THÈSE

En vue de l'obtention du
DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Toulouse 3 - Paul Sabatier

Présentée et soutenue par

Julien WAGNER

Le 8 février 2022

Développement d'un revêtement haute température anticorrosion pour pièces en acier fonctionnant jusqu'à 450°C et respectant la réglementation REACH

Ecole doctorale : **SDM - SCIENCES DE LA MATIERE - Toulouse**

Spécialité : **Sciences et Génie des Matériaux**

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

Thèse dirigée par
Florence ANSART et Pierre Louis TABERNA

Jury

Mme. Anne JULBE, Rapporteure - Université de Montpellier, IEM, Dr
M. Juan CREUS, Rapporteur - Université de La Rochelle, LaSIE, Pr
M. Stéphane MATHIEU, Examinateur - Université de Lorraine, IJL, Pr
M. Eric BENOIST, Président du Jury - Université de Toulouse, LSPCMIB, Pr
Mme Florence ANSART, Directrice de thèse - Université de Toulouse, CIRIMAT, Pr
M. Pierre-Louis TABERNA, Co-directeur de thèse - Université de Toulouse, CIRIMAT, Dr

Invités

Mme Léa GANI, Ingénieure Safran Aircraft Engines, Site Evry-Corbeil
M. Stéphane KNITTEL, Ingénieur Safran Aircraft Engines, Site Evry-Corbeil

Remerciements

Je remercie tout le service du CCITS à SAE Evry-Corbeil. Je suis reconnaissant à SAE Châtellerault pour la réalisation des éprouvettes de références. Merci à mes encadrants de thèse à SAE Evry-Corbeil Léa Gani et Stéphane Knittel pour m'avoir fait confiance pour cette thèse. Je les remercie pour leur grande aide, leur bienveillance et pour leur transmission de connaissance sur des thématiques de pointe, malgré les conditions difficiles de la crise sanitaire. Merci encore pour tout.

Je remercie ma directrice et mon co-directeur de thèse Florence Ansart et Pierre-Louis Taberna de m'avoir fait confiance. Merci de m'avoir soutenu et poussé au bout de mes retranchements tout au long de ces années. Je les remercie pour leur aide, leur pédagogie et pour leur côté humain. J'espère vous l'avoir rendu. Une thèse ce n'est pas seulement le travail du doctorant, c'est aussi avoir des directrice et co-directeur de thèse de grande qualité, ce qui fut mon cas. Merci pour tout ce que vous avez fait pour moi.

Je remercie mon jury de soutenance de thèse. Je suis reconnaissant aux rapporteurs Anne Julbe et Juan Creus pour avoir évalué et rapporté mes travaux de thèse. Je remercie les examinateurs Stéphane Mathieu et Éric Benoist pour avoir examiné ma thèse.

Je remercie Christophe Laurent, pour m'avoir accueilli au laboratoire CIRIMAT. Merci à toute la partie administration et gestion : Christiane, Sandrine, Murielle, Jessie, Nabila et Maryse et au service technique du laboratoire CIRIMAT : MC, Benjamin, Raphael, Mohammed, Yann, Eric et Guy pour leur aide et leur bienveillance. Je remercie Geoffroy pour les manips de densification et les pauses cafés détente. Merci à Claude aussi. Merci à Benji pour les DRX et la fluo. Merci à Yohan pour la partie modélisation COMSOL. Je remercie l'équipe RTS pour leur aide et pour les bons moments passés en journées RTS.

Je remercie Claudie Josse au centre Raimond Castaing pour son aide sur les découpes ioniques et les observations MEB. Merci pour sa gentillesse et sa disponibilité.

Merci aux différents stagiaires Corentin, Hugo et Doriane pour leur aide et leur contribution dans ce travail. Merci à la team MPG pour ces bons moments : Christophe, Barbara, Benji, …

Merci à toute la team CIRIMAT tout au long de ces années : Vince, Abdé, Yannick, Romain E, Aude, Robin, Kevin, Léo, Cailloux, Guillaume, Maxime, Romain N, Charles, Flore-Anne, Andréas, Arnaud, Clément, VDL, Vincent, Juliano, Itchy, Anthony, Fanny, Lisa, Hiba, Laura, Dasha, Ludo, Julie, Manon, Benoit, Marie, Edouard, Mélanie, Clémence, Maylis, Ariane, Juliette, Guillaume, ... Merci au B130 pour ces bons moments. Merci à vous toutes et tous.

Merci en particulier au bon vieux briscard Kevin pour toutes ces années partagées. Merci aux weekends haut-savoyards avec les autres briscards Romain N et Robin. Merci aux personnes qui m'ont intégré quand je suis arrivé et qui sont toujours là : Vince, Yannick, Romain E, … Merci à Andréas pour tous ces bons moments (basket, limoges, …).

Merci au B112 : Edouard, Vignesh, Elodie, Anagha et aussi JF pour ces bons moments passés ensemble. Merci en particulier à Edouard pour les IPA, les foot, les pétanques, les runnings, les jeux de sociétés, les pizzas ☺ et les besoin de prendre l'air pendant la rédac. Merci Chef.

Merci aux Briscards de la league de soccer : Tanguy, Mathieu, Guillaume, Valentin, Benoit, Kevin, Edouard, Virgil. On la gagnera un jour ;) Toujours un plaisir de se retrouver ensemble les mardis soir.

Merci à mes amis de longue date : Benoit, Cédric, Raph, Romu, Julien, Nicolas, Romain, ainsi que leur moitié. Toujours là ensemble après tout ce temps. Merci pour tous ces moments de rire, de bonne humeur, de soirée et de moments partagés ensemble… Merci Messieurs. Merci à Jean et Aurélie. Merci aussi à Leslie.

Je ne serai pas arrivé à ce travail sans ma famille qui a toujours était là pour moi : mon grand-frère Alex, mon petit-frère Mike, mon père JP, mon grand-père Jacques, ma grand-mère Jeannette ainsi que ma belle-sœur Sandra et ma nièce Elsa. Je n'ai pas de mots assez forts pour les remercier de leur soutien.

Table des matières

Table des matières

Table des matières 3
Introduction générale 9
Chapitre 1 : Etat de l'art et étude bibliographique 15
Introduction 15
I. Le contexte de la thèse 15
I.1. Les turboréacteurs 15
I.2. Les arbres de turbines et de compresseur basse pression 16
I.3. Les aciers à haute résistance mécanique 16
II. Les stratégies de protection contre la corrosion 17
II.1. La corrosion des aciers 17
II.2. Les différentes stratégies de protection contre la corrosion 17
III. Protection contre la corrosion des aciers 20
III.1. Elaboration des revêtements 20
III.2. Limitations des revêtements 22
IV. Les dépôts électrophorétiques 23
IV.1. Présentation du procédé 23
IV.2. Les mécanismes de dépôt par électrophorèse 24
IV.3. Physico-chimie des suspensions 28
IV.4. Paramètres de dépôt électrophorétique 38
IV.5. Cinétique des dépôts électrophorétiques 38
V. Passage sur pièces de forme complexe : détermination du paramètre clef 44
V.1. Différence de potentiel de dépôt 44
V.2. Origine du paramètre clef 45
V.3. Conséquence sur le pouvoir de pénétration 50
V.4. Limitation du rapport $\sigma sus/\sigma dep$ 52
V.5. Conclusions et perspectives 52
VI. Dépôts électrophorétiques de particules d'aluminium 53
VI.1. Les milieux de dispersions 53
VI.2. Influence des paramètres procédés de DEP en milieu éthanol 57
VI.3. Conclusion sur le dépôt électrophorétique de particules d'aluminium 60
VII. Vers mes travaux de thèse 60
VII.1. Cahier des charges technique du revêtement 60
VII.2. Axes d'étude des travaux de thèse 61

Chapitre 2 : Matériaux et techniques expérimentales 65
I. Les substrats étudiés 65
I.1. Eprouvettes planes 65
I.2. Pièce de géométrie complexe 65
II. Elaboration des suspensions 66
II.1. Particules d'aluminium 66
II.2. Élaboration des suspensions 66
III. Procédé de dépôt électrophorétique 67
III.1. Préparation de surface des substrats 67
III.2. Masquage des éprouvettes 67
III.3. Montage expérimental de dépôt 68
III.4. Mesure du champ électrique dans la suspension 69
III.5. Imprégnation des revêtements 70
III.6. Étuvage des revêtements imprégnés 70
III.7. Traitement thermique 70
IV. Densification mécanique des revêtements par projection de média ou compactage 70
V. Processus global d'élaboration des revêtements 71
VI. Techniques de caractérisations expérimentales 71
VI.1. Caractérisations des particules d'aluminium 71
VI.2. Caractérisations des suspensions 73
VI.3. Caractérisations des solutions d'imprégnation 73
VI.4. Caractérisations des revêtements 73
VI.5. Caractérisations anticorrosion des revêtements 77
Chapitre 3 : Développement de suspensions pour la réalisation de dépôts de particules d'aluminium par électrophorèse 89
Introduction 89
I. Formulations 89
I.1. Les particules d'aluminium 89
I.2. Choix des solvants et d'un additif 92
I.3. Propriétés physico-chimiques des suspensions 95
I.4. Bilan sur les formulations 96
II. Dépôts et caractérisations 97
II.1. Influence du temps de dépôt 97
II.2. Influence du champ électrique 111
II.3. Masse en fonction de la charge 117
II.4. Bilan sur les dépôts et caractérisations 120
III. Evaluation du pouvoir de pénétration 121
IV. Estimation du rapport de conductivité par modélisation 124

IV.1. Modèle mis en place 124
IV.2. Méthode de détermination du rapport $\sigma sus \sigma dep$ 126
IV.3. Bilan 128
V. Conclusions 129
Chapitre 4 : Elaboration d'un revêtement « haute température » à protection cathodique 133
Introduction 133
I. Préambule 133
II. Consolidation : matrice par imprégnation 134
II.1. Formulation de la solution de précurseurs du liant 134
II.2. Traitement en température : profil de température 136
II.3. Paramètres d'imprégnation 139
II.4. Influence du facteur de dilution et de la vitesse de retrait 141
III. Activation de la protection cathodique : compactage 145
IV. Caractérisations anticorrosion 149
IV.1. Contexte 150
IV.2. Les revêtements de références 150
IV.3. Essai en BSN 154
IV.4. Choix d'une nouvelle méthode d'évaluation 156
IV.5. Performances anticorrosion des revêtements de la thèse 177
IV.6. Mode d'endommagement et lien entre le comportement sous polarisation et BSN 186
V. Conclusions et Perspectives 187
Chapitre 5 : Validation du procédé sur pièce de géométrie complexe 191
Introduction 191
I. Modélisation et optimisation de la géométrie de cellule 191
I.1. Ajustement des paramètres d'entrée 191
I.2. Nombre et disposition des contre-électrodes 193
I.3. Taille et distance des contre-électrodes 194
I.4. Ajustement de la différence de potentiel 197
I.5. Influence de la formulation de suspension 198
II. Validation expérimentale sur pièce de géométrie complexe 199
III. Conclusions et perspectives 200
Conclusions générales et perspectives 205
Références bibliographiques 209
Annexes 227
I. Annexes au Chapitre 1 227
I.1. Création de charges de surfaces 227

I.2. La longueur de Debye 228
I.3. Migration et Mobilité électrophorétique 228
I.4. Le nombre de Wagner 229
I.5. Intérêts de suspensions sans ions 230
II. Annexes au Chapitre 2 231
II.1. Mesure du champ électrique dans la suspension 231
III. Annexes au Chapitre 3 231
III.1. Réponses en courant pour la suspension à base d'éthanol 231
IV. Annexes au Chapitre 4 232
IV.1. Elaboration en seule étape 232
IV.2. Essai en BSN sur revêtements non compactés 233

Introduction générale

Introduction générale

La branche Propulsion Aéronautique et Spatiale de Safran Aircraft Engines, filiale du groupe Safran, conçoit, développe, produit et commercialise, seule ou en coopération, des moteurs pour avions civils et militaires, pour lanceurs spatiaux et pour satellites. Au sein des turbomachines, les arbres de turbines transmettent le couple entre la turbine basse pression (BP) et le module Fan en entrée du turboréacteur. Ces pièces sont amenées à rencontrer des températures maximales en service pouvant aller jusqu'à 450 °C. L'arbre de turbine est également soumis à des sollicitations mécaniques très importantes.

Pour répondre à ces sollicitations, les arbres de turbines et de compresseur basse pression sont réalisés en acier à Très Haute Résistance mécanique (THR). Ces aciers se distinguent par leur haute caractéristique mécanique et leur ténacité exceptionnelle (Rm > 1 800 MPa). En revanche, ces matériaux présentent une forte sensibilité au phénomène de corrosion atmosphérique, se manifestant par le développement de corrosion par piqûres. Ces pièces, en acier à haute résistance mécanique, sont donc protégées à l'aide de revêtements pour garantir leur intégrité en service.

Les revêtements « haute température » anticorrosion actuellement appliqués sur les arbres de turbine BP sont basés sur le principe de la protection cathodique. Des particules d'aluminium sont présentes et constituent la partie sacrificielle du revêtement [1]. Les revêtements sont élaborés par pulvérisation au pistolet à peinture. Toutefois, les formulations utilisées actuellement au niveau industriel contiennent des dérivés à base de chrome hexavalent. Ces espèces sont utilisées notamment afin de limiter la réactivité des particules d'aluminium vis-à-vis du liant à base de phosphate utilisé. Safran Aircraft Engines travaille depuis plusieurs années au remplacement de ce système par des peintures compatibles avec la réglementation REACH [2]. Ces travaux de recherche ont permis le développement de nouvelles générations de peintures [3]. L'application de peinture par pulvérisation utilisée industriellement pour revêtir les pièces implique certaines difficultés sur les pièces de géométries très complexes. En effet, l'application manuelle de ces dépôts nécessite un vrai savoir-faire de la part du personnel réalisant cette opération. Les peintres sont capables, avec de l'expérience, de réaliser des dépôts d'épaisseurs relativement uniformes, et conformes à la définition technique des pièces. Cependant, les épaisseurs des revêtements et leur homogénéité restent malgré tout sensibles aux conditions environnementales (température, hygrométrie), lors de l'application. De plus, les turbomachines du futur affichent des designs qui vont tendre à complexifier l'application manuelle. Au regard des difficultés de mise en œuvre sur des géométries toujours plus complexes, l'étude de voies d'élaboration alternatives montre tout son intérêt.

Les revêtements haute température anticorrosion doivent répondre à un cahier des charges technique établi par Safran Aircraft Engines. La conformité des performances des revêtements s'appuie sur des conditions expérimentales de test généralement basées sur des normes internationales. Parmi les performances recherchées pour les solutions développées, la tenue à la corrosion évaluée par exposition en Brouillard Salin Neutre (BSN) est une caractéristique majeure [4]. Ce type d'essai est utilisé dans l'industrie pour évaluer les performances de solutions en développement, mais également en suivi de la qualité des dépôts produits sur des pièces de série. Dans le cas des revêtements « haute température » anticorrosion sur arbre de turbine BP, un temps minimum de 168 h sans piqûres de l'acier sous-jacent est requis et un objectif de 1 000 h est visé. Bien que ce test soit classiquement utilisé dans le domaine industriel, il reste très empirique et ne permet pas d'analyses approfondies des mécanismes de dégradation mis en jeu. Par ailleurs, les temps d'évaluation sont très longs, lorsqu'il s'agit d'évaluer les performances anticorrosion en phase de screening par exemple. De plus, comme il s'agit d'un test non quantitatif, aucune information ne peut être mesurée ou exploitée avant la dégradation du substrat métallique sous-jacent. Toutes ces problématiques ont conduit les industriels à rechercher des alternatives à cet essai qualitatif.

Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit sont articulés autour de cinq chapitres. **Le premier chapitre** présente le contexte de la thèse et les problématiques mises en jeu. Une étude bibliographique est réalisée pour lister les solutions existantes et envisageables en remplacement des systèmes actuels. Une synthèse bibliographique sur les dépôts par procédé électrophorétique est également dressée. Un focus particulier est mis sur les caractéristiques d'obtention de dépôt d'épaisseur uniforme sur des pièces de formes complexes par ce procédé de dépôt électrophorétique en liaison avec les formulations de suspension de particules d'aluminium. **Le second chapitre** est consacré aux matériaux et techniques expérimentales utilisés au cours de ces travaux de thèse. **Le troisième chapitre** porte sur le développement de formulations pour la réalisation de dépôts électrophorétiques de particules d'aluminium. Dans ce chapitre, deux formulations de suspension, disposant de caractéristiques physico-chimiques différentes, sont étudiées. Une évaluation sur géométrie plane permet de définir les paramètres clés du procédé assurant l'obtention d'épaisseurs conformes au cahier des charges. Des dépôts en cellule de Hull, des mesures du champ électrique dans la suspension ainsi qu'une modélisation 2D permettront de sélectionner la formulation de suspension la plus adaptée de manière à produire des dépôts d'épaisseur uniforme sur des pièces de forme complexe. La **première partie** du **quatrième chapitre** présente les différentes étapes d'élaboration d'un revêtement « haute température » anticorrosion disposant d'une tenue mécanique ainsi que d'une protection cathodique

effective visées au cahier des charges initial. Une optimisation des différentes étapes est également présentée. La **seconde partie** du **quatrième chapitre** est centrée sur le développement d'une nouvelle méthode d'évaluation de la tenue à la corrosion en vue de remplacer l'essai BSN. Plusieurs types de caractérisations électrochimiques sont évalués sur des revêtements issus des peintures sacrificielles de référence actuellement utilisées ou étudiées par Safran Aircraft Engines. La méthode la plus prometteuse sera mise à profit pour évaluer les performances des revêtements développés au cours de la thèse et les comparer aux revêtements de référence. **Le cinquième et dernier chapitre** présente les premiers essais de transfert du procédé d'élaboration de l'éprouvette de géométrie plane vers une pièce de forme complexe. L'optimisation de la géométrie de cellule de dépôt est préalablement réalisée par simulation 3D à l'aide du logiciel COMSOL.

Chapitre 1 :

Etat de l’art et étude bibliographique

Chapitre 1 : Etat de l'art et étude bibliographique

Introduction

La première partie de ce chapitre est consacrée à la définition du contexte et des enjeux de la thèse et la présentation des pièces en acier à protéger. La seconde présente les principaux moyens de protection des aciers contre la corrosion et justifie le choix d'appliquer des revêtements capables d'offrir une protection cathodique. La troisième décrit les revêtements protecteurs existants, leurs modes d'application sur pièces ainsi que leurs limitations pour l'obtention de revêtements d'épaisseur uniforme sur des pièces de formes complexes. La quatrième partie introduit le procédé de dépôt électrophorétique et ses spécificités. La cinquième partie présente les conditions d'obtention de dépôts d'épaisseur uniforme sur des pièces de formes complexes par électrophorèse. La sixième est consacrée aux dépôts électrophorétiques de particules d'aluminium. La septième et dernière partie précise les objectifs de la thèse en lien avec le cahier des charges fonctionnelles.

I. Le contexte de la thèse

I.1. Les turboréacteurs

La branche Propulsion Aéronautique et Spatiale de Safran Aircraft Engines conçoit, développe, produit et commercialise, seule ou en coopération, des moteurs pour avions civils et militaires, pour lanceurs spatiaux et pour satellites [5].



Figure 1 : CFM56-7B



Figure 2 : LEAP



Figure 3 : Silvercrest

Parmi les turboréacteurs d'avions civils commercialisés par Safran Aircraft Engines, la gamme des moteurs CFM56 (Figure 1) co-conçue avec l'entreprise General Electric équipe de nombreux modèles d'avions civils (premier vol en 1979), notamment la famille des Airbus A320. Le LEAP -*Leading Edge Aviation Propulsion*- (Figure 2), est une nouvelle génération de turbomachines (premier vol d'essai en 2014) destinée à remplacer la famille des CFM56. Enfin, le Silvercrest (Figure 3) est une nouvelle gamme de turbomachine destinée aux avions d'affaires ainsi qu'aux avions régionaux de faible capacité.

I.2. Les arbres de turbines et de compresseur basse pression

Les turboréacteurs sont des machines très complexes rencontrant des sollicitations thermiques, vibratoires, mécaniques très importantes, et variables suivant les zones dans le moteur. Les arbres de turbines transmettent le couple entre la turbine basse pression (BP) et le module Fan (Figure 4 et Figure 5).

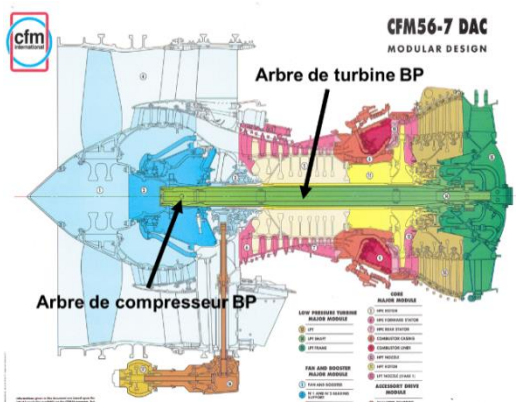


Figure 4 : Représentation schématique d'une turbomachine en coupe



Figure 5 : Photographie d'un arbre de turbine du moteur LEAP

Ces pièces critiques tournantes de forme tubulaire ont une longueur comprise entre 900 et 3000 mm, un diamètre interne compris entre 40 et 110 mm, un diamètre externe compris entre 60 et 350 mm et des alésages de diamètre compris entre 5 et 25 mm. Ces pièces sont amenées à subir des températures maximales en service pouvant aller jusqu'à 450 °C. Pour minimiser l'encombrement et donc limiter la taille des pièces tournantes, il est nécessaire de maximiser la rigidité et la résistance mécanique des arbres de turbine.

I.3. Les aciers à haute résistance mécanique

Les aciers à Très Haute Résistance mécanique (THR) utilisés pour ces applications sont des aciers maraging (*martensitic ageing*). Ces aciers sont des alliages qui se distinguent par leur résistance mécanique (Rm > 1100 mPa) et leur ténacité exceptionnelles [6]. Dans les turbomachines actuelles, les arbres de turbine et de compresseur basse pression sont réalisés en acier à haute résistance mécanique dit maraging. Parmi ces différents aciers, le « Maraging 250 » équipant la génération de turboréacteur CFM ou encore le nouveau « ML340 » utilisé pour la fabrication des arbres de turbine des moteurs LEAP et Silvercrest peuvent être cités. Malgré les performances mécaniques exceptionnelles de ces aciers maraging, ces matériaux présentent une forte sensibilité aux phénomènes de corrosion atmosphérique. Ces derniers se manifestent principalement par le développement de corrosion par piqûres. Ces pièces sont également soumises à de fortes sollicitations mécaniques en service pouvant donner lieu à de la corrosion sous contrainte. L'application

de solutions assurant la protection de ces pièces critiques s'avère donc une nécessité. C'est pourquoi il est indispensable d'appliquer une protection anticorrosion efficace et compatible avec les conditions de fonctionnement.

II. Les stratégies de protection contre la corrosion

II.1. La corrosion des aciers

Les aciers sont des alliages métalliques composés majoritairement de fer ainsi que de carbone en plus faible proportion. D'autres éléments d'additions, variables en nature et en teneur selon les nuances, sont aussi présents dans les aciers. Pour ces matériaux, la réaction de corrosion concerne majoritairement l'oxydation de fer. Divers oxydes ou hydroxydes de fer (II) ou (III) peuvent se former suivant les différentes conditions chimiques (présence ou non d'oxygène, pH du milieu, présence d'ions chlorures, etc.) [7]. Les électrons ainsi créés lors de la réaction d'oxydation du métal sont associés à des zones de l'acier où se déroulent des réactions de réduction. La protection contre la corrosion des substrats métalliques, et notamment des aciers, par l'utilisation de revêtements est ainsi un domaine de recherche très actif et présente une part importante des activités de recherche en science des matériaux et dans l'industrie.

II.2. Les différentes stratégies de protection contre la corrosion

Trois grandes stratégies de protection contre la corrosion sont généralement retrouvées pour protéger les aciers : l'effet barrière, l'incorporation d'inhibiteurs de corrosion dans le dépôt et la protection cathodique (Figure 6).

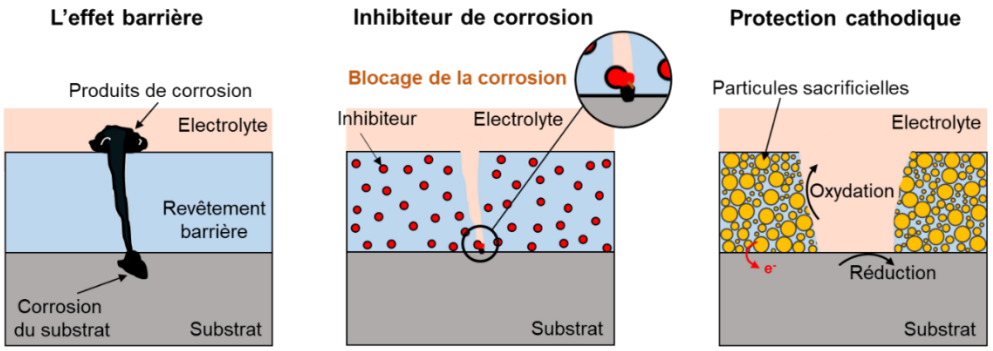


Figure 6 : Représentation schématique des trois grandes stratégies de protection contre la corrosion par l'application d'un revêtement et conséquences associées lors de l'apparition d'un défaut dans le revêtement mettant à nu le substrat en acier.

Les revêtements ainsi formulés peuvent soit être basés sur l'un des trois mécanismes de protection ou soit sur une combinaison.

II.2.1 Protection passive : l'effet barrière

La première stratégie de protection contre la corrosion repose sur l'effet barrière [8]. Les revêtements à effet barrière sont des revêtements permettant d'empêcher physiquement l'accès d'espèces chimiques agressives (O_2, Cl^-, …) jusqu'à la surface de l'acier à protéger [9]. C'est un mode de protection passif. L'utilisation d'un revêtement barrière seul n'est pas toujours suffisante car, dès l'apparition d'un défaut mettant à nu le substrat en acier, la pièce n'est plus protégée (Figure 6, gauche). La corrosion s'amorce dans une zone fragilisée et conduit à une dégradation rapide de l'acier pouvant compromettre son intégrité. Cette stratégie de protection n'est pas forcément le mode de protection pour des pièces critiques dans les turboréacteurs. Afin d'améliorer la durabilité de la protection anticorrosion offerte par des revêtements, il est nécessaire d'incorporer des éléments fonctionnels directement dans le revêtement. Ces nouvelles stratégies permettent de protéger la pièce en acier même lorsque le revêtement est endommagé, mettant à nu localement le substrat.

II.2.2 Protection active

Un revêtement se doit d'être résilient et proposer une protection supplémentaire en marge de la simple protection par effet barrière. Deux grands types de protection active peuvent être envisagés dans les revêtements anticorrosion : l'ajout d'inhibiteurs de corrosion et/ou l'incorporation de particules sacrificielles assurant une protection cathodique.

II.2.2.i Ajout d'inhibiteurs de corrosion

Des inhibiteurs de corrosion sont des composés permettant de ralentir le phénomène de corrosion [10]. Ils peuvent être ajoutés à l'environnement corrosif ou incorporés directement dans un revêtement. Leur incorporation dans un revêtement barrière permet d'apporter une protection additionnelle active importante lors d'une blessure, une mise à nu du substrat ou l'endommagement de la couche protectrice [11]. Cependant, leur ajout ne doit pas venir en compétition avec les propriétés barrières du revêtement. Il existe différentes catégories d'inhibiteurs de corrosion : passivants et non passivants, organiques et inorganiques, etc. Les inhibiteurs de corrosion s'activent généralement dès la mise à nu du substrat (Figure 6, milieu). Les revêtements chargés en espèces inhibitrices sont performants sur des défauts locaux de faible dimension. Cependant, pour une grande surface de substrat mise à nue, ce dernier ne pourra plus être protégé efficacement.

II.2.2.ii La protection cathodique

La protection cathodique est une méthode électrochimique de protection des métaux. Le but est de polariser cathodiquement **le métal à protéger**. Pour ce faire, le métal à protéger est mis en contact électrique avec un autre matériau de potentiel électrochimique inférieur —

intrinsèque ou extrinsèque — jouant le rôle d'anode. C'est ce matériau qui s'oxydera en lieu et place du métal à protéger. Les anodes peuvent être de deux types, suivant la stratégie employée [12] :

- **une anode — extrinsèque — associée à un générateur de courant (ou tension) continu** permettant de polariser le métal à protéger et de le placer dans sa zone d'immunité ou tout du moins de réduire notablement sa vitesse de corrosion, selon les exigences de l'application.

- **une anode — intrinsèque — disposant d'un potentiel plus cathodique**, moins « noble » que le métal à protéger. De la même manière que précédemment, le matériau à protéger sera ainsi polarisé cathodiquement, le plaçant dans sa zone d'immunité ou réduisant suffisamment sa vitesse de corrosion.

Dans les deux situations, l'anode est oxydée en faveur du métal à protéger ; elle est sacrifiée. Ce type d'anode est nommé anode sacrificielle ou galvanique.

La première stratégie (anode extrinsèque) n'est réellement envisageable que pour des applications stationnaires, telles que la protection de pipelines. Pour des applications mobiles, dont il est question dans ce travail de thèse, la deuxième stratégie est la seule réellement envisageable. Le choix du matériau anodique sacrificiel doit satisfaire les **trois conditions suivantes** :

- le potentiel électrochimique de l'anode sacrificielle est moins « noble » que le potentiel du substrat en acier à protéger ($E°_{anode} < E°_{substrat\ acier}$) ;
- un contact électrique doit être assuré entre l'anode (le matériau sacrificiel) et la cathode (la pièce à protéger) ;
- l'existence d'une conduction ionique entre les deux matériaux. Cette conduction est généralement assurée par l'électrolyte contenant les espèces corrosives.

L'utilisation d'une anode sacrificielle entraîne une séparation spatiale des réactions d'oxydation et de réduction [13]. L'oxydation des particules sacrificielles va produire un courant cathodique permettant de protéger le substrat en le plaçant dans sa zone d'immunité, et ce quelle que soit la surface de l'acier mise à nue. Le substrat sera cependant le siège de réactions de réduction (Figure 6, droite), pouvant notamment former de l'hydrogène à l'origine d'une possible fragilisation [14].

De manière générale, les revêtements sont composés de particules sacrificielles englobées dans une matrice jouant le rôle de liant assurant l'adhérence, la tenue mécanique du système et l'effet barrière. Seules les particules électriquement connectées au substrat assurent leur fonction de protection cathodique. Les métaux les plus couramment utilisés pour la protection cathodique des aciers sont le zinc, le magnésium et l'aluminium [15]. Comme le montre le

Tableau 1, les trois métaux (Zn, Al et Mg) présentent bien un potentiel électrochimique plus faible que celui du fer (- 0,44 V *vs.* ESH), ce qui justifie leur utilisation en tant qu'anodes sacrificielles vis-à-vis de l'acier.

Tableau 1 : Potentiel standard et température de fusion des principaux métaux utilisés pour la protection cathodique des aciers

Métaux	Zn	Al	Mg
Potentiel électrochimique standard (V *vs.* ESH à pH = 0)	- 0,8	- 1,7	- 2,4
Température de fusion (°C)	420	660	650

La température de service maximale étant de 450°C, l'utilisation du zinc est proscrite. Le magnésium est thermiquement compatible mais reste interdit dans les moteurs d'avions civils de par sa trop grande réactivité. L'aluminium présente une température de fusion de 660°C, compatible avec les applications haute température visées, et semble donc bien adapté à une utilisation comme matériau sacrificiel. C'est pourquoi tous les systèmes de protection contre la corrosion « haute température » sont basés sur l'utilisation de **particules d'aluminium** comme anodes sacrificielles. L'un des principaux challenges de l'utilisation de l'aluminium est le contrôle de la réactivité de l'aluminium en milieu aqueux.

III. Protection contre la corrosion des aciers

Un revêtement « haute température » anticorrosion sur acier est composé de deux parties principales distinctes : des particules d'aluminium et un liant inorganique. Les revêtements « haute température » anticorrosion sont généralement déposés à partir de mélanges aqueux appliqués par des méthodes dites conventionnelles.

III.1. Elaboration des revêtements

Le processus général d'élaboration des revêtements de protection contre la corrosion « haute température » des aciers est présenté sur la Figure 7. Des mélanges, plus généralement nommés « peintures » sont appliqués sur des substrats aciers par diverses méthodes manuelles ou automatisées telles que la pulvérisation, le trempage-retrait, le pinceau ou encore le rouleau. La couche de peinture déposée subit ensuite une étape de séchage et un traitement thermique conduisant à la consolidation du liant.

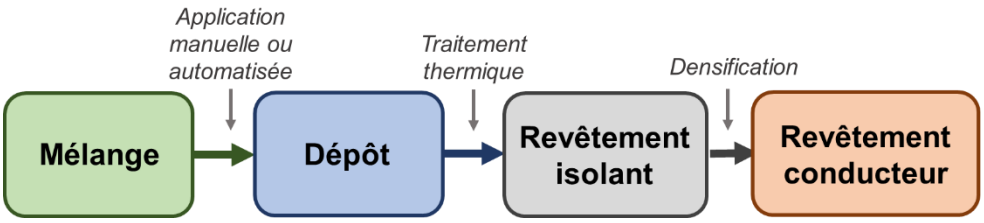


Figure 7 : Processus générique d'élaboration des revêtements pour la protection des aciers

Toutes les formulations utilisées aujourd'hui sont composées de particules d'aluminium, de morphologie sphérique et de diamètre compris entre 2 et 10 µm, assurant le rôle de protection cathodique. Les différences principales entre les systèmes résident dans le choix des liants utilisés.

La première génération de mélanges utilise un liant à base de phosphate et d'espèces chromatées (acide chromique) avec les particules d'aluminium [16]. La peinture « Sermetel W », actuellement utilisée par Safran Aircraft Engines pour revêtir les arbres de turbines et de compresseur basse pression correspond à cette première génération de peinture. La réglementation REACH en Europe interdit depuis le 21 septembre 2017 l'utilisation de composés au chrome hexavalent, sauf dérogation exceptionnelle [2]. C'est pourquoi la peinture « Sermetel W » doit être remplacée, et Safran Aircraft Engines travaille depuis plusieurs années à cet objectif. Deux nouvelles générations ont vu le jour : l'une utilisant un liant à base de silicate alcalin [17], [18] et une basée sur un liant issu de la voie sol-gel [3]. Concernant cette dernière génération, la peinture « Maderbind CF » est actuellement étudiée comme remplaçant potentiel de la « Sermetel W ».

Toutes ces peintures sont formulées afin d'élaborer des revêtements permettant d'offrir à la fois une protection barrière et une protection cathodique de l'acier. Après dépôt, ces différents revêtements ne présentent pas de conductivité électrique permettant de fournir une protection cathodique au substrat acier (Figure 8). Il est nécessaire de réaliser un post-traitement de densification du revêtement, soit thermiquement soit mécaniquement. Ces post traitements entraînent ainsi la mise en contact des particules d'aluminium permettant la formation de chemins de conduction électrique. La protection cathodique devient alors effective. Le post-traitement par traitement thermique nécessite de soumettre le revêtement à une température relativement proche de la température de fusion de l'aluminium ($T > 530$ °C [17], [18], $T_{fusion}(Al) = 660$ °C) afin de rendre l'aluminium suffisamment ductile et d'entraîner une percolation des particules. Cependant, les aciers THR voient dans leur gamme d'élaboration des températures de revenu proches de 500 °C. Un traitement thermique à des températures supérieures entraînerait une modification de la microstructure qui s'accompagnerait d'une réduction des propriétés mécaniques.

La densification mécanique est donc la seule solution possible. Différents types de traitement mécanique peuvent être envisagés comme le brunissage mécanique ou la projection de média. Cette méthode de projection de média (corindon, bille de verre…) est celle retenue industriellement. Cette opération est effectuée à l'aide d'une sableuse. L'action mécanique des médias contribue à réduire la porosité par déformation plastique des particules d'aluminium. Cette opération renforce considérablement l'effet barrière. En même temps, les particules vont être mises en contact les unes avec les autres (Figure 9). Ce post-traitement de densification mécanique des revêtements par projection de média sera appelé **compactage** au cours de cette thèse par souci de simplification.

