il apparaît donc essentiel d'avoir un couple de conditions optimales pour le prétraitement et la conversion chimique. Certains auteurs se sont précisément intéressés au rôle du cuivre dans la conversion chimique et leurs conclusions convergent vers un effet néfaste d'une trop grande quantité de cuivre. Or nous avons constaté dans la partie I.4.1.2.2 Décapage acide (page 34) que les prétraitements acides engendrent un enrichissement en cuivre au sein de la surface.

I.5 Conclusion

L'aluminium et ses alliages ont été abondamment étudiés. Chaque série d'alliage a ses propres caractéristiques qui vont définir son utilisation finale. Dans le cadre de cette thèse l'alliage 2024-T3, à hautes propriétés mécaniques, sera plus particulièrement étudié pour son application dans le domaine aéronautique. C'est un alliage qui présente de nombreuses particules en raison du traitement thermique et de l'étape de laminage qu'il subit. Ces particules sont globalement de 2 types : Al-Cu-Fe-Mn et Al-Cu-Mg (dont les phases θ -Al₂Cu et S-Al₂CuMg). La microstructure de l'alliage 2024-T3 lui confère une sensibilité à la corrosion localisée, ce qui ne permet de l'utiliser

dans le domaine aéronautique sans traitement de protection à la corrosion. Les couches de conversion constituent une solution très répandue dans le domaine. Historiquement, les auteurs se sont d'abord penchés sur l'étude de couches de conversion au chrome hexavalent qui ont prouvé leur efficacité et ont été développées à l'échelle industrielle. Cependant les nouvelles normes conduisent à une limitation de l'utilisation du Cr(VI) (classé CMR) en raison de sa dangerosité pour l'homme et l'environnement. Les recherches se sont donc orientées sur l'étude de couche de conversion sans Cr(VI), et ce sont les couches de conversion au chrome trivalent qui se sont présentées comme un bon candidat. Les couches de conversion au chrome trivalent ont un mécanisme de dépôt qui diffère de celui des couches au chrome hexavalent. En effet, il repose sur une réaction due à une augmentation locale du pH tandis que la conversion au chrome hexavalent est régie par une réaction d'oxydo-réduction entre l'aluminium et le chrome (VI). Cependant le mécanisme n'est pas clairement établi et il existe plusieurs théories selon les auteurs. L'apport de résistance à la corrosion a été prouvé par plusieurs auteurs. Il est intéressant de noter une divergence sur la présence de Cr(VI) dans les couches de conversion, notamment après vieillissement ou exposition à des milieux corrosifs. Afin de préparer et standardiser la surface avant dépôt de la couche de conversion, une étape de préparation de la surface précède la conversion. Ici nous avons décrit les traitements par immersion dans des bains aqueux. La préparation de surface et la conversion chimique doivent parfaitement concorder pour permettre la croissance d'un revêtement résistant. La préparation de surface apparaît donc comme une étape clef du procédé de conversion chimique. Celle-ci modifie la surface en provoquant une nanotexturation de la matrice, l'attaque des particules intermétalliques conduisant à leur dissolution/déchaussage et à un fort enrichissement en cuivre. L'enrichissement en cuivre apparaît comme un élément néfaste pour la tenue à la corrosion des couches de conversion. Pour obtenir une couche de conversion avec de bonnes performances, il est essentiel de trouver des conditions optimales pour un couple de bains de prétraitement et de conversion.

Nous avons donc vu ici le rôle clef du prétraitement dans la conversion chimique. En dépit de nombreuses études sur les prétraitements acides sur les alliages 2024, peu d'entre elles se sont spécifiquement intéressées à l'enrichissement en cuivre. C'est pourquoi nous avons choisi d'étudier l'influence de plusieurs décapages à base d'acides nitrique et sulfurique sur la surface d'un alliage 2024-T3 avec un intérêt principalement porté sur le cuivre. Nous regarderons en détail l'enrichissement en cuivre ainsi que son environnement chimique. Certains décapages seront sélectionnés pour comparer leurs effets sur la conversion chimique. Nous chercherons à déterminer l'impact de l'enrichissement en cuivre sur les couches de conversion mais aussi l'influence de la modification de morphologie de la surface. Nous regarderons aussi si la croissance de la couche est modifiée par la préparation de surface.

Pour comprendre l'influence du prétraitement sur les couches de conversion, nous nous sommes intéressés à un système déjà connu : les couches au chrome trivalent. Aujourd'hui la recherche se tourne aussi vers des couches de conversion exemptes de chrome [3], [48], [60]. Les plus répandues sont aujourd'hui les couches à base de terre rares (Cérium ou Lanthane) [6], [83]–[90] et à base de permanganate [91]–[99]. Il y a aussi d'autres types de couches présentes dans la littérature, comme celles à base de molybdène [100], [101], de tungstène [57], [100], [102], [103] ou encore de vanadium [104]–[107].

A RETENIR :

- Les décapages acides engendrent un enrichissement en cuivre et modifient la morphologie de la surface.
- La préparation de surface est une étape clef dans le procédé de conversion chimique.
- Les couches TCP sont composées de nodules et mesurent jusqu'à la centaine de nanomètre. Leur structure est de type bicouche avec la couche externe riche en oxyde/hydroxyde de chrome et zirconium et la couche interne riche en fluoroaluminate.
- Le mécanisme de formation n'est pas clairement établi mais est régi par une augmentation locale du pH. La croissance est différente sur la matrice et sur les particules intermétalliques.

Chapitre II : Matériaux, techniques et méthodes expérimentales

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

II.1 Matériaux utilisés

II.1.1 Al pur

L'aluminium pur a été fourni par la société GoodFellow. Il a été certifié avec une pureté de 99,9999 % at. Le certificat d'analyse délivré par le fournisseur indique que des impuretés ont été détectées, notamment le silicium à 2,0 ppm et le fer à 1,9 ppm.

II.1.2 Alliage 2024-T3

L'alliage a été fourni par l'IRT-M2P (Institut de Recherches Technologiques : Matériaux Métallurgie et Procédés) sous la forme de tôles de 2 mm d'épaisseur. Cet alliage a été choisi pour sa sensibilité à la corrosion localisée et parce qu'il est très répandu dans l'industrie aéronautique. La composition de l'alliage 2024 est donnée dans le Tableau II.1 :

Tableau II.1 : Composition chimique de l'alliage 2024 [15]

2024	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Autres	Al
% massique	0,5	0,5	3,8-4,9	0,30-0,9	1,2-1,8	0,10	0,25	0,15	≤ 0,15	Reste

L'alliage subit un traitement T3. La séquence de traitement suivie selon la norme NF EN 515 est une mise en solution (495 ± 5 °C) suivie d'un écrouissage à froid puis d'une maturation à température ambiante pendant un minimum de 4 jours [17], [23].

II.1.3 Al₂Cu

L'échantillon d'alliage Al-Cu avec 33 % at de cuivre cristallisé selon la phase θ -Al₂Cu a été fourni par le laboratoire de physico-chimie des surfaces (PCS) de Chimie ParisTech. Cet échantillon se présente sous forme de pastilles de 2 mm d'épaisseur. Il a été choisi pour étudier l'influence des intermétalliques θ -Al₂Cu présents dans l'alliage 2024-T3.

II.2 Préparation des surfaces

II.2.1 Echantillons utilisés

Les techniques de caractérisation des surfaces présentes au laboratoire imposent de travailler sur des échantillons de petites dimensions. Les différents échantillons utilisés sont présentés en Figure II.1.

Les échantillons ont été découpés en carré d'environ 1 cm de côté puis percés d'un trou de 1 mm de diamètre dans un angle. Ce trou permet d'insérer un fil de téflon pour suspendre l'échantillon à la verticale lors de l'immersion dans les bains de traitement de surface.

Concernant les mesures électrochimiques, la géométrie du porte échantillon nécessite l'utilisation d'échantillons ronds. Ces échantillons ont été obtenus par emboutissage. Ils ont un diamètre de 1,5 cm.

Tous les échantillons utilisés proviennent d'un même lot.

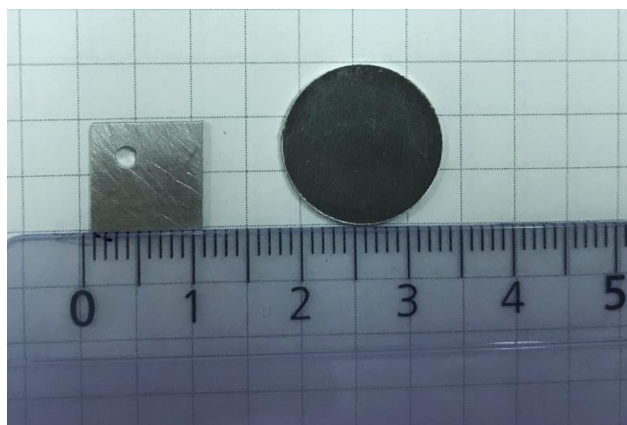


Figure II.1 : Photo des différentes tailles d'échantillons utilisés

II.2.2 Polissage

Afin de réaliser les analyses fines de surface, les échantillons sont d'abord polis sur papier abrasif de carbure de silicium aux grades 1200 puis 2400. Ils sont ensuite polis sur des disques en feutre avec des solutions d'alumine en suspension de granulométrie 2-3 μm , 1 μm et 0,3 μm pour l'obtention d'un polissage miroir. Les disques et les solutions de polissage utilisés proviennent de la société ESCIL. Les faces profils et les faces arrières ont été polies sur papier abrasif de carbure de silicium au grade 1200 afin d'assurer l'homogénéité des échantillons pour les mesures réalisées par spectroscopie d'émission de plasma à couplage inductif.

Les échantillons ont ensuite été nettoyés par des passages successifs de 2 min dans une cuve à ultrasons, d'abord dans de l'isopropanol (propan-2-ol) puis dans de l'éthanol. Ils sont rincés une dernière fois à l'eau ultra pure (18,2 M Ω .cm) avant d'être séchés à l'air comprimé filtré.

Les échantillons reposent la nuit au dessiccateur avant la réalisation des traitements de surface.

II.3 Traitement des échantillons

Le traitement de surface des échantillons comprend plusieurs étapes qui sont représentées dans la Figure II.2. Ces étapes sont utilisées à l'échelle industrielle pour la conversion chimique.

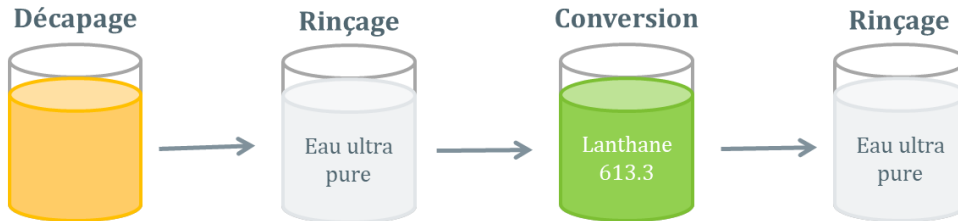


Figure II.2 : Schéma d'une ligne de traitement de surface utilisée

Les bains, d'environ 75 mL, ont été montés avec de l'eau ultra pure d'une résistivité de 18,2 M Ω .cm. Les bains sont contenus dans des béchers de 100 mL. Ils ont été utilisés pour 3 échantillons au maximum. Une photo de la ligne utilisée est présentée en Figure II.3.

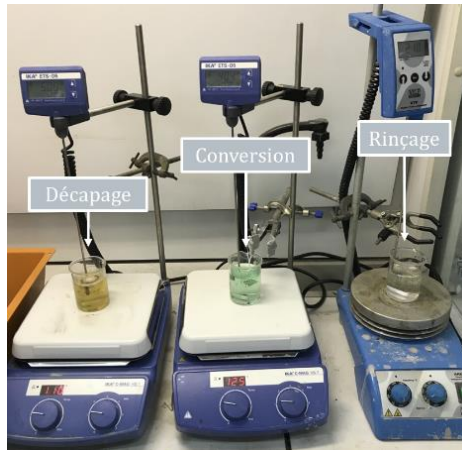


Figure II.3 : Photo d'une ligne de traitement de surface utilisée

II.3.1 Décapage

Plusieurs bains de décapage ont été utilisés : des bains modèles ainsi que le bain commercial Socosurf de la société Socomore. Le bain Socosurf est composé d'acide sulfurique, d'acide nitrique et d'un sel de fer (III). Les conditions d'utilisation sont détaillées dans le Tableau II.2. Ce bain permet de dissoudre l'oxyde natif présent en surface des alliages d'aluminium pour augmenter la réactivité du substrat métallique mais aussi de dissoudre/déchausser les particules intermétalliques. Ce bain a été développé pour se substituer au décapage sulfochromique précédemment utilisé.

Afin d'étudier l'influence de chacun des composants d'un bain sulfo-ferro-nitrique de type Socosurf, des bains modèles, notamment à base d'acides sulfurique et nitrique ont été préparés. L'ajout d'un sel de fer (III) a également été étudié.

A la suite du décapage, les échantillons sont rincés pendant 2 min dans l'eau ultra pure. Ils sont ensuite directement introduits dans le bain de conversion. Lorsque les analyses sont réalisées après le prétraitement, les échantillons sont séchés sous air comprimé déshuilé. Ils sont analysés directement après séchage (durée inférieure à 1 h) pour éviter un effet du vieillissement à l'air.

II.3.2 Conversion chimique

Un bain commercial au chrome trivalent a été testé au cours de cette étude. Il s'agit du bain Lanthane 613.3 commercialisé par la société Coventya. Les conditions d'utilisation sont détaillées dans le Tableau II.2. Il est majoritairement composé d'hexafluorozirconate de potassium et de sulfate de chrome. Le pH a été ajusté, si nécessaire, avec des solutions d'hydroxyde de sodium et d'acide sulfurique peu concentrées (5 % et 1 % v/v respectivement).

Après la conversion, les échantillons sont rincés pendant 2 min dans l'eau ultra pure. Ils sont ensuite délicatement séchés sous air comprimé déshuilé. Les échantillons ont reposé la nuit sous dessiccateur (à pression atmosphérique) avant d'être analysés.

Tableau II.2 : Conditions des bains commerciaux utilisés

Nom	Base	Concentration	Température (°C)	pH	Durée (min)
Socosurf	H ₂ SO ₄	Partie A1858	50	< 1	7
	HNO ₃ Sel de Fe(III)	25 % (v/v) Partie A1806 10 % (v/v)			
Lanthane 613.3	Cr ₂ (SO ₄) ₃ K ₂ ZrF ₆	100 mL/L partie A 75 mL/L partie B	40	3,8-4,0	5

II.4 Techniques de caractérisation

II.4.1 Les caractérisations chimiques fines de surface

II.4.1.1 La spectrométrie de photoélectrons X (XPS)

L'XPS est une technique non destructive, répandue pour déterminer les environnements chimiques des éléments et les compositions de surface des matériaux sur une profondeur allant jusqu'à 10 nm. Tous les éléments hormis H et He peuvent être identifiés.

II.4.1.1.1 Principe de l'XPS

L'échantillon est irradié par un rayonnement X en provenance d'une source d'aluminium (K_α 1486,6 eV) ou de magnésium (K_α 1253,6 eV) généralement. Cet apport d'énergie permet de

rompre l'attraction qui maintient les électrons de surface sur leurs orbitales. Ces électrons, appelés alors photoélectrons, sont éjectés avec une énergie cinétique qui, si elle est suffisante, leur permet d'être extraits du matériau pour être collectés et comptés en fonction de leur énergie cinétique. La relation ci-après (II.1), en lien avec le schéma présenté en Figure II.4, permet d'accéder à l'énergie de liaison des photoélectrons et d'identifier l'élément et son environnement chimique (le degré d'oxydation et le type de liaison chimique).

$$h\nu = E_l + E_c + \Phi \quad (\text{II.1})$$

Où $h\nu$, E_l , E_c et Φ sont respectivement l'énergie du rayonnement incident, l'énergie de liaison de l'électron initial dans son orbitale par rapport au niveau du vide, l'énergie cinétique du photoélectron et le travail d'extraction des électrons du spectromètre. Le travail d'extraction est déterminé lors de l'étalonnage du spectromètre.

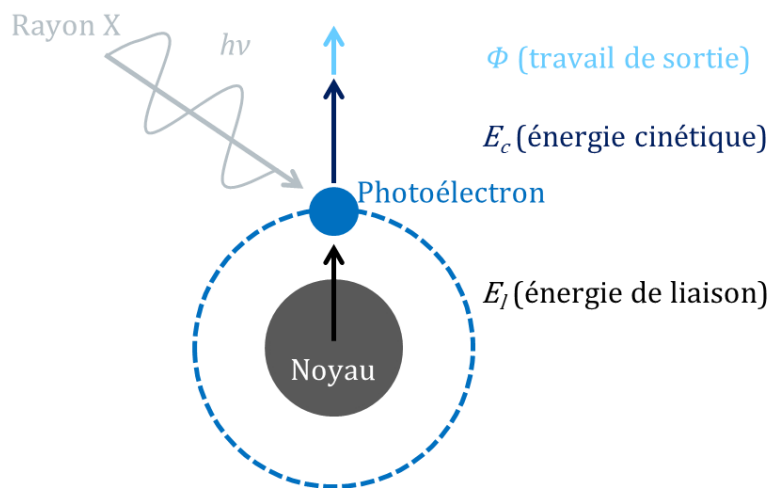


Figure II.4 : Schéma du principe de la photoémission

L'obtention d'un spectre en énergie de liaison permet d'identifier les différents éléments constitutifs de la surface selon l'énergie de leurs raies sur le spectre général. Un bruit de fond, plus ou moins important selon les analyses, s'explique par les collisions inélastiques que subissent les photoélectrons au cours de leur remontée vers la surface, provoquant une perte d'énergie. Ce bruit de fond doit être soustrait pour les analyses quantitatives. La détermination de l'environnement chimique de l'atome dont l'électron est issu est effectuée par l'identification des déplacements chimiques. Deux atomes en liaisons chimiques mettent en commun leurs électrons de valence. Les électrons de cœurs qui vont alors être émis vont traverser la barrière de potentiel constituée par les électrons de valence, ce qui va modifier leur énergie. Généralement plus un élément a un degré d'oxydation élevé, plus cette barrière est importante. Les photoélectrons auront donc une énergie cinétique plus faible, soit une énergie de liaison plus grande. C'est ainsi qu'il devient possible de distinguer le métal de son oxyde.

La décomposition spectrale peut s'avérer complexe en raison des structures secondaires. En effet il est possible de distinguer les pertes d'énergies par désexcitation Auger. Lors de la photoémission, une lacune électronique est créée dans un niveau de cœur. La lacune peut alors être comblée par un électron d'une couche supérieure. L'énergie de cette transition peut être émise sous forme d'émission d'un photon (fluorescence) ou transmise à un autre électron qui sera éjecté : c'est l'électron Auger. La désexcitation par fluorescence n'est pas visible sur le spectre car le détecteur est un détecteur à électrons. Les électrons Auger seront visibles sur le spectre et leurs énergies de liaison dépendront de l'énergie des photons incidents contrairement aux photoélectrons.

Lors de l'analyse, il est possible d'ajuster l'énergie de passage de l'analyseur pour augmenter la résolution en énergie. Le spectre de cœur d'un élément sur une orbitale atomique peut être obtenu à haute résolution. Il devient alors possible de déterminer aisément la composante métallique et oxydée d'un élément.

Pour un électron de moment magnétique de spin (s) sur une orbitale de moment angulaire orbital (l), il existe un couplage (une interaction) entre s et l tel que le moment angulaire total du système est : $j = |l \pm s|$. Ce couplage, à l'état final, entre le spin de l'électron et le moment orbital explique la séparation des raies (« *spin-orbit splitting* ») qui s'observe dans certains spectres de photoélectrons. Le nombre de niveaux énergétiques correspondant à ces séparations pour chaque valeur de j est appelée la dégénérescence. La dégénérescence d'un état j étant de $2j+1$, il faut considérer certaines orbitales en photoémission. Les différents niveaux de cœur des éléments se décomposent donc en utilisant le couplage spin-orbite. Chaque orbitale atomique peut s'écrire selon la nomenclature nl_j avec n le nombre quantique principale, l le nombre quantique secondaire et j le moment angulaire du spin. Ainsi, pour un électron ($s = 1/2$ et $m_s = \pm 1/2$) dont l'orbitale est de type :

- Orbitale s ($l = 0$) alors $j = \frac{1}{2}$, il y aura un pic unique dit singulet sur le spectre
- Orbitale p ($l = 1$) alors $j = \frac{1}{2}$ et $\frac{3}{2}$, il y aura un doublet ayant des énergies de liaison différentes
- Orbitale d ($l = 2$) alors $j = \frac{3}{2}$ et $\frac{5}{2}$, il s'agit de doublets
- Orbitale f ($l = 3$) alors $j = \frac{5}{2}$ et $j = \frac{7}{2}$, il s'agit également de doublets

L'écart entre les énergies de liaison des doublets est indépendant de la matrice dans lequel se trouve l'élément. Le rapport des aires du doublet est aussi un paramètre fixe qui dépend uniquement de la dégénérescence de chaque spin. Par exemples pour le niveau de cœur $2p$ ($n = 2$, $l = 1$, $j = \frac{1}{2}$ et $\frac{3}{2}$), le ratio des aires correspondant aux spins $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$ sera de 1:2 car il y a 2

électrons dans l'orbitale $2p_{1/2}$ et 4 électrons dans l'orbitale $2p_{3/2}$. Un tableau récapitulatif correspondant aux différentes orbitales est donné en Tableau II.3.

Tableau II.3 : Ratio des aires en fonction des valeurs du moment angulaire de spin pour les différentes orbitales atomiques

Orbitale atomique	Valeur de j	Ratio des aires
s	$\frac{1}{2}$	X
p	$\frac{1}{2}; \frac{3}{2}$	1:2
d	$\frac{3}{2}; \frac{5}{2}$	2:3
f	$\frac{5}{2}; \frac{7}{2}$	3:4

II.4.1.1.2 Appareillage XPS

Un spectroscope ESCALAB 250 de la société Thermo Electron, présenté en Figure II.5, a été utilisé. Il se compose des chambres suivantes :

- Un sas d'introduction, qui permet le passage rapide de la pression atmosphérique à une pression de l'ordre de 10^{-6} mbar.
- Une chambre de préparation sous pression de 10^{-9} mbar, à laquelle est connectée un spectromètre de masse.
- Une deuxième chambre d'introduction à laquelle est connectée une boîte à gant.
- Une chambre d'analyse, sous vide allant de 10^{-9} mbar à 10^{-10} mbar, où l'analyse a lieu.

La source de rayons X utilisée est la raie monochromatisée $K\alpha$ émise par une anode en aluminium d'une longueur d'onde d'environ $0,834 \text{ \AA}$ soit une énergie de $1486,6 \text{ eV}$ ($E(AlK\alpha) = h\nu$). L'angle entre la surface de l'échantillon et la direction dans laquelle les photoélectrons sont collectés est de 90° . L'acquisition des spectres généraux a été effectuée avec une énergie de passage de 100 eV et un pas de 1 eV , les spectres à haute résolution des différents niveaux de cœur ont été acquis avec une énergie de passage de 20 eV et un pas de $0,1 \text{ eV}$. Le traitement des données a été réalisé avec le logiciel Advantage de la société Thermo Electron. La soustraction du bruit de fond a été faite avec un modèle Shirley et les pics ont été formés avec un ratio Lorentzien/Gaussien de 30/70. La correction de l'effet de charge a systématiquement été calculée à partir de la liaison C-C du spectre C 1s pour attribuer les différentes espèces présentes en surface. Cependant les spectres présentés ici n'ont pas été recalibrés, c'est pourquoi nous donnerons systématiquement la position énergétique du carbone.

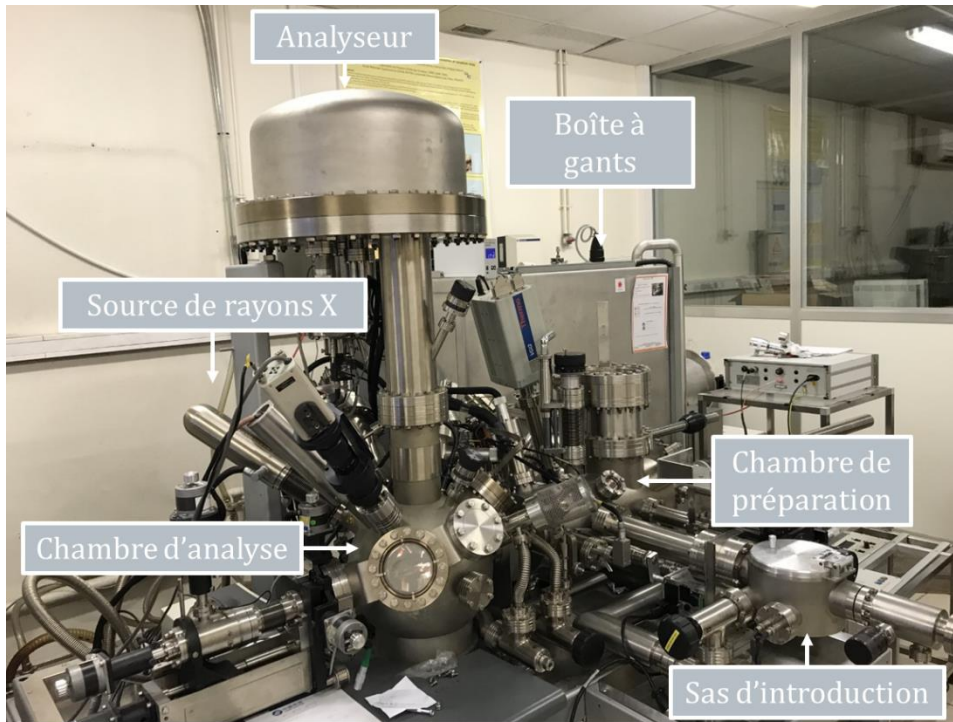


Figure II.5 : Spectromètre Thermo Escalab 250 utilisé pour les analyses XPS

II.4.1.1.3 Profondeur de l'analyse XPS

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

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

Le libre parcours moyen inélastique des électrons dépend à la fois de la nature du matériau et de l'énergie cinétique de l'électron [108]. Il est généralement de l'ordre d'environ 3 nm. La Figure II.6 représente la probabilité qu'un électron émis arrive en surface en fonction de la profondeur d'émission. Il s'agit d'une loi d'atténuation de type exponentielle. Les atomes les plus proches de la surface vont donc majoritairement contribuer à l'intensité tandis que les plus profonds auront une contribution minime.

Avec un angle d'émergence de 90° , 95 % du signal XPS correspond à des photoélectrons émis provenant d'une profondeur inférieure à 3λ . Ceci correspond à une profondeur d'analyse de l'ordre de 10 nm, ce qui fait de l'XPS une technique d'analyse de l'extrême surface des matériaux.

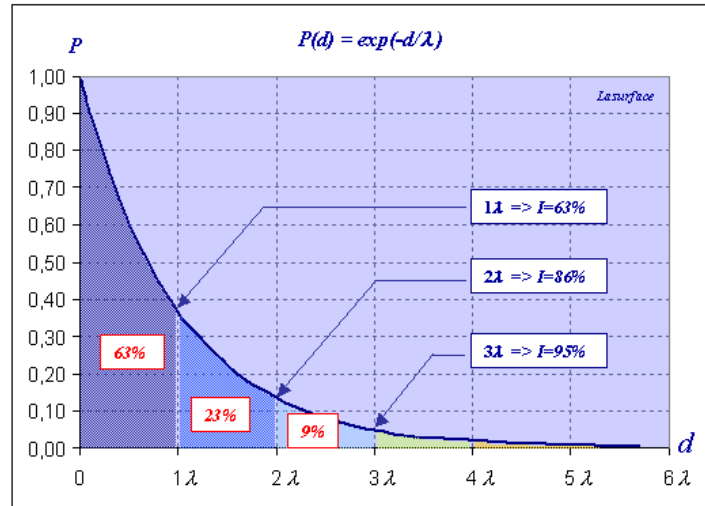


Figure II.6 : Evolution de la probabilité (P) que l'électron arrive en surface de l'échantillon en fonction de sa profondeur d'émission (d) [<http://www.lasurface.com/xps/imfp.php?lang=fr>]

II.4.1.1.4 Épaisseur des couches d'oxyde

Les résultats XPS permettent également d'accéder à l'épaisseur d'une couche d'oxyde formée à la surface du métal. En effet, l'intensité de chaque pic (proportionnelle à l'air sous la courbe) est reliée à la quantité d'éléments émetteurs selon une loi de type Beer-Lambert. L'intensité I_M^X des photoélectrons émis par un élément X dans une matrice M sur une profondeur z est donnée par l'équation (II.3) :

$$I_X^M = k \cdot T(E_c) \cdot \sigma_X \cdot \int_0^z D_X^M \cdot \exp\left(\frac{-z}{\lambda_X^M \cdot \sin(\theta)}\right) \cdot dz \quad (\text{II.3})$$

Avec :

- I_X^M : l'intensité des photoélectrons émis par un élément X dans une matrice M
- z : la profondeur
- k : une constante dépendante du spectromètre qui inclut le flux de photons, l'aire de l'échantillon analysée et le rendement du détecteur
- $T(E_c)$: le facteur de transmission de l'analyseur, dépendant de l'énergie cinétique du photoélectron analysé
- σ_X : la section efficace de photoionisation de l'élément X , correspondant à la probabilité d'émettre un photoélectron à partir d'une orbitale d'un atome lors de l'irradiation par un photon
- D_X^M : la densité de l'élément X dans la matrice M
- λ_X^M : le libre parcours moyen inélastique des électrons de l'élément X dans la matrice M
- θ : l'angle d'émergence des photoélectrons par rapport à la surface (90° pour les analyses effectuées dans ces travaux)

A titre d'exemple nous considérons ici une couche d'oxyde d'aluminium Al_2O_3 formée à la surface de l'aluminium métallique selon le modèle exposé Figure II.7. Ce modèle repose sur l'hypothèse d'une couche de Al_2O_3 de composition homogène et d'épaisseur d uniforme et couvrant totalement la surface métallique.

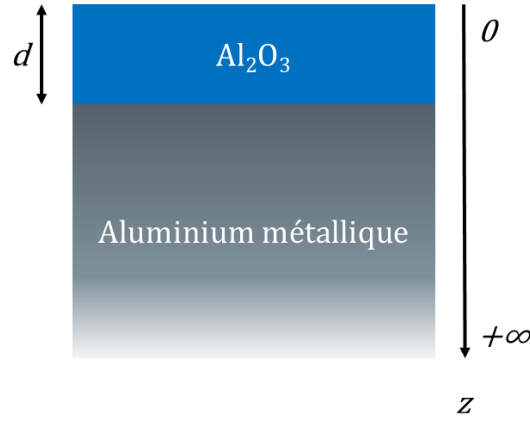


Figure II.7 : Schéma du modèle utilisé pour le calcul de l'épaisseur de la couche d'oxyde

Pour ce modèle, les intensités des pics d'aluminium provenant du métal et de l'oxyde s'écrivent :

$$I_{Al}^{Al,métal} = k \cdot T_{Al} \cdot \sigma_{Al} \cdot \int_{-d}^{+\infty} D_{Al}^{Al,métal} \cdot \exp\left(\frac{-z}{\lambda_{Al}^{Al,métal} \cdot \sin(\theta)}\right) \cdot dz \quad (\text{II.4})$$

$$\text{Soit } I_{Al}^{Al,métal} = k \cdot T_{Al} \cdot \sigma_{Al} \cdot D_{Al}^{Al,métal} \cdot \lambda_{Al}^{Al,métal} \cdot \sin \theta \cdot \exp\left(\frac{-d}{\lambda_{Al}^{Al,métal}}\right) \quad (\text{II.5})$$

$$I_{Al}^{Al_2O_3} = k \cdot T_{Al} \cdot \sigma_X \cdot \int_0^d D_{Al}^{Al_2O_3} \cdot \exp\left(\frac{-z}{\lambda_{Al}^{Al_2O_3} \cdot \sin(\theta)}\right) \cdot dz \quad (\text{II.6})$$

$$\text{Soit } I_{Al}^{Al_2O_3} = k \cdot T_{Al} \cdot \sigma_X \cdot D_{Al}^{Al_2O_3} \cdot \lambda_{Al}^{Al_2O_3} \cdot \sin \theta \cdot \left[1 - \exp\left(\frac{-d}{\lambda_{Al}^{Al_2O_3}}\right)\right] \quad (\text{II.7})$$

Le rapport des équations (II.5) et (II.7) permet d'exprimer d selon l'équation (II.8) :

$$d = \lambda_{Al}^{Al_2O_3} \cdot \sin \theta \cdot \ln\left(1 + \frac{I_{Al}^{Al_2O_3} \cdot \lambda_{Al}^{Al,métal} \cdot D_{Al}^{Al,métal}}{I_{Al}^{Al,métal} \cdot \lambda_{Al}^{Al_2O_3} \cdot D_{Al}^{Al_2O_3}}\right) \quad (\text{II.8})$$

II.4.1.2 La spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS)

Il s'agit d'une technique de caractérisation d'extrême surface puisque l'analyse concerne les 2 à 3 premières couches atomiques. Le principal avantage de cette technique est la détection en parallèle de toutes les masses élémentaires ou moléculaires, et sa très grande sensibilité.

Cette technique peut être utilisée suivant 3 modes distincts qui permettent d'obtenir des informations différentes :

- Le mode spectroscopie : il permet une analyse isotopique ou élémentaire des espèces présentes en surface.
- Le mode imagerie : il permet de faire des cartographies chimiques de la surface avec une résolution latérale d'environ 150 nm mais la résolution en masse est dégradée par rapport au mode spectroscopie.
- Le mode profil : il est utilisé pour obtenir des profils de concentration des éléments en profondeur. Des cycles successifs d'analyses et d'érosions sont réalisés. Au cours de l'érosion, un cratère de plus en plus profond se forme. C'est le fond de ce cratère qui est analysé. Des spectres de masses sont obtenus à chaque cycle d'érosion, ce qui permet de reconstruire un profil en profondeur de l'échantillon. Ces profils présentent l'intensité des ions en fonction du temps de décapage. Plus ce temps est long, plus on est en profondeur dans l'échantillon. Une très bonne résolution en profondeur est obtenue avec un système à 2 canons d'ions (dual beam ToF-SIMS).

II.4.1.2.1 Principe du SIMS

Le ToF-SIMS est un spectromètre de masse d'ions secondaires (SIMS) avec un analyseur à temps de vol. Le spectromètre fonctionne donc comme un spectromètre SIMS classique dont le principe est exposé en Figure II.8. Un faisceau d'ions primaires, créé lors d'un pulse, est focalisé sur la surface de l'échantillon. L'impact du faisceau sur la surface engendre une cascade de collisions et l'émission de particules neutres et ionisées (atomes ou molécules neutres, ions secondaires négatifs ou positifs et clusters d'ions). Les ions secondaires sont les seules particules qui peuvent être analysées par le SIMS. Le rendement d'ionisation d'un élément donné dépend de nombreux paramètres et notamment de la matrice d'où provient l'ion secondaire (ce qui rend l'analyse quantitative complexe). Néanmoins, l'utilisation d'étalons et de conditions d'analyses spécifiques permet de déterminer la concentration relative d'un élément. Un spectre de masse révélant les espèces chimiques présentes en surface est obtenu à l'issue de l'analyse SIMS.

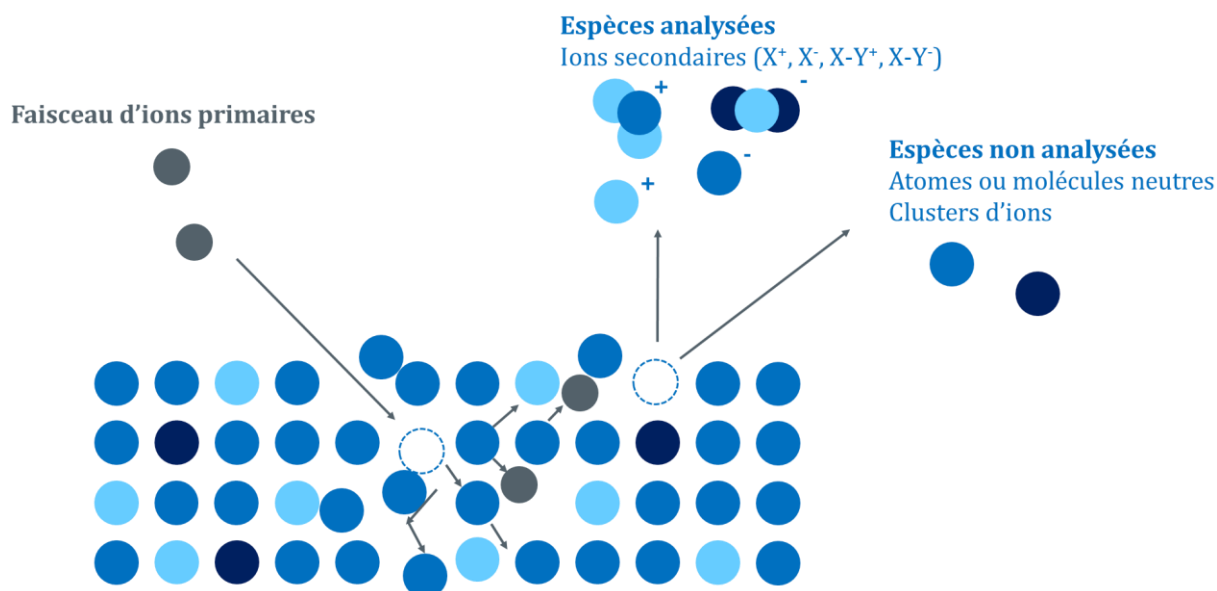


Figure II.8 : Schéma du principe de l'analyse SIMS

II.4.1.2.2 Principe du ToF

L'analyseur à temps de vol (ToF) permet une analyse simultanée de tous les ions secondaires émis. Le schéma du principe de l'analyseur est présenté en Figure II.9. Les ions secondaires sont extraits sélectivement selon leur charge et leur masse vers l'analyseur. Ils sont accélérés à une énergie cinétique, donc à une certaine vitesse (v) grâce à un champ électrique par la tension d'accélération (V_{acc}). Le temps de vol (t_{vol}) de l'ion pour parcourir la distance (L) qui le sépare du détecteur dépendra de sa masse (m) et de sa charge (q) par la relation (II.9) :

$$t_{vol} = \frac{L}{v} = L \sqrt{\frac{m}{2qV_{acc}}} \quad (\text{II.9})$$

Ainsi, pour une charge donnée, les ions les plus légers arrivent plus rapidement au détecteur que les ions les plus lourds. La mesure du temps de vol entre le pulse d'émission d'ions primaires et l'arrivée des ions secondaires est faite par le détecteur. Ainsi, le rapport $\frac{m}{q}$ des ions expulsés est déterminé. L'analyseur ToF permet de séparer les ions en fonction de leur ratio masse/charge.

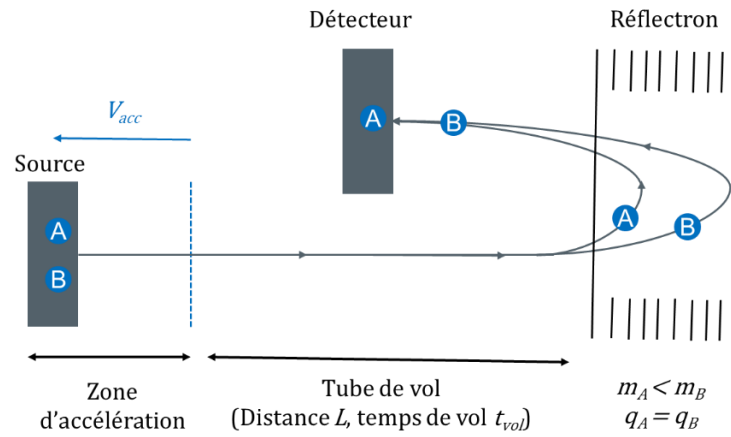


Figure II.9 : Schéma du principe de l'analyseur ToF

II.4.1.2.3 Appareillage ToF-SIMS

Un spectromètre ToF-SIMS V de la société Ion ToF GmbH, présenté en Figure II.10, a été utilisé. Il est composé de :

- Un sas d'introduction pour abaisser la pression à 10^{-6} mbar
- Une chambre d'analyse sous $5,10^{-10}$ mbar
- Une source d'ions primaires (Bi^+) bombardant des ions/cluster de bismuth à 25 keV
- Un canon d'ions césium (Cs^+) pour éroder la surface
- Un analyseur à temps de vol
- Une chambre de préparation

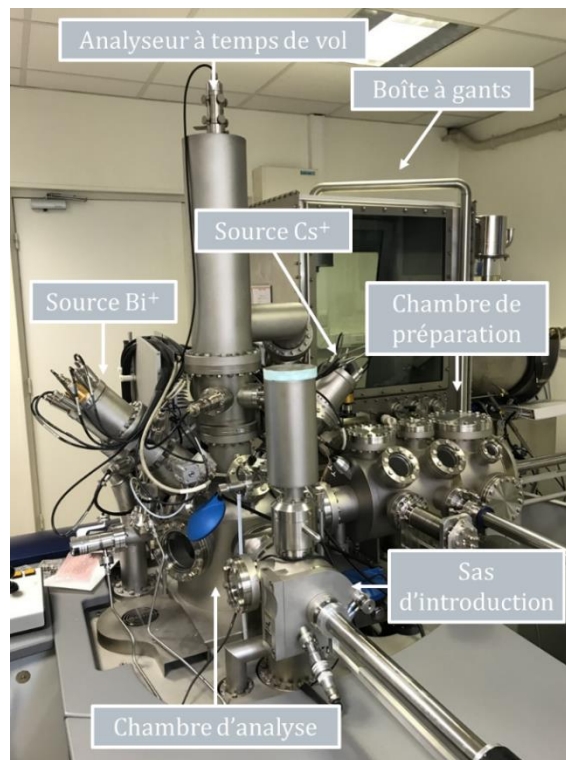


Figure II.10 : Photo du spectromètre ToF-SIMS V

Le mode d'analyse utilisé est l'analyse en profondeur, qui permet d'obtenir des profils de concentration en profondeur grâce à l'alternance de cycles d'analyse et d'érosion. Les analyses ont été faites avec un bombardement aux ions Bi⁺ (i = 1,2 pA, E = 25 keV) et un décapage aux ions Cs⁺ (i = 100 nA, E = 2 keV). L'aire analysée est de 100 × 100 μA² et l'aire décapée est variable selon la matrice étudiée. L'acquisition et le traitement des données ont été faits à l'aide du logiciel Surface Lab 6.7. d'Ion ToF GmbH.

II.4.2 Les caractérisations de surface à plus grande échelle

II.4.2.1 Le microscope optique

Le microscope optique est un instrument qui permet de grossir l'image d'un objet de petite dimension afin qu'il soit observable par l'œil humain. La résolution des microscopes optiques ne peut être supérieure à 0,2 μm, cette résolution étant limitée par la diffraction de la lumière.

Un microscope numérique VHX 5000 de la société Keyence a été utilisé. Son objectif VH-Z100T permet d'obtenir des grossissements entre 100 et 1000.

II.4.2.2 Le microscope électronique à balayage (MEB)

Le MEB utilise un fin faisceau d'électrons monocinétiques, émis par un canon à électrons, qui est focalisé sur la surface de l'échantillon par des lentilles électromagnétiques, ce qui entraîne l'émission d'électrons de surface à la suite de collisions élastiques ou inélastiques. Les électrons de basse énergie dus aux collisions inélastiques sont appelés électrons secondaires et permettent l'obtention d'images représentatives de la morphologie de surface grâce à un balayage du microscope en chaque point de l'échantillon. Une partie du faisceau est également réfléchi par la surface et les électrons résultants, appelés électrons rétrodiffusés, permettent une imagerie plus sensible à la composition de surface et aux différentes phases présentes.

L'appareil peut être relié à un spectromètre à dispersion d'énergie par rayons X (EDX) afin de réaliser des analyses chimiques semi-quantitatives et des cartographies chimiques. Il est aussi possible de le relier à un spectromètre à dispersion de longueur d'onde (WDS). L'analyse WDS est plus précise et permet des analyses quantitatives alors que l'EDX est plus rapide et moins coûteuse.

Les clichés ont majoritairement été réalisés grâce à l'appareil FE-SEM ZEISS Ultra-55 dans des conditions standards. L'appareil est présenté en Figure II.11. Certains clichés et les cartographies EDX ont été réalisés sur un appareil FEG-SEM LEICA S440 au sein du LISE (Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques, UMR 8235 à l'UPMC) avec l'aide de Françoise Pillier.

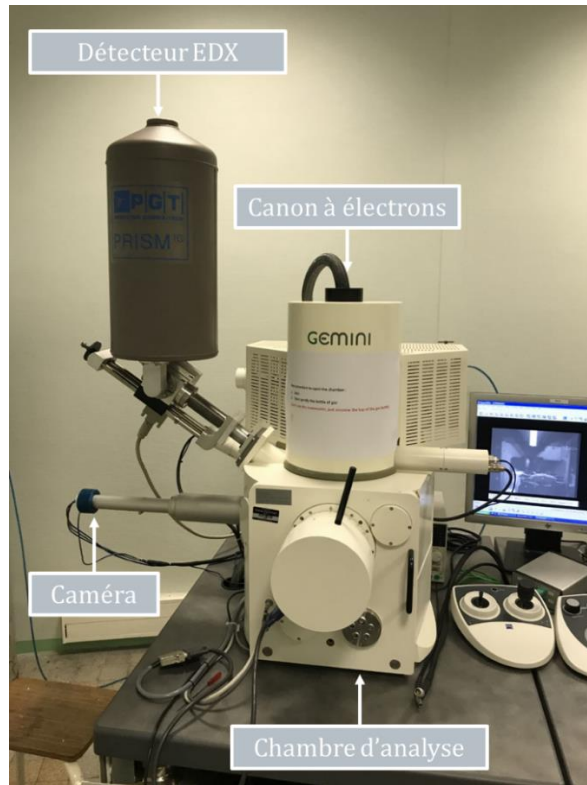


Figure II.11 : Photo du MEB FE-SEM ZEISS Ultra-55

Afin d'avoir une vision transversale des couches de conversion, les échantillons ont été préparés par polissage ionique puis analysés au MEB à l'IRT-M2P avec l'aide de Mélanie Merranger. La préparation des échantillons a été faite avec un polisseur ionique Gatan PECS Model 685 en utilisant une tension d'accélération de 6 keV, un temps de polissage de 8 h et une vitesse de rotation de la platine de 0,1 tr/min. L'angle d'incidence du faisceau d'ions a été fixé à 0 ° et celui de balayage à 120 °, ce qui donne la forme du cratère présenté en Figure II.12. Les cratères ont ensuite été observés au MEB ZEISS SIGMA VP 300 et analysés par EDX avec un détecteur BRUKER X Flash 6160.

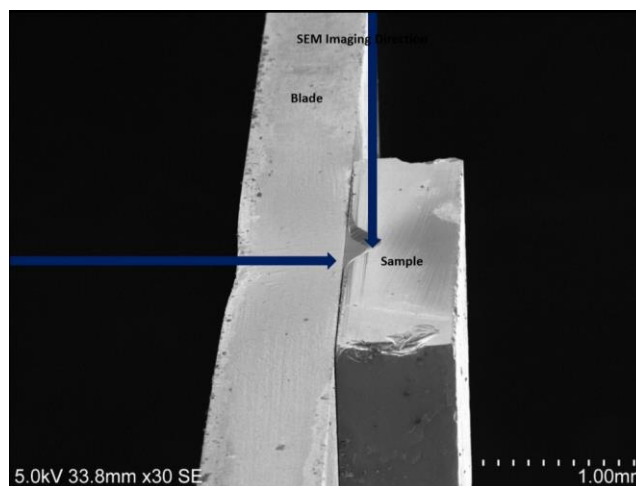


Figure II.12 : Cliché de la formation du cratère par polissage ionique

II.4.3 Les caractérisations des bains par spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES)

Les techniques analytiques en solution à plasma induit peuvent suivre la composition d'un bain, suivre des réactions qui se produisent à la surface des matériaux en dosant des éléments caractéristiques ou mesurer quantitativement la teneur en éléments d'un matériau après dissolution pour des teneurs allant de la partie par billion (partie par trillion américain ppt) au pourcentage massique. Les seuls éléments qui ne peuvent pas être mesurés par ces méthodes sont H, C, O, N et les halogènes.

Les échantillons solides doivent être mis en solution. Cette solution est ensuite vaporisée au cœur d'un plasma induit d'argon à une température assez élevée pour que toute substance à analyser subisse une atomisation, une ionisation et une excitation thermique (cf. Figure II.13).

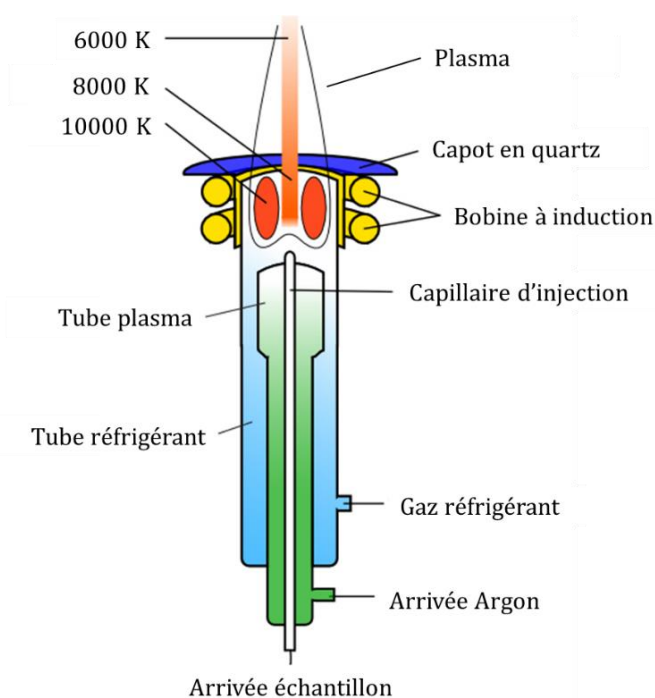


Figure II.13 : Schéma d'une torche ICP

[<https://community.asdlib.org/imageandvideoexchange/forum/files/2013/07/Figure10.58.jpg>]

Les substances peuvent être détectées et quantifiées avec un Spectromètre à Emission Optique (OES) ou un Spectromètre de Masse (MS).

- ICP-OES : Cette technique repose sur l'excitation thermique des ions dans le plasma et l'analyse de la lumière émise par ces ions excités. Chaque élément émet des longueurs d'onde caractéristiques. Les longueurs d'onde sont alors séparées, identifiées et leurs intensités sont mesurées par un spectromètre. La concentration élémentaire est ensuite déterminée par confrontation à une calibration externe.

- ICP-MS : Cette technique repose quant à elle sur la séparation des ions générés par le plasma d'argon en fonction de leur rapport masse sur charge. Les ions ainsi séparés sont alors identifiés et comptabilisés, ce qui permet un calcul des concentrations élémentaires présentes dans l'échantillon par l'intermédiaire d'une calibration externe.

Un spectromètre à émission optique ICP-OES iCAP 6300 de la société Thermo Fisher Scientific a été utilisé pour mesurer la concentration des espèces dissoutes dans les bains de prétraitement. Une photo de l'équipement est présentée en Figure II.14. Des standards de Al, Cu et Mg allant de 0,01 ppm à 50 ppm (par dilution successives) ont été utilisés pour calibrer l'instrument. Les étalons initiaux étant l'aluminium à 1000 ± 2 mg/L dans 5 % HNO_3 , le cuivre à 1000 ± 2 mg/L dans 2 % HNO_3 et le magnésium à 1000 ± 2 mg/L dans 2% HNO_3 .

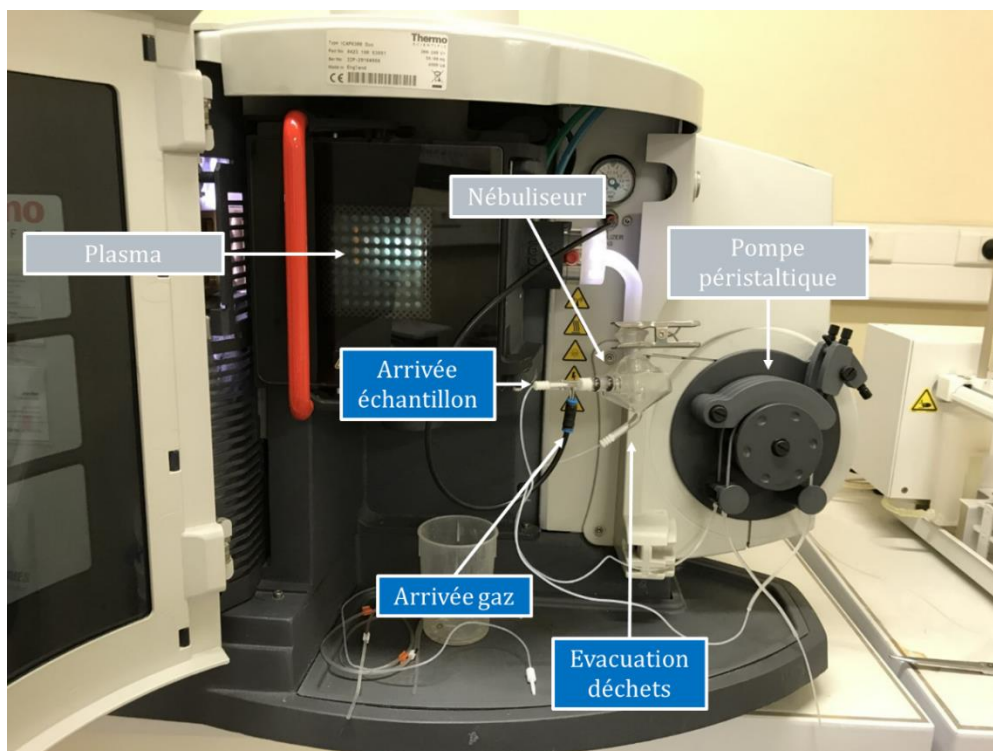


Figure II.14 : Spectromètre à émission optique ICP-OES iCAP 6300

II.4.4 Les caractérisations électrochimiques

II.4.4.1 Montage électrochimique

La caractérisation des couches de conversion a été effectuée par plusieurs méthodes électrochimiques : la chronopotentiométrie et la polarisation potentiodynamique.

Un montage à 3 électrodes comme présenté en Figure II.15 a été utilisé, il se compose de :

- Une électrode de référence au calomel saturé en KCl (ECS, + 248 mV/ENH) qui n'est pas en contact direct avec l'électrolyte. Un système d'allonge permet de ne pas perturber son potentiel par des pollutions ou des produits de corrosion.

- Une contre électrode de platine.
- Une électrode de travail qui est le matériau d'étude. L'échantillon est inséré dans un porte échantillon en Néo-Flon (Kel-F) et l'étanchéité est assurée par un joint torique. La surface en contact avec l'électrolyte est de 1,34 cm².

Les 3 électrodes sont placées dans une cellule en verre qui contient environ 65 mL d'électrolyte. Le contrôle et l'acquisition des signaux est assuré par un potentiostat Gamry 600.