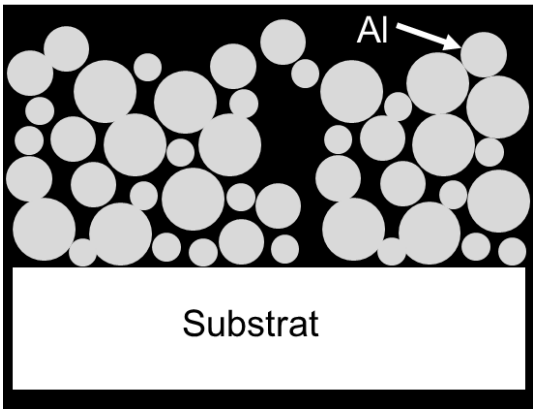


Figure 8 : Image MEB en coupe d'un revêtement brut de dépose.

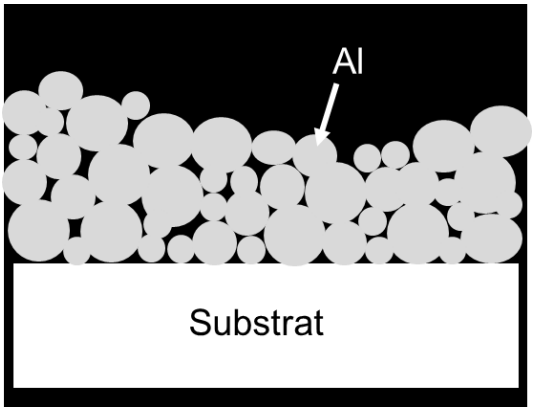


Figure 9 : Image MEB en coupe du revêtement obtenu après un post-traitement de densification mécanique.

L'objectif est d'écrouir le revêtement sans l'écailler. Les conditions de compactage doivent être judicieusement choisies pour assurer la mise en contact des particules d'aluminium sans entraîner la dégradation du revêtement.

III.2. Limitations des revêtements

Actuellement, la pulvérisation est la voie de dépôt utilisée industriellement pour revêtir les pièces. L'application manuelle de ces dépôts nécessite un vrai savoir-faire de la part du personnel réalisant cette opération. Les peintres sont capables avec de l'expérience de réaliser des dépôts d'épaisseurs relativement uniformes et conformes à la définition technique des pièces. Cependant, les épaisseurs des revêtements et leur homogénéité restent malgré tout sensibles aux conditions environnementales (température, hygrométrie), lors de l'application. En effet, l'application de peinture nécessite un contrôle de la viscosité de la peinture et un ajustement de cette dernière par ajout de diluant si nécessaire. L'élaboration du revêtement est généralement une superposition de plusieurs « passes » constituant ainsi le « feuil ».

De plus, les turbomachines du futur vont tendre à s'agrandir afin de répondre à l'amélioration des rendements et la réduction des émissions de gaz à effet de serre. Ceci a pour

conséquence un accroissement des sollicitations mécaniques et thermiques. Avec des pièces de plus en plus grandes et des géométries de plus en plus complexes, l'application de peinture par pulvérisation deviendra très compliquée dans le futur. Des difficultés de mise en œuvre et de reproductibilité à l'échelle industrielle pourraient apparaitre. Aussi le développement d'un procédé de dépôt de revêtement anticorrosion alternatif pouvant s'effectuer sur des pièces de géométries complexes et permettant de contrôler l'épaisseur semble nécessaire dans le futur. Le procédé de dépôt électrophorétique semble indiqué pour l'élaboration de revêtements « haute température » visant la protection de substrats en acier contre la corrosion pour des pièces de grandes dimensions et de formes complexes.

IV. Les dépôts électrophorétiques

IV.1. Présentation du procédé

Les prémices de l'électrophorèse datent du XIX^{ème} siècle avec les travaux d'Hermann Von Helmholtz sur l'électro-osmose qui démontre qu'il est possible de « déplacer » des particules chargées sous l'effet d'un champ électrique vers le pôle de signe opposé à leur charge. Cependant, il faut attendre 1933 pour que la première application brevetée voit le jour : Harsanyi [19] utilise la technique de dépôt électrophorétique pour recouvrir une cathode de platine avec des particules de tungstène et de thorine, dans l'objectif d'élaborer des corps rayonnants.

L'électrophorèse est un phénomène de déplacement (migration) de particules chargées sous champ électrique (protéines, acides nucléiques, poudre d'oxyde, …) dans un milieu liquide (ou gel) sous l'effet d'un champ électrique appliqué entre deux électrodes immergées dans ce même milieu.

La technique de Dépôt ÉlectroPhorétique (abrégé DEP par la suite) repose sur le principe de l'électrophorèse, dans le but, non pas de séparer des espèces comme en biologie, mais d'obtenir un dépôt de particules sur une des deux électrodes [20]. Le dépôt électrophorétique se déroule en deux étapes successives : une première étape de migration des particules chargées au sein de la suspension ; et une seconde étape de dépôt des particules à la surface de l'électrode de travail, pour former le revêtement. Deux types de dépôts par électrophorèse sont envisageables, suivant l'électrode sur laquelle le revêtement est déposé. Ainsi, si les particules présentent une charge positive, l'application du champ électrique entraînera la formation d'un dépôt sur la cathode — dépôt électrophorétique cathodique ou encore de cataphorèse (Figure 10). Dans le cas contraire, si les particules sont chargées négativement, ces dernières se déposeront à l'anode — dépôt électrophorétique anodique aussi appelé anaphorèse. De manière générale, sur des substrats en acier, les dépôts à la cathode sont

privilégiés, afin d'éviter l'oxydation/corrosion du substrat qui pourrait avoir lieu lors d'un dépôt anodique [21].

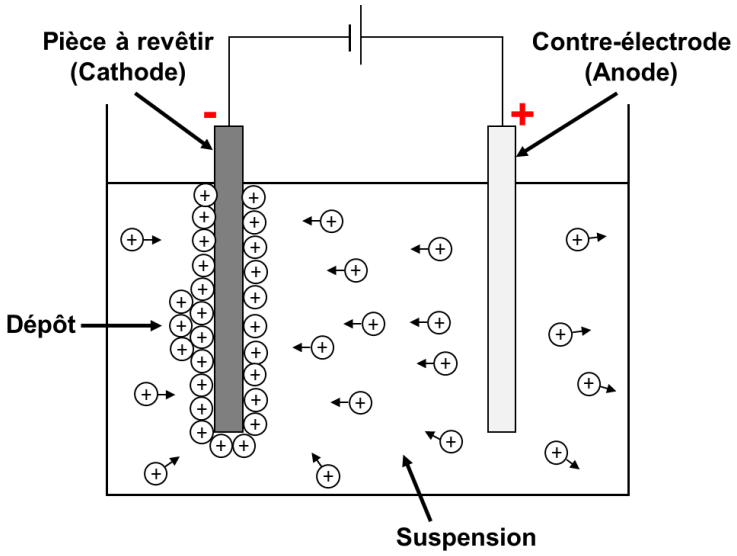


Figure 10 : Représentation schématique d'un dépôt électrophorétique cathodique.

Le dépôt électrophorétique est un procédé permettant de déposer une grande variété de matériaux : céramiques, métaux, carbones et des polymères. Parmi toutes les techniques de dépôt, le procédé de dépôt électrophorétique présente de nombreux avantages comme un coût en service relativement faible et la possibilité de déposer des épaisseurs uniformes sur des pièces de formes complexes [21].

IV.2. Les mécanismes de dépôt par électrophorèse

La double-couche électrochimique d'une particule correspond à son environnement ionique proche dans la suspension, à l'origine des répulsions électrostatiques inter-particulaires. La présence d'ions en grande quantité dans la suspension entraine une « compression » de la double-couche et une réduction des répulsions. Une description plus détaillée de la double-couche est présentée en section IV.3.5.

IV.2.1 Mécanismes généraux

Même s'ils sont mis en œuvre à l'échelle industrielle, les mécanismes fins de dépôts par électrophorèse ne sont pas complétement élucidés et font l'objet de plusieurs interprétations. Plusieurs modèles sont proposés dans la littérature. Hamaker et Verwey [22] assimilent le mécanisme de dépôt de particules à la formation d'un dépôt suivant un phénomène de sédimentation. Les répulsions électrostatiques inter-particulaires des premières particules arrivant à l'électrode de travail sont compensées par la pression des particules suivantes. Mizugushi [23] et Grillon [24] proposent un mécanisme de dépôt par neutralisation de la

charge des particules lors de leur contact avec l'électrode permettant ainsi leur dépôt. Cette description semble valable pour les premières particules recouvrant l'électrode et formant une « monocouche » mais ne permet pas d'expliquer l'empilement des particules suivantes. Ce mécanisme de « décharge » est aussi évoqué par Sarkar *et al.* [25]. Des auteurs [26] soumettent l'idée d'un mécanisme de dépôt des particules basé sur la neutralisation de leur charge due aux réactions électrochimiques présentes au cours du DEP. En effet, la réduction et / ou l'oxydation de l'eau entraînent des augmentations ou des diminutions de pH locales au voisinage de l'électrode qui conduisent à une perte de la charge des particules, correspondant au point iso-électrique (PIE), et aboutissent à leur coagulation [27]. Brown *et al.* [28] puis Bouyer *et al.* [26] montrent qu'il est possible d'obtenir un dépôt sur un diaphragme poreux placé entre les deux électrodes lors de l'application d'une tension dans une suspension, sans sel métallique ajouté [29]. Ce résultat montre d'après les auteurs, que dans ce cas, les réactions électrochimiques ne sont pas nécessaires pour réaliser un dépôt par électrophorèse. Sarkar et Nicholson [30] ont suggéré un mécanisme de dépôt basé sur la distorsion de la double couche électrochimique des particules. Comme le montre la Figure 11, lors de la migration des particules sous l'application d'un champ électrique, la double couche électrochimique entourant les particules (a) est plus fine à « l'avant » de la particule (par rapport au sens de déplacement de la particule) qu'à « l'arrière » (b). Les contre-ions de la double couche électrochimique peuvent se combiner avec les co-ions présents en solution (c) ce qui entraîne une diminution locale du volume de la lyosphère (d) et permet donc aux particules suivantes de s'approcher assez près pour que les forces d'attraction de Van der Waals soient prédominantes (e). Ensuite interviennent la floculation des particules et la formation du dépôt (f). Les phénomènes de floculation et de dépôt seraient donc le résultat de la distorsion de la double couche électrochimique dans une zone proche de l'électrode en présence d'une forte concentration en particules.

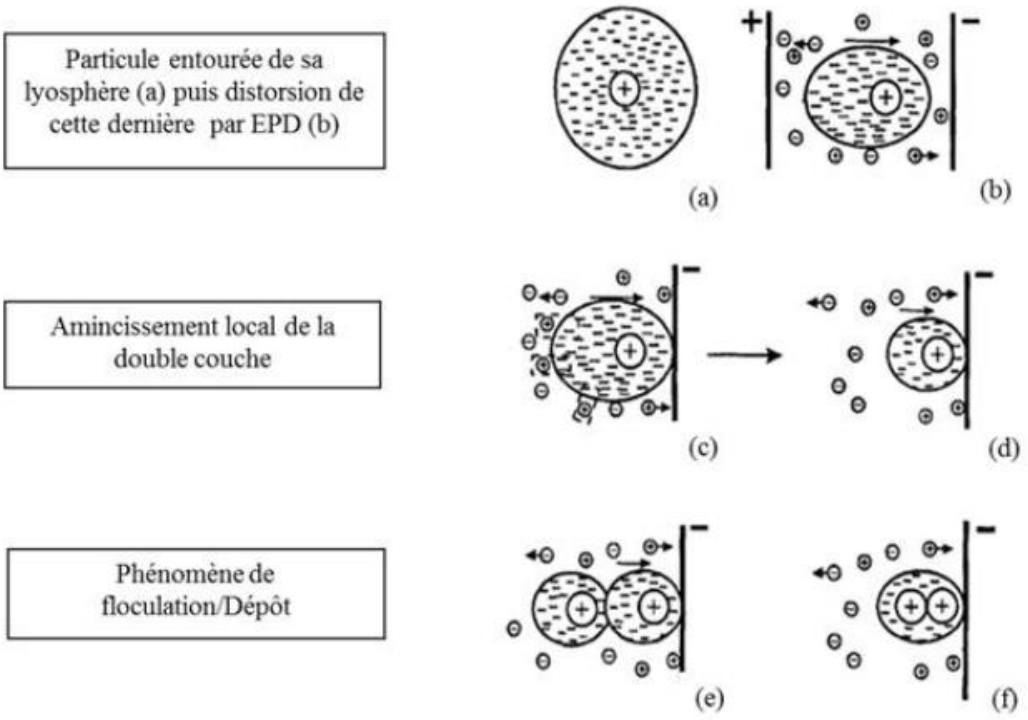


Figure 11 : Représentation schématique d'un mécanisme de distorsion de la double-couche électrochimique, de migration de la particule et de floculation de cette dernière selon la théorie de Sarkar et Nicholson [30] [31].

De *et al.* [32] ont complété cette description en suggérant que les co-ions accompagnant les particules lors de la migration sont consommés par réaction red/ox à l'électrode où s'effectue le dépôt. Ainsi, localement le pH de la suspension peut varier de manière très importante, ce qui entraîne une modification de la charge des particules permettant ainsi de passer par leur point isoélectrique et provoquant ainsi leur coagulation.

IV.2.2 Mécanismes de dépôt par adsorption d'ions métalliques

Les sels métalliques sont souvent utilisés comme dispersants ioniques dans les suspensions afin d'apporter une densité de charge positive supplémentaire aux particules par adsorption des cations à leur surface [26]. Ces sels sont donc utilisés pour la réalisation de DEP cathodique. Les sels métalliques utilisables doivent être composés d'un cation métallique non réductible (Al^{3+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Na^{+}, K^{+}, …) et d'un anion lui aussi non réductible. Parmi tous les sels possibles, seules quelques familles de sels semblent pertinentes. D'après plusieurs études [33] [29], il semble ressortir que les anions de type nitrate ou chlorure permettent d'obtenir des dépôts plus homogènes que les anions de type sulfate, phosphate, fluorure, acétate, formate, citrate et hydroxyde dans les milieux alcooliques [33]. Parmi les cations, le magnésium et l'aluminium sont des choix privilégiés de par leur aptitude à jouer un rôle de liant [33].

Le mécanisme de dépôt décrit ici concerne les DEP réalisés en milieu alcoolique additionné d'un sel métallique de type nitrate ou chlorure d'aluminium ou de magnésium [34]. Selon Van der Biest et Vandeperre [29], le mécanisme de dépôt cathodique est lié à la formation d'hydroxydes, suite à l'augmentation du pH local en lien avec la réduction de l'eau, lors de l'application d'une tension ou d'un courant [35]. Pour démontrer ce mécanisme, Brown *et al.* [28] ainsi que Bouyer *et al.* [26] montrent qu'aucun dépôt de poudre n'est formé sur un diaphragme placé entre les deux électrodes lors de l'application d'une tension, à partir d'une suspension d'éthanol additionnée d'$AlCl_3.6H_2O$. Ces expériences prouvent d'après les auteurs que la/les réaction(s) électrochimique(s) à l'électrode de dépôt (cathode) joue(nt) un rôle clef dans le mécanisme de dépôt, dans ce type de système.

La formation d'hydroxyde est cependant conditionnée par la présence d'eau dans la suspension [33]. En effet, il est nécessaire qu'une certaine teneur soit présente dans la solution alcoolique, afin que la réduction de l'eau forme suffisamment d'ions hydroxyde [34]. Cette gamme de teneur en eau est estimée par Grosso [33] et Bouyer [26] entre 0,1 et 2 à 5 % volumique. Au-dessus de 2 à 5 % vol, l'électrolyse de l'eau est trop importante et délétère pour le procédé de DEP. La valeur basse (< 0,1 %) correspond au minimum d'eau nécessaire pour engendrer la formation d'ions hydroxyde. En dessous de cette teneur minimale en eau, un alcoxyde est formé à la place de l'hydroxyde. La formation d'hydroxyde, et plus particulièrement l'hydroxyde de magnésium et d'aluminium, agit comme un « ciment » venant lier les particules entre elles mais également avec le substrat. L'alcoxyde possède, pour sa part, un pouvoir liant beaucoup plus faible que l'hydroxyde. Pour finir, d'après les auteurs, la présence d'eau aurait deux conséquences : la réaction de réduction de l'eau est exacerbée, conduisant à la formation d'ions hydroxyde ; la dissociation du sel est favorisée, augmentant ainsi la concentration de cations métalliques pouvant se lier avec les ions hydroxyde, lors du DEP [34].

Il a été rapporté que la formulation de la suspension, à travers l'exemple des sels métalliques, joue un rôle fondamental dans le mécanisme de dépôt. De manière plus générale, il existe deux familles de paramètres permettant d'influencer le dépôt électrophorétique : celle réunissant les propriétés physico-chimiques de la suspension ; la seconde regroupant essentiellement les conditions opératoires du procédé de dépôt, telles que la tension, le courant et la température.

IV.3. Physico-chimie des suspensions

IV.3.1 Dispersions et suspensions

Les milieux de dispersion sont définis comme un mélange de deux phases non miscibles — mélange hétérogène —, l'une — la phase divisée — étant dispersée dans l'autre — la phase continue. En particulier, les dispersions « solide-liquide » dites colloïdales correspondent à des dispersions de particules dont le diamètre moyen est inférieur à 1 µm. Dans ce cas, le mouvement Brownien est prépondérant et les particules ne subissent pas la gravité [36]. Pour des diamètres moyens de particules supérieurs au micromètre, le terme de suspension est utilisé. Ces limites de taille sont arbitraires. Dans le cas de suspensions, la gravité intervient : les particules sont globalement en train de sédimenter. La sédimentation est seulement ralentie par les frottements visqueux.

IV.3.2 Milieu de dispersion

Le milieu de dispersion des particules est le plus souvent soit un solvant aqueux, soit un solvant organique. Les caractéristiques recherchées sont les propriétés physico-chimiques telles que la viscosité, la permittivité diélectrique ou encore la masse volumique. La stabilité électrochimique est aussi à prendre en compte, puisque le solvant devra être stable sous polarisation. Le domaine d'électro-inactivité du solvant doit être suffisant large pour éviter les réactions parasites. Les températures de solidification, d'ébullition ou la pression de vapeur saturante sont des caractéristiques également importantes car elles fixent, dans une certaine mesure, les conditions expérimentales.

IV.3.2.i Solvants organiques

La majorité des dépôts électrophorétiques rapportés dans la littérature sont réalisés à partir de suspensions/dispersions en milieux organiques. Ce type de milieux est particulièrement adapté au procédé électrophorétique, à savoir une faible conductivité, une bonne stabilité chimique, une grande fenêtre de potentiel électrochimique. La faible conductivité des solvants organiques (quelques $\mu S.cm^{-1}$) limite l'échauffement du solvant, dû à l'effet Joule ainsi qu'un risque d'oxydation des électrodes.

Les solvants organiques restent cependant des milieux inflammables, pouvant être potentiellement dangereux pour la santé de l'Homme et l'environnement. Le point éclair des solvants organiques les plus utilisés (éthanol, propan-2-ol…) est souvent inférieur à 20 °C, nécessitant un contrôle drastique des conditions expérimentales et la mise en place de mesures de sécurités plus strictes notamment des ateliers respectant la règlementation ATEX (ATmosphères EXplosives). En outre, le coût d'utilisation des solvants organiques comme milieu de dispersion est généralement plus important que celui de l'eau.

IV.3.2.ii Milieux aqueux

Le principal inconvénient de l'utilisation de milieux aqueux pour la réalisation de dépôts électrophorétiques est la faible fenêtre de potentiel d'électro-inactivité de l'eau. Dès qu'une tension supérieure à 1,23 V (à pH = 0) est appliquée, l'électrolyse de l'eau est susceptible de se produire : l'eau se réduit à la cathode en dihydrogène et s'oxyde à l'anode en dioxygène. Les dégagement gazeux produits aux électrodes sont à l'origine d'un manque d'uniformité des dépôts, des pertes d'adhérence et peuvent entraîner la formation de pores et de fissures. Pour limiter le dégagement gazeux dû à l'électrolyse de l'eau, il est possible de jouer sur les paramètres liés au procédé de dépôt électrophorétique et notamment sur la forme du signal électrique (alternative, pulsée). En effet, un champ électrique alternatif est généralement utilisé pour limiter les effets de l'électrolyse de l'eau. L'ajout d'additifs à la suspension peut limiter les effets de l'électrolyse de l'eau (piégeurs d'hydrogène [37], hydroquinone [38]). Pour des substrats en acier, la réalisation de dépôts électrophorétiques anodiques peut conduire à une oxydation prématurée du substrat, tandis qu'une cataphorèse peut engendrer une fragilisation par l'hydrogène.

IV.3.3 Constante diélectrique

La constante diélectrique ou permittivité diélectrique (ε, en $F.m^{-1}$) est une caractéristique importante du milieu de dispersion dans le cas de dépôts électrophorétiques, car elle définit la capacité du liquide à dissocier les composés ioniques — elle est souvent rapportée à celle du vide (ε_0) et l'on parle alors de permittivité diélectrique relative, avec $\varepsilon_r = \varepsilon_{solvant}/\varepsilon_0$. Selon Powers [39], la valeur de la permittivité diélectrique relative de particules céramiques doit se trouver entre 12 et 25, afin de créer suffisamment de charges à la surface de l'oxyde nécessaires à l'obtention d'une bonne stabilité de la dispersion. Pour des plus faibles valeurs de constantes diélectriques relatives, la force ionique du milieu est trop faible et limite ainsi la création de charges en surface des particules. La migration sous champ électrique sera limitée et des phénomènes d'agglomération peuvent apparaître. A l'inverse, pour des valeurs de $\varepsilon_r > 25$, les composés ioniques sont facilement dissociés et la concentration en ions dans le milieu augmente, conduisant à une contraction importante de la double couche électrochimique, réduisant ainsi la mobilité électrophorétique et la stabilité de la dispersion.

IV.3.4 Origine de la charge de surface

IV.3.4.i Dans les milieux aqueux

Des particules solides immergées dans un milieu dispersant peuvent développer une charge électrique à leur surface. Il existe généralement quatre mécanismes impliqués dans la création

d'une densité de charge à la surface des particules (le détail de ces quatre mécanismes est décrit en Annexes I.1) :

- L'ionisation de groupes chimiques de surface ;
- L'adsorption d'ions ;
- La dissolution préférentielle ;
- La substitution isomorphe.

IV.3.4.ii Dans les milieux organiques

En raison d'une plus faible constante diélectrique des milieux organiques, la densité de charge de surface des particules dans ces milieux est limitée. Une tentative d'approche globalisée du comportement d'un soluté dans un solvant organique est faite par différentes auteurs [20], [40]. Malgré cela, Wang *et al.* [41] ainsi que Vandeperre *et al.* [40] montrent à travers la mesure de densité de charge de surface d'un certain nombre de poudres céramiques (oxydes, nitrures, carbures), que les mécanismes de formation de charges en milieu aqueux peuvent aussi s'appliquer aux milieux non aqueux.

IV.3.5 Interface particule / solution

Au voisinage d'une particule immergée, la distribution spatiale des espèces ioniques est affectée par la présence des charges à sa surface. La zone autour de la particule est nommée « double couche » électrochimique. Plusieurs modèles théoriques successifs ont été proposés afin de tenter de décrire cette double couche électrochimique.

Dans le modèle de Helmholtz l'interface solide / solution est considérée comme un simple condensateur composé de deux plans parallèles. Cette représentation ne prend en compte que les forces électrostatiques entre les espèces ioniques présentes dans l'électrolyte et la surface de la particule. Une amélioration du modèle d'Helmholtz est apportée par la prise en considération de l'agitation thermique sur la distribution de charge en solution.

Le modèle de Gouy-Chapman, développé indépendamment par Gouy [42] en 1910 et Chapman [43] en 1913, décrit l'existence d'une « couche diffuse » dans laquelle le mouvement des espèces ioniques est dicté par les différentes interactions électrostatiques et les mécanismes de diffusion. L'épaisseur de cette couche s'étend de quelques centaines de nanomètres à quelques microns. La principale limitation de ce modèle est liée au fait que les charges en solution sont réduites à de simples charges ponctuelles.

Le modèle de Stern [44] reprend les principes des deux modèles précédents en les combinant. L'interface solide / électrolyte est composée de deux zones distinctes (Figure 12). La première partie est la « couche compacte » ou couche de Stern. Dans cette zone où le potentiel varie de manière linéaire avec la distance (= couche compacte), les ions de charge opposée à la

surface de la particule sont structurés en une couche compacte de quelques nanomètres, voire inférieure. La deuxième partie correspond à la couche diffuse, zone dans laquelle la variation du potentiel peut suivre une décroissance de type exponentielle. Cette couche diffuse correspond à une zone de transition entre la couche compacte ordonnée et le reste de l'électrolyte complètement désordonné.

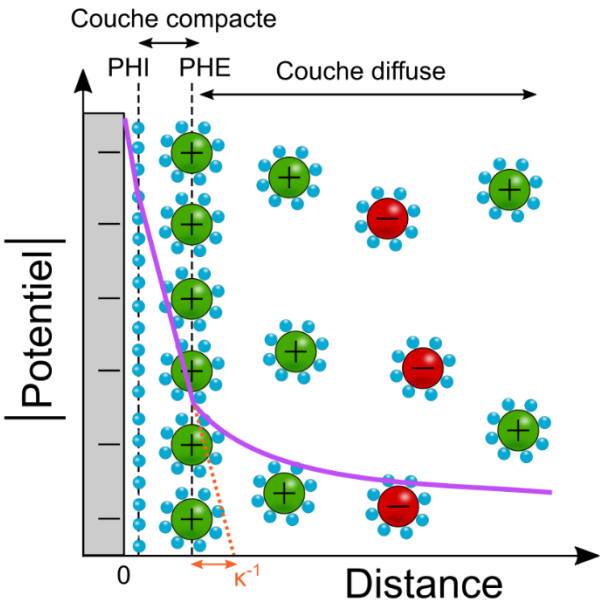


Figure 12 : Modèle de Stern de la double couche électrochimique avec la longueur de Debye κ^{-1} qui est détaillée en Annexe I.2 [44].

Grahame [45] complète le modèle de Stern en définissant des plans particuliers parallèles à la surface du solide. Le premier plan correspond au plan interne de Helmholtz (PIH). Ce PIH définit la zone où les ions non solvatés sont chimisorbés à la surface du solide. Le second plan est appelé le plan externe de Helmholtz (PEH). Ce plan représente la zone où les premiers ions entièrement solvatés sont présents (Figure 12).

Dans le cadre d'électrolytes disposant d'une trop grande force ionique, la partie diffuse de la double couche électrochimique est comprimée et peut entraîner une perte de stabilité (sédimentation et dépôt hétérogène) des particules. La longueur de Debye est détaillée en Annexe I.2.

IV.3.6 Potentiel zêta

Le potentiel zêta ou potentiel électrocinétique (ζ en mV) d'une particule correspond au potentiel électrique mesuré au plan de glissement entre la couche compacte et la couche diffuse. Ce plan de glissement est le plus souvent assimilé au plan de Helmholtz. Le signe et la valeur du potentiel zêta traduisent la densité de charges moyenne des particules en solution. Un potentiel zêta positif — particules chargées positivement — indique que le dépôt

électrophorétique se réalisera à la cathode et inversement. La valeur du potentiel est influencée par le pH et l'ajout d'additifs ioniques ou de polyélectrolytes [46]. Plus la valeur absolue du potentiel zêta est grande, plus les forces de répulsions électrostatiques entre les particules seront importantes. C'est pourquoi, un potentiel zêta de valeur absolue suffisamment élevée, en général supérieure à 30 mV, est un bon indicateur de la stabilité d'une suspension [47]. Pour de faibles valeurs absolues du potentiel zêta, les particules peuvent former des floculats, voire des agglomérats donnant lieu le plus souvent à une sédimentation des particules et l'obtention de dépôts inhomogènes.

IV.3.7 Chimie de surface des particules

En théorie, des particules de même nature sont censées présenter un potentiel zêta identique lorsqu'elles sont dispersées dans un même solvant. En pratique, des suspensions provenant de différentes poudres commerciales de même nature présentent très rarement des propriétés physico-chimiques identiques. En effet, des disparités très importantes peuvent être observées. Un exemple est décrit par König *et al.* [48] qui réalisent des DEP de particules d'alumine en milieu éthanol avec différentes poudres commerciales. Des valeurs de potentiel zêta allant de - 14 à + 92 mV ainsi que des pH allant de 1,9 à 10,4 sont mesurés. Ces résultats témoignent de la grande influence de la chimie de surface des particules sur les propriétés physico-chimiques des suspensions [49].

IV.3.8 Forces régissant la stabilité des dispersions solide-liquide

IV.3.8.i Mouvement brownien

Selon la taille des particules, le mouvement brownien, provenant de l'agitation thermique du solvant, peut suffire à les maintenir en suspension [36]. Mais dans la plupart des cas, les particules ont des tailles suffisamment importantes pour que le mouvement brownien devienne négligeable devant la gravité. En général, il est nécessaire de prendre en compte les différentes interactions ayant lieu entre les particules, telles que les interactions de Van der Waals et les interactions électrostatiques.

IV.3.8.ii Interactions entre particules

La théorie nommée DLVO est basée sur les travaux de quatre scientifiques Derjaguin, Landeau, Verwey et Overbeek (DLVO) qui ont abouti au développement d'une théorie sur la stabilité des systèmes colloïdaux. En effet, Derjaguin et Landeau en 1941 [50] puis Verwey et Overbeek en 1948 [51] proposent une théorie expliquant que la stabilité d'un système colloïdal est déterminée par l'action conjointe de forces moléculaires d'attraction — forces de Van der Waals — entre les particules, et de forces électrostatiques répulsives — force de Coulomb.

Les dernières se manifestent par le potentiel zêta décrit précédemment. Ainsi, dans la théorie DLVO, une énergie potentielle (U_{DLVO}) peut être décrite en fonction de la distance de séparation des particules, selon l'équation (*1*).

$$U_{DLVO} = U_R(r) + U_A(r) \quad (1)$$

La Figure 13 donne une représentation schématique de l'évolution de l'énergie potentielle de DLVO en fonction de la distance moyenne entre les particules.

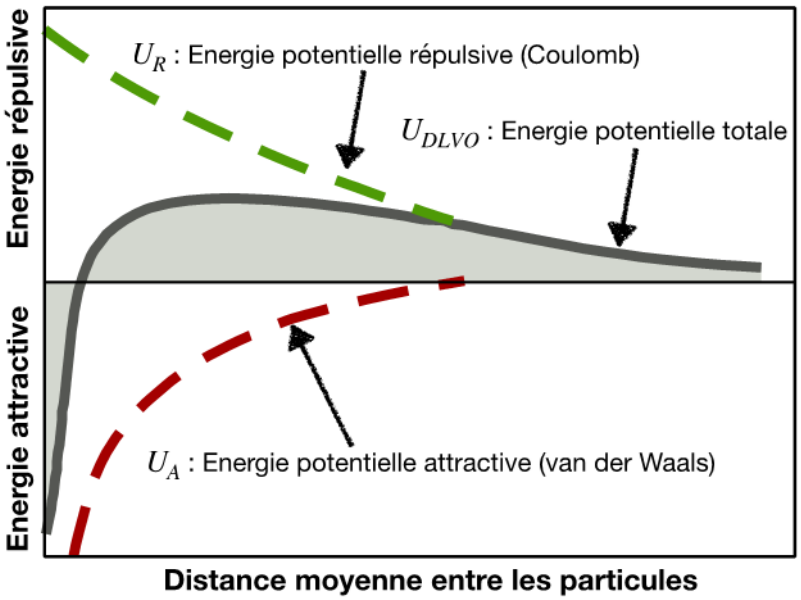


Figure 13 : Représentation schématique de l'énergie d'interaction en fonction de la distance moyenne entre deux particules en suspension

Les stratégies employées pour stabiliser les dispersions visent à maximiser l'énergie potentielle répulsive (U_R) et / ou augmenter la distance moyenne d'approche entre les particules.

IV.3.9 Stabilisation des suspensions par l'ajout d'additifs

Pour augmenter la stabilité d'une dispersion, il est possible d'ajouter des additifs à la suspension colloïdale. Ces additifs, aussi appelés dispersants, sont classés en différentes catégories, suivant l'effet induit : stérique, électrostatique et électrostérique (Figure 14)[52].

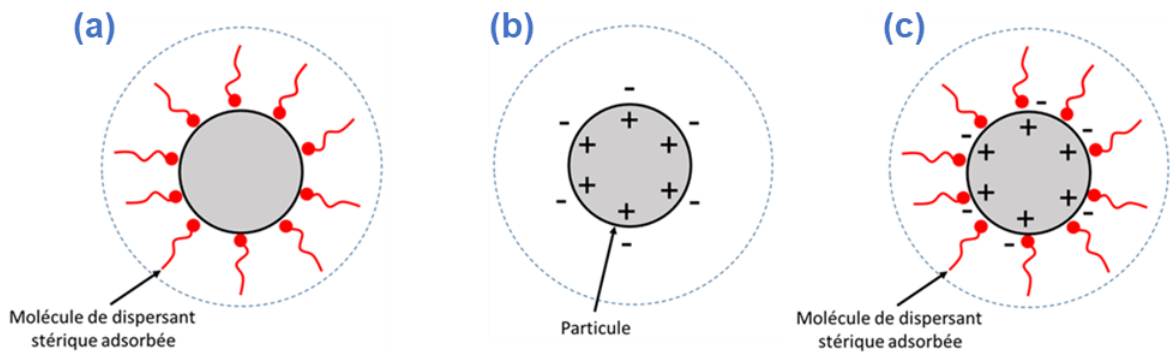


Figure 14 : Représentation schématique des trois modes de stabilisation des suspensions : (a) : stérique, (b) : électrostatique et (c) : électrostérique

IV.3.9.i Effet stérique

Les additifs ayant un effet stérique sont généralement des molécules comportant des fonctions à longues chaines carbonées [31]. Les molécules adsorbées créent un volume d'exclusion autour des particules aussi appelé encombrement stérique. Cet encombrement empêche physiquement les particules de s'agréger et permet donc de stabiliser la suspension [36]. Ce mécanisme est particulièrement utilisé dans les milieux alcooliques où la concentration en ions est faible [53]. L'ajout de dispersants stériques ne provoque généralement pas de modification du potentiel zêta des particules. L'effet d'un dispersant stérique peut être observé en réalisant des expériences de temps de sédimentation. On peut citer comme exemple le PVP (polyvinylpyrrolidone), le PVB (polyvinylbutyral)), qui sont des dispersants stériques couramment employés.

IV.3.9.ii Effet électrostatique ou ionique

Les additifs induisant un effet électrostatique sont des composés s'adsorbant à la surface des particules et permettent ainsi la création de charges de surface. Les forces de répulsion électrostatique ainsi créées entre les particules assurent une bonne stabilité à la suspension. Un additif bien connu est le diiode qui permet de créer des protons. Il est ajouté soit mélangé avec de l'acétone [53] [54] soit directement avec un alcool. Le mélange diiode-acétone offre un effet électrostatique particulièrement efficace [55]. Il permet d'ajouter une densité de charge positive additionnelle aux particules par adsorption de protons [56]. Les deux inconvénients principaux de ce mélange sont le faible temps d'effet, généralement quelques heures, et l'incorporation de diiode dans le dépôt qui peut modifier les propriétés recherchées [57]. Le triéthanolamine est un autre additif qui, dû à son caractère basique, permet de créer des protons en milieu organique [58] [59] [60]. Pour finir, les sels métalliques sont des additifs souvent retrouvés dans la littérature. Ces sels métalliques doivent être solubles dans le solvant et doivent pouvoir s'adsorber en surface des particules. Sans adsorption, ces ions agissent comme un électrolyte : ils augmentent la force ionique, ils diminuent les répulsions électrostatiques et facilitent l'agglomération [57]. D'après Ata *et al.* [57], les ions métalliques

adsorbés sur les particules participent généralement aux réactions aux électrodes et s'incorporent dans le revêtement en formant les hydroxydes ou oxydes correspondants. La concentration molaire en sel généralement ajouté à la dispersion est de l'ordre de 10^{-3} mol.L^{-1}. Comme le décrit Lau *et al.* [61], au-delà d'une certaine gamme de concentration, une force ionique trop importante entraîne une contraction de la double couche électrochimique des particules, à l'origine d'une diminution de la mobilité électrophorétique de ces dernières [61], menant à une déstabilisation de la dispersion.