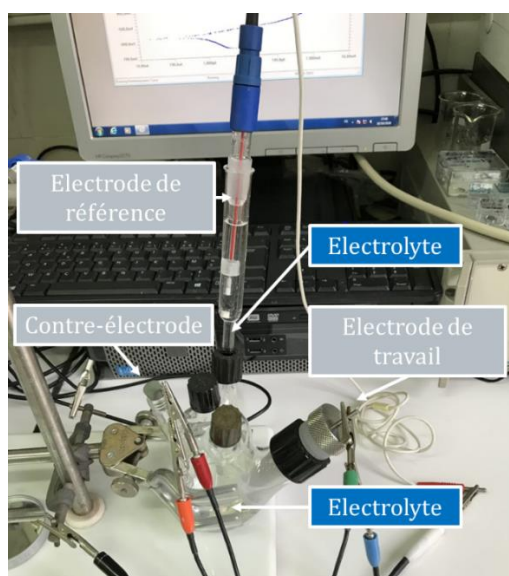


Figure II.15 : Montage à 3 électrodes utilisé pour les mesures électrochimiques

II.4.4.2 Suivi du potentiel à circuit ouvert (OCP)

Ces mesures sont réalisées en immergeant l'échantillon dans l'électrolyte avec un suivi du potentiel libre mesuré au cours du temps. Cette mesure permet l'accès au potentiel de corrosion E_{corr} . 2 types de suivis ont été réalisés :

- Pour les mesures de résistance à la corrosion, les mesures ont été effectuées dans une solution aqueuse de 0,01 M NaCl.
- Pour les suivis de formation de la couche *in situ*, l'électrolyte est alors la solution de conversion. La cellule est maintenue sous agitation pour homogénéiser le bain et permettre d'être au plus proche des conditions réelles.

Il est important de garantir l'obtention des premiers instants de suivi de l'OCP. Une fois que la mesure est lancée, une goutte d'électrolyte est déposée sur l'échantillon qui est très rapidement inséré dans la cellule électrochimique. Le dépôt d'une goutte au préalable permet d'éviter la formation de bulle à la surface de l'échantillon lors de l'immersion.

II.4.4.3 Polarisation potentiodynamique

Suites aux mesures d'OCP dans la solution de NaCl, des mesures de polarisation ont été effectuées. Les branches anodiques et cathodiques ont été réalisées séparément avec une vitesse de balayage de 1 mV/s. Les branches anodiques sont obtenues en partant du potentiel $E_{\text{corr}} - 0,05 \text{ V}$ vers des potentiels plus nobles tandis que les branches cathodiques sont obtenues en partant du potentiel $E_{\text{corr}} + 0,05 \text{ V}$ vers des potentiels moins nobles.

A RETENIR :

- 3 matériaux : alliage 2024-T3, θ -Al₂Cu et Al pur
- Traitements de surface
 - Bains de décapage à base d'acides nitrique et sulfurique (dont l'un avec un sel de fer) ainsi que le bain Socosurf
 - Bain de conversion Lanthane 613.3
- Techniques d'analyses :
 - Analyses des surfaces (XPS, ToF-SIMS, MEB et EDX)
 - Caractérisation des bains de prétraitement (ICP-OES)
 - Techniques électrochimiques (OCP et courbes de polarisation)

Chapitre III : Influence des conditions de décapage dans des bains sulfo-nitriques

Ce chapitre présente l'étude de bains formulés à partir d'acides nitrique et sulfurique. Ces acides sont les principaux composants du bain de décapage Socosurf, c'est pourquoi ils ont été choisis pour réaliser cette étude. Nous allons ici comparer l'influence de plusieurs formulations et de paramètres expérimentaux (température et durée d'immersion) sur l'alliage 2024-T3.

III.1 Caractérisation de la surface polie et nettoyée

III.1.1 Morphologie et microstructure d'un alliage 2024-T3

L'analyse MEB a été utilisée pour observer la morphologie de surface de l'alliage ainsi que la répartition des particules intermétalliques. Des analyses EDX ont aussi été effectuées pour identifier ces particules. Cet alliage présente de nombreuses particules intermétalliques de petites dimensions (cf. Figure III.1, A)), ce qui s'explique notamment par l'étape de laminage subie par l'alliage. Les trous (zones noires) correspondent aux particules déchaussées durant l'étape de polissage. Des analyses EDX ont été réalisées sur les particules intermétalliques afin de les identifier. Les mesures ont été effectuées sur plusieurs particules d'un même type. La Figure III.1, B) présente les 3 types identifiés. Globalement les particules arrondies de l'ordre du micromètre sont attribuées aux phases θ -Al₂Cu et S-Al₂CuMg car les analyses EDX ont permis de conclure que les stœchiométries de ces particules sont respectivement Al_{2,3}Cu et Al_{4,2}Cu_{1,2}Mg. Cependant ces concentrations sont des approximations car l'épaisseur et les dimensions latérales mesurées peuvent inclure des portions de la matrice, c'est ce qui peut expliquer la teneur plus importante en aluminium. Les particules de grandes dimensions (> 5 μ m) aux formes irrégulières sont des particules quaternaires Al-Cu-Fe-Mn-Si de stœchiométrie Al₂₁Cu₆Fe₂MnSi_{0,3}.

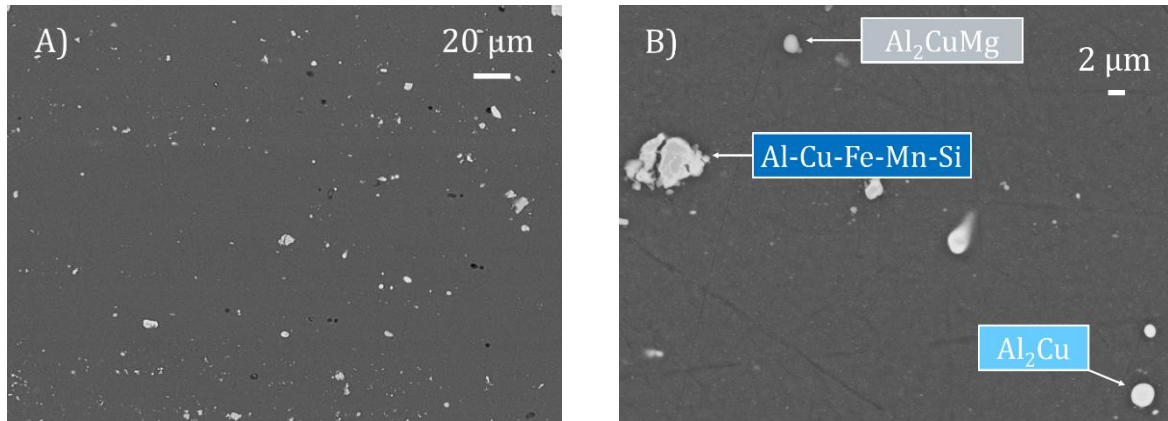


Figure III.1 : Clichés MEB de l'alliage 2024-T3 A) à faible grossissement et B) à plus fort grossissement

L'alliage a également été étudié par diffraction des rayons X (DRX) au cours d'une analyse de 15h30. Le diffractogramme est présenté en Figure III.2. Les intensités des raies correspondant aux particules sont très peu intenses comparées à celles des raies correspondant à la matrice d'aluminium. Il a néanmoins été possible d'identifier les différentes raies avec la base de données JCPDS. 3 types de particules ont été identifiées, Al_2CuMg (04-012-5728), Al_2Cu (04-007-0566) et Al_7CuFe (00-025-1121), confirmant ainsi la présence des phases $\theta\text{-Al}_2\text{Cu}$ et $\text{S-Al}_2\text{CuMg}$ observées lors des analyses par MEB et EDX. Les particules quinaires Al-Cu-Fe-Mn-Si pourraient provenir de la phase $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ où le fer aurait été substitué en partie par du manganèse.

Hughes *et al.* [33] ont identifié 6 phases dans différents échantillons d'alliages 2024-T3, incluant les phases que nous avons observées dans notre étude (S , θ et Al-Cu-Fe-Mn-Si). Les auteurs ont mis évidence que la disparité des compositions et de la répartition des intermétalliques peut être influencée par les conditions de vieillissement. Verdalet-Guardiola [58] a aussi constaté des disparités du taux de recouvrement et de la répartition des particules intermétalliques dans des alliages 2024-T3 venant de différents fournisseurs. La composition, la taille et la distribution des particules intermétalliques sont donc assez variables sur un même alliage 2024-T3, ce qui explique les différences observées entre les auteurs. Dans notre étude nous avons identifié 3 types de particules intermétalliques ($\theta\text{-Al}_2\text{Cu}$, $\text{S-Al}_2\text{CuMg}$ et Al-Cu-Fe-Mn-Si) mais il ne peut pas être exclu qu'il y en ait d'autres. En effet seules les particules de taille suffisamment grandes ont été analysées par EDX ($> 1 \mu\text{m}$).

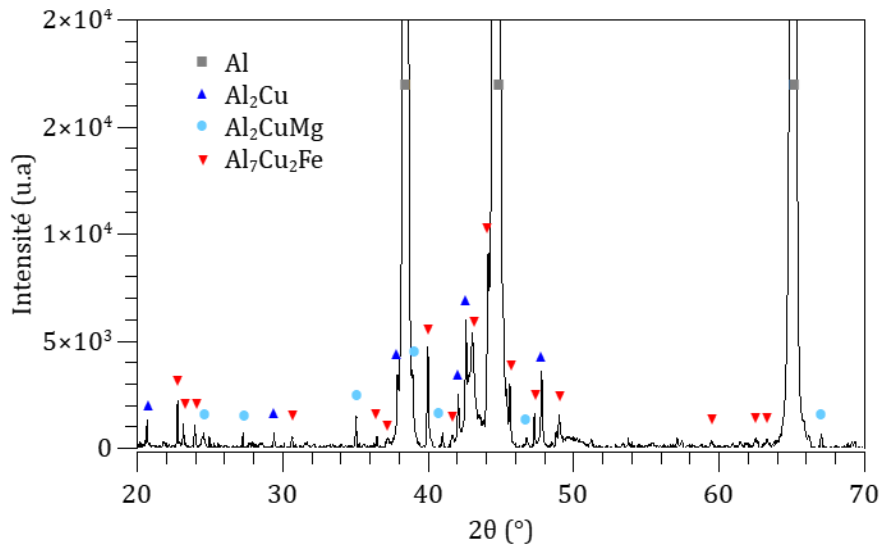


Figure III.2 : Diffractogramme de l'alliage 2024-T3

La Figure III.3 présente une cartographie X d'un échantillon d'alliage 2024-T3 poli. En accord avec les précédentes analyses, il est possible d'observer les particules Al-Cu, Al-Cu-Mg et Al-Cu-Fe-Mn-Si. Ces particules sont aléatoirement réparties sur la surface et le cuivre est l'élément d'alliage commun à toutes les particules intermétalliques.

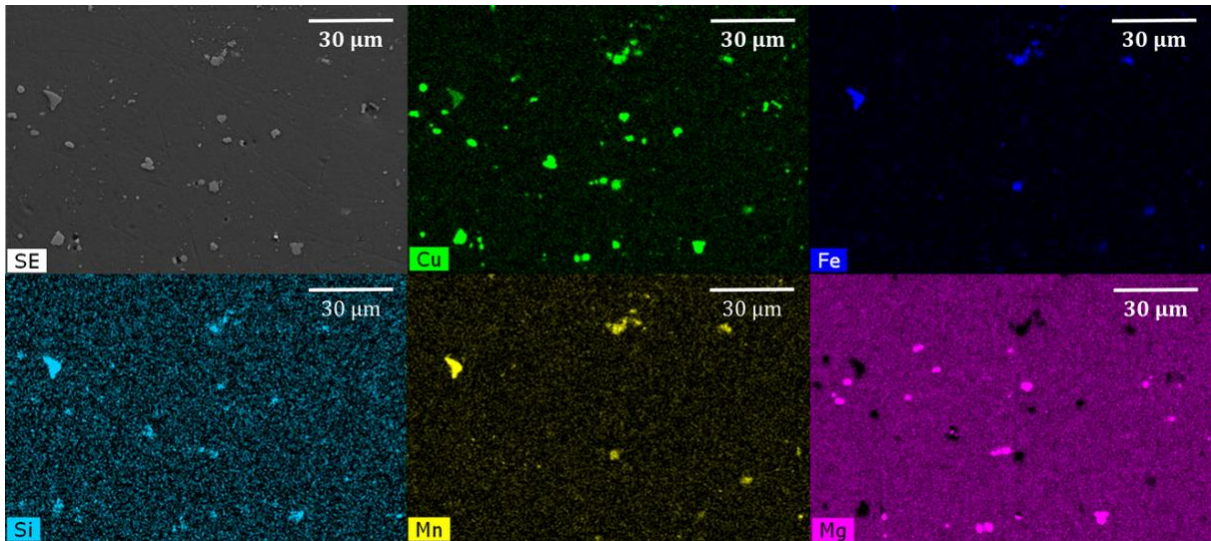


Figure III.3 : Cartographie X de l'alliage 2024-T3

Nous pouvons donc retenir que les particules arrondies de l'ordre du micromètre sont attribuées aux phases θ -Al₂Cu et S-Al₂CuMg et les particules de grandes dimensions (> 5 μ m) aux formes irrégulières sont des particules quinaires Al-Cu-Fe-Mn-Si. Ces particules sont aléatoirement réparties sur la surface de l'alliage.

III.1.2 Structure de la couche d'oxyde d'un alliage 2024-T3 poli

La caractérisation de la structure de la couche d'oxyde a été effectuée par l'obtention de profils ToF-SIMS. Le profil ToF-SIMS d'un échantillon d'alliage 2024-T3 poli est présenté en Figure III.4. Le profil a été acquis en polarité négative (détection des ions négatifs) car ce mode a une meilleure sensibilité aux oxydes et hydroxydes. L'intensité des signaux des ions est reportée en échelle logarithmique. Les ions caractéristiques de la surface sont représentés : Al_2^- ($m = 53,96$ u.a.), AlO_2^- ($m = 58,98$ u.a.), Cu^- ($m = 62,93$ u.a.), CuO^- ($m = 78,92$ u.a.) et MgO^- ($m = 39,98$ u.a.). Ils représentent respectivement l'aluminium métallique soit le substrat, l'oxyde d'aluminium, le cuivre métallique, l'oxyde de cuivre et l'oxyde de magnésium. Bien que le ToF-SIMS ne soit pas quantitatif, les modifications d'intensité des signaux au cours de l'érosion reflètent les variations de concentration des différentes espèces. Le profil a été normalisé par rapport au signal issu du substrat Al_2^- . Au regard des différentes variations observées dans le cas présent, 3 régions peuvent être identifiées sur le profil ToF-SIMS : la couche d'oxyde, l'interface oxyde/métal et le substrat métallique.

1. La première, correspondant aux 35 premières secondes d'érosion, est caractérisée par le maximum d'intensité du signal AlO_2^- alors que ceux de Al_2^- et Cu^- , caractéristiques du métal, restent faibles. Cette région est associée à la couche d'oxyde, principalement composée d'oxyde d'aluminium.
2. La seconde région commence avec la décroissance du signal de AlO_2^- , qui correspond aussi à l'augmentation de l'intensité de Al_2^- , CuO^- et Cu^- . Après 35 s d'érosion, les intensités maximums de CuO^- et Cu^- (marqueurs respectifs de l'oxyde de cuivre et du cuivre métalliques [109]) sont atteintes alors que le signal de Al_2^- continue d'augmenter. Ceci suggère une région interfaciale riche en cuivre, due à la présence de particules intermétalliques riches en cuivre localisées à l'interface entre l'oxyde et le métal. Cette région, allant de 35 s à 85 s, correspond à la fois au substrat oxydé et métallique étant donné que la rugosité est significative comme cela a été précédemment discuté dans la littérature [5], [110], [111]. Dans cette région, le signal CuO^- présente un maximum d'intensité à 45 s alors que le maximum d'intensité de Cu^- est atteint 5 s plus tard (à 50 s). Malgré l'effet complexe de la rugosité, qui peut influencer la forme des profils des ions dans la région de l'interface, la diminution lente du signal CuO^- , qui suit la tendance de celle du signal Cu^- , indique la présence de cuivre oxydé à la périphérie des intermétalliques riches en cuivre. Ce phénomène a déjà été mis en évidence par Cornette *et al.* [109]. La présence de cuivre oxydé sur les particules intermétalliques n'est pas envisageable d'après la thermodynamique qui prédit une croissance préférentielle de l'oxyde d'aluminium tant que les particules contiennent assez d'aluminium métallique. La

présence de cuivre oxydé signifierait que l'oxydation préférentielle de l'aluminium à la surface des intermétalliques conduit à un appauvrissement en aluminium, dès lors l'oxydation du cuivre devient possible à la surface des particules intermétalliques. Le signal MgO^- atteint également son maximum aux alentours de 50 s, indiquant que l'oxyde de magnésium est proche de l'interface.

- Après 85 s, la troisième région, caractérisée par le plateau de l'intensité maximale du signal Al_2^- correspond au substrat métallique.

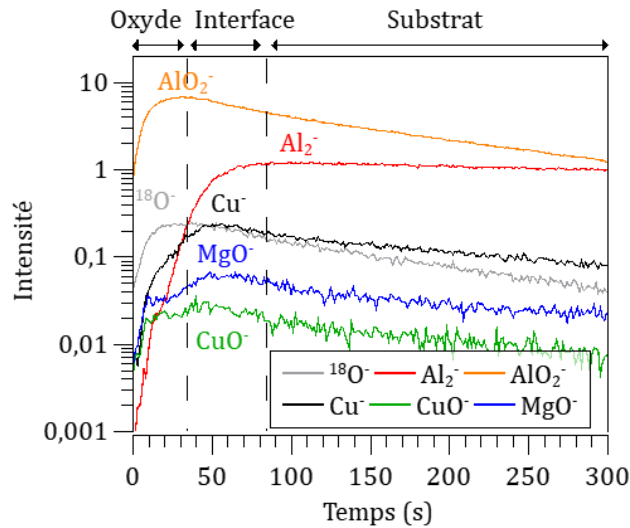


Figure III.4 : Profil ToF-SIMS des ions $^{18}O^-$, Al_2^- , AlO_2^- , Cu^- , CuO^- et MgO^- de l'alliage 2024-T3 poli ; Aire analysée $100 \times 100 \mu m^2$; Aire érodée $700 \times 700 \mu m^2$

Pour résumé, l'alliage est couvert d'une couche d'oxyde d'aluminium et il est enrichi en cuivre à l'interface métal/oxyde. Il y a également du cuivre oxydé en raison d'un procédé d'oxydation des particules intermétalliques. Des profils similaires ont été observés précédemment [5], [109], [110], [112].

III.1.3 Composition chimique de la surface d'un alliage 2024-T3 poli

Une analyse XPS de la surface de l'échantillon d'alliage 2024-T3 a été effectuée par XPS, les résultats sont présentés en Figure III.5. Le spectre général (cf. Figure III.5, A)) permet d'identifier les espèces présentes : le carbone, l'aluminium et l'oxygène. Certaines espèces dont les raies sont peu intenses n'apparaissent pas sur le spectre général mais peuvent être présentes à la surface. C'est le cas ici du cuivre que nous ne détectons pas sur le spectre général mais dont nous avons obtenu directement les spectres haute résolution Cu 2p (cf. Figure III.5, D)) et Cu LMN (cf. Figure III.5, E)).

Le carbone correspond à la contamination lors du passage à l'air de l'échantillon. Le spectre du carbone est caractéristique d'un carbone de contamination. Le pic du carbone caractéristique de la liaison C-C permet de calibrer les spectres en énergie de liaison. D'une énergie de 285 eV, il est

en fait situé autour de 286,5 eV sur de l'aluminium en raison de la couche d'oxyde non conductrice à la surface de l'aluminium métallique. Dans le cas présenté en Figure III.5, B) le pic est à $286,1 \pm 0,1$ eV. Les spectres présentés n'ont pas été recalibrés par rapport à l'énergie du carbone de référence car nous avons la coexistence d'espèces métalliques et oxydées donc seul l'oxyde va subir un effet de charge. Pour assurer des décompositions correctes il est préférable de ne pas recalibrer les spectres. Le pic du carbone est décomposé en 5 composantes, de même largeur à mi-hauteur, correspondant aux liaisons suivantes : C-C (aliphatique), C-O (alcool, ester), C=O (cétone, aldéhydes), O-C=O (acide carboxylique, carboxylate, ester) et les carbonates CO_3^{2-} [113]. Les espèces du type O-C=O et les carbonates CO_3^{2-} proviennent de l'adsorption du CO_2 contenu dans l'air sur de l'eau physisorbée ou sur les hydroxydes de surface. Les espèces du type C-O et C=O proviennent de l'étape de rinçage dans l'isopropanol et l'éthanol.

Le chevauchement des pics Al 2p et Cu 2p empêche d'utiliser le niveau de cœur Al 2p pour les analyses quantitatives. C'est pourquoi le niveau de cœur Al 2s a été utilisé ; le spectre est présenté en Figure III.5, C). Il est décomposé avec les composantes correspondant à l'aluminium métallique à $118,0 \pm 0,1$ eV et à Al(III) oxyde/hydroxyde à $120,6 \pm 0,2$ eV [108], [114], [115]. Cu 3s apparaît dans la gamme d'énergie du niveau de cœur Al 2s à $123,1 \pm 0,2$ eV.

Les analyses des spectres Cu $2p_{3/2}$ (cf. Figure III.5, D)) et Cu LMN (cf. Figure III.5, E)) permettent de déterminer l'environnement chimique du cuivre. La région de cœur Cu $2p_{3/2}$ est décomposée en 3 composantes à $932,6 \pm 0,1$ eV, $933,6 \pm 0,2$ eV et $934,8 \pm 0,1$ eV. Le premier pic à $932,6 \pm 0,1$ eV est attribué aux espèces Cu (0) et Cu(I) [115]–[118]. La présence de cuivre métallique et oxydé est confirmée par l'analyse du spectre Auger Cu LMN présenté ci-après. Le second pic à $933,6 \pm 0,2$ eV peut être associé à du cuivre métallique dans les particules intermétalliques (IMP). Pour le cuivre métallique pur, le pic Cu $2p_{3/2}$ est attendu à $932,6 \pm 0,1$ eV [116]–[118] mais selon plusieurs observations les systèmes bimétalliques présentent souvent un déplacement énergétique de l'un ou des 2 pics métalliques à cause des modifications de la structure électronique du système bimétallique par rapport au métal pur. Son *et al.* [119] ont observé le Cu $2p_{3/2}$ à 933,6 eV sur une couche métallique de Al_2Cu , soit un déplacement de 1 eV par rapport au cuivre métallique pur. Cet effet a aussi été observé dans d'autres travaux publiés. Ainsi Liu *et al.* [120] ont montré que le cuivre d'un alliage Al-33%Cu obtenu par pulvérisation magnétron a une énergie de liaison plus importante à 933,8 eV, attribué au cuivre métallique présent dans la phase Al_2Cu . De façon similaire, Pashusky *et al.* [121] ont noté que l'augmentation du cuivre dans un alliage Al-Cu(100) mène à un déplacement progressif du pic Cu $2p_{3/2}$ vers des énergies plus hautes jusqu'à 933,2 eV.

Afin de confirmer l'effet d'alliage du cuivre avec l'aluminium et le déplacement énergétique résultant, un échantillon d'une phase pure $\theta\text{-Al}_2\text{Cu}$ métallique a été analysé. Les résultats sont

présentés en détails dans la partie V.1.4 Caractérisations de la phase θ -Al₂Cu par XPS (page 123). L'analyse a confirmé le déplacement énergétique du pic métallique Cu 2p_{3/2} à $933,5 \pm 0,1$ eV induit par l'alliage avec l'aluminium. Le calcul du paramètre Auger modifié a été réalisé. Il correspond à la somme de l'énergie de liaison des photoélectrons issus de l'orbitale Cu2p_{3/2} et de l'énergie cinétique de la raie la plus intense du spectre Auger (Cu LMM). Le paramètre Auger modifié pour un intermétallique θ -Al₂Cu (1851,4 eV) est proche de celui du cuivre pur métallique (1851,2 eV) [116], [117]. Le troisième pic Cu 2p_{3/2} à $934,8 \pm 0,1$ eV est associé au Cu(II) principalement hydroxydé [116], [117]. L'absence du satellite caractéristique du Cu(II) à plus haute énergie peut s'expliquer par la faible quantité de Cu(II). Afin d'avoir plus d'informations sur l'état chimique du cuivre, le spectre Auger Cu LMN (cf. Figure III.5, E)) a été analysé. Le spectre présente une composante métallique à $918 \pm 0,1$ eV et une seconde composante à $916,2 \pm 0,1$ eV correspondant à du cuivre oxydé ou hydroxydé, en accord avec de précédents résultats [109], [122]. La décomposition a été réalisée en utilisant les raies Auger d'échantillons modèles en tant que références (cuivre pur métallique et cuivre pur oxydé).

Le spectre O 1s (cf. Figure III.5, F)) présente un pic à $533,4 \pm 0,2$ eV. Ce pic est attribué aux oxydes et hydroxydes d'aluminium [123]. Le pic est large ($2,8 \pm 0,2$ eV) car il contient 2 composantes : une composante pour les oxydes et une composante à plus haute énergie pour les hydroxydes. Dans notre cas, la décomposition n'a pas été effectuée car celle-ci aurait été trop imprécise.

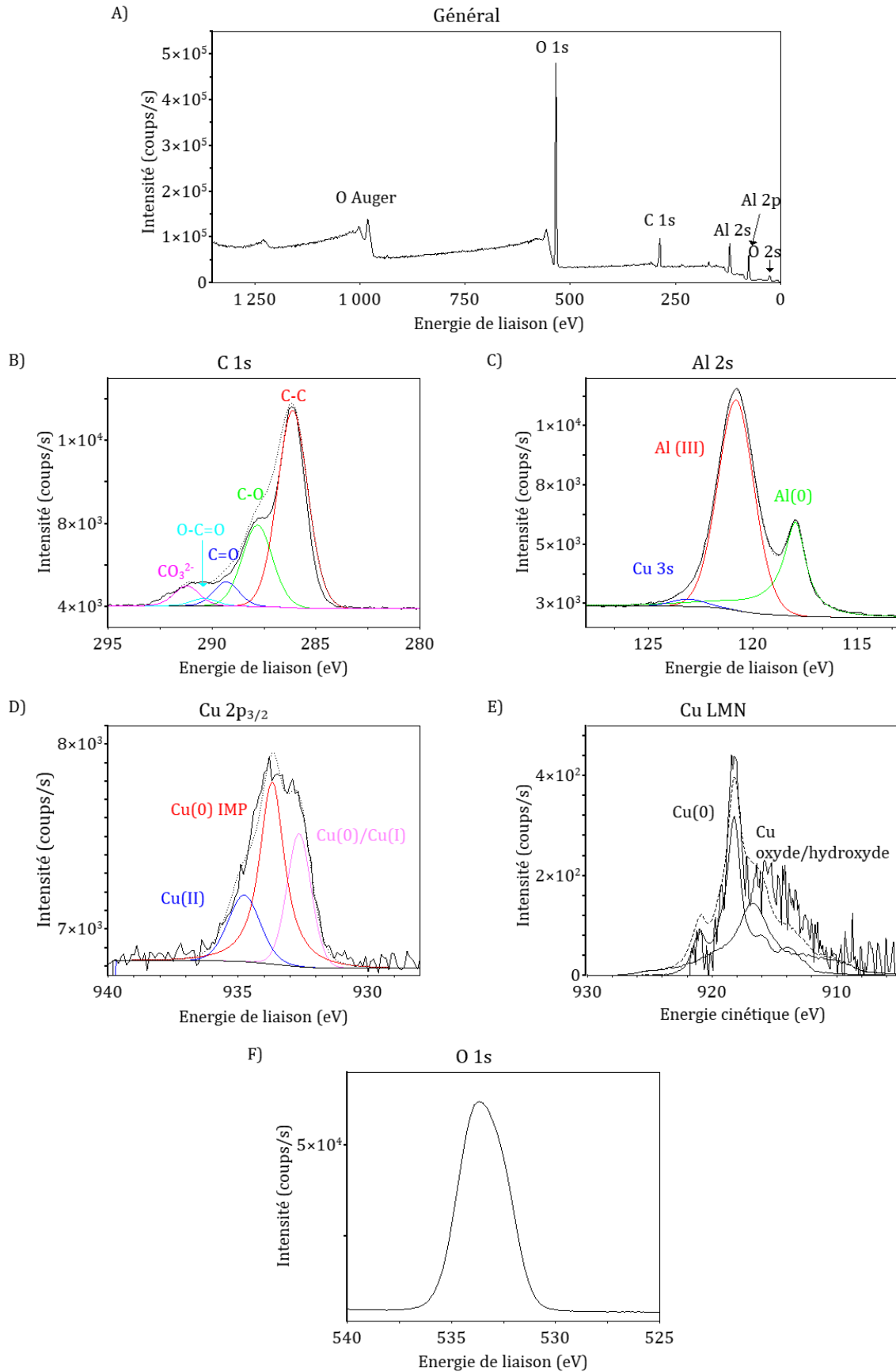


Figure III.5 : Spectres XPS obtenus sur l'alliage d'aluminium 2024-T3 après un polissage avec des suspensions d'alumine (général, C 1s, Al 2s, Cu 2p_{3/2}, Cu LMN et O 1s)

L'alliage 2024-T3 présente donc des intermétalliques Al-Cu-Fe-Mn-Si de grande dimension et aux contours irréguliers ainsi que des intermétallique θ -Al₂Cu et S-Al₂CuMg de plus petites dimensions et de forme arrondie. Toutes ces particules sont aléatoirement réparties sur la surface et le cuivre est l'élément d'alliage commun à toutes les particules intermétalliques. L'alliage est couvert d'une couche d'oxyde d'aluminium et il est enrichi en cuivre à l'interface métal/oxyde. Il y a également du cuivre oxydé en raison d'un procédé d'oxydation des particules intermétalliques, ce qui a été observé à la fois sur le profil ToF-SIMS et les spectres XPS.

III.2 Influence des conditions du décapage

Nous avons comparé différentes conditions de décapage à base d'acides sulfurique et nitrique sur l'alliage 2024-T3. Ce sont les acides utilisés dans le bain commercial Socosurf qui est le bain que nous allons étudier par la suite, c'est pourquoi nous nous sommes focalisés sur ces 2 acides. La matrice des différents essais réalisés est détaillée dans le Tableau III.1. Nous avons étudié l'influence des concentrations en acides nitrique et sulfurique, de la température et de la durée d'immersion sur la morphologie de surface, la structure, la composition et l'épaisseur de la couche d'oxyde ainsi que les vitesses d'attaque dans ces bains.

Tableau III.1 : Matrice d'essais des prétraitements sur l'alliage 2024-T3

Concentration HNO ₃ (g/L)	Concentration H ₂ SO ₄ (g/L)	Température (°C)	Durée (min)	Paramètre
0	0	NA	NA	Référence
100	150	50	10	Concentration HNO ₃
300	150	50	10	
100	100	50	10	Concentration H ₂ SO ₄
100	300	50	10	
100	150	25	10	Température
100	150	70	10	
100	150	50	5	Durée

III.2.1 Morphologie de surface

Des clichés MEB ont été réalisés afin de comparer la morphologie de la surface après les différents décapages par rapport à la surface initiale.

La Figure III.6 présente l'évolution de la surface avec la concentration en acide nitrique. Les 2 bains mènent à des surfaces assez similaires, il y a de nombreux trous s'expliquant par le déchaussage ou la dissolution des particules intermétallique. Les particules restantes apparaissent attaquées avec une texture spongieuse. Ce phénomène est connu sous le nom de

désalliage (« *dealloying* »). Il s'agit d'un réseau de filaments d'une phase solide continue et de nombreux pores nanométriques [35]. Ce phénomène a déjà été observé après 15 min d'immersion de l'alliage 2024-T3 dans 2,8 M HNO₃ [68]. Il a aussi été mis en évidence par Alba-Galvin *et al.* [78] après un décapage dans un bain de décapage Turgo Smut Go NC sur les particules intermétallique de type Al(Cu,Mg). La texture spongieuse résulte de la dissolution préférentielle d'un ou plusieurs éléments, l'aluminium et le magnésium dans le cas de la phase S. Deux phénomènes peuvent alors être distingués : soit un enrichissement en cuivre de la particule qui devient plus cathodique, ou alors de petites particules de cuivre se détachent des particules intermétalliques, ce qui crée une pile électrochimique autour de la phase S. Ceci aboutit à la dissolution de la matrice environnante dans les 2 cas [16], [30], [36].

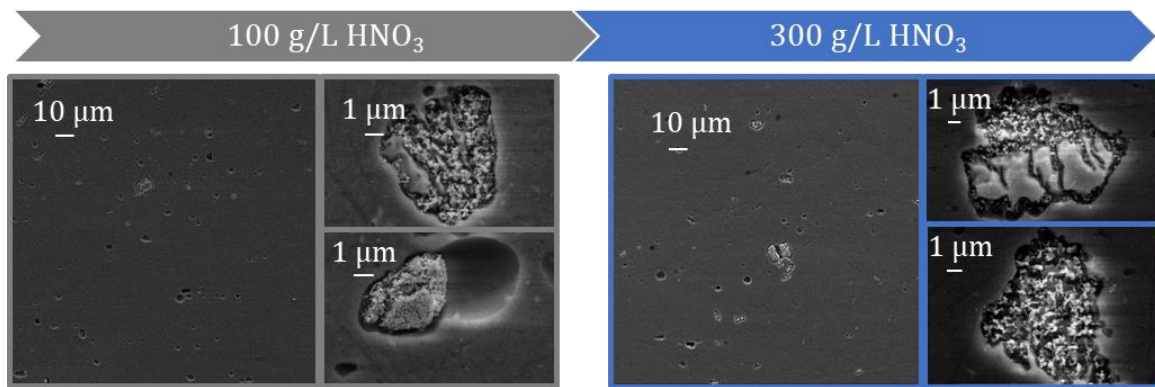


Figure III.6 : Effet de la concentration en HNO₃ sur la morphologie de surface d'un alliage 2024-T3 décapé dans un bain avec 150 g/L H₂SO₄ à 50 °C pendant 10 min

La Figure III.7 présente l'évolution de la surface avec la concentration en acide sulfurique. Les 2 cas présentent de nombreux trous laissés par les particules déchaussées/dissoutes. Les particules restantes sont désalliées. Cependant avec 300 g/L d'acide sulfurique, les filaments et les pores sont plus petits que pour 100 g/L. Hashimoto *et al.* [35] ont montré qu'il y a une évolution graduelle de la taille des pores et des filaments au cours du désalliage. Au départ les pores sont nanométriques et les filaments sont très fins puis ils évoluent vers des pores larges et un réseau de filaments plus grossier. Il semblerait donc que le phénomène de désalliage soit moins avancé à 300 g/L qu'à 100 g/L. De plus on peut constater ici que le phénomène semble s'amorcer à la périphérie des intermétalliques.

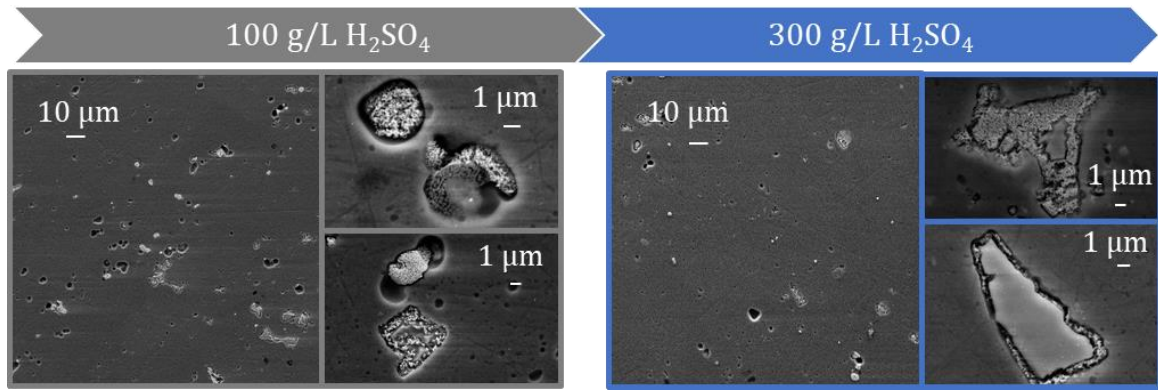


Figure III.7 : Effet de la concentration en H_2SO_4 sur la morphologie de surface d'un alliage 2024-T3 décapé dans un bain avec 100 g/L HNO_3 à 50°C pendant 10 min

La Figure III.8 présente l'évolution de la surface avec la durée d'immersion. Nous pouvons constater que le nombre de particules déchaussées est plus important à 10 min qu'à 5 min. Plus l'immersion est longue, plus il y a de particules déchaussées. De plus, toutes les particules restantes sont désallliées.

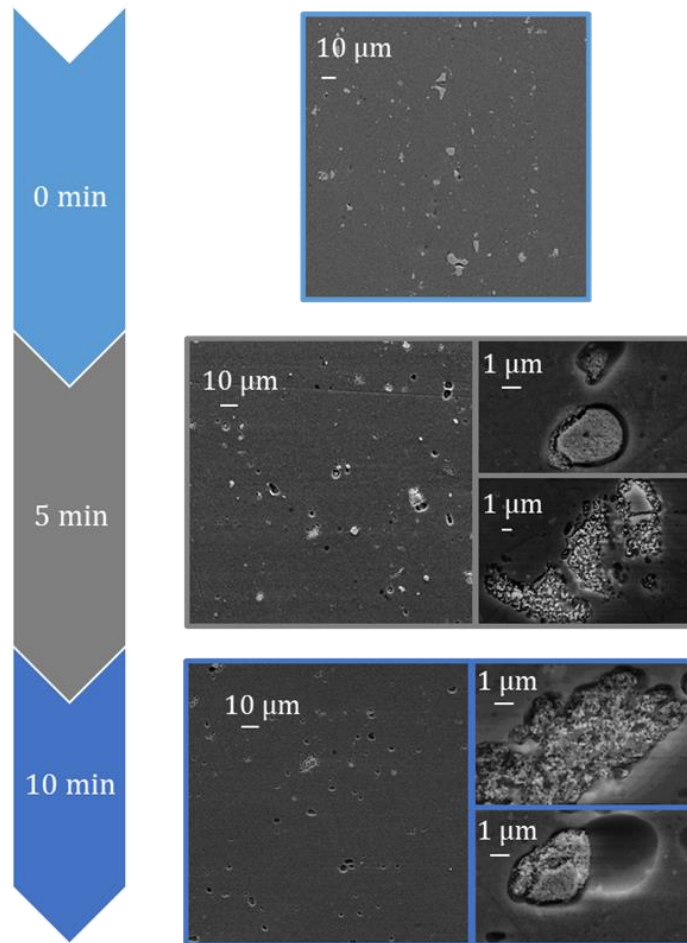


Figure III.8 : Effet de la durée sur la morphologie de surface d'un alliage 2024-T3 décapé dans un bain avec 100 g/L HNO_3 , 150 g/L H_2SO_4 à 50 °C

La Figure III.9 présente l'évolution de la surface avec la température. Il apparaît clairement ici que le nombre de particules intermétalliques enlevées augmente avec la température de sorte qu'il n'en reste quasiment plus à 70 °C. A partir de 50 °C, seules les plus grosses particules, assimilables au type Al-Cu-Fe-Mn-Si sont encore observables. Il semblerait que les particules S et θ sont déchaussées plus rapidement. Harvey *et al.* [72] ont étudié l'influence de la température d'immersion d'un bain $\text{HNO}_3/\text{NaBrO}_3$ sur un alliage 2024-T3. Au bout d'une minute à 20 °C, seule la moitié des particules intermétalliques subsistent. Il s'agit alors uniquement de phases Al-Cu-Fe-Mn, les particules S-Al₂CuMg ayant déjà été déchaussées. A 40 °C, les auteurs n'observent quasiment plus de particules intermétalliques, seules quelques restes de particules sont visibles. A 60 °C, il n'y en plus aucune. Ici nous observons encore de nombreuses particules à 25 °C, et nous pouvons voir des restes de particules désalliées à 60 °C. Le bain que nous utilisons ici semble donc plus doux que celui utilisé dans les travaux de Harvey *et al.* [72], néanmoins nous observons des tendances similaires sur les particules intermétalliques. Nous constatons également que les particules restantes sont de plus en plus attaquées, nous observons l'augmentation progressive de la taille des pores, ce qui signifie que l'état de désalliage est très avancé.

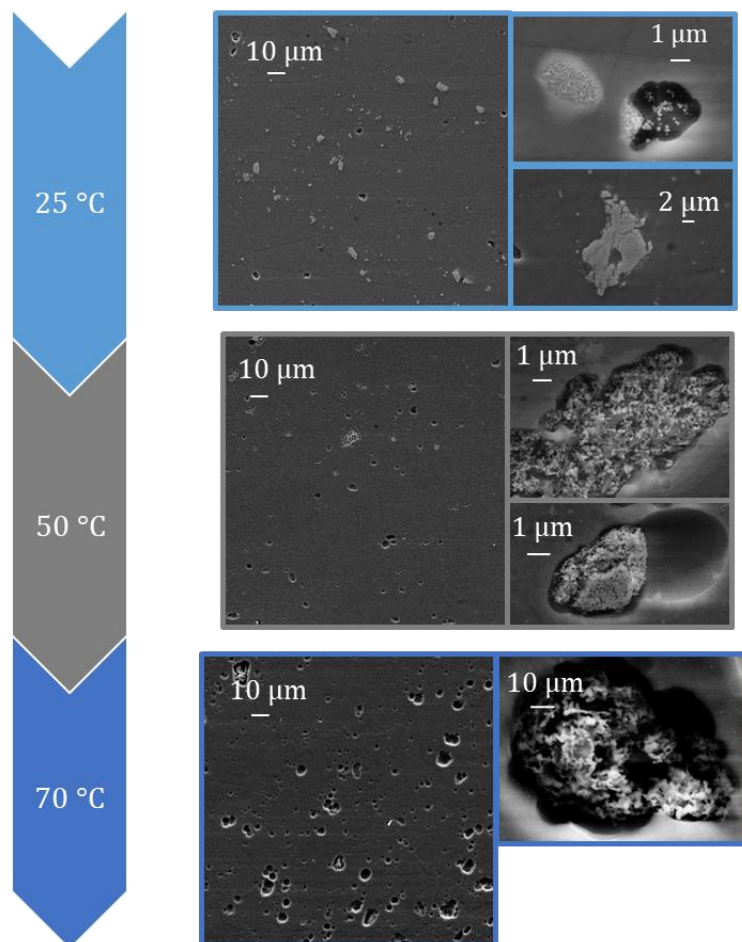


Figure III.9 : Effet de la température sur la morphologie de surface d'un alliage 2024-T3 décapé dans un bain avec 100 g/L HNO_3 et 150 g/L H_2SO_4 pendant 10 min

Selon les conditions de décapage nous obtenons des morphologies de surface différentes, néanmoins nous constatons que dans l'ensemble les effets communs des décapages sont le déchaussage des particules intermétalliques ou leur désalliage à des stades plus ou moins avancés.

III.2.2 Influence des conditions de décapage sur la composition chimique de surface et notamment l'enrichissement en cuivre calculé à partir des mesures XPS

Afin de comparer plus finement les effets de ces décapages, des analyses XPS ont été réalisées pour déterminer les environnements chimiques des espèces clefs, l'épaisseur de la couche d'oxyde et l'enrichissement en cuivre.

III.2.2.1 Décomposition des spectres XPS

Les analyses XPS ont été réalisées sur tous les échantillons décrits dans le Tableau III.1 (page 71). La Figure III.10 présente les spectres XPS d'un alliage 2024-T3 poli puis décapé dans un bain contenant 150 g/L H_2SO_4 et 100 g/L HNO_3 pendant 10 min à 50 °C. Le spectre général (cf. Figure III.10, A)) permet d'identifier les principales espèces présentes en surface : l'aluminium, l'oxygène, le cuivre et le carbone. Contrairement au spectre général d'un échantillon 2024-T3 (cf. Figure III.5, A) (page 70)), ici nous pouvons identifier le cuivre (Cu 2p) sur le spectre général, ce qui indique déjà qu'il y aurait davantage de cuivre.

Le carbone correspond à la contamination lors du passage à l'air de l'échantillon. Le spectre du carbone est caractéristique d'un carbone de contamination. Le pic du carbone caractéristique de la liaison C-C permet de calibrer les spectres en énergie de liaison. D'une énergie de 285 eV, il est en fait situé autour de 286,5 eV sur de l'aluminium en raison de la couche d'oxyde non conductrice à la surface de l'aluminium métallique. Dans le cas présenté en Figure III.10, B) le pic est à $286,1 \pm 0,1$ eV. Les spectres présentés n'ont pas été recalibrés par rapport à l'énergie du carbone de référence car nous avons la coexistence d'espèces métalliques et oxydées donc seul l'oxyde va subir un effet de charge. Pour assurer des décompositions correctes il est préférable de ne pas recalibrer les spectres. Le pic du carbone est décomposé en 5 composantes, de même largeur à mi-hauteur, correspondant aux liaisons suivantes : C-C (aliphatique), C-O (alcool, ester), C=O (cétone, aldéhydes), O-C=O (acide carboxylique, carboxylate, ester) et les carbonates CO_3^{2-} [113]. Les espèces du type O-C=O et les carbonates CO_3^{2-} proviennent de l'adsorption du CO_2 contenu dans l'air sur de l'eau physisorbée ou sur les hydroxydes de surface. Les espèces du type C-O et C=O proviennent de l'étape de rinçage dans l'isopropanol et l'éthanol.

Le spectre haute résolution Al 2s (cf. Figure III.10, C)) a été décomposé avec un pic métallique Al(0) à $118,1 \pm 0,1$ eV, un pic de Al(III) à $120,6 \pm 0,1$ eV ainsi que le pic Cu 3s à $123,1 \pm 0,1$ eV. Les pics Al(0) et Al(III), associés respectivement à l'aluminium métallique et l'aluminium oxydé, ont des ratios similaires à ceux sur l'échantillon poli (cf. Figure III.5, C) (page 70)), ce qui indique qu'il

n'y a pas de modification significative de l'épaisseur de la couche d'oxyde. En revanche, l'augmentation de l'intensité du signal Cu 3s après l'étape de décapage indique un enrichissement en cuivre.

Les analyses des spectres Cu $2p_{3/2}$ (cf. Figure III.10, D)) et Cu LMN (cf. Figure III.10, E)) permettent de déterminer l'environnement chimique du cuivre. Contrairement à l'échantillon d'alliage 2024-T3 poli (cf. Figure III.5 (page 70)), la région de cœur Cu $2p_{3/2}$ est ici décomposée avec 2 composantes à $932,7 \pm 0,1$ eV et $933,7 \pm 0,1$ eV. Le premier pic est attribué aux espèces Cu(0) et Cu(I). Le second pic est associé à du cuivre métallique dans les particules intermétalliques. Il n'y a donc pas ici de troisième pic associé au Cu(II). Afin d'avoir plus d'informations sur l'état chimique du cuivre, le spectre Auger Cu LMN (cf. Figure III.10, E)) a été analysé. Le spectre présente une composante métallique à $918 \pm 0,1$ eV et une seconde composante à $916,9 \pm 0,1$ eV correspondant à du cuivre oxydé ou hydroxydé. La décomposition a été réalisée en utilisant les raies Auger d'échantillons modèles en tant que références (cuivre pur métallique et cuivre pur oxydé). La composante de cuivre oxydé/hydroxydé est bien plus faible que sur l'échantillon d'alliage 2024-T3 (cf. Figure III.5, E) (page 70)), ce qui est en accord avec la décomposition du Cu $2p_{3/2}$ où nous avons seulement observé un faible pic Cu(0)/Cu(I) et aucun pic de Cu(II).

Tous les échantillons ont été décomposés en suivant la méthode décrite précédemment. Nous avons dès lors pu constater que l'épaisseur de la couche d'oxyde est similaire pour tous les échantillons et qu'ils sont enrichis en cuivre après l'étape de prétraitement. Afin d'estimer précisément l'épaisseur de la couche d'oxyde et l'enrichissement en cuivre nous avons élaboré un modèle de calcul.

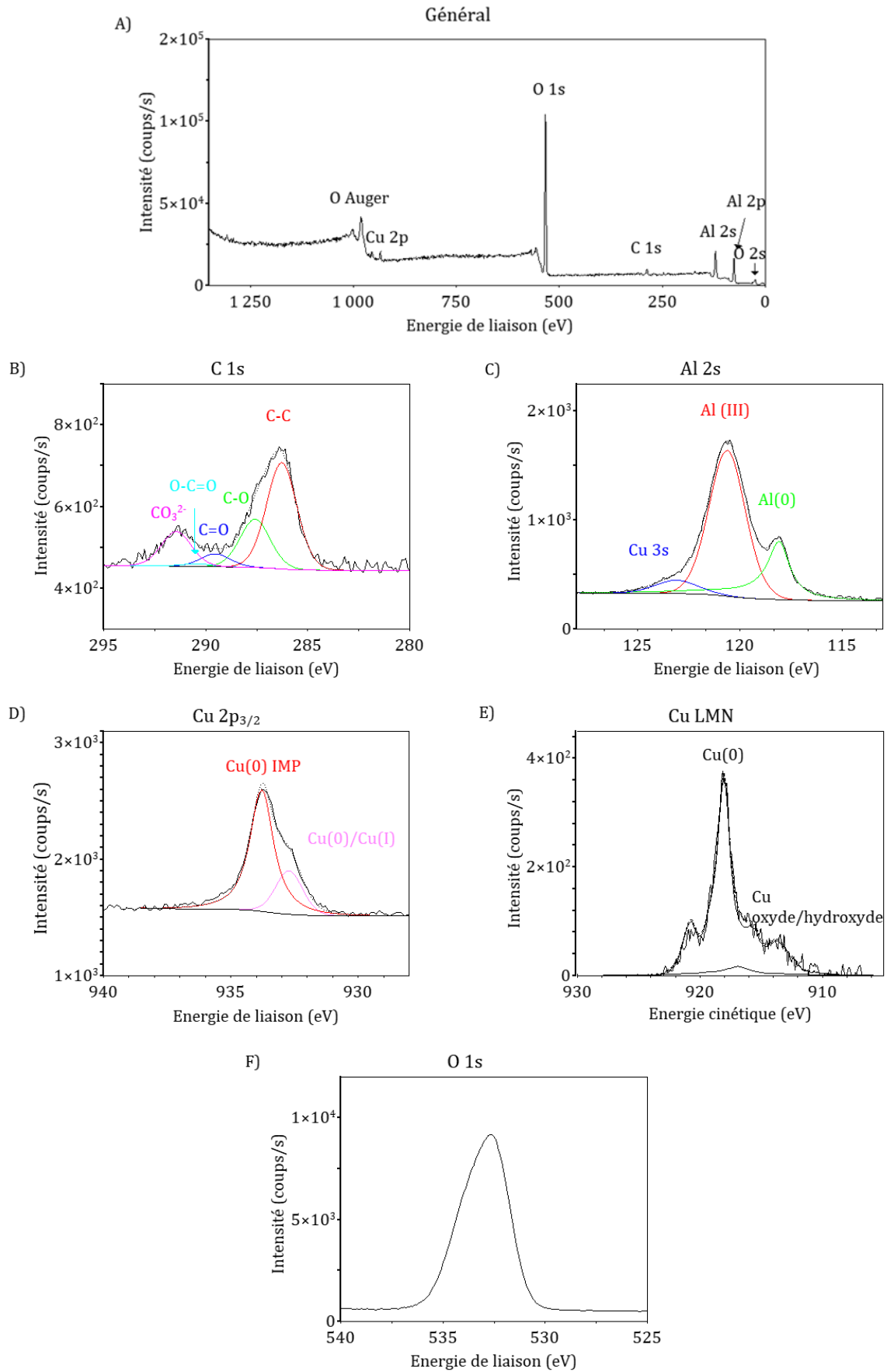


Figure III.10 : Spectres XPS de l'alliage 2024-T3 après décapage dans un bain de 150 g/L H_2SO_4 , 100 g/L HNO_3 à 50 °C pendant 10 min (général, Al 2s, Cu $2p_{3/2}$, Cu LMN, O 1s et C 1s)

III.2.2.2 Méthodologie de calcul de l'enrichissement en cuivre

Le modèle que nous avons choisi repose principalement sur 2 hypothèses. La première est que l'aluminium et le cuivre à l'état métallique se trouvent uniquement sous la couche d'oxyde. La deuxième hypothèse est qu'il y a uniquement des oxydes de cuivre et d'aluminium dans la couche d'oxyde. La Figure III.11 schématise les hypothèses décrites.

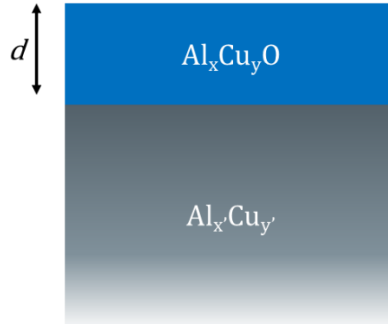


Figure III.11 : Schéma du modèle utilisé pour calculer l'enrichissement en cuivre

Il est alors possible d'écrire les équations respectives de la couche d'oxyde et de la partie métallique [108], [114]. Les paramètres sont décrits dans la partie II.4.1.1.4 Epaisseur des couches d'oxyde (page 51).

Pour la partie métallique :

$$I_{Al}^{alliage} = k \times \sigma_{Al} \times \lambda_{Al}^{alliage} \times D_{Al}^{alliage} \times T_{Al} \times (1 - \exp(\frac{-d}{\lambda_{Al}^{oxyde}})) \quad (III.1)$$

$$I_{Cu}^{alliage} = k \times \sigma_{Cu} \times \lambda_{Cu}^{alliage} \times D_{Cu}^{alliage} \times T_{Cu} \times (1 - \exp(\frac{-d}{\lambda_{Cu}^{oxyde}})) \quad (III.2)$$

$$D_{Cu}^{alliage} + D_{Al}^{alliage} = D^{alliage} \quad (III.3)$$

L'équation (III.3) repose sur la première hypothèse que nous avons émise. La densité a été calculée en considérant qu'on a 4 % massique de cuivre pour 96 % massique d'aluminium. Nous avons d'abord calculé le pourcentage molaire d'aluminium dans l'équation (III.4) pour calculer la densité molaire de l'alliage en équation (III.5). La densité molaire est de 0,100 mol/cm³.

$$n_{Al} = \frac{\frac{\% Al}{M_{Al}}}{\frac{\% Al}{M_{Al}} + \frac{\% Cu}{M_{Cu}}} \quad (III.4)$$

$$D^{alliage} = \frac{d_{2024-T3}}{n_{Al} \times M_{Al} + (1 - n_{Al}) \times M_{Cu}} \quad (III.5)$$

Pour la couche d'oxyde :

$$I_{Al}^{oxyde} = k \times \sigma_{Al} \times \lambda_{Al}^{oxyde} \times D_{Al}^{oxyde} \times T_{Al} \times \exp\left(\frac{-d}{\lambda_{Al}^{oxyde}}\right) \quad (III.6)$$

$$I_{Cu}^{oxyde} = k \times \sigma_{Cu} \times \lambda_{Cu}^{oxyde} \times D_{Cu}^{oxyde} \times T_{Cu} \times \exp\left(\frac{-d}{\lambda_{Cu}^{oxyde}}\right) \quad (III.7)$$

$$D_{Cu}^{oxyde} + D_{Al}^{oxyde} = D^{oxyde} \quad (III.8)$$

L'équation (III.8) repose sur la deuxième hypothèse que nous avons émise. Pour calculer la densité molaire de l'oxyde (cf. équation (I.9)) nous avons considéré qu'il s'agit principalement d'un oxyde d'aluminium de type Al_2O_3 . La densité molaire de l'oxyde est de 0,039 mol/cm³.

$$D^{oxyde} = \frac{d_{Al_2O_3}}{2 \times M_{Al} + 3 \times M_O} \quad (III.9)$$

Pour estimer l'enrichissement en cuivre et l'épaisseur de la couche d'oxyde il est nécessaire de remanier les équations. Nous commencerons par la partie alliage. Il faut déjà écrire $\frac{D_{Al}^{alliage}}{D_{Cu}^{alliage}}$ à partir du rapport des équations (III.1) et (III.2). Avec l'équation (III.3), il est alors possible d'isoler $D_{Al}^{alliage}$ et $D_{Cu}^{alliage}$. Il faut ensuite reproduire ces étapes pour l'oxyde. La dernière étape consiste à faire les rapports $\frac{I_{Al}^{oxyde}}{I_{Al}^{alliage}}$ et $\frac{I_{Cu}^{oxyde}}{I_{Cu}^{alliage}}$. L'inconnue commune est l'épaisseur de la couche d'oxyde d . Nous avons donc construit un tableur Excel, où nous faisons varier l'épaisseur de la couche d'oxyde jusqu'à ce qu'elle soit égale pour les ratios $\frac{I_{Al}^{oxyde}}{I_{Al}^{alliage}}$ et $\frac{I_{Cu}^{oxyde}}{I_{Cu}^{alliage}}$. Ainsi nous pouvons estimer le pourcentage atomique de cuivre dans la couche d'oxyde, le pourcentage atomique de cuivre dans le métal et l'épaisseur de la couche d'oxyde.

Pour compléter le tableur, nous avons considéré que les intensités des pics Cu(0)/Cu(I) et Cu(II) étaient associés au cuivre présent dans l'oxyde alors que le Cu(0) provenant des particules intermétalliques était associé à l'alliage. Nous expliquerons dans la partie IV.1.3 Composition chimique de la surface (page 95) pourquoi nous pouvons considérer l'intensité du pic Cu(0)/Cu(I) dans l'oxyde.

III.2.2.3 Comparaison de la chimie de surfaces des échantillons selon les décapages

Nous avons appliqué la méthodologie de calcul à tous les échantillons qui ont été analysés par XPS. La Figure III.12 présente l'enrichissement en cuivre en fonction des différents paramètres étudiés. Nous pouvons constater que quelles que soient les conditions des bains de décapage utilisés, il y a toujours un enrichissement en cuivre par rapport à l'échantillon poli. Cet enrichissement concerne notamment le cuivre contenu dans l'alliage, c'est-à-dire le cuivre des particules intermétalliques.

Quelles que soient les concentrations en acide nitrique (cf. Figure III.12, A)) les enrichissements en cuivre atteignent des niveaux similaires. La proportion de cuivre est augmentée d'un facteur 5. Nous pouvons toutefois noter qu'il y a moitié moins de cuivre dans la couche d'oxyde pour la plus forte concentration en acide nitrique. En ce qui concerne la variation de concentration en acide sulfurique (cf. Figure III.12, B)), des effets notables sont observables. En effet, l'enrichissement en cuivre augmente avec la concentration en acide nitrique pour atteindre 11 % at Lorsque nous varions la durée d'immersion (cf. Figure III.12, C)), nous pouvons constater que l'enrichissement en cuivre n'est pas impacté ; celui-ci atteint un niveau similaire à celui observé lorsque nous avons fait varier la concentration en acide nitrique. Hughes *et al.* [79] ont étudié l'influence du temps d'immersion d'un échantillon d'alliage 2024-T3 dans un bain de décapage sulfo-ferro-nitrique. Ils ont montré qu'en immergeant plus longtemps l'échantillon, l'enrichissement en cuivre faiblit, ce que les auteurs attribuent à l'atteinte de l'équilibre dissolution/accumulation des éléments d'alliage. Nous n'avons pas observé ce phénomène ici, l'équilibre pourrait donc être déjà atteint au bout de 5 min. C'est lorsque nous avons fait varier la température d'un bain de 150 g/L H₂SO₄ et 100 g/L HNO₃ que nous avons observé des différences plus marquées dans l'enrichissement en cuivre. Plus la température du bain est élevée, plus l'enrichissement en cuivre est important. Il monte ainsi de 9 % at à 13 % at lorsque la température passe de 25 °C à 70 °C. Nous observons moins de cuivre dans la couche d'oxyde par rapport à l'échantillon poli.

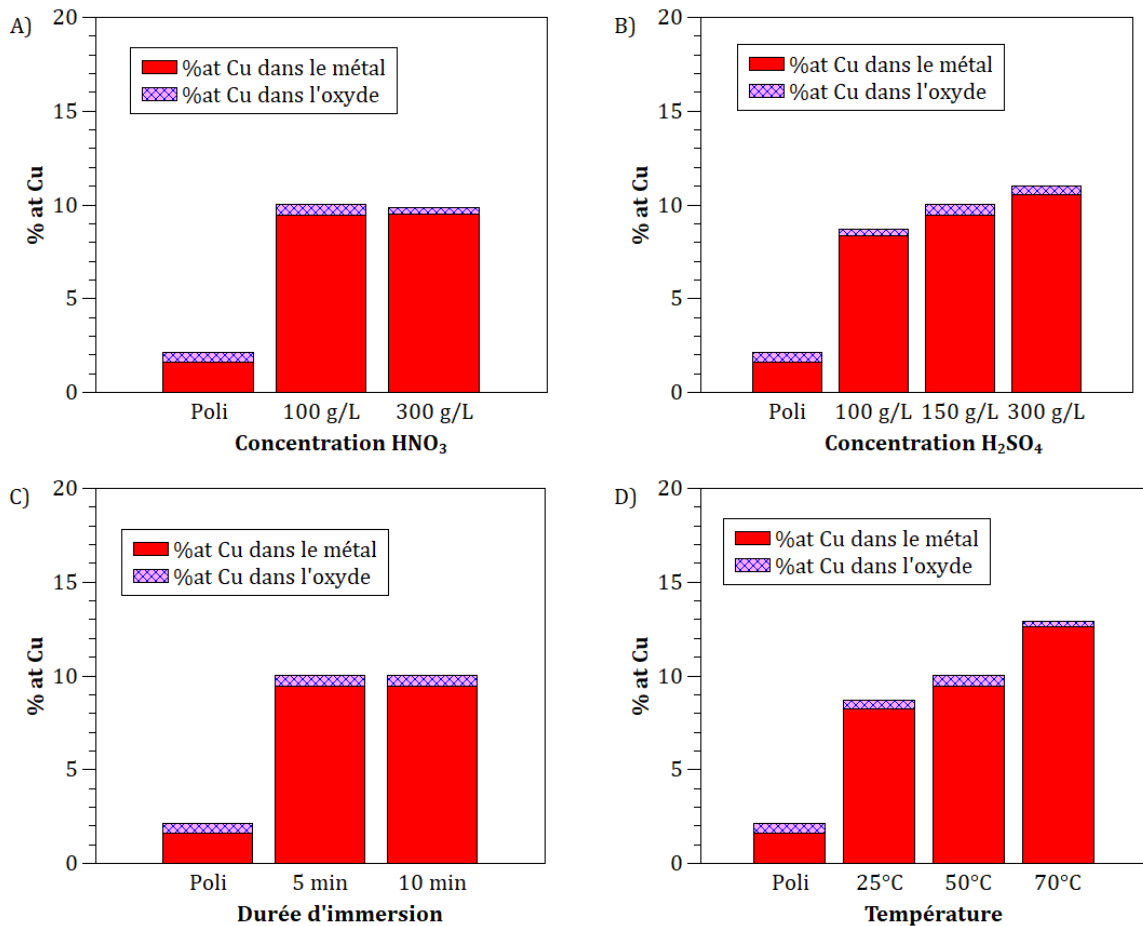


Figure III.12 : Estimation de l'enrichissement en cuivre dans l'alliage et dans l'oxyde en fonction de A) la concentration en HNO₃ (150 g/L H₂SO₄, 10 min, 50 °C), B) la concentration en H₂SO₄ (100 g/L HNO₃, 10 min, 50 °C), C) la durée d'immersion (100 g/L HNO₃, 150 g/L H₂SO₄, 50 °C) et D) la température (100 g/L HNO₃, 150 g/L H₂SO₄, 10 min)

Le modèle de calcul que nous avons établi dans la partie III.2.2.2 Méthodologie de calcul de l'enrichissement en cuivre (page 78), nous permet aussi d'estimer l'épaisseur de la couche d'oxyde. Les résultats sont présentés dans la Figure III.13. Nous pouvons constater que l'épaisseur de la couche d'oxyde, initialement de $2,8 \pm 0,3$ nm, ne varie que très peu après les décapages acides. Les oxydes d'aluminium reformés lors du passage à l'air des échantillons après les décapages ont une épaisseur similaire à celle de la couche initiale. Cela vient confirmer la destruction du film d'oxyde natif à la surface et son remplacement par un nouveau film à la suite du passage à l'air des échantillons après le bain de décapage, comme montré préalablement par l'étude de Hughes *et al.* [79]. La dissolution de l'oxyde d'aluminium natif présent sur l'aluminium et les alliages d'aluminium est bien l'un des objectifs de ce bain de décapage, aussi appelé bain de désoxydation.

Les résultats des analyses XPS nous ont permis de comparer les enrichissements en cuivre après l'étape de décapage. Nous avons constaté des effets notables de la concentration en acide sulfurique et de la température d'immersion. Les résultats ont montré que l'enrichissement

augmente avec la concentration en acide sulfurique et avec la température du bain. Concernant la couche d'oxyde qui se reforme après le décapage, elle est d'épaisseur similaire à celle formée après le polissage.

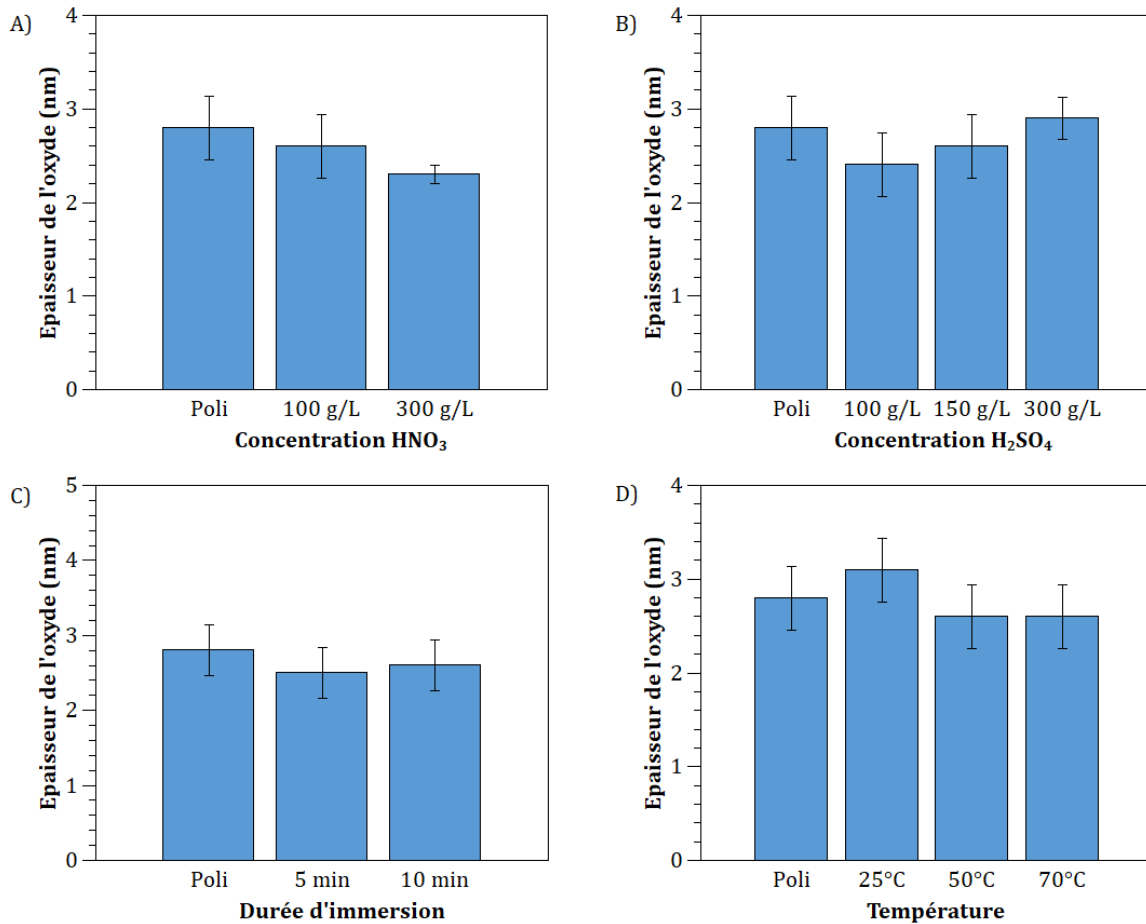


Figure III.13 : Estimation de l'épaisseur de la couche oxyde en fonction de A) la concentration en HNO₃ (150 g/L H₂SO₄, 10 min, 50 °C), B) la concentration en H₂SO₄ (100 g/L HNO₃, 10 min, 50 °C), C) la durée d'immersion (100 g/L HNO₃, 150 g/L H₂SO₄, 50 °C) et D) la température (100 g/L HNO₃, 150 g/L H₂SO₄, 10 min)

III.2.3 Etude des vitesses de dissolution

Après les prétraitements, les bains ont été conservés pour être analysés par ICP-OES afin de comparer les vitesses de dissolution de l'alliage 2024-T4 dans les différentes conditions de décapage. Nous avons aussi réalisé les expériences sur des échantillons d'aluminium pur à titre de comparaison.

Pour les calculs réalisés sur les alliages 2024-T3, nous avons normalisé les concentrations en aluminium par rapport à une surface réactive (surface exposée au bain) de 1,6 cm², qui est la surface réactive moyenne des échantillons analysés. Pour ce faire nous avons appliqué un coefficient multiplicateur correspondant au ratio de la surface réactive moyenne de 1,6 cm² par rapport à la surface réactive de l'échantillon. Les échantillons ont des surfaces réactives allant de 1,5 cm² à 1,9 cm². En première approche, nous avons émis l'hypothèse d'une dissolution

homogène (congruente) de la surface métallique. Nous avons ensuite calculé les épaisseurs d'oxyde et de métal dissous à partir de leurs densités respectives. Nous avons utilisé les densités calculées aux équations (III.5) et (III.9). L'épaisseur d'oxyde dissous étant nettement supérieure à l'épaisseur de la couche d'oxyde qui recouvre l'alliage après l'étape du polissage (environ 3 nm), nous avons utilisé la densité du métal et non celle de l'oxyde. Ainsi nous pouvons estimer l'épaisseur de métal dissous au cours du décapage, que nous transformons en vitesse de dissolution en divisant par le temps d'immersion. Nous avons appliqué cette méthode sur les échantillons d'aluminium pur avec une surface réactive de $2,5 \text{ cm}^2$ pour normaliser les concentrations d'aluminium.

Les résultats sont présentés sur la Figure III.14. Nous observons que pour des conditions de décapage données, l'alliage est toujours plus attaqué que le métal pur. Nous n'observons pas d'effets marquants de la concentration des acides et de la durée d'immersion sur la vitesse de dissolution qui est toujours comprise autour de 50-60 nm/min. Cependant pour les échantillons décapés à différentes températures, la vitesse de dissolution augmente avec la température. Ceci indique que la dissolution est thermiquement activée. La variation de la vitesse de dissolution en fonction de la température d'immersion ayant une allure exponentielle, il est possible de vérifier si elle suit une loi d'Arrhenius.

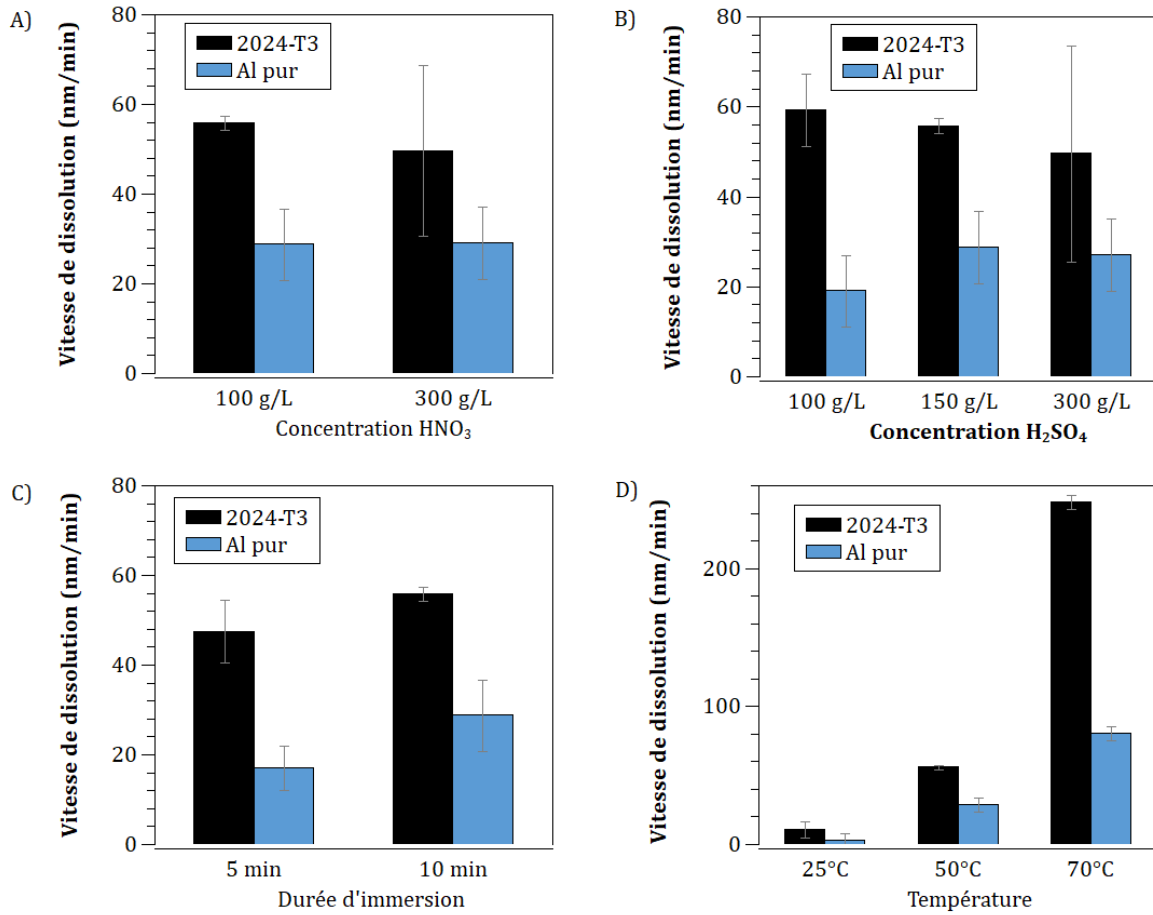


Figure III.14 : Estimation de la vitesse de dissolution (nm/min) à partir des analyses par ICP-OES en fonction de A) la concentration en HNO₃ (150 g/L H₂SO₄, 10 min, 50 °C), B) la concentration en H₂SO₄ (100 g/L HNO₃, 10 min, 50 °C), C) la durée d'immersion (100 g/L HNO₃, 150 g/L H₂SO₄, 50 °C) et D) la température (100 g/L HNO₃, 150 g/L H₂SO₄, 10 min)

La loi d'Arrhenius étant donnée par la formule suivante [124]:

$$k = A \times e^{\frac{-E_a}{R \times T}} \quad (III.10)$$

- k : coefficient vitesse
- A : facteur préexponentiel
- E_a : énergie d'activation de la réaction (J.mol⁻¹)
- R : constante des gaz parfaits (8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹)
- T : température (K)

Afin de vérifier la loi d'Arrhenius, il faut prendre le logarithme de chaque membre soit :

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R \times T} \quad (III.11)$$

On trace le graphique représentant le logarithme de la vitesse de dissolution en fonction de l'inverse de la température et on vérifie que tous les points sont sur une même droite. Le graphique est présenté en Figure III.15. Les points s'alignent montrant que la vitesse de dissolution de l'aluminium dans le mélange d'acide nitrique et sulfurique suit une loi d'Arrhenius

sur la gamme des températures étudiées (25 °C à 70 °C). Pour l'alliage 2024-T3, l'équation de la droite de tendance $y = -7091x + 26,1$ permet de déterminer les paramètres $A = e^{26,1}$ et $E_a = 59 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Pour l'aluminium pur, l'équation de la droite de tendance $y = -7552x + 26,5$ permet de déterminer les paramètres $A = e^{26,5}$ et $E_a = 63 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Nous n'avons pas trouvé d'étude réalisées dans des conditions similaires dans la littérature, nous pouvons toutefois citer les études de Abdel-Gaber *et al.* [125] et Deepa *et al.* [126] pour discuter de ces résultats. Abdel-Gaber *et al.* [125] ont étudié la corrosion de l'aluminium pur dans un milieu à 1 M d'acide sulfurique. L'énergie d'activation sur une plage de température de 25 à 40 °C est de 69,7 kJ.mol⁻¹, ce qui est supérieur à ce que nous avons trouvé pour l'aluminium pur mais reste dans le même ordre de grandeur. Deepa *et al.* [126] ont estimé l'énergie d'activation d'un alliage 6063 soumis à la corrosion de l'acide H₃PO₄ à 50,2442 kJ.mol⁻¹ sur une plage de température de 30 °C à 50 °C, ce qui est une valeur inférieure à celles observée mais qui reste dans le même ordre de grandeur.

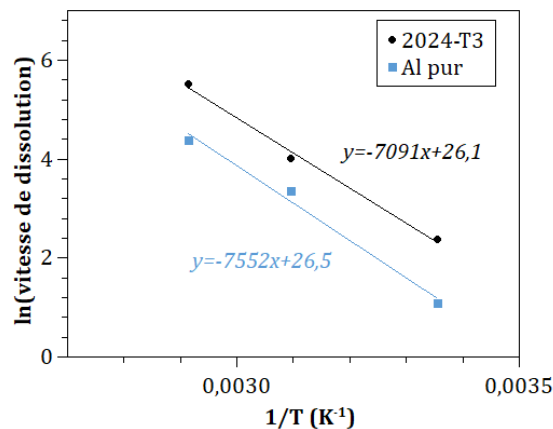


Figure III.15 : Evolution du logarithme de la vitesse de dissolution en fonction de l'inverse de la température, échantillons immergés pendant 10 min dans un mélange à 100 g/L HNO₃ et 150 g/L H₂SO₄

Les analyses ICP-OES des bains de prétraitement nous ont permis de montrer que seule la température semble jouer un rôle important sur la vitesse de dissolution et que les alliages sont plus attaqués que l'aluminium pur.

III.3 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons tout d'abord caractérisé l'alliage 2024-T3 après polissage miroir avec des suspensions d'alumine. Nous avons identifié 3 types d'intermétalliques recouvrant la surface aléatoirement : les phases θ -Al₂Cu et S-Al₂CuMg (particules arrondies de l'ordre du micromètre) et Al-Cu-Fe-Mn-Si (particules de grandes dimensions (> 5 μm) aux formes irrégulières). Les analyses d'extrême surface ont montré que l'alliage est recouvert d'une couche d'oxyde d'aluminium avec un enrichissement en cuivre à l'interface métal/oxyde. Il y a également du cuivre oxydé en raison d'un processus d'oxydation des particules intermétalliques. Nous avons estimé que la couche d'oxyde mesurait $2,8 \pm 0,3 \text{ nm}$ et qu'il y aurait 0,5 % at de cuivre à l'intérieur.

Il y aurait 1,6 % at de cuivre dans la partie métallique. Ces résultats ont été obtenus à partir d'un modèle de calcul reposant sur 2 hypothèses. La première hypothèse est que l'aluminium et le cuivre à l'état métallique se trouvent uniquement sous la couche d'oxyde. La deuxième hypothèse est qu'il y a uniquement des oxydes de cuivre et d'aluminium dans la couche d'oxyde. Comme nous souhaitons comparer l'influence de plusieurs prétraitements à base d'acides nitrique et sulfurique, les résultats issus de ce modèle nous permettent de comparer les épaisseurs des couches d'oxydes ainsi que les enrichissements en cuivre avec des échantillons décapés.

Nous nous sommes intéressés à 4 paramètres : les concentrations en acides nitrique et sulfurique, la température du bain et la durée d'immersion. Selon les conditions de décapage nous obtenons des morphologies de surface différentes, néanmoins nous constatons que dans l'ensemble les effets communs des décapages sont le déchaussage des particules intermétalliques ou leur désalliage à des stades plus ou moins avancés. Le stade le plus avancé est atteint pour l'immersion à la plus haute température (70 °C). Alba-Galvín *et al.* [78] ont observé un enrichissement en cuivre au niveau des particules intermétalliques désalliées. Dans ce chapitre nous avons bien constaté l'enrichissement en cuivre à l'issue du décapage et nous avons estimé l'enrichissement en cuivre à partir des mesures réalisées par XPS. Cet enrichissement est directement lié aux particules intermétalliques et pourrait donc être lié à la présence de nombreuses particules intermétallique désalliées [35], [78], [127]. Les niveaux d'enrichissement varient uniquement lorsque la concentration en acide sulfurique et la température d'immersion changent. Les résultats ont montré que l'enrichissement augmente avec la concentration en acide sulfurique et avec la température du bain. De plus le cuivre disparaît progressivement de la couche d'oxyde lors de l'augmentation de la température du bain. Une couche d'oxyde se reforme après le décapage, et elle est d'épaisseur similaire à celle formée après le polissage. Des analyses par ICP-OES des bains de décapage à l'issue des traitements chimiques nous ont permis de comparer la puissance de l'attaque des bains. Les résultats obtenus montrent que seule la température a un effet important sur la vitesse de dissolution. Les alliages sont toujours plus attaqués que l'aluminium pur.

A RETENIR :

- L'alliage contient les intermétalliques θ -Al₂Cu et S-Al₂CuMg (particules arrondies de l'ordre du micromètre) ainsi que Al-Cu-Fe-Mn-Si (particules de grandes dimensions (> 5 μ m) aux formes irrégulières).
- Les bains de décapage HNO₃/H₂SO₄ engendrent un fort enrichissement en cuivre principalement dû aux particules intermétalliques d'après l'étude des environnements chimiques du cuivre par XPS.
- La température est le facteur ayant le plus d'impact à la fois sur l'enrichissement en cuivre et la vitesse d'attaque des bains.

Chapitre IV : Effets du prétraitement sur l'enrichissement en cuivre à la surface de l'alliage 2024-T3

Ce chapitre présente l'étude de l'influence des prétraitements à base d'acides nitrique et sulfurique sur l'alliage 2024-T3. Contrairement au chapitre précédent qui a porté sur l'étude de nombreuses conditions de décapages, ici nous nous sommes focalisés sur le rôle de chacun des acides en les étudiant séparément puis en les mélangeant. Les conditions expérimentales de température et de durée d'immersion ont été fixées. A la suite de cela nous confronterons les résultats avec le bain commercial sulfo-ferro-nitrique Socosurf. Nous avons également étudié un bain modèle composé uniquement d'acides nitrique et sulfurique avec ajout d'un sel de fer dans le but d'extraire le rôle du fer sur l'enrichissement en cuivre.

IV.1 Etude des rôles des acides nitrique et sulfurique

Nous avons étudié 3 bains de décapages dont le détail est donné dans le Tableau IV.1. Nous avons donc étudié les acides nitrique et sulfurique seuls ainsi que le mélange de ces 2 acides en conservant leur concentration. Les concentrations des 2 acides sont proches de celles du bain commercial Socosurf [128], [129]. Nous n'avons pas fait varier le temps et la température. En effet nous avons vu dans le Chapitre III : Influence des conditions de décapage dans des bains sulfo-nitriques (page 63) que la durée d'immersion n'était pas un facteur impactant. En revanche la température d'immersion joue un rôle important sur les paramètres étudiés. Il ne faut pas un bain trop doux ni trop agressif afin de pouvoir observer des modifications significatives à la surface de nos échantillons, et nous avons choisi la température de 50 °C. De plus c'est la température d'usage du bain commercial Socosurf que nous utiliserons par la suite. En se plaçant à la même température nous pourrons donc comparer ces bains « modèles » avec le bain commercial. Les échantillons ont été comparés avec un échantillon de référence : l'alliage 2024-T3 poli.

Tableau IV.1 : Matrice d'essais des prétraitements à base d'acides nitrique et sulfurique sur l'alliage 2024-T3

Concentration HNO ₃ (g/L)	Concentration H ₂ SO ₄ (g/L)	Température (°C)	Durée (min)	Nom
0	0	NA	NA	Référence
100	0	50	10	HNO ₃
0	150	50	10	H ₂ SO ₄
100	150	50	10	Mélange

IV.1.1 Morphologie de surface

La Figure IV.1 présente les clichés en électrons secondaires des échantillons d'alliage 2024-T3 après le prétraitement dans A)-C) l'acide nitrique, D)-H) l'acide sulfurique et I)-L) le mélange d'acide. A faible grossissement (cf. Figure IV.1, A), D) et I)), les clichés MEB montrent les modifications au niveau des intermétalliques et de la matrice avec la présence de nombreux trous résultant du déchaussement/de la dissolution des intermétalliques induit(e) par les bains acides. Les particules restantes (de couleur claire) présentent différentes formes, tailles et textures. Comme nous l'avons décrit dans la partie III.1.1 Morphologie et microstructure d'un alliage 2024-T3 (page 63), les particules rondes d'environ 1 µm correspondent aux phases θ -Al₂Cu et S-Al₂CuMg, alors que les plus grosses de formes irrégulières sont de type Al-Cu-Fe-Mn-Si. Les particules Al-Cu-Fe-Mn-Si sont facilement reconnaissables et nous avons effectué des analyses détaillées sur ces particules.

La plupart des particules intermétalliques ne semblent pas attaquées durant le prétraitement dans l'acide nitrique (cf. Figure IV.1, A) et B)). Seules les plus petites particules, associées à θ -Al₂Cu et S-Al₂CuMg, semblent attaquées. Certaines d'entre elles ont été enlevées (trous sombres) alors que d'autres sont partiellement attaquées et présentent une texture spongieuse montrant donc leur désalliage (cf. Figure IV.1, C)).

Après le prétraitement dans le bain d'acide sulfurique, il y a plus de particules désalliées par rapport au traitement dans l'acide nitrique (cf. Figure IV.1, D)). Concernant les particules désalliées, certaines sont complètement désalliées et la matrice environnante est dissoute alors que d'autres sont seulement attaquées au niveau de la zone centrale.

Dans le bain du mélange d'acides (nitrique et sulfurique), la surface de l'alliage apparaît plus attaquée (cf. Figure IV.1, I)) avec des trous correspondant à des particules entièrement ou partiellement retirées. Toutes les particules restantes sont désalliées et certaines d'entre elles présentent une sorte de brouillard clair (cf. Figure IV.1, K)). Dans les particules attaquées larges et irrégulières, la phase continue du réseau de désalliage et les pores (cf. Figure IV.1, L)) sont plus

significatifs qu'après traitement dans l'acide sulfurique (cf. Figure IV.1, H)). Ces particules sont du type Al-Cu-Fe-Mn-Si au regard de leur taille et leur forme.

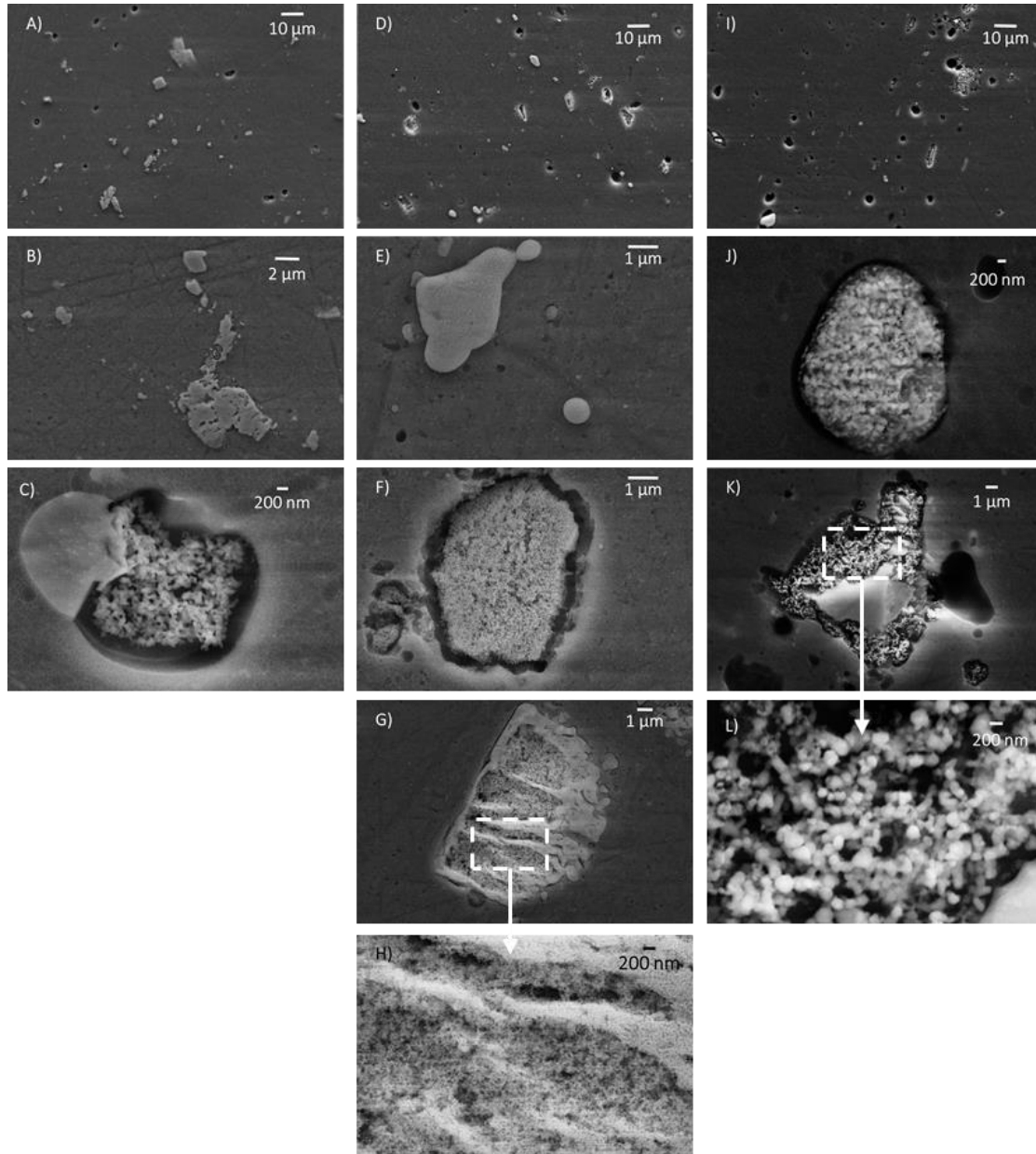
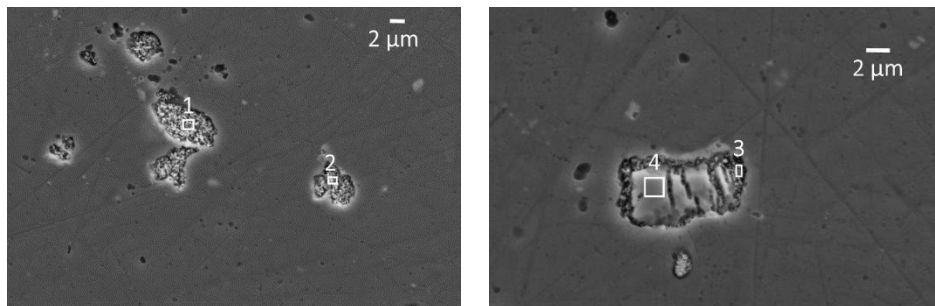


Figure IV.1 : Clichés MEB (électrons secondaires, 10 kV) de l'alliage 2024-T3 après décapage dans A-C) 100 g/L HNO₃, D-H) 150 g/L H₂SO₄ et I-L) un mélange 100 g/L HNO₃ et 150 g/L H₂SO₄

Des analyses EDX ont été réalisées sur l'échantillon prétraité dans le mélange à 150 g/L H₂SO₄ et 100 g/L HNO₃. Les résultats sont présentés dans la Figure IV.2. D'après la forme, la taille et les constituants, ces particules désalliées sont du type Al-Cu-Fe-Mn-Si. Les analyses effectuées dans les zones désalliées ont montré des zones riches en cuivre avec des ratios cuivre/aluminium de 0,9 et 0,6 pour les zones 1 et 2, respectivement. Une seconde analyse sur une particule partiellement attaquée montre que la zone désalliée (zone 3) contient plus de cuivre que la zone

intacte (zone 4). Ces analyses EDX confirment l'enrichissement en cuivre au niveau des particules désalliées en raison d'une dissolution préférentielle de l'aluminium.

Nous pouvons conclure que différentes morphologies de surface ont été identifiées en fonction du traitement acide. L'échantillon traité dans l'acide sulfurique semble le plus modifié avec de nombreuses particules éliminées et/ou désalliées. De plus, la taille du réseau de filament des particules désalliées est dépendante des conditions de décapage. Hashimoto *et al.* [35] ont étudié le désalliage des phases S et θ dans un milieu à 1,5 M NaCl et ont démontré une évolution graduelle de la taille des pores et du réseau de filament au cours du désalliage. De pores nanométriques et d'un réseau de filament relativement fin au début, la morphologie évolue vers de larges pores et un réseau plus grossier. Cela pourrait donc signifier un début de désalliage pour l'échantillon traité dans l'acide sulfurique alors qu'une attaque plus avancée peut être observée pour l'échantillon traité dans le mélange d'acides. De plus, les auteurs soulignent la présence de nanoparticules de cuivre aux intersections des filaments des particules désalliées et ces mêmes particules sont recouvertes d'une couche de cuivre de 2 nm. Qi *et al.* [127] ont aussi montré la cristallisation de cuivre (111), (200), (220) et (311) sur la surface désalliée d'un alliage Al-Cu après l'immersion dans un milieu HCl à 90 °C pendant quelques heures.



% at	Zone 1	Zone 2	Zone 3	Zone 4
Aluminium	47	55	69	78
Cuivre	44	35	29	9
Fer	6	7	1	10
Manganèse	3	4	1	3

Figure IV.2 : Mesures EDX (avec des images MEB en électrons rétrodiffusés à 15 kV) sur un alliage 2024-T3 décapé dans un mélange à 150 g/L d'acide sulfurique et 100 g/l d'acide nitrique pendant 10 min à 50 °C

IV.1.2 Caractérisation chimique par profil en profondeur à l'aide du ToF-SIMS

Les caractérisations chimiques de surface ainsi que les caractérisations en profondeur ont été réalisées par l'acquisition de profils ToF-SIMS.

Une comparaison des profils ToF-SIMS pour l'échantillon poli et l'échantillon prétraité dans l'acide sulfurique (cf. Figure IV.3, A)) ainsi que la comparaison des prétraitements dans l'acide nitrique

et le mélange d'acides (cf. Figure IV.3, B)) sont présentées Figure IV.3. Le profil de l'échantillon poli seul a déjà été présenté en détail dans la Figure III.4 (page 67). L'intensité des signaux des ions est reportée en échelle logarithmique. Les profils ont été normalisés par rapport à la valeur du palier du signal des ions Al_2^- . Les ions caractéristiques de la surface sont représentés : Al_2^- ($m = 53,96$ u.a.), AlO_2^- ($m = 58,98$ u.a.), Cu^- ($m = 62,93$ u.a.), CuO^- ($m = 78,92$ u.a.) et MgO^- ($m = 39,98$ u.a.). Bien que le ToF-SIMS ne soit pas directement quantitatif, les changements d'intensité de signal au cours du temps reflètent les variations de concentration en profondeur. En observant les changements d'intensité des différents ions au cours du temps, 3 régions ont pu être identifiées : la couche d'oxyde, l'interface oxyde/métal et le substrat métallique.

Le temps pour atteindre l'interface est plus long pour les échantillons immergés dans l'acide sulfurique (50 s) et dans le mélange d'acides (45 s) que pour l'échantillon poli (35 s). Le temps pour atteindre le substrat est quant à lui plus long pour tous les échantillons prétraités, particulièrement après l'immersion dans le mélange d'acides (150 s). En considérant des rendements de pulvérisation égaux pour tous les échantillons (étant donné que la composition des oxydes est similaire), les données semblent indiquer que la couche d'oxyde est légèrement plus épaisse sur les échantillons prétraités. Cependant, la lente stabilisation du signal Al_2^- à son intensité maximale (plateau) peut aussi être induite par une plus grande rugosité.

Concernant les espèces relatives au cuivre, le signal des ions Cu^- atteint son maximum dans la zone de l'interface, comme pour l'échantillon poli. L'intensité maximum est environ 10 fois plus grande après immersion dans les bains acides. Cela est caractéristique d'un enrichissement en cuivre induit par le prétraitement. Similairement à nos résultats, l'enrichissement en cuivre à l'interface métal/oxyde d'un alliage 2024-T3 a déjà été observé lors de profil XPS en profondeur par Vander *et al.* [11] après un prétraitement dans un bain Sanchem (dégraissage phosphaté sans silicates puis décapage dans un bain d'acide nitrique avec du bromate de sodium). En utilisant la microscopie électronique à transmission, Liu *et al.* [12] ont mis en évidence la présence d'une couche enrichie en cuivre de 1 nm au-dessus de la région de l'alliage Al-Cu qui a été déposé par pulvérisation magnétique puis décapé dans l'acide nitrique. Pour l'échantillon qui a été immergé dans l'acide sulfurique (cf. Figure IV.3, A)), le signal des ions CuO^- atteint un haut niveau à travers toute la zone oxydée. De plus, le signal Cu^- augmente rapidement à partir des 5 premières secondes d'érosion pour atteindre son maximum proche de l'interface métal/oxyde. Les intenses signaux des ions CuO^- et Cu^- dans toute la couche d'oxyde peuvent être expliqués par la dissolution des intermétalliques riches en cuivre suivi de la redéposition de cuivre métallique sur la surface, qui sera ensuite oxydé. La redéposition du cuivre a déjà été mise en évidence par Buchheit *et al.* [30] et Viroulaud [29]. Zhou *et al.* [130] et Liu *et al.* [69] ont démontré l'incorporation de cuivre

dans la couche d'oxyde en tant qu'espèces oxydées et nanoparticules ensuite oxydées. L'intensité maximale du signal des ions Cu⁻ à l'interface indique un enrichissement en cuivre.

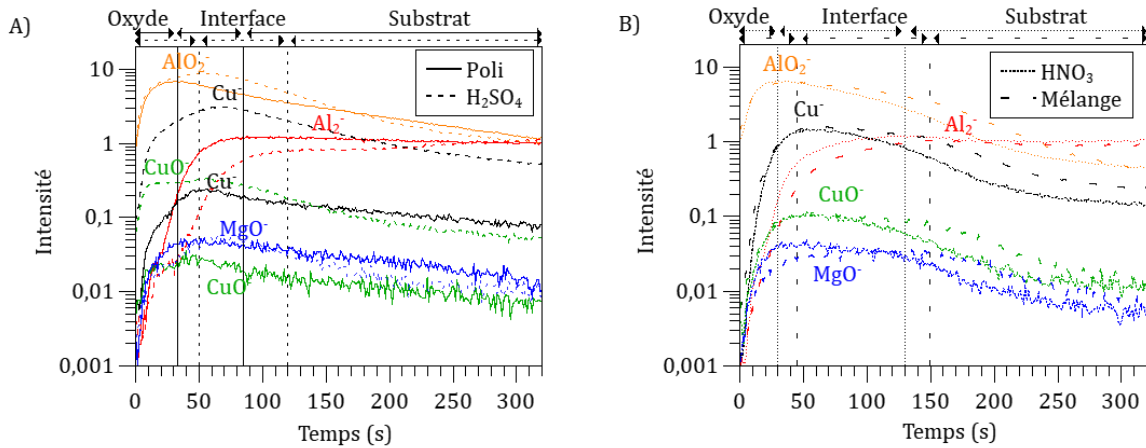


Figure IV.3 : Comparaison des profils ToF-SIMS d'échantillons de l'alliage 2024-T3 A) poli et prétraité dans l'acide sulfurique, B) prétraités dans l'acide nitrique et dans le mélange d'acides nitrique et sulfurique ; ions Al₂⁻, AlO₂⁻, Cu⁻, CuO⁻ et MgO⁻ ; Aire analysée 100 × 100 μm², aire érodée 700 × 700 μm² ; Intensité normalisée par rapport au palier du signal Al₂⁻.

Afin de comparer les enrichissements en cuivre, les ratios des signaux $\frac{Cu^-}{Al_2^-}$ ont été tracés (cf. Figure IV.4). Les différences sont visibles dans les 75 premières secondes d'érosion montrant l'enrichissement en cuivre dans l'oxyde et à l'interface. L'échantillon poli a le plus faible ratio tandis que l'immersion dans l'acide sulfurique aboutit au plus haut ratio.

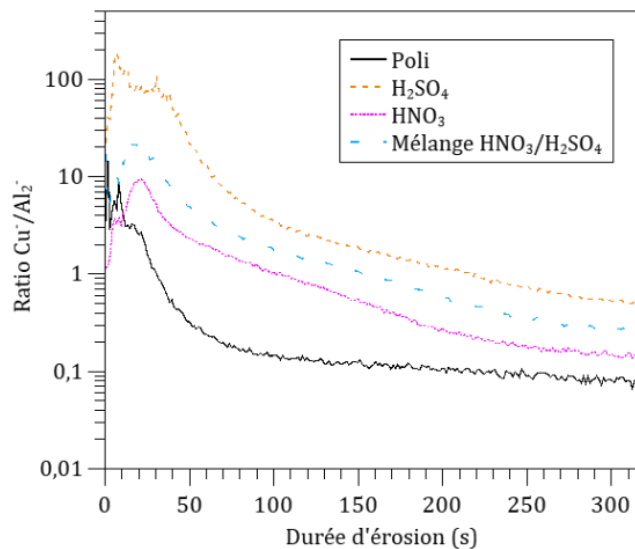


Figure IV.4 : Comparaison des ratios des signaux $\frac{Cu^-}{Al_2^-}$ pour l'échantillon poli et les échantillons découpés dans l'acide

Les profils ToF-SIMS nous ont donc montré que tous les échantillons qui ont été immergés dans les bains acides sont enrichis en cuivre au niveau de l'interface métal/oxyde. Le bain d'acide

sulfurique aboutit en plus à la présence de cuivre oxydé dans toute la couche d'oxyde, ce qui pourrait être lié à la redéposition de cuivre sur la surface. C'est également l'échantillon qui présente le plus fort enrichissement en cuivre.

IV.1.3 Composition chimique de la surface

Des analyses chimiques de surface ont été effectuées par XPS avant et après les prétraitements. Les spectres à haute résolution Al 2s, Cu 2p_{3/2} et Cu LMN ont été utilisés pour obtenir la composition de surface et estimer l'enrichissement en cuivre après les prétraitements à partir du modèle détaillé dans la partie III.2.2.2 Méthodologie de calcul de l'enrichissement en cuivre (page 78).

Les résultats pour un échantillon poli et un échantillon décapé dans le mélange d'acides ont déjà été présentés et détaillés (cf. Figure III.5 (page 70) et Figure III.10 (page 77)). Les spectres des échantillons décapés dans l'acide sulfurique et dans l'acide nitrique sont présentés dans la Figure IV.5. Les différents paramètres de décomposition sont détaillés dans le Tableau IV.2. Le carbone, non présenté ici, est attribué à la contamination de surface. La position de la liaison C-C est $286,1 \pm 0,1$ eV pour les échantillons décapés dans l'acide sulfurique et l'acide nitrique. La couche d'oxyde non conductrice au-dessus du substrat métallique est responsable de ce décalage énergétique de la liaison C-C vers de plus hautes énergies. Le spectre Al 2s a été décomposé avec les mêmes 3 composantes que dans la partie III.1.3 Composition chimique de la surface d'un alliage 2024-T3 poli (page 67) : l'aluminium métallique Al(0), l'aluminium oxydé/hydroxydé Al(III) et le cuivre Cu 3s. Le ratio des intensités Al(0) et Al(III) est similaire pour les 4 échantillons que nous étudions, ce qui signifie qu'il n'y a pas de modifications significatives de l'épaisseur de la couche d'oxyde. Cependant l'augmentation de l'intensité de Cu 3s après les prétraitements indique un enrichissement en cuivre.

L'analyse des spectres Cu 2p_{3/2} et Cu LMN nous permet de déterminer les états chimiques du cuivre. Le spectre Cu 2p_{3/2} de l'échantillon traité dans l'acide sulfurique (cf. Figure IV.5, C)) est décomposé de la même façon que pour l'échantillon poli, avec 3 composantes. Le premier pic à $932,5 \pm 0,1$ eV est attribué au cuivre métallique pur ou au cuivre oxydé Cu(I) [116]–[118]. Le second pic à $933,5 \pm 0,1$ eV est attribué au cuivre métallique des particules intermétalliques [119]–[121]. Le troisième pic est associé au cuivre hydroxydé Cu(II), l'absence de satellite à plus haute énergie pouvant s'expliquer par la faible quantité de Cu(II) [116], [117]. Le spectre Auger (cf. Figure IV.5, E)) permet d'affiner la décomposition du cuivre. Il y a une composante métallique à $917,9 \pm 0,1$ eV et une composante oxydée à $916,3 \pm 0,1$ eV correspondant au cuivre oxydé/hydroxydé. La composante oxydée est moins intense que sur l'échantillon poli. Cette décomposition a été obtenue en utilisant des raies Auger de référence.

Les états chimiques du cuivre de l'échantillon après immersion dans l'acide nitrique sont semblables à ceux après immersion dans le mélange d'acides (cf. Figure III.10 (page 77)). La décomposition du spectre Cu 2p_{3/2} (cf. Figure IV.5, D)) montre un pic intense à $933,7 \pm 0,1$ eV associé au cuivre métallique des particules intermétalliques et un pic moins intense à $932,7 \pm 0,1$ eV associé au cuivre pur dû à un fort enrichissement ou au cuivre oxydé Cu(I). Le spectre Auger présente une signature uniquement métallique (cf. Figure IV.5, F)) à $918,0 \pm 0,1$ eV nous permettant d'assimiler principalement le cuivre à $932,7 \pm 0,1$ eV à du métal. La présence d'une faible quantité de Cu(I) ne peut cependant pas être totalement exclue même s'il n'y a pas de composante de cuivre oxydé sur le spectre Auger.

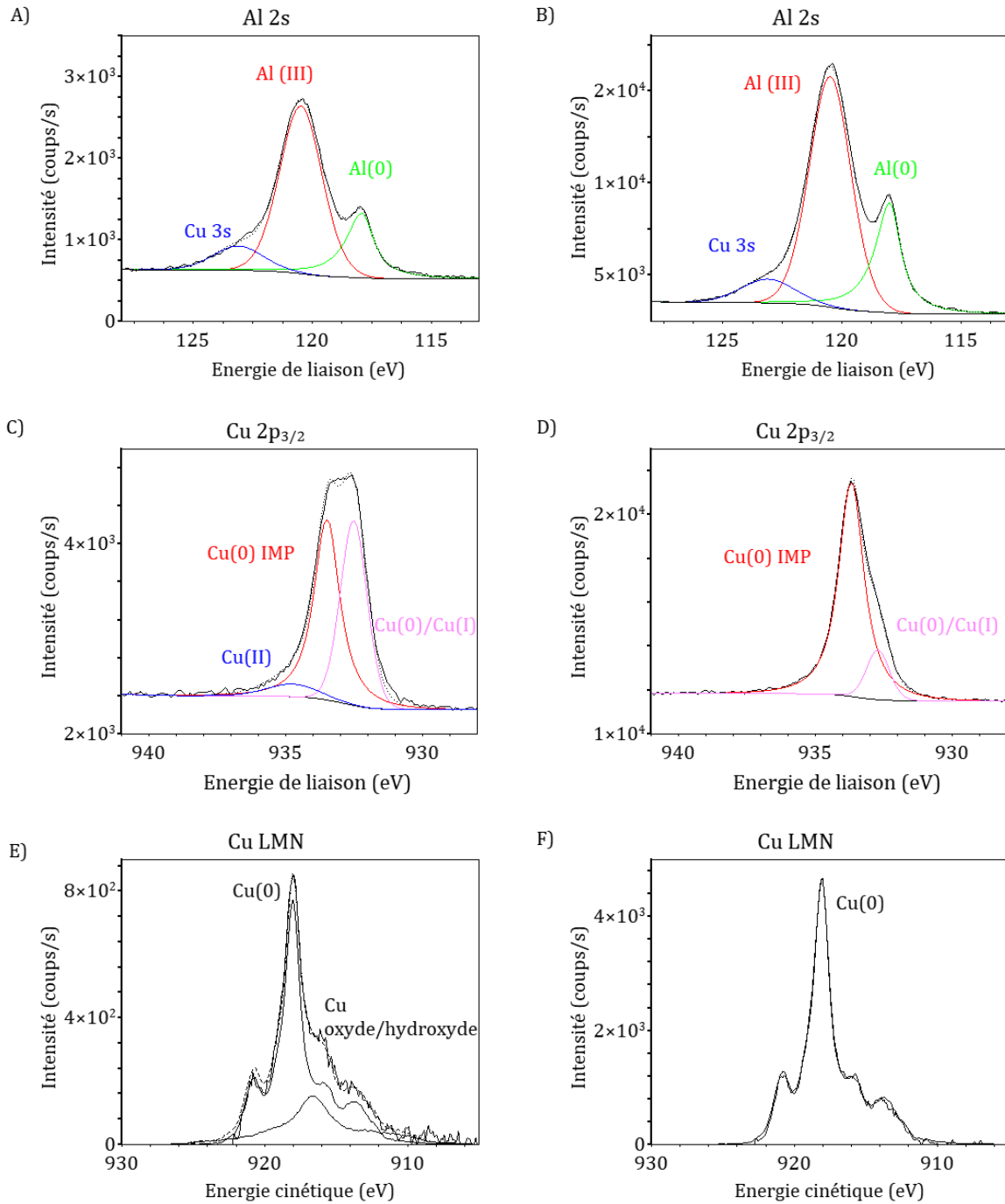


Figure IV.5 : Spectres XPS haute résolution A) Al 2s, C) Cu 2p_{3/2}, E) Cu LMN d'un alliage 2024-T3 décapé dans 150 g/L d'acide sulfurique pendant 10 min à 50 °C et B) Al 2s, D) Cu 2p_{3/2}, F) Cu LMN d'un alliage 2024-T3 décapé dans 100 g/L d'acide nitrique pendant 10 min à 50 °C

Tableau IV.2 : Paramètres de décomposition XPS pour Al 2s, Cu 2p_{3/2} et Cu LMN (énergie et largeur à mi-hauteur en eV)

Echantillon	Energie de liaison (eV) FWMH (eV)										Energie Cinétique (eV) FWMH (eV)	
	C 1s	Al 2s			Cu 2p _{3/2}			Cu LMN		Cu(0)	Cu oxyde ou hydroxyde	
		Al(0)	Al(III)	Cu 3s	Cu(0)/Cu(I)	Cu(0) IMP	Cu(II)					
Poli	286,1 ± 0,1	118,0 ± 0,1 1,3 ± 0,1	120,8 ± 0,2 2,1 ± 0,1	123,1 ± 0,2 2,5 ± 0,3	932,6 ± 0,1 1,1 ± 0,2	933,7 ± 0,1 1,1 ± 0,1	934,8 ± 0,1 1,5 ± 0,2	918,1 ± 0,1	916,2 ± 0,1			
	286,1 ± 0,1	118,0 ± 0,1 1,3 ± 0,1	120,5 ± 0,2 2,1 ± 0,1	123,1 ± 0,2 2,8 ± 0,3	932,7 ± 0,1 1,0 ± 0,2	933,7 ± 0,1 1,1 ± 0,1	x	918,0 ± 0,1		x		
H ₂ SO ₄	286,1 ± 0,1	117,9 ± 0,1 1,4 ± 0,1	120,5 ± 0,2 2,1 ± 0,1	123,1 ± 0,2 2,6 ± 0,3	932,5 ± 0,1 1,2 ± 0,2	933,5 ± 0,1 1,1 ± 0,1	934,8 ± 0,1 1,2 ± 0,2	917,9 ± 0,1	916,3 ± 0,1			
	286,1 ± 0,1	118,1 ± 0,1 1,4 ± 0,1	120,6 ± 0,2 2,1 ± 0,1	123,1 ± 0,2 2,6 ± 0,3	932,7 ± 0,1 1,3 ± 0,2	933,8 ± 0,1 1,1 ± 0,1	x	917,9 ± 0,1		x		

A partir du modèle défini dans la partie III.2.2.2 Méthodologie de calcul de l'enrichissement en cuivre (page 78), nous avons estimé l'enrichissement en cuivre et l'épaisseur de la couche d'oxyde à l'issue des décapages. Les résultats de l'enrichissement en cuivre sont présentés en Figure IV.6. Nous constatons que tous les échantillons qui ont été immergés dans les bains acides sont enrichis en cuivre, cependant le bain d'acide sulfurique se détache des autres puisque qu'il engendre un enrichissement 2 fois plus important. Après le décapage dans l'acide sulfurique il y a 19 % at de cuivre au total contre 10 % at pour les 2 autres bains. C'est le plus fort enrichissement en cuivre observé si on le compare avec nos résultats présentés en Figure III.12 (page81)). De plus, la part de cuivre dans la couche d'oxyde est conséquente puisqu'il représente quasiment 3 % at. Cela est en accord avec le profil ToF-SIMS où nous avons observé la présence de cuivre dans toute la couche d'oxyde uniquement pour cet échantillon. Pour les bains d'acide nitrique et de mélange d'acides, il n'y a pas de différences notables sur l'enrichissement en cuivre.