IV.3.9.iii Effet électrostérique

L'effet électrostérique combine l'effet de l'encombrement stérique, dû à l'adsorption des molécules, et de la répulsion électrostatique due à la charge de ces molécules adsorbées. La stabilisation d'une suspension par cet effet est généralement plus efficace que les autres types de stabilisation pris individuellement. Les additifs entraînant un effet électrostérique sont des polyélectrolytes, c'est-à-dire des polymères chargés, comme le PEI, polyethylenimine [62] [63], qui se charge positivement en milieu acide ou encore le PAA poly(acide acrylique), l'aminopropyltrimethoxysilane (APTMS) [53][64]. Il existe aussi des polyélectrolytes anioniques comme le PAZO [65] par exemple.

IV.3.9.iv Conclusion sur les dispersants

Les additifs entraînant des effets stérique et électrostériques sont généralement des composés organiques présentant l'inconvénient d'être incorporés lors du dépôt des particules, en raison de leurs liaisons avec ces dernières. La réalisation d'un traitement thermique, à des températures supérieures à 200 °C, entraîne une thermolyse de ces composés organiques. Ils peuvent être à l'origine de l'apparition de défauts dans le revêtement. Les dispersants électrostatiques / ioniques présentent l'avantage de former des protons qui ne s'incorporent pas dans le dépôt ou alors généralement sous la forme d'hydroxydes (sels solubles), se transformant en oxyde après traitement thermique. Les additifs sont généralement introduits en faible quantité. Leur ajout doit donc se faire de manière maitrisée puisque des concentrations trop élevées ont un effet délétère conduisant à une déstabilisation de la suspension.

IV.3.10 Migration et mobilité électrophorétique

Les particules dispersées et présentes en suspension sont entourées par des ions de charge opposée. Lors de l'application d'un champ électrique, les contre-ions ont avoir tendance à se déplacer dans le sens opposé aux particules tandis qu'ils sont aussi attirés par les particules. Ce double effet a pour conséquence de déformer la double couche électrochimique comme le montre la Figure 15.

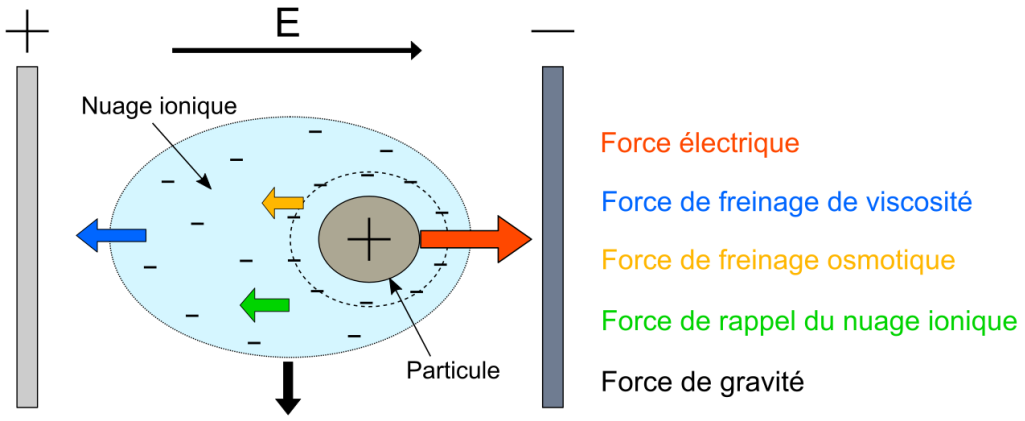


Figure 15 : Représentation schématique de la déformation de la double couche électrochimique d'une particule lors de l'application d'un champ électrique

La vitesse de migration des particules ne sera donc pas uniquement liée à leur charge de surface mais aussi à leur environnement ionique en suspension. Il existe une force motrice proportionnelle au champ électrique et trois forces dites de freinage qui vont s'opposer au déplacement (Figure 15). L'explication de ces forces ainsi que le modèle de Henry, formalisant la mobilité électrophorétique, sont détaillés en Annexe I.3.

A l'état stationnaire, la vitesse moyenne de migration des particules en suspension dans un milieu de dispersion liquide sous l'effet d'un champ électrique est donnée par la relation (2).

$$v = \mu_e E_{sus} \quad (2)$$

Avec « v » la vitesse des particules en $m.s^{-1}$, « μ_e » la mobilité électrophorétique des particules en $m^2.s^{-1}.V^{-1}$ et « E » le champ électrique dans la suspension en $V.m^{-1}$. L'unité de mobilité électrophorétique usuelle retrouvée est $\mu m.cm.V^{-1}.s^{-1}$, ce qui montre bien la vitesse de migration de la particule ($\mu m.s^{-1}$) par unité de champ électrique ($V.cm^{-1}$).

IV.3.11 Conductivité des suspensions

Selon Ferrari et Moreno [66], la conductivité des suspensions est un facteur clef dans le cas de la mise en place d'un procédé de dépôt électrophorétique. Il existe une plage de conductivité où les dépôts électrophorétiques sont homogènes en épaisseur, quelle que soit la géométrie du substrat revêtu. Ce paramètre sera détaillé dans la section V.3. Cependant, une valeur de conductivité trop élevée (plusieurs centaines de µS/cm dans des solvants alcooliques) conduit à une déstabilisation de la dispersion et une réduction de la vitesse des particules donc de la croissance du dépôt [56].

IV.3.12 Viscosité des suspensions

La viscosité des suspensions doit, si possible, rester modérée (< 10 mPa.s) afin que les forces de frottements exercées sur les particules ne soient pas trop importantes. Le choix du solvant joue donc un rôle important. En outre, les suspensions sont peu chargées en particules, ce qui limite leur viscosité [66]. Cependant, pour des suspensions ayant de forts taux de charges, la viscosité peut atteindre des valeurs relativement conséquentes (plusieurs dizaines de mPa.s). Une trop grande viscosité peut réduire la mobilité électrophorétique des particules mais peut cependant améliorer la stabilité des suspensions. Lors de la formulation de la suspension, il s'agira de trouver le meilleur compromis en terme de viscosité.

IV.3.13 Concentration en particules

De manière générale, la cinétique de dépôt électrophorétique croît, selon la relation de Hamaker (voir équation (3) en page suivante), proportionnellement à la concentration en particules dans la dispersion.

IV.3.14 Effets de la taille et de la morphologie des particules

En théorie, pour une même chimie de surface, le potentiel zêta est indépendant de la taille des particules [67], [68]. Concernant la cinétique de dépôt, d'après Von Holt [69], la vitesse de dépôt est quasiment indépendante de la taille des particules. De manière générale, dans un revêtement composé de particules, d'après Mosser [1], une distribution étroite en taille de particules a tendance à favoriser la formation du phénomène de « mud cracking » (faïençage du type « boue séchée » du revêtement) à l'origine de fissures et de cloquages. Selon l'auteur [1], il est communément admis qu'une distribution large en taille de particules contribue à réduire la susceptibilité à fissurer. Les contraintes mécaniques d'un dépôt seraient mieux réparties avec un mélange contenant des particules de tailles différentes que dans un mélange possédant des particules de distribution monomodale. Autre point, le facteur de forme, rapport entre la longueur et la largeur des particules, joue un rôle dans l'empilement des particules. Bien que le seuil de percolation soit plus faible pour des particules à haut facteur de forme (nano-fils, fibres, …) que pour des particules à facteur de forme proche de 1 (sphère) [70], l'utilisation de particules à haut facteur de forme peut entrainer une hétérogénéité d'orientation dans un dépôt – et donc des défauts type porosité – contrairement à des particules sphériques, par exemple.

IV.4. Paramètres de dépôt électrophorétique

IV.4.1 Champ électrique appliqué

Il est préférable de piloter les dépôts en tension et non en courant pour s'affranchir de la connaissance précise de la surface de la pièce à revêtir. Dans le cas d'un montage à électrode plane parallèle, le champ électrique correspond à la tension divisée par la distance entre les deux électrodes.

Le principal inconvénient de l'utilisation de milieux aqueux pour la réalisation de dépôts électrophorétiques est la faible fenêtre de potentiel d'électro-inactivité de l'eau. L'utilisation d'une tension alternative pour la réalisation de dépôt électrophorétique dans les milieux aqueux est connu pour limiter le dégagement de gaz dû aux réactions d'électrolyse de l'eau [71] [72]. Dans le cas général de DEP réalisé en milieux organiques, la masse des dépôts évolue linéairement avec le champ électrique appliqué, comme prédit par la relation d'Hamaker [73]. Dans le cas de suspension avec des additifs comme des sels solubles, l'augmentation du champ électrique appliqué entraîne une augmentation de la porosité des dépôts, probablement causée par l'accroissement des cinétiques des réactions électrochimiques.

IV.4.2 Temps de dépôt

Le temps d'application du champ électrique est un paramètre important. En effet, suivant les différentes cinétiques de dépôt, il peut exister une durée limite de dépôt à partir de laquelle la masse du revêtement n'augmente plus [30]. Cette limitation de masse observée peut avoir plusieurs origines qui sont détaillées par différents modèles cinétiques.

IV.5. Cinétique des dépôts électrophorétiques

Différents modèles cinétiques des DEP sont formalisés dans la littérature. L'écart à la linéarité — modèle de Hamaker — provient de l'établissement de gradients locaux de potentiel issus d'un gradient de concentration et/ou de résistivité. Pour des temps de dépôt plus longs, un appauvrissement de la solution en particules mènera également à une réduction drastique de la vitesse de dépôt.

IV.5.1 Modèle linéaire : Hamaker

En 1940, Hamaker [73] met en évidence l'existence d'une dépendance entre la masse déposée et la quantité de charge circulant dans le circuit électrique servant au dépôt électrophorétique. Cette découverte conduit Hamaker à proposer une relation (3) liant proportionnellement la masse déposée (m_{dep} en g.m^{-2}) avec la concentration en particules dans la suspension (C en g.m^{-3}), le temps de dépôt (t en s), la mobilité électrophorétique des

particules (μ_e en m².V^{-1}.s^{-1}), et le champ électrique dans la suspension (E_{sus} en V.m^{-1}), dans le cadre d'une géométrie plane, pour des temps courts (quelques dizaines de secondes).

$$m_{dep}\,(t) = \mu_e\, E_{sus}\, C\, t \qquad (3)$$

Dans le cas où il n'y pas de chute de potentiel aux électrodes, le champ électrique dans la suspension est égal au champ électrique appliqué. Dans cette approche, la concentration en particules est supposée constante au cours du temps de dépôt, ce qui, en pratique, n'est plus acceptable pour des temps de dépôt suffisamment longs.

IV.5.2 Modèles non linéaires

Trois grands types de limitations peuvent entraîner la diminution de la vitesse de dépôt au cours du temps : l'établissement d'un gradient de concentration, d'un gradient de résistivité et/ou un appauvrissement de la solution en particules.

IV.5.2.i Limitation par la concentration en particules

Cette limitation peut provenir d'un gradient local de concentration — limitation diffusionnelle — et/ou par un appauvrissement de la suspension. Contrairement au premier cas de figure, lors de l'appauvrissement, la concentration en particules est homogène.

Limitation diffusionnelle

Dans ce scénario, la vitesse de dépôt est contrôlée par le flux de diffusion. La masse déposée par unité de temps diminue au cours du dépôt. Baldisserri *et al.* [74] proposent un modèle diffusif (4), dans le cas pratique d'un dépôt réalisé à potentiel constant, reliant proportionnellement la densité de courant à l'inverse de la racine carrée du temps de dépôt.

$$j(t) = \frac{q\, D^{1/2} C}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \qquad (4)$$

Avec $j(t)$ la densité de courant (A.m^{-2}), q la quantité d'électricité par mol (C.mol^{-1}), D le coefficient de diffusion, C la concentration au sein de la suspension (mol.m^{-3}) et t la durée de dépôt (s) et $t > 0$. On remarque que $j(t)$ est directement proportionnelle à t$^{-1/2}$. Ce modèle reprend l'équation de Cottrell utilisée dans le domaine des réactions rédox réversibles.

Dans le cas où la masse est seulement limitée par la diffusion des particules, il est possible de reprendre le modèle linéaire d'Hamaker (relation (3)) et de remplacer le champ électrique par le produit de la densité de courant circulant dans la suspension et de la résistivité de la suspension (relation (5)).

$$m_{dep}\,(t) = \mu_e\, j(t)\, r_{sus}\, C\, t \qquad (5)$$

Avec m_{dep} la masse déposée (g.m^{-2}), t le temps de dépôt (s), μ_e la mobilité électrophorétique des particules (m².V^{-1}.s^{-1}), $j(t)$ la densité de courant (A.m^{-2}), r_{sus} la résistivité de la suspension, supposée constante (Ω.m) et C la concentration en particules dans la suspension, supposée constante (g.m^{-3}).

Appauvrissement de la suspension

Au cours d'un dépôt électrophorétique, la formation du dépôt appauvrit progressivement la matière en suspension. Il y a alors une baisse de la concentration globale de la suspension non négligeable pour des temps de dépôt suffisamment longs. Sarkar et Nicholson [30] en 1996 proposent des améliorations du modèle cinétique développé par Hamaker en considérant cette diminution de la concentration en particules au cours du temps (relation (6)).

$$\frac{dm_{dep}}{dt} = S\,\mu_e\,E\,C(t) \tag{6}$$

Avec m_d la masse du dépôt (g), t le temps de dépôt (s), S la surface du dépôt (m²), μ_e la mobilité électrophorétique des particules (m².V^{-1}.s^{-1}), E le champ électrique appliqué (V.m^{-1}) et C la concentration en particules (g.m^{-3}).

Le terme m_0 correspond à la masse initiale en particules dans la suspension et V le volume de la solution. La concentration initiale C_0 en particules correspond à (m_0 / V). Par ailleurs, il est supposé qu'aucun phénomène de sédimentation n'est présent et donc ne vient modifier la concentration en particules dans la suspension. Cette condition limite permet d'obtenir la solution à l'équation (7).

$$m_d(t) = m_0\left(1 - e^{-k\,t}\right) \tag{7}$$

Avec k une constante cinétique de premier ordre (s^{-1}) qui est défini par $k = \tau^{-1} = \frac{A\,\mu_e\,E}{V}$, A la surface de dépôt (m²), μ_e la mobilité électrophorétique (m².V^{-1}.s^{-1}), E le champ électrique appliqué (V.m^{-1}) et V le volume de la suspension (m³).

IV.5.2.ii Limitation par la résistivité du dépôt

Lors de la réalisation d'un DEP, à partir d'une suspension de particules isolantes, la formation du dépôt engendre une augmentation de la résistance électrique entre le substrat et la suspension. La présence de cette résistance de dépôt cause une chute de tension au travers du dépôt en cours de traitement, entraînant une diminution du champ électrique au travers de la suspension. Le champ électrique dans la suspension n'est plus égal au champ électrique appliqué. En conséquence, la vitesse de dépôt diminue au cours du temps.

Baldisserri *et al.* [74] ont développé un modèle résistif dans lequel les phénomènes diffusionnels et d'appauvrissement ne sont pas limitants. Dans le cadre d'un dépôt électrophorétique piloté en potentiel dans une cellule avec des électrodes planes et parallèles, si la relation entre la masse déposée et la charge électrique consommée est linéaire alors l'évolution de la densité de courant en fonction du temps est décrite par la relation (8).

$$j(t) = \frac{j_0}{\sqrt{1 + \frac{2 j_0^2 m_{dep}}{U_{app} Q} \left(\frac{r_{dep}}{\rho_{dep}}\right) t}} \quad (8)$$

Avec $j(t)$ la densité de courant (A.m^{-2}), j_0 la densité de courant au temps initial (A.m^{-2}), m_{dep} l la masse déposée (kg), Q la charge électrique consommée (C), U la tension appliquée (V), r_{dep} la résistivité du dépôt (Ω.m), ρ_{dep} la masse volumique du dépôt (kg.m^{-3}) et t la durée du dépôt (s). On constate que le rapport $[j_0/j(t)]^2$ est directement proportionnel à t. Si la courbe représentant l'évolution de ce rapport en fonction du temps est une droite alors la densité de courant est contrôlée par l'augmentation de la résistance du dépôt.

Dans le cas où la masse est seulement limitée par la résistivité du dépôt, il est possible de reprendre le modèle d'Hamaker en remplaçant le champ électrique par le produit de la densité de courant et de la résistivité de la suspension (équation (3)).

IV.5.2.iii Couplage de limitations par appauvrissement et par résistivité du dépôt

En pratique, les dépôts peuvent être limités par une combinaison de plusieurs contraintes. La combinaison la plus fréquemment retrouvée est une double limitation à la fois par la diminution significative de la concentration [30] et par la résistivité du dépôt [74]. Le modèle d'appauvrissement de Sarkar et Nicholson (équation (7)) est donc adapté en tenant compte de la diminution du champ électrique. La constante cinétique k n'est donc plus constante (équation (7)).

Ferrari *et al.* [75] reprennent le modèle d'appauvrissement de Sarkar et Nicholson (relation (7)) en prenant en compte la limitation par résistivité du dépôt en remplaçant le champ électrique au travers de la suspension par le produit de la densité de courant circulant dans la cellule et de la résistivité de la suspension (Loi d'Ohm) (équation (9)).

$$k = \frac{A\, \mu_e\, E_{sus}}{V} = \frac{\mu_e I r_{sus} C_0}{m_0} \quad (9)$$

Avec k la constante cinétique (s^{-1}), μ_e la mobilité électrophorétique ($m^2.s^{-1}.V^{-1}$), E_{sus} le champ électrique au travers de la suspension ($V.m^{-1}$), V le volume de la suspension (m^3), r_{sus} la résistivité de la suspension (Ω.m), I le courant circulant dans la cellule (A), C_0 la concentration initiale en particules ($kg.m^{-3}$) et m_0 la masse initiale en particules dans la suspension (kg).

Anné *et al.* [76] reprennent aussi le modèle de Sarkar et Nicholson et proposent une description prenant en compte la diminution du champ électrique au cours du temps et un facteur de correction pour des suspensions très concentrées. La variation instantanée de la masse est définie par la relation suivante (10).

$$\frac{dm_{dep}}{dt} = f\mu_e \frac{I}{\sigma_{sus}} C \frac{\phi_d}{\phi_d - \phi_s} \quad (10)$$

Avec m_{dep} la masse déposée (g), t le temps de dépôt (s), f un facteur rendant compte du fait que toutes les particules arrivant à l'électrode ne participent pas à la formation du dépôt ($f \leq 1$), μ_e la mobilité électrophorétique ($m^2.V^{-1}.s^{-1}$), I le courant (A), σ_{sus} la conductivité de la suspension ($S.m^{-1}$), C la concentration en particules ($g.m^{-3}$), ϕ_d la fraction volumique de poudre dans la suspension et ϕ_s la fraction volumique de poudre dans le dépôt.

Ferrari *et al.* [75] proposent un modèle « résistif » afin de tenir compte de l'écart à la linéarité de la cinétique de dépôt électrophorétique. Ce modèle prend un compte le modèle de Hamaker (temps de dépôt courts) ainsi que le modèle de Sarkar et Nicholson, pour les temps plus longs. L'équation (11) ci-dessous donne l'évolution de la prise de masse au cours du temps, comme proposée par les auteurs.

$$m_{dep}(t) = m_0 \left(1 - \frac{1}{1 + \frac{r_0}{r_\infty}(e^{t/\tau_\infty} - 1)} \right) \quad (11)$$

Avec $m_{dep}(t)$ la masse du dépôt à l'instant t (kg), m_0 la masse initiale en particules dans la suspension (kg), r_0 la résistivité initiale de la suspension (Ω.m), r_∞ la résistivité de la suspension pour un temps infini (Ω.m) et τ_∞ le temps caractéristique quand $r = r_\infty$. Dans le cas où $r_\infty = r_0$ alors le modèle de Sarkar et Nicholson est retrouvé et si $t \ll \tau_\infty$ la solution devient celle du modèle linéaire proposé par Hamaker.

IV.5.3 Résumé graphique

Sarkar et Nicholson [30] ont finalement décrit graphiquement les différentes cinétiques en fonction des différentes limitations. Sur la Figure 16, la courbe A représente l'évolution de la masse déposée piloté en potentiel sans aucune limitation (modèle d'Hamaker). Pour le même mode de dépôt, la courbe B montre uniquement l'effet de la diminution de la concentration en particules (appauvrissement) de la suspension, due au dépôt en cours de formation (modèle

de Sarkar et Nicholson). Les courbes C et D sont tracées pour des dépôts effectués à tension constante prenant en compte la résistivité du dépôt et en considérant respectivement que la concentration en particules est constante (C) ou que celle-ci diminue au cours du temps (D).

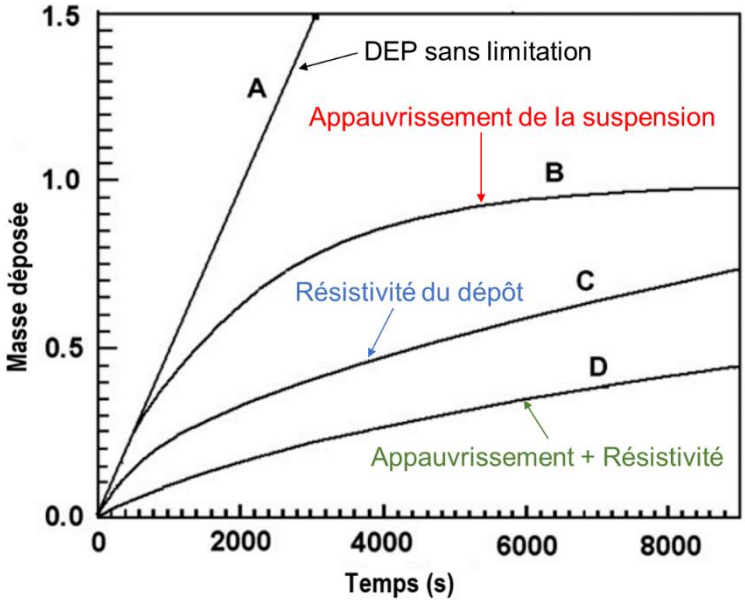


Figure 16 : Représentation graphique de l'évolution de la masse déposée par DEP au cours du temps en fonction des limitations possibles. Figure extraite et modifiée [30].

Pour les courbes B, C et D, il est possible de définir un temps appelé *temps critique*, correspondant au moment où la masse déposée par unité de temps diminue significativement. Ce temps critique reste difficilement définissable pour les courbes C et D. Il existe des études complémentaires [20] venant compléter ces modèles cinétiques, en prenant notamment en compte la géométrie des électrodes.

IV.5.4 Modèles et limitations

Tous les modèles précédents sont développés pour des suspensions où le solvant et les électrodes sont inertes et stables sous polarisation. Ces modèles ne prennent pas en compte l'existence de réactions électrochimiques parasites, telle que l'électrolyse de l'eau et/ou des réactions impliquant le substrat (corrosion…). Ces modèles sont souvent satisfaisants lorsque le solvant utilisé est organique, les réactions d'électrolyse étant négligeables. En revanche, pour des suspensions aqueuses, Moreno et Ferrari [77] montrent que tous ces modèles restent insuffisants. En effet, les phénomènes aux interfaces - électrolyse de l'eau ou encore augmentation de la température du solvant due au passage du courant – ne sont pas pris en compte.

IV.5.5 Conclusion

Il existe plusieurs types de limitations venant diminuer la vitesse de dépôt au cours du temps : la limitation diffusionnelle, l'appauvrissement de la suspension et la résistivité du dépôt. La limitation la plus importante concerne la résistivité du dépôt. En effet, les suspensions sont généralement suffisamment chargées en poudre pour que la réalisation d'un ou plusieurs dépôts n'engendre pas de diminution significative de la concentration en particules. De plus, le phénomène de diffusion ne semble pas limitant pour des gammes de champs électriques modérés (< centaine de $V.cm^{-1}$) [53]. Ces modèles théoriques ne sont cependant pas suffisants pour expliquer des situations plus complexes comme dans les milieux aqueux par exemple.

V. Passage sur pièces de forme complexe : détermination du paramètre clef

La limitation par appauvrissement peut être évitée en déposant une masse négligeable devant la masse introduite dans la suspension. La limitation diffusionnelle est peu retrouvée dans la littérature et concerne généralement les suspensions très chargées [78]. La limitation par la résistivité du dépôt est celle qui est classiquement retrouvée et entraîne la formation d'une différence de potentiel au travers du dépôt au cours du procédé électrophorétique.

V.1. Différence de potentiel de dépôt

Lorsqu'une tension est appliquée aux bornes d'une cellule de dépôt électrophorétique, en première approche, la tension peut être estimée comme répartie entre l'interface des électrodes avec le dépôt et/ou la suspension, le dépôt en cours de formation et la suspension. La chute de potentiel à l'interface de la contre-électrode / suspension est supposée négligeable devant les autres chutes de potentiel. La chute de potentiel à l'interface électrode de dépôt / suspension est regroupée avec la chute de tension liée au dépôt. Sur la Figure 17 sont représentées les différentes tensions considérées [76].

Comme montré sur la Figure 17, la tension appliquée aux bornes des deux électrodes (U_{app} en V) est égale (relation (12)) à la somme de la chute de potentiel à l'interface de l'électrode de dépôt (U_{dep} en V) et celle au travers de la suspension (U_{sus} en V) [79]:

$$U_{app} = U_{dep} + U_{sus} \quad (12)$$

Quand la différence de potentiel au travers du dépôt augmente, celle au travers de la suspension diminue en conséquence, et inversement.

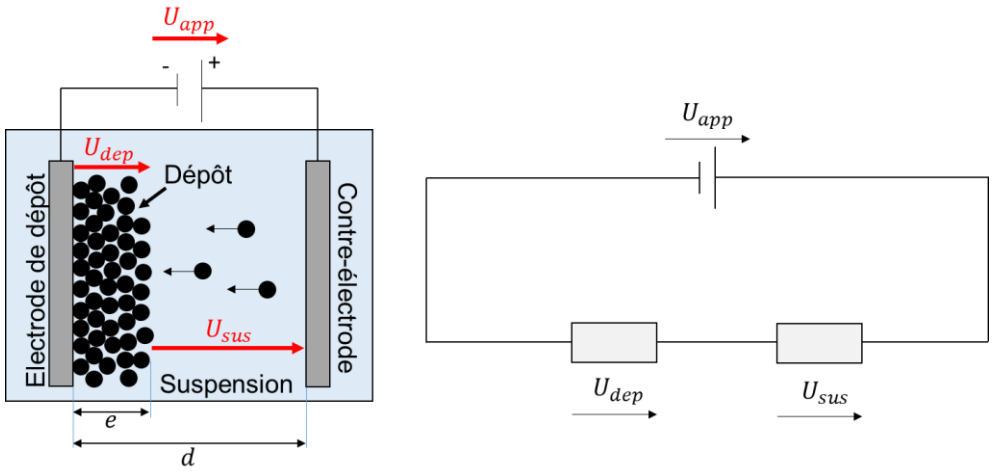


Figure 17 : Représentation schématique d'une cellule de DEP et de son circuit électrique équivalent [76]

Le champ électrique résiduel au travers de la suspension est défini par la relation (13).

$$E_{sus} = \frac{U_{sus}}{d - e} \tag{13}$$

Avec E_{sus} le champ électrique au travers de la suspension (V.cm^{-1}), U_{sus} la différence de potentiel dans la suspension (V), d la distance entre les électrodes (cm) et e l'épaisseur du dépôt (cm). Le champ électrique étant supposé homogène dans toute la suspension, sa mesure peut être réalisée en tout point de la suspension.

V.2. Origine du paramètre clef

La chute de tension au travers du dépôt (ainsi que celle dans la suspension) est composée de deux contributions (Figure 18) :

- La phase solide : résistivité intrinsèque de la poudre composant le dépôt ;
- La phase liquide : résistivité du milieu de dispersion (solvant et additifs) ainsi que la polarisation aux électrodes due à la présence d'ions dissous ou d'additifs dans le solvant [80] (gradient de concentration ou réactions électrochimiques).

En termes de résistances (Figure 19), la résistance totale de la cellule R_{tot} au cours du dépôt dépend de la résistance apparente du dépôt R_{dep} et de la résistance apparente de la suspension R_{sus} (équation (14)) [81].

$$R_{tot} = R_{dep} + R_{sus} = \frac{R_{dep}^{md} R_{dep}^{p}}{R_{dep}^{md} + R_{dep}^{p}} + R_{sus} \tag{14}$$

La résistance apparente du dépôt est en réalité composée de deux contributions : l'une liée à la poudre R_{dep}^{p} et l'autre liée au milieu de dispersion R_{dep}^{md}.

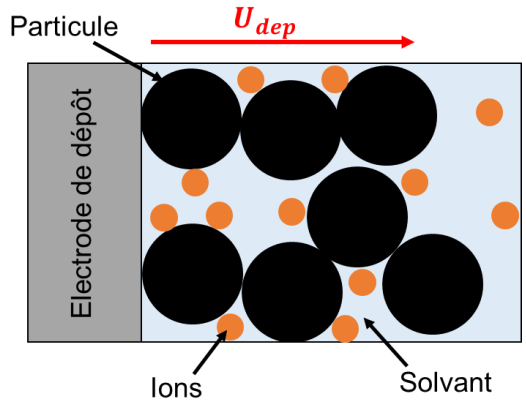


Figure 18 : Différentes contributions de la chute de potentiel dans le dépôt

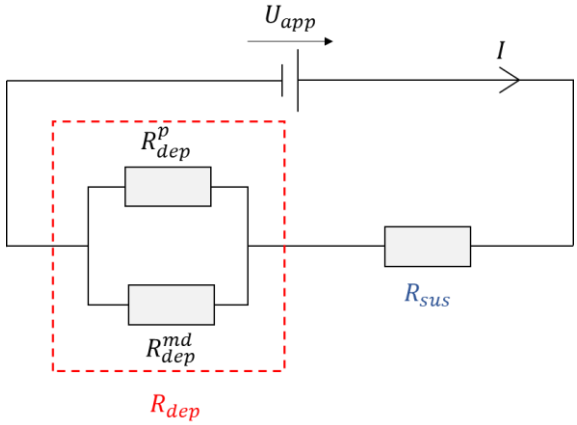


Figure 19 : Contributions sur les résistances du dépôt et de la suspension

Le dépôt étant poreux, la résistivité apparente du dépôt peut être considérée comme la combinaison en parallèle de la résistivité de la poudre et de celle du solvant (incluant les sels et autres éléments ajoutés) présent dans la porosité du dépôt [82]. C'est pour cela, qu'il n'est pas possible de mesurer directement la résistivité du dépôt au cours du procédé, mais uniquement la résistivité apparente, une combinaison de la résistivité de la poudre constitutive du dépôt et du solvant dans la porosité.

Cependant, ce n'est pas la résistivité apparente du dépôt qui influence directement l'amplitude du gradient de potentiel au travers de la couche mais le rapport entre la résistivité apparente du dépôt et celle de la suspension. Anné *et al.* [83] définissent la grandeur Y représentant le rapport des résistivités ou des conductivités de la suspension et du dépôt (15).

$$Y = \frac{r_{sus}}{r_{dep}} = \frac{\sigma_{dep}}{\sigma_{sus}} \tag{15}$$

Avec r_{dep} la résistivité du dépôt (Ω.cm), r_{sus} la résistivité de la suspension (Ω.cm), σ_{sus} la conductivité de la suspension (S.cm^{-1}) et σ_{dep} la conductivité du dépôt (S.cm^{-1}). Comme le présente la Figure 20, quand la conductivité de la suspension est très grande devant la conductivité du dépôt ($Y \ll 1$) alors la chute de potentiel dans le dépôt est très importante et donc le champ électrique dans la suspension est très faible.

Sarkar et Nicholson [30] formalisent le résultat de Anné *et al.* [83] en définissant le champ électrique au travers de la suspension à partir des conductivités de la suspension et du dépôt (équation (16)).

$$E_{sus} = \frac{U_{app}}{d + e\,(\frac{\sigma_{sus}}{\sigma_{dep}} - 1)} \tag{16}$$

Avec U_{app} (V) la tension appliquée entre les deux électrodes ; d (cm) la distance entre les deux électrodes ; σ_{sus} et σ_{dep} (Ω.cm) les conductivités de la suspension et du dépôt respectivement et e l'épaisseur du dépôt (cm).

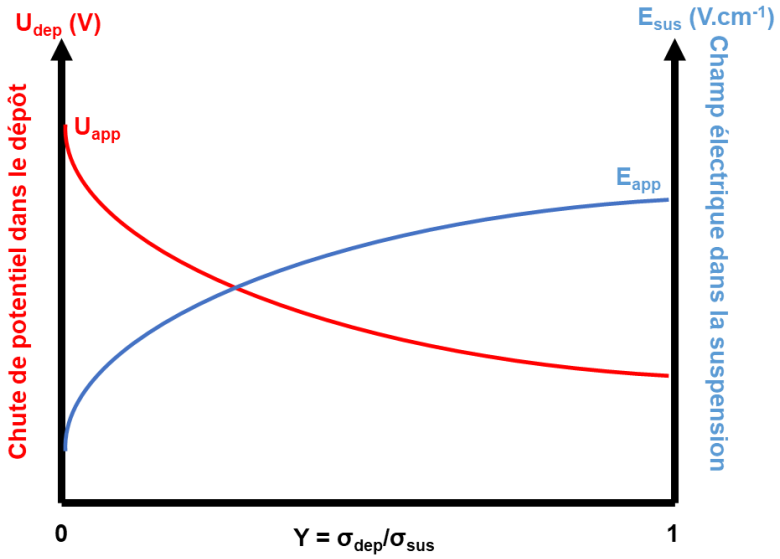


Figure 20 : Evolution de la différence de potentiel dans le dépôt (axe à gauche) et l'amplitude du champ électrique dans la suspension (axe à droite) en fonction du rapport Y. Anné et al. [83]

Le rapport des conductivités ne peut pas être déterminé simplement, car la conductivité du dépôt immergé pendant le dépôt n'est pas mesurable directement. C'est pourquoi les auteurs dans la littérature présentent généralement les données en fonction de la conductivité de la suspension, seule valeur mesurable expérimentalement.

V.2.1 Pour une même formulation

Des auteurs ont montré que, pour une même formulation de suspension (même poudre d'Al_2O_3, même solvant éthanol et mêmes additifs), l'augmentation de la concentration en additifs électrostatiques, toutes choses étant égales par ailleurs, entraîne un accroissement de la conductivité de la suspension de 3,2 à 67 µS/cm [82]. Comme le montre la Figure 21, plus σ_{sus} est grand et plus E_{sus} diminue rapidement et intensément. Par exemple, pour un champ électrique appliqué de 20 $V.cm^{-1}$, à 600 s, le champ électrique dans la suspension est d'environ 18 $V.cm^{-1}$ pour 3,2 µS/cm et de 8 $V.cm^{-1}$ pour 38 µS/cm [82].

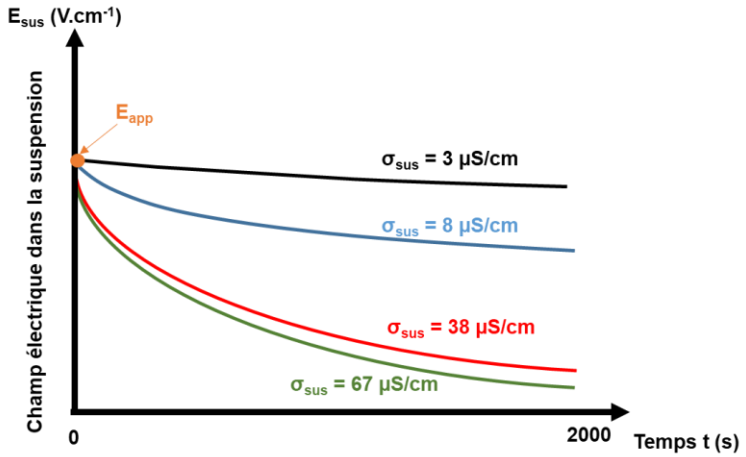


Figure 21 : Champ électrique au travers de la suspension en fonction du temps de dépôt, pour différentes conductivités d'une suspension d'Al_2O_3 dans de l'éthanol additionné de HNO_3 et H_2O [82]

Le champ électrique dans la suspension diminue d'autant plus que la conductivité de la suspension augmente, et donc que le rapport $\sigma_{sus}/\sigma_{dep}$ s'accroît. Le niveau de décroissance ne semble, pour autant, pas linéaire et semble atteindre un palier pour des grandes valeurs de conductivité de suspension (< 38 µS/cm dans le cas présent).

V.2.2 Pour des formulations différentes

La Figure 22 compare différentes formulations de suspension pour une même poudre d'alumine : une suspension d'Al_2O_3 dans un mélange de methylethylketone (MEK) et de n-butylamine (BA) et des suspensions d'Al_2O_3 dans de l'éthanol (Eth) additionnées de différents additifs ioniques : acide acétique (CH_3COOH) et acide nitrique (HNO_3) [84].

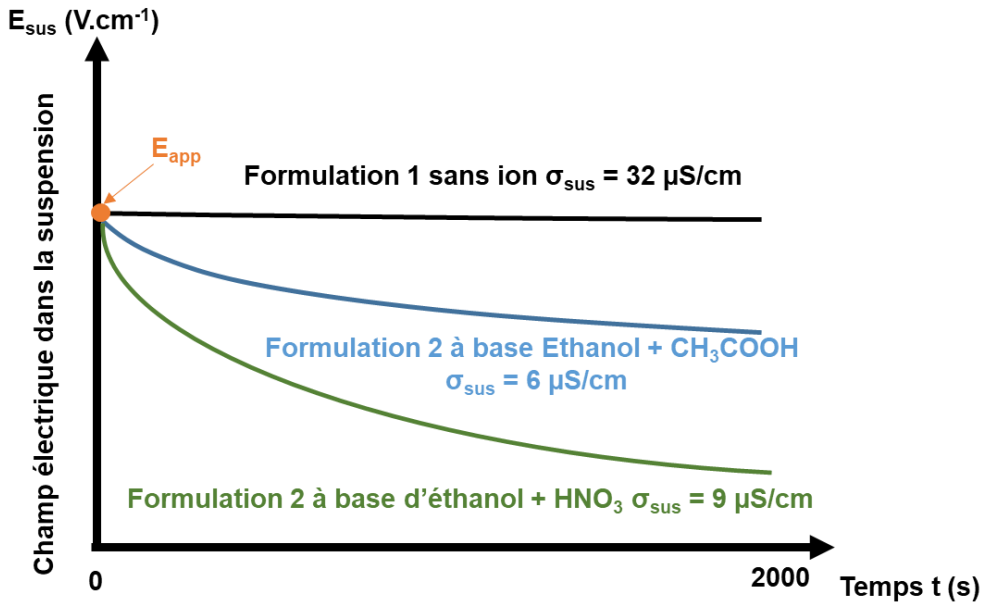


Figure 22 : Evolution du champ électrique au travers de la suspension en fonction du temps de dépôt, pour différentes formulations [84]

Comme le montre la Figure 22, la suspension d'Al_2O_3 dans un mélange de MEK et de BA (Formulation 1) présente la conductivité de suspension la plus importante (32 µS/cm), parmi celles testées. Pour cette formulation, le champ électrique dans la suspension est environ égal au champ électrique appliqué. L'absence d'espèces ioniques dans cette suspension explique que la diminution du champ électrique au travers de la suspension soit très faible. La masse déposée évoluera de manière linéaire avec le temps. Pour les autres suspensions à base d'éthanol mais contenant des additifs de natures différentes (Figure 22), les valeurs respectives de conductivité de la suspension ne permettent pas de classifier l'amplitude de la diminution du champ électrique. Cela montre que la mesure de la conductivité de la suspension seule, dans le cas de formulations (solvant et additifs) de suspensions différentes, n'est pas une grandeur judicieuse pour estimer l'intensité de E_{sus}. Seul le rapport $\sigma_{sus}/\sigma_{dep}$ est pertinent.

V.2.3 Conclusion

L'amplitude de la chute de potentiel à l'électrode de dépôt est dépendante du rapport de conductivité $\sigma_{sus}/\sigma_{dep}$. Plus ce rapport est élevé et plus la différence de potentiel au travers du dépôt est importante. En conséquence, le champ électrique dans la suspension est faible. L'ajout d'ions dans la suspension permet d'augmenter ce rapport de conductivité $\sigma_{sus}/\sigma_{dep}$.

V.3. Conséquence sur le pouvoir de pénétration

V.3.1 Conditions d'obtention de dépôts uniformes

L'obtention de dépôts d'épaisseurs uniformes sur des pièces de formes complexes nécessite de se placer dans deux conditions favorables :

- La suspension utilisée dispose d'un haut pouvoir de pénétration ;
- Le champ électrique tend à être uniforme à la surface de la pièce.

Le pouvoir de pénétration (*throwing power* en anglais) représente l'aptitude d'une suspension à former des dépôts d'épaisseur uniforme à la surface d'une pièce. Dans le domaine des dépôts électrolytiques, le nombre de Wagner est fréquemment utilisé pour évaluer le pouvoir de pénétration (Annexe I.4).

L'uniformisation du champ électrique passe par une étape d'optimisation de la géométrie de cellule via des outils de modélisation [81]. Les suspensions à haut pouvoir de pénétration offrent l'avantage de conduire à des dépôts d'épaisseurs uniformes même lorsque le champ électrique n'est pas uniforme [85].

V.3.2 Comment augmenter le pouvoir de pénétration d'une suspension ?

D'après Anné *et al.* [83], la formation de dépôt d'épaisseur uniforme sur des substrats conducteurs présentant une surface non uniforme est conditionnée par la création d'une chute de potentiel importante dans le dépôt (paragraphe V.2). Ainsi, quand la conductivité de la suspension est grande devant la conductivité du dépôt, alors les dépôts obtenus présentent des épaisseurs plus homogènes. Le **pouvoir de pénétration de la suspension** est donc lié au **rapport de la conductivité** de la suspension sur celle du dépôt [82].

Le pouvoir de pénétration d'une suspension peut être évalué par un essai en cellule de Hull (Figure 23). Dans cette cellule, les deux électrodes sont placées avec un angle. Cette disposition fait qu'à chaque abscisse x, le long de l'électrode de dépôt, correspond une valeur de champ électrique. Pour $x = 0$, la distance inter-électrode est la plus faible et le champ électrique sera maximal. Ensuite, lorsque x augmente, le champ électrique diminue généralement de façon non linéaire. Cette cellule permet, en une seule expérience, de tester une large plage de valeur de champ électrique. Ainsi, les épaisseurs des dépôts obtenus sont décroissantes le long de l'abscisse.

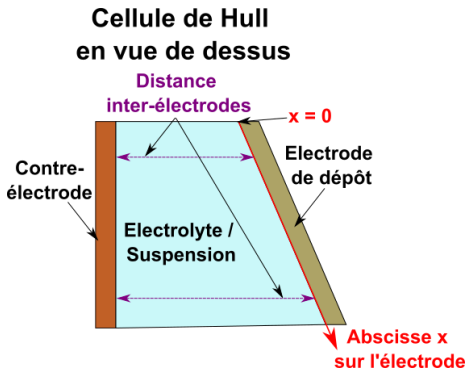


Figure 23 : Représentation schématique d'une cellule de Hull en vue de dessus

Stappers *et al.* [80] réalisent des expériences de dépôt en cellule de Hull avec une même formulation de suspension mais pour différentes concentrations en additifs ioniques. Plus la concentration en espèces ioniques est grande et plus le rapport $\sigma_{sus}/\sigma_{dep}$ est important. Seule la conductivité de la suspension est rapportée par ces auteurs (Figure 24 - courbe noire). L'évolution de l'épaisseur moyenne des dépôts en fonction de l'abscisse x est présentée sur la Figure 24. Ainsi, Stappers *et al.* [80] montrent que l'augmentation de la conductivité de la suspension – c'est-à-dire de $\sigma_{sus}/\sigma_{dep}$ – conduit à l'amélioration de l'uniformité des épaisseurs de dépôt (Figure 24).

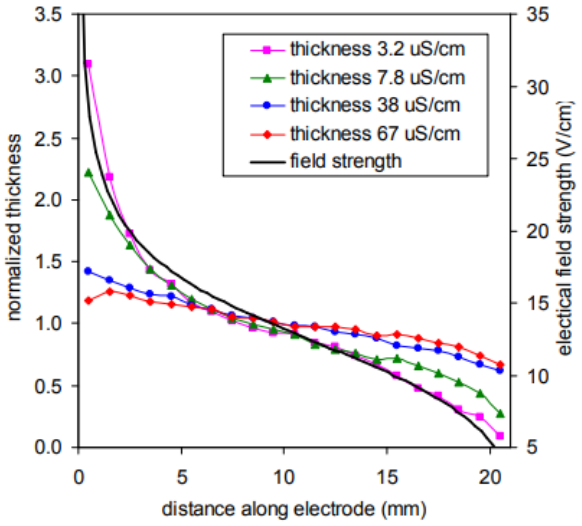


Figure 24 : Evolution de l'épaisseur des dépôts, normalisée selon leur épaisseur moyenne, en fonction de l'abscisse x sur l'électrode de dépôt. Figure extraite de l'article de Stappers et al. [80]

Comme le montre la Figure 24, les épaisseurs de dépôts obtenues à partir d'une suspension de plus faible conductivité (3,2 et 7,8 µS/cm) suivent fidèlement la distribution du champ électrique (courbe noire « field strength »), tandis que les dépôts obtenus avec des suspensions de plus grande conductivité (38 et 67 µS/cm) présentent des épaisseurs

beaucoup plus uniformes et sont moins dépendantes des variations d'amplitudes du champ électrique.

Ces résultats montrent que l'augmentation du rapport $\sigma_{sus}/\sigma_{dep}$ d'une même suspension semble favorable à l'obtention de dépôts d'épaisseurs plus uniformes sur des pièces où le champ électrique n'est pas uniforme, ce qui sera le cas pour des pièces de formes complexes.

A noter que l'utilisation de suspensions sans ions, à faible pouvoir de pénétration, peut avoir un intérêt pour des applications de dépôts autosupportés (voir Annexe I.5).

V.4. Limitation du rapport $\sigma_{sus}/\sigma_{dep}$

L'accroissement de la conductivité d'une suspension via l'augmentation de la concentration en espèces ioniques a des conséquences. De trop fortes valeurs de conductivité de suspension sont généralement néfastes pour la stabilité de la suspension puisqu'une force ionique trop importante comprime la double couche électrochimique entourant les particules [56]. L'augmentation de la conductivité de la suspension peut aussi générer l'apparition de réactions électrochimiques parasites, dégradant notablement le rendement de dépôt et la qualité de ce dernier.

V.5. Conclusions et perspectives

Le rapport des conductivités $\sigma_{sus}/\sigma_{dep}$ est un paramètre clef pour l'obtention de dépôts d'épaisseur uniforme sur des pièces de forme complexe. Le Tableau 2 récapitule les deux cas de figure extrêmes en lien avec le rapport des conductivités.

Tableau 2 : Les deux cas de figure extrêmes du rapport de conductivité et leurs conséquences

Rapport des conductivités	Influence sur les différentes chutes de potentiel	Conséquence sur le pouvoir de pénétration
$\sigma_{sus} \gg \sigma_{dep}$	Gradient de potentiel dans le dépôt important Champ électrique dans la suspension faible	Amélioration du pouvoir du pénétration
$\sigma_{sus} \rightarrow \sigma_{dep}$	Gradient de potentiel dans le dépôt faible Champ électrique au travers de la suspension faible	Faible pouvoir de pénétration

Comme il est difficile de contrôler la conductivité du dépôt, pour obtenir $\sigma_{sus} \gg \sigma_{dep}$, le seul moyen est **d'ajouter des ions dans la suspension**. Dans ces conditions, le travail d'uniformisation du champ électrique, réalisé par une optimisation de la géométrie de cellule,

est grandement facilité. Par contre, l'ajout d'ions dans la suspension doit se faire de manière contrôlée pour éviter de déstabiliser la suspension et ralentir la vitesse de dépôt. (Figure 25)

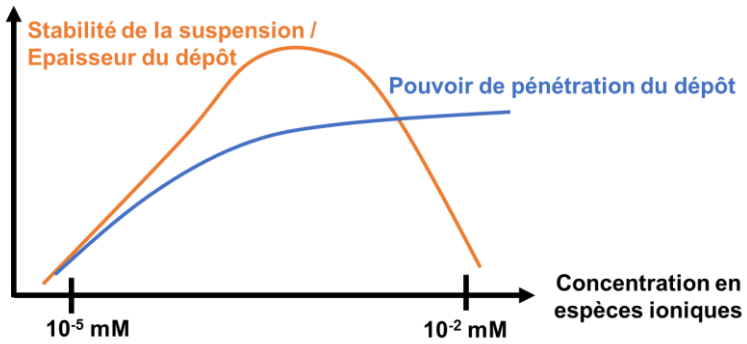


Figure 25 : Représentation schématique de l'influence de la concentration en espèces ioniques sur le pouvoir de pénétration, la stabilité de la suspension et l'épaisseur de dépôt obtenue

Comme montré sur la Figure 25, il s'agit donc de trouver un compromis entre le pouvoir de pénétration permettant d'atteindre les épaisseurs souhaitées tout en conservant une stabilité suffisante de la suspension.

VI. Dépôts électrophorétiques de particules d'aluminium

Le procédé global de dépôt électrophorétique ayant été explicité, le cas particulier de DEP de particules d'aluminium est maintenant considéré. En effet, avant d'envisager d'élaborer un revêtement « haute température » et anticorrosion par le procédé de DEP, il est nécessaire d'étudier les spécificités du dépôt par électrophorèse de particules d'aluminium seules.

VI.1. Les milieux de dispersions

VI.1.1 Milieu aqueux

Très peu de publications traitent de la réalisation d'un dépôt électrophorétique de particules d'aluminium en milieu aqueux, sans résines organiques [86]. L'auteur rapporte que tous les dépôts obtenus, à l'anode, s'accompagnent d'un dégagement important d'hydrogène dû à la corrosion des particules d'aluminium dans la suspension. Cette corrosion entraîne aussi l'augmentation importante de la concentration ionique dans la suspension, néfaste au procédé électrophorétique et à la stabilité de la suspension. Pour contourner l'impossibilité de déposer directement des particules d'aluminium à partir d'un milieu aqueux [87], [88], des études ont repris le principe des dépôts de peintures organiques de l'industrie automobile par l'utilisation de résines organiques [87], [89], [90].

Deux brevets de Rolls-Royce, US3787305 [91] de 1972 et US4234653 [92] de 1980, utilisent cette solution. Les mélanges décrits dans ces brevets sont composés d'une suspension aqueuse de particules d'aluminium, en très grande concentration (environ 1000 g/L), et d'une

résine organique soluble. L'application d'une tension supérieure à celle de l'électrolyse de l'eau entraîne des variations locales de pH autour des électrodes, ce qui a pour conséquence d'entraîner la coagulation de la résine en surface de l'électrode de travail. La coagulation entraîne avec elle les particules d'aluminium. Cette technique de dépôt présente l'avantage de pouvoir déposer des épaisseurs homogènes sur des pièces de formes complexes. En effet, la résine coagulée étant isolante électriquement, seules les zones du substrat non couvertes seront revêtues. La limitation principale de la méthode réside dans la présence d'une résine organique, imposant la réalisation d'un post-traitement thermique (560°C, 2 h) visant à son élimination [91]. Les températures mises en jeu ne sont pas compatibles avec les traitements thermiques des aciers à haute résistance mécanique.

Le revêtement poreux ainsi produit est ensuite imprégné (trempage-retrait ou pinceau) par une solution aqueuse de silicate de potassium afin de combler la porosité. Ce liant assure la cohésion entre les particules ainsi que l'adhésion vis-à-vis du substrat. Les différentes étapes du procédé sont décrites ci-dessous (Figure 26).

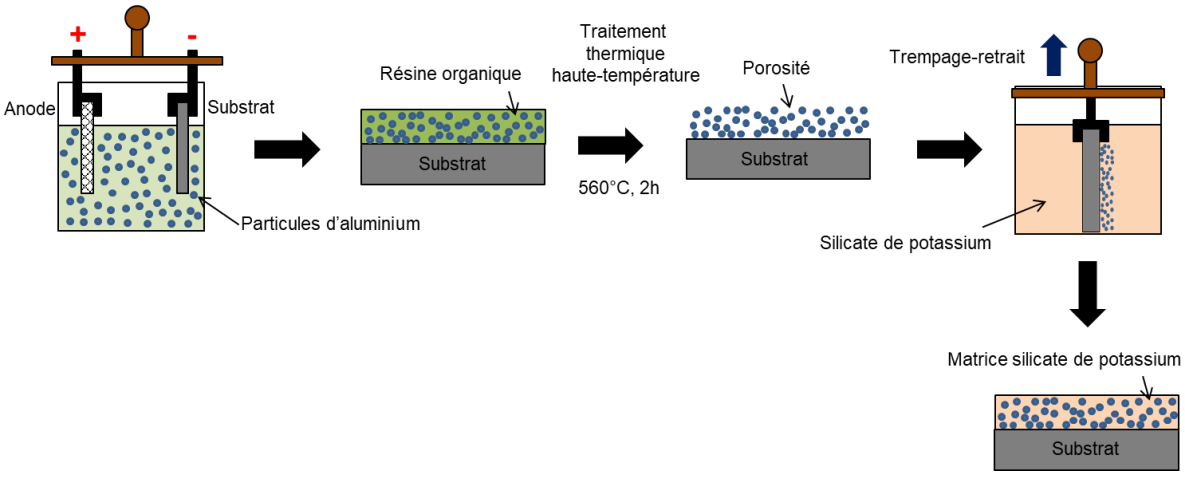


Figure 26 : Représentation schématique des étapes d'élaboration des revêtements dans le brevet Rolls-Royce US3,787,305 [91]

Les auteurs ont ensuite essayé de minimiser ce problème de porosité en ajoutant un liant céramique à faible température de fusion [92]. Ce liant céramique se présente sous forme de particules de borate de plomb ($PbO\text{-}B_2O_3$) dont la température de fusion est de 550 °C. Les auteurs précisent qu'un traitement thermique entre 400 et 600 °C pendant 1 à 2 heures permet à la fois de calciner la résine organique et de fritter les particules de $PbO\text{-}B_2O_3$. Selon les auteurs, cette solution permettrait de minimiser la porosité du revêtement et éviterait une étape supplémentaire d'imprégnation. Toutefois, l'utilisation des composés au plomb est restreinte par la réglementation européenne REACH [2], pour sa toxicité avérée (cas du brevet US4234653 [92]). Les épaisseurs maximales obtenues allant de 13 [92] à 20 µm [91] sont une limitation supplémentaire de la méthode qui nécessite de répéter l'ensemble du procédé à de multiples reprises.

Les problématiques liées à l'utilisation de milieux aqueux, avec ou sans résines organiques, expliquent pourquoi la majorité des travaux portent sur des dispersions de particules d'aluminium à base de solvants organiques [93]. En particulier, les milieux de dispersion utilisés sont majoritairement de type alcoolique [28]. La répartition des milieux de dispersions utilisés pour le DEP de particules d'Al référencés dans la littérature est présentée sur la Figure 27.

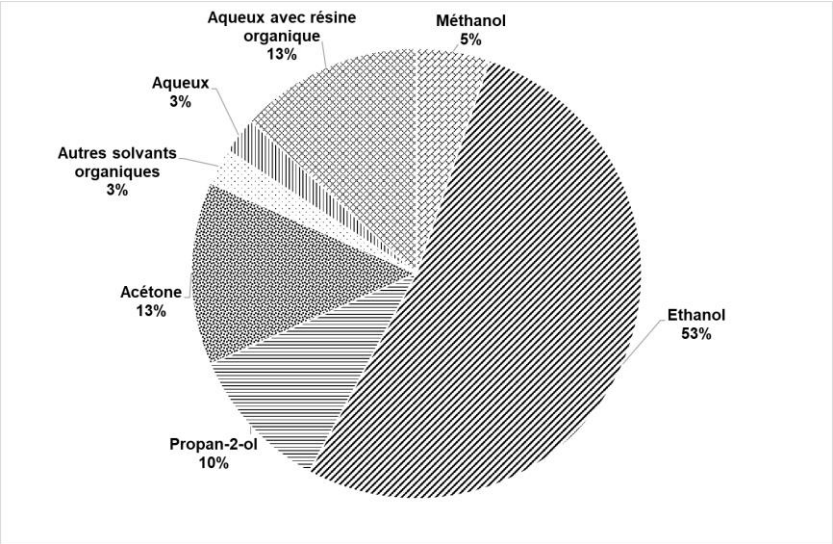


Figure 27 : Répartition des milieux de dispersion retrouvés dans la littérature pour le DEP de poudre d'Al

Ce choix permet d'éviter les effets néfastes de l'électrolyse de l'eau, mais surtout de limiter la réactivité de l'Al vis-à-vis du milieu. Parmi les alcools utilisés, l'éthanol et le propan-2-ol sont les deux alcools les plus retrouvés. Ces deux alcools peuvent aussi être mélangés avec des co-solvants tels que l'acétylacétone [94], [95] ou le nitrométhane [96].

VI.1.2 Milieu éthanol et propan-2-ol

Les dépôts électrophorétiques de particules d'aluminium, quelle que soit leur concentration, dispersées dans de l'éthanol pur ne conduisent pas à la formation d'un revêtement [28], [97], [98]. En effet, il est nécessaire de rajouter des additifs pour obtenir une densité de charges positives supplémentaires à la surface des particules d'aluminium. D'un autre côté, Brown et Salt [28] rapportent la possibilité de déposer cathodiquement des particules d'aluminium en milieu propan-2-ol pur, sans qu'aucun résultat expérimental ne soit pour autant publié, ni expliqué par les différents auteurs.

VI.1.2.i Milieu éthanol

Les additifs utilisés pour le DEP de particules d'aluminium en milieu éthanol sont des additifs générant un effet électrostatique (Figure 14). Les différents additifs utilisés dans la littérature ont été regroupés dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Bilan des dispersants utilisés pour les dépôts électrophorétiques de particules d'Al en milieu éthanol (AIP : Aluminium Isopropylate, PAA : Acide polyacrylique)

Références	Année	Milieu	Dispersants	Concentration	Substrat
Aghajani [99]	2018	Éthanol	$AlCl_3.6H_2O$	0,1 – 5 mmol.L^{-1}	AZ91D (Mg)
Shahiriari [100]	2017	Éthanol	$AlCl_3.6H_2O$	0,6 mmol.L^{-1}	AZ91D (Mg)
Yang [101]	2006	Éthanol	$AlCl_3.6H_2O$	0,5 mmol.L^{-1}	FeCrAl
Yang [98]	2003	Éthanol	AIP, PAA	PAA : 10^{-5} wt % AIP : 5.10^{-3} mol	316L
Polyakov [102]	1982	Éthanol	$Mg(NO_3)_2$	6 mmol.L^{-1}	Acier
Kuwano [97]	1978	Éthanol	Sels chlorurés	2,5 mmol.L^{-1}	Acier doux
Brown [28]	1965	Éthanol	Sels chlorurés	0,1 à 1 mmol.L^{-1}	Platine

La majorité de ces additifs sont des sels métalliques et notamment des sels à base de chlorures [61]. Un sel $Mg(NO_3)_2$ est aussi retrouvé [102]. Ces sels à base de chlorures [28] ou de nitrates correspondent aux familles de sels évalués comme les plus performants [33] (voir partie IV.1.2). Ces additifs de type sels favorisent l'augmentation du potentiel zêta permettant la réalisation de dépôts électrophorétiques. Ils jouent aussi le rôle de liant entre les particules d'Al et avec le substrat. Selon Shahriari *et al.* [100], la présence d'ions Al^{3+}, issus du sel $AlCl_3.6H_2O$, peut former des hydroxydes d'aluminium pouvant améliorer l'adhésion des particules d'aluminium de par la structure polymérique d'$Al(OH)_3$. La formation de l'alcoxyde nécessite cependant une certaine quantité d'eau (> 0,1 %), sinon c'est l'éthoxyde qui est préférentiellement obtenu [28]. Les alcoxydes créent des chaines trop courtes pour former des ponts entre les particules et disposent donc d'un pouvoir liant bien moindre que les hydroxydes [28]. C'est pourquoi il est nécessaire qu'une certaine quantité d'eau soit présente dans l'éthanol. L'utilisation de cations monovalents ne conduit pas à la formation de dépôt [97]. En effet, d'après Brown et Salt [28], les cations monovalents forment généralement des hydroxydes solubles qui ne peuvent pas lier les particules entre elles. La gamme de concentration des sels reportée varie entre 10^{-4} et environ 10^{-2} mol.L^{-1} [99].

VI.1.2.ii Milieu propan-2-ol

Seule une étude de Brown et Salt [28] rapporte la possibilité de déposer cathodiquement des particules d'aluminium en milieu propan-2-ol pur. La plupart des articles ou brevets utilisent des suspensions à base de mélanges de propan-2-ol avec d'autres solvants organiques tels que l'acétylacétone [95] ou du nitrométhane [96], [103], ou de polyéthylèneimine [104]. A notre connaissance, aucune étude ne référence de DEP de particules d'aluminium utilisant du propan-2-ol pur et /ou avec des sels métalliques.

VI.1.2.iii Bilan

La majorité des études recensées concerne des DEP d'Al en milieu éthanol. Ce type de milieu nécessite l'ajout d'additifs ayant un effet électrostatique, afin de pouvoir déposer des particules d'aluminium. Parmi ces additifs, les sels métalliques sont les plus classiquement retrouvés. En effet, les sels d'aluminium et magnésium sont les sels les plus utilisés de par leur aptitude à former des hydroxydes lors du procédé électrophorétique. Les sels monovalents sont à exclure en raison de la solubilité de leur hydroxyde. La présence d'une quantité d'eau minimale semble toutefois nécessaire pour aboutir à la formation d'hydroxydes plutôt que des alcoxydes. La formation d'hydroxydes serait à l'origine du mécanisme de dépôt des particules d'aluminium pour ces types de dispersions. Il jouerait le rôle de liant entre les particules et assurerait le lien avec le substrat. Concernant les anions, les nitrates et surtout les chlorures sont les plus cités.

VI.2. Influence des paramètres procédés de DEP en milieu éthanol

VI.2.1 Temps de dépôt

En se plaçant dans le cas où aucune limitation par appauvrissement et par diffusion n'est présente, pour des suspensions de particules isolantes dont la résistivité du dépôt est plus grande que la résistivité de la suspension, la masse déposée au cours du temps est limitée par la résistivité du dépôt en cours de croissance. En revanche, dans le cas de particules métalliques, la grande conductivité électrique, *a priori*, des particules devrait faire que, quelle que soit la formulation de suspension, aucune limitation de masse ne devrait être présente.

La seule étude qui s'intéresse à l'influence du temps de dépôt concerne le cas d'une suspension de particules d'aluminium dans de l'éthanol additionnée d'$AlCl_3.6H_2O$ à 0,5 $mmol.L^{-1}$ [101]. Les auteurs montrent que la masse de dépôt augmente linéairement avec le temps sur les premiers instants (entre 0 et 2 min). Puis, au-delà d'un *temps critique* de 2 min, la vitesse de dépôt diminue rapidement jusqu'à tendre vers zéro. Les auteurs attribuent cette limitation de la masse à la présence d'une chute de tension au travers du dépôt induit par la résistivité du dépôt.

Ce résultat semble à première vue surprenant, car la grande conductivité électrique de l'aluminium composant les particules devrait faire qu'aucune limitation résistive du dépôt ne soit présente. Sachant que les auteurs n'ont pas évalué les autres types de limitation, il est difficile de conclure sur l'origine de cette limitation de masse observée au cours du temps de dépôt.

VI.2.2 Champ électrique appliqué

Les mêmes auteurs [101] étudient l'influence du champ électrique (ou tension) appliqué sur la masse déposée, pour la même formulation de suspension d'éthanol additionnée d'$AlCl_3.6H_2O$ à 0,5 mmol.L^{-1}. La Figure 28 montre que pour un temps donné, la masse augmente linéairement avec la tension appliquée, comme prévu par la relation d'Hamaker (équation (3)). Des écarts à la linéarité sont cependant visibles pour des valeurs élevées de champ électrique appliqué (≥ 50 V.cm^{-1} pour 5 min).

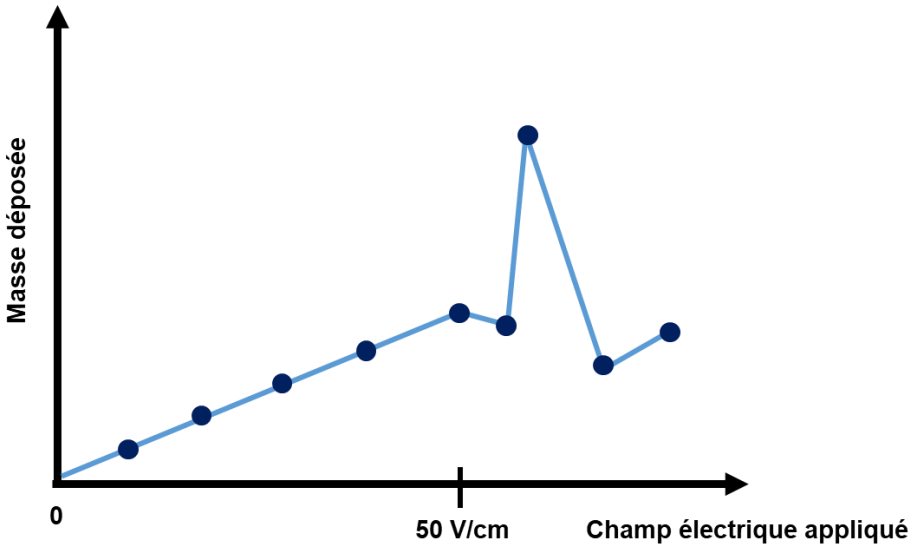


Figure 28 : Evolution de la masse déposée en fonction de la tension appliquée. [101]

Ces mêmes auteurs [101] observent la microstructure de surface des dépôts en fonction de la tension appliquée pour un temps de dépôt fixe (Figure 29). Pour des tensions élevées, des dépôts très hétérogènes sont formés ; des dépôts constitués de larges agglomérats (Figure 29, (b)). D'après les auteurs, ce résultat serait dû à une vitesse de déplacement des particules trop rapide (*i.e* lorsque la tension appliquée est élevée), qui serait défavorable au réarrangement des particules dans le dépôt. Cette affirmation est cependant contraire aux résultats obtenus par Baldisseri *et al.* [74] qui suggèrent que l'utilisation de champs électriques importants permet d'obtenir une compacité de dépôt plus importante.

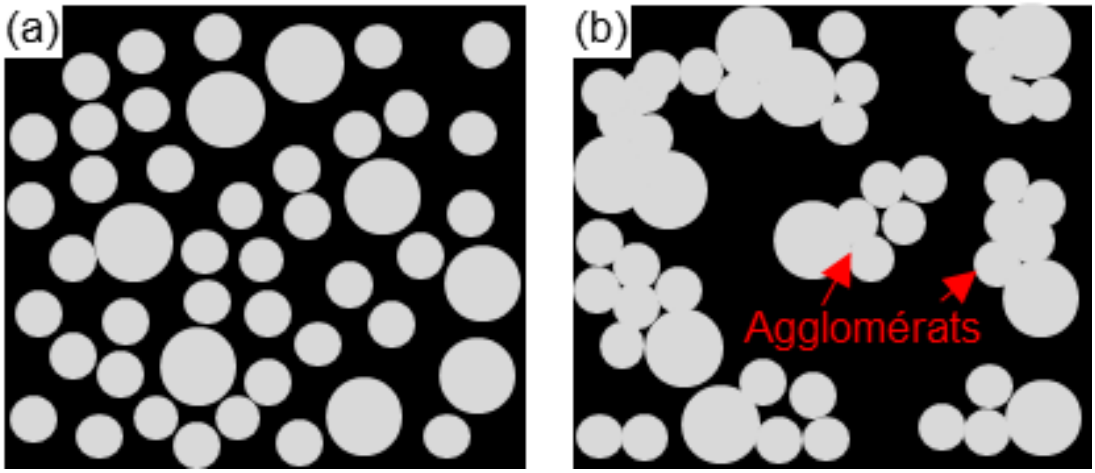


Figure 29 : Evolution de la morphologie des dépôts de particules d'aluminium (vue en surface) en fonction de la tension de dépôt et pour un temps de dépôt de 2 min. (a) faible valeur de champ électrique et (b) grande valeur de champ électrique pour une suspension : éthanol/Al/$AlCl_3$.[101]

En effet, Yang *et al.* [101] ne prennent pas en compte le fait que l'augmentation de la tension de dépôt donne lieu à des cinétiques de réactions électrochimiques accrues. La présence d'une faible quantité d'eau dans la suspension peut entraîner une électrolyse de l'eau non négligeable à des tensions importantes. Ce phénomène peut peut-être expliquer la présence d'agglomérats. Cette agglomération croissante avec la tension de dépôt est aussi confirmée par Aghjani *et al.* [99] qui montrent que plus la tension appliquée augmente et plus la porosité des dépôts est importante, conduisant ainsi à des inhomogénéités. Ce phénomène pourrait permettre d'expliquer les écarts à la linéarité pour des hautes tensions observées sur la Figure 28.

VI.2.3 Morphologie des dépôts

Les dépôts d'aluminium obtenus sont globalement peu denses, avec une porosité variant de 40 à 60 % suivant les conditions expérimentales [101]. Aucune étude ne s'intéresse à l'évaluation de la conductivité électrique de ces dépôts probablement à cause de leur tenue mécanique insuffisante. Seul Polyakov *et al.* [102] affirme, sans toutefois le prouver, que les dépôts de particules d'aluminium obtenus sont isolants électriques et qu'il est nécessaire de réaliser un post-traitement de densification pour les rendre conducteurs [105]. Celui-ci a pour objectif de déformer plastiquement les particules d'aluminium et de les mettre en contact. Cette déformation entraîne une rupture des couches d'oxydes recouvrant les particules permettant ainsi la conduction électrique du dépôt [106]. De plus, d'après Polyakov, la densification des dépôts de particules d'aluminium permet de réduire significativement les vitesses de corrosion du substrat en acier comparativement à un dépôt sans compactage [102].

VI.3. Conclusion sur le dépôt électrophorétique de particules d'aluminium

Les dépôts électrophorétiques de particules d'aluminium sont en majorité réalisés en milieu alcoolique. L'éthanol est l'alcool le plus utilisé, mais ce milieu nécessite l'ajout d'additifs entraînant un effet électrostatique pour permettre le dépôt des particules d'Al. Les additifs les plus retrouvés sont les sels métalliques — comme les nitrates ou les chlorures d'aluminium ou de magnésium. Les sels métalliques présentent l'avantage de former des hydroxydes lors du procédé électrophorétique, jouant le rôle de « ciment » entre les particules en présence d'une certaine quantité d'eau. Les compacités des dépôts restent limitées, et il semblerait nécessaire de réaliser un post-traitement mécanique de densification du dépôt pour espérer obtenir une protection cathodique anticorrosion effective sur des substrats en acier.