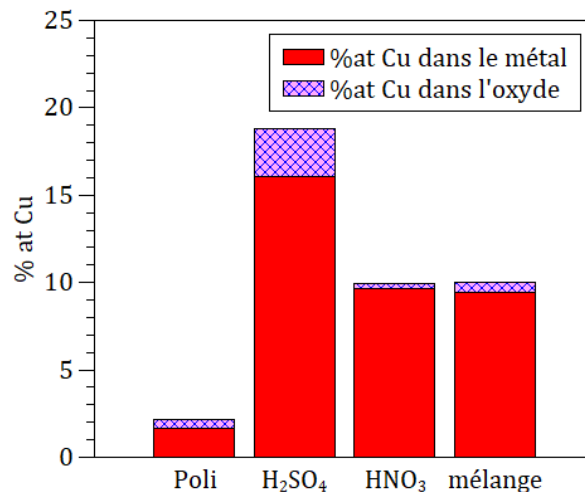


Figure IV.6 : Estimation de l'enrichissement en cuivre dans l'alliage et dans l'oxyde

Le Tableau IV.3 récapitule les estimations d'épaisseur de la couche d'oxyde à partir du modèle défini dans la partie III.2.2.2 Méthodologie de calcul de l'enrichissement en cuivre (page 78). Les épaisseurs d'oxyde sont toutes dans la même gamme, autour de 2,6 nm.

Tableau IV.3 : Estimation de l'épaisseur de la couche d'oxyde avant et après les décapages

Echantillon	Epaisseur (nm)
Poli	2,8 ± 0,3
H ₂ SO ₄	2,6 ± 0,1
HNO ₃	2,6 ± 0,3
Mélange	2,6 ± 0,1

Afin de mieux comprendre l'évolution de l'environnement chimique du cuivre en fonction des conditions de prétraitement, nous avons défini un indicateur de cuivre basé sur les données XPS.

Celui-ci est valide car les épaisseurs des couches d'oxyde sont équivalentes. L'indicateur XPS de cuivre (Cu XPS indicateur) prend en compte l'atténuation des intensités des signaux métalliques en raison de la présence de la couche d'oxyde recouvrant la surface. L'indicateur est défini comme le ratio entre l'intensité du pic de cuivre métallique (ou oxydé) et l'intensité du pic d'aluminium métallique selon l'équation (IV.1) :

$$Cu\ XPS\ indicateur = \frac{\frac{I_{Cu}}{\exp\left(-\frac{d}{\lambda_{Cu}^{Al_2O_3}}\right)}}{\frac{I_{Al(0)2s}}{\exp\left(-\frac{d}{\lambda_{Al}^{Al_2O_3}}\right)}} \quad (IV.1)$$

Les calculs ont donc été réalisés pour les 3 composantes du spectre Cu 2p_{3/2}. Les résultats sont présentés en Figure IV.7. Après tous les prétraitements, il y a une augmentation significative pour le Cu(0) associé aux particules intermétalliques. Il est en effet bien connu qu'une dissolution sélective de l'aluminium et un enrichissement en cuivre se produisent au cours du prétraitement, aboutissant au désalliage des particules intermétalliques riches en cuivre [35], [78]. Cela pourrait donc expliquer l'augmentation du pic XPS correspondant aux particules intermétalliques. L'augmentation est plus marquée après le prétraitement dans l'acide sulfurique.

Une faible augmentation de l'indicateur Cu(0)/Cu(I) est observée pour les échantillons prétraités dans l'acide nitrique et dans le mélange d'acides. Le prétraitement dans l'acide sulfurique conduit à une augmentation considérable. Une explication possible est l'accumulation de nanoparticules de cuivre à l'intersection des branches du réseau de filaments des particules désalliées et la formation d'une couche de cuivre recouvrant leur surface comme cela a été observé au MEB [35], [127]. Une autre explication est le relargage du cuivre, suivi par une redéposition du cuivre sur la surface pendant le prétraitement. Ce phénomène a déjà été proposé par Buchheit *et al.* [30], qui suggèrent que le désalliage de la phase θ -Al₂Cu pourrait fournir des particules de cuivre mobiles, qui pourraient ensuite se redistribuer sur la surface. Viroulaud *et al.* [29] ont aussi émis l'hypothèse de la redéposition de nanoparticules de cuivre provoqué par la réduction des ions Cu²⁺ présents dans la solution qui peuvent ensuite s'oxyder. Ces ions proviendraient des particules intermétalliques riches en cuivre dissoutes au cours du décapage acide dans un bain contenant du sulfate de fer, de l'acide nitrique et du bifluorure de sodium. Il n'est pas possible de dissocier le Cu(0) du Cu(I) dans les spectres XPS. Le cuivre métallique peut donc être redéposé à la surface de l'alliage ou à la surface des particules intermétallique désalliées, il est donc cohérent de le considérer dans la couche d'oxyde dans le modèle que nous avons défini pour calculer

l'enrichissement en cuivre (III.2.2.2 Méthodologie de calcul de l'enrichissement en cuivre (page 78)).

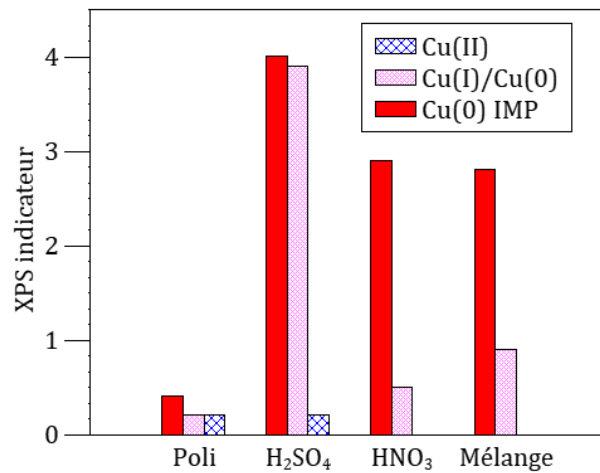


Figure IV.7 : Indicateur XPS des enrichissements en cuivre

IV.1.4 Etude des espèces dissoutes au cours du décapage

Après les prétraitements, les bains ont été analysés pour mesurer la concentration massique de l'aluminium et des 2 éléments d'alliages principaux, le cuivre et le magnésium. La concentration en aluminium a été utilisée pour déterminer les vitesses de dissolution, comme cela a été détaillé dans la partie III.2.3 Etude des vitesses de dissolution (page 82). Les résultats sont présentés dans la Figure IV.8.

Les vitesses de dissolution de l'alliage dans l'acide sulfurique, l'acide nitrique et le mélange des 2 acides sont respectivement : 19 ± 3 nm/min, 38 ± 7 nm/min et 56 ± 2 nm/min. Nous pouvons donc conclure que le bain d'acide sulfurique est le moins agressif tandis que le mélange sous l'action de la synergie des 2 acides est le plus agressif. Ces vitesses de dissolution de l'alliage peuvent être comparées à celles de l'aluminium pur (en rouge sur la Figure IV.8). Les vitesses de dissolution sont dans les mêmes ordres de grandeurs pour les bains d'acides seuls. En revanche le mélange est davantage agressif pour l'alliage que pour le métal pur. Ceci pourrait s'expliquer par l'importante attaque des particules intermétalliques que nous avons pu observer dans les clichés MEB (cf. Figure IV.1, I)). La présence d'éléments d'alliage semble donc uniquement affecter le bain composé d'acides nitrique et sulfurique. De plus nous pouvons observer que c'est l'acide sulfurique qui est le moins agressif aussi sur l'aluminium pur.

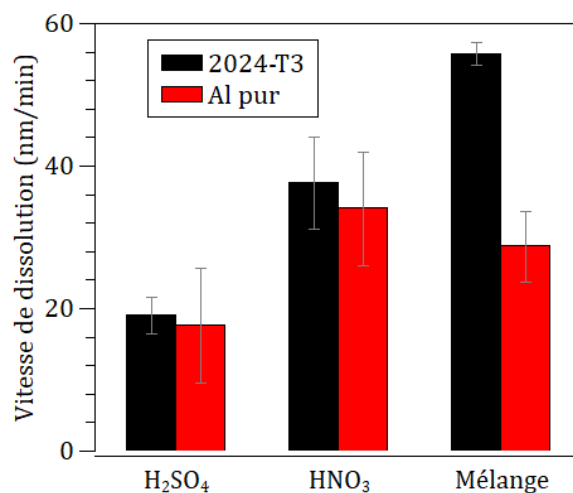


Figure IV.8 : Vitesse de dissolution de l'alliage 2024-T3 (noir) et de l'aluminium pur (rouge) dans des bains d'acide sulfurique, d'acide nitrique et du mélange de ces 2 acides (mesurées par ICP-OES)

Pour comparer l'effet des prétraitements sur les principaux éléments d'alliage (Cu et Mg), la composition des bains après le prétraitement a été calculée à partir des concentrations des éléments mesurés par ICP-OES. Pour comparer ces résultats avec la composition de l'alliage, les proportions de cuivre et magnésium ont été calculées à 3,9-5,0 % massique de cuivre, 1,2-1,8 % massique de magnésium, le reste étant l'aluminium. Les résultats sont donnés dans le Tableau IV.4 en pourcentages massiques.

Le bain d'acide sulfurique se démarque des autres puisqu'il contient la plus faible quantité de cuivre, $0,5 \pm 0,3$ %, ce qui est nettement inférieur à la teneur en cuivre de l'alliage 2024-T3 (3,9-5,0 %). Cette faible quantité de cuivre dissoute pourrait s'expliquer par la dissolution préférentielle de l'aluminium et du magnésium ou la redéposition du cuivre sur la surface au cours du prétraitement. Les bains d'acide nitrique et de mélange d'acides ont des teneurs en cuivre assez proches, $4,5 \pm 0,7$ % et $3,6 \pm 0,6$ %, respectivement. Ces proportions sont donc assez proches de celles de l'alliage, cependant elles sont beaucoup plus importantes que dans le bain d'acide sulfurique. Ceci est en accord avec l'important enrichissement en cuivre à la surface de l'alliage 2024-T3 prétraité dans l'acide sulfurique.

Concernant le magnésium, les 3 bains ont des quantités similaires dans la gamme de quantité de magnésium contenu dans l'alliage (1,2-1,8 %). Il n'y a pas de comportement particulier en fonction des acides utilisés. Les analyses XPS et ToF-SIMS n'ont pas non plus révélé de différences significatives entre les échantillons polis et décapés. Le décapage ne semble donc pas avoir d'effet significatif sur la quantité de magnésium.

Tableau IV.4 : Quantité de Al, Cu et Mg (en pourcentages massiques) dissous dans les bains de prétraitements (mesuré par ICP-OES) et sur la surface (mesuré par XPS)

Expérience		Cu %	Mg %	Al %
Composition de l'alliage		3,9 – 5,0	1,2-1,8	Reste
Espèces dissoutes dans les bains mesuré par IP-OES	H ₂ SO ₄	0,5 ± 0,3	2,0 ± 0,9	
	HNO ₃	4,5 ± 0,7	1,9 ± 0,8	
	Mélange	3,6 ± 0,6	1,6 ± 0,5	
Composition de surface mesurée par XPS (sur ~ 10 nm)	Poli	1,4 ± 0,5	0,3 ± 0,5	
	H ₂ SO ₄	11,2 ± 0,5	0,5 ± 0,5	
	HNO ₃	5,9 ± 0,5	0,9 ± 0,5	
	Mélange	5,4 ± 0,5	1,0 ± 0,5	

Les prétraitements dans les bains acides engendrent des modifications de la surface comme une augmentation de la rugosité de la surface [72] et la dissolution/enlèvement des particules intermétalliques. Le décapage dans le bain à 150 g/L d'acide sulfurique et 100 g/L d'acide nitrique produit la surface la plus attaquée avec une grande partie de la surface correspondant à des défauts et des trous où toutes les particules restantes sont désallées. Cette importante densité de trous mène à une augmentation de la rugosité de surface ce qui rend l'interface métal/oxyde moins nette. L'augmentation du temps d'érosion ToF-SIMS pour atteindre l'interface reflète cette rugosité. C'est aussi le bain donnant la plus grande vitesse de dissolution, 56 ± 2 nm/min, révélée par ICP-OES. C'est le bain d'acide sulfurique qui est le moins agressif avec une vitesse de décapage de 19 ± 3 nm/min. Cependant nous avons tout de même observé la dissolution/déchaussement de particules intermétalliques.

Les prétraitements ont montré d'importantes différences sur l'élément d'alliage principal : le cuivre. Il n'y a pas d'effets notables sur le magnésium. Comme cela était attendu puisque largement reporté dans la littérature [5], [7], [9]–[12], un enrichissement en cuivre a clairement été mis en évidence par ToF-SIMS et XPS. L'enrichissement le plus important a été observé pour l'alliage prétraité dans l'acide sulfurique.

Un enrichissement en cuivre métallique à l'interface entre le métal et l'oxyde a été observé dans les profils ToF-SIMS en accord avec de précédentes études [11], [12]. Les analyses XPS ont montré un enrichissement en cuivre métallique associé aux particules intermétalliques, qui pourrait s'expliquer par la dissolution préférentielle en faveur du cuivre (désalliage des particules intermétalliques) et/ou la révélation de nouvelles particules intermétalliques en raison de la dissolution de la matrice d'aluminium.

La distribution des espèces dans la couche d'oxyde est différente après le décapage dans l'acide sulfurique par rapport aux 2 autres bains. Pour l'échantillon immergé dans l'acide dans l'acide sulfurique, le profil ToF-SIMS a montré que le cuivre est distribué de façon homogène dans toute

la couche d'oxyde par rapport à l'échantillon poli. Les mesures XPS ont aussi confirmé la présence de cuivre oxydé. Pour les 2 autres bains de décapage (HNO_3 et $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$), le cuivre n'a pas été détecté dans la couche d'oxyde. De plus les signatures Auger des spectres Cu LMN ont confirmé que le cuivre est plutôt métallique.

L'enrichissement en cuivre peut être expliqué par différents phénomènes. Premièrement, nous pouvons discuter de l'enrichissement en cuivre au niveau des particules intermétalliques. L'effet commun des prétraitements étudiés est l'enrichissement en cuivre métallique à l'interface métal/oxyde. Dans l'alliage 2024-T3, le cuivre est présent dans les particules intermétalliques. Les analyses EDX (cf. Figure IV.2) ont montré un enrichissement en cuivre métallique au niveau des particules intermétalliques désalliées. L'enrichissement en cuivre peut s'expliquer par la dissolution préférentielle en faveur du cuivre (désalliage des particules). Tardelli [75] a déjà observé ce phénomène de désalliage et d'enrichissement en cuivre sur des échantillons de phases Al_2Cu , Al_2CuMg et Al-Cu-Fe-Mn-Si après immersion de 50 h dans 200 g/L d'acide sulfurique. Pour l'échantillon de Al_2Cu , cela est attribué à la formation d'un film compact de cuivre à la surface. Pour Al_2CuMg et Al-Cu-Fe-Mn-Si , il a été montré la formation de nodules de cuivre (~ 50 nm) à la surface. Même pour un faible taux de cuivre dans la phase Al-Cu-Fe-Mn-Si , la dissolution de Al, Fe, Mn et Si engendre un enrichissement en cuivre et la formation d'un film poreux [75]. Dans une autre étude, Lebouil *et al.* [131] ont montré que la formation du film de cuivre dépend de la nature de l'intermétallique alors que la vitesse de dissolution du cuivre est indépendante de l'intermétallique.

Une autre hypothèse concernant la présence de cuivre pur peut être proposée. La plus grande intensité de l'indicateur XPS pour $\text{Cu}(0)/\text{Cu}(I)$ (cf. Figure IV.7) et la signature du cuivre Auger sur les spectres Cu LMN après les prétraitements suggèrent la présence de cuivre métallique. Ceci pourrait s'expliquer par l'accumulation de cuivre à l'intersection des filaments du réseau de désalliage [35] et la formation d'un film de cuivre recouvrant les particules désalliées [75]. La redéposition du cuivre sur la surface en raison de la réduction des ions mobiles Cu^{2+} peut être envisagée pour l'échantillon décapé dans l'acide sulfurique [29], [30]. Les profils ToF-SIMS ont révélé un enrichissement en cuivre dans toute la couche d'oxyde par rapport à l'échantillon après polissage. Les analyses XPS (cf. Figure IV.7) ont montré une augmentation de l'indicateur XPS $\text{Cu}(II)$ et une augmentation considérable pour $\text{Cu}(0)/\text{Cu}(I)$. Les analyses ICP-OES ont montré une dissolution du cuivre extrêmement faible, laissant une quantité de cuivre très inférieure à celle de l'alliage. Ceci est en accord avec les mesures ToF-SIMS et XPS qui ont montré un fort enrichissement en cuivre à la surface de cet échantillon. Ces résultats mènent à la conclusion que le cuivre est en parti redéposé au cours du prétraitement dans l'acide sulfurique. Ce cuivre peut ensuite s'oxyder, expliquant ainsi la présence de cuivre oxydé dans la couche d'oxyde. La

redéposition du cuivre a déjà été abordée par Buchheit *et al.* [30] et Viroulaud *et al.* [29]. Campestrini *et al.* [132] ont étudié l'influence de cet enrichissement en cuivre sur les étapes suivant le décapage. Les auteurs ont montré que la présence de dépôts de cuivre ou de nodules de cuivre oxydés après le décapage dans un bain d'acides sulfurique et phosphorique inhibe la croissance de la couche de conversion sur la matrice. Nous avons réalisé une étude sur la déposition de cuivre sur l'aluminium pur en milieu acide dans l'Annexe (page 175) qui permet d'appuyer nos résultats sur l'alliage 2024-T3.

Nous pouvons ici globalement retenir que les décapages sulfo-nitrique n'engendrent pas de modification sur l'épaisseur de la couche d'oxyde. L'effet commun des bains de décapage est l'enrichissement en cuivre à l'interface métal/oxyde. Le plus fort enrichissement a été observé pour le bain d'acide sulfurique. L'enrichissement en cuivre est principalement attribué au désalliage des particules intermétalliques, résultant de la formation de restes de particules riches en cuivre, d'après les analyses EDX et XPS. Dans le cas du décapage à l'acide sulfurique, il peut aussi être attribué à la redéposition du cuivre.

Nous avons étudié l'enrichissement en cuivre sur des bains modèles dont la composition comprend uniquement l'acide nitrique et l'acide sulfurique. Or dans l'industrie, le fer (III) est classiquement ajouté. C'est pourquoi nous allons par la suite étudier des bains de décapage sulfo-ferro-nitrique.

IV.2 Etude des bain sulfo-ferro-nitrique

Un grand nombre de bains de décapage contiennent des oxydants en remplacement des chromates, le plus répandu étant le Fe(III) [133]. Pour réaliser l'étude du bain sulfo-ferro-nitrique nous avons choisi d'utiliser le bain commercial Socosurf. Nous l'avons comparé à un bain d'acide nitrique et sulfurique contenant les mêmes proportions d'acides nitrique et sulfurique, c'est-à-dire 100 g/L HNO₃ et 150 g/L H₂SO₄ [128]. Nous avons ajouté un sel de fer, forme sous laquelle est intégré le fer dans le bain Socosurf [129] et plus communément dans la plupart des bain sulfo-ferro-nitrique commerciaux. Pour être au plus proche de la quantité de fer contenu dans le bain commercial, nous avons dosé le fer du bain Socosurf par ICP-OES. Nous ne divulguerons pas ces valeurs pour des raisons de confidentialité. Les conditions expérimentales sont détaillées dans le Tableau IV.5.

Tableau IV.5 : Matrice d'essais des prétraitements sulfo-ferro-nitrique sur l'alliage 2024-T3

Nom	Bain	Température (°C)	Durée (min)
Socosurf	Partie A1858 25%(v/v) Partie A1806 10%(v/v)	50	7
HNO ₃ /H ₂ SO ₄ /Fe(III)	150 g/L H ₂ SO ₄ 100 g/L HNO ₃ Fe(III)	50	10

IV.2.1 Morphologie de surface

Les échantillons ont été observés par MEB, les résultats sont présentés dans la Figure IV.9. Les morphologies de surface sont assez différentes. Celle du bain HNO₃/H₂SO₄/Fe(III) (cf. Figure IV.9, C)-D)) est assez semblable à ce que nous avons pu observer précédemment avec les bains sulfo-nitrique (cf. Figure IV.1). Il y a de nombreux trous dus au déchaussement/à la dissolution des particules intermétalliques. Les particules restantes sont toutes désallées. Après le décapage dans le bain Socosurf (cf. Figure IV.9, A)-B)), il reste moins de particules intermétalliques par rapport au bain HNO₃/H₂SO₄/Fe(III). Un plus grand nombre a donc été déchaussé/dissous, laissant de nombreux trous. Les particules restantes sont attaquées mais ne sont pas désallées comme les cas que nous avons rencontrés jusqu'ici. Les particules sont principalement attaquées à leur périphérie, ce que l'on connaît classiquement sous le nom de « *trenching* », ceci indique une dissolution plus rapide de l'aluminium de la matrice au contact des particules que de l'aluminium des particules intermétalliques. Verdalet-Guardiola [58] a également étudié l'influence du décapage sulfo-ferro-nitrique sur un alliage 2024-T3, dont le Socosurf. Très peu de particules résiduelles ont été observées, ces dernières présentaient des liserés à leurs pourtours caractéristiques de leurs activités cathodiques, en accord avec nos observations.

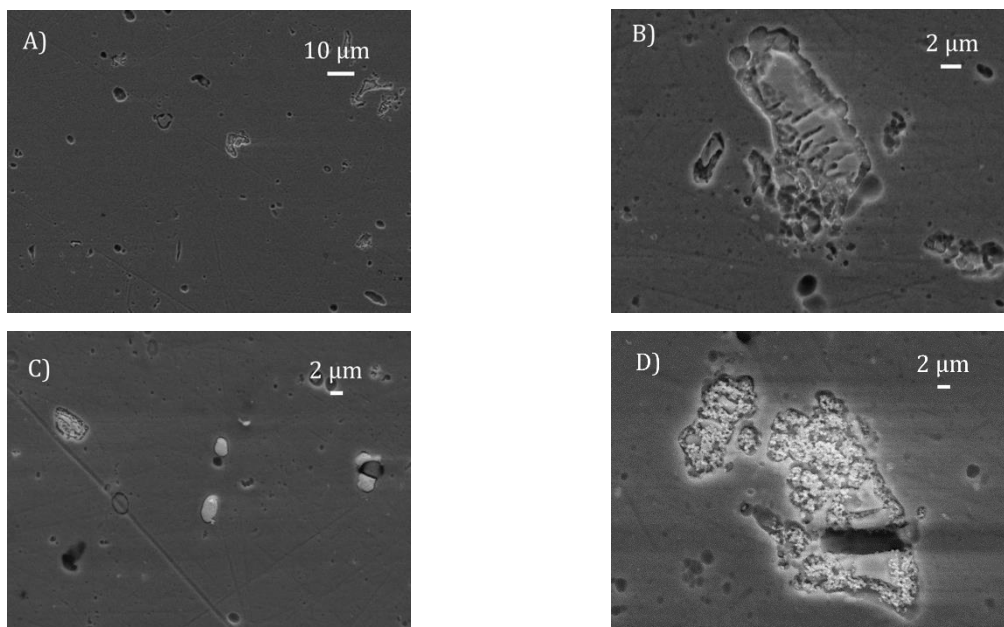
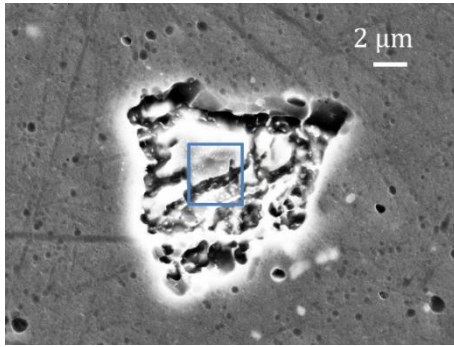


Figure IV.9 : Clichés MEB (électrons secondaires, 10 kV) de l'alliage 2024-T3 après décapage dans A-B) un bain Socosurf et C-D) un bain modèle $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Fe(III)}$

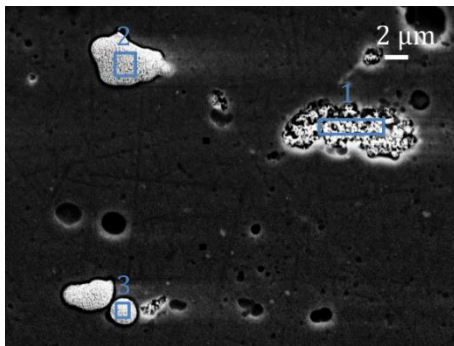
Un pointage EDX a été réalisé sur une particule restante à l'issue du décapage Socosurf. Les résultats sont présentés dans la Figure IV.10. Nous pouvons voir qu'il n'y a pas d'enrichissement notable en cuivre. Cependant, comme nous l'avons vu dans la partie III.1.1 Morphologie et microstructure d'un alliage 2024-T3 (page 63), la stœchiométrie des particules Al-Cu-Fe-Mn-Si est assez variable puisque le rapport $\frac{\text{Al}}{\text{Cu}}$ oscille entre 8,3 et 4,6. Ici ce ratio étant de 5,9 il se situe dans les valeurs classiquement observées. Il est néanmoins possible que la particule soit très légèrement enrichie/appauvrie en cuivre par rapport à son état initial car nous ne connaissons pas la valeur du ratio à l'état initial pour cette particule analysée. Sur le cliché MEB nous pouvons observer que le pourtour de la particule est très clair, signifiant qu'il s'agit d'éléments lourds. Dans notre cas il s'agit très certainement de cuivre. Cependant la zone est trop petite pour être analysée correctement.



% at	Zone d'analyse
Aluminium	77,4
Cuivre	13,2
Fer	5,1
Manganèse	2,8
Silicium	0,5
Magnésium	1,1

Figure IV.10 : Mesures EDX (avec des images MEB en électrons rétrodiffusés à 15 kV) sur un alliage 2024-T3 décapé dans le bain Socosurf pendant 7 min à 50 °C

Nous avons également réalisé des pointages EDX sur des particules désalliées pour l'échantillon décapé dans le bain $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Fe(III)}$. Les résultats sont donnés en Figure IV.11. Il apparaît clairement un enrichissement sur les 2 premières zones d'analyse. La troisième zone d'analyse, sur une particule désalliée, ne montre pas un enrichissement en cuivre mais cela peut s'expliquer par la petite dimension de la particule. Une partie du signal pourrait donc être attribuée à la matrice sous-jacente, ce qui expliquerait ici l'importante quantité d'aluminium.



% at	Zone 1	Zone 2	Zone 3
Aluminium	36	26	89
Cuivre	61	74	11
Fer	2	x	x
Manganèse	1,5	x	x
Silicium	0,5	x	x

Figure IV.11 : Mesures EDX (avec des images MEB en électrons rétrodiffusés à 15 kV) sur un alliage 2024-T3 décapé dans le bain $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Fe(III)}$ pendant 10 min à 50 °C

IV.2.2 Caractérisation chimique en profondeur par ToF-SIMS

Afin de comparer les structures et les compositions des couches d'oxydes formées après le décapage, nous avons réalisé des profils ToF-SIMS présentés en Figure IV.12. L'intensité des signaux des ions est reportée en échelle logarithmique. Les profils ont été normalisés par rapport à la valeur du palier du signal des ions Al_2^- . Les ions caractéristiques de la surface sont représentés : Al_2^- ($m = 53,96$ u.a.), AlO_2^- ($m = 58,98$ u.a.), Cu^- ($m = 62,93$ u.a.), CuO^- ($m = 78,92$ u.a.), MgO^- ($m = 39,98$ u.a.) et FeO^- ($m = 71,94$ u.a.). Bien que le ToF-SIMS ne soit pas directement quantitatif, les changements d'intensité des signaux au cours du temps reflètent les variations de concentration en profondeur. En observant les changements d'intensité des différents ions au cours du temps, 3 régions ont pu être identifiées : la couche d'oxyde, l'interface oxyde/métal et le substrat métallique.

Le temps pour atteindre l'interface (caractérisé par l'intensité maximale du signal AlO_2^-) est de 180 s pour l'échantillon traité dans le bain Socosurf contre 50 s pour l'échantillon traité dans le bain $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Fe(III)}$. Ce temps est beaucoup plus long pour le décapage Socosurf, ce qui signifie que l'oxyde est plus épais. Pour le décapage $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Fe(III)}$, le temps est du même ordre de grandeur que pour le même bain sans ajout de Fe(III) (cf. Figure IV.3, B) (page 94)). Le temps pour atteindre le substrat métallique (caractérisé par l'intensité maximale du signal Al_2^-) est de 390 s et 280 s pour les décapages Socosurf et $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Fe(III)}$, respectivement. La zone d'interface est donc étendue et nous pouvons observer la lente stabilisation du signal Al_2^- , qui peut s'expliquer par la forte rugosité de nos échantillons, en accord avec nos analyses MEB. Il semblerait néanmoins que le décapage Socosurf conduise à un oxyde plus épais que pour le bain $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Fe(III)}$. Les couches d'oxydes sembleraient également plus épaisses que sur un échantillon poli, il faut néanmoins attendre les résultats XPS pour conclure sur ce sujet étant donné la rugosité observée.

Sur le profil de l'échantillon converti dans le bain Socosurf (cf. Figure IV.12, A)), nous pouvons voir que l'intensité maximale du signal Cu^- est atteint à 110 s, soit un peu avant le début de l'interface métal/oxyde. De plus nous constatons que le signal CuO^- atteint son maximal légèrement avant, à 100 s, montrant que le cuivre plus en surface est légèrement oxydé. Ely [53] a obtenu un profil très similaire sur un échantillon d'alliage 2024-T3 traité dans un bain Socosurf. L'intensité maximale du signal des ions Cu^- est de 2,9, ce qui est proche de l'acide sulfurique (3,1, cf. Figure IV.3, A)). Nous avons donc un enrichissement assez prononcé en cuivre. De plus nous avons observé le signal de l'ion FeO^- relatif à l'oxyde de fer, avec une intensité maximale de 0,012 contre 0,004 pour l'échantillon poli. Il y a donc de l'oxyde de fer en surface en quantité plus importante que pour l'échantillon poli même si celle-ci reste très faible puisque nous n'avons pas détecté le fer lors des analyses XPS. L'augmentation de la quantité de fer est directement induite par le fer contenu dans le bain.

Sur le profil de l'échantillon décapé dans le bain $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Fe(III)}$, l'intensité maximale du signal Cu^- est atteinte à 95 s, donc l'enrichissement en cuivre est localisée dans la zone d'interface métal/oxyde. De plus nous pouvons voir que comme pour le bain ne contenant pas de Fe(III) (cf. Figure IV.3, B) (page 94)), le signal CuO^- suit le signal Cu^- , il s'agit ici principalement d'un enrichissement de cuivre métallique au niveau de l'interface, certainement provoqué par le désalliage des particules intermétalliques. Ici l'intensité maximale du signal Cu^- est de 0,4, qui est inférieure à celle observée jusqu'à présent sur les échantillons décapés (toujours supérieur à 1). L'enrichissement est donc moindre avec l'ajout de Fe(III) au bain H_2SO_4 . Tout comme pour le bain Socosurf, il y a de l'oxyde de fer à la surface de l'échantillon. La quantité est moins importante puisque l'intensité maximale du signal est de 0,075.

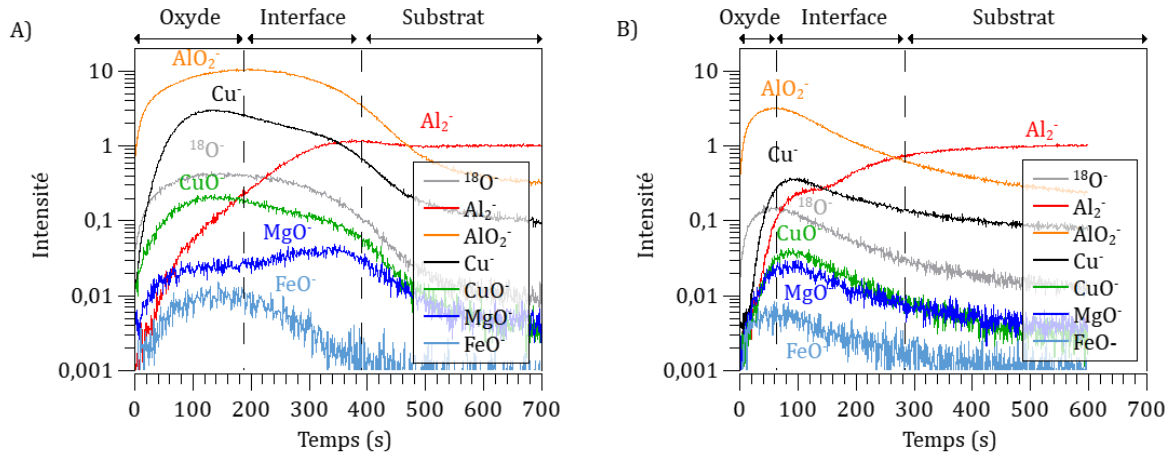


Figure IV.12 : Profils ToF-SIMS d'échantillons de l'alliage 2024-T3 A) décapé dans le bain Socosurf, B) décapé dans le bain $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Fe(III)}$; ions $^{18}\text{O}^-$, Al_2^- , AlO_2^- , Cu^- , CuO^- et MgO^- ; Aire analysée $100 \times 100 \mu\text{m}^2$, aire érodée $700 \times 700 \mu\text{m}^2$; Intensité normalisée par rapport au palier du signal Al_2^- .

IV.2.3 Composition chimique de surface

Des analyses XPS ont également été réalisées afin de déterminer les environnements chimiques de l'aluminium et du cuivre, le niveau d'enrichissement en cuivre et l'épaisseur de la couche d'oxyde. Les spectres à haute résolution Al 2s, Cu 2p_{3/2}, Cu LMN et Fe 2p sont présentés en Figure IV.13. Les différents paramètres de décomposition sont détaillés dans Tableau IV.6. Le carbone, non présenté ici, est attribué à la contamination de surface. La position de la liaison C-C est $286,1 \pm 0,1$ eV. La couche d'oxyde non conductrice au-dessus du substrat métallique est responsable de ce décalage énergétique du pic correspondant à la liaison C-C vers de plus hautes énergies. Le spectre Al 2s a été décomposé avec les 3 mêmes composantes que dans la partie III.1.3 Composition chimique de la surface d'un alliage 2024-T3 poli (page 67) : l'aluminium métallique Al(0), l'aluminium oxydé/hydroxydé Al(III) et le cuivre Cu 3s.

Les ratios des intensités Al(0) et Al(III) sont différents entre les 2 échantillons, ce qui signifie que l'épaisseur de la couche d'oxyde est différente. En effet celle-ci est plus grande pour l'échantillon décapé dans le bain Socosurf puisque l'écart entre Al(III) et Al(0) est bien plus grand que pour l'échantillon décapé dans le bain modèle.

L'analyse des spectres Cu 2p_{3/2} et Cu LMN nous permet de déterminer les états chimiques du cuivre. Les spectres Cu 2p_{3/2} des 2 échantillons ont été décomposés avec 3 composantes : un premier pic à $932,7 \pm 0,1$ eV correspondant au cuivre pur métallique ou au cuivre oxydé Cu(I) [116], [117], un second pic à $933,6 \pm 0,1$ eV et $933,8 \pm 0,1$ eV, respectivement pour les bains Socosurf et $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Fe(III)}$, correspondant au cuivre métallique des particules intermétalliques [119]–[121]. Le troisième pic est associé au cuivre hydroxydé Cu(II) [116], [117],

la non présence de satellite à plus haute énergie pouvant s'expliquer par la faible quantité de Cu(II).

Les spectres Auger permettent d'affiner la décomposition du cuivre. Pour l'échantillon immergé dans le bain Socosurf (cf. Figure IV.13, E)), il y a une composante métallique et une composante oxydée tandis que pour l'échantillon décapé dans le bain $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Fe(III)}$ il n'y a qu'une composante métallique. Néanmoins nous avons la présence d'une faible composante Cu(II) sur le spectre Cu $2p_{3/2}$, et l'absence du pic associé au Cu(II) dans le spectre Auger confirme la faible quantité de Cu(II) pour l'échantillon décapé dans le bain $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Fe(III)}$.

Etant donné que les bains contiennent du fer, nous souhaitons vérifier s'il y avait un dépôt de fer à la surface. Les niveaux de cœur du fer sont présentés en Figure IV.13, G) et H). Nous pouvons voir ici qu'aucun pic n'est observable sur les spectres, il n'y a donc pas de fer détecté par XPS sur les surfaces, ce qui est en accord avec ce qui a déjà été observé dans les travaux de Ely [53].

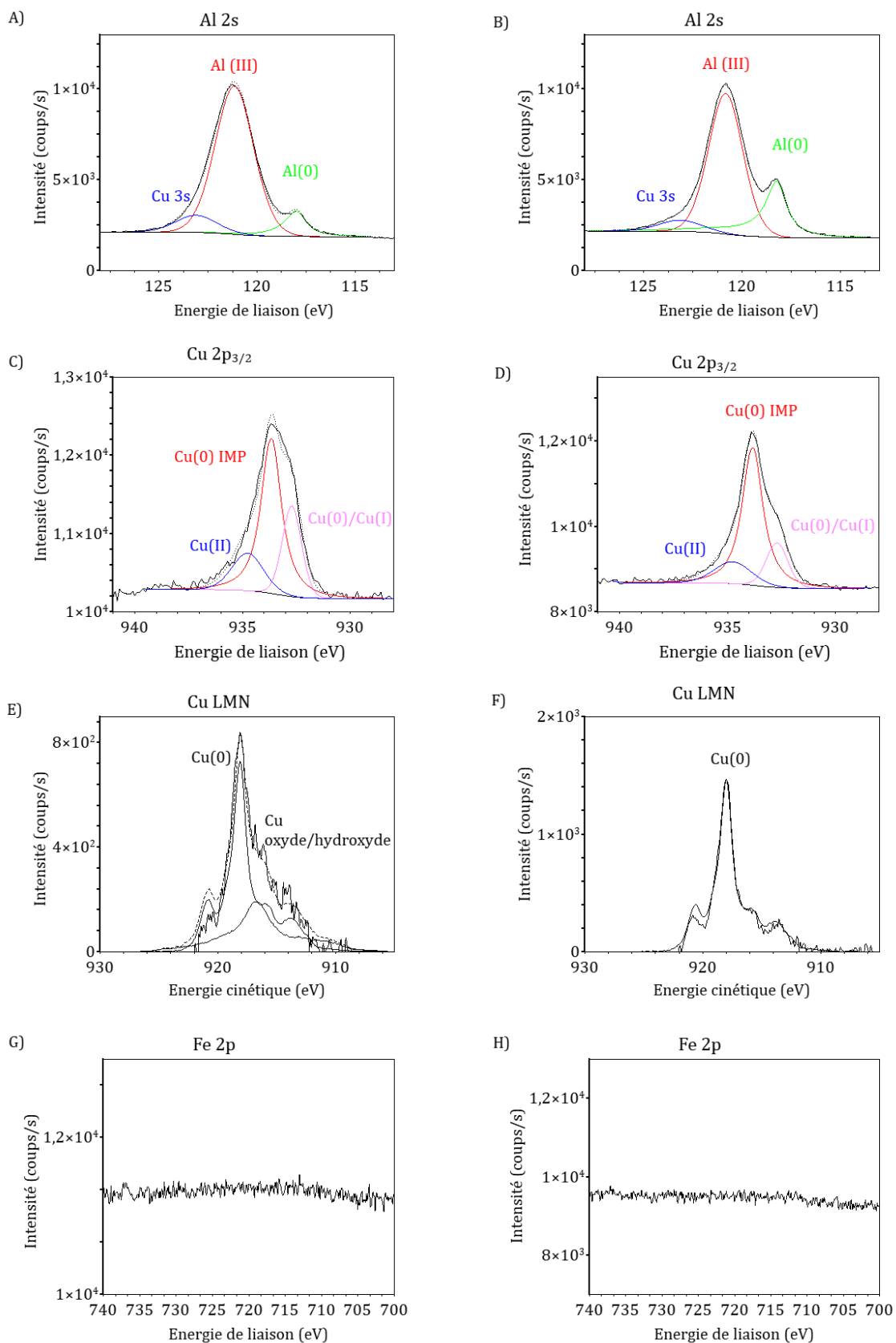


Figure IV.13 : Spectres XPS à haute résolution A) Al 2s, C) Cu 2p_{3/2}, E) Cu LMN, G) Fe 2p d'un alliage 2024-T3 décapé dans un bain Socosurf et B) Al 2s, D) Cu 2p_{3/2}, F) Cu LMN, H) Fe 2p d'un alliage 2024-T3 décapé dans un bain $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Fe(III)}$

Tableau IV.6 : Paramètres de décomposition XPS pour Al 2s, Cu 2p_{3/2} et Cu LMN (énergie et largeur à mi-hauteur en eV)

Echantillon	Energie de liaison (eV) <i>FWMH (eV)</i>						Energie Cinétique (eV) <i>FWMH (eV)</i>		
	C 1s	Al 2s		Cu 2p _{3/2}			Cu LMN		
		C-C	Al(0)	Al(III)	Cu 3s	Cu(0)/Cu(I)	Cu(0) IMP	Cu(II)	Cu(0)
Socosurf	286,1 ± 0,1	118,0 ± 0,1 1,2 ± 0,1	121,1 ± 0,2 2,4 ± 0,1	123,1 ± 0,2 2,6 ± 0,3	932,7 ± 0,1 1,1 ± 0,2	933,6 ± 0,1 1,1 ± 0,1	934,8 ± 0,1 1,8 ± 0,2	918,0 ± 0,1	916,5 ± 0,1
HNO ₃ /H ₂ SO ₄ / Fe(III)	286,1 ± 0,1	118,2 ± 0,1 1,3 ± 0,1	120,8 ± 0,2 2,1 ± 0,1	123,1 ± 0,2 2,8 ± 0,3	932,7 ± 0,1 1,0 ± 0,2	933,8 ± 0,1 1,1 ± 0,1	934,8 ± 0,1 2,1 ± 0,2	917,9 ± 0,1	X

Nous avons réutilisé le modèle défini dans la partie III.2.2.2 Méthodologie de calcul de l'enrichissement en cuivre (page 78) pour estimer les épaisseurs des couches d'oxydes et les enrichissements en cuivre à l'issue des prétraitements. Le Tableau IV.7, présente les épaisseurs des couches d'oxyde. Par rapport à un échantillon poli, la couche d'oxyde formée après le décapage dans le bain Socosurf est plus épaisse puisqu'elle atteint $4,4 \pm 0,1$ nm en accord avec les observations que nous avons faites sur le spectre Al 2s ainsi que le profil ToF-SIMS. Concernant le bain $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Fe(III)}$, il n'y a pas de variation de l'épaisseur de la couche d'oxyde. L'allongement du temps d'érosion pour atteindre le substrat sur le profil ToF-SIMS (cf. Figure IV.12, B)) serait donc lié à l'augmentation de la rugosité de la surface.

Tableau IV.7 : Estimation de l'épaisseur de la couche d'oxyde avant et après les décapages dans les bains sulfo-ferro-nitrique

Echantillon	Epaisseur (nm)
Poli	$2,8 \pm 0,3$
Socosurf	$4,4 \pm 0,1$
$\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Fe(III)}$	$2,8 \pm 0,3$

La Figure IV.14 présente les niveaux d'enrichissement du cuivre. Nous constatons que l'enrichissement est très majoritairement induit par les particules intermétalliques. Tout comme nous l'attendions d'après les mesures ToF-SIMS, l'échantillon décapé dans le bain Socosurf est plus riche en cuivre avec 14 % at de cuivre contre 6 % at pour l'échantillon décapé dans le bain $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Fe(III)}$. Le niveau d'enrichissement à l'issue du décapage Socosurf est néanmoins inférieur à l'enrichissement maximal en cuivre atteint après un décapage à l'acide sulfurique (19 % at), ce dernier étant principalement dû à la grande quantité de cuivre dans l'oxyde. Pour le décapage Socosurf, la quantité de cuivre dans la couche d'oxyde n'est pas négligeable puisqu'elle atteint 1,2 % at, une redéposition du cuivre à la surface pourrait être envisageable. Concernant l'échantillon qui a été décapé dans le bain $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Fe(III)}$, l'enrichissement en cuivre est inférieur à celui observé dans un même bain sans ajout de Fe(III), qui est de l'ordre de 10 % at (cf. Figure IV.6). La diminution de l'enrichissement en cuivre est attribuée à la diminution de la quantité de cuivre dans le métal, c'est-à-dire le cuivre contenu dans les particules intermétalliques. L'ajout de Fe(III) a donc permis de limiter l'enrichissement en cuivre lié aux particules intermétalliques. Les clichés MEB (cf. Figure IV.1 (page 91) et Figure IV.9 (page 107)) ont montré qu'avec et sans Fe(III), les particules sont majoritairement retirées et les restantes sont désalliées. Plusieurs hypothèses peuvent donc être envisagées pour comprendre la diminution de l'enrichissement en cuivre lié aux particules intermétalliques : le désalliage des particules est ralenti par l'ajout de Fe(III), moins de nouvelles particules sont révélées ou encore davantage de particules retirées. Peu d'études s'intéressent spécifiquement au mécanisme dans lequel intervient le Fe(III) pour limiter l'enrichissement en cuivre. Lorsque le Fe(III) est apporté

sous forme de nitrate de Fe(III), l'aluminium est oxydé [75] selon la réaction (I.14) (page 35). Les nitrates permettent l'attaque préférentielle des particules riches en cuivre, ils aident donc à l'enlèvement des particules intermétalliques [76]. D'autres études, notamment dans les domaines des minerais et du recyclage s'y intéressent. En ajoutant des oxydants comme les ions ferreux du couple Fe^{2+}/Fe^{3+} , le potentiel de la solution est modifié de façon à dissoudre des composés du cuivre [134]–[138].

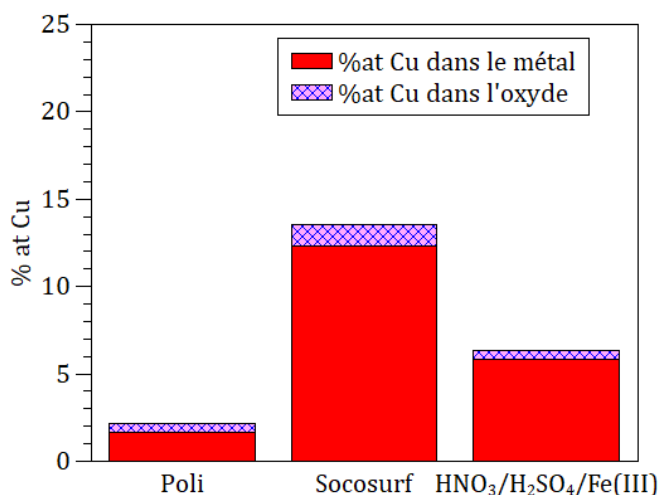


Figure IV.14 : Estimation de l'enrichissement en cuivre dans l'alliage et dans l'oxyde après décapage sulfo-ferro-nitrique

IV.2.4 Etude des espèces dissoutes au cours du décapage

Les bains ont été conservés pour être analysés par ICP-OES. Nous avons suivi la même procédure de traitement des données que dans la partie III.2.3 Etude des vitesses de dissolution (page 82). Les résultats sont présentés en Figure IV.15. Les vitesses de décapage dans ces bains ont donc été estimées à 155 ± 15 nm/min pour le bain Socosurf et 69 ± 6 nm/min pour le bain $HNO_3/H_2SO_4/Fe(III)$. Le bain Socosurf est donc le plus agressif, ce qui est en accord avec nos observations au MEB où nous avons davantage de trous laissés par le déchaussement/dissolution des particules. La vitesse de dissolution dans le bain Socosurf est plus élevée que celle déterminée par Verdalet-Guardiola [58], ce qui peut être dû à la méthode de détermination. En effet Verdalet-Guardiola a calculé une vitesse de dissolution de 51 ± 4 nm/min par perte de masse. L'alliage 2024-T3 a été immergé pendant 6 h dans le bain Socosurf à 50 °C. Même si nous n'avons pas ici les mêmes vitesses pour le bain Socosurf, il est important de signaler que toutes les valeurs de vitesses de dissolution obtenues dans ce manuscrit sont comparables entre elles. Nous pouvons donc constater que l'ajout de Fe(III) dans le bain d'acides nitrique et sulfurique a augmenté la vitesse de dissolution de l'alliage en passant de 56 ± 2 nm/min (cf. Figure IV.8 (page 102)) à 69 ± 6 nm/min.

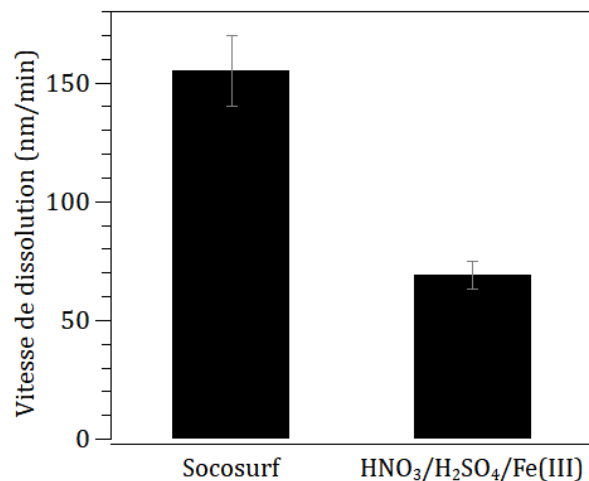


Figure IV.15 : Vitesse de dissolution de l'alliage 2024-T3 dans des bains sulfo-ferro-nitriques (mesurées par ICP-OES)

La composition des bains de décapage est donnée dans le Tableau IV.8. Nous n'avons pas inclus la composition de surface par analyse XPS, volontairement, contrairement au Tableau IV.4 (page 103). En effet comme les épaisseurs des couches d'oxyde ne sont pas proches et que la profondeur d'analyse en XPS est de l'ordre de 10 nm, les compositions de surface ne sont pas comparables. En revanche nous pourrions discuter ces valeurs avec les enrichissements en cuivre.

La quantité de cuivre dans le bain est inférieure à celle contenue dans l'alliage, ce qui est en accord avec le fait que nous avons observé un enrichissement en cuivre par XPS et ToF-SIMS. Nous pouvons également observer que la teneur en magnésium est bien supérieure à la teneur de l'alliage, il y a donc une dissolution préférentielle du magnésium. Nous n'avions pas observé de valeur supérieure à la teneur initiale jusqu'à présent.

Pour le bain HNO₃/H₂SO₄/Fe(III), l'incertitude sur la teneur en cuivre nous empêche de conclure clairement puisqu'elle pourrait être inférieure ou dans l'intervalle de cuivre contenu dans l'alliage. Cependant le faible enrichissement observé par ToF-SIMS et XPS laisse penser que la teneur en cuivre du bain devrait être supérieure à celle contenue dans le bain Socosurf. Concernant le magnésium, il se situe dans la gamme de composition de l'alliage. C'est ce qui avait déjà été observé pour les décapages sulfo-nitrique.

Tableau IV.8 : Quantité de Al, Cu et Mg (en pourcentages massiques) dissous dans les bains de prétraitements (mesuré par ICP-OES)

Expérience		Cu %	Mg %	Al %
Composition de l'alliage		3.9 – 5.0	1.2-1.8	Reste
Espèces dissoutes dans les bains mesuré par IP-OES	Socosurf	3,5 ± 0,1	3,0 ± 0,1	
	HNO ₃ /H ₂ SO ₄ /Fe(III)	2,8 ± 1,1	1,4 ± 0,1	

Nous avons donc pu observer que le bain Socosurf n'a pas le même mécanisme d'attaque qu'un bain ne contenant que de l'acide nitrique, de l'acide sulfurique et d'un sel de fer. En effet le décapage dans le bain HNO₃/H₂SO₄/Fe(III) conduit à un état de surface similaire à celui que nous avons observé dans le bain de décapage HNO₃/H₂SO₄ : de nombreux trous laissés par le déchaussement/la dissolution des particules intermétallique et les particules restantes sont toutes désalliées et enrichies en cuivre. Le bain Socosurf semble attaquer d'avantage la surface puisque qu'il y a davantage de trous. Les particules grossières restantes, de type Al-Cu-Fe-Mn-Si, ne sont pas désalliées. C'est la matrice environnante qui est dissoute, plus connu sous le nom de « *trenching* », cela signifierait que la particule est plus noble que la matrice. Or, il s'agit des mêmes particules qui subissent un désalliage (parfois accompagné de « *trenching* » pour les stades les plus avancés, étant donné que ce phénomène intervient après le désalliage) dans le cas des bains que nous avons formulé à base d'acides nitrique et sulfurique ainsi que de fer (III). Les mécanismes d'attaques sont donc bien différents. Les particules sont plus nobles mais leurs activités vis-à-vis d'une solution de prétraitement peuvent être différentes.

Nous avons pu observer par ToF-SIMS et XPS que les échantillons sont enrichis en cuivre. L'enrichissement est plus prononcé après l'immersion dans le bain Socosurf. Nous avons également montré que l'ajout de Fe(III) dans un bain de 150 g/L HNO₃ et 100 g/L HNO₃ permet de diminuer l'enrichissement en cuivre.