VII. Vers mes travaux de thèse

VII.1. Cahier des charges technique du revêtement

Les performances recherchées pour le revêtement développé au cours de ces travaux de thèse sont définies dans un cahier des charges techniques établi par Safran Aircraft Engines. Ces critères s'appuient sur des normes permettant de fixer précisément les conditions expérimentales des tests. Le cahier des charges technique complet du revêtement visé est présenté dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Cahier des charges technique du revêtement

Performances / Propriétés	Critères
Composition du revêtement	Conforme à la réglementation REACH, sans substances SVHC dans le procédé et dans le produit fini, pas de substances dont l'utilisation est restreinte au titre de l'Annexe XVII de REACH, sans produits CMR
Visuel	Dépôt continu, uniforme, lisse, sans couleur, manque, rayure, choc, piqure, cratère, cloque poudrage ou peau d'orange ainsi que sans fissuration ou occlusion de corps étrangers
Epaisseur du film sec de peinture (ISO 2360)	Préférentiellement comprise entre 35 et 80 µm
Adhérence (ISO 2409)	Classe 1 maximum avec quadrillage + ruban adhésif de 6 à 8 N/m
Tenue à la corrosion au BSN sans rayure (ISO 9227)	**168 h minimum sans piqure et objectif 1000 h**
Tenue à la corrosion au BSN avec rayure (ASTM D 1654)	100 h minimum sans piqure et objectif 1000 h
Tenue en température	- 40 à + 450 °C

Tenues aux cycles thermiques (ISO 9227)	Nombre de cycles au moins équivalent au système actuel (un cycle consiste en un maintien à chaud pendant 6 h des éprouvettes à haute température suivi d'une exposition de 16 h au BSN)
Résistance aux fluides (ISO 2812-1/2)	Eau déminéralisée, Skydrol, Kérosène, Dégivrant, Dégraissant, Huiles de moteur (minérale et synthétique)
Pliage avec quadrillage (ISO 2409 & ISO 1519)	Zone d'écaillage ne doit pas excéder 10 % de la largeur de l'éprouvette

Parmi les performances recherchées, la tenue à la corrosion est l'une des caractéristiques majeures qui est évaluée par exposition en Brouillard Salin Neutre (BSN) (Voir Chapitre 2 pour les spécificités du test). Ces essais s'appuient sur des normes internationales [4]. Ce type d'essai est utilisé dans l'industrie pour évaluer les performances de solutions en développement, mais également en suivi de la qualité des dépôts produits sur pièces de série. Ici, un objectif de 1000 h est visé pour la tenue à la corrosion des revêtements. L'objectif est donc d'obtenir des performances comparables aux revêtements de référence.

VII.2. Axes d'étude des travaux de thèse

Un des objectifs principaux de ces travaux de thèse est de **développer un procédé de dépôt avec une formulation de revêtement** compatible avec la réglementation REACH et **une méthode d'application permettant d'obtenir un revêtement d'épaisseur uniforme sur des pièces de formes complexes.** Le second objectif de la thèse est de **mettre au point une méthode d'évaluation complémentaire à l'essai en BSN** permettant à la fois d'être **quantitatif et prédictif**, afin de diminuer le temps d'évaluation des revêtements.

L'étude bibliographique présentée au travers de ce **Chapitre 1**, montre que le procédé de dépôt électrophorétique semble particulièrement adapté pour répondre à la problématique. Une première étape sera de réaliser une étude paramétrique (temps de dépôt et champ électrique appliqué) complète sur des pièces de géométrie simple. Le **Chapitre 2** s'attachera à présenter les matériaux et les méthodes de caractérisation utilisées. Le **Chapitre 3** sera dédié à la caractérisation des formulations développées au travers de l'étude et à l'influence des paramètres procédés (temps de dépôt et champ électrique). Les dépôts de particules d'aluminium obtenus par électrophorèse sur géométrie plane seront décrits. Cette étude paramétrique permettra de sélectionner d'une part la formulation la plus adaptée à l'obtention d'un dépôt d'épaisseur uniforme sur pièce de forme complexe et d'autre part le jeu de paramètres « procédé » associé le plus intéressant. La **première partie** du **Chapitre 4** se focalisera sur les différentes étapes d'élaboration afin d'obtenir un revêtement disposant d'une bonne tenue mécanique ainsi qu'une protection cathodique effective. L'optimisation des différentes phases d'élaboration sera présentée. La **deuxième partie** du **Chapitre 4** sera

centrée sur les caractérisations électrochimiques menées sur des revêtements issus des peintures de références actuellement utilisées ou étudiées par Safran. La méthode la plus prometteuse sera mise à profit pour évaluer les performances des revêtements développés au cours de la thèse et les comparer aux revêtements de référence. Pour finir, le **Chapitre 5** présentera les premiers essais de transfert du procédé d'élaboration de l'éprouvette plane vers une pièce de forme complexe.

Chapitre 2 :

Matériaux et techniques expérimentales

Chapitre 2 : Matériaux et techniques expérimentales

I. Les substrats étudiés

I.1. Eprouvettes planes

Dans le cadre de cette thèse, les dépôts électrophorétiques seront réalisés sur des éprouvettes en 15CDV6. Cet acier, aussi nommé 15CrMoV6, est un acier avec une faible teneur en carbone. Comme il est faiblement allié, il est couramment utilisé par Safran Aircraft Engines comme substrat de référence pour tester les protections anticorrosion de nouveaux revêtements. La composition chimique du lot matière utilisé est présentée ci-dessous (Tableau 5). Les valeurs sont extraites du certificat matière fourni par le fournisseur Böhler Bleche (Tableau 5).

Tableau 5 : Composition chimique (en $\%_{massique}$) de l'acier 15CDV6

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V
0,163	0,19	0,89	< 0,005	0,0005	1,37	0,87	0,21

Les éprouvettes, prélevées dans des tôles laminées, ont pour dimensions 45 mm x 100 mm x 3 mm. Une rectification mécanique est réalisée sur chaque face des éprouvettes par la société Erasteel afin de retirer la peau de surface produite par l'opération de laminage. L'épaisseur retirée par face est de 20 à 70 µm. Pour le stockage, les éprouvettes sont revêtues d'une huile de protection temporaire (ARDROX 396 OU WADIS 2460) afin d'éviter leur dégradation.

I.2. Pièce de géométrie complexe

Une fois les paramètres et les conditions expérimentales les plus prometteurs fixés, un transfert sur pièce de géométrie complexe est réalisé. Les pièces de forme complexe sont des anneaux en acier à haute résistance mécanique ML340 dans le même état métallurgique que les éprouvettes planes (Figure 30).

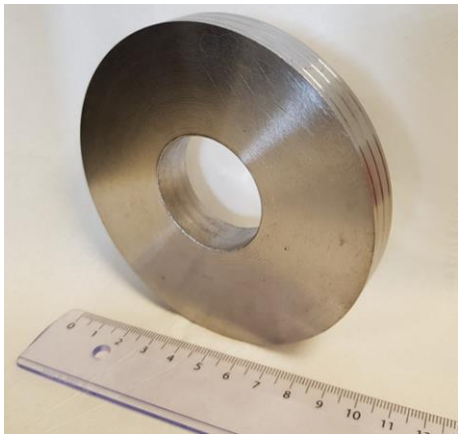


Figure 30 : Photographie de la pièce de forme complexe en ML340

Le diamètre extérieur est de 11 cm, le diamètre de l'alésage intérieur est de 4 cm, l'épaisseur de l'anneau est de 1,5 cm et sa masse est d'environ 1 kg.

II. Elaboration des suspensions

La réalisation de dépôts électrophorétiques nécessite la préparation de suspensions à base de particules d'aluminium.

II.1. Particules d'aluminium

Les particules d'aluminium utilisées proviennent d'une poudre commerciale, nommée 2NPS, fournie par l'entreprise Toyal Europe. Elles sont de morphologie sphérique et de diamètre médian D50 se situant entre 1,5 et 2,5 µm.

II.2. Élaboration des suspensions

Les suspensions de particules d'aluminium sont élaborées à base de deux solvants.

Le premier solvant est le propan-2-ol (Sigma Aldrich 59300, ACS reagent ≥ 99,8 %).

Le deuxième solvant utilisé est l'éthanol absolu (Merck 32221-2.5L-M ≥ 99,8 %). Différents sels peuvent être ajoutés comme $AlCl_3.6H_2O$ (Sigma Aldrich 237078 ReagentPlus, 99 %), $Al(NO_3)_3,9H_2O$ (Sigma Aldrich 237973-100G, 98%), $Mg(NO_3)_2,6H_2O$ (Merck 237175-100G, ACS reagent 99 %), K_2HPO_4 (Sigma Aldrich P3786, ACS reagent ≥ 98 %)), $KH_2PO_4,3H_2O$ (Sigma Aldrich P5504, Reagent Plus ≥ 99%).

Pour préparer les suspensions, un volume de 200 ml d'alcool est introduit dans un bécher en verre. S'il y a addition d'un dispersant, celui-ci est ajouté dans l'alcool avant l'introduction des particules d'aluminium et mis sous agitation pendant 15 min. Ensuite, la poudre d'aluminium est introduite à hauteur de 10 g/L. La suspension ainsi préparée est agitée pendant 20 min à l'aide d'un barreau magnétique (250 tr/min) pour favoriser une dispersion homogène de

particules. La suspension est ensuite placée dans un bain à ultrasons afin de séparer les dernières particules agglomérées. La suspension élaborée peut être utilisée pour une campagne de dépôt d'une demi-journée (6 à 10 dépôts).

III. Procédé de dépôt électrophorétique

III.1. Préparation de surface des substrats

Les éprouvettes sont dégraissées par immersion dans une solution alcaline dégraissante, Bondérite C-AK 5948 DPM EU AERO, fournie par l'entreprise Henkel. Les conditions du dégraissage sont précisées dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Conditions d'utilisation du dégraissant alcalin Bondérite C-AK 5948 DPM EU AERO

Concentration volumique du bain dégraissant (%)	Température de dégraissage (°C)	Durée du dégraissage (min)	Vitesse agitation	Température du rinçage	Temps de rinçage
20	60	20	600 tr/min	Ambiante	30 s

Les éprouvettes sont ensuite rincées à l'eau déminéralisée puis séchées à l'azote.

III.2. Masquage des éprouvettes

Un masquage est réalisé sur les éprouvettes dégraissées avec un ruban adhésif téflon (Ruban PTFE Scotch 5490 de dimensions 50 mm x 0,09 mm de l'entreprise 3M). Comme présenté sur la Figure 31, un cercle de 30 mm de diamètre est ensuite réalisé dans le ruban adhésif à l'aide d'un emporte-pièce.

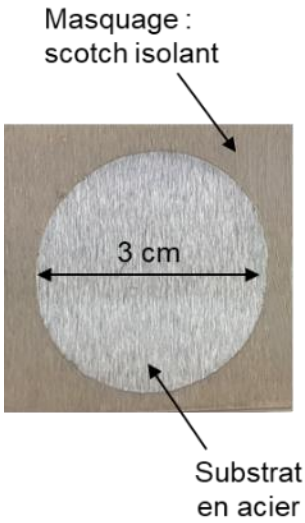


Figure 31 : Photographie d'un masquage d'une plaque en acier 15CDV6 préalablement au DEP

Le masquage permet d'obtenir une surface de travail connue et répétable de 7,07 cm^2 qui constituera la zone de dépôt.

III.3. Montage expérimental de dépôt

Le dispositif supportant les électrodes est placé sur un appareil de trempage-retrait, aussi appelé *dip-coater* (Entreprise Dralam), afin de pouvoir contrôler précisément les vitesses d'insertion et surtout de retrait des électrodes dans la suspension (Figure 32).

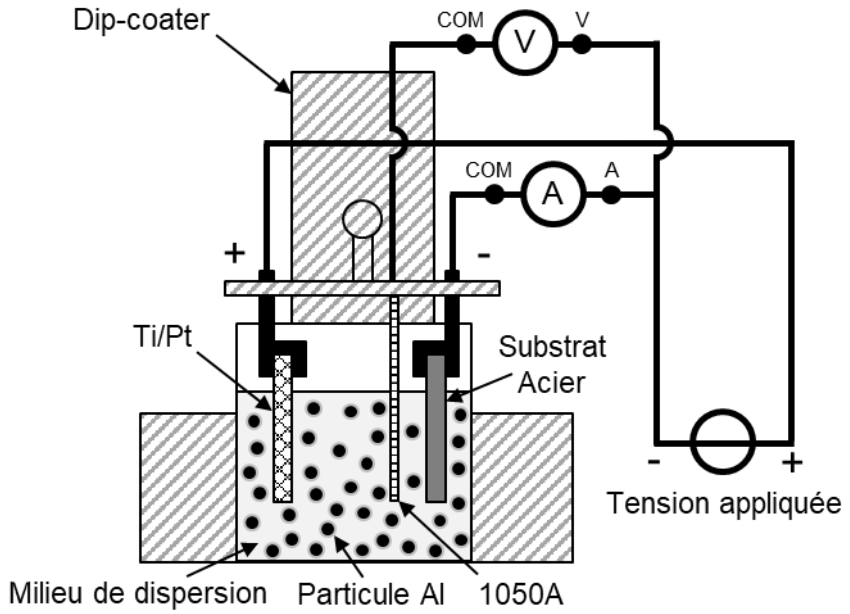


Figure 32 : Représentation schématique du montage expérimental utilisé pour réaliser les dépôts électrophorétiques

L'électrode de dépôt (cathode) est constituée d'une éprouvette en acier. La contre-électrode (anode) est un grillage de titane platiné (2,5 µm) avec un maillage de 10 x 5 x 1 mm x mm x mm d'Ampere Industrie et de dimension équivalente à la plaque en acier.

La distance entre l'électrode de dépôt et la contre-électrode est de 3 cm. Les deux électrodes sont plongées dans la suspension à une vitesse de 200 $mm.min^{-1}$ et une tension est ensuite appliquée.

Le générateur de tension (Keithley 2611A SourceMeter System) contrôlé par ordinateur (logiciel TSP Express) permet d'appliquer une tension entre l'anode et la cathode. Il permet aussi d'enregistrer le courant traversant la cellule de dépôt. Les réponses en courant sont aussi mesurées en utilisant un ampèremètre (Agilent U1253B 4 ½ Digit OLED Handheld Digital Multimeter). La tension a été variée de 15 à 180 V, correspondant à un champ électrique appliqué de 5 à 60 $V.cm^{-1}$.

A l'issue des dépôts de particules d'aluminium, après l'arrêt de la tension, les électrodes sont retirées de la suspension à une vitesse de retrait contrôlée de 10 mm.min^{-1}. Les électrodes restent ainsi environ 5 min en contact avec la suspension, le temps que les électrodes soient complètement émergées.

III.4. Mesure du champ électrique dans la suspension

Pour mesurer le champ électrique dans la suspension pendant le dépôt, une sonde en aluminium 1050 est introduite dans la suspension et à une distance l de 2 mm de l'électrode de dépôt (Annexe II.1). Une représentation schématique de la méthode de mesure est présentée sur la Figure 33.

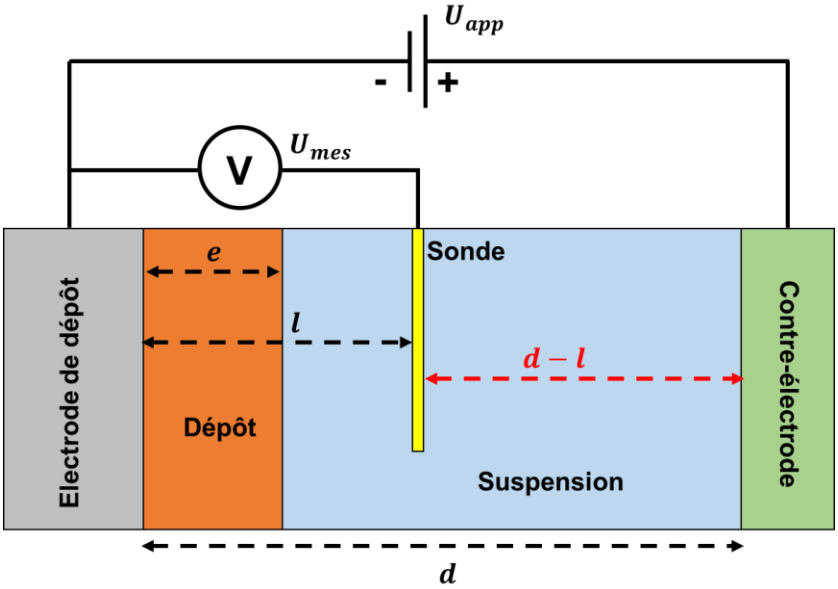


Figure 33 : Représentation schématique de la méthode de mesure du champ électrique dans la suspension à l'aide d'une sonde

En posant l'hypothèse que la chute de tension à l'interface contre-électrode / suspension est négligeable, il est possible de calculer le champ électrique dans la suspension (Figure 33) selon l'équation (17).

$$E_{sus} = \frac{U_{app} - U_{mes}}{d - l} \qquad (17)$$

Avec E_{sus} le champ électrique au travers de la suspension (V.cm^{-1}), U_{app} la tension appliquée aux bornes de la cellule de dépôt (V), U_{mes} la tension mesurée entre la sonde et l'électrode de dépôt (V), d la distance entre les électrodes (cm) et l la distance entre la sonde et l'électrode de dépôt (cm). Cette méthode de mesure utilisant une électrode de quasi-référence permet aussi de calculer la chute de potentiel au travers du dépôt U_{dep} selon l'équation (18).

$$U_{dep} = U_{mes}(1+\alpha) - \alpha U_{app} \quad \text{avec } \alpha = \frac{l-e}{d-l} \qquad (18)$$

Le rapport des chutes de potentiel U_{dep}/U_{sus} est donc calculable et correspond au ratio des résistances apparentes du dépôt sur celle de la suspension R_{dep}/R_{sus}.

III.5. Imprégnation des revêtements

Une fois les dépôts électrophorétiques de particules d'aluminium réalisés. Un traitement d'imprégnation est réalisé par immersion dans une solution contenant des précurseurs permettant de former la matrice qui servira de liant aux particules d'aluminium.

Une solution de silicate de sodium commerciale de la société (Merck 1.05621.2500), dont le rapport massique entre les SiO_2/Na_2O est de 3,4, a été utilisée pour l'imprégnation des dépôts. Le pH de la solution est d'environ 12.

Les revêtements sont imprégnés par trempage-retrait dans les solutions en utilisant un dip-coater. La vitesse d'insertion est de 200 mm/min et le temps de contact en position basse est de 10 s. La vitesse de retrait est quant à elle variable.

III.6. Étuvage des revêtements imprégnés

L'ensemble particules d'aluminium et liant imprégné est ensuite séché pendant 15 min à température ambiante puis étuvé à 90 °C pendant 1 h, afin d'évaporer une partie de l'eau, assurant ainsi le durcissement.

III.7. Traitement thermique

Suite à l'étuvage, les éprouvettes subissent un traitement thermique à l'air dans un four Nabertherm (LV 9/11B170). Les éprouvettes sont portées à 300 ± 2 °C avec une rampe en température de 100 °C/h. Le refroidissement se fait par inertie pendant 4 heures jusqu'à retour à température ambiante

IV. Densification mécanique des revêtements par projection de média ou compactage

Suite au traitement thermique, certains revêtements subissent un post-traitement de densification mécanique, aussi appelé **compactage**, par projection de média à l'aide d'une sableuse manuelle. Les conditions de compactage sont précisées dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Conditions de densification mécanique (compactage) à la sableuse

Pression relative (bars)	Distance (cm)	Angle d'inclinaison (°)	Temps (s)
3	25 - 30	40 - 50	Variable

Le média utilisé est constitué de billes de verre (70 à 110 µm de diamètre moyen) et de corindon (100 µm de diamètre moyen), provenant du fournisseur Cerablast.

V. Processus global d'élaboration des revêtements

Le processus d'élaboration est composé d'une première étape de dépôt par électrophorèse de particules d'aluminium, d'une imprégnation de liant, d'un traitement thermique et d'un compactage. Le processus global d'élaboration des revêtements est résumé sur la Figure 34.

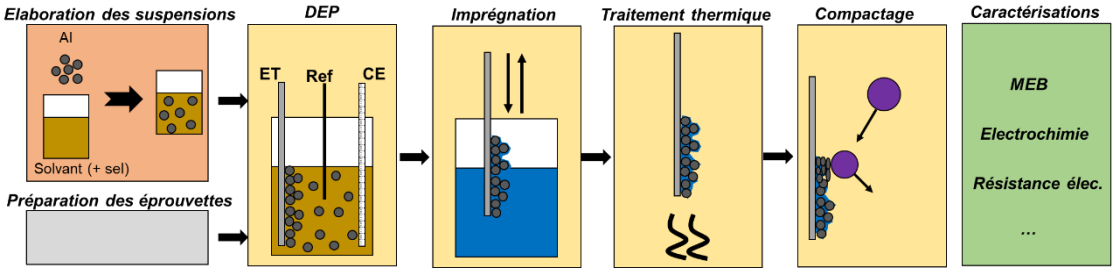


Figure 34 : Processus global d'élaboration des revêtements haute température anticorrosion

VI. Techniques de caractérisations expérimentales

VI.1. Caractérisations des particules d'aluminium

La structure de la poudre d'aluminium 2NPS est analysée par diffraction des rayons X en utilisant un diffractomètre Brüker AXS D4 endeavor avec un balayage angulaire en 2Θ allant de 10 à 80 °. La surface spécifique est mesurée par la méthode Brunauer Emmett et Teller (BET) à un point, par adsorption d'azote.

VI.1.1 Distribution en taille par comptage direct

La détermination de la distribution en taille des particules est réalisée par comptage statistique direct des particules observées au microscope électronique à balayage (MEB Quanta 250 FEG FEI). La mesure du diamètre D est réalisée en utilisant le logiciel ImageJ sur près de 1 000 particules. Les données de diamètres sont ensuite divisées en classe. Dans notre cas, une progression arithmétique ($\Delta D_i = D_{i+1} - D_i = cte$) de largeur 0,1 µm est choisie. Une fois les classes déterminées, les particules pour chaque classe peuvent être dénombrées N_i. La fréquence en nombre normalisée f_N peut aussi être calculée pour chaque classe suivant la relation (19).

$$f_{N_i} = \frac{N_i}{N_{tot} * \Delta D_i} \qquad (19)$$

Le tracé de l'évolution du $\%N$ en fonction du diamètre moyen de la classe $\bar{D_i} = (D_i + D_{i+1})/2$ donne la courbe de distribution en nombre d'une poudre. Une distribution en volume de poudre est privilégiée, plutôt que la distribution en nombre. Dans ce cas, il est possible de

calculer le $\%V$ de chaque classe. Il faut déterminer le volume de chaque classe $V_i = \bar{D_i}^3 * N_i$, obtenir ensuite la somme des volumes sur toutes les classes, puis calculer pour chaque classe $(V_i/V_{tot}) * 100$.

VI.1.2 Mesure de la résistivité de la poudre d'aluminium

La poudre d'aluminium est insérée dans un moule cylindrique isolant en PVC fermé de chaque côté par un piston en acier revêtu de cuivre, très bon conducteur électrique (Figure 35).

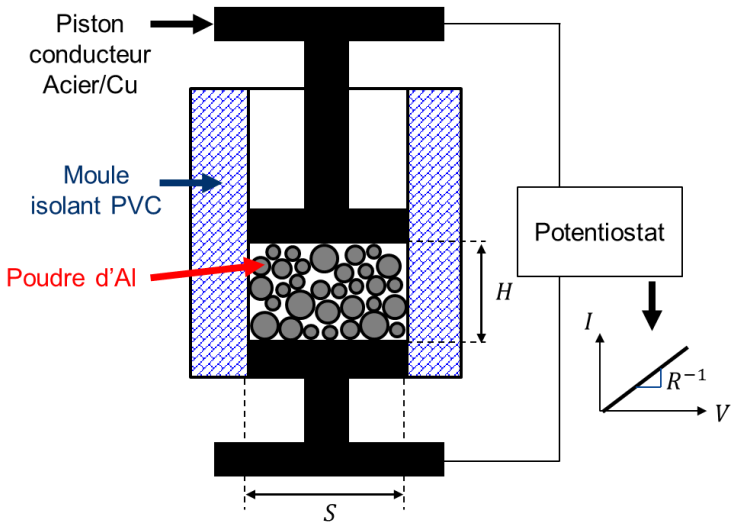


Figure 35 : Représentation schématique du montage utilisé pour mesurer la résisitivité électrique de la poudre d'Al.

Une pression de 1,7 MPa est appliquée sur la poudre afin d'assurer un bon contact entre la poudre et les pistons. La résistance électrique est mesurée de part et d'autre des pistons par un balayage en tension réalisé par voltampérométrie linéaire, permettant de tracer la courbe I = f(V). La résistance électrique correspond à l'inverse de la pente de la droite obtenue. Connaissant les dimensions du moule et la hauteur de poudre, la résistivité est calculée selon la relation (20).

$$r = \frac{R \,.\, S}{H} \qquad (20)$$

Avec r la résistivité électrique de la poudre (Ω.m), R la résistance électrique extraite de I = f(V) (Ω), S la section du moule (m^2) et H la hauteur de poudre (m).

VI.2. Caractérisations des suspensions

VI.2.1 Mesure du potentiel zêta et de la mobilité électrophorétique

Les mesures du potentiel zêta et de la mobilité électrophorétique des particules d'aluminium sont conduites en utilisant un appareil Nanosizer ZS 90 de Malvern. Les mesures sont réalisées par vélocimétrie laser, ce qui nécessite une dilution par 1000 des suspensions afin de limiter leur opacité. La viscosité de la suspension est supposée identique avant et après dilution, la mobilité mesurée est donc supposée représentative de la solution analysée. Le potentiel zêta de la solution diluée sera donc considéré comme étant celui de la solution utilisée pour le DEP.

VI.2.2 Mesure de la conductivité des suspensions

L'appareil utilisé est un conductimètre Mettler Toledo Seven2Go Pro S7 couplé à une sonde de mesure InLab 742-ISM. La tête de mesure est composée de deux sondes en acier avec un module de température intégré. La sonde présente une faible constante de cellule (0,105 cm^{-1}), assurant ainsi des mesures de conductivité répétables pour une plage allant de 0,001 à 500 $\mu S.cm^{-1}$.

VI.3. Caractérisations des solutions d'imprégnation

Le comportement rhéologique des solutions d'imprégnation est obtenu à l'aide d'un rhéomètre Rhéolab RM100, avec une géométrie de mesure Couette MK-DIN9, en imposant des contraintes de cisaillement comprises entre 130 et 1900 s^{-1}. La densité (Densimètre liquide DMA38 d'Anton Paar) et la tension superficielle (Tensiomètre DSA100 de Krüss) sont mesurées par la plateforme Service Analyse et Procédés du Laboratoire Génie Chimique de Toulouse. Des analyses thermiques ont été réalisées par thermo-gravimétrie (ATG) et par calorimétrie différentielle (Differential Scanning Calorimetry, DSC). Ces analyses ont été effectuées dans un creuset d'alumine, entre 25 à 500 °C, à une vitesse de chauffage de 10 °C/min.

VI.4. Caractérisations des revêtements

VI.4.1 Caractérisations microstructurales

Méthodes de préparation

Dans le but d'éviter un endommagement des dépôts de particules d'aluminium, un polissage ionique a été privilégié : Focused Ion Beam (FIB) et cross-section polisher. Ces deux méthodes de préparation reposent sur un principe similaire : un bombardement d'ions afin d'éliminer la matière et de procéder à la découpe.

- **FIB : échantillon non enrobé :**

La première méthode de préparation utilise la sonde ionique focalisée, couramment appelée FIB (*Focused Ion Beam* en anglais) qui est un dispositif directement implanté dans la chambre d'analyse du MEB. Le microscope utilisé est le MEB/FIB FEI HELIOS 600i – EDS présent sur la plateforme UAR 3623 Centre de Microcaractérisation Raimond Castaing de Toulouse [107]. Cette méthode de préparation présente cependant des inconvénients : une découpe limitée à 60 µm ; un redépôt des atomes et ions éjectés pouvant polluer l'échantillon et gêner l'observation. [108]. La longueur abrasée est d'environ 40 µm. La préparation par FIB permet d'observer les coupes transversales de dépôts directement sans autre opération de préparation. Cette technique de préparation apparait comme une méthode de choix pour caractériser la microstructure des dépôts sans altération.

- **Cross-section polisher : échantillon enrobé :**

Avant l'observation microstructurale au microscope électronique à balayage (MEB) des éprouvettes sont imprégnées de résine. En effet, afin d'observer des dépôts épais et de déterminer la porosité des dépôts par analyse d'images, la présence d'un agent de contraste est souhaitable. Une résine d'enrobage (Résine EpoFix de Struers) dite à froid (polymérisant à température ambiante) a été utilisée. Pour un enrobage efficace sans risque d'altération des dépôts, la polymérisation de la résine est réalisée sous une pression de 2,5 bars. Les échantillons enrobés sont ensuite découpés pour aboutir à un format 10 x 7 mm.

Un appareil dit « Cross-section polisher » (JEOL IB-19510-CP) utilisant un bombardement d'ions Ar+ permet de polir ioniquement des échantillons sur environ 1 mm d'épaisseur. Les préparations par cross-section polisher ont été réalisées à l'UAR 3623 Centre de Microcaractérisation Raimond Castaing. En comparaison avec la préparation par FIB, le cross polisher permet d'atteindre des longueurs abrasées pouvant aller jusqu'à 2 mm. L'absence d'artefact lié à la préparation des échantillons a été validée par des observations comparatives menées sur des dépôts élaborés avec les mêmes paramètres EDP et préparés par FIB ou au cross-section polisher. Des épaisseurs et des microstructures similaires sont observées montrant que les différentes étapes de préparation des échantillons au cross-section polisher ne modifient pas la microstructure des dépôts.

Mesure de porosité

La détermination de la porosité des dépôts est réalisée par analyse d'images des coupes transversales des échantillons préparés au cross-section polisher. La résine d'enrobage joue le rôle d'agent de contraste par rapport aux particules d'aluminium. L'analyse est réalisée à l'aide du logiciel open source Image J. Un seuillage entre la résine et les particules

d'aluminium est réalisé. La binarité blanc - noir obtenue permet de remonter au taux de porosité.

L'analyse est répétée sur au moins 8 images pour un même échantillon pour obtenir une valeur moyenne représentative. Dans le cas de dépôt de faible épaisseur, les zones analysées sont de faible surface ce qui nécessite un plus grand nombre d'images à analyser afin d'obtenir une surface analysée suffisamment importante pour être représentative. Pour des dépôts plus épais, quelques images permettent d'obtenir une bonne représentativité de l'échantillon.

Mesure d'épaisseur

Les épaisseurs des dépôts ou des revêtements non compactés sont évaluées par mesure directe sur les clichés MEB sur coupes transversales. Dans le cas de revêtements compactés, des mesures macroscopiques sont aussi réalisées par courants de Foucault en utilisant un appareil Dualscope® FHP10, associé à une sonde FGAB 1,3 permettant des mesures sur des substrats ferromagnétiques. Un étalonnage en épaisseur est préalablement réalisé avant chaque mesure. La moyenne et l'écart-type fournis résultent d'au moins 20 points de mesure sur le revêtement afin d'obtenir une fiabilité suffisante de la mesure. Les épaisseurs moyennes mesurées par MEB et par la technique des courants de Foucault sont significativement équivalentes — t-test.

Détermination des poids de couche

Compte tenu des faibles gains de poids dus aux couches, en comparaison à la masse des substrats, la masse des dépôts est calculée à partir de l'épaisseur de dépôt tout en tenant compte de la porosité (relation (21)). Dans le calcul, une masse volumique des particules d'Al égale à la masse volumique de l'aluminium pur est prise comme hypothèse.

$$m = \rho_{dep} \,.S\,.e = (1 - \Theta)\,.\rho_{Al}.S\,.e \qquad (21)$$

Avec m la masse du dépôt, ρ_{dep} la masse volumique du dépôt, S la surface du dépôt, e l'épaisseur du dépôt déterminée sur les images MEB des vues en coupe, ρ_{Al} la masse volumique de l'aluminium et Θ la porosité du dépôt, évaluée par analyse d'image MEB avec résine d'enrobage.

VI.4.2 Mesure de résistance électrique

La résistance électrique est déduite de la chute de potentiel au travers du revêtement, lorsqu'un courant électrique circule. La mesure a été faite en « 2 points » en utilisant deux électrodes recouvertes d'or [125]. C'est une technique pratique et rapide pour l'estimation de

la résistance électrique [125]. Le principal problème de cette méthode est la prise en compte des résistances de contact des électrodes avec le matériau lors de la mesure. La mesure est réalisée à l'aide d'un multimètre (Agilent U1253B 4 ½ Digit OLED Handheld Digital Multimeter) disposant d'une impédance d'entrée d'environ 10 MΩ. Les courants de tests appliqués par le multimètre sont fonction de la gamme de résistance à mesurer : plus la résistance est grande, plus le courant appliqué est faible.

Deux types de résistances électriques sont mesurés : la résistance électrique surfacique et volumique.

Résistance électrique surfacique

La résistance électrique surfacique correspond à la mesure de la résistance électrique à la surface d'un matériau, notamment du revêtement, ou le substrat en acier. La distance entre les deux électrodes est fixée à 3 cm.

Résistance électrique volumique

La mesure de la résistance électrique surfacique d'un revêtement n'est pas suffisante car elle ne prend pas en compte le contact entre le revêtement et le substrat ainsi que l'anisotropie microstructurale dans l'épaisseur du revêtement. Des différences de valeurs entre la résistance électrique surfacique et volumique peuvent renseigner sur la non uniformité des propriétés électriques dans l'épaisseur du revêtement ainsi qu'une mauvaise continuité électrique à l'interface revêtement / substrat. La résistance électrique volumique ou résistance traversante d'un dépôt correspond à la mesure de la résistance électrique entre la surface du revêtement et le substrat en acier (Figure 36). La distance entre les deux électrodes est toujours de 3 cm.

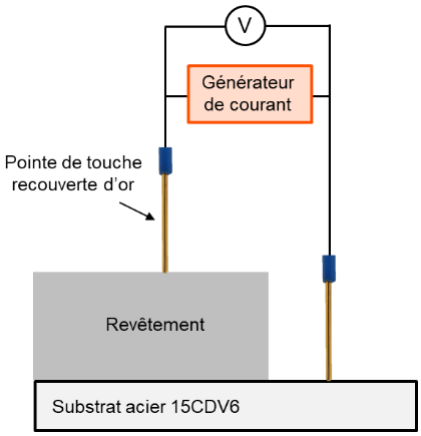


Figure 36 : Représentation schématique d'une mesure de la résistance électrique volumique d'un revêtement par la méthode 2 points

VI.4.3 Mesure d'adhérence

L'adhérence est évaluée par un essai normé constitué d'une première étape de quadrillage du revêtement par l'intermédiaire d'un peigne (espacement dans les dents de 1 mm) suivi d'une étape de pelage du revêtement en utilisant un ruban adhésif (6 à 8 N/m) normé (scotch 2525 de chez 3M). Suite à l'essai, une observation visuelle est réalisée et selon l'aspect du revêtement, différentes classes d'adhérence peuvent être définies selon la norme ISO 2409 [109].

VI.5. Caractérisations anticorrosion des revêtements

VI.5.1 Essai au Brouillard Salin Neutre (BSN)

L'exposition en brouillard salin neutre est la méthode de référence utilisée industriellement pour évaluer le comportement en corrosion des matériaux et les performances des revêtements. Les conditions et caractéristiques de l'essai au Brouillard Salin Neutre respectent la norme ISO 9227 [4]. L'essai au Brouillard Salin Neutre consiste à exposer en continu des échantillons dans un brouillard de fines gouttes d'eau salée, dont la concentration en NaCl dissous est 50 ± 5 g/L, à une température de 35 °C (Tableau 8). Les éprouvettes testées sont préalablement masquées, soit avec un ruban adhésif résistant, soit avec une vernis de masquage (de type Socomask par exemple), afin de protéger les zones non revêtues et les arêtes vives des éprouvettes.

Tableau 8 : Conditions de l'essai au Brouillard Salin Neutre selon la norme ISO 9227 [4]

Solution NaCl	Température	Position angulaire / verticale	pHmétrie	Débit du condensat dans l'enceinte
5 $\%_m$	35 ± 2 °C	20 ± 5 °	6,4 < pH < 7,2	1 à 2 $cm^3.h^{-1}$

La résistance à la corrosion des revêtements testés au BSN est définie par la durée d'exposition cumulée dans l'enceinte fermée sans dégradation visible. Ici le critère de validité de l'essai pour les revêtements anticorrosion sur acier est basé sur une durée d'exposition sans apparition de traces de piqûres de corrosion rouge issues du substrat.

VI.5.2 Caractérisations électrochimiques

Les caractérisations électrochimiques sont réalisées dans des cellules à trois électrodes contenant un électrolyte corrosif aqueux de NaCl (Sigma Aldrich S9888-1KG, ACS reagent ≥ 99.0 %) dissous à 3,5 % massique [110].

Les électrodes de référence utilisées au cours de la thèse sont des électrodes de type AgCl/Ag (+ 0,22 V /ESH). Dans le cas de mesures sur des temps longs, la solution interne de l'électrode est remplacée par l'électrolyte utilisé (3,5$\%_{pds}$ NaCl), afin d'éviter toute pollution de l'électrode

et/ou de l'électrolyte. Des mesures sont réalisées régulièrement pour s'assurer de la stabilité de l'électrode de référence modifiée et déterminer sa différence de potentiel par rapport à une autre électrode de référence non modifiée et non utilisée.