A partir de l'étude effectuée dans la partie IV.1 Etude des rôles des acides nitrique et sulfurique (page 89), nous allons discuter de l'origine de ces enrichissements en cuivre. Tout d'abord nous avons vu que le bain HNO₃/H₂SO₄/Fe(III) se rapproche fortement de celui qui ne contient pas de Fe(III) tant au niveau morphologique que pour la structure de la couche d'oxyde observée par ToF-SIMS. L'enrichissement est ici principalement attribué aux particules intermétalliques désalliées. Le bain Socosurf ne se comporte pas comme les bains étudiés jusqu'ici. L'enrichissement en cuivre est important même s'il reste en deçà de celui observé dans un bain d'acide sulfurique seul. Cet enrichissement est principalement attribué au cuivre métallique des particules intermétalliques d'après les analyses XPS. Nous avons aussi vu dans les mesures ToF-SIMS que l'enrichissement est situé au niveau de l'interface et dans la partie inférieure de la

couche d'oxyde, bien que la position de l'interface ne soit pas très précise en raison de la rugosité importante. Or nous avons vu au MEB que peu de particules subsistent à l'issue du décapage et elles ne semblent pas enrichies en cuivre. Les hypothèses plausibles pour expliquer ce phénomène serait la présence de résidus de particules sur les parois et le fond des cavités et un enrichissement en cuivre localisée à l'extrême surface des particules intermétallique. En effet nous n'avons pas observé d'enrichissement en cuivre en EDX mais la profondeur d'analyse est de l'ordre de 1 μm tandis que celle de l'XPS est de l'ordre de 10 nm. Si l'enrichissement est concentré sur quelques nanomètres en surface il est possible de ne pas le détecter par EDX car il sera minimisé en raison de la profondeur d'analyse. Il y a également une part de 1,2 % at de cuivre dans la couche d'oxyde, ce qui peut être dû à la présence de cuivre oxydé (en accord avec le spectre Cu LMN) mais aussi à une redéposition du cuivre. Verdalet-Guardiola [58] a estimé un taux de recouvrement en cuivre de l'ordre de 1,2 % sur la surface d'un alliage 2024-T3 par polarisation cyclique électrochimique. Il attribue cet enrichissement de la surface en cuivre à une redéposition du cuivre consécutif à la dissolution des particules intermétalliques voire de la matrice.

IV.3 Conclusion

Ce chapitre nous a permis de montrer que l'acide nitrique seul n'est pas suffisant pour retirer toutes les particules intermétalliques mais qu'il génère déjà un enrichissement en cuivre principalement attribué à ces particules. L'acide sulfurique attaque davantage les particules intermétalliques, une partie d'entre elles étant dans les premières étapes du phénomène de désalliage. L'enrichissement en cuivre est très élevé, celui-ci étant principalement dû au désalliage des particules intermétalliques et à la redéposition de cuivre. Lorsque l'on mélange ces 2 acides en conservant les mêmes proportions, nous avons constaté que l'enrichissement en cuivre était alors proche de celui de l'acide nitrique seul. Cependant la synergie des 2 acides permet de retirer la majorité des particules intermétalliques, les particules restantes étant toutes désalliées. L'enrichissement en cuivre est comparable à celui observé dans l'acide nitrique seul. Il est ici principalement dû aux particules intermétalliques désalliées. Lorsque l'on ajoute du Fe(III) à ce bain, l'enrichissement en cuivre diminue. Il est encore une fois principalement attribué aux particules intermétalliques désalliées. Pour tous ces échantillons les épaisseurs des couches d'oxyde fraîchement formées sont similaires et comparables à celle de l'échantillon poli ($2,8 \pm 0,3$ nm). Nous avons également étudié le bain Socosurf, qui contient des proportions similaires d'acide nitrique, d'acide sulfurique et de Fe(III). Ce dernier a un comportement bien différent du bain $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Fe(III)}$. En effet, il s'agit d'un bain commercial qui contient d'autres éléments dans sa formulation dont des tensio-actifs, des additifs, dont nous ne connaissons pas exactement la composition. Nous savons cependant que le pH est proche de 0, tout comme pour les bains que nous avons formulés à partir d'acides nitrique et sulfurique. Ce bain permet de

retirer une plus grande quantité de particules intermétalliques, ce qui est notamment attendu dans l'industrie aéronautique pour avoir des surfaces standardisées. Les industriels cherchent à éliminer les particules intermétalliques pour former un nouvel oxyde. Néanmoins cela ne suffit pas à limiter l'enrichissement en cuivre. Cet enrichissement est plus important que dans le bain $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Fe(III)}$. L'origine de l'enrichissement diffère des autres cas étudiés puisque nous avons principalement observé la dissolution de la matrice environnante des particules restantes qui ne semblent pas désalliées. Plusieurs hypothèses ont été émises sur l'enrichissement en cuivre : présence de résidus de particules sur les parois et le fond des cavités, enrichissement en cuivre localisée à l'extrême surface des particules intermétalliques et une possible redéposition du cuivre sur la surface. Il est important de noter que la couche d'oxyde formée à l'issue du décapage Socosurf est plus épaisse, $4,4 \pm 0,1$ nm, alors que l'une des premières actions dans le bain de conversion est la dissolution de la couche d'oxyde suivi de la conversion qui s'opère une fois la couche d'oxyde amincie ou dissoute (cf. partie I.3.2.3 Mécanisme de formation des TCP (page 27)). Cet épaissement de la couche d'oxyde pourrait donc entraver le processus de conversion.

Nous avons vu dans la partie I.4.2 Effets de la préparation de la surface sur les couches de conversion TCP (page 38) que l'étape de prétraitement peut permettre d'améliorer la résistance à la corrosion de la couche de conversion mais qu'il arrive d'avoir la formation de défauts dus à l'état des intermétalliques résiduels et/ou un épaissement du revêtement dégradant les propriétés anti-corrosion du revêtement. Nous avons notamment noté que les prétraitements acides engendrent de forts enrichissements en cuivre, néfastes pour la conversion chimique. A partir des états de surface que nous avons caractérisés en détails en fonction des prétraitements subis, nous regarderons quels sont leurs impacts sur la formation de la couche de conversion. Nous chercherons à déterminer l'état de surface optimal pour la conversion chimique.

A RETENIR :

- Pas d'évolution significative de l'épaisseur de la couche d'oxyde après les différents décapages, excepté pour le bain Socosurf où l'oxyde est plus épais.
- L'effet commun de tous les bains est l'enrichissement en cuivre au niveau de l'interface métal/oxyde. Le plus fort enrichissement ayant été atteint pour le bain d'acide sulfurique, où l'on a en plus observé du cuivre dans toute la couche d'oxyde.
- Les enrichissements ont pour origine principale le désalliage des particules intermétalliques et/ou la révélation de nouvelles particules intermétalliques en raison de la dissolution de la matrice d'aluminium mais il peut aussi y avoir une redéposition du cuivre (notamment pour le bain d'acide sulfurique)

Chapitre V : Etude de la préparation de surface et de la conversion chimique sur la phase θ -Al₂Cu

Ce chapitre a pour but d'étudier le comportement de la phase θ -Al₂Cu face aux décapages acides et à la conversion chimique. Etant donné qu'il est compliqué d'extraire le comportement des particules intermétalliques de l'alliage 2024-T3 lors du décapage et de la conversion, nous avons choisi d'étudier l'un des intermétalliques seul.

V.1 Caractérisation de l'échantillon θ -Al₂Cu

V.1.1 Etat cristallin

La première étape de caractérisation de l'échantillon θ -Al₂Cu a été de vérifier la phase cristalline de l'échantillon. Nous avons donc réalisé une analyse DRX sur la plage angulaire 15 °-92 °. Le diffractogramme est présenté en Figure V.1. Nous sommes bien en présence d'une phase cristalline, l'identification des pics de diffraction avec la base de données JCPDS nous a permis de confirmer qu'il s'agit de la phase θ -Al₂Cu (fiche 04-007-0566). Les pics de diffraction correspondant sont symbolisés par les traits hachurés bleus. Il s'agit d'une phase tétragonale I4/mcm dont les paramètres de maille sont $a = b = 6,067 \text{ \AA}$ et $c = 4,877 \text{ \AA}$. Les pics de diffraction non attribués sont de faible intensité donc il s'agit de phases très mineures à l'échelle de l'échantillon. Il s'agit de systèmes Al-Cu cristallisés dans un réseau rhomboédrique.

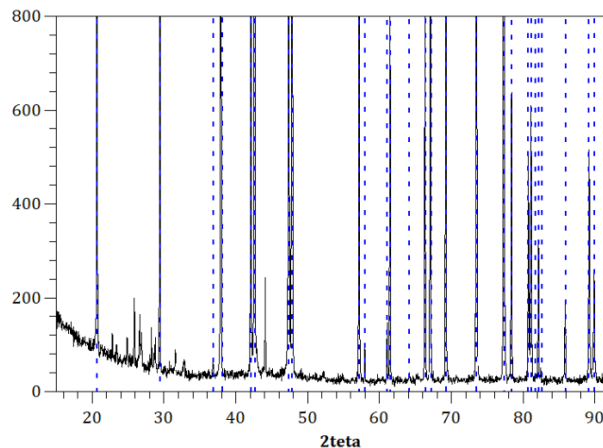


Figure V.1 : Diffractogramme des rayons X de l'échantillon θ -Al₂Cu

V.1.2 Caractérisation de la morphologie de surface

La morphologie de la surface a été observée au MEB. Un cliché représentatif de la surface est présenté en Figure V.2. Nous avons constaté la présence de nombreux pores de grandes dimensions (> 10 μm), ces derniers s'étant formés lors de l'élaboration de l'échantillon. Des analyses EDX nous ont permis de vérifier la composition chimique à 33 % at de cuivre et 67 % at d'aluminium.

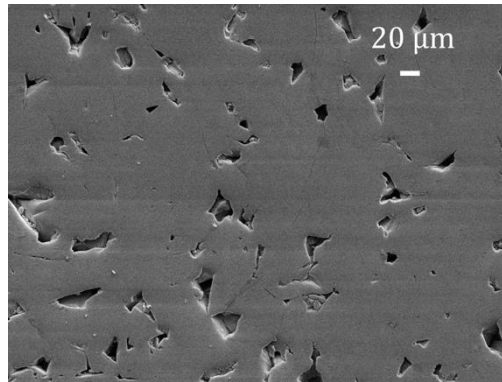


Figure V.2 : Cliché MEB (électrons secondaires, 20 kV) de l'échantillon θ -Al₂Cu après polissage

V.1.3 Etude de la structure de la couche d'oxyde d'un échantillon θ -Al₂Cu par profilométrie ToF-SIMS

Nous avons caractérisé la structure de la couche d'oxyde de l'échantillon θ -Al₂Cu après polissage avec l'acquisition d'un profil ToF-SIMS dont les résultats sont présentés en Figure V.3. Le profil a été acquis en polarité négative (détection des ions négatifs) car ce mode a une meilleure sensibilité aux oxydes et hydroxydes. L'intensité des signaux des ions est reportée en échelle logarithmique. Les ions caractéristiques de la surface sont représentés : ¹⁸O⁻ (m = 18,00 u.a.), AlCu⁻ (m = 89,91 u.a.), Al₂⁻ (m = 53,96 u.a.), AlO₂⁻ (m = 58,98 u.a.), Cu⁻ (m = 62,93 u.a.), CuO⁻ (m = 78,92 u.a.). Ils représentent respectivement l'oxygène, l'aluminium/le cuivre métallique soit le substrat, l'aluminium métallique, l'oxyde d'aluminium, le cuivre métallique et l'oxyde de cuivre. Bien que le ToF-SIMS ne soit pas quantitatif, les modifications d'intensité des signaux au cours de l'érosion reflètent les variations de concentration des différentes espèces. Le profil a été normalisé par rapport au signal issu du substrat AlCu⁻. Au regard des différentes variations observées dans le cas présent, 3 régions peuvent être identifiées sur le profil ToF-SIMS : la couche d'oxyde, l'interface oxyde/métal et le substrat métallique.

1. La couche d'oxyde correspond aux 60 premières secondes d'érosion. Elle est caractérisée par le maximum d'intensité du signal AlO₂⁻ alors que le signal caractéristique du substrat métallique AlCu⁻ reste faible. Nous constatons ici que les signaux Cu⁻ et CuO⁻ sont déjà intenses, ce qui signifie qu'il y a du cuivre dans la couche d'oxyde. L'intensité du signal Cu⁻

est inférieure à celle observée dans le substrat tandis que celle de CuO⁺ est supérieure. Il s'agit donc ici de cuivre oxydé.

2. La seconde région débute avec la décroissance du signal AlO₂⁺, qui coïncide avec l'augmentation de l'intensité de AlCu⁺, Al₂⁺, CuO⁺ et Cu⁺. CuO⁺ et Cu⁺ atteignent leurs maximums à 73 s d'érosion alors que les signaux caractéristiques du substrat AlCu⁺ et Al₂⁺ continuent d'augmenter. La région de l'interface est donc riche en cuivre. Cet enrichissement en cuivre est induit par l'oxydation préférentielle de l'aluminium. Cette région allant de 60 s à 100 s correspond à la fois au substrat oxydé et métallique étant donné que la rugosité est significative (cf. Figure V.2).
3. Après 100 s d'érosion, le signal AlCu⁺ atteint un plateau d'intensité maximale correspondant au substrat métallique.

Ainsi le profil ToF-SIMS nous a permis de montrer qu'il y a du cuivre dans toute la couche d'oxyde avec un enrichissement à l'interface.

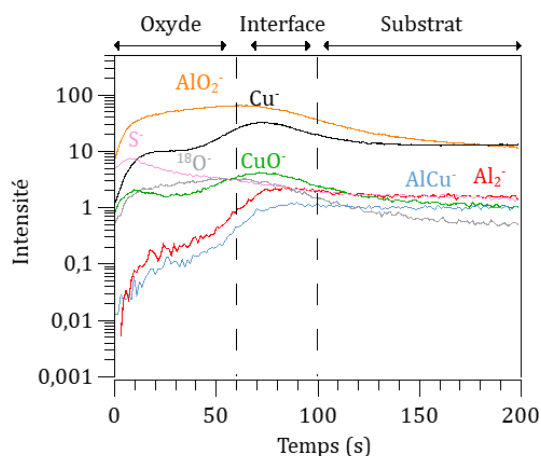


Figure V.3 : Profil ToF-SIMS des ions ¹⁸O⁻, AlCu⁺, Al₂⁺, AlO₂⁺, Cu⁺, CuO⁺ et S⁻ de l'échantillon θ -Al₂Cu poli ; Aire analysée 100 × 100 μm² ; Aire érodée 700 × 700 μm² ; profil normalisé par rapport au plateau d'intensité maximale de AlCu⁺

V.1.4 Caractérisations de la phase θ -Al₂Cu par XPS

V.1.4.1 Mise en évidence de l'effet d'alliage

Nous savons que le cuivre métallique pur est attendu à 932,6 ± 0,1 eV [116], [117] mais plusieurs auteurs ont fait état d'un déplacement énergétique vers une énergie de liaison plus haute pour les systèmes bimétalliques en raison de la modification de la structure électronique [119]–[121]. Nous avons donc réalisé des mesures XPS sur un échantillon de cuivre pur et un échantillon θ -Al₂Cu pour quantifier ce déplacement énergétique du cuivre métallique contenu dans les particules intermétalliques. Ceci permettra également d'appuyer les décompositions des spectres Cu 2p_{3/2} appliquées dans les chapitres précédents.

La Figure V.4 présente les spectres XPS haute résolution Cu 2p_{3/2} et Cu LMN des échantillons de cuivre pur (bleu) et du système θ -Al₂Cu (noir). Les spectres ont été obtenus après 5 min de décapage sous faisceau d'argon pour éliminer la couche d'oxyde et n'étudier que les composantes métalliques. Le Tableau V.1 récapitule les différentes positions énergétiques. Sur le spectre Cu 2p_{3/2} (cf. Figure V.4, A)) nous constatons qu'il y a un écart de 1,1 eV entre le pic de cuivre métallique du cuivre pur et celui de la phase θ -Al₂Cu. La position du cuivre métallique du cuivre pur, à $932,4 \pm 0,1$ eV, correspond bien avec celle observée dans la littérature [116], [117]. Celle du cuivre métallique de la phase θ -Al₂Cu est à $933,5 \pm 0,1$ eV, ce qui est semblable aux valeurs observées dans les travaux de Son *et al.* [119], de Liu *et al.* [120] et de Fuggle *et al.* [139]. Il y a donc bien un déplacement énergétique du cuivre métallique lorsque le cuivre est allié avec l'aluminium. Ce déplacement énergétique se retrouve également sur le spectre Auger (cf. Figure V.4, B)). La signature du spectre Auger nous permet de confirmer que nous sommes bien en présence de cuivre métallique et que le décapage de 5 min sous faisceau d'argon était suffisant. Les paramètres Auger sont de $1851,4 \pm 0,1$ eV pour la phase θ -Al₂Cu et $1851,2 \pm 0,1$ eV pour le cuivre pur.

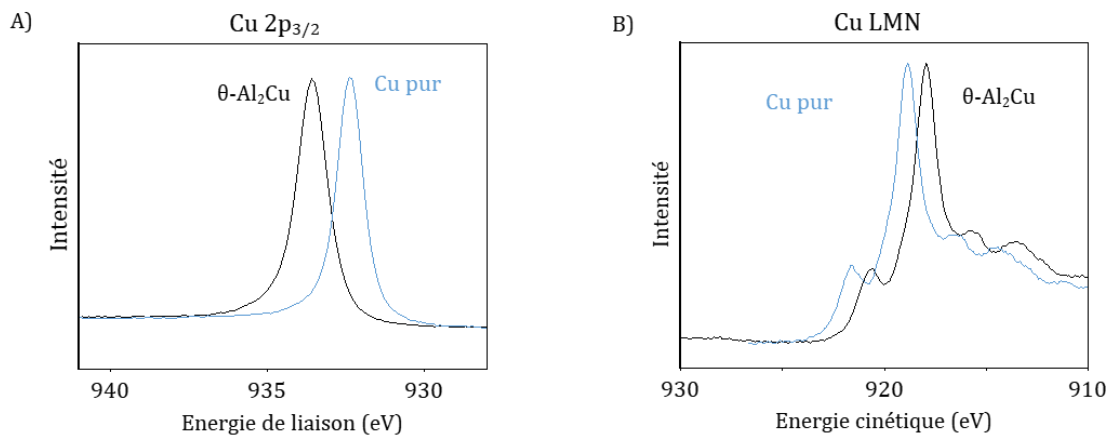


Figure V.4 : Spectres XPS haute résolution A) Cu 2p_{3/2} et B) Cu LMN des échantillons θ -Al₂Cu et cuivre pur après un décapage de 5 min sous faisceau d'argon.

Tableau V.1 : Positions énergétiques du cuivre des échantillons θ -Al₂Cu et cuivre pur après 5 min de décapage sous faisceau d'argon

Echantillon	Cu 2p _{3/2} Energie de liaison (eV)	Cu LMN Energie cinétique (eV)	α' Paramètre Auger modifié
θ -Al ₂ Cu	$933,5 \pm 0,1$	$568,7 \pm 0,1$	$1851,4 \pm 0,2$
Cu pur	$932,4 \pm 0,1$	$567,8 \pm 0,1$	$1851,2 \pm 0,2$

V.1.4.2 Caractérisation chimique de l'extrême surface par XPS

Nous avons également effectué des analyses XPS sur l'échantillon après le polissage afin de caractériser l'extrême surface. Nous présentons les spectres haute résolution Al 2s, Cu 2p_{3/2} et Cu LMN en Figure V.5. Comme dans les chapitres précédents, les spectres n'ont pas été recalibrés et le carbone est à $286,1 \pm 0,1$ eV. Les paramètres de décomposition sont donnés dans le Tableau V.4 (page 133).

Le spectre haute résolution Al 2s a été décomposé avec les 3 même composantes que l'on a utilisées dans les précédents chapitres. Les pics Al(0) ($118,1 \pm 0,1$ eV) et Al(III) ($120,3 \pm 0,2$ eV) sont respectivement associés à l'aluminium métallique, l'aluminium oxydé et le cuivre Cu 3s ($123,3 \pm 0,2$ eV).

La région de cœur Cu 2p_{3/2} est décomposée avec 3 composantes à $932,7 \pm 0,1$ eV, $933,7 \pm 0,1$ eV et $934,8 \pm 0,1$ eV. Le premier pic est attribué au cuivre oxydé Cu(I), le second au cuivre métallique du substrat et le dernier au cuivre oxydé/hydroxydé Cu(II). Etant donné que les pics du cuivre oxydé sont intenses, nous pouvons observer le satellite caractéristique à plus haute énergie. Le spectre Auger confirme notre décomposition puisque qu'il présente la signature du cuivre métallique et du cuivre oxydé/hydroxydé. La composante du cuivre oxydée/hydroxydée étant très intense.

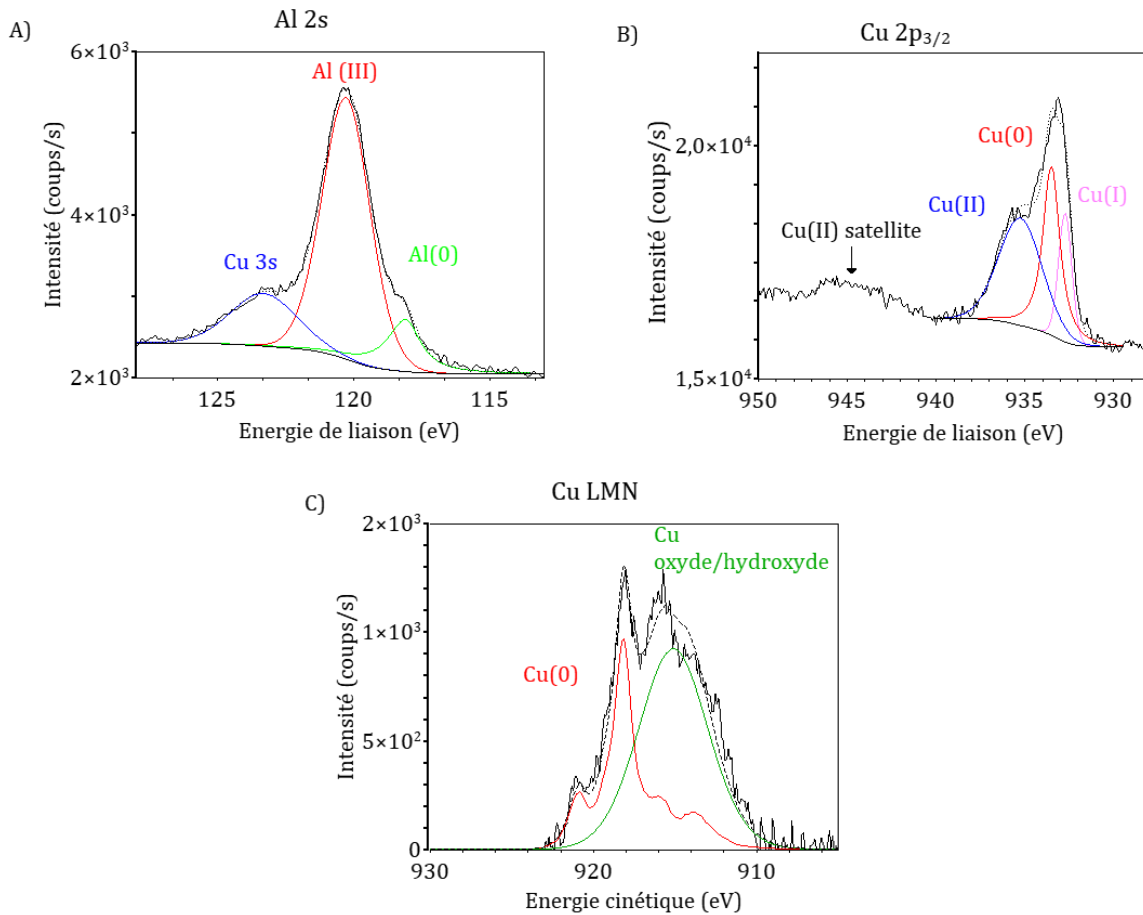


Figure V.5 : Spectres XPS haute résolution A) Al 2s, B) Cu 2p_{3/2} et C) Cu LMN de l'échantillon θ -Al₂Cu après polissage

Nous avons adapté le modèle utilisé dans la partie III.2.2.2 Méthodologie de calcul de l'enrichissement en cuivre (page 78) à l'échantillon θ -Al₂Cu pour estimer la composition de la couche d'oxyde et l'enrichissement du substrat métallique. Nous avons évalué l'épaisseur de la couche d'oxyde à $3,9 \pm 0,1$ nm. L'oxyde contiendrait 2,6 % at de cuivre et il y aurait 36,9 % at de cuivre dans la partie métallique. L'échantillon contient 33 % at de cuivre, il y a donc un léger enrichissement en cuivre.

Nous pouvons retenir que l'échantillon θ -Al₂Cu est poreux avec des pores plus grands que la dizaine de μ m. Le cuivre est présent dans toute la couche d'oxyde, qui mesure environ 4 nm avec un enrichissement à l'interface. Nous avons estimé la teneur en cuivre en surface à 36,9 % at.

V.2 Effets des acides nitrique et sulfurique sur la phase θ -Al₂Cu

Afin de comprendre le comportement des particules intermétalliques au cours des décapages acides, nous avons analysé des échantillons θ -Al₂Cu après décapage dans l'acide sulfurique et l'acide nitrique. Nous nous sommes intéressés à ces 2 bains pour connaître l'influence de chacun des acides sur l'intermétallique θ -Al₂Cu. Les conditions expérimentales sont identiques à celles données dans le Tableau IV.1 (page 90).

V.2.1 Etude de la morphologie de surface de θ -Al₂Cu après décapage

L'état de surface a été observé au MEB, les résultats sont présentés en Figure V.6. Pour l'échantillon immergé dans l'acide sulfurique (cf. Figure V.6, A)-B)) nous constatons que les défauts sont apparus au niveau des pores. Il pourrait s'agir de zones désalliées. Pour l'échantillon traité dans l'acide nitrique nous pouvons constater des défauts au niveau de la matrice et au niveau des pores. L'attaque semble donc plus forte. Nous avons noté dans la partie IV.1 Etude des rôles des acides nitrique et sulfurique (page 89) que l'acide nitrique était plus agressif que l'acide sulfurique sur l'alliage 2024-T3, ce qui semble se confirmer pour l'échantillon θ -Al₂Cu. Nous remarquons qu'il y a également un désalliage au niveau des pores et que les pores sont plus larges après le décapage dans l'acide sulfurique.

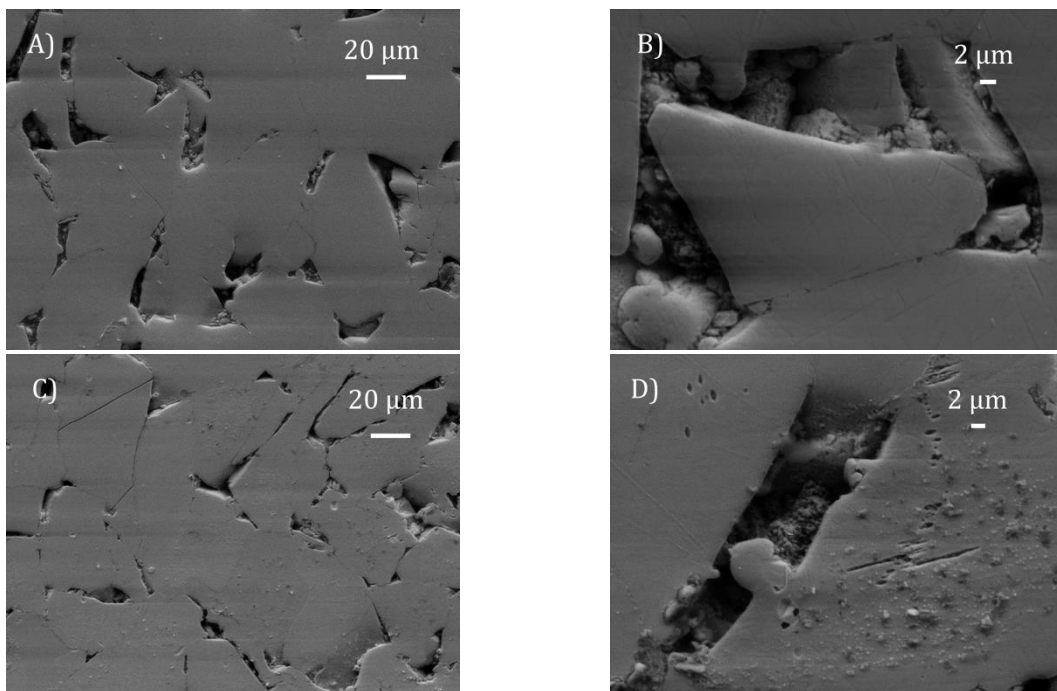


Figure V.6 : Clichés MEB (en électrons secondaires) d'un échantillon θ -Al₂Cu après immersion dans A)-B) H₂SO₄, C)-D) HNO₃

V.2.2 Caractérisation des bains de décapage par ICP-OES

Afin de comparer l'agressivité des bains, nous avons estimé les vitesses de dissolution des échantillons à partir de mesures ICP-OES. Il s'agit de la même méthode que celle décrite dans la partie III.2.3 Etude des vitesses de dissolution (page 82), en utilisant les densités correspondant à nos échantillons. Nous obtenons une vitesse de dissolution de 12 nm/min dans l'acide sulfurique contre 58 nm/min dans l'acide nitrique. Comme nous le supposions à partir des clichés MEB, l'acide nitrique est plus agressif que l'acide sulfurique. Afin de connaître les comportements séparés du cuivre et de l'aluminium, nous avons aussi réalisé des expériences avec du cuivre pur et de l'aluminium pur. Les résultats sont présentés en Tableau V.2. Nous pouvons donc voir que l'acide nitrique attaque très fortement le cuivre puisque la vitesse de dissolution est de

390 nm/min contre 3 nm/min dans l'acide sulfurique. Les clichés des états de surface du cuivre pur après l'immersion sont donnés en Figure V.7. En accord avec les mesures ICP-OES, la surface qui apparaît attaquée avec de nombreuses aspérités concerne l'échantillon traité dans l'acide nitrique (Figure V.7, A)). L'échantillon traité dans l'acide sulfurique (Figure V.7, B)) semble peu attaqué en accord avec la faible vitesse d'attaque (3 nm/min). L'acide nitrique a donc une bonne capacité à dissoudre le cuivre. C'est l'aluminium pur qui montre l'écart le plus faible entre les vitesses de dissolution pour les 2 acides. Néanmoins l'acide nitrique reste le plus agressif.

Tableau V.2 : Vitesse de dissolution des échantillons θ -Al₂Cu, cuivre pur et aluminium pur en fonction des bains de décapage

Bain	Vitesse de dissolution (nm/min)		
	Al ₂ Cu	Cu pur	Al pur
HNO ₃	58	390	38
H ₂ SO ₄	12	3	21

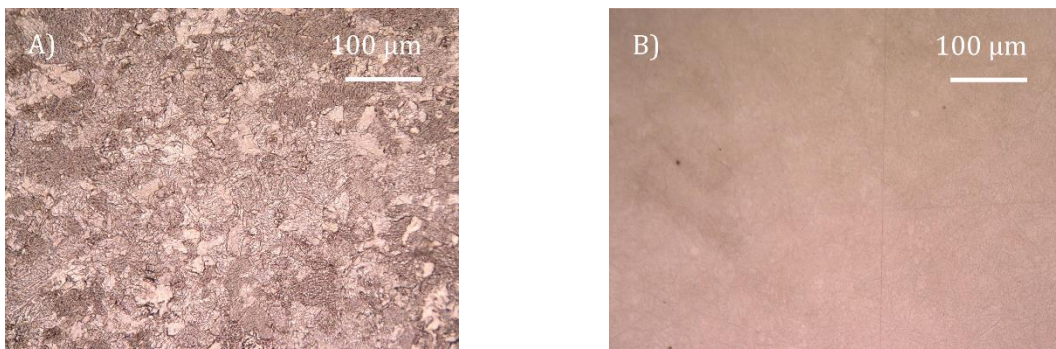


Figure V.7 : Clichés au microscope optique d'échantillons de cuivre pur traités dans des bains d'acides A) nitrique et B) sulfurique

Nous avons comparé les compositions des bains de décapage après l'immersion de l'échantillon θ -Al₂Cu. Les résultats sont présentés dans le Tableau V.3. Il y a environ 23 % at de cuivre dans le bain d'acide nitrique contre 2 % at dans le bain d'acide sulfurique. La très faible quantité de cuivre dans le bain d'acide sulfurique suggère un fort enrichissement en cuivre à la surface de l'alliage.

Tableau V.3 : Composition des bains de décapage après l'immersion de l'échantillon θ -Al₂Cu

Bain	%at Al	%at Cu
HNO ₃	77	23
H ₂ SO ₄	98	2

V.2.3 Etude par profilométrie ToF-SIMS de la structure de la couche d'oxyde d'un échantillon θ -Al₂Cu décapé

Des mesures ToF-SIMS ont été effectuées pour caractériser la structure de l'extrême surface. Les résultats sont présentés en Figure V.8. Le profil a été acquis en polarité négative car ce mode a une

meilleure sensibilité aux oxydes et hydroxydes. L'intensité des signaux des ions est reportée en échelle logarithmique. Les ions caractéristiques de la surface sont représentés : $^{18}\text{O}^-$ ($m = 18,00$ u.a.), AlCu^- ($m = 89,91$ u.a.), Al_2^- ($m = 53,96$ u.a.), AlO_2^- ($m = 58,98$ u.a.), Cu^- ($m = 62,93$ u.a.), CuO^- ($m = 78,92$ u.a.). Ils représentent respectivement l'oxygène, l'aluminium/le cuivre métallique soit le substrat, l'aluminium métallique, l'oxyde d'aluminium, le cuivre métallique et l'oxyde de cuivre. Bien que le ToF-SIMS ne soit pas quantitatif, les modifications d'intensité des signaux au cours de l'érosion reflètent les variations de concentration des différentes espèces. Le profil a été normalisé par rapport au signal issu du substrat AlCu.

Au regard des différentes variations observées sur les profils, nous avons identifié les 3 mêmes régions que pour l'échantillon après polissage (cf. Figure V.3) en utilisant une méthode identique : la couche d'oxyde, l'interface oxyde/métal et le substrat métallique.

Le profil de l'échantillon qui a été immergé dans l'acide nitrique (cf. Figure V.8, A)) est très similaire à celui de l'échantillon poli (cf. Figure V.3). Cependant nous pouvons constater que les signaux relatifs au cuivre de la région oxyde sont moins intenses que celui de l'échantillon poli. Il y aurait donc moins de cuivre par rapport à l'échantillon poli. De plus l'enrichissement en cuivre à l'interface est légèrement plus faible puisque le maximum du signal Cu^- a été relevé à 23 contre 32 pour l'échantillon poli.

L'échantillon prétraité dans le bain d'acide sulfurique présente un profil (cf. Figure V.8, B)) très différent de ceux observés jusqu'à présent. La très lente stabilisation du signal AlCu^- et Al^- nous indique que cet échantillon présente une très forte rugosité, qui pourrait être liée à l'agrandissement des pores, observé au MEB (cf. Figure V.2, A)). Nous pouvons constater un signal élevé des ions S^- caractéristiques de la présence de soufre. Il est dû au bain de décapage qui contient une grande quantité de soufre puisque la concentration en acide sulfurique est de 150 g/L. Les signaux relatifs au cuivre sont plus intenses que pour l'échantillon poli dans la région oxyde, il y a donc plus de cuivre dans la partie oxydée après l'immersion dans l'acide sulfurique. Au niveau de l'interface il est difficile de discuter d'un enrichissement en cuivre en raison de la rugosité, cependant il ne semble pas y avoir d'enrichissement marqué.

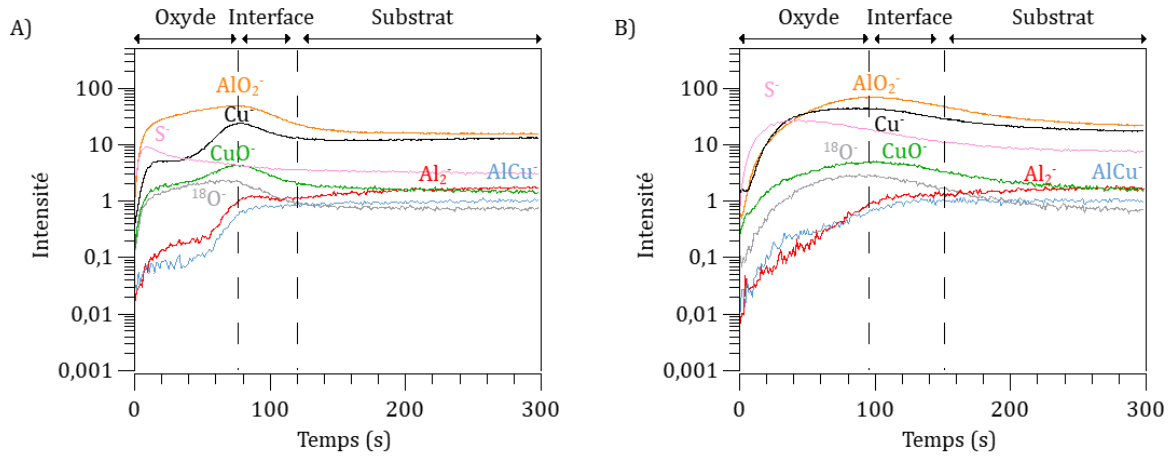


Figure V.8 : Profils ToF-SIMS des ions $^{18}\text{O}^-$, AlCu^- , Al_2^- , AlO_2^- , Cu^- , CuO^- et S^- de l'échantillon θ -Al₂Cu poli puis décapé dans A) HNO_3 et B) H_2SO_4 ; Aire analysée $100 \times 100 \mu\text{m}^2$; Aire érodée $700 \times 700 \mu\text{m}^2$; profil normalisé par rapport au plateau d'intensité maximale de AlCu^-

V.2.4 Caractérisation de la chimie de surface par XPS

Les échantillons ont été analysés par XPS pour déterminer la composition de l'extrême surface et l'environnement chimique de l'aluminium et du cuivre. La finalité est de déterminer l'épaisseur de la couche d'oxyde et l'enrichissement en cuivre. Nous présentons les spectres à haute résolution Al 2s, Cu 2p_{3/2}, Cu LMN et O 1s. Les spectres n'ont pas été recalibrés, le carbone étant respectivement à $285,2 \pm 0,1$ eV et $285,7 \pm 0,1$ eV après immersion dans l'acide sulfurique ou dans l'acide nitrique. Les paramètres de décomposition sont donnés dans le Tableau V.4.

Les spectres à haute résolution de la région spectrale d'Al 2s ont été décomposés avec les 3 mêmes composantes que pour l'échantillon poli : Al(0), Al(III) et Cu 3s. Ils sont associés respectivement à l'aluminium métallique, l'aluminium oxydé et au cuivre. Nous constatons que le ratio entre les intensités des états chimiques de l'aluminium $\frac{\text{Al}(0)}{\text{Al}(\text{III})}$ est plus faible pour l'échantillon traité dans l'acide sulfurique que pour celui traité dans l'acide nitrique. Nous pourrions donc nous attendre à une couche d'oxyde plus épaisse dans le cas de l'acide nitrique mais il faut d'abord faire le calcul en prenant en compte le cuivre contenu dans la couche d'oxyde.

La région de cœur Cu 2p_{3/2} est décomposée avec 3 composantes. Le premier pic est attribué au cuivre oxydé Cu(I), le second au cuivre métallique du substrat et le dernier au cuivre oxydé Cu(II). L'attribution du premier pic au Cu(I) a été confirmée par un bilan matière avec l'oxygène dans le cas de l'échantillon décapé dans l'acide sulfurique. Nous avons décomposé l'oxygène avec une première composante ($530,1 \pm 0,2$ eV) attribuée aux oxydes de cuivre et une seconde ($532,5 \pm 0,2$ eV) correspondant aux autres oxydes/hydroxydes. Il y a en effet 31 % at d'oxygène pour 69 % at de cuivre soit 34,5 % at d'oxygène puisqu'on considère le composé Cu₂O. Le bilan matière est donc équilibré, et il s'agit bien principalement de Cu(I). Pour l'échantillon décapé dans

l'acide nitrique, nous ne pouvons pas distinguer clairement dans le spectre O 1s les oxydes de cuivre des autres oxydes en raison de la faible quantité de Cu(I).

Le spectre Cu LMN de θ -Al₂Cu décapé dans l'acide sulfurique présente une composante métallique et une composante oxydée. La composante oxydée est intense, en accord avec notre décomposition du spectre Cu 2p_{3/2} où nous avons observé un pic très intense pour Cu(I). Pour l'échantillon immergé dans l'acide nitrique, nous constatons qu'il y a également une composante oxydée mais celle-ci est beaucoup plus faible. En effet sur le spectre Cu 2p_{3/2}, nous avons vu que la composante principale est Cu(0), les autres pics attribués au cuivre oxydé/hydroxydé étant minoritaires.

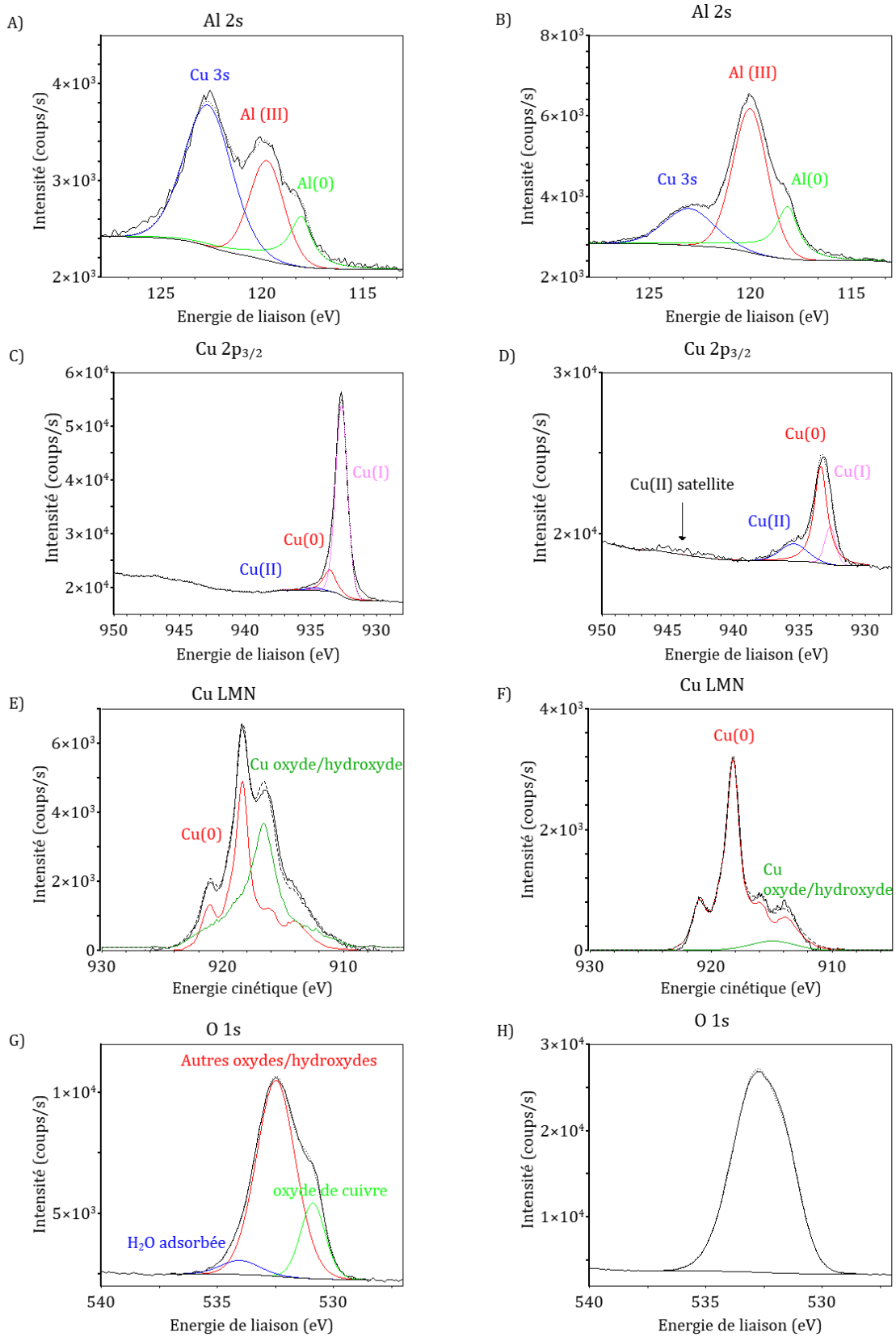


Figure V.9 : Spectres XPS à haute résolution A) Al 2s, C) Cu 2p_{3/2}, E) Cu LMN et G) O 1s de θ -Al₂Cu après immersion dans l'acide sulfurique et B) Al 2s, D) Cu 2p_{3/2}, F) Cu LMN et H) O 1s de θ -Al₂Cu après immersion dans l'acide nitrique

Tableau V.4 : Paramètres de décomposition XPS pour Al 2s, Cu 2p_{3/2} et Cu LMN (énergie et largeur à mi-hauteur en eV)

Echantillon	Energie de liaison (eV) FWMH (eV)								Energie Cinétique (eV) FWMH (eV)	
	C 1s	Al 2s			Cu 2p _{3/2}			Cu LMN		
		C-C	Al(O)	Al(III)	Cu 3s	Cu(I)	Cu(0)	Cu(II)	Cu(0)	Cu oxyde ou hydroxyde
Al ₂ Cu Poli	286,1 ± 0,1	118,1 ± 0,1 1,5 ± 0,1	120,3 ± 0,2 2,1 ± 0,1	123,3 ± 0,2 2,9 ± 0,3	932,7 ± 0,1 0,9 ± 0,2	933,7 ± 0,1 1,1 ± 0,1	934,8 ± 0,1 2,9 ± 0,2	918,3 ± 0,1	915,1 ± 0,1	
	285,2 ± 0,1	118,0 ± 0,1 1,4 ± 0,1	119,8 ± 0,2 2,0 ± 0,1	123,7 ± 0,2 2,8 ± 0,3	932,6 ± 0,1 1,1 ± 0,2	933,5 ± 0,1 1,1 ± 0,1	934,8 ± 0,1 1,3 ± 0,2	918,3 ± 0,1	916,6 ± 0,1	
Al ₂ Cu HNO ₃	285,7 ± 0,1	118,1 ± 0,1 1,4 ± 0,1	120,0 ± 0,2 2,0 ± 0,1	123,0 ± 0,2 2,9 ± 0,3	932,7 ± 0,1 1,0 ± 0,2	933,4 ± 0,1 1,2 ± 0,1	935,4 ± 0,1 2,4 ± 0,2	918,2 ± 0,1	914,8 ± 0,1	

Nous avons estimé l'épaisseur de la couche d'oxyde et la répartition du cuivre en procédant comme dans la section V.1.4.2 Caractérisation chimique de l'extrême surface par XPS (page 125). Pour le traitement dans l'acide nitrique nous avons estimé une épaisseur d'oxyde de $3,3 \pm 0,1$ nm, et 27,6 % at de cuivre dans le métal et 2,3 % Cu dans l'oxyde. Ces teneurs en cuivre sont inférieures à ce que nous avons observé pour l'échantillon poli, il y a donc un appauvrissement en cuivre à la fois dans l'oxyde et dans le métal. Cela est en accord avec nos observations ToF-SIMS. L'échantillon décapé dans l'acide sulfurique est quant à lui très enrichi en cuivre dans la couche d'oxyde avec 40,4 % at La quantité dans le métal est similaire à l'échantillon poli avec 36,4 % at contre 36,9 % at pour l'échantillon poli. La couche d'oxyde est de $3,0 \pm 0,1$ nm, ce qui est moins épais qu'après polissage.

Tableau V.5 : Composition et épaisseur de la couche d'oxyde estimées à partir des résultats XPS

Echantillon	% at Cu dans le métal	% at Cu dans l'oxyde	Epaisseur de la couche d'oxyde (nm)
θ -Al ₂ Cu Poli	36,9	4,6	$3,9 \pm 0,1$
θ -Al ₂ Cu HNO ₃	27,6	2,3	$3,3 \pm 0,1$
θ -Al ₂ Cu H ₂ SO ₄	36,4	40,4	$3,0 \pm 0,1$

Nous pouvons donc conclure que le bain d'acide sulfurique est moins agressif que le bain d'acide nitrique. Il engendre une très faible dissolution de cuivre (seulement 2 % at de cuivre dans le bain à l'issue du décapage). Il est donc cohérent d'observer un fort enrichissement en cuivre à la surface de l'échantillon. Il s'agit de cuivre à l'état oxydé réparti dans toute la couche d'oxyde. Il n'y a pas d'enrichissement notable au niveau de l'interface. Le bain d'acide nitrique quant à lui présente une distribution du cuivre similaire à celle de l'échantillon poli. Il y a du cuivre dans la région de l'oxyde avec un enrichissement à l'interface métal/oxyde. Cependant les quantités de cuivre à l'interface et dans l'oxyde sont inférieures à celles observées dans l'échantillon poli. Les mesures XPS et ToF-SIMS étant concordantes, nous pouvons affirmer qu'il y a un appauvrissement en cuivre à la surface de la phase θ -Al₂Cu après le traitement dans l'acide nitrique. Le point discutable étant la proportion de cuivre dans le bain à l'issue du décapage. Il y a 23 % at de cuivre, ce qui indiquerait une dissolution préférentielle de l'aluminium or cette quantité devrait être supérieure à 33 % at pour expliquer l'appauvrissement en cuivre constaté par ToF-SIMS et XPS. Deux hypothèses pourraient expliquer le fait que nous ne dépassions pas 33 % at. La première est qu'il pourrait y avoir une cinétique différente entre la face polie miroir et la face arrière (la face où nous ne réalisons pas d'analyses de surface), la seconde est la grande porosité de l'échantillon.

Une fois l'état de surface clairement établi avant et après les décapages, il apparaît intéressant de comparer la formation des couches de conversion afin de comprendre l'influence des états de surface de la phase θ -Al₂Cu sur la formation des couches TCP.

V.3 Etude de la formation des couches de conversion sur la phase θ -Al₂Cu

Au travers des analyses précédentes, nous avons constaté que c'est la surface de l'échantillon décapé dans l'acide sulfurique qui est la plus différente de celle de l'échantillon poli. En effet, il y a un fort enrichissement en cuivre dans la couche d'oxyde. C'est pourquoi nous avons choisi cet échantillon à titre de comparaison de l'échantillon après polissage. Nous avons donc réalisé une séquence de conversion complète sur un échantillon poli et un échantillon poli et décapé dans l'acide sulfurique. Nous pourrions ainsi comprendre l'impact de l'enrichissement en cuivre dans la couche d'oxyde sur le revêtement étant donné que nous avons constaté un fort enrichissement localisé dans la couche d'oxyde après décapage dans l'acide sulfurique. Nous avons utilisé le bain Lanthane 613.3.

La Figure V.10 présente les spectres XPS après la conversion de l'échantillon θ -Al₂Cu poli. Nous avons identifié les pics propres à l'oxygène, l'aluminium, le cuivre, le zirconium, le fluor et le carbone sur le spectre général. Le chrome a été détecté uniquement sur le spectre à haute résolution Cr 2p car il est peu intense. Nous présentons les spectres à haute résolution Al 2s, Cu 2p_{3/2}, Cr 2p et Zr 3d en Figure V.10. Les différents paramètres de décomposition sont donnés dans le Tableau V.6. Les spectres n'ont pas été recalibrés par rapport au carbone (284,9 ± 0,1 eV). Nous avons décomposé le spectre de la région Al 2s avec 4 composantes dont 3 liées à 'aluminium : l'aluminium métallique, l'aluminium oxydé/hydroxydé Al(III), les fluorures d'aluminium et le cuivre. La présence de fluorure d'aluminium s'explique par la présence de fluor dans le bain de conversion. Il est d'ailleurs déjà connu que le revêtement formé est de type bi-couche dont la couche interne est riche en fluorure d'aluminium [7]–[11]. La position en énergie du pic principal du cuivre Cu 2p est à 932,7 ± 0,1 eV, ce qui indique que l'espèce majoritaire est Cu(I). Il y a également du Cu(II) selon l'épaule à 934,6 ± 0,2 eV et son satellite caractéristique à 942,7 ± 0,2 eV. Le niveau de cœur Cr 2p (Figure V.10, D)) a été décomposé avec un écart de 9,8 eV entre les pics Cr 2p_{3/2} et Cr 2p_{1/2}. Le ratio des aires de ½ a également été respecté. La raie Auger Cu LMN du cuivre chevauche légèrement le niveau de cœur Cr 2p du chrome. La position du pic Cr 2p_{3/2} à 577,5 ± 0,1 eV correspond à la position énergétique de l'oxyde/hydroxyde de Cr(III) mais il n'est pas possible d'exclure totalement la présence de fluorure de chrome [54], [140], [141]. Le zirconium présente un couplage spin-orbite avec un doublet Zr 3d_{5/2} et Zr 3d_{3/2}. La décomposition montre un seul pic à 182,6 ± 0,1 eV, il s'agit principalement d'oxyde/hydroxyde de Zr(IV) [142]–[144].

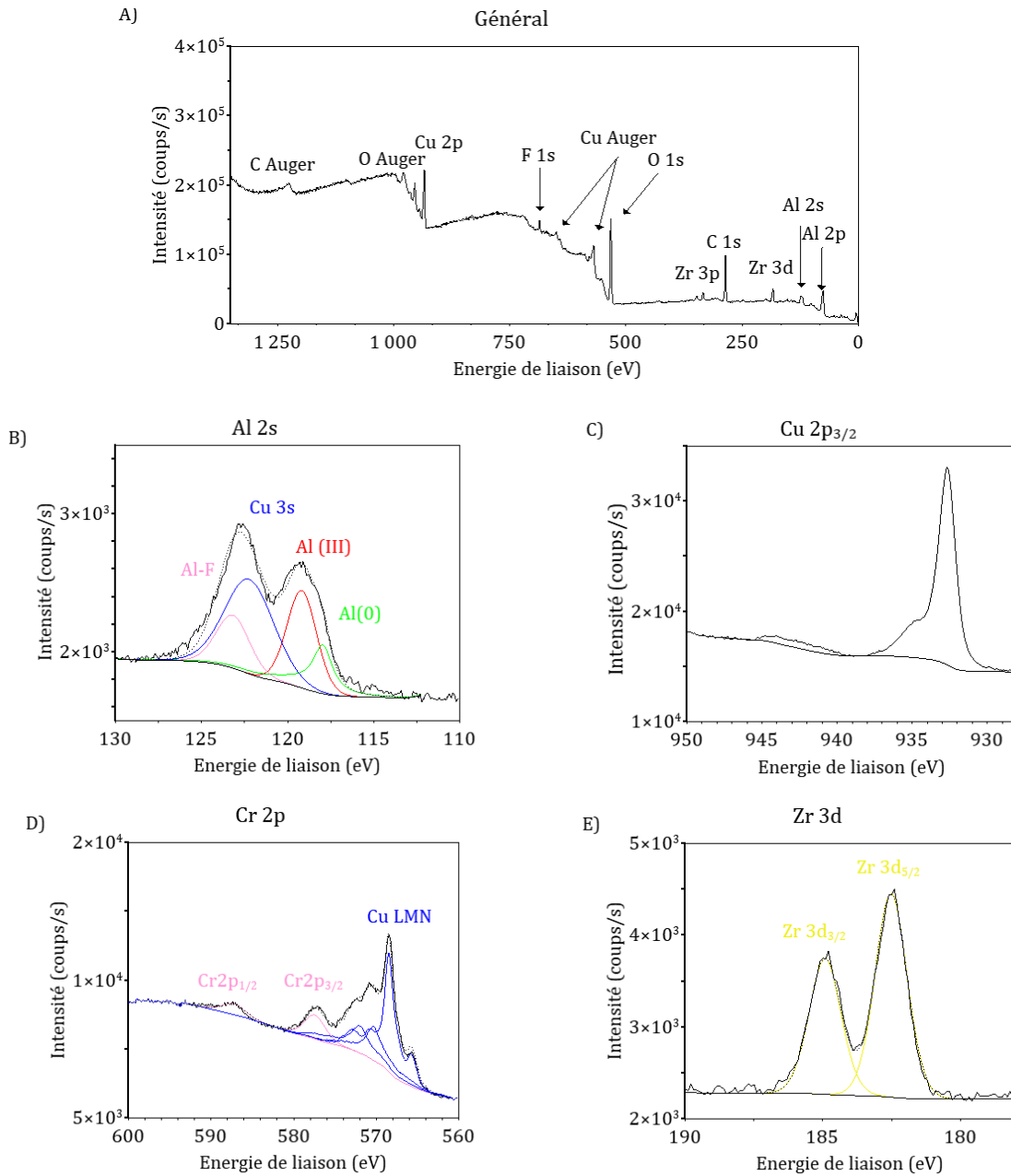


Figure V.10 : Spectres XPS A) général et à haute résolution B) Al 2s, C) Cu 2p_{3/2}, D) Cr 2p et E) Zr 3d d'un échantillon θ -Al₂Cu après conversion (échantillon préalablement poli)

La Figure V.11 présente les spectres XPS de l'échantillon θ -Al₂Cu après le décapage dans l'acide sulfurique suivi de la conversion. Nous avons identifié les raies propres à l'oxygène, l'aluminium, le cuivre, le zirconium, le fluor et le carbone sur le spectre général. Nous présentons les spectres haute résolution Al 2s, Cu 2p_{3/2}, Cr 2p et Zr 3d en Figure V.11. Contrairement à l'échantillon poli puis converti, nous ne détectons pas de chrome sur le spectre haute résolution. La quantité de chrome est donc inférieure à environ 1 % at (limite de détection de l'XPS). Les différents paramètres de décomposition sont donnés dans le Tableau V.6. Les spectres n'ont pas été recalibrés par rapport au carbone (285,0 ± 0,1 eV). Nous avons décomposé la région spectrale d'Al 2s avec les mêmes composantes que pour l'échantillon poli puis converti : l'aluminium

métallique, l'aluminium oxydé/hydroxydé Al(III), les fluorures d'aluminium et le cuivre. La position en énergie du pic principal du cuivre Cu 2p est à $932,6 \pm 0,1$ eV, ce qui indique que l'espèce majoritaire est Cu(I). Le zirconium a été décomposé avec les pics Zr 3d_{5/2} et Zr 3d_{3/2}. La position énergétique de Zr 3d_{5/2} étant $182,7 \pm 0,1$ eV, il s'agit principalement d'oxyde/hydroxyde de Zr(IV).

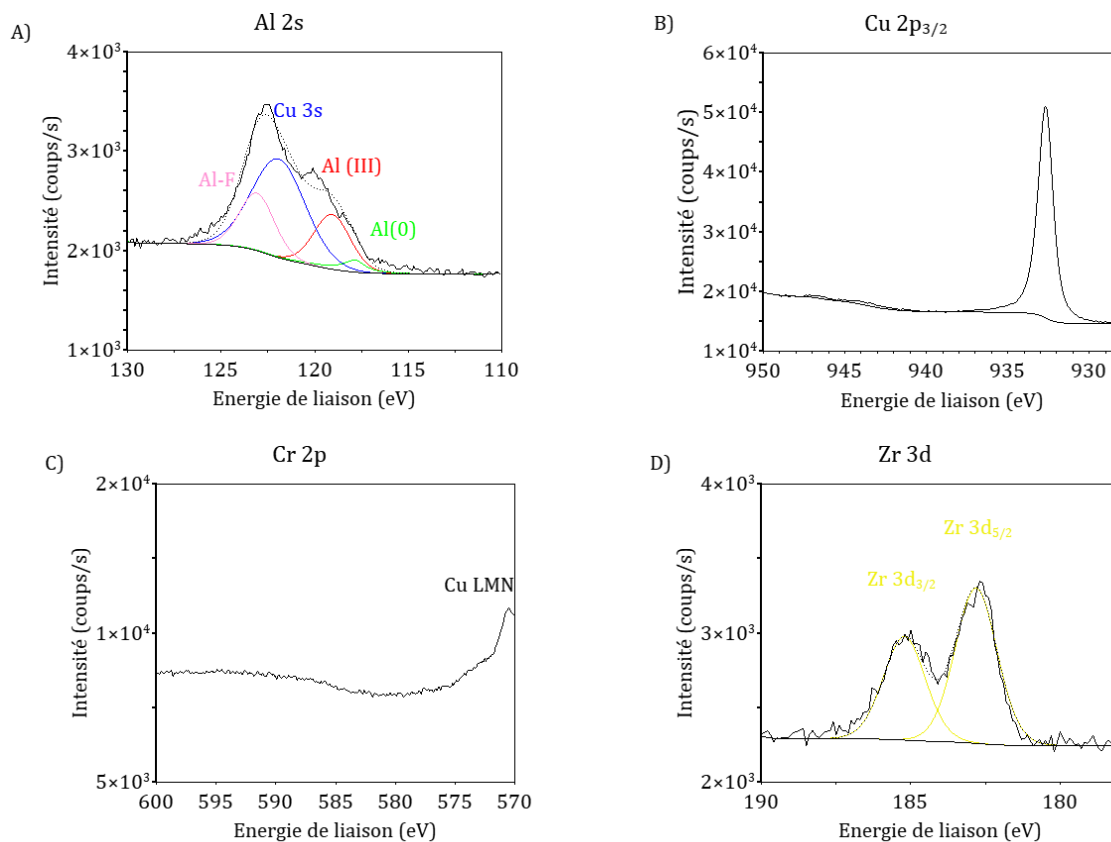


Figure V.11 : Spectres XPS à haute résolution A) Al 2s, B) Cu 2p_{3/2}, C) Cr 2p et D) Zr 3d d'un échantillon θ -Al₂Cu décapé dans l'acide sulfurique puis converti

Tableau V.6 : Paramètres de décomposition XPS pour Al 2s, Cu 2p_{3/2} et Zr 3d_{5/2} (énergie et largeur à mi-hauteur en eV)

Echantillon	Energie de liaison (eV) FWHM (eV)						
	C 1s	Al 2s			Cu 2p _{3/2}	Cr 2p _{3/2}	Zr 3d _{5/2}
		C-C	Al(0)	Al(III)			
Al ₂ Cu Poli	284,9 ± 0,1	117,9 ± 0,1 1,4 ± 0,1	129,2 ± 0,2 2,1 ± 0,1	122,2 ± 0,2 3,5 ± 0,3	123,2 ± 0,2 2,4 ± 0,2	932,7 ± 0,1	577,5 ± 0,1 182,6 ± 0,1
Al ₂ Cu H ₂ SO ₄	285,0 ± 0,1	117,8 ± 0,1 1,4 ± 0,1	119,1 ± 0,2 2,4 ± 0,1	121,9 ± 0,2 3,5 ± 0,3	123,1 ± 0,2 2,3 ± 0,2	932,7 ± 0,1	× 182,7 ± 0,1

Le Tableau V.7 présente la composition de la couche de conversion. Nous ne donnerons pas le nom de l'espèce nommée « X » pour des raisons de confidentialité. Les quantités de chrome et de zirconium sont très faibles. Nous constatons qu'il y a 2 fois plus de zirconium lorsqu'aucun prétraitement n'est appliqué. Pour l'échantillon converti après polissage, le seul pour lequel le chrome a été détecté, la quantité est 2 fois plus faible que celle du zirconium. Nous constatons qu'il y a 2 fois plus de fluor dans la couche formée sur l'échantillon poli que sur celui décapé dans l'acide sulfurique. Les couches contiennent toutes les deux du cuivre mais il y en a davantage pour l'échantillon décapé, en accord avec l'enrichissement en cuivre que nous avons constaté après l'étape de décapage même si la différence est moins marquée après la conversion.

Tableau V.7 : Tableau de la composition de surface des couches TCP déposées sur des échantillons θ -Al₂Cu ayant subi différentes préparations de surface

Echantillon	Al % at	Zr % at	Cr % at	Cu % at	O % at	F % at	X % at
Poli+ TCP	16,5	3,9	2,1	11,9	58,8	6,0	0,7
Poli + H ₂ SO ₄ + TCP	19,2	2,3	-	16,8	58,9	2,8	0,1

Nous avons donc vu ici que le zirconium et le chrome se déposent bien sur la phase θ -Al₂Cu après polissage. Nous avons constaté qu'il y a davantage de zirconium. Qi *et al.* [54] ont montré que dès 15 s de conversion, le zirconium était présent sur les phases S (bain Surtec 650). Cet enrichissement en zirconium a été détecté sur toutes les particules intermétalliques jusqu'à 120 s d'immersion. Ces observations sont en accord avec la faible quantité de chrome que nous détectons. Dong *et al.* [56] ont montré que les couches TCP contiennent moins de chrome que de zirconium dans les TCP formées par immersion, le gradient de pH est fonction de la vitesse de dissolution de l'aluminium, qui diminue une fois que la couche de conversion se forme. Les auteurs estiment que le gradient de pH favoriserait la précipitation du Zr par rapport à celle du Cr, jusqu'à ce que seul le zirconium précipite. On note également la présence de fluorures d'aluminium, caractéristiques de la partie interne de la couche de conversion [4], [29], [52], [53], [57]. Lorsque l'échantillon est décapé dans l'acide sulfurique, nous ne détectons plus le chrome en XPS, la quantité est donc inférieure à 1 % at. C'est la principale différence entre les 2 échantillons que nous avons analysés. L'explication la plus plausible à la non/faible déposition de chrome est le fort enrichissement en cuivre dans la couche d'oxyde qui entraverait la conversion chimique. Les particules intermétalliques, riches en cuivre, sont réputées pour catalyser la conversion chimique en promouvant la réduction des protons qui entraîne l'augmentation de pH favorable à la précipitation des oxydes et hydroxydes de chrome et zirconium [145]. Dans le cas de la phase θ -Al₂Cu traité dans l'acide sulfurique ce serait donc les 40 % at de cuivre de la couche d'oxyde qui entraveraient la conversion.

V.4 Conclusion

Les analyses XPS ont confirmé le déplacement énergétique d'environ 1 eV pour le cuivre métallique de la phase θ -Al₂Cu par rapport au cuivre métallique pur. Ce déplacement en énergie va aussi être présent pour les autres particules intermétalliques riches en cuivre de l'alliage 2024-T3. Nous avons constaté que la phase θ -Al₂Cu présentait un enrichissement en cuivre à l'interface métal/oxyde et qu'il y avait du cuivre oxydé dans la couche d'oxyde. Ceci confirme l'interprétation effectuée pour le profil ToF-SIMS d'un échantillon d'alliage 2024-T3 poli (cf. Figure III.4 (page 67)) où nous avons attribué un enrichissement en cuivre à l'interface oxyde/métal aux particules intermétalliques et indiqué que ces dernières étaient légèrement oxydées à leurs pourtours.

Nous avons observé que l'acide sulfurique et l'acide nitrique ont des effets différents sur la phase θ -Al₂Cu. Le bain d'acide nitrique, le plus agressif vis-à-vis de la surface, engendre un appauvrissement en cuivre. Néanmoins nous observons une structure semblable à l'échantillon poli : un enrichissement en cuivre à l'interface et du cuivre oxydé dans la couche d'oxyde. La quantité de cuivre est inférieure à celle de l'échantillon poli. Nous ne retrouvons pas cette tendance sur l'alliage 2024-T3 que nous avons étudié dans la partie IV.1 Etude des rôles des acides nitrique et sulfurique (page 89). En effet l'acide nitrique engendre un enrichissement à la surface de l'alliage, principalement attribué à du cuivre métallique issu des particules intermétalliques. Ces différences pourraient s'expliquer par une action différente lorsque les particules Al₂Cu sont incluses dans une matrice d'aluminium puisque que des couplages galvaniques vont se créer. Nous avons répertorié dans le Tableau I.2 (page 16) le potentiel de corrosion de différentes phases dans 0,1 M NaCl aérée et la phase θ -Al₂Cu (- 665 mV/SCE) est légèrement plus noble que l'aluminium (- 750 mV/SCE) tandis que la phase S-Al₂CuMg est moins noble (- 883 mV/SCE). Il faut donc prendre en compte les autres types de particules de l'alliage qui ne suivront pas forcément la tendance que nous avons observée sur Al₂Cu. De plus il peut y avoir des hétérogénéités de composition au sein d'une particule intermétallique induisant de la corrosion localisée au sein même de la particule [146]. Le bain d'acide sulfurique est plus doux mais provoque un fort enrichissement en cuivre. L'enrichissement concerne le cuivre oxydé et couvre toute la couche d'oxyde. Nous avons observé un comportement similaire pour l'alliage 2024-T3 après décapage dans le bain d'acide sulfurique. L'enrichissement était au niveau de l'interface oxyde/métal (comme tous les échantillons d'alliage 2024-T3 décapés dans les bains sulfo-ferro-nitrique) mais aussi dans toute la couche d'oxyde. Cela n'est pas incohérent puisque le cuivre est principalement contenu dans les particules intermétalliques.

Après immersion dans un bain de conversion, nous avons vu qu'il n'y avait pas dépôt de chrome lorsque la préparation de surface est un décapage à base d'acide sulfurique. Cela s'explique par la forte teneur en cuivre sur la surface de l'échantillon induite par la préparation de surface.

Cependant il est important de noter que le comportement des particules intermétalliques au sein de la matrice de l'alliage 2024-T3 peut être différent étant donné que des interactions particules/matrices vont se créer. Les données présentées dans ce chapitre seront utiles pour comprendre la conversion de l'alliage 2024-T3.

A RETENIR :

- Confirmation du déplacement énergétique du cuivre métallique des particules intermétalliques en XPS.
- Le bain d'acide nitrique engendre un appauvrissement en cuivre tandis que celui d'acide sulfurique provoque un fort enrichissement localisé dans la couche d'oxyde.
- Pas de dépôt de chrome lors de la conversion pour l'échantillon θ -Al₂Cu après immersion dans l'acide sulfurique en raison de la forte teneur en cuivre dans l'oxyde.

Chapitre VI : Etude de l'influence du prétraitement sur les couches de conversion au chrome trivalent

Dans les précédents chapitres nous avons caractérisé l'extrême surface d'échantillons d'alliage 2024-T3 après différents prétraitements. La connaissance des états de surface permet de comparer leurs influences sur les couches de conversion. Nous avons donc procédé à la caractérisation complète de couches de conversion déposées sur plusieurs préparations de surface. Nous avons également suivi la formation de couches de conversion avec et sans prétraitement.

VI.1 Caractérisation des couches de conversion

Nous avons étudié 5 types de couches de conversion selon les séquences présentées dans le Tableau VI.1. Les bains de décapage ont été sélectionnés car ils présentent des morphologies, des enrichissements en cuivre et des couches d'oxyde différents. Nous cherchons à comprendre l'influence des états de surface après décapage sur la conversion chimique, il est donc nécessaire d'avoir des états de surface très différents pour pouvoir comparer les couches de conversion.

Tableau VI.1 : Matrice des séquences de conversion réalisées sur l'alliage 2024-T3

Echantillon	Bain de décapage	Bain de conversion
1	x	Lanthane 613.3
2	HNO ₃	Lanthane 613.3
3	H ₂ SO ₄	Lanthane 613.3
4	HNO ₃ /H ₂ SO ₄	Lanthane 613.3
5	Socosurf	Lanthane 613.3

VI.1.1 Morphologie des couches de conversion

Afin de comparer la morphologie des couches de conversion, ces dernières ont été observées au MEB. Les résultats sont présentés en Figure VI.1. Sur les échantillons ayant été convertis après un polissage (Figure VI.1, A) et B)) et un polissage suivi d'un décapage à l'acide sulfurique (Figure VI.1, C), D) et E)), nous pouvons voir la présence de craquelures au niveau des particules intermétalliques. Il y a donc bien présence de la couche de conversion au niveau de ces particules mais celle-ci est fissurée. Ces craquelures seraient amorcées par une mise sous-contrainte due la

déshydratation de la TCP lors de la mise sous vide ou lors d'un vieillissement sous pression atmosphérique [4], [7], [29], [55]. Dans la Figure VI.1, E) et H) nous observons la présence de particules désallées avec dissolution de la matrice environnante. Les particules semblent être recouvertes par la couche de conversion car le réseau de filament est très atténué. En revanche nous ne pouvons pas conclure quant à la présence de la couche de conversion autour de ces particules dans l'espace laissé par la dissolution de la matrice environnante. Pour la conversion après un décapage dans le mélange d'acides nitrique et sulfurique, nous pouvons voir que la couche est sous forme d'îlots/amas au niveau des particules intermétalliques (Figure VI.1, J)), la conversion n'est donc pas homogène au niveau des particules intermétalliques. L'alliage 2024-T3 décapé dans le bain Socosurf présente de nombreux trous dus à l'enlèvement de particules intermétalliques. Après la conversion chimique, ces trous sont toujours bien visibles sans que l'on puisse dire si la couche de conversion recouvre bien la surface de ces trous.

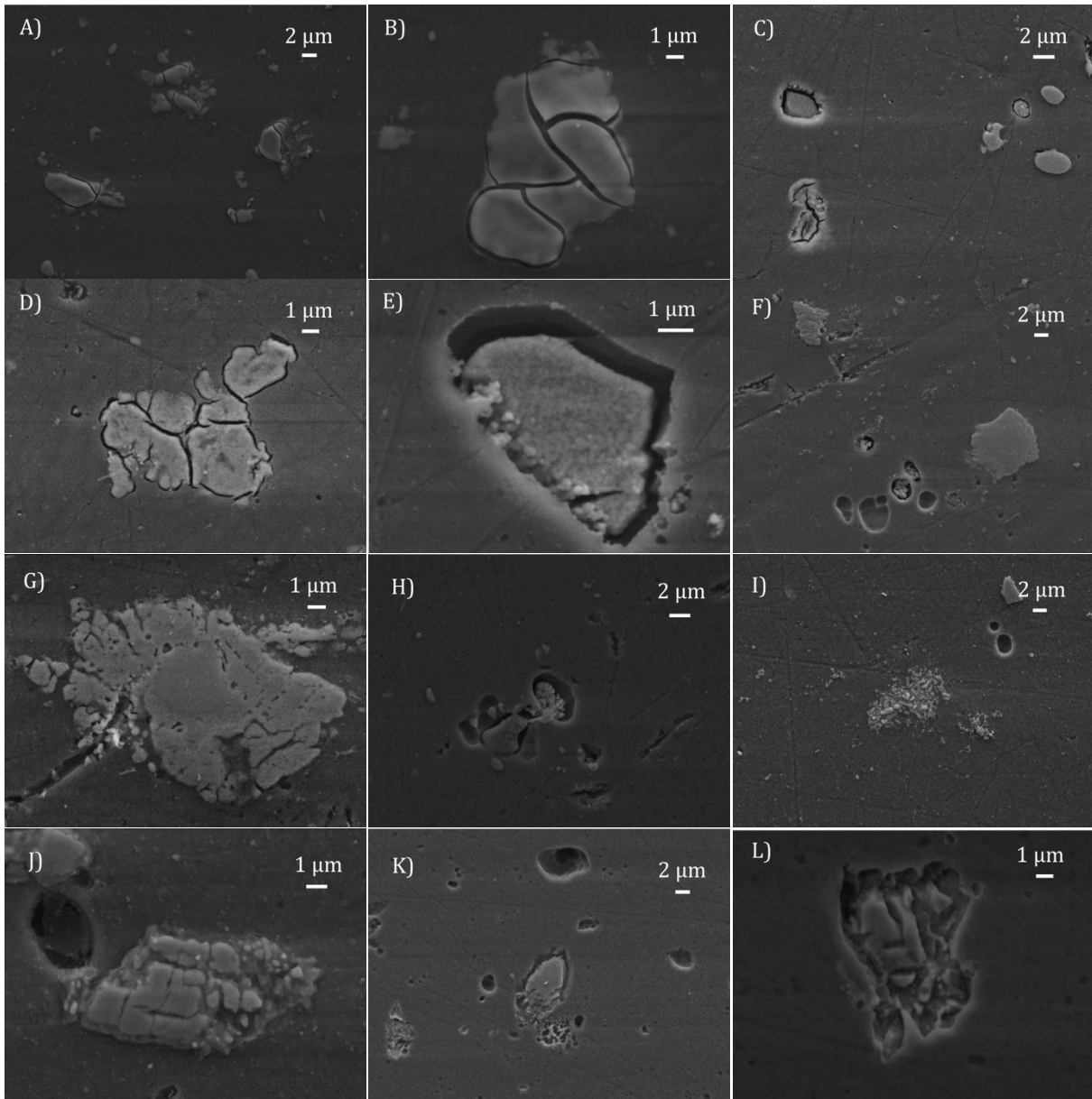


Figure VI.1 : Clichés MEB des couches de conversion déposées sur l'alliage 2024-T3 après A)-B) polissage, C)-E) traitement dans l'acide sulfurique, F)-H) traitement dans l'acide nitrique, I)-J) traitement dans l'acide nitrique et l'acide sulfurique et K)-L) traitement dans un bain Socosurf

Les états de surfaces après la conversion sont donc différents selon la préparation de surface appliquée. Les défauts sont constatés au niveau des particules intermétalliques. Pour les particules grossières qui n'ont pas subi de décapage ou en début de désalliage à la suite du décapage dans l'acide sulfurique, la couche formée à leur niveau a tendance à craqueler. Nous avons également observé la présence de cavités entre la particule préalablement désalliée et la matrice. Dans le cas du mélange d'acide où les quelques particules restantes à l'issue du décapage étaient désalliées, celles-ci sont bien recouvertes par la couche de conversion mais sous forme d'îlot. La couche ne semble donc pas homogène à leur niveau. Les différences observées sur le revêtement semblent directement liées à l'état des particules intermétalliques donc leur

morphologie, leur composition incluant le niveau d'enrichissement en cuivre et son état chimique ou encore la composition de la couche d'oxyde au-dessus des particules.

Plusieurs auteurs ont mis en avant la présence de craquelures sur les TCP qui seraient amorcées par une mise sous-contrainte due la déshydratation de la TCP. Celle-ci se produirait lors de la mise sous vide ou lors d'un vieillissement sous pression atmosphérique [4], [7], [29], [55]. Nous avons analysé au MEB des couches de conversion qui ont été préalablement analysées par XPS. Ces couches ont donc subi une mise sous vide de l'ordre de 10^{-9} mbar à 10^{-10} mbar pendant l'analyse XPS. De plus entre 1 mois et 1 mois et demi s'est écoulé avant l'analyse par MEB. Les résultats sont présentés en Figure VI.2. Dans la figure Figure VI.2, A) nous pouvons remarquer de nombreuses fissures au niveau de la matrice. Il s'agit d'une couche de conversion déposée sur un substrat poli. Dans la Figure VI.2, B), présentant une couche de conversion après décapage dans l'acide sulfurique, les craquelures au niveau des particules intermétalliques sont plus importantes que pour l'échantillon observé sans passage XPS au préalable (Figure VI.1, D)). Dans la Figure VI.2, C), présentant une couche de conversion après décapage dans le bain Socosurf, des fissures au niveau des trous laissés par les particules intermétalliques déchaussées sont visibles, ce qui signifie que ces zones avaient bien été recouvertes par le dépôt puisqu'aucune fissure n'a été détectée sur les échantillons fraîchement préparés (sans passage sous vide en XPS) visibles en Figure VI.1, L). Quelques fissures au niveau de la matrice ont également pu être observées. Les fissures au niveau des particules intermétalliques pourraient s'expliquer par le fait que le dépôt est plus épais au niveau des particules intermétalliques/grossières que de la matrice [29], [50], [147]. Cela pourrait être dû à la croissance de la couche qui s'amorcerait à leur niveau [59].

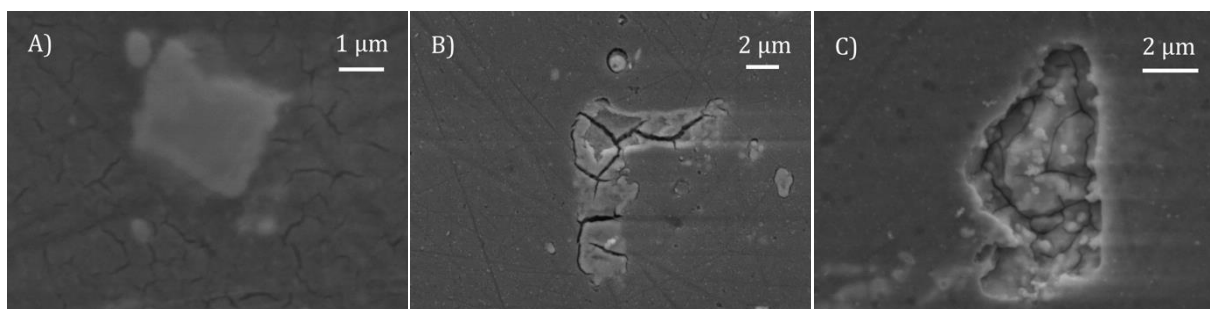


Figure VI.2 : Clichés MEB des couches de conversion déposées sur l'alliage 2024-T3 après A) polissage, B) traitement dans l'acide sulfurique et C) traitement dans un bain Socosurf, observées après l'analyse XPS et vieillissement

VI.1.2 Structure des couches de conversion

La caractérisation de la structure des couches TCP a été effectuée par l'obtention de profils ToF-SIMS. Le profil ToF-SIMS d'un échantillon d'alliage 2024-T3 poli puis converti est présenté en Figure VI.3. Le profil a été acquis en polarité négative (détection des ions négatifs) car ce mode a une meilleure sensibilité aux oxydes et hydroxydes. L'intensité des signaux des ions est reportée

en échelle logarithmique. Les ions caractéristiques de la surface sont représentés : Al_2^- ($m = 53,9$ u.a.), AlO_2^- ($m = 58,97$ u.a.), AlF_2^- ($m = 64,97$ u.a.), Cu^- ($m = 62,92$ u.a.), CuO^- ($m = 78,91$ u.a.), CuOH^- ($m = 79,93$ u.a.), CrO_2^- ($m = 83,92$ u.a.), ZrO_2^- ($m = 121,87$ u.a.) et MgO^- ($m = 39,98$ u.a.). Ils représentent respectivement l'aluminium métallique (le substrat), l'oxyde d'aluminium, l'oxyfluorure d'aluminium, le cuivre métallique, les oxydes/hydroxydes de cuivre, l'oxyde/hydroxyde de chrome, l'oxyde/hydroxyde de zirconium et l'oxyde de magnésium. Le profil a été normalisé par rapport au signal issu du substrat Al_2^- .

Au regard des différentes variations observées dans le cas présent, 4 régions peuvent être identifiées sur le profil ToF-SIMS : les parties externe et interne de la couche de conversion, l'interface oxyde/métal et le substrat métallique.

1. La première, correspondant aux 55 premières secondes d'érosion, est caractérisée par des signaux très intenses de CrO_2^- et ZrO_2^- , cette zone est donc riche en oxyde/hydroxyde de chrome et de zirconium. L'intensité maximale du signal CrO_2^- étant atteinte légèrement avant celle de ZrO_2^- , le chrome se situe plus en surface que le zirconium. Les 5 premières secondes d'érosion présentent des maxima pour les signaux de CuOH^- , CuO^- et Cu^- , signifiant que l'extrême surface de la couche de conversion est riche en cuivre plutôt hydroxydé.
2. La seconde zone s'étend jusqu'à environ 115 s. Elle est délimitée par l'intensité maximale du signal AlO_2^- . Cette zone est caractérisée par un plateau d'intensité maximale du signal AlF_2^- , ce qui signifie que la couche interne est riche en oxyfluorure d'aluminium. Le signal AlO_2^- augmente jusqu'à atteindre son maximum à 115 s, la partie proche de l'interface est donc plus riche en oxyde d'aluminium.
3. La troisième zone est la zone interfaciale. Celle-ci commence avec la diminution du signal AlO_2^- qui correspond aussi à l'augmentation de l'intensité de Al_2^- , CuO^- et Cu^- . Après 125 s d'érosion, les intensités maximales de CuO^- et Cu^- sont atteintes alors que le signal de Al_2^- continue d'augmenter. Cela suggère une région interfaciale riche en cuivre. Cette région correspond à la fois au substrat oxydé et métallique étant donné que la rugosité est significative comme cela a été précédemment discuté dans la littérature [5], [110], [111]. L'intensité maximale du signal Cu^- est de 0,3 alors qu'elle était de 0,2 pour l'échantillon poli, ce qui signifie que l'enrichissement en cuivre est légèrement accentué après la conversion chimique. De plus, le signal de CuOH^- est en baisse alors que celui de CuO^- et Cu^- sont à leur maximum, ce qui signifie que ce cuivre présent à l'interface est plutôt oxydé.
4. Après 185 s, la quatrième région, caractérisée par le plateau de l'intensité maximale du signal Al_2^- , correspond au substrat métallique. En considérant que la vitesse d'érosion sur

une aire de $300 \times 300 \mu\text{m}^2$ est d'environ $0,55 \text{ nm/s}$ [29], la couche mesurerait aux alentours de 100 nm d'épaisseur, en bon accord avec la littérature [4], [52].

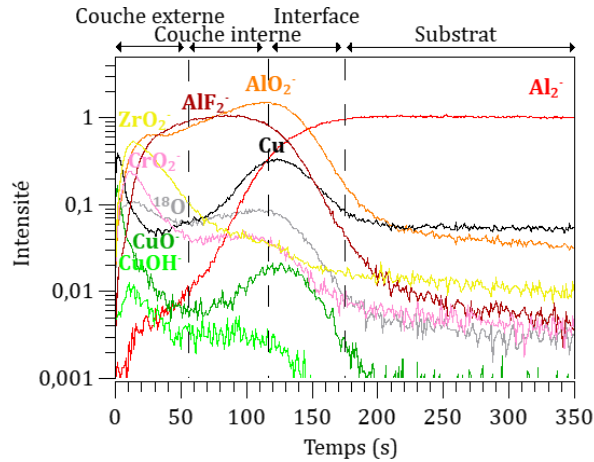


Figure VI.3 : Profil ToF-SIMS d'une couche de conversion sur un échantillon d'alliage 2024-T3 ; Aire analysée : $100 \times 100 \mu\text{m}^2$, aire érodée : $300 \times 300 \mu\text{m}^2$; Intensité normalisée par rapport au palier du signal Al_2^+ .

Les profils des échantillons découpés puis convertis ont également été acquis afin de comparer les structures de ces couches de conversion. Les résultats sont présentés en Figure VI.4. Les échantillons présentent des structures similaires à celle observée sur l'échantillon poli puis converti. La première zone est la couche externe riche en oxydes/hydroxydes de chrome et de zirconium ainsi qu'en hydroxyde de cuivre. Celle-ci s'étend généralement jusqu'à 60-70 s sauf pour l'échantillon préalablement découpé dans un bain Socosurf où elle s'arrête à 92 s. Les données semblent indiquer que la couche est légèrement plus épaisse avec un décapage Socosurf néanmoins la lente stabilisation des signaux peut être aussi induite par une plus grande rugosité. Les signaux relatifs au cuivre sont plus intenses que pour l'échantillon poli, ce qui signifie qu'il y a davantage de cuivre dans la couche externe lorsque l'échantillon subit un décapage au préalable. Ensuite la couche interne est riche en oxyfluorure d'aluminium. L'interface métal/oxyde est enrichie en cuivre oxydé. Les intensités maximales du signal Cu^+ sont plus importantes : 0,5 pour les échantillons découpés dans l'acide sulfurique ou l'acide nitrique puis convertis et 0,6 pour l'échantillon découpé dans le bain Socosurf puis converti. Ces intensités étaient respectivement de 3,0, 1,4 et 2,9 après l'étape de décapage (les profils ToF-SIMS des échantillons découpés ont été présentés dans la Figure IV.3 (page 94) et la Figure IV.12 (page 110)). Ceci montre que l'enrichissement en cuivre au niveau de l'interface a diminué après la conversion chimique par rapport aux échantillons découpés. La dernière zone des profils ToF-SIMS est le substrat. Elle est atteinte à respectivement 178 s, 191 s et 171 s avec des décapages dans l'acide sulfurique, l'acide nitrique et le bain Socosurf. Les couches de conversion sont donc toutes dans les mêmes gammes d'épaisseur. En considérant que la vitesse d'érosion sur une aire de $300 \times 300 \mu\text{m}^2$ est d'environ $0,55 \text{ nm/s}$ [29], les couches ont toutes une épaisseur de l'ordre de 100 nm .

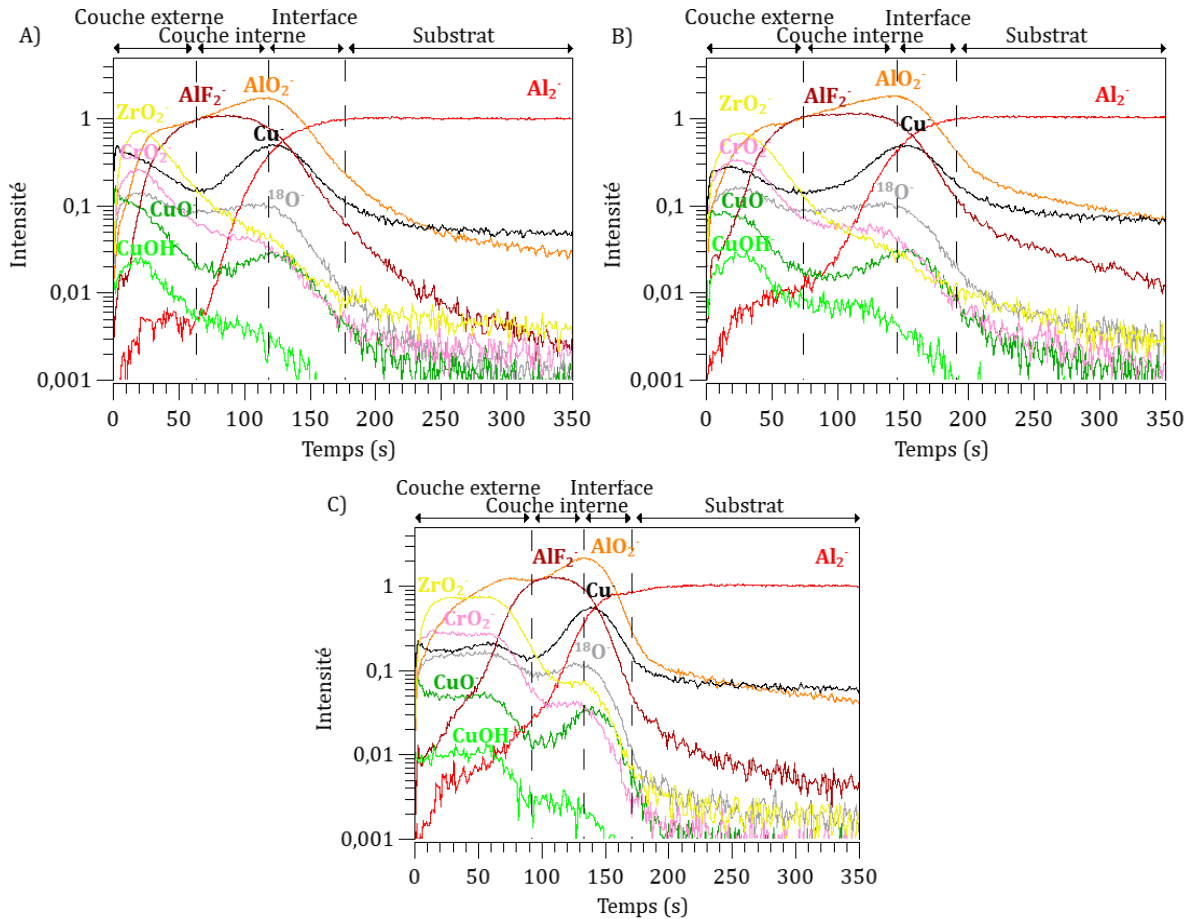


Figure VI.4 : Profils ToF-SIMS d'une couche de conversion sur un échantillon d'alliage 2024-T3 qui a été préalablement décapé A) dans l'acide sulfurique, B) dans l'acide nitrique et C) dans le bain Socosurf ; Aire analysée : $100 \times 100 \mu m^2$, Aire érodée : $300 \times 300 \mu m^2$; Intensité normalisée par rapport au pallier du signal Al_2^+ .

Les couches de conversion déposées sur un substrat poli ou poli puis décapé ont des structures très similaires. Néanmoins la quantité de cuivre dans la couche externe est plus importante pour les substrats décapés au préalable. Quant à l'enrichissement à l'interface, il est plus faible sur les substrats décapés et convertis que sur les substrats uniquement décapés. C'est le contraire pour le substrat poli puis converti.

VI.1.3 Composition des couches de conversion

La composition des couches d'oxyde a été déterminée par analyse XPS. Les spectres XPS d'une couche de conversion déposée sur un échantillon d'alliage 2024-T3 poli sont présentés en Figure VI.5. Le spectre général (Figure VI.5, A)) permet d'identifier les espèces présentes : l'oxygène, le zirconium, le chrome, le fluor, l'aluminium, le cuivre, le carbone ainsi qu'une espèce nommée « X » dont le nom ne sera pas donné pour des raisons de confidentialité.

La première étape consiste à déterminer la position de la liaison C-C sur le spectre haute définition du carbone (Figure VI.5, H)) pour calibrer les spectres en énergie de liaison. La liaison C-C du carbone est à 288,8 eV dans notre cas, ce qui fait un écart de 3,8 eV par rapport à l'énergie de

référence de cette liaison. Ce décalage énergétique est dû à un effet de charge électrostatique au cours de l'analyse, du fait de l'épaisse couche d'oxydes/hydroxydes non conductrice qui recouvre la surface métallique. Le carbone est décomposé en 5 composantes de même largeur à mi-hauteur : C-C (aliphatique), C-O (alcool, ester), C=O (cétone, aldéhydes), O-C=O (acide carboxylique, carboxylate, ester) et les carbonates CO_3^{2-} [113].

Le niveau de cœur Al 2s a été utilisé pour les analyses quantitatives. Le spectre est décomposé en 5 composantes. La première composante correspond à de l'aluminium métallique à $117,9 \pm 0,1$ eV. La deuxième composante, à $120,8 \pm 0,2$ eV, correspond à Al(III) déposé sur l'alliage et non recouvert par la couche de conversion, elle ne subit pas d'effet de charge. La troisième composante, à $123,5 \pm 0,2$ eV, correspond à Al(III) dans la couche de conversion. Il s'agit d'un oxyde d'aluminium qui subit un effet de charge dû à la forte épaisseur de la couche de conversion. L'écart énergétique entre les liaisons C-C de cet échantillon et d'un échantillon de 2024-T3 poli est de 2,7 eV, le pic Al(III) chargé a été placé avec un écart énergétique de 2,7 eV par rapport à celui qui ne charge pas, ce qui lui confère sa position à $123,5 \pm 0,2$ eV. Le quatrième pic correspond à du cuivre puisque les niveaux de cœur Cu 3s et Al 2p se chevauchent. Etant donné que le cuivre est majoritairement présent dans la couche de conversion, il doit subir le même effet de charge que les éléments de la couche de conversion. Ce pic a donc été placé par rapport à celui de Al(III) subissant l'effet de charge. L'écart entre Al(III) et Cu 3s, connu par rapport aux précédentes décompositions de l'alliage 2024-T3 poli, est de 2,3 eV. La position de Cu 3s est donc de $125,8 \pm 0,2$ eV. La dernière composante correspond à la liaison Al-F et regroupe les fluorures et oxyfluorures d'aluminium. Etant donné que ces derniers correspondent à la partie interne de la couche d'après les profils ToF-SIMS, ils subissent également le même effet de charge que Cu 3s et Al(III). Le pic Al-F est à $129,0 \pm 0,3$ eV.

Concernant le cuivre, le spectre haute résolution Cu $2p_{3/2}$ est donné sur la Figure VI.5, C). L'important satellite à 947 eV indique que le cuivre est principalement à l'état oxydé/hydroxydé [117]. La position du pic Cu $2p_{3/2}$ étant à $938,9 \pm 0,1$ eV, ce qui est haut en énergie, il est principalement à l'état hydroxydé.

Le niveau de cœur Cr 2p (Figure VI.5, D)) a été décomposé avec un écart de 9,8 eV entre les pics Cr $2p_{3/2}$ et Cr $2p_{1/2}$. Le ratio des aires de $\frac{1}{2}$ a également été respecté. La raie Auger du cuivre chevauche légèrement le niveau de cœur Cr 2p du chrome mais n'en gêne pas la décomposition. La position du pic est $281,7 \pm 0,1$ eV. En considérant un décalage identique à celui du carbone, soit 3,8 eV, le pic serait décalé à $577,9 \pm 0,1$ eV, ce qui correspond à la position énergétique de l'oxyde/hydroxyde de Cr(III). L'espèce principale est donc l'oxyde/hydroxyde de Cr(III) mais il n'est pas possible d'exclure totalement la présence de fluorure de chrome [54], [140], [141].

De même que pour le chrome, le zirconium a été décomposé avec les pics Zr 3d_{5/2} et Zr 3d_{3/2}. Le spectre haute résolution est présenté en Figure VI.5, E). La position de Zr 3d_{5/2} étant à $186,9 \pm 0,1$ eV sur le spectre, il est donc à $183,1 \pm 0,1$ eV si l'on corrige de l'effet de charge, ce qui correspond à la position énergétique de l'oxyde/hydroxyde Zr(IV) [142], [143].

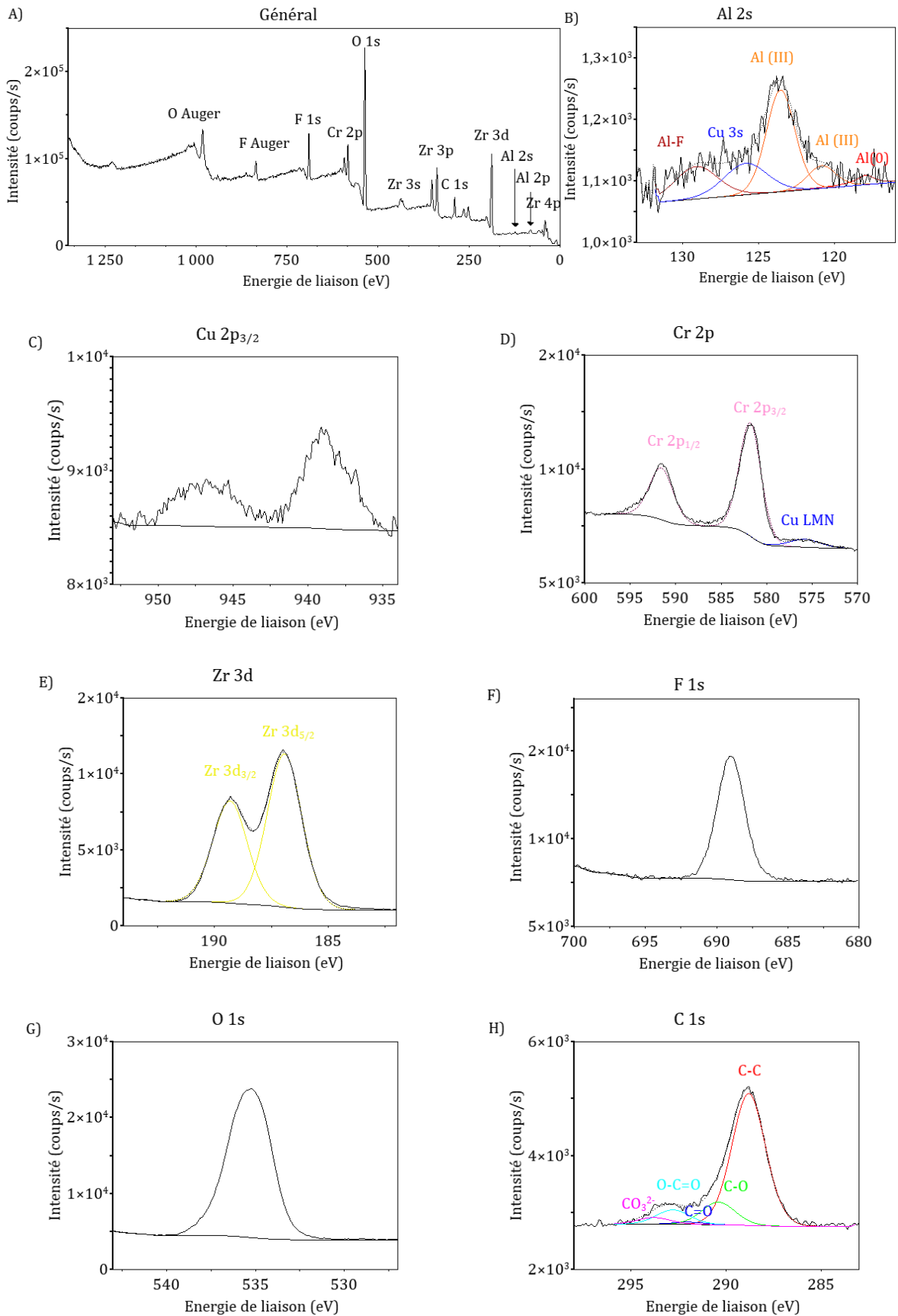


Figure VI.5 : Spectres XPS obtenus sur l'alliage 2024-T3 après conversion chimique (général, Al 2s, Cu 2p, Cr 2p, Zr 3d, F 1s, O 1s et C 1s)

Les spectres des échantillons décapés avant conversion ont également été analysés. Les résultats sont semblables à ceux obtenus sur l'échantillon poli, nous avons donc utilisé la même méthode de décomposition. Tout comme pour l'échantillon poli puis converti, le chrome et le zirconium sont principalement sous les états d'oxydes/hydroxydes de Cr(III) et Zr(IV). Le cuivre est également hydroxydé.

Les compositions de surface sont recensées dans le Tableau VI.2. Nous avons considéré les signaux d'aluminium relatifs à la couche de conversion c'est-à-dire Al(III) chargé et Al-F chargé. Peu d'aluminium a été détecté par analyse XPS, de l'ordre de 3-4 % at. Les quantités de chrome et de zirconium sont assez comparables pour tous les échantillons, il apparaît ici que la quantité de zirconium est globalement un peu plus élevée que celle de chrome comme cela a déjà été constaté dans les travaux de Dong *et al.* [56] et de Qi *et al.* [54], [59]. Néanmoins les marges d'erreur, obtenues après analyse de 3 échantillons différents, nous empêchent de tirer des conclusions plus précises. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer la mauvaise reproductibilité des résultats : la position de l'échantillon dans le bain qui sera soumis différemment à l'agitation, le pH initial qui a été fixé entre 3,8 et 4,0 mais qu'il est difficile de stabiliser toujours à la même valeur (nous avons toutefois essayé de le stabiliser à 3,9) et aussi l'état de la surface initiale qui peut différer puisque nous avons constaté de petites variations sur les enrichissements en cuivre lors de l'étude de différentes préparations de surface sur l'alliage 2024-T3. Quant à la quantité de cuivre dont on a pu constater par ToF-SIMS la présence dans toute la couche de conversion, elle est plus élevée lorsqu'un décapage a été appliqué au préalable. L'enrichissement en cuivre après l'étape de décapage semble donc se retrouver également dans la couche de conversion.

Tableau VI.2 : Tableau de la composition de surface des couches TCP déposées sur des échantillons 2024-T3 ayant subi différentes préparations de surface

Echantillon	Al % at	Zr % at	Cr % at	Cu % at	O % at	F % at	X % at
Poli + TCP	3 ± 1	8 ± 7	8 ± 2	2 ± 1	66 ± 3	12 ± 2	2 ± 1
H ₂ SO ₄ + TCP	3 ± 1	10 ± 1	7 ± 1	5 ± 1	67 ± 2	6 ± 1	2 ± 1
HNO ₃ + TCP	3 ± 1	10 ± 5	7 ± 3	4 ± 1	65 ± 3	9 ± 2	2 ± 1
H ₂ SO ₄ /HNO ₃ + TCP	4	5	9	5	67	8	2
Socosurf	3 ± 1	6 ± 3	8 ± 2	3 ± 1	70 ± 2	7 ± 1	2 ± 1

Le taux de recouvrement α des couches de conversion a été estimé à partir d'un modèle simplifié de la surface des échantillons convertis. Le modèle est présenté en Figure VI.6. Ce taux de recouvrement est compris entre 0 pour une couche non déposée et 1 pour une couche recouvrant totalement la surface de l'alliage. Pour ce modèle nous considérons le signal d'aluminium détecté en XPS provenant des régions qui ne sont pas converties. Nous assimilons la couche de conversion à un oxyfluorure mixte de chrome et de zirconium et nous utiliserons l'intensité du signal de

zirconium dans les calculs. Etant donnée la profondeur d'analyse XPS, l'épaisseur de la couche de conversion est considérée « infinie ».

Pour tous les échantillons analysés par XPS, de l'aluminium métallique en très faible quantité a été détecté. Nous considérons donc un oxyde d'aluminium d'épaisseur (d) au-dessus de l'aluminium métallique. Il s'agit du pic Al(III) ne subissant pas d'effet de charge dans le spectre de la Figure VI.5, B). Nous pouvons donc écrire l'intensité du pic d'aluminium métallique selon l'équation (VI.1).

$$I_{Al}^{Al,métal} = k \cdot (1 - \alpha) \cdot T_{Al} \cdot \sigma_{Al} \cdot D_{Al}^{Al,métal} \cdot \exp\left(\frac{-d}{\lambda_{Al}^{Al,oxyde}}\right) \int_d^{+\infty} \exp\left(\frac{-(z-d)}{\lambda_{Al}^{Al,métal}}\right) \cdot dz \quad (VI.1)$$

$$I_{Al}^{Al,métal} = k \cdot (1 - \alpha) \cdot T_{Al} \cdot \sigma_{Al} \cdot D_{Al}^{Al,métal} \cdot \exp\left(\frac{-d}{\lambda_{Al}^{Al,oxyde}}\right) \cdot \lambda_{Al}^{Al,métal} \quad (VI.2)$$

Avec :

- I_X^M : l'intensité des photoélectrons émis par un élément X dans une matrice M
- z : la profondeur
- k : une constante dépendante du spectromètre qui inclut le flux de photons, l'aire de l'échantillon analysée et le rendement du détecteur
- $T(E_c)$: le facteur de transmission de l'analyseur, dépendant de l'énergie cinétique du photoélectron analysé
- σ_X : la section efficace de photoionisation de l'élément X , correspondant à la probabilité d'émettre un photoélectron à partir d'une orbitale d'un atome lors de l'irradiation par un photon
- D_X^M : la densité de l'élément X dans la matrice M
- λ_X^M : le libre parcours moyen inélastique des électrons de l'élément X dans la matrice M
- θ : l'angle d'émergence des photoélectrons par rapport à la surface (90° pour les analyses effectuées dans ces travaux)
- α : le pourcentage d'aire du substrat recouvert par la couche de conversion, donc $1 - \alpha$ est le pourcentage d'aire non recouvert

L'intensité du zirconium dans la couche de conversion est donnée par l'équation suivante, correspondant à une couche épaisse :

$$I_{Zr}^{TCP} = k \cdot \alpha \cdot T_{Zr} \cdot \sigma_{Zr} \cdot D_{Zr}^{TCP} \cdot \lambda_{Zr}^{TCP} \quad (VI.3)$$

Pour déterminer la valeur du libre parcours moyen inélastique, la couche est considérée comme une couche d'oxyde de zirconium ZrO_2 . La densité du zirconium dans la couche TCP a été calculé suivant l'équation :

$$D_{Zr}^{TCP} = \%at. Zr \cdot \frac{d(ZrO_2)}{M(ZrO_2)} \quad (VI.4)$$

Avec :

- $\%at. Zr$: le pourcentage atomique de zirconium dans la couche de conversion
- $d(ZrO_2)$: la densité de l'oxyde de zirconium
- $M(ZrO_2)$: la masse molaire de l'oxyde de zirconium

Nous faisons ensuite le ratio des expressions des intensités du zirconium dans le TCP et de l'aluminium dans le métal et nous isolons le taux de recouvrement α . Le taux de recouvrement s'exprime donc selon la relation (VI.5) :

$$\alpha = \left[1 + \frac{I_{Al}^{Al,métal} \cdot T_{Zr} \cdot \sigma_{Zr} \cdot D_{Zr}^{TCP} \cdot \lambda_{Zr}^{TCP}}{I_{Zr}^{TCP} \cdot T_{Al} \cdot \sigma_{Al} \cdot D_{Al}^{Al,métal} \cdot \lambda_{Al}^{Al,métal}} \cdot \exp\left(\frac{-d}{\lambda_{Al}^{Al,oxyde}}\right) \right]^{-1} \quad (VI.5)$$

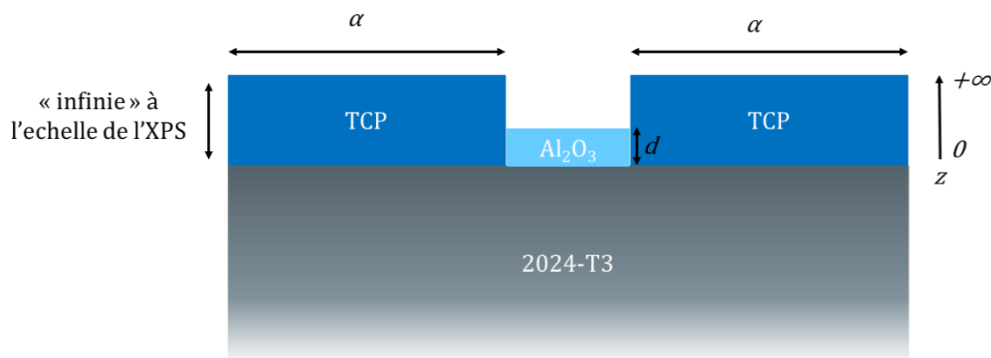


Figure VI.6 : Schéma du modèle utilisé pour le calcul du taux de recouvrement de la couche de conversion sur l'alliage 2024-T3

Les calculs ont été effectués pour les couches de conversion déposées sur les échantillons polis et décapés. Les résultats sont présentés en Tableau VI.3. Les résultats sont moyennés pour 3 échantillons ayant subi le même procédé de conversion. Les taux de recouvrement sont assez similaires pour tous les échantillons, ils oscillent entre 0,7 et 0,8 signifiant que les couches de conversion ne sont pas totalement couvrantes. Nous avons vu sur les clichés MEB que les défauts sont principalement localisés au niveau des particules intermétalliques avec notamment des craquelures. Ces dernières s'intensifient/apparaissent également lors de la mise sous vide au cours de des analyses XPS (10^{-9} mbar) [4], [7], [29], [55]. De plus il s'agit d'un modèle simplifié par rapport à notre couche qui n'est pas parfaitement homogène et continue, cela peut impacter la valeur absolue du résultat mais les résultats sont comparables entre eux.

Tableau VI.3 : Tableau du taux de recouvrement de la couche de conversion sur la surface d'alliage 2024-T3 ayant subi différentes préparations de surface

Echantillon	α taux de recouvrement
Poli + TCP	$0,7 \pm 0,1$
H ₂ SO ₄ + TCP	$0,78 \pm 0,07$
HNO ₃ + TCP	$0,7 \pm 0,1$
H ₂ SO ₄ /HNO ₃ + TCP	0,8
Socosurf	$0,82 \pm 0,07$

VI.1.4 Etude des couches TCP en coupe transverse

Les échantillons de couches de conversion déposées sur substrats poli et poli puis décapé dans l'acide sulfurique ont été préparés par polissage ionique. Les cratères formés ont été observés au MEB (Figure VI.7) pour avoir une vision transversale des couches de conversion.