Mesure du potentiel à courant nul

Le potentiel à courant nul (PCN), aussi nommé potentiel en circuit ouvert (OCP : open circuit potential), est le potentiel d'un échantillon métallique plongé dans un électrolyte lorsque le courant total mesuré est nul. Dans le cadre de ces travaux de thèse, le potentiel à courant nul sera souvent abrégé par l'acronyme PCN. Ce potentiel représente dans nos conditions le potentiel de corrosion. L'enregistrement du potentiel à courant nul est réalisé à l'aide d'un potentiostat Gamry 1010E.

- Protection par effet barrière :

Pour des revêtements ayant une protection barrière, de manière générale, la diminution du potentiel vers les potentiels cathodiques (vers les potentiels négatifs) est associée à une corrosion du système tandis qu'une augmentation du potentiel vers l'anodique est attribuée à une passivation du substrat [111].

- Protection par effet sacrificiel :

Afin d'assurer une protection cathodique au métal à protéger, il est nécessaire qu'il soit connecté électriquement au métal sacrificiel qui, lui, dispose d'un potentiel plus cathodique. La mesure du potentiel du substrat à protéger couplé à l'anode sacrificielle se traduit par une diminution de son potentiel vers des valeurs cathodiques [112].

Mesure de la résistance de polarisation

La résistance de polarisation est une mesure directe de la résistance à la corrosion d'un système (substrat / revêtement) étudié. La résistance de polarisation est inversement proportionnelle au courant de corrosion selon la relation décrit par Stern-Geary [113]. Cette valeur renvoie à la corrosion intrinsèque du revêtement. La mesure de R_p nécessite de se placer en régime stationnaire, ce qui nécessiterait de réaliser expérimentalement des successions de chronoampérométries pour retracer la courbe de polarisation. Le revêtement est connecté à l'électrode de travail, la contre-électrode est une tige de graphite et l'électrode de référence est une AgCl/Ag (Figure 37).

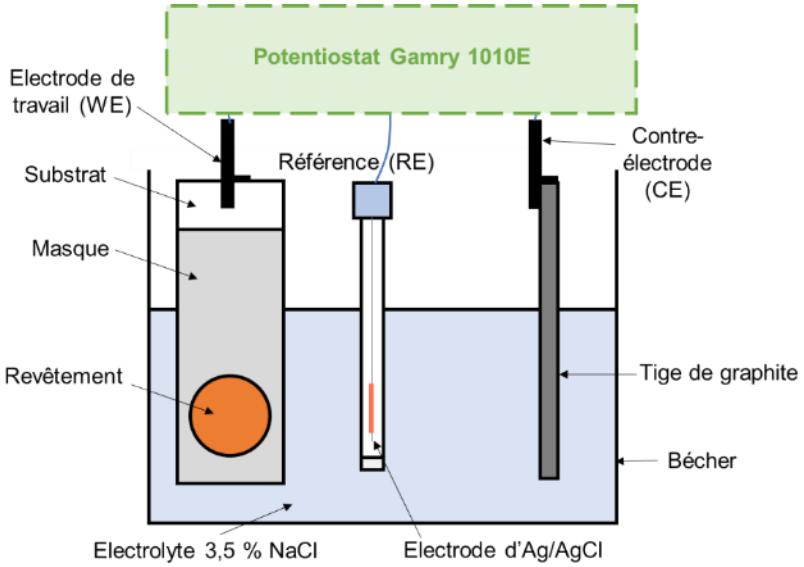


Figure 37 : Représentation schématique du montage électrochimique utilisé pour la mesure de résistance de polarisation

En pratique, un balayage en potentiel est réalisé en fixant une vitesse de balayage suffisamment faible (de l'ordre de 0,1 mV.s^{-1}) pour se rapprocher de conditions stationnaires (quasi-stationnarité). Pour que la mesure soit significative, il faut que les fluctuations du potentiel à courant nul soient quasi-nulles pendant la réalisation de la courbe i-E. Il faut également être en conditions de linéarité et donc que la variation de potentiel autour du PCN soit inférieure à ± 10 mV. La condition de linéarité est vérifiée en réalisant une voltampérométrie cyclique autour du potentiel de corrosion. L'inverse de la pente de la courbe de polarisation $j = f(E)$ permet de remonter à la résistance de polarisation (R_p) selon l'équation (22).

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta j_{j \to 0}} \qquad (22)$$

Avec R_p la résistance de polarisation (Ω.cm^2), ΔE l'intervalle de potentiel investigué (V) et $\Delta j_{j \to 0}$ l'intervalle de réponse en densité de courant (A.cm^{-2}). Par exemple, Cardilli [114] réalise une voltampérométrie cyclique sur un revêtement à base d'aluminium non compacté. Une régression linéaire est réalisée sur la courbe comme présentée sur la Figure 38.

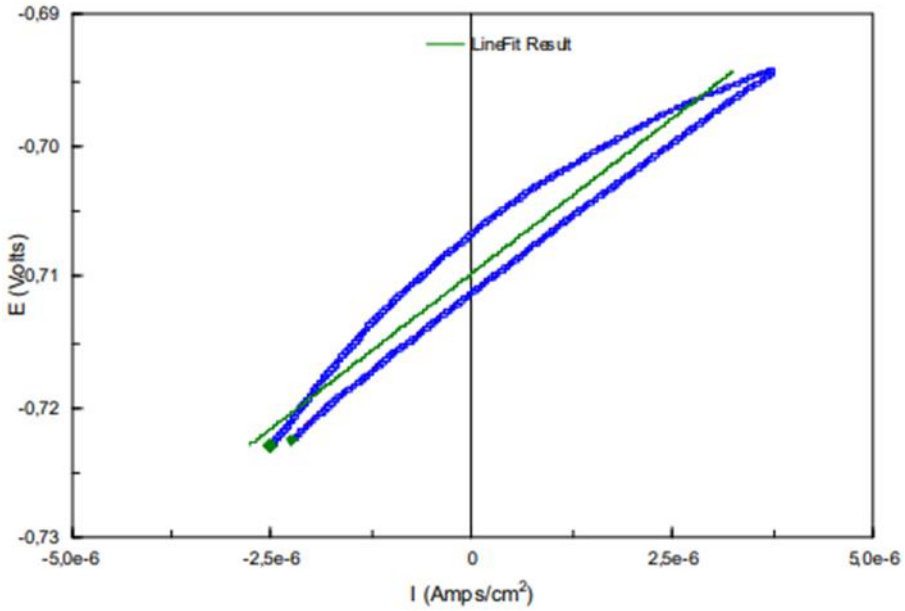


Figure 38 : Régression linéaire réalisée sur la courbe de polarisation (attention le potentiel est en ordonnée et le courant en abscisse) autour du potentiel à courant nul par une voltampérométrie cyclique à 0,17 mV.s^{-1} dans 3,5% NaCl. La courbe bleue correspond au voltampérogramme et la droite verte correspond à la régression linéaire. Figure extraite de Cardilli [114]

La mesure de résistance de polarisation est souvent retrouvée dans la littérature pour des revêtements à effet barrière mais cependant très peu pour des revêtements à protection cathodique.

Spectroscopie d'impédance électrochimique en mode potentiostatique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique de caractérisation permettant d'évaluer les performances anticorrosion de systèmes de protection. Une perturbation sinusoïdale en potentiel est imposée au système électrochimique étudié. La réponse du système en courant, sert au calcul de la fonction de transfert [115].

La perturbation sinusoïdale $E(t)$ à laquelle est soumis le système est caractérisée par une valeur moyenne E_0, une valeur efficace E_A, une pulsation ω (ou une fréquence) variable (équation (23)).

$$E(t) = E_0 + E_A \sin(\omega t) \quad (23)$$

La majorité des systèmes électrochimiques ne sont pas linéaires. Il s'agit donc de s'assurer de l'état stationnaire de la cellule et d'appliquer une perturbation d'amplitude suffisante pour linéariser la réponse. Typiquement, une amplitude de quelques mV est appliquée, donnant une réponse en courant de quelques nA. Les données obtenues sont représentées dans un diagramme de Nyquist — $-Z'' = f(Z')$ — et/ou dans un diagramme de Bode — $\log(Z) =$

$f(\log(\omega))$ et $\phi = f(\log(\omega))$. La transformée de Kramers – Kronig est utilisée, en représentation de Nyquist, pour donner des informations sur la fiabilité de la mesure. Le graphique obtenu est superposé à la courbe expérimentale et lorsque l'écart entre les deux courbes devient trop important, un doute sur la fiabilité de la courbe peut être émis.

Pour réaliser une spectroscopie d'impédance électrochimique en mode potentiostatique, une cellule à trois électrodes a été utilisée. Le revêtement est connecté à l'électrode de travail, la contre-électrode est une tige en graphite et l'électrode de référence est de type AgCl/Ag non modifiée (Figure 39).

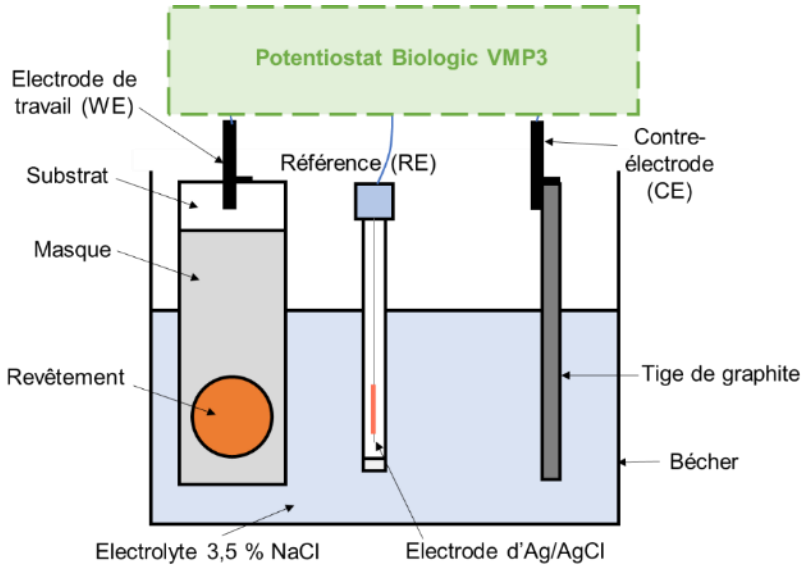


Figure 39 : Représentation schématique du montage utilisé pour l'expérience de spectroscopie d'impédance électrochimique

Le potentiostat (Biologic VMP3) est relié à un ordinateur équipé du logiciel EC-lab permettant son pilotage. Préalablement à l'expérience de SIE, une mesure du potentiel à courant nul est effectuée pendant 30 min afin d'observer les fluctuations de potentiel. Ensuite, le potentiel PCN moyen sur les derniers temps de mesure est enregistré et imposé à l'électrode de travail. Si le potentiel PCN est suffisamment stable, alors le courant résultant doit être faible et stable.

Mesure du bruit électrochimique

La technique de bruit électrochimique permet d'analyser différents niveaux de bruits :

- **des bruits de très faible amplitude** :
  - le bruit thermique de résistance [116] ;
  - le bruit d'électrodes passives ;
  - le bruit de corrosion de certains systèmes [117].
- **des bruits de plus grande amplitude** :
  - corrosion de l'aluminium dans des électrolytes chlorés [118].

Le bruit électrochimique (BE), traduit de anglais par *electrochemical noise* (ECN ou EN) est, d'après la norme NF ISO 17093 :2015-08, une fluctuation généralement à basse fréquence (≤ 1 Hz) et de faible amplitude de courant et de potentiel, générée notamment par des réactions électrochimiques. Il existe deux types de bruit, le bruit électrochimique de potentiel et le bruit électrochimique de courant, correspondant respectivement aux fluctuations temporelles de potentiel et de courant, lorsque deux matériaux identiques sont couplés ensemble. Cela revient à une situation de type couplage galvanique.

La mesure simultanée de bruit de courant et de potentiel nécessite d'utiliser deux électrodes de travail identiques. Le courant circulant entre les deux électrodes est mesuré par un ampèremètre de résistance nulle, couramment nommée ZRA pour Zero Resistance Ammeter. La méthode ZRA est la plus utilisée pour la mesure de bruit électrochimique sur des substrats revêtus. Le potentiel commun de couplage est évalué par rapport à une électrode de référence. Le potentiostat utilisé est une interface 1010E de Gamry avec le logiciel Gamry ESA410 ECN spécialement dédié à la mesure de bruit électrochimique (Figure 40). La procédure de mesure à l'aide de l'interface Gamry utilisée provient d'un guide édité par Huet et Ngo [118].

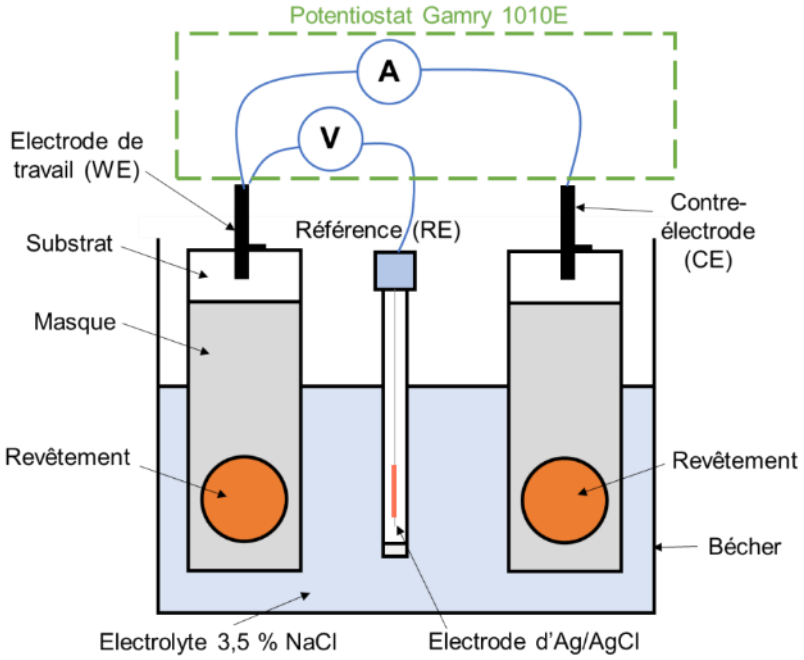


Figure 40 : Représentation schématique du montage de mesure du bruit électrochimique en mode ZRA symétrique

Pour réaliser les essais de bruit électrochimique, il est nécessaire de respecter certaines lignes directrices qui sont notamment précisées par les normes internationales [119], [120]. Notamment, la mesure de bruit électrochimique nécessite trois vérifications permettant de valider les données enregistrées d'une part et de valider les données traitées d'autre part : i)

le bruit instrumental, ii) l'utilisation de deux fréquences d'échantillonnage et iii) la vérification de la présence d'un filtre anti-repliement [116]. L'évaluation du bruit instrumental est importante afin de ne pas confondre le bruit généré par les instruments de mesure et le bruit du système électrochimique étudié. Pour ce faire, trois résistances électriques de même valeur sont associées dans un montage en étoile (*dummy cell* en anglais). Deux fréquences d'échantillonnage différentes sont généralement utilisées pour valider des données de bruit électrochimique [121]. Un filtre anti-repliement (*anti-aliasing filter* en anglais), correspondant à un filtre passe-bas analogique, doit être présent dans le système d'acquisition [121]. Ce filtre est nécessaire, d'après la théorie d'échantillonnage de Nyquist, stipulant que la fréquence d'échantillonnage doit être au minimum deux fois supérieure à la fréquence maximale du signal enregistré.

Dans notre cas, il a été vérifié que le potentiostat 1010E de Gamry dispose d'un filtre anti-repliement. Trois fréquences d'échantillonnage différentes (1 000, 100 et 10 Hz) sont utilisées pour enregistrer les signaux de courant et de potentiel. Une mesure du bruit instrumental est réalisée avec un montage en étoile avec des résistances de 100 Ω.

Les variations de courant et de potentiel enregistrées sont ensuite soumises à un traitement du signal. Les fluctuations sont décrites au niveau statistique par une moyenne, un écart-type, en prenant comme hypothèse que ces variations suivent une loi de probabilité de type loi normale. La résistance de bruit électrochimique, nommée R_n (en Ω), correspond au rapport de l'écart-type du bruit de potentiel σ_E (en V) sur l'écart-type du bruit de courant σ_I (en A), selon l'équation (24).

$$R_n = \frac{\sigma_E}{\sigma_I} \tag{24}$$

Afin de rendre compte de l'aire de l'éprouvette exposée à l'électrolyte, la valeur de résistance de bruit peut être multipliée par la surface de l'électrode afin d'obtenir R_n en Ω.m^2. La résistance de bruit électrochimique est souvent équivalente à la résistance de polarisation et peut être utilisée pour évaluer la vitesse de corrosion d'une électrode dans un électrolyte particulier [122]. Cette mesure présente l'intérêt d'être menée dans des conditions non-stationnaires, contrairement à la résistance de polarisation ou à la SIE.

Mesure du potentiel et du courant de couplage galvanique

Le couplage galvanique correspond à la mise en contact de deux métaux différents connectés électriquement, exposés au même électrolyte corrosif. Le potentiel du métal le plus noble (le plus anodique, l'acier) diminuera vers les potentiels cathodiques, tandis que le potentiel du métal le moins noble (l'aluminium) augmentera vers les potentiels anodiques [114]. Le

potentiel mixte commun des deux métaux se situera dans cet intervalle de potentiel. Le métal le plus noble (acier) est donc polarisé cathodiquement tandis que l'autre métal (aluminium) sera, lui, polarisé anodiquement (Figure 41).

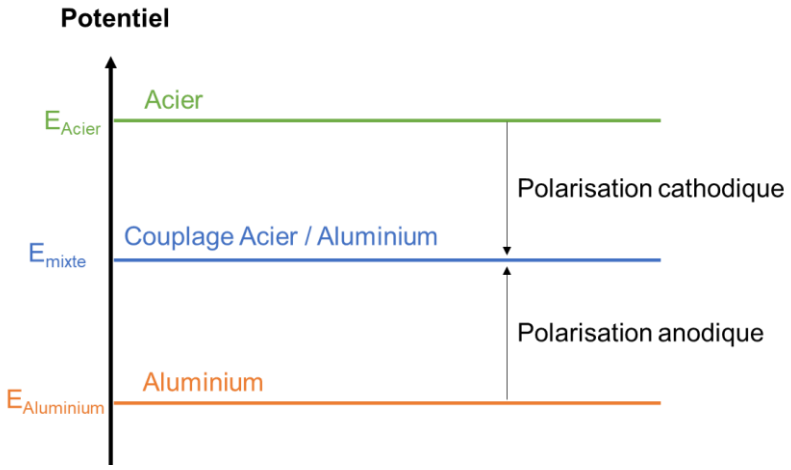


Figure 41 : Représentation schématique du principe de la mise en commun du potentiel lors du couplage galvanique de l'acier et de l'aluminium

Le potentiel mixte de couplage galvanique peut se situer soit proche du potentiel de l'acier, soit proche de potentiel de l'aluminium, soit entre les deux. Le métal disposant du potentiel électrochimique le plus cathodique subira des réactions d'oxydation fournissant des électrons au métal le plus noble (anode, acier). Il est possible de mesurer ce courant en utilisant un montage particulier (Figure 42). Dans un montage à trois électrodes, le substrat en acier 15CDV6 à protéger est placé à l'électrode de travail (WE), le revêtement protecteur comme contre-électrode (CE) et une électrode de référence (RE) permet de suivre le potentiel de l'électrode de travail. Toutes ces électrodes sont plongées dans le même électrolyte corrosif 3,5 % NaCl. En utilisant un ampèremètre à résistance nulle (permettant d'imposer une chute de tension nulle entre deux voies d'un circuit extérieur), le courant de couplage galvanique est mesuré. Un montage à trois électrodes, relié à un potentiostat Gamry interface 1010E, disposant du mode ZRA, permet d'enregistrer au cours du temps le potentiel mixte et le courant de couplage galvanique.

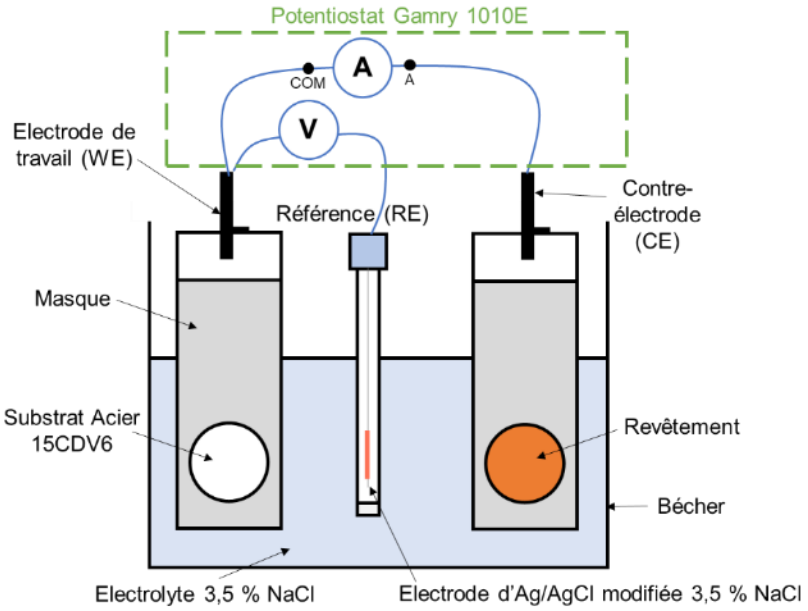


Figure 42 : Représentation schématique du montage de mesure du courant et du potentiel de couplage galvanique

Si les électrodes (WE et CE) sont similaires, alors le courant de couplage mesuré reste faible. Cependant, dans le cas de deux électrodes de potentiel très différent, un courant de couplage significatif apparaît et il est aisé de déterminer la polarité des deux électrodes (cathode et anode) suivant le signe du courant. La valeur du courant, ramenée à l'unité de surface, donne une indication sur la vitesse des réactions de réduction et d'oxydation [123].

Polarisation anodique

La polarisation anodique est réalisée dans une cellule électrochimique à trois électrodes. Cette expérience consiste à imposer un courant positif, aussi appelé anodique, au revêtement à tester qui se situe à l'électrode de travail. En réponse, une mesure de la tension entre l'électrode de travail et l'électrode de référence est obtenue. Pour ces essais, le mélange AgCl/Ag de l'électrode de référence est remplacé par l'électrolyte du milieu d'essai. En pratique, une chronopotentiométrie est réalisée à l'aide du logiciel Gamry dont l'ordinateur est connecté au potentiostat Gamry 1010E. La contre-électrode est une tige en graphite qui est inerte chimiquement (Figure 43), dans ces conditions.

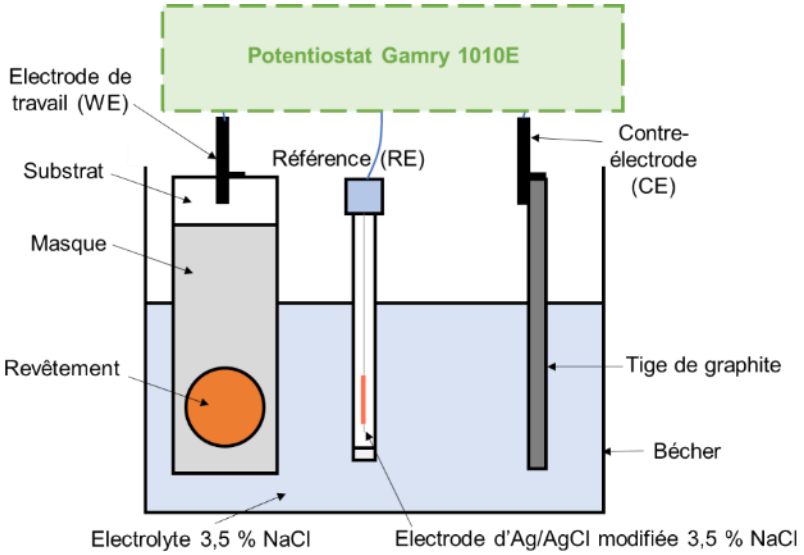


Figure 43 : Représentation schématique du montage de polarisation anodique

Chapitre 3 :

Développement de suspensions pour la réalisation de dépôts de particules d'aluminium par électrophorèse

Chapitre 3 : Développement de suspensions pour la réalisation de dépôts de particules d'aluminium par électrophorèse

Introduction

L'objet de ce chapitre est d'identifier une formulation de suspension pour la réalisation de dépôt de particules d'aluminium par électrophorèse, en vue d'obtenir des revêtements « haute température » et anticorrosion par un procédé de dépôt électrophorétique.

La première étape de l'étude est focalisée sur le dépôt de particules d'aluminium seules par électrophorèse. Ainsi, deux familles de suspensions de particules d'aluminium, aux propriétés physico-chimiques différentes, sont étudiées au cours de ce chapitre. Dans le cas d'une géométrie de cellule plane, la contre-électrode et l'électrode de dépôt sont des plaques placées en parallèle. L'influence des paramètres « procédé », tels que le temps de dépôt et le champ électrique appliqué, sont étudiés pour chaque formulation. Des investigations complémentaires sont réalisées sur l'étude du comportement des deux suspensions, lors du procédé de dépôt électrophorétique, afin de s'orienter vers la formulation la plus adéquate ; celle assurant l'obtention d'épaisseurs ciblées (35 – 70 µm). Le choix de la formulation est ensuite confirmé par l'évaluation du pouvoir de pénétration en cellule de Hull. Une modélisation avec le logiciel COMSOL est réalisée pour estimer le rapport de la conductivité de la suspension sur celle du dépôt.

I. Formulations

I.1. Les particules d'aluminium

La poudre d'aluminium utilisée est une poudre commerciale de surface spécifique de 1,9 $m^2.g^{-1}$ du même ordre de grandeur que celle relevée dans la littérature [98].

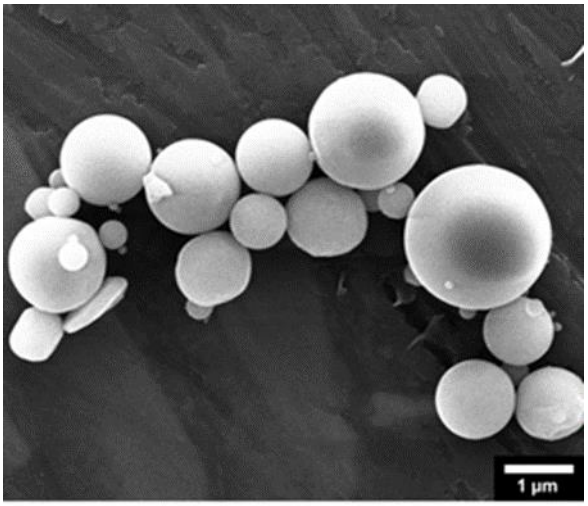


Figure 44 : Image MEB de la poudre d'Al commerciale utilisée

L'observation MEB confirme la morphologie sphérique de la poudre (Figure 44). La distribution en taille et en volume est déterminée par comptage direct de 981 particules au microscope électronique à balayage.

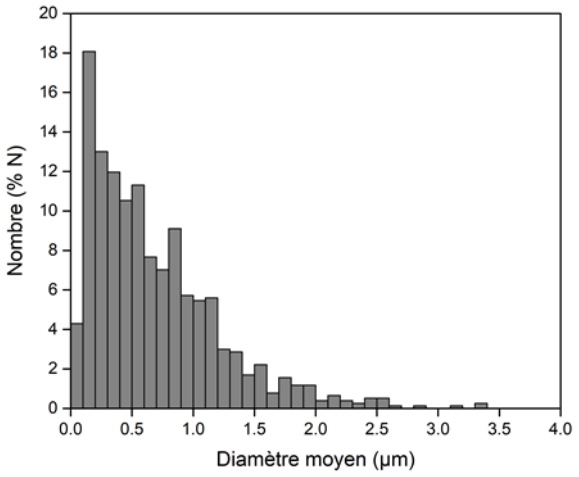


Figure 45 : Distribution en nombre de la taille de la poudre d'aluminium

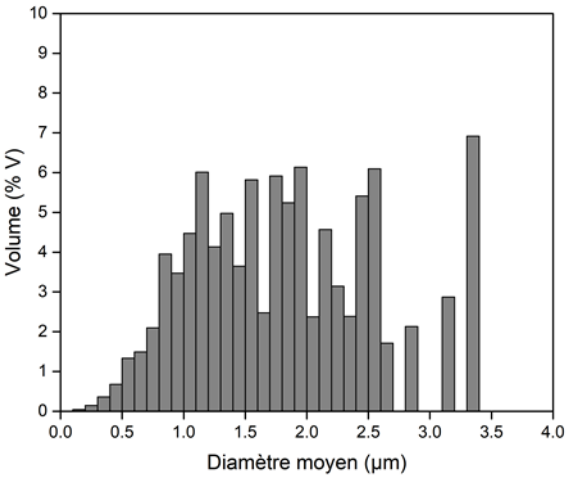


Figure 46 : Distribution en volume de la taille de la poudre d'aluminium

Comme le montre la Figure 45, la distribution en nombre de la taille des particules montre une large gamme de tailles, allant de la dizaine de nanomètres à plusieurs micromètres. D'après la Figure 45, environ 55 % des particules possèdent une taille inférieure à 500 nm, montrant le caractère nanométrique de la poudre 2NPS. Cependant, la distribution en volume (Figure 46) de la taille des particules présente un diamètre moyen en volume situé entre 1,5 et 2 µm. D'après la littérature, une largeur de distribution en volume de la taille des particules plus élevée mène à l'obtention d'un empilement théorique de particules plus compact, en favorisant également une meilleure adhérence, limitant ainsi les phénomènes de « mud cracking »,

souvent rencontrés dans le cas du dépôt des peintures [124]. L'analyse en diffraction des rayons X montre que la poudre d'aluminium commerciale analysée, d'après la fiche JCPDS 04-0787 de l'aluminium, présente comme attendu un réseau cubique à faces centrées. Aucune autre phase supérieure à 5 % en masse (seuil de détection en DRX) n'est observable sur le diffractogramme. Ce résultat confirme les spécifications fournies par la société Toyal Europe dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Grade de pureté de la poudre d'aluminium utilisée (%massique)

Grade	Al	Fe	Si	Cu	Zn
NPS	≥ 99,70 %	≤ 0,20 %	≤ 0,10 %	≤ 0,03 %	≤ 0,07 %

Cependant, l'aluminium est nécessairement recouvert d'une couche native d'oxyde et/ou d'hydroxyde aluminium, généralement sous forme amorphe. Afin d'évaluer l'épaisseur de cette couche, des observations au microscope électronique à transmission (MET) sont réalisées sur une particule de 55 nm de diamètre, issue de la poudre étudiée (Figure 47).

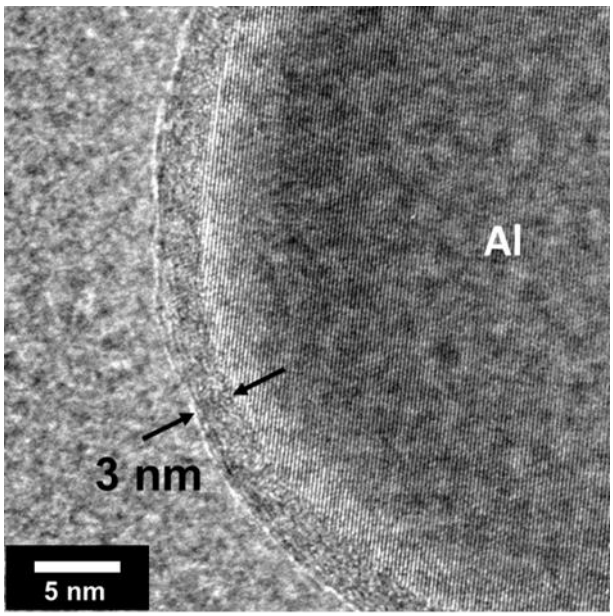


Figure 47 : Image MET en champ clair d'une particule d'Al de 55 nm de diamètre

L'image MET de la Figure 47 montre que la particule d'aluminium observée présente une fine couche d'oxyde d'environ 3 nm d'épaisseur. Aucun plan atomique n'est observable pour cette couche, ce qui laisse supposer que la couche d'oxyde d'aluminium pourrait être amorphe. Cette valeur d'épaisseur est typique de ce qui est rapporté dans la littérature (allant de 2 à 5 nm), pour d'autres types de poudres d'aluminium [125].

I.2. Choix des solvants et d'un additif

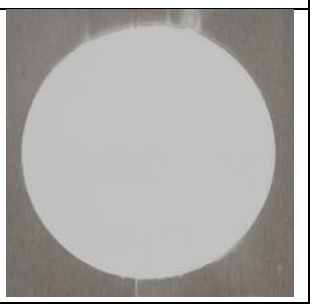
La majorité des milieux de dispersions utilisés pour réaliser des dépôts électrophorétiques de particules d'aluminium sont à base de solvants organiques. Parmi ces milieux organiques, les milieux alcooliques présentent des avantages en termes de sécurité, de toxicité et de coût. Dans la littérature, l'éthanol et la propan-2-ol sont les plus couramment utilisés pour la réalisation de dépôts électrophorétiques. Ces deux solvants sont choisis comme point de départ dans ces travaux, pour le développement de formulations de suspensions contenant des particules d'aluminium.

I.2.1 Suspension à base de propan-2-ol

Concernant le propan-2-ol, seuls Brown et Salt [28] rapportent le résultat de travaux visant à déposer cathodiquement des particules d'Al à partir d'une suspension à base de propan-2-ol.

Les premiers essais de dépôts sont réalisés à partir d'une suspension de propan-2-ol pur. Des dépôts uniformes et couvrants sont obtenus sur une large gamme de champs électriques appliqués (Tableau 10).

Tableau 10 : Photographies de dépôts obtenus par électrophorèse d'une suspension de poudre d'Al dispersée dans du propan-2-ol pur

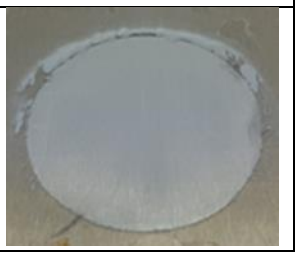
5 V.cm^{-1}	**30 V.cm^{-1}**
	

Le **propan-2-ol pur**, sans additif, est donc retenu comme milieu de dispersion pour l'élaboration de dépôts par électrophorèse.

I.2.2 Suspension à base d'éthanol

Les dépôts électrophorétiques de particules d'aluminium ne peuvent être menés à partir d'une suspension à base d'éthanol pur [97]. En effet, d'après différents auteurs, il est nécessaire de rajouter des dispersants généralement ioniques pour accroitre la densité de charge des particules [98][28]. Des essais de dépôts électrophorétiques de particules d'Al à partir d'une suspension d'éthanol pur ont toutefois été menés, et les clichés macroscopiques correspondants sont présentés dans le Tableau 11.

Tableau 11 : Photographies des dépôts électrophorétiques réalisés pendant un temps de 10 min à différentes valeurs de champ électrique dans une suspension d'Al à base d'l'éthanol pur.

5 V.cm^{-1}	30 V.cm^{-1}
	

Comme le montrent les photographies des échantillons présentés dans le Tableau 11, la suspension à base d'éthanol pur ne permet pas d'obtenir de dépôt de particules d'aluminium à la surface de l'acier 15CDV6, quel que soit le champ électrique appliqué. Ce résultat confirme les informations rapportées dans la littérature.

L'ajout d'additifs ayant un effet électrostatique est donc nécessaire. Parmi les additifs possibles, les sels métalliques sont intéressants en raison de leur capacité à jouer un rôle de liant une fois les particules d'Al déposées. D'après la littérature, dans les milieux alcooliques, les sels de chlorures ou de nitrate d'aluminium et de magnésium conduisent aux meilleurs résultats pour le procédé DEP. Premièrement, les sels de chlorure et de nitrate sont solubles dans les milieux alcooliques, contrairement aux sels de phosphate par exemple [33]. Les quelques essais réalisés avec des sels à base phosphate ont montré, comme attendu, que ces derniers ne sont pas solubles dans l'éthanol. De plus, les cations aluminium et magnésium forment des hydroxydes insolubles lors du DEP cathodique, contrairement aux cations monovalents [28],[33],[97].