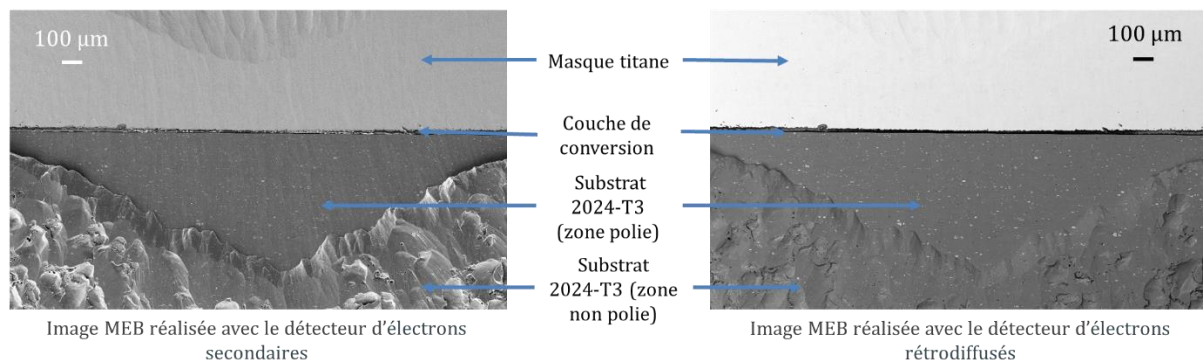


Figure VI.7 : Images MEB du cratère formé par polissage ionique sur un substrat d'alliage 2024-T3 poli puis converti (15 keV)

La Figure VI.8 présente les clichés des couches de conversion à plus fort grossissement des zones polies. La couche formée après polissage est continue et homogène, d'une épaisseur moyenne d'environ 70 nm. Le contraste chimique nous permet déjà d'observer la structure bi-couche du revêtement. La partie externe est plus claire sur la cartographie et la partie interne apparaît plus foncée (cf. Figure VI.8, A)). Les particules intermétalliques sont distinguables par des zones claires au niveau du substrat. La Figure VI.8, B) montre que les particules intermétalliques semblent affecter le revêtement qui apparaît plus épais à leur niveau. Lorsque l'étape de décapage précède la conversion, des cratères se forment lors de l'enlèvement des particules. Dans la Figure VI.8, C), la couche se forme au fond du cratère laissé par une particule intermétallique retirée lors du décapage. La couche semble moins homogène puisque des amas sont présents au sein du revêtement (cf. Figure VI.8, D)). L'épaisseur du revêtement est légèrement supérieure avec une étape de décapage, elle est de l'ordre de 80 nm.

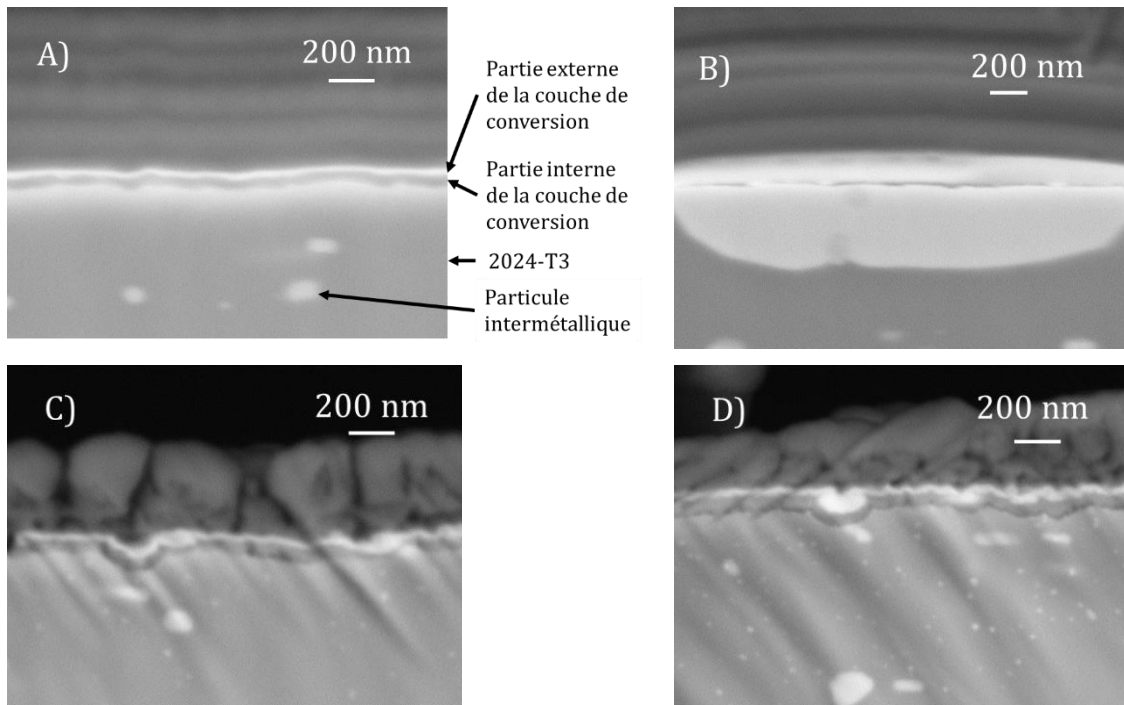


Figure VI.8 : Images MEB des couches de conversion déposées sur le substrat A)-B) poli et C)-D) décapé dans l'acide sulfurique (électrons rétrodiffusés, 5 keV)

La Figure VI.9 présente une cartographie d'analyse aux rayons X de la couche de conversion déposée sur l'alliage 2024-T3 poli. Ces analyses appuient les résultats obtenus par ToF-SIMS, puisque le chrome et le zirconium sont principalement présents dans la partie extérieure de la couche tandis que le fluor et l'aluminium sont majoritairement dans la partie interne. La résolution est trop faible pour interpréter les données sur le magnésium et le cuivre.

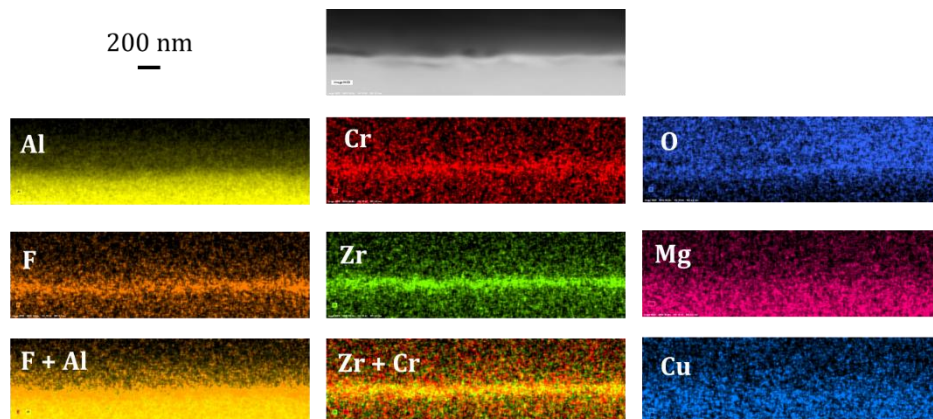


Figure VI.9 : Cartographie X de la coupe d'une couche TCP déposée sur un alliage 2024-T3 poli

La Figure VI.10 présente également une cartographie X de la couche de conversion déposée sur l'alliage 2024-T3 poli. Celle-ci a été réalisée au niveau d'une particule intermétallique. La particule est riche en cuivre et magnésium. La couche déposée est plus épaisse qu'au niveau de la matrice, ce qui a déjà été observé dans la littérature [59], [145]. Verdalet-Guardiola *et al.* [81] ont montré

des épaisissements localisés au niveau des particules riches en cuivre, suggérant une influence du cuivre sur la cinétique de conversion. Nous pouvons toujours observer la structure bi-couche du revêtement dont la partie externe, riche en chrome et zirconium, est très épaisse (environ 100 nm). La partie externe de la couche est plus importante au niveau de la particule intermétallique que sur la matrice. La couche interne riche en fluor et aluminium au contraire semble être moins épaisse et moins riche en aluminium et fluor au niveau de la particule intermétallique par rapport à la matrice. En effet les signaux du fluor sont moins intenses et ceux de l'aluminium ne sont pas visibles au niveau de la particule intermétallique, ce qui peut être dû à la résolution.

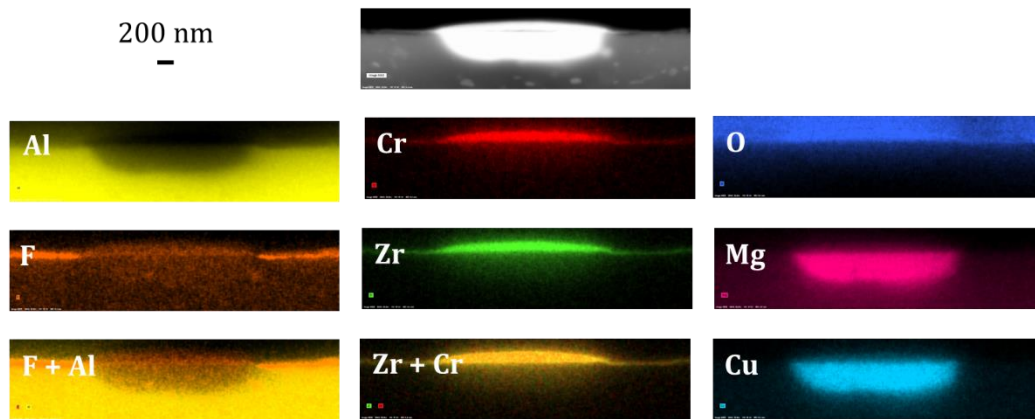


Figure VI.10 : Cartographie X de la coupe d'une couche TCP déposée sur un alliage 2024-T3 poli au niveau d'une particule intermétallique

La Figure VI.11 présente une cartographie X d'un échantillon décapé dans l'acide sulfurique puis converti. Nous avons focalisé l'analyse au niveau des amas. Il s'agit d'amas riches en chrome et zirconium. Ces derniers n'ont pas été observés sur la surface polie puis convertie. Ils semblent s'être formés au niveau de trous, il pourrait s'agir des trous formés à la suite de l'enlèvement des particules intermétalliques pendant le décapage.

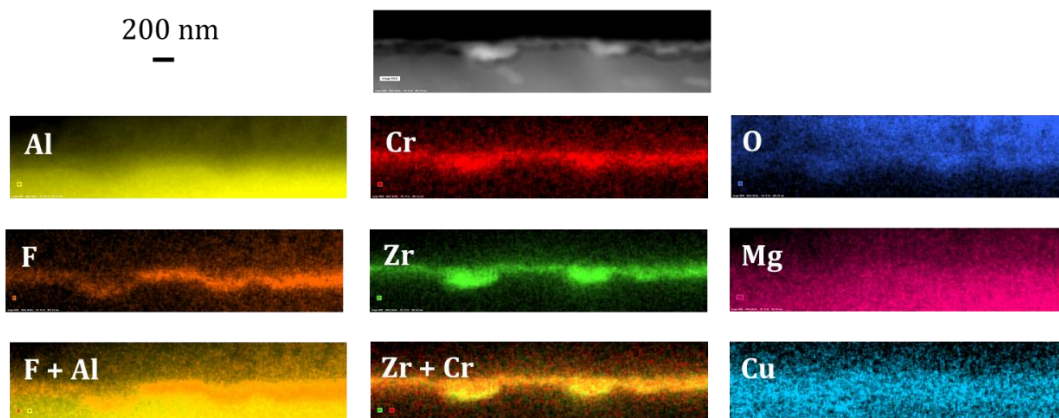


Figure VI.11 : Cartographie X de la coupe d'une couche TCP déposée sur un alliage 2024-T3 poli puis décapé dans l'acide sulfurique

Ces analyses ont confirmé la structure bi-couche du revêtement. Les couches de conversion sont de l'ordre de 70 nm et 80 nm à la suite d'un polissage ou d'un polissage et décapage à l'acide sulfurique respectivement. Au niveau des particules intermétalliques, la couche est plus épaisse et très majoritairement constituée de chrome et zirconium puisque la partie externe de la couche de conversion est dominante. La couche interne est très fine et moins riche en aluminium et fluor par rapport à la couche formée au niveau de la matrice. Les couches semblent continues et elles se forment au fond des cavités laissés par l'enlèvement des particules intermétalliques. Des amas de chrome et zirconium sur la couche déposée après décapage rendent la couche moins homogène qu'après polissage.

VI.1.5 Mesures électrochimiques

Le but des mesures électrochimiques que nous avons réalisées est d'étudier la tenue à la corrosion de l'alliage 2024-T3 converti en fonction de la préparation de surface appliquée.

Les mesures de potentiel libre des échantillons 2024-T3 ayant été uniquement polis (référence), convertis ou polis, prétraités puis convertis sont présentées en Figure VI.12.

A l'issue des 30 min d'immersion, les potentiels sont tous stables. Nous pouvons constater qu'aucun des échantillons convertis n'a un potentiel plus noble que l'échantillon de référence qui est l'alliage 2024-T3 poli. Le potentiel de ce dernier est de $-0,49 \pm 0,01$ V/SCE, ce qui a déjà été observé précédemment [29]. En revanche le potentiel des échantillons polis puis convertis est plus cathodique que celui de la référence ($-0,55 \pm 0,05$ V/SCE). Les autres échantillons ont des potentiels comparables à la référence.

Dans la littérature, il est souvent conclu que lorsque le potentiel est plus noble, la protection à la corrosion est meilleure sur les alliages d'aluminium. Ce serait la diminution des réactions anodiques (dont la principale est l'oxydation de l'aluminium en Al(III) lors de l'attaque du substrat métallique) qui engendrerait cette augmentation de potentiel. Cela correspond très bien aux couches anodisées [148] mais une autre possibilité explique l'augmentation du potentiel de corrosion pour les couches de conversion. Il s'agit de l'inhibition des réactions cathodiques de surface qui provoquent un ralentissement de la vitesse de corrosion. Donc la mesure uniquement du potentiel de corrosion ne permet pas de conclure de façon nette sur les propriétés de résistance à la corrosion, c'est pourquoi nous avons aussi réalisé des mesures potentiodynamiques.

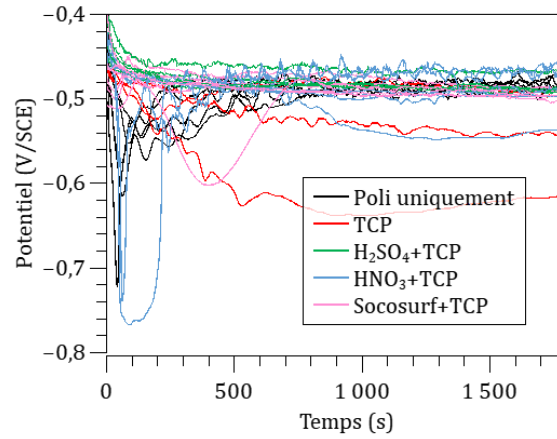


Figure VI.12 : Mesure du potentiel libre de corrosion (OCP) pendant 30 min dans un électrolyte 0,01 M NaCl sur les échantillons d'alliage 2024-T3 ayant subi différents traitements

Des mesures potentiodynamiques ont donc été effectuées avec l'acquisition des courbes de polarisation anodiques et cathodiques. Les branches anodiques et cathodiques ont été réalisées séparément avec une vitesse de balayage de 1 mV/s. Les branches anodiques sont obtenues en partant du potentiel $E_{\text{corr}} - 0,05 \text{ V}$ vers des potentiels plus nobles tandis que les branches cathodiques sont obtenues en partant du potentiel $E_{\text{corr}} + 0,05 \text{ V}$ vers des potentiels moins nobles.

La Figure VI.13, A) présente les branches anodiques d'un échantillon uniquement poli par rapport à un échantillon qui a été converti dans le bain Lanthane 613.3. Nous constatons une augmentation brutale de la densité de courant en allant vers les potentiels anodiques après le potentiel de corrosion pour l'échantillon poli. Celle-ci s'explique par le phénomène de piqûration par les ions chlorures [36], [149]. Lorsqu'une couche de conversion recouvre la surface, les courbes de polarisation sont moins reproductibles. Nous remarquons tout de même que l'augmentation de la densité de courant est plus lente avant d'atteindre un potentiel où il y a une rupture dans cette augmentation. Ce potentiel correspond au potentiel de piqûration. Ce comportement a déjà été rapporté dans d'autres travaux [4], [29]. Le potentiel de piqûration est ici de $-0,48 \pm 0,08 \text{ V/SCE}$. La gamme de potentiel entre les potentiels de corrosion et de piqûration correspond donc à l'intervalle de faible augmentation de la densité de courant soit une gamme de protection à la corrosion des TCP [52], [150]. Il est néanmoins important de noter que le potentiel de piqûration de l'échantillon converti est similaire au potentiel de corrosion de l'échantillon poli. Il faut noter aussi que le palier de passivation avec une lente augmentation de la densité de courant n'est pas présent pour l'échantillon poli.

La Figure VI.13, B) présente les courbes de polarisation anodique des échantillons qui ont été convertis après une étape de décapage. Nous pouvons observer que les courbes sont toutes similaires. Contrairement à l'échantillon n'ayant pas subi de décapage, ces courbes présentent seulement un faible palier de passivation où l'accroissement de la densité de courant est ralenti.

La gamme de potentiel assurant une protection à la corrosion est donc inférieure à celle observée sur le revêtement déposé sur l'échantillon poli. Néanmoins les potentiels de corrosion et de piqûration sont plus nobles que pour l'échantillon converti n'ayant pas subi de décapage, cela pouvant s'expliquer par la présence de cuivre que l'on a pu observer avec les mesures ToF-SIMS et XPS.

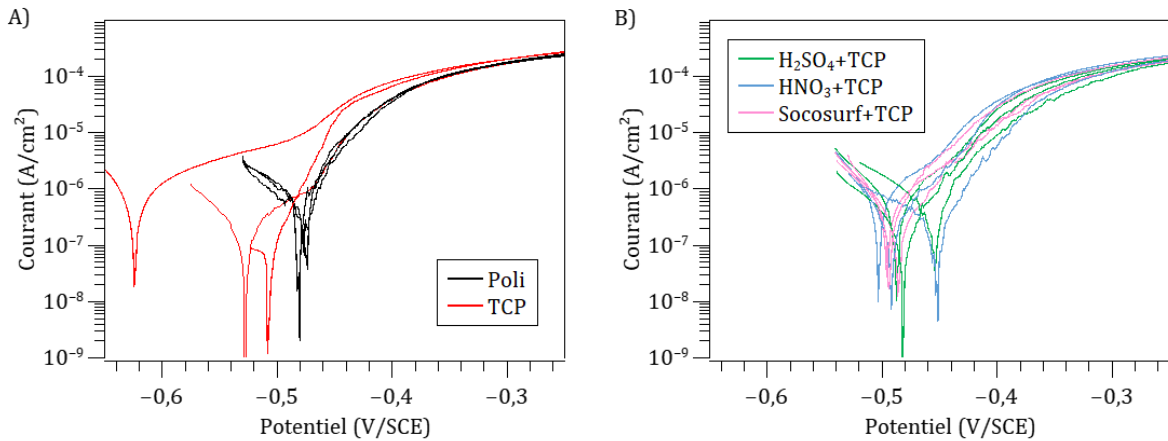


Figure VI.13 : Courbes de polarisation anodiques dans 0,01 M NaCl A) de l'échantillon de référence poli et celui qui a été converti après polissage et B) des échantillons polis, décapés puis convertis

La Figure VI.14 présente les courbes de polarisation cathodique A) de l'échantillon de référence poli et celui qui a été converti après polissage et B) des échantillons polis, décapés puis convertis. Nous pouvons remarquer que toutes les courbes présentent des allures similaires. Seules les courbes correspondant à l'échantillon poli puis converti ne sont pas très reproductibles. Pour la gamme de potentiel étudié, la réaction majoritaire est la réduction de l'oxygène dissous dans l'électrolyte [23]. Autour de -1,2 V/SCE, il y a une légère augmentation de la densité de courant qui correspond à la réduction de l'eau [151].

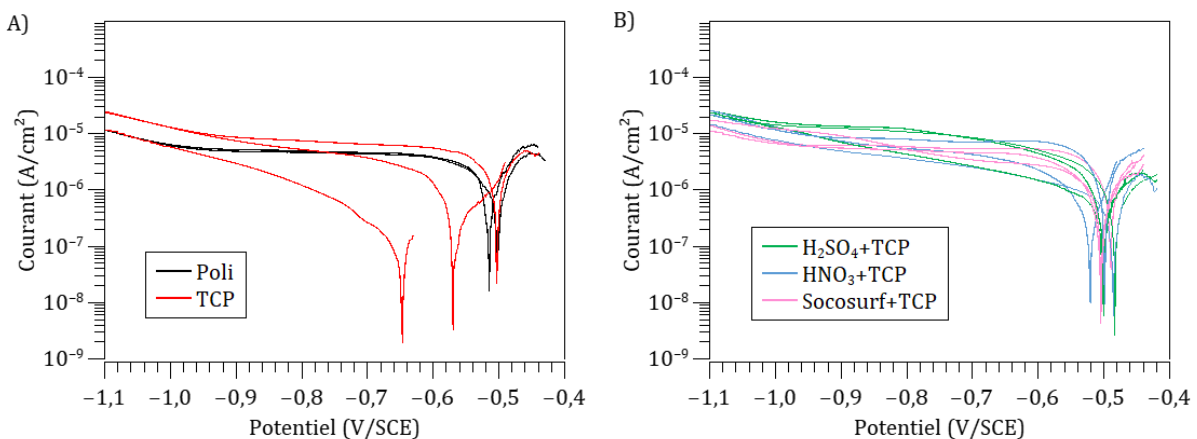


Figure VI.14 : Courbes de polarisation cathodiques dans 0,01 M NaCl A) de l'échantillon de référence poli et celui qui a été converti après polissage et B) des échantillons polis, décapés puis convertis

Les mesures électrochimiques nous ont donc montré que tous les échantillons ont des potentiels de corrosion similaires hormis l'échantillon converti sans décapage dont le potentiel de corrosion

est plus faible. La gamme de potentiel de protection à la corrosion des TCP sur la partie anodique est plus importante pour l'échantillon poli puis converti mais le potentiel de piqûration n'est pas plus noble que celui d'un alliage poli de référence. Quant aux échantillons qui ont subi un décapage, ils ont des comportements similaires à l'échantillon uniquement poli. Néanmoins, en comparant les branches anodiques nous remarquons un ralentissement de l'accroissement des courants laissant penser à une faible gamme de protection à la corrosion. Cependant cela ne nous permet pas de conclure quant à une nette amélioration des propriétés de protection à la conversion car les comportements sont trop proches de l'échantillon poli. Néanmoins il est possible de conclure que l'étape de décapage permet d'améliorer la conversion chimique par rapport à une conversion chimique sans étape de décapage. De plus la préparation de surface permet bien de « standardiser » la surface des échantillons puisque les résultats sont bien plus reproductibles que pour la couche de conversion appliquée sur la surface polie.

Li *et al.* [8] n'ont pas observé non plus de différences sur les courbes de polarisation d'un échantillon d'alliage 2024 converti avec et sans étape de décapage. Verdalet-Guardiola [58] n'a pas observé de différence sur les branches anodiques d'un alliage 2024-T3 décapé par rapport à un alliage 2024-T3 décapé puis converti. En revanche, avec une étape de post-traitement des différences sont notables. Les échantillons que nous avons étudiés présentent des comportements assez similaires en accord avec la littérature.

VI.2 Croissance des couches de conversion

Nous avons choisi de comparer la formation des couches de conversion avec ou sans décapage. Deux décapages ont été sélectionnés, le bain d'acide sulfurique qui confère le plus fort enrichissement en cuivre parmi tous les bains modèles étudiés et un bain commercial : le bain Socosurf. Pour ce faire nous avons suivi le potentiel libre pendant 10 min d'immersion dans un bain de conversion Lantane 613.3, les résultats sont présentés en Figure VI.15. L'allure des courbes est en accord avec la littérature [52], [54], [59], [63], [64]. Ces courbes sont décomposables en 3 parties :

1. La décroissance des potentiels en début d'expérience correspond à la dissolution de la couche d'oxyde
2. Ensuite l'augmentation du potentiel correspond à la formation de la couche de conversion
3. Puis dans la dernière partie, le potentiel se stabilise signifiant la limitation de la formation de la couche de conversion

Nous pouvons remarquer ici que la croissance de la couche de conversion est plus rapide lorsqu'un décapage a été effectué puisque le palier de stabilisation est atteint au bout d'une trentaine de seconde contre environ 200 s sans décapage. Ces 3 étapes sont plus rapides avec une

étape de décapage au préalable. Nous pouvons également noter que le potentiel minimum à la fin de la première étape est plus élevé pour les échantillons qui ont été décapés. Il oscille entre $-0,8$ V/SCE et $-0,9$ V/SCE pour les échantillons avec décapage contre $-1,15 \pm 0,03$ V/SCE pour l'échantillon uniquement poli. Ceci pourrait s'expliquer par la quantité de cuivre plus importante ou par l'augmentation de la réactivité de la surface après le décapage.

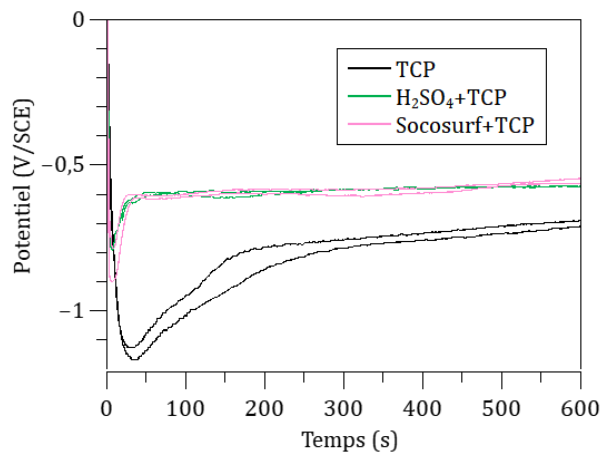


Figure VI.15 : Suivi du potentiel libre d'échantillons d'alliage 2024-T3 dans un bain de conversion Lanthane 613.3 (pH 3,8-4,0, 40 °C) avec différentes préparations de surface

Nous avons choisi de comparer les surfaces de 2 échantillons à des instants similaires de la croissance de la couche de conversion. Nous avons donc choisi l'échantillon poli puis converti et l'un des échantillons polis, décapés puis convertis. Les comportements étant similaires, le choix est ici arbitraire et s'est tourné sur l'échantillon décapé dans l'acide sulfurique. Au cours de la deuxième étape de la formation de la couche de conversion, l'augmentation de potentiel est quasi-linéaire en fonction du temps. Nous avons donc mesuré la durée écoulée entre le potentiel minimum et le potentiel maximum et nous nous sommes positionnés au quart de cette durée, représenté par des croix sur la Figure VI.16 (à 10 s et 67 s). Nous avons choisi cette position afin de comparer les débuts de formation de la couche. En se plaçant au potentiel minimum, les résultats pourraient être faussés par la remise à l'air de l'échantillon puisque les échantillons ont ensuite été analysés par MEB et par XPS.

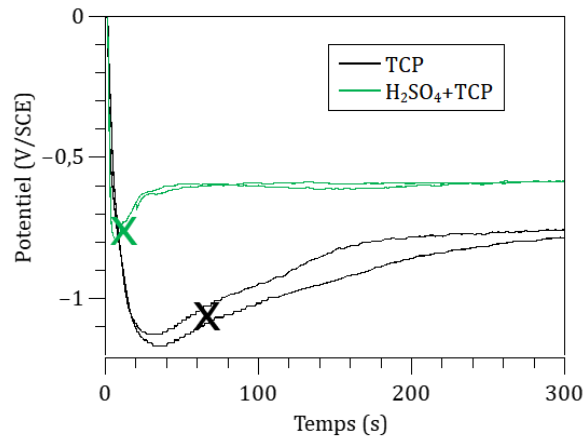


Figure VI.16 : Suivi du potentiel libre d'échantillons d'alliage 2024-T3 dans un bain de conversion Lanthane 613.3 (pH 3,8-4,0, 40 °C) après polissage ou polissage puis décapage dans l'acide sulfurique, les croix symbolisant les positions choisies pour analyser les échantillons au cours de la croissance de la couche de conversion

La Figure VI.17 présente les clichés MEB des échantillons. Sur l'échantillon initialement poli (cf. Figure VI.17 A) et B)), les craquelures au niveau des particules intermétalliques nous indiquent que le dépôt semble recouvrir à la fois les particules intermétalliques et la matrice. Ces craquelures sont similaires à celles observées sur un échantillon équivalent converti pendant 5 min (cf. Figure VI.1, B)), la différence étant qu'ici nous observons uniquement des craquelures au niveau de la périphérie des particules alors que pour l'échantillon converti 5 min celles-ci sont aussi localisées sur les particules. Nous avons observé que la composition et l'épaisseur de la couche de conversion formée au niveau des particules intermétalliques diffère de la matrice. L'augmentation de l'épaisseur du revêtement dont la partie externe prédomine au niveau des particules pourrait expliquer les craquelures plus importantes sur ces dernières après 5 min de conversion.

Concernant l'échantillon prétraité dans l'acide sulfurique puis converti, nous pouvons toujours observer les particules désallées constituées de nombreux pores et filaments, ce qui semble indiquer que la couche de conversion ne recouvre pas correctement ces particules. Lorsque la conversion dure 5 min (cf. Figure VI.1, D) et E) (page 145)), nous ne pouvons plus distinguer les pores et les filaments car la couche couvre bien les particules.

La conversion semble donc mieux s'opérer au niveau des particules de l'échantillon poli que de l'échantillon prétraité dans l'acide sulfurique, ce qui pourrait s'expliquer par l'enrichissement en cuivre au niveau des particules après le décapage dans l'acide sulfurique.

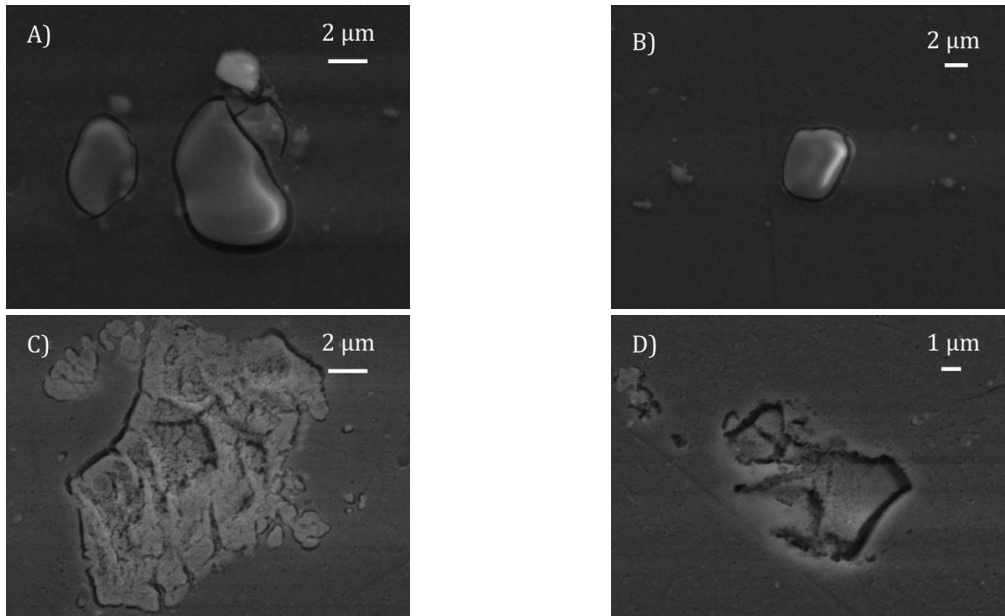


Figure VI.17 : Clichés MEB des échantillons d'alliage 2024-T3 A), B) après 67 s de conversion et C), D) après un décapage dans l'acide sulfurique puis 10 s de conversion

Afin d'estimer la composition des couches en début de formation, des analyses XPS ont été réalisées. Les spectres XPS sont présentés en Figure VI.18 pour l'échantillon poli puis converti 67 s et en Figure VI.19 pour l'échantillon poli, décapé dans l'acide sulfurique puis converti 10 s. On peut noter que toutes les espèces identifiées sur les couches converties 5 min sont aussi présentes ici (cf. VI.1.3 Composition des couches de conversion, page 149). Les positions des signaux du carbone C 1s sont respectivement $287,2 \pm 0,1$ eV et $285,9 \pm 0,1$ eV. La charge étant plus importante pour l'échantillon poli puis converti 67 s, nous pouvons supposer que la couche de conversion est plus épaisse. Nous pouvons aussi constater qu'il n'y a pas les effets de charge sur les spectres à haute résolution Al 2s que nous avons observés en Figure VI.5 (page 152). Ceci n'est pas surprenant puisque les couches que nous avons analysées n'ont pas subi le procédé de conversion complet. Il est donc probable que ces couches ne recouvrent pas toute la surface et qu'elles soient plus fines que celles formées au bout de 5 min d'immersion. Nous aurons donc un effet de charge électrostatique moindre au cours de l'analyse XPS, expliquant ainsi que nous n'observons pas d'effet de charge sur le spectre haute résolution Al 2s. Quant à l'état chimique du cuivre, il ne peut être déterminé dans le cas de l'échantillon converti 67 s car le signal est trop peu intense. En revanche, pour l'autre échantillon (cf. Figure VI.19, C)) il s'agit de cuivre oxydé ou hydroxydé d'après l'important satellite caractéristique. Les spectres Zr 3d et Cr 2p ont été décomposés en suivant la même méthode que dans la partie. VI.1.3 Composition des couches de conversion (page 149). Pour l'échantillon poli puis converti 67 s et pour l'échantillon poli, décapé dans l'acide sulfurique puis converti 10 s, la position du Zr est $183,0 \pm 0,1$ eV (en retirant la charge du carbone) ce qui correspond donc à l'oxyde/hydroxyde de Zr(IV). Il s'agit de l'état majoritaire du Zr. Pour le chrome, les positions énergétiques sont respectivement de $577,7 \pm 0,1$ eV et

577,8 ± 0,1 eV (en retirant la charge du carbone), ce qui correspond à la position énergétique de l'oxyde/hydroxyde de Cr(III). L'espèce principale est donc Cr(III) mais il n'est pas possible d'exclure totalement la présence de fluorure de chrome [54], [140], [141].

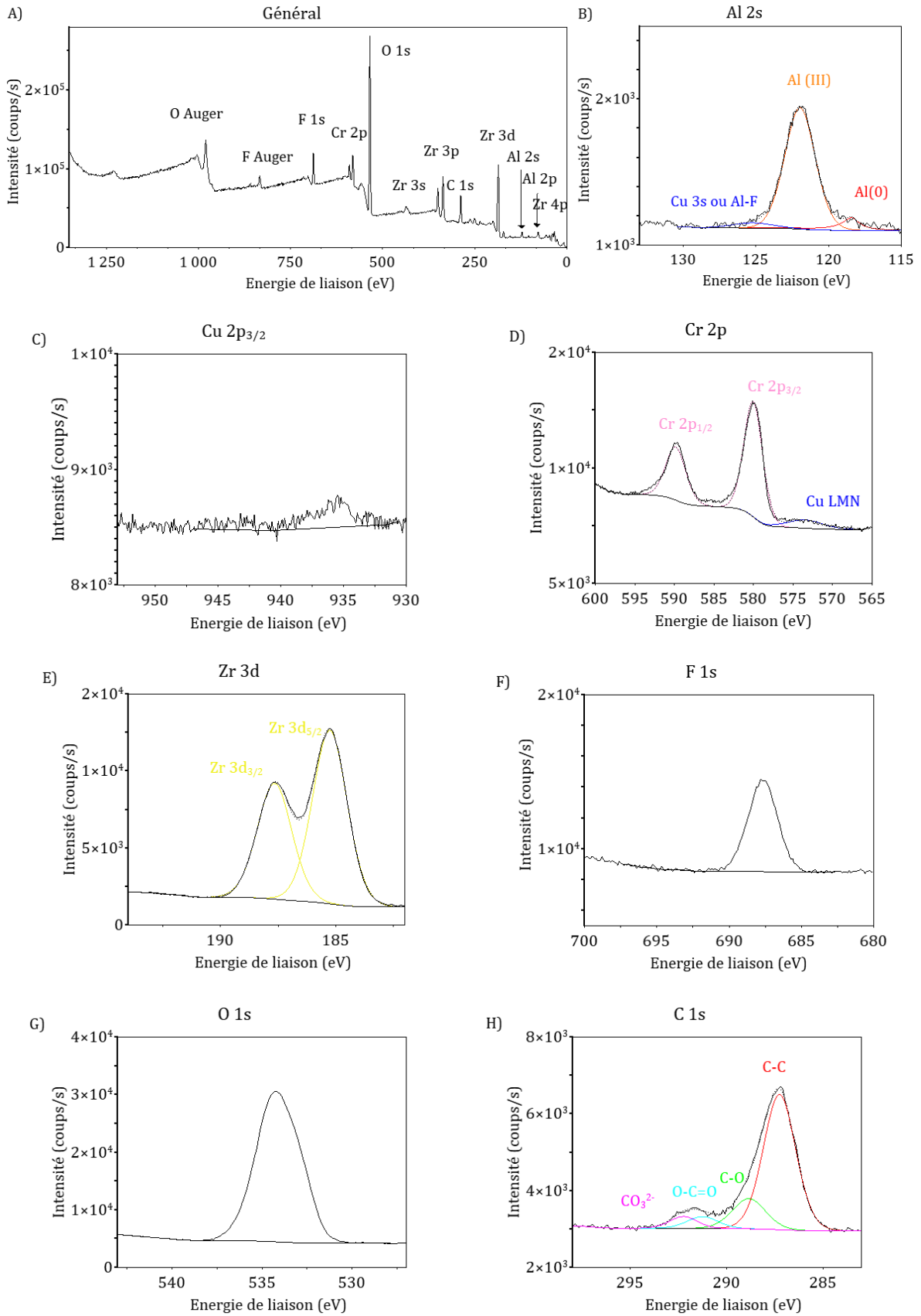


Figure VI.18 : Spectres XPS de l'alliage 2024-T3 après polissage et une conversion chimique de 67 s (général, Al 2s, Cu 2p, Cr 2p, Zr 3d, F 1s, O 1s et C 1s)

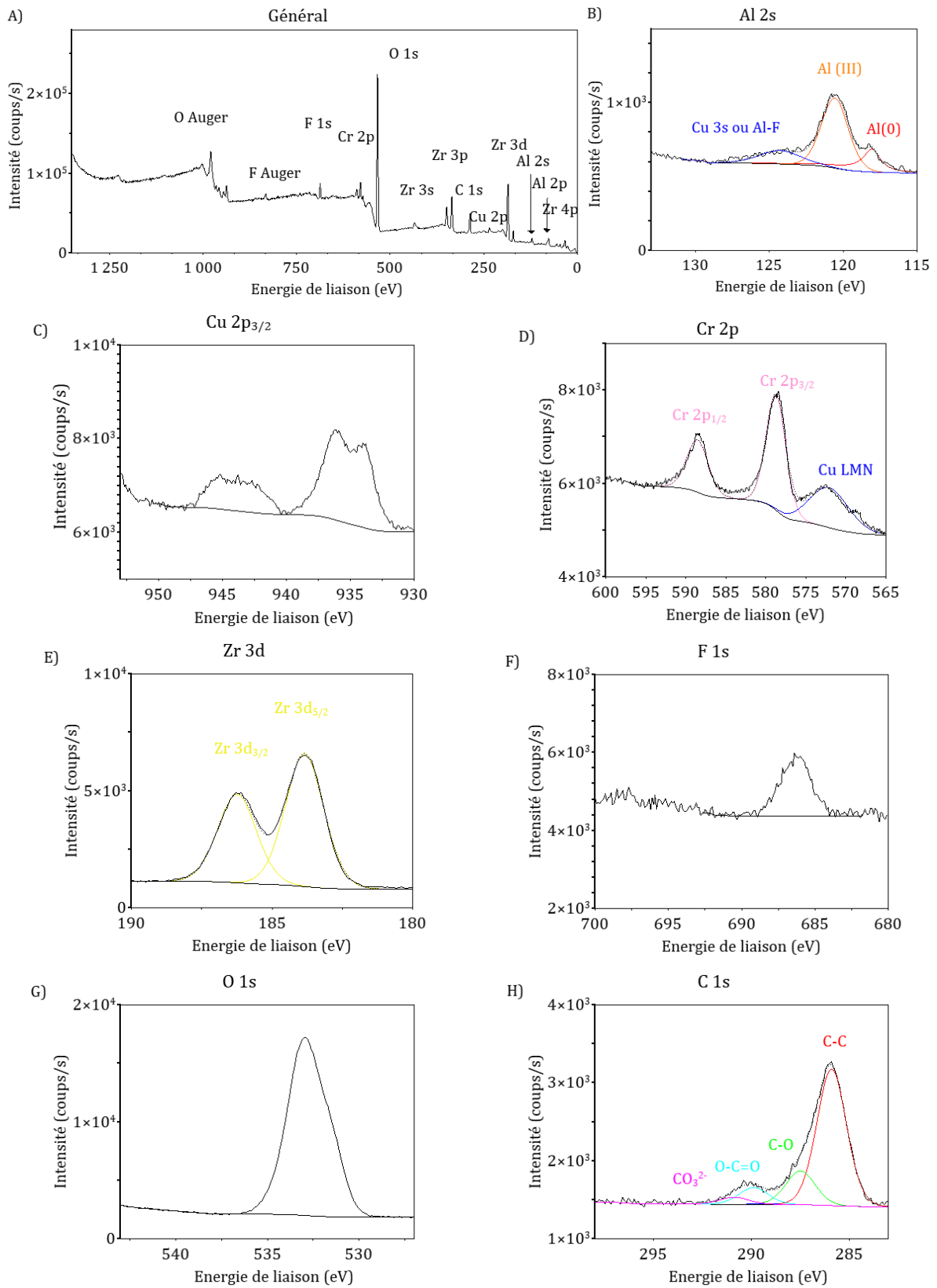


Figure VI.19 : Spectres XPS de l'alliage 2024-T3 après polissage, décapage puis conversion de 10 s (général, Al 2s, Cu 2p, Cr 2p, Zr 3d, F 1s, O 1s et C 1s)

Les compositions des couches de conversion sont données dans le Tableau VI.4. Comme l'aluminium est principalement attribué à de l'oxyde d'aluminium, nous ne l'avons pas pris en compte dans la composition de la couche de conversion. Il en ressort des quantités en chrome et zirconium assez similaires avec un peu plus du double de zirconium par rapport au chrome. Ce résultat indique que le zirconium se dépose plus facilement que le chrome. Qi *et al.* [54] ont montré que le zirconium était présent sur les phases S dès 15 s de conversion (bain Surtec 650). Un enrichissement en zirconium par rapport au chrome se retrouve sur toutes les particules intermétalliques jusqu'à 120 s d'immersion. Les particules intermétalliques, catalyseurs de la réaction de conversion, engendrent un enrichissement en zirconium vis-à-vis du chrome, ce qui semble en accord avec nos mesures où nous observons une grande quantité de zirconium. Nous observons des différences sur les quantités de cuivre. Elle est plus importante pour l'échantillon qui a été prétraité, en accord avec le fait que l'échantillon est initialement enrichi en cuivre. En revanche la quantité de cuivre détecté dans l'échantillon poli puis converti 67 s (0,2 % at) est vraiment très faible puisqu'elle est inférieure à la teneur initiale en cuivre de l'alliage. Une fois la couche formée après 5 min d'immersion, nous avons vu dans la Figure VI.3 (page 148) et dans le Tableau VI.2 (page 153) qu'il y a du cuivre dans toute la couche de conversion avec un enrichissement en cuivre au niveau de l'interface. Cet enrichissement en cuivre ne semble donc pas s'établir directement en début de formation de la couche de conversion.

La méthode de calcul du taux de recouvrement de la partie VI.1.3 Composition des couches de conversion (page 149) a été utilisée. Il y aurait 19 % de la surface convertie pour l'échantillon poli puis converti et 15 % pour l'échantillon poli, décapé puis converti 10 s. Les taux de recouvrement sont donc assez proches.

Tableau VI.4 : Composition de la couche de conversion lors de l'étape de formation

Echantillon	Zr % at	Cr % at	Cu % at	O % at	F % at	X % at
Poli + TCP 67 s	10,3	4,3	0,2	60,6	8,2	0,7
H ₂ SO ₄ + TCP 10s	10,9	5,2	4,4	74,1	5,2	0,2

VI.3 Conclusion

Nous avons montré ici que les morphologies des couches de conversion sont différentes selon la préparation de surface appliquée. Néanmoins, les défauts sont toujours localisés au niveau des particules intermétalliques, ce qui pourrait s'expliquer par une épaisseur de couche de conversion plus importante et une modification de la composition du revêtement. Au niveau des particules intermétalliques, la couche est plus épaisse et très majoritairement constituée de chrome et zirconium puisque la partie externe de la couche de conversion est dominante. La couche interne est très fine et moins riche en aluminium et fluor par rapport à la couche formée au niveau de la

matrice. De plus les particules désalliées à l'issue du décapage semblent mal recouvertes par la couche de conversion, ce qui pourrait s'expliquer par leur forte teneur en cuivre. Les profils ToF-SIMS et les analyses MEB-EDX ont confirmé que les couches ont toutes une structure bi-couche comme cela est souvent observé dans la littérature. La couche externe est riche en oxydes/hydroxydes de chrome et zirconium. L'extrême surface est enrichie en hydroxydes de cuivre. La couche interne est riche en oxyfluorures d'aluminium avec toujours la présence d'oxydes de chrome et de zirconium. L'interface, quant à elle, est enrichie en cuivre. Nous avons constaté que cet enrichissement est plus important qu'à l'état initial pour l'échantillon poli tandis que c'est le contraire pour les échantillons polis puis décapés. Ce sont les échantillons décapés puis convertis qui présentent de plus grandes proportions de cuivre dans la couche de conversion. Les analyses XPS ont aussi confirmé que la quantité de cuivre est plus importante dans les couches de conversion réalisées après décapage. Nous avons également montré par XPS que les états chimiques principaux du chrome et du zirconium sont les oxydes/hydroxydes de Cr(III) et Zr(IV). Les analyses électrochimiques ont montré que la résistance à la corrosion est améliorée en ajoutant l'étape de décapage pour la conversion mais il n'y a pas d'amélioration significative par rapport à un alliage 2024-T3 poli. Ceci pourrait être dû à la porosité de la couche lorsqu'aucune étape de post-traitement n'est appliquée, plusieurs études ont montré une amélioration de la tenue à la corrosion en ajoutant l'étape de post-traitement [7], [58], [111], [152]. Nous n'avons donc pas observé de modifications majeures des couches de conversion TCP en fonction des prétraitements appliqués. L'étude de la cinétique de conversion a montré que la conversion est beaucoup plus rapide avec une étape de décapage au préalable. Nous avons pu remarquer que la conversion au niveau des particules désalliées ne s'opère pas au début de l'étape de formation de la couche, ce qui s'explique par un fort enrichissement en cuivre.

A RETENIR :

- Les couches ne recouvrent pas totalement la surface, les défauts sont localisés au niveau des particules intermétalliques.
- La structure des couches de conversion est bi-couche avec des oxydes/hydroxydes de zirconium et chrome dans la partie externe et oxyfluorures d'aluminium dans la partie interne. Il y a du cuivre dans toute la couche de conversion avec un enrichissement en hydroxyde de cuivre en extrême surface et en oxyde de cuivre à l'interface.
- Les espèces propres au dépôt sont majoritairement sous forme Zr(IV) et Cr(III).
- La résistance à la corrosion est améliorée en ajoutant l'étape de décapage pour la conversion mais il n'y a pas d'amélioration significative par rapport à un alliage 2024-T3 poli.
- La cinétique de conversion est accélérée lorsque l'on décape la surface au préalable.

Conclusion

Ces travaux de thèse portaient sur l'influence des préparations de surface sur les couches de conversion au chrome trivalent déposées sur l'alliage 2024-T3. Notre approche a été de caractériser plusieurs prétraitements afin de comparer l'influence des états de surface sur la conversion chimique. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à l'enrichissement en cuivre dont nous avons déterminé l'origine en fonction des bains de prétraitement. Pour appuyer les résultats obtenus sur l'alliage 2024-T3, nous avons également réalisé des analyses sur un échantillon θ -Al₂Cu afin d'étudier le rôle des prétraitements et de la conversion chimique sur les particules intermétalliques. Cette étude repose sur plusieurs techniques d'analyse de surface (XPS, ToF-SIMS, MEB et EDX), des caractérisations des bains de prétraitement (ICP-OES) et des techniques électrochimiques (OCP et courbes de polarisation).

La première étape de ce travail a été de caractériser la surface de l'alliage 2024-T3 après le polissage, en tant qu'état de référence. Nous avons ainsi identifié les 3 grands types d'intermétalliques qu'il contient : les intermétalliques θ -Al₂Cu et S-Al₂CuMg (particules arrondies de l'ordre du micromètre) ainsi que les intermétalliques Al-Cu-Fe-Mn-Si (particules de grandes dimensions (> 5 μ m) aux formes irrégulières). Nous avons montré l'existence d'un léger enrichissement en cuivre à l'interface entre l'oxyde et le métal correspondant aux particules intermétalliques légèrement oxydées.

Dès lors que l'état initial était bien caractérisé, nous avons testé différentes conditions de décapage de bains sulfo-nitriques. Nous avons alors démontré que tous ces bains engendraient de forts enrichissements en cuivre, qui seraient principalement dus aux particules intermétalliques. Parmi les conditions étudiées, c'est la variation de la température qui a montré l'impact le plus important sur l'enrichissement en cuivre et la vitesse d'attaque. Afin de comprendre le rôle de chacun des acides, nous avons réalisé une étude plus approfondie.

La troisième étape a donc porté sur l'étude de l'acide nitrique et de l'acide sulfurique seuls, ainsi que le mélange de ces 2 acides pour connaître leur synergie. Nous avons ensuite ajouté du fer (III), classiquement utilisé dans les bains sulfo-ferro-nitrique. Nous avons donc comparé notre propre bain composé uniquement d'acides nitrique et sulfurique avec un ajout de sel de fer au bain commercial Socosurf afin de comprendre l'influence de l'ajout de fer (III). Nous avons montré qu'il n'y a pas de modification significative de l'épaisseur de la couche d'oxyde hormis pour le bain Socosurf qui provoque un épaissement de la couche. Tous ces bains ont engendré des enrichissements en cuivre au niveau de l'interface métal/oxyde. L'enrichissement le plus

important a été constaté pour le bain d'acide sulfurique où nous avons observé en plus la présence de cuivre dans toute la couche. Le couplage de toutes les analyses réalisées nous a permis de montrer que la cause principale de l'enrichissement en cuivre peut être attribuée aux particules intermétalliques désalliées, mais aussi aux nouvelles particules intermétalliques révélées par la dissolution de la matrice. Nous avons aussi envisagé la redéposition du cuivre, notamment pour le bain d'acide sulfurique. L'ajout de fer (III) au bain d'acides nitrique et sulfurique a diminué l'enrichissement en cuivre. De plus, les morphologies de surface des échantillons décapés dans les bains $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Fe(III)}$ et Socosurf sont très différentes. Pour le premier, les particules attaquées sont désalliées, tandis que pour le second c'est la matrice environnante qui est attaquée. Les comportements des particules vis-à-vis de ces bains sont donc bien différents. Cela résulte de l'ajout d'autres espèces dans le bain Socosurf mais dont ne nous ne précisons pas la nature pour des raisons de confidentialité.

Afin de consolider les résultats obtenus sur l'alliage 2024-T3, nous avons étudié le comportement de la phase $\theta\text{-Al}_2\text{Cu}$. Nous avons confirmé le déplacement énergétique du signal du cuivre métallique des particules intermétalliques. Nous avons constaté que le bain d'acide nitrique engendre un appauvrissement en cuivre, tandis que celui d'acide sulfurique provoque un fort enrichissement localisé dans la couche d'oxyde. Tout comme pour l'échantillon d'alliage 2024-T3, c'est l'acide nitrique qui provoque une attaque plus importante de la surface. Dans le cas de l'acide sulfurique, la très faible quantité de cuivre présente dans le bain est en accord avec le fort enrichissement en cuivre à la surface constaté par ToF-SIMS et XPS. C'est un résultat similaire à celui qui a été obtenu sur l'alliage 2024-T3. Pour l'acide nitrique, nous avons des tendances différentes entre la phase $\theta\text{-Al}_2\text{Cu}$ et l'alliage 2024-T3. Nous avons aussi caractérisé les premières couches de conversion par XPS et nous avons remarqué que le processus de conversion ne s'opère pas correctement après immersion dans l'acide sulfurique car il n'y a pas de chrome détecté par XPS en raison de la forte teneur en cuivre et/ou de l'état chimique du cuivre.

Les travaux se sont poursuivis et achevés par l'étude des couches de conversion TCP sur l'alliage 2024-T3 ayant subi différentes préparations de surface. Les préparations ont été sélectionnées parmi les prétraitements étudiés. Nous n'avons pas observé de différences majeures sur la composition, la structure ou la résistance à la corrosion de couches TCP appliquées après les prétraitements, alors que les états de surface des échantillons prétraités présentent des morphologies, des épaisseurs d'oxyde et des enrichissements en cuivre différents. En revanche, les couches TCP avec prétraitements préalables présentent une meilleure résistance à la corrosion par rapport à une couche déposée sur un échantillon poli. Donc les prétraitements étudiés permettent d'améliorer les couches de conversion. Du point de vue des analyses de surface, les couches sont peu différentes. Elles ne recouvrent pas totalement la surface et les défauts sont

principalement localisés au niveau des particules intermétalliques. Leur structure est de type bi-couche avec les oxydes Zr/Cr dans la partie externe et les oxyfluorures d'aluminium dans la partie interne. Il y a du cuivre dans toute la couche de conversion avec un enrichissement en hydroxyde de cuivre en extrême surface et en oxyde de cuivre à l'interface. Les espèces propres au dépôt sont majoritairement sous forme d'oxyde Zr(IV) et d'hydroxyde Cr(III).

Plusieurs perspectives se dégagent à la suite de ces travaux. La première serait de reproduire l'étude que nous avons conduit sur la phase θ -Al₂Cu avec des échantillons des phases S-Al₂CuMg et Al-Cu-Fe-Mn-Si. Nous pourrions ainsi isoler le comportement de chacune des phases intermétalliques. Pour mieux comprendre les mécanismes mis en jeu lors du décapage, il serait intéressant de graver la surface d'un échantillon d'alliage 2024-T3 et de l'observer au MEB avec cartographie aux rayons X afin de connaître la position de chacun des types d'intermétalliques. Nous réaliserions ensuite le décapage puis des analyses MEB sur la zone observée initialement (repérée avec la gravure) nous permettraient de savoir quel type de particules est le plus sensible à la dissolution, au déchaussage, au désalliage ou reste inerte. Cela pourrait nous permettre de connaître la réactivité de chacun des intermétalliques de l'alliage 2024-T3. Cette étude pourrait aussi être effectuée pour le processus de conversion chimique avec des analyses nano-Auger au niveau des particules intermétalliques et de la matrice afin d'étudier la variation de composition de la couche de conversion. Un autre axe de travail concerne l'étude des TCP, avec un intérêt plus industriel. Il pourrait être utile de reproduire les conditions expérimentales étudiées sur des échantillons plus grands avec une surface brute, pour être proche des conditions industrielles, et de mesurer leurs résistances à la corrosion avec des tests au brouillard salin. Les tests réalisés dans l'industrie aéronautique reposent principalement sur des tests au brouillard salin où l'on suit l'apparition des piqûres de corrosion. La dernière perspective de ce travail serait de se tourner vers l'étude de couches exemptes de chrome, car les couches au chrome trivalent pourraient ne plus être acceptées sur le long terme.

Annexe

Afin de trancher sur le phénomène de redéposition du cuivre, nous avons immergé des échantillons d'aluminium pur dans des bains de décapage dopés en sulfate de cuivre. Nous avons ajouté 1 g/L de sulfate de cuivre dans les bains d'acide nitrique, d'acide sulfurique et le bain Socosurf. Les conditions sont détaillées dans le Tableau 1. L'objectif est d'étudier la déposition de cuivre à la surface de l'aluminium pur et de comparer les quantités de cuivre déposé.

Tableau 1 : Conditions expérimentales des bains de décapage avec ajout de sulfate de cuivre

Bain	Température (°C)	Durée (min)
100 g/L HNO ₃ + 1 g/L CuSO ₄	50	10
150 g/L H ₂ SO ₄ + 1 g/L CuSO ₄	50	10
Socosurf + 1 g/L CuSO ₄	50	7

Après l'immersion des échantillons, il apparaît déjà une différence de couleur sur l'échantillon immergé dans le bain d'acide sulfurique avec sulfate de cuivre. En effet, comme nous pouvons le constater dans la Figure 1, un dépôt rouge associé au cuivre s'est formé sur cet échantillon, ce dépôt est davantage visible sur les faces qui n'ont pas été polies. Ces dernières semblent donc être plus réactives. Nous pouvons déjà à l'œil nu, pressentir un dépôt de cuivre sur l'aluminium pur immergé dans le bain d'acide sulfurique avec sulfate de cuivre. Les échantillons immergés dans les autres bains ont des couleurs similaires et semblables à celles de l'échantillon initial.

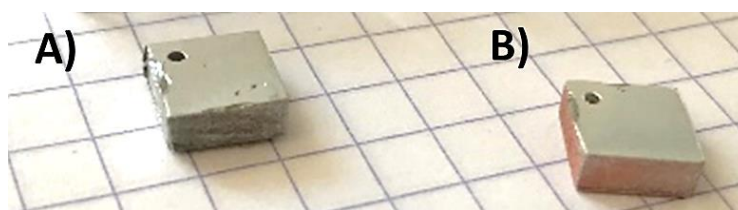


Figure 1 : Photo des échantillons après immersion dans les bains A) d'acide nitrique et B) d'acide sulfurique avec ajout de 1 g/L CuSO₄

Nous avons observé au MEB les échantillons immergés dans les bains d'acide nitrique et d'acide sulfurique avec ajout de 1 g/L CuSO₄. Des analyses EDX ont aussi été effectuées. Les résultats sont présentés en Figure 2. Nous constatons qu'il y a des dépôts sur les 2 échantillons. Ils sont plus petits (< 2 µm) et nombreux après le décapage dans le bain d'acide sulfurique avec sulfate de cuivre par rapport au bain d'acide nitrique où ils sont plus grands (> 5 µm) et moins répandus. Les spectres EDX ont confirmé qu'il s'agit de dépôts à base de cuivre.

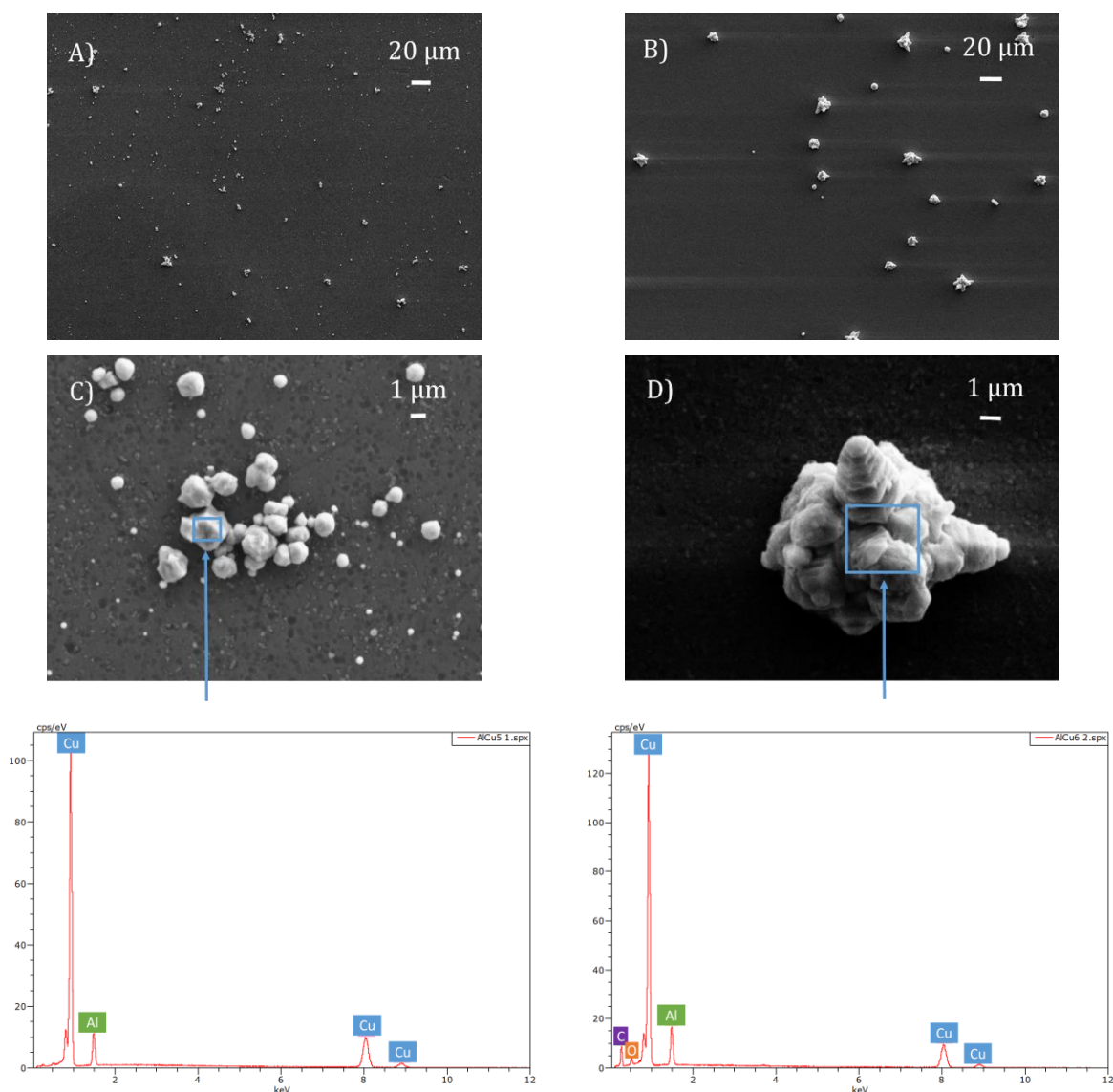


Figure 2 : Clichés MEB (électrons secondaires, 20 keV) et spectres EDX des échantillons après immersion dans les bains A) et C) d'acide sulfurique et B) et D) d'acide nitrique avec ajout de 1 g/L CuSO_4

Etant donné que nous avons constaté des dépôts de cuivre à la surface des échantillons, nous avons réalisé des analyses XPS pour comparer les quantités de cuivre présentes en surface. Les résultats sont présentés dans le Tableau 2. Nous pouvons donc voir que les quantités de cuivre détectées sont très proches pour les bains d'acide nitrique et Socosurf avec ajout de CuSO_4 , avec respectivement 0,1 % at et 0,2 % at. La quantité de cuivre est plus importante pour le bain d'acide sulfurique avec ajout de sulfate de cuivre où elle atteint 0,6 % at. Le bain d'acide sulfurique favorise davantage la déposition de cuivre.

Tableau 2 : Détermination par XPS de la composition de la surface pour les échantillons d'aluminium pur décapés dans les bains dopés au sulfate de cuivre

Echantillon	Al (% at)	Cu (% at)	O (% at)
H ₂ SO ₄ + 1 g/L CuSO ₄	43,0	0,6	56,4
HNO ₃ + 1 g/L CuSO ₄	40,5	0,1	59,4
Socosurf + 1 g/L CuSO ₄	35,1	0,2	64,7

Les spectres XPS haute résolution du cuivre Cu 2p sont donnés dans la Figure 3 pour comparer les états chimiques du cuivre. Les spectres ont été décomposés avec les pics correspondant aux espèces suivantes : Cu₂O, CuO, Cu(OH)₂ et CuSO₄ [117]. Nous remarquons ici que les espèces prédominantes ne sont pas les mêmes pour le bain d'acide sulfurique et les bains acide nitrique et Socosurf. Le premier engendre pour espèce majoritaire le cuivre oxydé CuO (933,6 ± 0,1 eV), alors que pour les 2 autres il s'agit du cuivre oxydé de type Cu₂O (932,6 ± 0,1 eV).

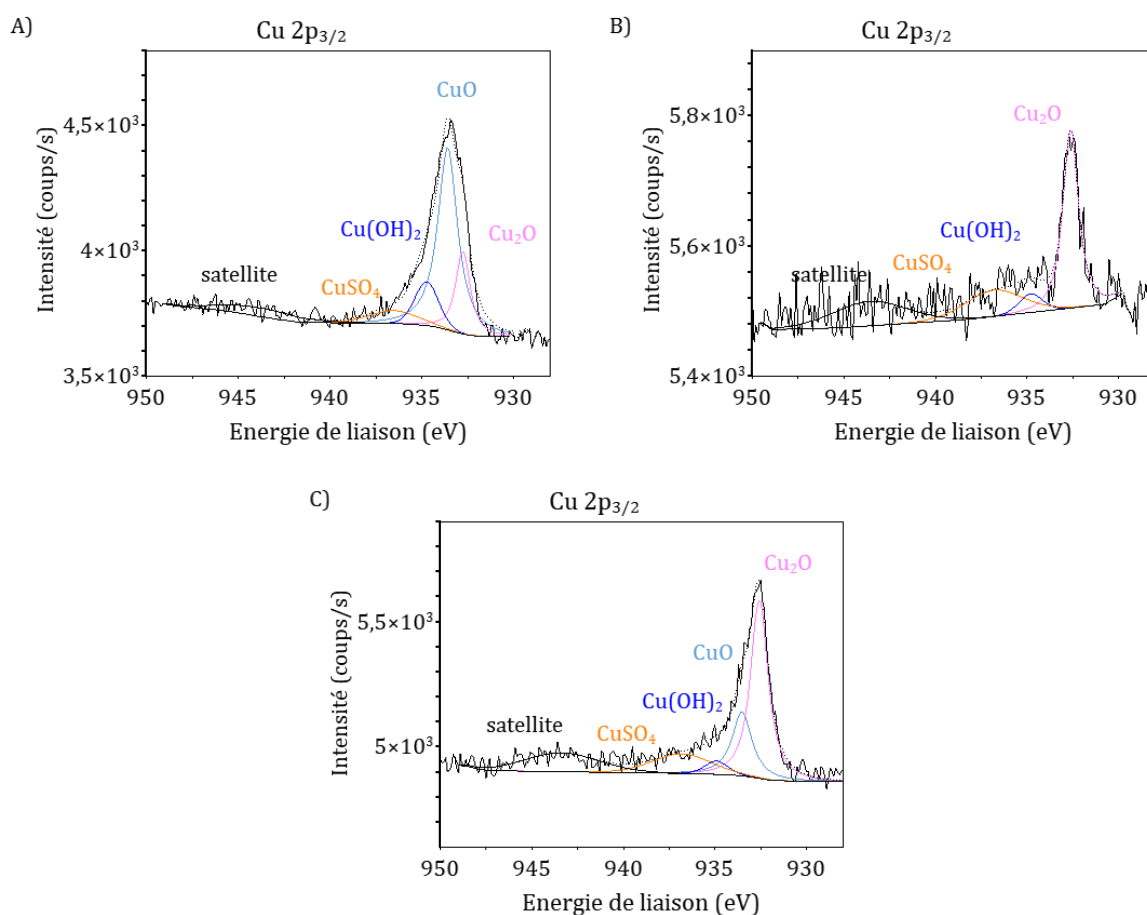


Figure 3 : Spectres XPS à haute résolution Cu 2p_{3/2} des échantillons immergés dans les bains A) H₂SO₄, B) HNO₃ et C) Socosurf dopés en CuSO₄

Ces expériences sur l'aluminium pur nous ont donc permis de montrer qu'il est possible d'observer une déposition du cuivre à partir de la solution aqueuse sur la surface de l'aluminium. Nous avons vu qu'il y a davantage de cuivre déposé en utilisant le bain à base d'acide sulfurique.

Cela vient appuyer l'hypothèse que nous avons avancée sur la redéposition du cuivre sur l'alliage 2023-T3 lors du décapage, et particulièrement dans le bain d'acide sulfurique.

Acronymes

Acronyme	Définition
AFM	Microscope à Force Atomique
at	Atomique
CCC	Couche de conversion au chrome hexavalent
CMR	Cancérogène Mutagène et Reprotoxique
DRX	Diffraction des rayons X
EDX	Dispersion d'énergie par rayons X
GP	Guinier-Preston
HAADF	Champ sombre annulaire à grand angle
ICP-OES	Spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif
IMP	Particule intermétallique
IRCP	Institut de Recherche de Chimie ParisTech
IRT-M2P	Institut de Recherche Technologique Matériaux Métallurgie et Procédés
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MET	Microscope En Transmission
MS	Spectromètre de Masse
OCP	Potentiel en circuit ouvert
PCS	Phisico-Chimie des Surfaces
SDL	Spectrométrie à décharge luminescente
TCP	Couche de conversion au chrome trivalent
ToF-SIMS	Spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol
WDS	Dispersion de longueur d'onde
XPS	Spectrométrie de photoélectrons X

Bibliographie

- [1] K. A. Yasakau, M. L. Zheludkevich, et M. G. S. Ferreira, « Role of intermetallics in corrosion of aluminum alloys. Smart corrosion protection », in *Intermetallic Matrix Composites*, Elsevier, 2018, p. 425-462. doi: 10.1016/B978-0-85709-346-2.00015-7.
- [2] R. G. Buchheit, « A Compilation of Corrosion Potentials Reported for Intermetallic Phases in Aluminum Alloys », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 142, n° 11, p. 3994, 1995, doi: 10.1149/1.2048447.
- [3] 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, avr. 2012, doi: 10.3103/S1067821212020071.
- [4] Y. Guo et G. S. Frankel, « Characterization of trivalent chromium process coating on AA2024-T3 », *Surface and Coatings Technology*, vol. 206, n° 19-20, p. 3895-3902, mai 2012, doi: 10.1016/j.surfcoat.2012.03.046.
- [5] R. Viroulaud, J. Światowska, 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. 927-938, nov. 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.06.246.
- [6] P. Campestrini, H. Terryn, A. Hovestad, et J. H. W. de Wit, « Formation of a cerium-based conversion coating on AA2024: relationship with the microstructure », *Surface and Coatings Technology*, vol. 176, n° 3, p. 365-381, janv. 2004, doi: 10.1016/S0257-8972(03)00743-6.
- [7] J. Qi, A. Němcová, J. R. Walton, X. Zhou, P. Skeldon, et G. E. Thompson, « Influence of pre- and post-treatments on formation of a trivalent chromium conversion coating on AA2024 alloy », *Thin Solid Films*, vol. 616, p. 270-278, oct. 2016, doi: 10.1016/j.tsf.2016.08.044.
- [8] L. Li, A. L. Desouza, et G. M. Swain, « Effect of Deoxidation Pretreatment on the Corrosion Inhibition Provided by a Trivalent Chromium Process (TCP) Conversion Coating on AA2024-T3 », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 161, n° 5, p. C246-C253, 2014, doi: 10.1149/2.031405jes.
- [9] U. Tiringer, J. Kovač, et I. Milošev, « Effects of mechanical and chemical pre-treatments on the morphology and composition of surfaces of aluminium alloys 7075-T6 and 2024-T3 », *Corrosion Science*, vol. 119, p. 46-59, mai 2017, doi: 10.1016/j.corsci.2017.02.018.

- [10] C. E. Moffitt, D. M. Wieliczka, et H. K. Yasuda, « An XPS study of the elemental enrichment on aluminum alloy surfaces from chemical cleaning », *Surface and Coatings Technology*, vol. 137, n° 2-3, p. 188-196, mars 2001, doi: 10.1016/S0257-8972(00)01121-X.
- [11] J. Vander Kloet, A. W. Hassel, et M. Stratmann, « Effect of Pretreatment on the Intermetallics in Aluminum Alloy 2024-T3 », *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 219, n° 11, p. 1505-1518, 2005, doi: 10.1524/zpch.2005.219.11.1505.
- [12] Y. Liu *et al.*, « Influence of nitric acid pre-treatment on Al-Cu alloys », *Electrochimica Acta*, vol. 53, n° 13, p. 4454-4460, mai 2008, doi: 10.1016/j.electacta.2008.01.026.
- [13] « L'aluminium », *Techniques de l'Ingénieur*, 2005.
- [14] M. Reboul, « Corrosion des alliages d'aluminium », *Techniques de l'Ingénieur*, 2005.
- [15] The Aluminum Association, « Registration record of Aluminum Association Alloy Designations and Chemical Composition Limits for Wrought Aluminum Alloy ». 2015.
- [16] G. M. Scamans, N. Birbilis, et R. G. Buchheit, « Corrosion of Aluminum and its Alloys », in *Shreir's Corrosion*, Elsevier, 2010, p. 1974-2010. doi: 10.1016/B978-044452787-5.00095-0.
- [17] C. Vargel, « Métallurgie de l'aluminium », *Techniques de l'Ingénieur*, 2010.
- [18] M. Stucky, « Traitements thermiques des alliages d'aluminium - Matériels et recommandations », *Techniques de l'Ingénieur*, 2011.
- [19] B. Dubost et P. Sainfort, « Durcissement par précipitation des alliages d'aluminium », *Techniques de l'Ingénieur*, 1991.
- [20] AFNOR, « Aluminium et alliages d'aluminium - Produits corroyés - Désignation des états métallurgiques », NF EN 515, 2015.
- [21] A. A. Nazeer et M. Madkour, « Potential use of smart coatings for corrosion protection of metals and alloys: A review », *Journal of Molecular Liquids*, vol. 253, p. 11-22, mars 2018, doi: 10.1016/j.molliq.2018.01.027.
- [22] P. Marcus, *Corrosion mechanisms in theory and practice*. Boca Raton: CRC Press, 2012.
- [23] C. Vargel, *Corrosion of aluminium*, 1st ed. Amsterdam ; Boston: Elsevier, 2004.
- [24] T. Marlaud, « Microstructures de précipitation et mécanismes de corrosion feuilletante dans les alliages d'aluminium de la série 7000 à très hautes caractéristiques mécaniques », phdthesis, Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2008. [En ligne]. Disponible sur: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00282987/document>

- [25] M. Habashi, E. Bonte, J. Galland, et J. J. Bodu, « Quantitative measurements of the degree of exfoliation on aluminium alloys », *Corrosion Science*, vol. 35, n° 1-4, p. 169-183, janv. 1993, doi: 10.1016/0010-938X(93)90147-9.
- [26] T. Marlaud, B. Malki, C. Henon, A. Deschamps, et B. Baroux, « Relationship between alloy composition, microstructure and exfoliation corrosion in Al-Zn-Mg-Cu alloys », *Corrosion Science*, vol. 53, n° 10, p. 3139-3149, oct. 2011, doi: 10.1016/j.corsci.2011.05.057.
- [27] N. E. Prasad et R. J. H. Wanhill, Éd., *Aerospace Materials and Material Technologies*, vol. 1. Singapore: Springer Singapore, 2017. doi: 10.1007/978-981-10-2134-3.
- [28] A. E. Hughes, C. MacRae, N. Wilson, A. Torpy, T. H. Muster, et A. M. Glenn, « Sheet AA2024-T3: a new investigation of microstructure and composition », *Surface and Interface Analysis*, vol. 42, n° 4, p. 334-338, avr. 2010, doi: 10.1002/sia.3163.
- [29] R. Viroulaud, « Protection contre la corrosion des alliages d'aluminium par la conversion TCP : influence de la chimie de surface », phdthesis, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2016. [En ligne]. Disponible sur: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01647213/document>
- [30] R. G. Buchheit, R. P. Grant, P. F. Hlava, B. Mckenzie, et G. L. Zender, « Local Dissolution Phenomena Associated with S Phase (Al₂CuMg) Particles in Aluminum Alloy 2024-T3 », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 144, n° 8, p. 2621, 1997, doi: 10.1149/1.1837874.
- [31] M. Gao, C. R. Feng, et R. P. Wei, « An analytical electron microscopy study of constituent particles in commercial 7075-T6 and 2024-T3 alloys », *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 29, n° 4, p. 1145-1151, avr. 1998, doi: 10.1007/s11661-998-0240-9.
- [32] L. E. M. Palomino, I. V. Aoki, et H. G. de Melo, « Microstructural and electrochemical characterization of Ce conversion layers formed on Al alloy 2024-T3 covered with Cu-rich smut », *Electrochimica Acta*, vol. 51, n° 26, p. 5943-5953, août 2006, doi: 10.1016/j.electacta.2006.03.036.
- [33] A. E. Hughes, A. M. Glenn, N. Wilson, A. Moffatt, A. J. Morton, et R. G. Buchheit, « A consistent description of intermetallic particle composition: An analysis of ten batches of AA2024-T3: Microprobe analyses of ten batches of AA2024-T3 », *Surface and Interface Analysis*, vol. 45, n° 10, p. 1558-1563, oct. 2013, doi: 10.1002/sia.5207.
- [34] R. P. Wei, C.-M. Liao, et M. Gao, « A transmission electron microscopy study of constituent-particle-induced corrosion in 7075-T6 and 2024-T3 aluminum alloys », *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 29, n° 4, p. 1153-1160, avr. 1998, doi: 10.1007/s11661-998-0241-8.

- [35] T. Hashimoto, X. Zhang, X. Zhou, P. Skeldon, S. J. Haigh, et G. E. Thompson, « Investigation of dealloying of S phase (Al_2CuMg) in AA 2024-T3 aluminium alloy using high resolution 2D and 3D electron imaging », *Corrosion Science*, vol. 103, p. 157-164, févr. 2016, doi: 10.1016/j.corsci.2015.11.013.
- [36] 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, janv. 2011, doi: 10.1016/j.corsci.2010.09.009.
- [37] A. E. Hughes, R. J. Taylor, et B. R. W. Hinton, « Chromate Conversion Coatings on 2024 Al Alloy », *Surface and Interface Analysis*, vol. 25, n° 4, p. 223-234, avr. 1997, doi: 10.1002/(SICI)1096-9918(199704)25:4<223::AID-SIA225>3.0.CO;2-D.
- [38] 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 », phdthesis, Université de Toulouse, 2018. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.theses.fr/2018INPT0081>
- [39] J. Zhao, L. Xia, A. Sehgal, D. Lu, R. L. McCreery, et G. S. Frankel, « Effects of chromate and chromate conversion coatings on corrosion of aluminum alloy 2024-T3 », *Surface and Coatings Technology*, vol. 140, n° 1, p. 51-57, mai 2001, doi: 10.1016/S0257-8972(01)01003-9.
- [40] Henkel, « Safety Data Sheet - IDH number: 592728 ». 2018.
- [41] S. A. Kulinich, A. S. Akhtar, D. Susac, P. C. Wong, K. C. Wong, et K. A. R. Mitchell, « On the growth of conversion chromate coatings on 2024-Al alloy », *Applied Surface Science*, vol. 253, n° 6, p. 3144-3153, janv. 2007, doi: 10.1016/j.apsusc.2006.07.004.
- [42] M. Kendig, S. Jeanjaquet, R. Addison, et J. Waldrop, « Role of hexavalent chromium in the inhibition of corrosion of aluminum alloys », *Surface and Coatings Technology*, vol. 140, n° 1, p. 58-66, mai 2001, doi: 10.1016/S0257-8972(01)01099-4.
- [43] D. Zhao, J. Sun, L. Zhang, Y. Tan, et J. Li, « Corrosion behavior of rare earth cerium based conversion coating on aluminum alloy », *Journal of Rare Earths*, vol. 28, p. 371-374, déc. 2010, doi: 10.1016/S1002-0721(10)60338-9.
- [44] L. Xia et R. L. McCreery, « Structure and Function of Ferricyanide in the Formation of Chromate Conversion Coatings on Aluminum Aircraft Alloy », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 146, n° 10, p. 3696-3701, oct. 1999, doi: 10.1149/1.1392536.
- [45] 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.

- [46] P. Campestrini, G. Goeminne, H. Terryn, J. Vereecken, et J. H. W. de Wit, « Chromate Conversion Coating on Aluminum Alloys », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 151, n° 2, p. B59-B70, 2004, doi: 10.1149/1.1637355.
- [47] C. E. Castano, M. J. O'Keefe, et W. G. Fahrenholtz, « Cerium-based oxide coatings », *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 19, n° 2, p. 69-76, avr. 2015, doi: 10.1016/j.cossms.2014.11.005.
- [48] O. Gharbi, S. Thomas, C. Smith, et N. Birbilis, « Chromate replacement: what does the future hold ? », *npj Materials Degradation*, vol. 2, n° 1, déc. 2018, doi: 10.1038/s41529-018-0034-5.
- [49] « Liste d'autorisations - ECHA ». <https://echa.europa.eu/fr/authorisation-list> (consulté le 12 juin 2018).
- [50] H. Bhatt, A. Manavbasi, et D. Rosenquist, « Trivalent chromium for enhanced corrosion protection on aluminum surfaces », *Metal finishing*, vol. 107, n° 6, p. 39-47, 2009.
- [51] D. B. Mitton, A. Carangelo, A. Acquesta, T. Monetta, M. Curioni, et F. Bellucci, « Selected Cr(VI) replacement options for aluminum alloys: a literature survey », *Corrosion Reviews*, vol. 35, n° 6, p. 365-381, déc. 2017, doi: 10.1515/corrrev-2016-0059.
- [52] 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 », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 158, n° 9, p. C274, 2011, doi: 10.1149/1.3607980.
- [53] M. Ely, « Conversion chimique des surfaces d'alliages d'aluminium sans chrome hexavalent », phdthesis, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2016. [En ligne]. Disponible sur: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01591196/document>
- [54] 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.
- [55] J. Qi et G. E. Thompson, « Comparative studies of thin film growth on aluminium by AFM, TEM and GDOES characterization », *Applied Surface Science*, vol. 377, p. 109-120, juill. 2016, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.03.115.
- [56] 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.

- [57] Q. Boyer, M. R. Ortega Vega, C. de Fraga Malfatti, S. Duluard, et F. Ansart, « Correlation between morphology and electrochemical behavior of chromium-free conversion coatings for aluminum alloys corrosion protection », *Surface and Coatings Technology*, vol. 351, p. 115-127, oct. 2018, doi: 10.1016/j.surfcoat.2018.07.068.
- [58] V. Verdalet-Guardiola, « Réactivité dans les bains de prétraitement et mécanismes de croissance des couches de conversion au chrome trivalent sur un alliage d'aluminium 2024 », phdthesis, Université Toulouse 3, 2019.
- [59] J. Qi, T. Hashimoto, J. Walton, X. Zhou, P. Skeldon, et G. E. Thompson, « Formation of a trivalent chromium conversion coating on AA2024-T351 alloy », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 163, n° 2, p. C25-C35, 2016.
- [60] M. W. Kendig et R. G. Buchheit, « Corrosion Inhibition of Aluminum and Aluminum Alloys by Soluble Chromates, Chromate Coatings, and Chromate-Free Coatings », *CORROSION*, vol. 59, n° 5, p. 379-400, mai 2003, doi: 10.5006/1.3277570.
- [61] S. Dardona et M. Jaworowski, « In situ spectroscopic ellipsometry studies of trivalent chromium coating on aluminum », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, n° 18, p. 181908, nov. 2010, doi: 10.1063/1.3511472.
- [62] L. Li, A. L. Desouza, et G. M. Swain, « In situ pH measurement during the formation of conversion coatings on an aluminum alloy (AA2024) », *The Analyst*, vol. 138, n° 15, p. 4498-4402, 2013, doi: 10.1039/c3an00663h.
- [63] X. Verdalet-Guardiola, B. Fori, J.-P. Bonino, S. Duluard, et C. Blanc, « Nucleation and growth mechanisms of trivalent chromium conversion coatings on 2024-T3 aluminium alloy », *Corrosion Science*, vol. 155, p. 109-120, juill. 2019, doi: 10.1016/j.corsci.2019.04.035.
- [64] J. Cerezo *et al.*, « Initiation and growth of modified Zr-based conversion coatings on multi-metal surfaces », *Surface and Coatings Technology*, vol. 236, p. 284-289, déc. 2013, doi: 10.1016/j.surfcoat.2013.09.059.
- [65] A. F. Carreira *et al.*, « Alternative corrosion protection pretreatments for aluminum alloys », *J Coat Technol Res*, vol. 14, n° 4, p. 879-892, juill. 2017, doi: 10.1007/s11998-017-9922-9.
- [66] J. Qi, B. Zhang, Z. Wang, Y. Li, P. Skeldon, et G. E. Thompson, « Effect of an Fe(II)-modified trivalent chromium conversion process on Cr(VI) formation during coating of AA 2024 alloy », *Electrochemistry Communications*, vol. 92, p. 1-4, juill. 2018, doi: 10.1016/j.elecom.2018.05.013.

- [67] G. W. Critchlow et D. M. Brewis, « Review of surface pretreatments for aluminium alloys », *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 16, n° 4, p. 255-275, janv. 1996, doi: 10.1016/S0143-7496(96)00014-0.
- [68] O. Gharbi, N. Birbilis, et K. Ogle, « In-Situ Monitoring of Alloy Dissolution and Residual Film Formation during the Pretreatment of Al-Alloy AA2024-T3 », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 163, n° 5, p. C240-C251, 2016, doi: 10.1149/2.1121605jes.
- [69] Y. Liu *et al.*, « Generation of copper nanoparticles during alkaline etching of an Al-30at.%Cu alloy », *Corrosion Science*, vol. 48, n° 8, p. 1874-1884, août 2006, doi: 10.1016/j.corsci.2005.07.011.
- [70] C. M. Rangel, T. I. Paiva, et P. P. da Luz, « Conversion coating growth on 2024-T3 Al alloy. The effect of pre-treatments », *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, n° 14, p. 3396-3402, avr. 2008, doi: 10.1016/j.surfcoat.2007.12.017.
- [71] I. Pires, L. Quintino, C. M. Rangel, G. E. Thompson, P. Sheldon, et X. Zhou, « Influence of Pre-treatments on the Surface Condition of 2024-T3 Aluminium Alloy », *Transactions of the IMF*, vol. 78, n° 5, p. 179-185, janv. 2000, doi: 10.1080/00202967.2000.11871334.
- [72] T. G. Harvey *et al.*, « Non-chromate deoxidation of AA2024-T3: Sodium bromate–nitric acid (20–60°C) », *Applied Surface Science*, vol. 254, n° 11, p. 3562-3575, mars 2008, doi: 10.1016/j.apsusc.2007.11.061.
- [73] T. P. Schuman, « Protective Coatings for Aluminum Alloys », in *Handbook of Environmental Degradation of Materials*, Elsevier, 2018, p. 423-448. doi: 10.1016/B978-0-323-52472-8.00021-6.
- [74] A. E. Hughes *et al.*, « Study of deoxidation of 2024-T3 with various acids », *Materials Science and Technology*, vol. 17, n° 12, p. 1642-1652, déc. 2001, doi: 10.1179/026708301101509728.
- [75] J. Tardelli, « Etude du comportement électrochimique des phases intermétalliques des alliages d'aluminium 2214-T6 et 7050-T74 : approche multi-échelle de matériaux polyphasés », phdthesis, Université de Lorraine, 2012. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.theses.fr/2012LORR0082>
- [76] C. Blanc, S. Gastaud, et G. Mankowski, « Mechanistic Studies of the Corrosion of 2024 Aluminum Alloy in Nitrate Solutions », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 150, n° 8, p. B396, 2003, doi: 10.1149/1.1590327.

- [77] 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, déc. 2004, doi: 10.1002/sia.1938.
- [78] J. Alba-Galvín, L. González-Rovira, M. Bethencourt, F. Botana, et J. Sánchez-Amaya, « Influence of Aerospace Standard Surface Pretreatment on the Intermetallic Phases and CeCC of 2024-T3 Al-Cu Alloy », *Metals*, vol. 9, n° 3, p. 320, mars 2019, doi: 10.3390/met9030320.
- [79] A. E. Hughes, T. G. Harvey, T. Nikpour, T. H. Muster, et S. G. Hardin, « Non-chromate deoxidation of AA2024-T3 using Fe(III)-HF-HNO₃ », *Surface and Interface Analysis*, vol. 37, n° 1, p. 15-23, janv. 2005, doi: 10.1002/sia.1998.
- [80] J. Qi *et al.*, « Influence of Copper on Trivalent Chromium Conversion Coating Formation on Aluminum », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, n° 12, p. C611-C617, 2017, doi: 10.1149/2.0261712jes.
- [81] X. Verdalet-Guardiola, R. Saillard, B. Fori, S. Duluard, et C. Blanc, « Comparative analysis of the anticorrosive properties of trivalent chromium conversion coatings formed on 2024-T3 and 2024-T351 aluminium alloys », *Corrosion Science*, vol. 167, p. 108508, mai 2020, doi: 10.1016/j.corsci.2020.108508.
- [82] 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.
- [83] K. A. Yasakau, M. L. Zheludkevich, S. V. Lamaka, et M. G. S. Ferreira, « Mechanism of Corrosion Inhibition of AA2024 by Rare-Earth Compounds », *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, n° 11, p. 5515-5528, mars 2006, doi: 10.1021/jp0560664.
- [84] I. Milošev et B. Volarič, « Conversion Coatings Based on Rare Earth Nitrates and Chlorides for Corrosion Protection of Aluminum Alloy 7075-T6 », *CORROSION*, vol. 73, n° 7, p. 822-843, 2017, doi: 10.5006/2353.
- [85] R. Shoja Gharabagh et A. Sabour Rouhaghdam, « Corrosion of environmentally friendly lanthanum conversion coating on AA2024-T3 aluminum alloy », *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, vol. 50, n° 1, p. 88-93, janv. 2014, doi: 10.1134/S2070205114010183.
- [86] A. de Frutos *et al.*, « Influence of pre-treatments in cerium conversion treatment of AA2024-T3 and 7075-T6 alloys », *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, n° 16, p. 3797-3807, mai 2008, doi: 10.1016/j.surfcoat.2008.01.027.

- [87] T. G. Harvey, « Cerium-based conversion coatings on aluminium alloys: a process review », *Corrosion Engineering, Science and Technology*, vol. 48, n° 4, p. 248-269, juin 2013, doi: 10.1179/1743278213Y.0000000089.
- [88] M. Dabalà, E. Ramous, et M. Magrini, « Corrosion resistance of cerium-based chemical conversion coatings on AA5083 aluminium alloy », *Materials and Corrosion*, vol. 55, n° 5, p. 381-386, mai 2004, doi: 10.1002/maco.200303744.
- [89] A. Uhart *et al.*, « An Auger and XPS survey of cerium active corrosion protection for AA2024-T3 aluminum alloy », *Applied Surface Science*, vol. 390, p. 751-759, déc. 2016, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.08.170.
- [90] L. Wilson et B. R. H. Hilton, « A method of forming a corrosion resistant coating », WO-1988-06639, 1988
- [91] G. Yoganandan, J. N. Balaraju, et V. K. William Grips, « The surface and electrochemical analysis of permanganate based conversion coating on alclad and unclad 2024 alloy », *Applied Surface Science*, vol. 258, n° 22, p. 8880-8888, sept. 2012, doi: 10.1016/j.apsusc.2012.05.108.
- [92] A. E. Hughes, J. D. Gorman, T. G. Harvey, A. Galassi, et G. McAdam, « Development of permanganate-based coatings on aluminum alloy 2024-T3 », *Corrosion*, vol. 62, n° 9, p. 773-780, 2006.
- [93] I. Danilidis, A. J. Davenport, et J. M. Sykes, « Characterisation by X-ray absorption near-edge spectroscopy of KMnO₄-based no-rinse conversion coatings on Al and Al alloys », *Corrosion Science*, vol. 49, n° 4, p. 1981-1991, avr. 2007, doi: 10.1016/j.corsci.2006.09.001.
- [94] S. A. Kulinich, M. Farzaneh, et X. W. Du, « Growth of corrosion-resistant manganese oxide coatings on an aluminum alloy », *Inorganic Materials*, vol. 43, n° 9, p. 956-963, sept. 2007, doi: 10.1134/S0020168507090087.
- [95] S. A. Kulinich, A. S. Akhtar, P. C. Wong, K. C. Wong, et K. A. R. Mitchell, « Growth of permanganate conversion coating on 2024-Al alloy », *Thin Solid Films*, vol. 515, n° 23, p. 8386-8392, sept. 2007, doi: 10.1016/j.tsf.2007.04.164.
- [96] M. Oki, A. A. Adediran, B. Ogunsemi, O. O. Agboola, S. Olayinka, et O. Ogunsola, « Improvement in Corrosion Resistance of Aluminium Alloy by Permanganate-based Conversion Coating », *JPS*, vol. 29, n° 2, p. 13-24, août 2018, doi: 10.21315/jps2018.29.2.2.
- [97] J. W. Bibber, « Corrosion-Resistant Non-Chromium Aluminum Conversion Coating Composition for Coating Aluminum or Aluminum Alloy », US Patent 5,437,740, 1995

- [98] J. W. Bibber, « Non-Chromium Corrosion Resistant Mixed Oxide Coatings on Anodized Aluminum », US Patent 5,358,623, 1994
- [99] J. W. Bibber, « Corrosion-Resistant Aluminium Coating », US Patent 4,711,667, 1987
- [100] S. Z. E. Abedin, « Role of chromate, molybdate and tungstate anions on the inhibition of aluminium chloride solutions », *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 31, n° 6, p. 711-718, 2001, doi: 10.1023/A:1017587911095.
- [101] C.-S. Liang, Z.-F. Lv, Y.-L. Zhu, S.-A. Xu, et H. Wang, « Protection of aluminium foil AA8021 by molybdate-based conversion coatings », *Applied Surface Science*, vol. 288, p. 497-502, janv. 2014, doi: 10.1016/j.apsusc.2013.10.060.
- [102] C. G. da Silva, A. N. Correia, P. de Lima-Neto, I. C. P. Margarit, et O. R. Mattos, « Study of conversion coatings obtained from tungstate-phosphoric acid solutions », *Corrosion Science*, vol. 47, n° 3, p. 709-722, mars 2005, doi: 10.1016/j.corosci.2004.07.008.
- [103] M.-P. Gigandet et L. Thiery, « Traitements de conversion sans chrome hexavalent », *Techniques de l'Ingénieur*, 2004.
- [104] H. Guan et R. G. Buchheit, « Corrosion Protection of Aluminum Alloy 2024-T3 by Vanadate Conversion Coatings », *CORROSION*, vol. 60, n° 3, p. 284-296, mars 2004, doi: 10.5006/1.3287733.
- [105] A. S. Hamdy, I. Doench, et H. Möhwald, « Intelligent self-healing corrosion resistant vanadia coating for AA2024 », *Thin Solid Films*, vol. 520, n° 5, p. 1668-1678, déc. 2011, doi: 10.1016/j.tsf.2011.05.080.
- [106] M. Iannuzzi, T. Young, et G. S. Frankel, « Aluminum Alloy Corrosion Inhibition by Vanadates », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 153, n° 12, p. B533-B541, janv. 2006, doi: 10.1149/1.2358843.
- [107] L. Mamizadeh Janqour et A. A. Sarabi, « Optimization of coating process parameters and surface characterization for vanadium-based conversion coating on 2024 aluminum alloy », *Progress in Organic Coatings*, vol. 133, p. 33-43, août 2019, doi: 10.1016/j.porgcoat.2019.04.036.
- [108] P. Marcus, C. Hinnen, et I. Olefjord, « Determination of attenuation lengths of photoelectrons in aluminium and aluminium oxide by angle-dependent x-ray photoelectron spectroscopy », *Surface and Interface Analysis*, vol. 20, n° 11, p. 923-929, oct. 1993, doi: 10.1002/sia.740201108.

- [109] P. Cornette, S. Zanna, A. Seyeux, D. Costa, et P. Marcus, « The native oxide film on a model aluminium-copper alloy studied by XPS and ToF-SIMS », *Corrosion Science*, vol. 174, p. 108837, sept. 2020, doi: 10.1016/j.corsci.2020.108837.
- [110] M. Li, A. Seyeux, F. Wiame, P. Marcus, et J. Światowska, « Insights on the Al-Cu-Fe-Mn intermetallic particles induced pitting corrosion of Al-Cu-Li alloy », *Corrosion Science*, vol. 176, p. 109040, nov. 2020, doi: 10.1016/j.corsci.2020.109040.
- [111] A.-I. Stoica *et al.*, « Influence of post-treatment time of trivalent chromium protection coating on aluminium alloy 2024-T3 on improved corrosion resistance », *Surface and Coatings Technology*, vol. 369, p. 186-197, juill. 2019, doi: 10.1016/j.surfcoat.2019.04.051.
- [112] A. Seyeux *et al.*, « ToF-SIMS Imaging Study of the Early Stages of Corrosion in Al-Cu Thin Films », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 158, n° 6, p. C165, 2011, doi: 10.1149/1.3568944.
- [113] F. Debontridder, « Influence de l'acidité de surface sur les mécanismes précurseurs de formation d'une interphase dans les assemblages epoxy-aluminium », phdthesis, Université Paris XI, 2001.
- [114] I. Olefjord, H. J. Mathieu, et P. Marcus, « Intercomparison of surface analysis of thin aluminium oxide films », *Surface and Interface Analysis*, vol. 15, n° 11, p. 681-692, nov. 1990, doi: 10.1002/sia.740151108.
- [115] C. Trinidad *et al.*, « Effect of surface preparation treatments on copper enrichment on 2024 aluminium alloy surface », *Applied Surface Science*, vol. 560, p. 149991, sept. 2021, doi: 10.1016/j.apsusc.2021.149991.
- [116] G. Deroubaix et P. Marcus, « X-ray photoelectron spectroscopy analysis of copper and zinc oxides and sulphides », *Surf. Interface Anal.*, vol. 18, n° 1, p. 39-46, janv. 1992, doi: 10.1002/sia.740180107.
- [117] M. C. Biesinger, « Advanced analysis of copper X-ray photoelectron spectra: Advanced analysis of copper X-ray photoelectron spectra », *Surf. Interface Anal.*, vol. 49, n° 13, p. 1325-1334, déc. 2017, doi: 10.1002/sia.6239.
- [118] McIntyre et Cook, « X-ray photoelectron studies on some oxides and hydroxides of cobalt, nickel, and copper », *Analytical Chemistry*, vol. 47, n° 13, p. 2208-2213, 1975.
- [119] K.-A. Son, N. Missert, J. C. Barbour, J. J. Hren, R. G. Copeland, et K. G. Minor, « Growth and Oxidation of Thin Film Al₂Cu », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 148, n° 7, p. B260, 2001, doi: 10.1149/1.1376635.

- [120] Y. Liu, P. Bailey, T. C. Q. Noakes, G. E. Thompson, P. Skeldon, et M. R. Alexander, « Chemical environment of copper at the surface of a CuAl₂ model alloy: XPS, MEIS and TEM analyses », *Surf. Interface Anal.*, vol. 36, n° 4, p. 339-346, avr. 2004, doi: 10.1002/sia.1743.
- [121] A. Pashusky, « XPS and AES studies of Cu-Al(100) alloy surfaces », *Vacuum*, vol. 44, n° 10, p. 997-999, oct. 1993, doi: 10.1016/0042-207X(93)90286-J.
- [122] P. Cornette, « Approche expérimentale et théorique de l'inhibition de corrosion de surfaces métalliques », phdthesis, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2018. [En ligne]. Disponible sur: <https://hal.archives-ouvertes.fr/tel-01903566>
- [123] J. Swiatowska-Mrowiecka, S. Diesbach, V. Maurice, S. Zanna, L. Klein, et E. Briand, « Li-ion intercalation in thermal oxide thin films of MoO₃ as studied by XPS, RBS, and NRA », *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, n° 29, p. 11050-11058, juin 2018, doi: 10.1021/jp800147f.
- [124] M. Menzinger et R. Wolfgang, « The Meaning and Use of the Arrhenius Activation Energy », *Angewandte Chemie International Edition in English*, vol. 8, n° 6, p. 438-444, juin 1969, doi: 10.1002/anie.196904381.
- [125] A. M. Abdel-Gaber, B. A. Abd-El-Nabey, I. M. Sidahmed, A. M. El-Zayady, et M. Saadawy, « Kinetics and thermodynamics of aluminium dissolution in 1.0M sulphuric acid containing chloride ions », *Materials Chemistry and Physics*, vol. 98, n° 2-3, p. 291-297, août 2006, doi: 10.1016/j.matchemphys.2005.09.023.
- [126] P. Deepa et R. Padmalatha, « Corrosion behaviour of 6063 aluminium alloy in acidic and in alkaline media », *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 10, p. S2234-S2244, mai 2017, doi: 10.1016/j.arabjc.2013.07.059.
- [127] Z. Qi *et al.*, « Formation and Characterization of Monolithic Nanoporous Copper by Chemical Dealloying of Al-Cu Alloys », *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, n° 16, p. 6694-6698, avr. 2009, doi: 10.1021/jp810742z.
- [128] SOCOMORE, « Fiche de Données de Sécurité (Règlement (CE) n° 1907/2006 (REACH)) SOCOSURF A 1858 - P61858A ». 2019.
- [129] SOCOMORE, « Safety Data Sheet (Regulation (EC) n. 1907/2006 (REACH)) SOCOSURF A 1806 - P61806A ». 2018.
- [130] X. Zhou, G. E. Thompson, P. Skeldon, K. Shimizu, H. Habazaki, et G. C. Wood, « The valence state of copper in anodic films formed on Al-1at.% Cu alloy », *Corrosion Science*, vol. 47, n° 5, p. 1299-1306, mai 2005, doi: 10.1016/j.corsci.2004.07.026.

- [131] S. Lebouil, J. Tardelli, E. Rocca, P. Volovitch, et K. Ogle, « Dealloying of Al₂Cu, Al₇Cu₂Fe, and Al₂CuMg intermetallic phases to form nanoparticulate copper films: Dealloying of Al₂Cu, Al₇Cu₂Fe, and Al₂CuMg », *Materials and Corrosion*, vol. 65, n° 4, p. 416-424, avr. 2014, doi: 10.1002/maco.201307550.
- [132] P. Campestrini, « Microstructure-related quality of conversion coatings on aluminium alloys », phdthesis, Delft University of Technology, 2002.
- [133] T. H. Muster, A. E. Hughes, et G. E. Thompson, *Copper distributions in aluminium alloys*. New York: Nova Science Publishers, 2009. [En ligne]. Disponible sur: <http://site.ebrary.com/id/10660371>
- [134] E. M. Córdoba, J. A. Muñoz, M. L. Blázquez, F. González, et A. Ballester, « Leaching of chalcopryrite with ferric ion. Part I: General aspects », *Hydrometallurgy*, vol. 93, n° 3-4, p. 81-87, août 2008, doi: 10.1016/j.hydromet.2008.04.015.
- [135] E. M. Córdoba, J. A. Muñoz, M. L. Blázquez, F. González, et A. Ballester, « Leaching of chalcopryrite with ferric ion. Part II: Effect of redox potential », *Hydrometallurgy*, vol. 93, n° 3-4, p. 88-96, août 2008, doi: 10.1016/j.hydromet.2008.04.016.
- [136] N. Hiroyoshi, H. Kitagawa, et M. Tsunekawa, « Effect of solution composition on the optimum redox potential for chalcopryrite leaching in sulfuric acid solutions », *Hydrometallurgy*, vol. 91, n° 1-4, p. 144-149, mars 2008, doi: 10.1016/j.hydromet.2007.12.005.
- [137] K. Kaplun, J. Li, N. Kawashima, et A. R. Gerson, « Cu and Fe chalcopryrite leach activation energies and the effect of added Fe³⁺ », *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 75, n° 20, p. 5865-5878, oct. 2011, doi: 10.1016/j.gca.2011.07.003.
- [138] J. Li, N. Kawashima, K. Kaplun, V. J. Absolon, et A. R. Gerson, « Chalcopryrite leaching: The rate controlling factors », *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 74, n° 10, p. 2881-2893, mai 2010, doi: 10.1016/j.gca.2010.02.029.
- [139] J. C. Fuggle, E. Källne, L. M. Watson, et D. J. Fabian, « Electronic structure of aluminum and aluminum-noble-metal alloys studied by soft-x-ray and x-ray photoelectron spectroscopies », *Phys. Rev. B*, vol. 16, n° 2, p. 750-761, juill. 1977, doi: 10.1103/PhysRevB.16.750.
- [140] M. C. Biesinger, B. P. Payne, A. P. Grosvenor, L. W. M. Lau, A. R. Gerson, et R. St. C. Smart, « Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni », *Applied Surface Science*, vol. 257, n° 7, p. 2717-2730, janv. 2011, doi: 10.1016/j.apsusc.2010.10.051.

- [141] T. Gross, D. Treu, E. Ünveren, E. Kemnitz, et W. E. S. Unger, « Characterization of Cr(III) Compounds of O, OH, F and Cl by XPS », *Surface Science Spectra*, vol. 15, n° 1, p. 77-123, déc. 2008, doi: 10.1116/11.20080801.
- [142] R. Kaufmann, H. Klewe-Nebenius, H. Moers, G. Pfennig, H. Jenett, et H. J. Ache, « XPS studies of the thermal behaviour of passivated Zircaloy-4 surfaces », *Surf. Interface Anal.*, vol. 11, n° 10, p. 502-509, juill. 1988, doi: 10.1002/sia.740111003.
- [143] D. Majumdar et D. Chatterjee, « X-ray photoelectron spectroscopic studies on yttria, zirconia, and yttria-stabilized zirconia », *Journal of Applied Physics*, vol. 70, n° 2, p. 988-992, juill. 1991, doi: 10.1063/1.349611.
- [144] R. Brenier, J. Mugnier, et E. Mirica, « XPS study of amorphous zirconium oxide films prepared by sol-gel », *Applied Surface Science*, vol. 143, n° 1-4, p. 85-91, avr. 1999, doi: 10.1016/S0169-4332(98)00901-5.
- [145] R. Saillard *et al.*, « Influence of ageing on the corrosion behaviour of 2024 aluminium alloy coated with a trivalent chromium conversion layer », *Corrosion Science*, vol. 182, p. 109192, avr. 2021, doi: 10.1016/j.corsci.2020.109192.
- [146] M. Li, A. Seyeux, F. Wiame, P. Marcus, et J. Światowska, « Localized corrosion induced surface modifications of Al-Cu-Li alloy studied by ToF-SIMS 3D imaging », *npj Mater Degrad*, vol. 5, n° 1, p. 23, déc. 2021, doi: 10.1038/s41529-021-00170-9.
- [147] C. A. Munson et G. M. Swain, « Structure and chemical composition of different variants of a commercial trivalent chromium process (TCP) coating on aluminum alloy 7075-T6 », *Surface and Coatings Technology*, vol. 315, p. 150-162, avr. 2017, doi: 10.1016/j.surfcoat.2017.02.018.
- [148] J.-S. Safrany, « Anodisation de l'aluminium et de ses alliages », *Techniques de l'Ingénieur*, 2019.
- [149] A. E. Hughes *et al.*, « Corrosion of AA2024-T3 Part II: Co-operative corrosion », *Corrosion Science*, vol. 53, n° 1, p. 27-39, janv. 2011, doi: 10.1016/j.corsci.2010.09.030.
- [150] L. Li, D. Y. Kim, et G. M. Swain, « Transient Formation of Chromate in Trivalent Chromium Process (TCP) Coatings on AA2024 as Probed by Raman Spectroscopy », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 159, n° 8, p. C326-C333, 2012, doi: 10.1149/2.019208jes.
- [151] A. J. De Bethune, « Atlas d'équilibres électrochimiques à 25 °C (Pourbaix, Marcel) », *J. Chem. Educ.*, vol. 42, n° 10, p. A834, oct. 1965, doi: 10.1021/ed042pA834.

[152] 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 », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 164, n° 6, p. C276-C284, 2017, doi: 10.1149/2.0431706jes.

RÉSUMÉ

Les alliages d'aluminium de la série 2000 sont utilisés dans l'industrie aéronautique pour leurs propriétés mécaniques mais ils doivent être protégés de la corrosion. Les procédés de conversion au chrome trivalent commencent à être appliqués, en remplacement des couches de conversion au chrome hexavalent. Leur formation est fortement influencée par la préparation de la surface qui induit un enrichissement en cuivre à la surface. Ces travaux portent sur la caractérisation de décapages sulfo-(ferro)-nitrique sur l'alliage d'aluminium 2024-T3. Les techniques d'analyse de surface (XPS, ToF-SIMS, MEB-EDX) et celle d'analyse des bains (ICP-OES) ont été utilisées pour étudier la chimie et la morphologie de surface ainsi que les vitesses de dissolution après différentes conditions de décapage. Les résultats ont mis en évidence des morphologies différentes et des enrichissements en cuivre variables dont l'origine est attribuée aux particules intermétalliques désalliées, mais aussi aux nouvelles particules intermétalliques révélées par la dissolution de la matrice. Une redéposition du cuivre est observée, notamment dans le bain d'acide sulfurique. L'influence des acides nitrique et sulfurique a aussi été étudiée sur la phase θ -Al₂Cu, l'un des intermétalliques de l'alliage. Il a été montré que l'enrichissement en cuivre dans l'oxyde empêche la conversion de s'opérer correctement. Les couches au chrome trivalent déposées sur l'alliage ont été caractérisées avec plusieurs préparations de surface pour comprendre l'influence des décapages. Les couches ont une structure bi-couche dont la partie externe est riche en chrome (III) et zirconium (IV) tandis que la couche interne est riche en aluminium et fluor. Le cuivre est présent dans toute la couche. Le décapage améliore la tenue à la corrosion mais aucune différence marquée n'a été constatée entre les différents décapages.

MOTS CLÉS

Alliage d'aluminium 2024-T3, préparation de surface, enrichissement en cuivre, couche de conversion, XPS, ToF-SIMS

ABSTRACT

High strength aluminium alloys from 2000 series are widespread in aircraft industry for their low weight and good mechanical performance but they must be protected against corrosion. Trivalent chromium conversion processes start to be applied in replacement of hexavalent chromium conversion coatings. The formation of TCP coatings is strongly influenced by surface preparation which generates copper enrichment on the surface. This study is focused on the characterisation of deoxidizers containing nitric acid, sulphuric acid and Fe(III) on 2024-T3 aluminium alloy. Surface analysis (XPS, ToF-SIMS, SEM-EDS) and bath analysis (ICP-OES) were used to study the surface chemistry and morphology as well as dissolution rates after different deoxidizing conditions. Results show different surface morphologies and variable copper enrichments which originate from dealloying intermetallic particles and new intermetallic particles revealed by matrix dissolution. Copper redeposition was also evidenced, in particular for sulphuric acid bath. The effect of nitric and sulphuric acids was also studied on the θ -Al₂Cu phase, one of the alloy's intermetallic particles. It was demonstrated that the copper enrichment across oxide layer prevents a correct conversion. Trivalent conversion coatings deposited on alloys were characterised after different surface preparations to understand the influence of deoxidizers. Coatings have a bi-layers structure with zirconium (IV) and chromium (III) rich outer layer, the inner layer is enriched in aluminium and fluorine. There is copper in the whole deposit. The deoxidizing step enhances the corrosion performances but no significant differences were evidenced between different deoxidizers.

KEYWORDS

2024-T3 aluminium alloy, surface pre-treatment, copper enrichment, conversion coating, XPS, ToF-SIMS