Les essais préliminaires conduits pour différents sels ont permis d'identifier deux grandes familles de sels métalliques d'intérêt : des sels à base de chlorures et des sels à base de nitrates d'aluminium et de magnésium. Dans la littérature, ces sels sont ajoutés à des concentrations molaires variant de 10^{-4} à 10^{-2} M. Lors de la préparation des suspensions les sels sont préalablement dissous dans l'éthanol avant l'incorporation des particules d'aluminium.

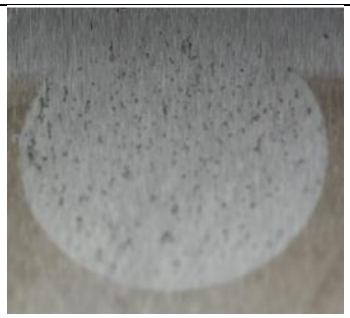
Dans un premier temps, une suspension contenant un sel de chlorure d'aluminium hexahydraté ($AlCl_3.6H_2O$) à 0,3 mM est testé. Ce sel est fréquemment répertorié dans la littérature pour les DEP de particules d'Al dans de l'éthanol [99], [101].

Tableau 12 : Photographies de dépôts électrophorétiques réalisés pour différentes valeurs de champ électrique pour un temps de dépôt de 10 min. Suspension éthanol + 0,3 mM $AlCl_3.6H_2O$

5 V.cm^{-1}	30 V.cm^{-1}
	

Comme l'attestent les photographies présentées dans le Tableau 12, l'ajout de 0,3 mM d'$AlCl_3.6H_2O$ permet d'obtenir un dépôt de particules d'Al à la surface du substrat en acier. En revanche, des piqûres de corrosion sont visibles sur la partie non revêtue de l'échantillon traitée sous un champ électrique de 30 V.cm^{-1}. Dans le but d'identifier l'origine des piqures observées pour les éprouvettes traitées dans ces conditions, tous les dépôts ont été nettoyés à l'aide d'un rinçage à l'éthanol.

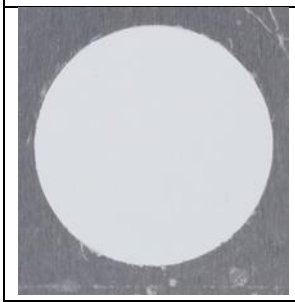
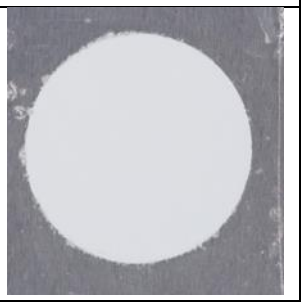
Tableau 13 : Photographie d'un dépôt réalisé à 5 V.cm^{-1} pendant 10 min, après dépôt et après nettoyage du dépôt.

Après dépôt	Après enlèvement du dépôt
	

Le Tableau 13 confirme que l'acier sous-jacent au dépôt réalisé à 5 V.cm^{-1} pendant 10 min présente des traces d'une piqûration sévère. Ce résultat est systématiquement obtenu quelles que soient les valeurs de champ électrique appliqué. Ces résultats montrent que les sels à base de chlorures ne sont pas compatibles avec le substrat en acier 15CDV6 utilisé. Des résultats similaires ont été obtenus dans la littérature pour un substrat en acier 304 [61].

Pour s'affranchir de l'effet des ions chlorures, un sel de nitrate de d'aluminium nonahydraté ($Al(NO_3)_3.9H_2O$) est incorporé à la suspension à hauteur de 0,3 mmol.L^{-1} dans la suspension à base d'éthanol.

Tableau 14 : Photographies de dépôts obtenus pour une suspension où la poudre d'Al est dispersée dans de l'éthanol additionné de 0,3 mM d'Al(NO₃)₃.9H₂O, temps de dépôt de 10 min.

5 V.cm^{-1}	**30 V.cm^{-1}**
	

Les premiers essais montrent des dépôts uniformes et couvrants sur une large gamme de champs électriques appliqués (Tableau 14). Aucune trace de corrosion n'est observée macroscopiquement à la surface de l'acier sous-jacent après retrait des dépôts. Le sel de **$Al(NO_3)_3.9H_2O$ à 0,3 mmol.L^{-1}** apparaît prometteur et est retenu comme sel métallique pour la suspension de particules d'aluminium à base d'éthanol.

I.3. Propriétés physico-chimiques des suspensions

Deux formulations de suspensions différentes sont donc sélectionnées pour la réalisation de dépôts électrophorétiques de particules d'aluminium :

- Propan-2-ol pur ;
- Ethanol + 0,3 mM $Al(NO_3)_3.9H_2O$.

Les propriétés physico-chimiques des différentes suspensions sont présentées dans le Tableau 15.

Tableau 15 : Propriétés physico-chimiques des suspensions à 10 g/L de poudre d'Al

Propriétés physico-chimiques	**Propan-2-ol pur**	**Ethanol + 0,3 mM $Al(NO_3)_3.9H_2O$**	Ethanol pur *(Référence)*
Conductivité σ_{sus} (µS/cm)	0,06 ± 0,02	22 ± 3	0,7 ± 0,1
Potentiel zêta ζ (mV)	+ 34 ± 20	+ 64 ± 30	+ 44 ± 17
Mobilité électrophorétique μ_e (µm.cm.V^{-1}.s^{-1})	+ 0,4 ± 0,2	+ 1,14 ± 0,54	+ 0,78 ± 0,32
Dépôt ?	Oui	Oui	Non

Comme le montrent les valeurs dans le Tableau 15, les incertitudes de mesure du potentiel zêta et de la mobilité électrophorétique sont relativement importantes et inhérentes à ce type de milieux disposant d'une faible conductivité.

Le potentiel zêta mesuré est positif dans tous les cas, montrant que le dépôt électrophorétique se déroulera à la cathode, ce qui est en accord avec la couche d'oxyde présente à la surface

des particules [48]. La poudre d'Al en suspension dans un milieu éthanol pur présente un potentiel zêta d'environ +44 mV, ce qui est généralement suffisant dans le domaine des dépôts électrophorétiques pour obtenir une suspension stable (> 30 mV en valeur absolue). Malgré cette valeur, l'absence de dépôt de particules d'aluminium en milieu éthanol pur a été confirmée (Tableau 11). A l'opposé un potentiel zêta de la suspension de propan-2-ol pur du même ordre de grandeur permet, le dépôt de particules d'aluminium. La différence de comportement électrophorétique entre ces deux suspensions alcooliques ne semble pas liée, à première vue, à une différence de stabilité de la suspension (i.e. valeur du potentiel zeta). Pour tenter de trouver une explication, il est possible de se tourner vers une possible réaction de l'aluminium avec les alcools. Néanmoins, l'aluminium ne réagit pas avec les alcools à température ambiante [126]–[128]. Finalement, l'origine de la différence de comportement électrophorétique reste encore en suspens.

L'ajout de nitrate d'aluminium à 0,3 mM dans l'éthanol entraîne une augmentation significative du potentiel zêta passant de + 44 à + 64 mV, certainement causée par l'adsorption de cations à la surface des particules d'aluminium. La conductivité de la suspension évolue de 0,7 à 20 µS.cm^{-1}, soit plus de vingt fois supérieure.

Pour finir, les deux suspensions présentent une différence de conductivité de suspension remarquable avec des valeurs mesurées de 0,06 et 22 µS/cm, pour la formulation à base de propan-2-ol pur et d'éthanol + $Al(NO_3)_3.9H_2O$, respectivement. D'après la littérature, seul le rapport de conductivité de la suspension sur celle du dépôt, $\sigma_{sus}/\sigma_{dep}$, joue un rôle majeur sur l'uniformité en épaisseur du dépôt [83]. La conductivité du dépôt n'étant pas mesurable directement au cours du dépôt, les valeurs de σ_{sus} sont intéressantes à prendre en compte mais pas définitives pour l'évaluation du pouvoir de pénétration des deux formulations de suspension choisies.

I.4. Bilan sur les formulations

Deux formulations de suspension sont retenues pour la suite : une suspension de propan-2-ol pur et une suspension d'éthanol additionnée de 0,3 mM d'$Al(NO_3)_3.9H_2O$. Ces deux formulations permettent d'obtenir, dans les deux cas, des dépôts uniformes et couvrants sur éprouvettes de géométrie plane. De plus, ces suspensions présentent des propriétés physico-chimiques assez différentes, notamment leur conductivité, laissant envisager des différences de comportement électrophorétique. Pour étudier ce point, l'influence des paramètres procédé – temps de dépôt et champ électrique – sur la masse, l'épaisseur et la microstructure des dépôts fait l'objet du prochain paragraphe.

II. Dépôts et caractérisations

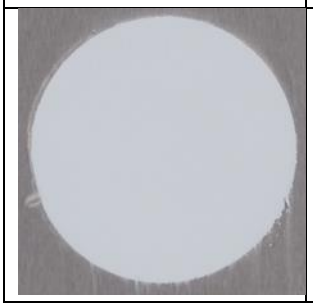
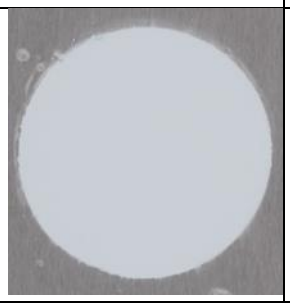
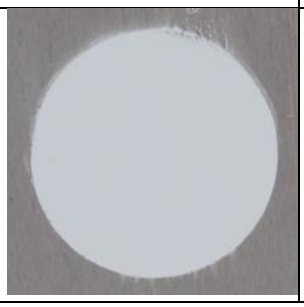
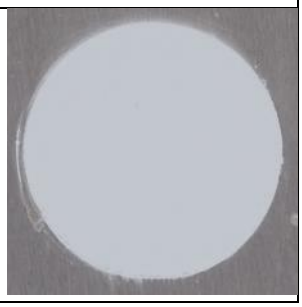
Les dépôts électrophorétiques sont réalisés en imposant une tension. Les dépôts sont réalisés de manière à ce que la masse déposée à chaque expérience soit faible devant la masse restante dans la suspension ($m_d/m_0 < 10\%$), éliminant ainsi la limitation par appauvrissement de la suspension. Pour rappel, la concentration en particules d'Al est de 10 g.L^{-1}, pour tous les dépôts réalisés, quelle que soit la formulation de suspension.

II.1. Influence du temps de dépôt

II.1.1 Suspension à base de propan-2-ol

L'influence du temps de dépôt sur l'aspect, la masse, l'épaisseur et la microstructure des dépôts est étudiée pour la suspension à base de propan-2-ol pur. Comme le montre le Tableau 16, des dépôts uniformes et couvrants sont produits dans ces conditions.

Tableau 16 : Photographies des dépôts réalisés pour différents temps, pour un champ électrique fixé à 10 V.cm^{-1}. Suspension de propan-2-ol pur.

3 min	7 min	10 min	20 min
			

La courbe de la masse de particules d'aluminium déposée en fonction du temps de dépôt est présentée sur la Figure 48. Pour chaque courbe présentant l'influence d'un paramètre du procédé (temps de dépôt et champ électrique appliqué), un point noir correspond à un dépôt expérimental ; la courbe en pointillés rouges, à la moyenne suivant le modèle utilisé et le faisceau d'aire de couleur grise correspond à l'intervalle de confiance à 95 % sur la régression.

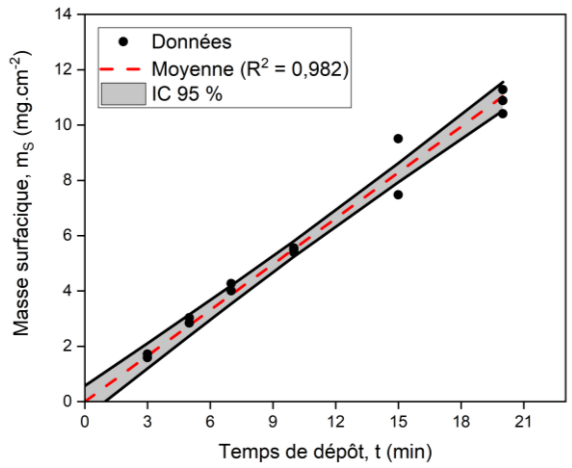


Figure 48 : Evolution de la masse surfacique déposée au cours du temps de dépôt. Champ électrique appliqué de 10 V.cm^{-1}. Suspension de propan-2-ol pur.

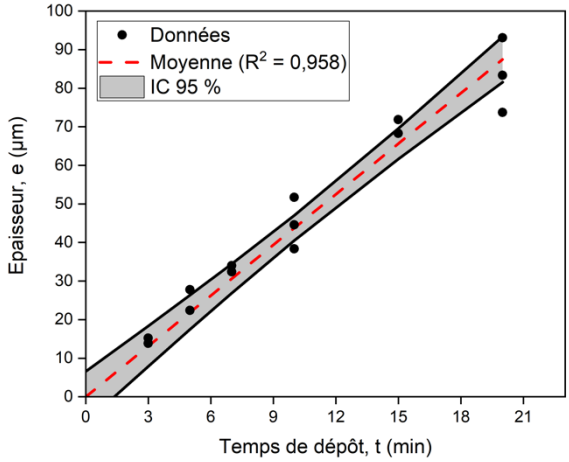


Figure 49 : Evolution de l'épaisseur des dépôts en fonction du temps de dépôt. Champ électrique appliqué : 10 V.cm^{-1}. Suspension de propan-2-ol pur.

Comme le montre la Figure 48, la masse déposée augmente linéairement de 2 à 11 mg.cm^{-2} pour un temps de dépôt allant de 3 à 20 min. Ce comportement correspond au modèle cinétique linéaire d'Hamaker, décrit par l'équation (25).

$$m_S\,(t) = \mu_e\, E\, C\, t \qquad (25)$$

Avec m_S la masse surfacique déposée (g.m^{-2}), t le temps de dépôt (s), μ_e la mobilité électrophorétique des particules (m².V^{-1}.s^{-1}), E le champ électrique appliqué (V.m^{-1}) et C la concentration en particules dans la suspension (g.m^{-3}).

La masse déposée n'est pas limitée par la résistivité du dépôt durant sa croissance ou par la diffusion des particules. En utilisant le modèle d'Hamaker, à partir de la pente de la régression linéaire, il est possible de calculer la mobilité électrophorétique. Une valeur de 0,92 ± 0,08 µm.cm.V^{-1}.s^{-1} est extraite. La mesure expérimentale réalisée au zêtamètre est de 0,4 ± 0,2 µm.cm.V^{-1}.s^{-1} (Tableau 15). Néanmoins, la valeur obtenue par zêtamétrie est nettement moins précise, puisque la valeur obtenue est donnée avec un écart relatif de ± 50%, contre moins de 10%, pour la valeur obtenue par la loi de Hamaker.

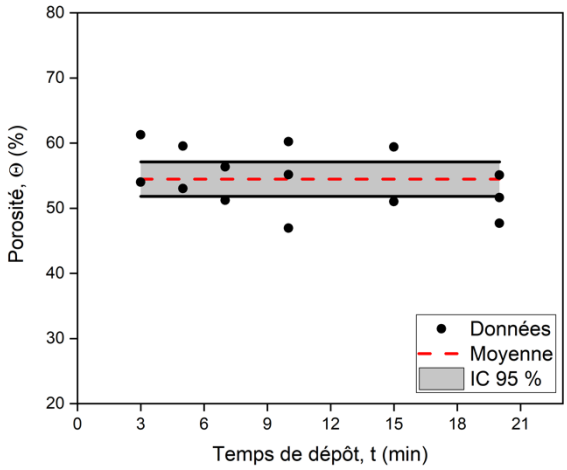


Figure 50 : Evolution de la porosité des dépôts en fonction du temps de dépôt, pour un champ électrique appliqué de 10 V.cm^{-1}. Suspension de propan-2-ol pur.

La Figure 49 relative aux mesures d'épaisseur de dépôt sur coupes métallographiques confirme la croissance linéaire du dépôt déjà exprimée plus haut. L'épaisseur varie linéairement, entre 15 et 80 µm, pour un temps de dépôt allant de 3 à 20 min. Comme le montre la Figure 50, la porosité des dépôts varie entre environ 50 et 60 % et est constante dans le temps. La porosité semble donc relativement indépendante du temps de dépôt. Cette gamme de valeurs de porosité montre cependant que les dépôts sont peu denses. La vue en coupe d'un dépôt réalisé à 10 V.cm^{-1}, pour un temps de 10 min, illustre la faible compacité (Figure 51). En revanche, le dépôt est nivelant – la rugosité du substrat est nivelé – et sa microstructure est homogène dans l'épaisseur du revêtement.

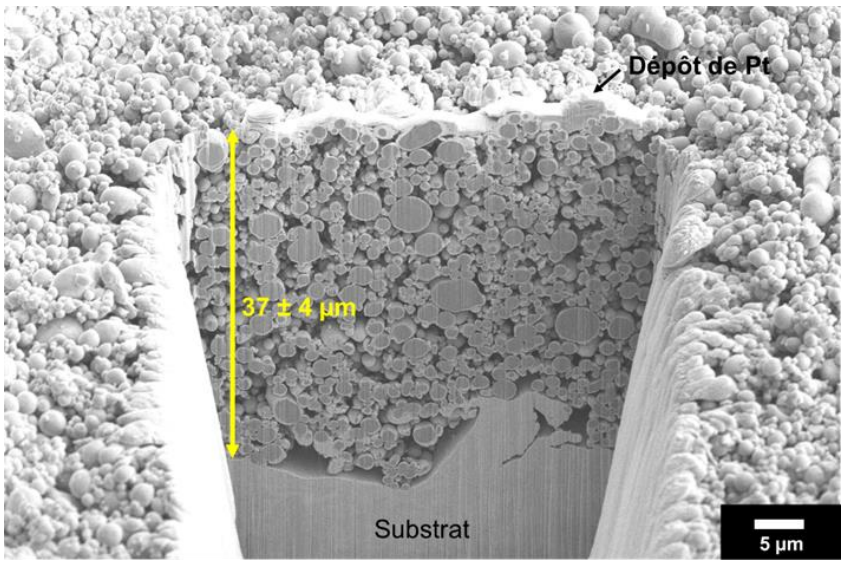


Figure 51 : Image MEB d'une vue en coupe, préparée par FIB, d'un dépôt réalisé à 10 V.cm^{-1} pendant 10 min. Suspension de propan-2-ol pur

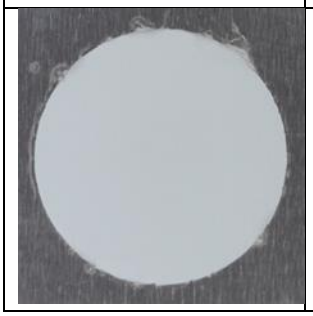
L'analyse cinétique de la quantité de particules d'aluminium déposée, pour la suspension à base de propan-2-ol étudiée, ne semble impliquer aucune limitation sur l'intervalle de temps et de masse déposée étudiés (Figure 48). Une épaisseur de 80 µm, correspondant à une masse de 11 $mg.cm^{-2}$, est obtenue après 20 min de dépôt. Cette épaisseur de 80 µm correspond à la borne maximale fixée par le cahier des charges. Le taux de porosité et la microstructure sont relativement constantes, quel que soit le temps de dépôt.

Finalement, le paramètre « temps de dépôt » est donc significatif et il permet de contrôler la masse et l'épaisseur de dépôt, tout en conservant une microstructure constante, dans le cas de la suspension dans le propan-2-ol pur.

II.1.2 Suspension à base d'éthanol

Le Tableau 17 présente les photographies des dépôts, d'échantillons différents, réalisés pour différentes durées et pour un champ électrique fixé à 10 $V.cm^{-1}$.

Tableau 17 : Photographies des dépôts réalisés pour différents temps, pour un champ électrique de 10 $V.cm^{-1}$. Suspension éthanol + 0,3 mM $Al(NO_3)_3.9H_2O$.

3 min	7 min	10 min	13 min
			

Les clichés (Tableau 17) montrent que les dépôts obtenus sont uniformes, couvrants et ne présentent pas de défauts particuliers avec l'augmentation du temps de traitement. La masse (Figure 52), l'épaisseur de dépôt (Figure 53) ainsi que la porosité sont mesurées (Figure 54), par analyse d'image MEB.

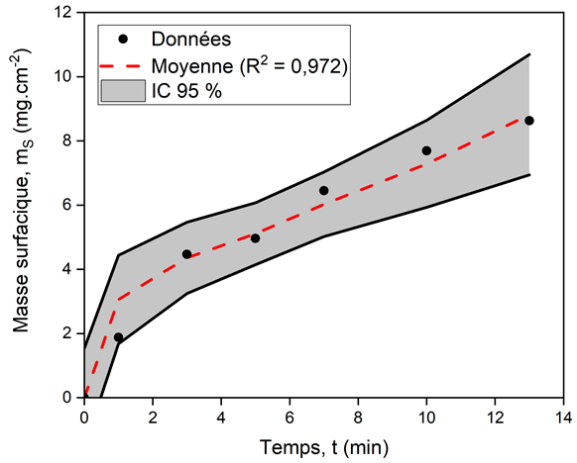


Figure 52 : Evolution de la masse déposée en fonction du temps pour un champ électrique appliquée de 10 V.cm^{-1}. Ajustement avec le modèle résistif de Ferrari et al. [71]. Suspension d'éthanol + 0,3 mM $Al(NO_3)_3.9H_2O$.

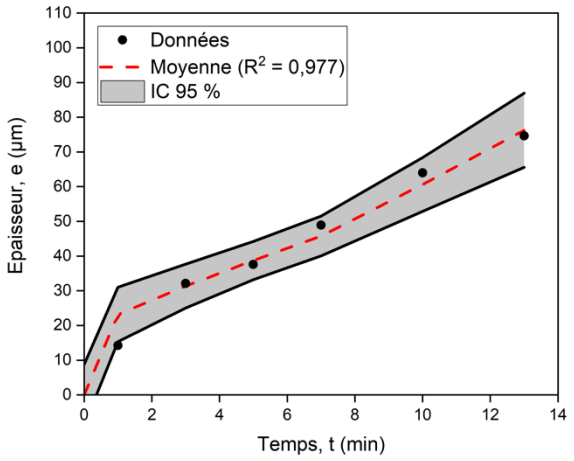


Figure 53 : Evolution de l'épaisseur en fonction du temps, pour un champ électrique appliqué de 10 V.cm^{-1}. Ajustement modèle de Ferrari et al. [71]. Suspension d'éthanol + 0,3 mM $Al(NO_3)_3.9H_2O$.

Le suivi des gains de masse, présenté en Figure 52, montre que la masse déposée augmente rapidement entre 0 et 3 min, puis, entre 3 et 13 min, la vitesse de dépôt diminue. L'évolution de l'épaisseur du dépôt de particules d'aluminium (Figure 53) suit la même trajectoire que les variations de masse (Figure 52). Une épaisseur d'environ 80 µm – épaisseur maximale du cahier des charges – est obtenue pour un temps de dépôt de 13 min, à 10 V.cm^{-1}.

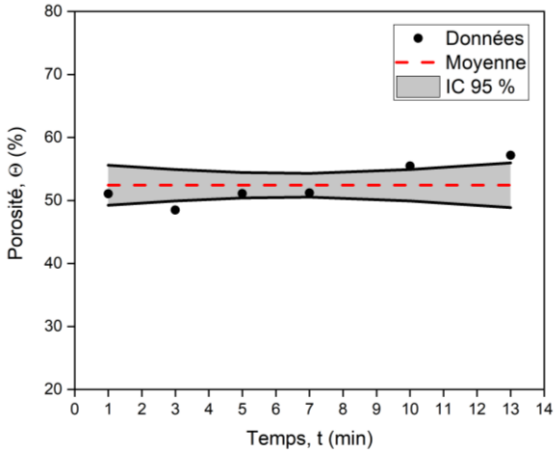


Figure 54 : Evolution de la porosité en fonction du temps de dépôt, pour un champ électrique appliqué de 10 V.cm^{-1}. Suspension d'éthanol + 0,3 mM $Al(NO_3)3.9H_2O$.

D'après la Figure 54, la porosité globale du dépôt est relativement constante sur la gamme de champ électrique étudié, variant entre 50 et 60 %. Pour les temps plus longs (10 et 13 min), la micrographie de la Figure 55 montre la présence de quelques cavités dans l'épaisseur du dépôt. Ce phénomène reste toutefois très limité.

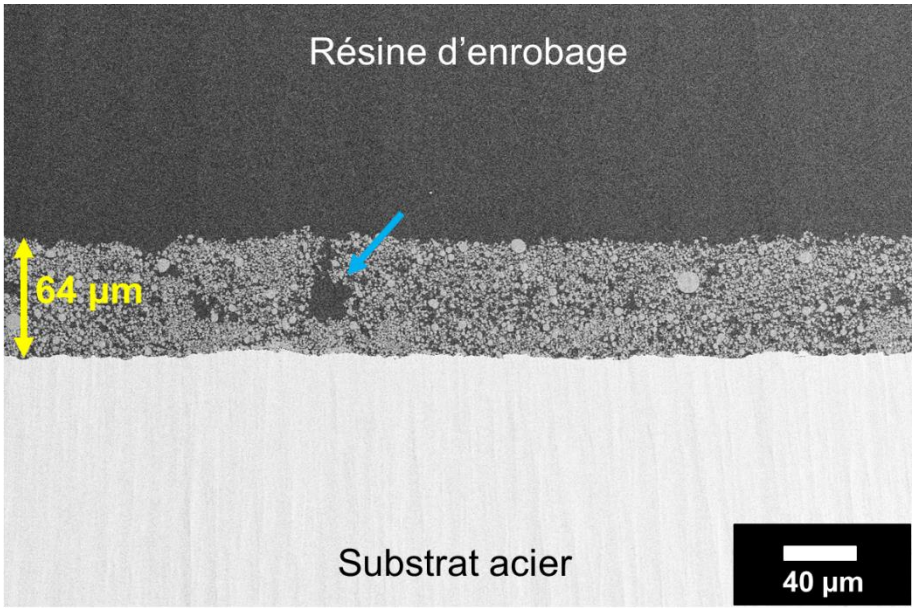


Figure 55 : Image MEB d'une vue en coupe, préparée au cross-section polisher, d'un dépôt réalisé pendant 10 min, à 10 V.cm^{-1}. Suspension d'éthanol + 0,3 mM $Al(NO_3)_3.9H_2O$.

De manière ponctuelle l'interface substrat acier / dépôt de particules d'Al présente une microstructure mixte (Figure 56). Une couche (flèche rouge) située au-dessus de l'acier apparaît ainsi qu'une couronne entourant les particules d'Al (flèche jaune) qui sont proches du substrat acier.

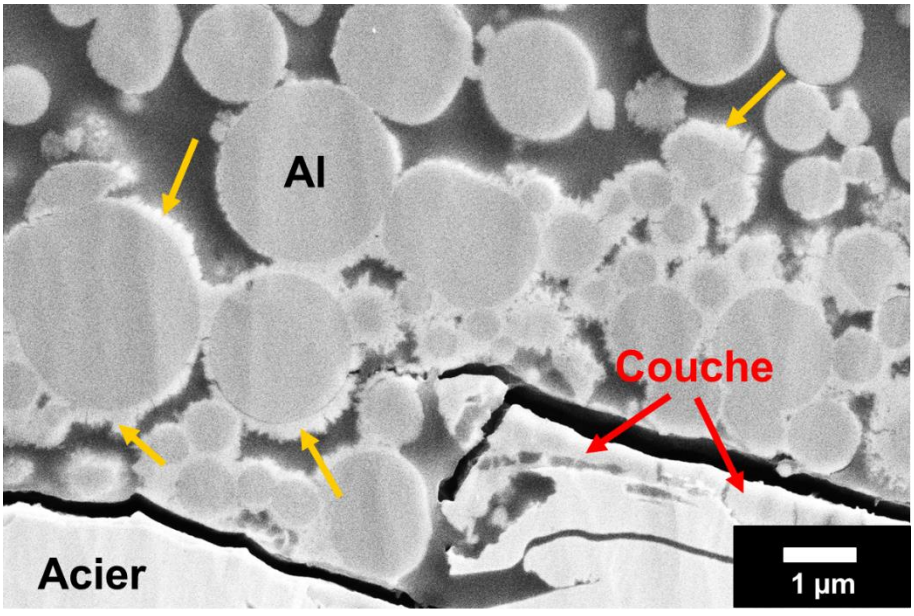


Figure 56 : Image MEB d'une vue en coupe, préparée au cross-section polisher, d'un dépôt réalisé à 10 V.cm^{-1} pendant 10 min. Suspension d'éthanol + 0,3 mM $Al(NO_3)_3.9H_2O$.

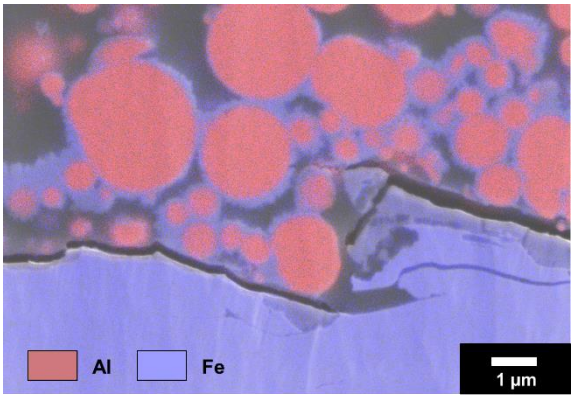


Figure 57 : Cartographie EDX de la vue en coupe de la Figure 56 avec le signal de l'aluminium et du fer uniquement.

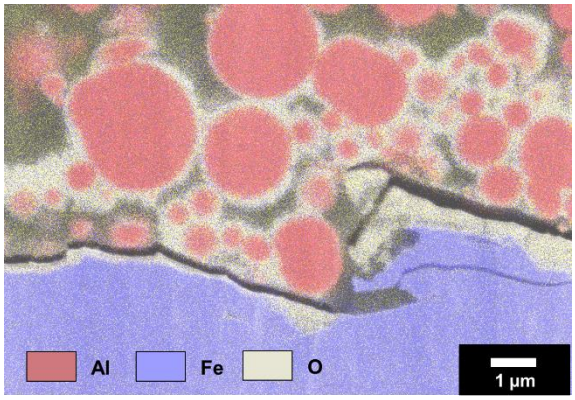


Figure 58 : Cartographie EDX de le vue en coupe de la Figure 56 avec le signal de l'aluminium, du fer et de l'oxygène.

Les cartographies, issues de la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX), réalisées sur la vue en coupe montrent que la couche présente au-dessus de l'acier ainsi que la couronne entourant les particules d'Al correspondent au signal du fer (Figure 57) et de l'oxygène (Figure 58). Cette observation correspond donc à la corrosion de l'acier. Ce phénomène est observé de manière très ponctuelle et ne s'étend que sur une très faible partie de la surface observée (< 5 % de la surface analysée).

La corrosion du substrat est vraisemblablement liée à la présence du sel d'$Al(NO_3)_3.9H_2O$ dissous. Ce phénomène est retrouvé pour la majorité des dépôts observés, quel que soit le temps. L'origine probable est une réaction de corrosion de l'acier en contact avec le sel $Al(NO_3)_3.9H_2O$ dissous dans l'éthanol : soit le caractère oxydant des ions nitrate [129], soit l'acidité de Lewis de Al^{3+}, une combinaison des deux ou encore les traces d'eau présentes dans la suspension. L'oxydation du substrat résulte vraisemblablement de la période d'immersion du substrat en acier revêtu après l'arrêt de la tension (environ 5 min) lors de l'étape de retrait de l'échantillon. Pour limiter ce phénomène, un retrait de l'échantillon de la suspension sous tension pourrait réduire le temps de contact entre l'acier revêtu et la suspension sans polarisation. Cette opération nécessitera toutefois un ajustement du temps de dépôt.

Aucun hydroxyde et / ou alcoxyde d'aluminium, potentiellement formés au cours du DEP, n'a pu mettre être mise en évidence sur les cartographies EDX des vues en coupe des dépôts.

Il semble intéressant de limiter le temps de dépôt afin de limiter la formation de cavités dans le dépôt. Un temps de dépôt inférieur à 7 min semble efficace pour limiter l'ampleur de ce phénomène.

II.1.3 Comparaison des deux suspensions

Dans le cas général de particules isolantes, sans appauvrissement significatif de la suspension, la réduction de la vitesse de croissance du dépôt est causée par une limitation liée soit à la résistivité du dépôt ou à la diffusion des particules. La grande conductivité électrique de l'aluminium composant les particules devrait faire, qu'a priori, la seule limitation possible soit due à la diffusion des particules.

Les cinétiques de croissance du dépôt en milieu propan-2-ol et éthanol + 0,3 mM $Al(NO_3)_3.9H_2O$ apparaissent radicalement différentes.

Le comportement particulier de la suspension de propan-2-ol (Figure 48) – évolution linéaire de la masse en fonction du temps – peut être expliqué soit par la grande conductivité électrique du dépôt immergé de particules d'aluminium métallique soit par l'absence de limitation diffusionnelle.

Pour la suspension à base d'éthanol, l'évolution de la masse en fonction du temps (Figure 52) n'est pas linéaire : un phénomène limitant est présent. La vitesse de dépôt diminue à partir d'environ 3 min de dépôt.

La littérature rapporte un certain nombre de résultats similaires notamment pour des dépôts de particules d'Al obtenus à partir de suspension d'éthanol et d'ions à base de chlorures. En effet, dans ces suspensions d'éthanol issues de la littérature, les masses sont rapidement limitées pour des temps de dépôt, appelés temps critiques, généralement supérieurs à 2 min (Tableau 18).

Tableau 18 : Comparatif des temps critiques $t_{critique}$ relevés dans la littérature pour des suspension à base d'éthanol, et des masses limites m_S.

Références	Kuwano [97]				Yang [101]
Sel et concentration	HCl 2,5 mM	$MgCl_2$ 2,5 mM	$AlCl_3$ 2,5 mM	$SnCl_4$ 2,5 mM	$AlCl_3.6H_2O$ 0,5 mM
E_{app} ($V.cm^{-1}$)	43				30
$t_{critique}$ (min)	0,5	1	0,75	0,5	2
m_S ($mg.cm^{-2}$)	10	15	7	5	5

A partir du temps critique, la masse et l'épaisseur n'augmentent plus ou peu. Les masses surfaciques limites reportées dans le Tableau 18 sont variables, suivant la nature et la concentration des sels. D'après les auteurs, ces limitations sont le résultat de la présence d'ions, issus des sels, dans la suspension [80]. Cependant, les auteurs ne démontrent pas quel est le ou les phénomènes limitant (appauvrissement, résistivité du dépôt et diffusion des particules), à l'origine de ce comportement. Le temps critique reporté pour notre suspension

d'éthanol + 0,3 mM d'$Al(NO_3)_3.9H_2O$ est proche des temps critiques reportés malgré une nature et une concentration en sel différentes des références bibliographiques.

Il est possible d'analyser les réponses en courant pour déterminer quel phénomène est à l'origine de la diminution de la vitesse de dépôt. L'évolution de la densité de courant présentée en Figure 59 montre une diminution importante au cours de temps, traduisant ainsi la présence d'un phénomène limitant.

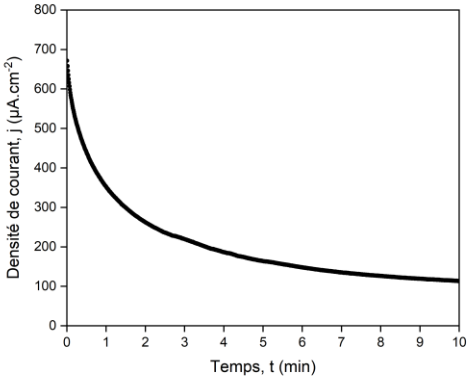


Figure 59 : Evolution de la densité de courant en fonction du temps de dépôt. Dépôt réalisé à 10 V.cm^{-1} pendant 10 min. Suspension d'éthanol + 0,3 mM $Al(NO_3)_3.9H_2O$.

Baldisserri *et al.* [74] ont développé un modèle résistif (Chapitre 1 paragraphe IV.5.2.b – équation (8)) et un modèle diffusionnel (Chapitre 1 paragraphe IV.5.2.a.i – équation (4)) qui lient tous les deux la densité de courant au temps de dépôt. Dans le cas où la croissance du dépôt est uniquement limitée par sa résistivité, alors le rapport, $[j_0/j(t)]^2$ est directement proportionnel à t. Dans le cas d'une limitation diffusionnelle seule, la densité de courant, $j(t)$ est directement proportionnelle à $t^{-1/2}$. Dans le cas d'une suspension d'éthanol additionnée de 0,3 mM d'$Al(NO_3)_3.9H_2O$, ces deux courbes, sont tracées sur les Figure 60 et Figure 61.

Les courbes des Figure 60 et Figure 61 montrent que sur 10 minutes, le modèle résistif est plus approprié : le rapport $[j_0/j(t)]^2$ varie linéairement avec le temps de dépôt, ce qui n'est pas le cas dans une représentation $j(t) = f(t^{-1/2})$. Selon le modèle de Baldisserri, ce résultat confirme que la limitation de masse / épaisseur enregistrée est due en grande majorité à la résistivité du dépôt. La courbe expérimentale pour la suspension d'éthanol + 0,3 mM $Al(NO_3)_3.9H_2O$ (Figure 52) correspond donc bien à la courbe C de la Figure 16 extraite de l'étude de Sarkar et Nicholson [30].

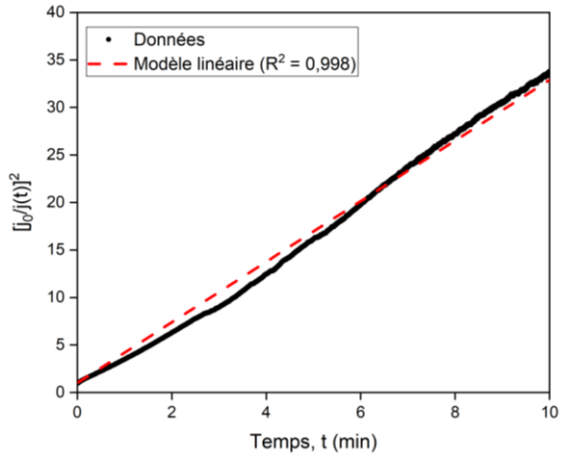


Figure 60 : Evolution du rapport [j0/j(t)]² en fonction du temps. Dépôt réalisé à 10 V.cm^{-1} pendant 10 min. Suspension d'éthanol + 0,3 mM Al(NO$_3$)$_3$.9H$_2$O.

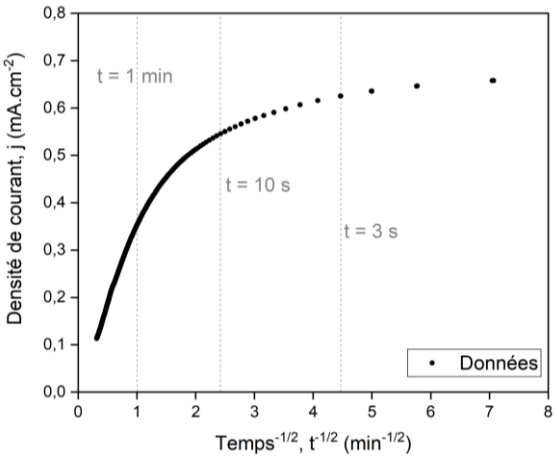


Figure 61 : Evolution de la densité de courant j(t) en fonction du temps$^{-1/2}$. Dépôt réalisé à 10 V.cm^{-1} pendant 10 min. Suspension d'éthanol + 0,3 mM Al(NO$_3$)$_3$.9H$_2$O.

Pour rappel, le dépôt immergé est formé d'une composante solide, les particules d'aluminium, et d'une composante liquide liée à la suspension interstitielle. La résistivité apparente du dépôt immergé dans la suspension au cours du DEP est calculée par ajustement de la courbe expérimentale $[j_0/j(t)] = f(t)$, avec le modèle résistif (équation (8)) [74]. La valeur de r_{dep} déterminée est de 350 kΩ.m, pour la suspension à base d'éthanol.

De manière séparée, la résistivité de la poudre d'aluminium seule à sec, mesurée dans un moule isolant en PVC, présente une valeur de 340 kΩ.m. La poudre d'aluminium est donc très peu conductrice. Ce résultat peut s'expliquer par la présence de la couche d'oxyde native à la surface des particules d'aluminium (Figure 47), malgré sa faible épaisseur (3 nm).

La résistivité apparente du dépôt immergé au cours du DEP dans la suspension à base d'éthanol et celle de la poudre à sec sont similaires. Ce résultat montre que la poudre d'Al contribue majoritairement à la résistivité apparente totale du dépôt.

En comparaison avec la résistivité de la suspension, r_{sus} de 420 Ω.m, issue de la mesure de conductivité de la suspension, le rapport $r_{dep}/r_{sus} = \sigma_{sus}/\sigma_{dep}$ est d'environ 850 ± 100. La résistivité du dépôt est donc bien plus grande que celle de la suspension. Le champ électrique appliqué ne sera pas réparti uniformément dans la cellule, mais en grande partie concentré dans l'épaisseur du dépôt.

Finalement, contrairement à ce qui aurait pu être envisagé, les particules d'aluminium présentent un comportement similaire à des particules isolantes céramiques. Le comportement linéaire de $m_S = f(t)$ pour la suspension de propan-2-ol (Figure 48) est donc

attribuable à une absence de limitation diffusionnelle et de limitation résistive, liée, pour cette dernière, à l'absence d'espèces ioniques dans la suspension [81].

Les modèles cinétiques liées à la résistivité du dépôt sont donc applicables dans notre cas. L'ajustement des données expérimentales, présenté sur la Figure 52, est donc réalisé avec le modèle résistif de Ferrari *et al.* [75], suivant la relation (26).

$$m_d(t) = m_0 \left(1 - \frac{1}{1 + \frac{r_0}{r_\infty}(e^{t/\tau_\infty} - 1)} \right) \quad (26)$$

Avec $m_d(t)$ la masse du dépôt à l'instant t (kg), m_0 la masse initiale en particules dans la suspension (kg), r_0 la résistivité initiale de la suspension (Ω.m), r_∞ la résistivité de la suspension pour un temps infini (Ω.m) et τ_∞ le temps caractéristique quand $r = r_\infty$, dont l'expression est donnée par la relation (27).

$$\tau = \frac{m_0}{\mu_e . j . r_s . C_0} \quad (27)$$

Avec τ la constante de temps cinétique (s), m_0 la masse initiale en particules dans la suspension (g.m^{-2}), μ_e la mobilité électrophorétique (m².s^{-1}.V^{-1}), j la densité de courant circulant dans la cellule (A.m^{-2}), r_s la résistivité de la suspension (Ω.m) et C_0 la concentration initiale en particules (g.m^{-3}).

L'ajustement mathématique à partir du modèle de Ferrari (Figure 52 et Figure 53) montre une bonne corrélation avec les données expérimentales et le modèle. Une valeur de mobilité électrophorétique de 1,4 ± 0,4 µm.cm.V^{-1}.s^{-1} a pu ainsi être calculée. La mesure réalisée au zêtamètre donne une valeur de 1,1 ± 0,5 µm.cm.V^{-1}.s^{-1} (Tableau 15). L'écart entre ces deux valeurs n'est pas significatif, ce qui confirme que le modèle résistif, comme défini par Ferrari, est pertinent. Ce modèle permet de décrire le comportement cinétique de dépôt dans une suspension d'Al dans de l'éthanol + 0,3 mM $Al(NO_3)_3.9H_2O$.

L'évolution du champ électrique dans la suspension est reportée sur la Figure 62, pour les deux formulations de suspension étudiées.

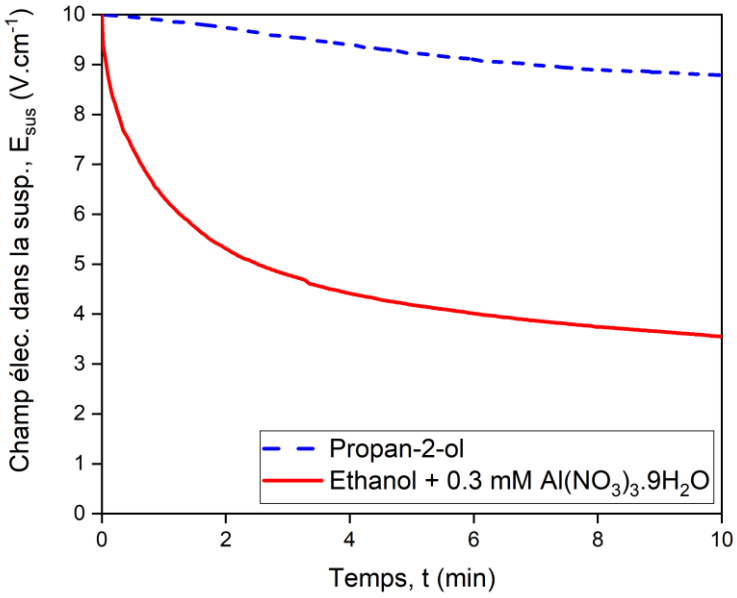


Figure 62 : Evolution du champ électrique au travers de la suspension en fonction du temps, pour deux formulations de suspension différentes. Le champ électrique appliqué est de 10 V.cm^{-1}.

D'après la Figure 62, dans le cas de la suspension de propan-2-ol pur, le champ électrique mesuré au travers de la suspension, dans les premiers instants (9,9 V.cm^{-1} à 1 min), est proche du champ électrique appliqué dans la cellule de dépôt (10 V.cm^{-1}). Après 10 min de dépôt, le champ électrique dans la suspension est encore de 8,8 V.cm^{-1}. La chute de potentiel au travers du dépôt, induite par sa résistivité intrinsèque, est donc très limitée. Pour la suspension d'éthanol additionnée de 0,3 mM d'Al(NO$_3$)$_3$.9H$_2$O, le champ électrique diminue de manière beaucoup plus significative au cours du temps : après 1 min de dépôt, le champ électrique dans la suspension est de 6,3 V.cm^{-1}. La décroissance du champ, à partir de 3 min, se poursuit, mais de manière moins importante. Après 10 min de traitement, le champ électrique dans la suspension n'est plus que de 3,6 V.cm^{-1}. La présence de sel dissous entraîne donc la formation d'une différence de potentiel importante au travers du dépôt en cours de formation.

Cette augmentation de la chute de potentiel au travers du dépôt va entraîner une diminution du champ électrique au travers de la suspension et, par conséquence, réduire la vitesse moyenne de migration des particules d'aluminium, selon l'équation (28).

$$v_m = \mu_e \, E_{sus} \qquad (28)$$

Avec v_m la vitesse moyenne de déplacement des particules par migration (µm.s^{-1}), μ_e la mobilité électrophorétique des particules (µm.cm.V^{-1}.s^{-1}) et E_{sus} le champ électrique au travers

de la suspension ($V.cm^{-1}$). La migration des particules d'aluminium depuis la suspension vers l'électrode de dépôt est fonction de la présence du champ électrique dans la suspension.

Pour le cas de la suspension de propan-2-ol pur, le champ électrique au sein de la suspension étant peu atténué au cours du dépôt, les particules migrent de manière continue et à vitesse quasiment constante vers l'électrode de travail. En corollaire, la masse déposée au cours du temps n'est pas limitée et augmente de façon linéaire avec le temps de dépôt (Figure 48).

Pour la suspension d'éthanol additionnée de 0,3 mM d'$Al(NO_3)_3.9H_2O$, le champ électrique au travers de la suspension diminue rapidement au cours des premiers instants de dépôt ; la vitesse de migration des particules est alors réduite, ce qui explique le ralentissement de la vitesse de dépôt au cours du temps mis en évidence sur la Figure 52.

D'après la littérature [83], la décroissance du champ électrique dans la suspension au cours du temps est corrélée à l'augmentation de l'épaisseur et est liée au rapport $\sigma_{sus}/\sigma_{dep}$. Plus $\sigma_{sus}/\sigma_{dep}$ est élevé, et plus l'amplitude de diminution de E_{sus} est importante. De plus, l'étude bibliographique, menée au cours du Chapitre 1, met en avant l'influence de ce rapport de conductivités sur le pouvoir de pénétration d'une suspension [82]. Plus ce rapport est grand, et plus le pouvoir de pénétration est augmenté [80]. Finalement, d'après les courbes $E_{sus} = f(t)$, et les résultats extraits de la littérature, la suspension d'éthanol additionnée de 0,3 mM $Al(NO_3)_3.9H_2O$ disposerait, a priori, d'un pouvoir de pénétration supérieur à celui de la suspension de propan-2-ol. Ce postulat devra cependant être vérifié expérimentalement.

La Figure 63 présente l'évolution du rapport U_{dep}/U_{sus} en fonction du temps pour les deux formulations de suspension. Pour la formulation de propan-2-ol pur, le rapport U_{dep}/U_{sus} est très faible (< 0,1), ce qui montre que la résistance apparente de la suspension est grande devant celle du dépôt. Pour l'éthanol + 0,3 mM $Al(NO_3)_3.9H_2O$, à environ 3 min de dépôt, la chute de potentiel dans le dépôt surpasse celle de la suspension car le ratio devient supérieur à 1.

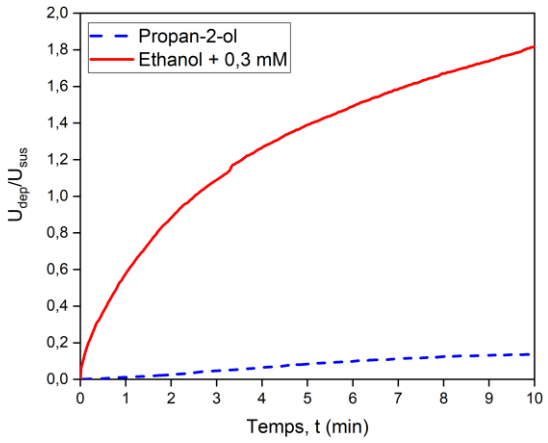


Figure 63 : Evolution du rapport de la chute de potentiel dans le dépôt sur la chute de potentiel dans la suspension en fonction du temps, pour les deux formulations.

II.1.4 Bilan

Il a été montré que la masse des dépôts réalisés à partir de la suspension de propan-2-ol pur augmente linéairement avec le temps. Ce comportement est typique d'une absence de limitation cinétique, notamment en lien avec la résistivité du dépôt. Ce résultat a été confirmé par la mesure du champ électrique dans la suspension qui reste proche de la valeur de consigne au cours du temps.

Pour la suspension d'éthanol additionnée de 0,3 mM d'$Al(NO_3)_3.9H_2O$, la vitesse de dépôt diminue rapidement à partir d'un temps de dépôt d'environ 3 min. Cette signature cinétique a été attribuée à l'existence d'une limitation liée à la résistivité du dépôt liée au caractère isolant des particules d'Al. La mesure du champ électrique dans la suspension a confirmé cette limitation, en montrant la diminution rapide de E_{sus} dans les premiers instants de dépôt. En conséquence, la migration des particules d'aluminium est rapidement ralentie conduisant ainsi à limiter la masse déposée.

Les dépôts obtenus satisfont les objectifs d'épaisseur minimales fixés dans le cahier des charges. En effet, il faut 8 min de traitement avec la suspension de propan-2-ol et 5 min avec la suspension à base d'éthanol pour obtenir un dépôt de 35 µm d'épaisseur. Des épaisseurs de 80 µm, correspondant à l'épaisseur maximale spécifiée dans le cahier des charges, peuvent être obtenues pour un temps de dépôt de 20 min pour la suspension de propan-2-ol, et 13 min, pour celle d'éthanol additionnée de 0,3 mM $Al(NO_3)_3.9H_2O$. La microstructure est équivalente dans les deux cas, à savoir une porosité de 50 à 55 %.

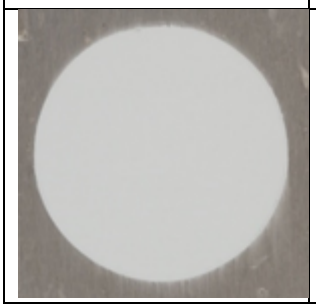
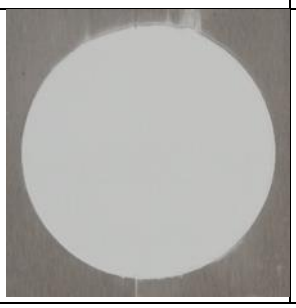
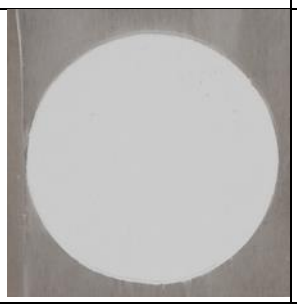
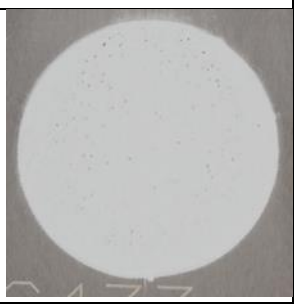
II.2. Influence du champ électrique

L'influence du champ électrique appliqué a été étudiée pour un temps de dépôt fixé à 10 min, pour les deux formulations de suspension.

II.2.1 Suspension à base de propan-2-ol

Les photographies des dépôts réalisés en suspension propan-2-ol et pour différentes valeurs de champ électrique sont présentées dans le Tableau 19.

Tableau 19 : Photographies des dépôts réalisés pour différentes valeurs de champ électrique, pour un temps de dépôt de 10 min. Suspension de propan-2-ol pur.

5 V.cm^{-1}	30 V.cm^{-1}	45 V.cm^{-1}	60 V.cm^{-1}
			

Pour toutes les valeurs de champ électrique, les dépôts sont homogènes et couvrants. Les résultats des variations de masse, d'épaisseur et le taux de porosité des dépôts de particules d'aluminium réalisés à partir d'une suspension de propan-2-ol pur, sont présentées au travers des Figure 64, Figure 65 et Figure 66 respectivement.

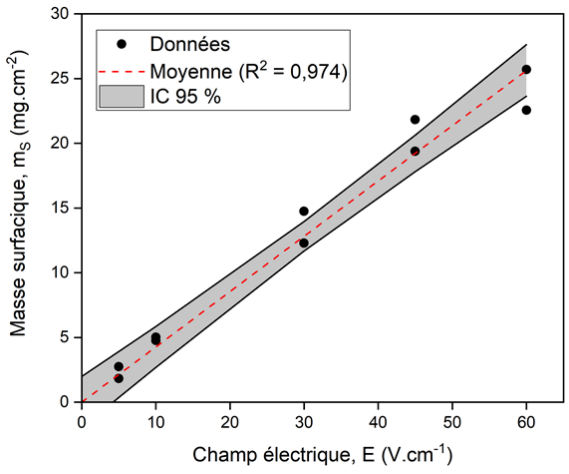


Figure 64 : Evolution de la masse surfacique déposée en fonction du champ électrique appliqué, pour un temps de dépôt de 10 min. Suspension de propan-2-ol pur.

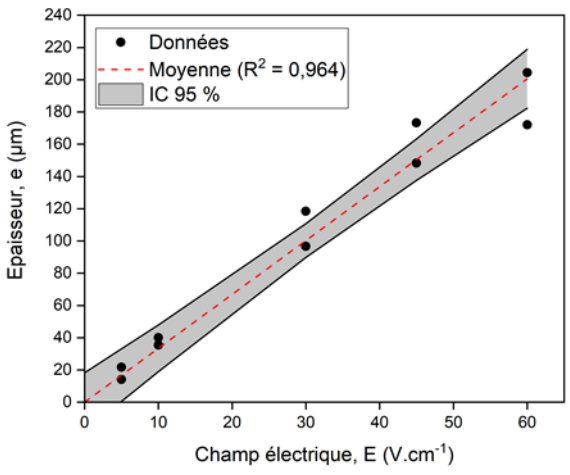


Figure 65 : Evolution de l'épaisseur de dépôt en fonction du champ électrique appliqué, pour un temps de dépôt fixe de 10 min. Suspension de propan-2-ol pur.

Dans ces conditions, la masse de particules d'aluminium déposée varie linéairement avec le champ électrique appliqué (Figure 64), comme prédit par la loi d'Hamaker (équation (25)). La

masse surfacique obtenue pour le champ électrique appliqué le plus intense (60 V.cm^{-1}) est d'environ 23 mg.cm^{-2}, correspondant à une épaisseur de dépôt d'environ 200 µm (Figure 65). Les valeurs d'épaisseur résultantes varient entre 20 et 200 µm, pour un champ électrique appliqué allant de 5 à 60 V.cm^{-1} (Figure 65).

En utilisant le modèle d'Hamaker, à partir de la pente de la régression linéaire de la Figure 64, une valeur de mobilité électrophorétique de 0,71 ± 0,09 µm.cm.V^{-1}.s^{-1} est calculée, cohérente avec la valeur de 0,92 ± 0,08 µm.cm.V^{-1}.s^{-1}, obtenue à partir de la courbe $m_S = f(t)$ (Figure 48).

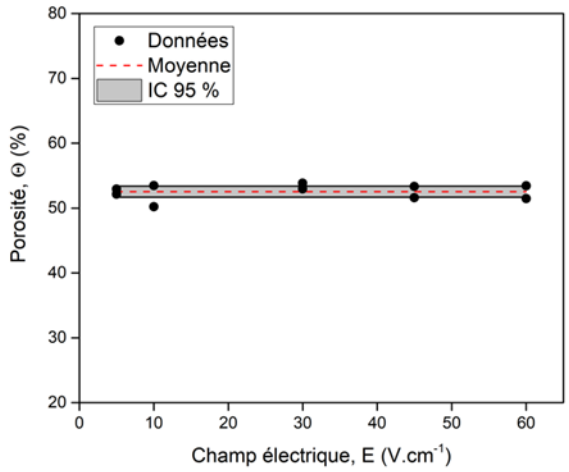


Figure 66 : Evolution de la porosité des dépôts en fonction du champ électrique appliqué, pour un temps de dépôt fixe de 10 min. Suspension de propan-2-ol pur.

Sur la gamme de champ électrique étudiée entre 5 et 60 V.cm^{-1}, la porosité des dépôts est indépendante du champ électrique appliqué, et varie entre 52 et 54 % (Figure 66). La microstructure des dépôts n'est pas influencée par le champ électrique appliqué.

L'image MEB présentée en Figure 67, relative à un dépôt observé en coupe, ne montre aucun phénomène d'agglomération des particules dans toute l'épaisseur du dépôt. La microstructure du dépôt est homogène dans son épaisseur, de l'interface avec le substrat jusqu'à la surface. Ce résultat est confirmé pour l'ensemble des valeurs de champ électrique testé. La distribution en taille des particules dans le dépôt correspond à celle de la poudre d'aluminium utilisée dans la suspension. Toutes les particules se déposent donc de manière équivalente, quelle que soit leur taille.

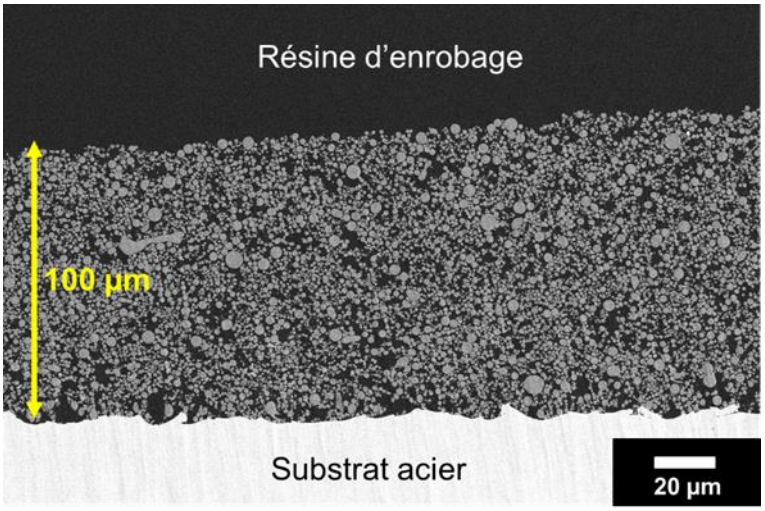
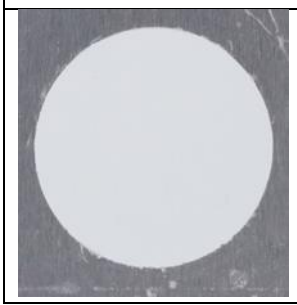
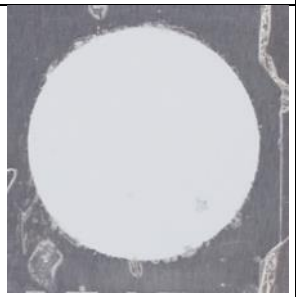


Figure 67 : Image MEB d'une vue en coupe, préparé au cross-section polisher, d'un dépôt réalisé à 30 V.cm^{-1} pendant 10 min. Suspension de propan-2-ol pur.

II.2.2 Suspension à base d'éthanol

Les photographies de dépôts de particules d'aluminium réalisés en suspension Ethanol + 0,3 mM $Al(NO_3)_3.9H_2O$ pour différentes valeurs de champ électrique sont présentées dans le Tableau 20.

Tableau 20 : Photographies des dépôts réalisés avec différentes valeurs de champ électrique appliqué, pour un temps de dépôt de 10 min. Suspension d'éthanol + 0,3 mM $Al(NO_3)_3.9H_2O$.

5 V.cm^{-1}	**30 V.cm^{-1}**	**45 V.cm^{-1}**	**60 V.cm^{-1}**
			

Les dépôts sont visiblement couvrants, homogènes et uniformes jusqu'à un champ électrique appliqué de 45 V.cm^{-1}. Au-delà, le dépôt réalisé à 60 V.cm^{-1} présente des agglomérats de taille importante en surface.

Les épaisseurs de dépôt en fonction du champ électrique appliqué suivent une évolution similaire aux variations de masse (Figure 68 et Figure 69). Les épaisseurs résultantes s'étendent jusqu'à 100 µm pour un champ électrique de 60 V.cm^{-1}. Ces résultats montrent que dans le cas de la suspension d'éthanol additionnée de 0,3 mM d'$Al(NO_3)_3.9H_2O$, l'épaisseur et la masse obtenues sont limitées pour des hautes valeurs de champ électrique appliqué.

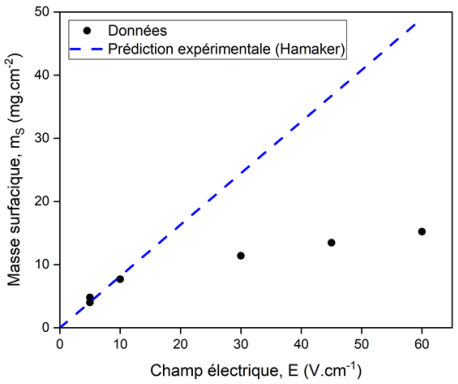


Figure 68 : Evolution de la masse surfacique déposée en fonction du champ électrique appliqué, pour un temps de dépôt de 10 min. Suspension d'éthanol + 0,3 mM $Al(NO_3)_3.9H_2O$.

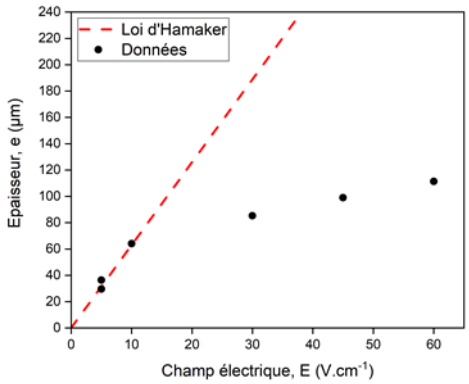


Figure 69 : Evolution de l'épaisseur de dépôt en fonction du champ électrique appliqué, pour un temps de dépôt de 10 min. Suspension d'éthanol + 0,3 mM $Al(NO_3)_3.9H_2O$.

Le tracé de la loi d'Hamaker, appliqué à ces résultats (Figure 68 et Figure 69), montre que pour des champs électriques appliqués supérieurs à 10 V.cm^{-1}, un écart des gains de masses apparaît. A partir de cette valeur de champ appliqué, les masses et épaisseurs obtenues ne suivent pas le modèle linéaire. D'après la Figure 70, la porosité globale du dépôt est relativement indépendante du champ électrique, avec une gamme allant de 47 à 55 %.

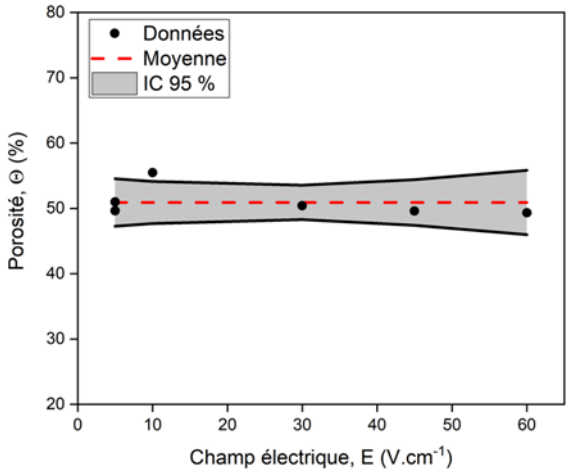


Figure 70 : Evolution de la porosité des dépôts en fonction du champ électrique appliqué, pour un temps de dépôt de 10 min. Suspension d'éthanol + 0,3 mM $Al(NO_3)_3.9H_2O$.

Comme présenté sur la Figure 71, pour un dépôt réalisé à 60 V.cm^{-1}, le dépôt proche de l'interface avec l'acier présente une microstructure plus hétérogène avec la présence de porosités relativement importantes et de zones de dépôt de forte compacité.

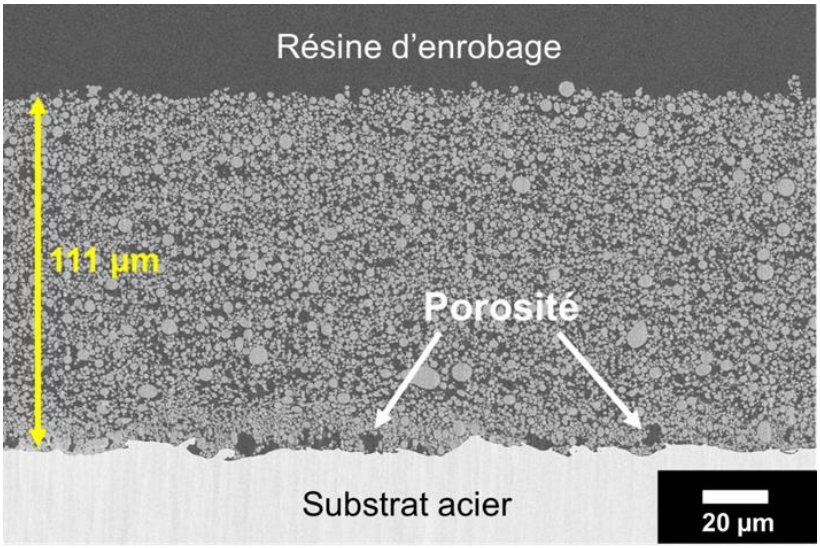


Figure 71 : Image MEB d'une vue en coupe, préparée au cross-section polisher, d'un dépôt réalisé à 60 V.cm^{-1} pendant 10 min. Suspension d'éthanol + 0,3 mM Al(NO$_3$)$_3$.9H$_2$O.

II.2.3 Comparaison des suspensions

A fort champ électrique, dans la suspension d'éthanol, la déviation entre la courbe prédictive du modèle d'Hamaker et les dépôts réalisés (Figure 68) montre que des phénomènes non prévus par le modèle sont présents et mènent à une limitation de la masse déposée. Ce résultat est cohérent avec de précédents travaux rapportés pour des hautes valeurs de champ appliqué (> 100 V.cm^{-1}) dans le cas d'une suspension d'éthanol + 0,5 mM $AlCl_3.6H_2O$ [101]. Ce type de comportement a déjà été observé dans la littérature, pour des hautes valeurs de champ électrique appliqué [20].

Plusieurs hypothèses ont été émises sur l'origine de ce phénomène. La première serait due, d'après Besra [20], à la formation d'un dépôt de mauvaise qualité (agglomérats) à fort champ, pouvant entraîner une faible adhérence des particules, et donc une masse déposée plus faible qu'attendue. L'observation d'un empilement des particules d'Al grossier et de larges agglomérats est aussi rapporté par Yang *et al.* [101], lors de l'application de fortes valeurs de champ électrique (> 100 V.cm^{-1}). L'hétérogénéité de dépôt, observée à fort champ, serait causée par l'apparition d'un phénomène de turbulence de la suspension, dû à la grande vitesse de déplacement des particules [20].

Une autre hypothèse probable serait la présence de réactions électrochimiques qui, pour de fortes tensions appliquées, deviennent de plus en plus prépondérantes. La contribution en courant de ces réactions sur le courant total pourrait augmenter avec le champ électrique et venir ainsi réduire la masse du dépôt. La présence de la réaction de réduction de l'eau a été mise en évidence par Stappers *et al.* [80], par l'introduction d'un indicateur de pH coloré, dans

une suspension d'alumine dans de l'éthanol. L'observation dans le Tableau 20 d'un phénomène d'agglomération à haut champ électrique tend à confirmer cette hypothèse de réactions faradiques.

Les signaux en courant pour le champ électrique appliqué de 30 et 45 V.cm^{-1} présentent une inflexion pour un temps de dépôt allant de 1 à 2 min (Figure 72), contrairement au dépôt à plus faible champ. Dans le cas d'un champ électrique appliqué de 60 V.cm^{-1}, le signal en courant présente des fluctuations importantes, témoignant d'une instabilité (Figure 72). Des instabilités de courant ont déjà été rapportées à fortes tensions et sont liées à des dépôts de mauvaises qualités [20], [130]. Cette signature semble être la traduction de réactions électrochimiques à l'électrode de dépôt, générant des gaz (H_2), venant perturber le signal du courant. La présence d'une plus large proportion d'eau, accentuée par l'ajout de sels, peut expliquer ce comportement.

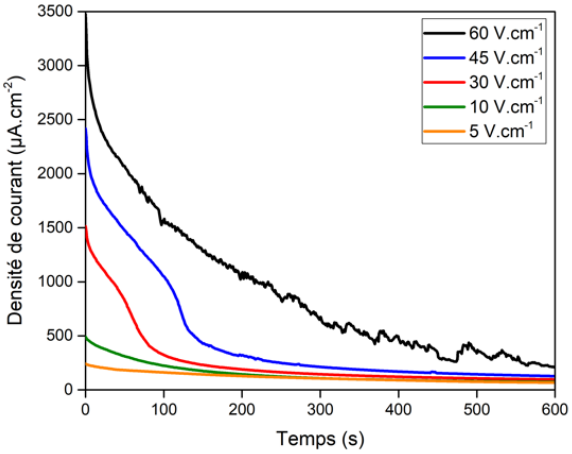


Figure 72 : Réponses en courant à différentes valeurs de champ électrique appliqué. Suspension d'éthanol + 0,3 mM $Al(NO_3)_3.9H_2O$.

La dispersion de la porosité mesurée avec la suspension d'éthanol (50 à 60 %) est nettement plus importante que dans le cas de la suspension de propan-2-ol pur (Figure 66) présentant une porosité comprise entre 52 et 53 %. Il semble donc y avoir un effet de la présence du sel dissous dans la suspension d'éthanol. Ce comportement semble, à première vue, différer de celui observé dans la littérature pour une suspension d'éthanol additionnée de 0,5 mM d'$AlCl_3.6H_2O$ [101]. Dans ce cas-là, les auteurs montrent que la porosité augmente significativement avec le champ électrique (sur une gamme similaire à celle testée ici), pour un temps de dépôt inférieur au temps critique de leur système [101]. Pour la suspension d'éthanol additionnée de 0,3 mM d'$Al(NO_3)_3.9H_2O$, même si la porosité globale du dépôt est constante (Figure 70), la porosité n'est pas homogène dans toute l'épaisseur du dépôt et notamment proche du substrat acier (Figure 71). Un comportement similaire a déjà été

observé dans la littérature – pour des suspensions d'autres natures de particules – : les auteurs ont attribué cette hétérogénéité microstructurale interfaciale à la présence d'espèces ioniques pouvant entrainer des réactions électrolytiques [78], [131]. Les effets négatifs des réactions électrochimiques pourraient être minimisés par l'application de tensions alternatives [78], [132]. Pour la suspension de propan-2-ol pur (Figure 67), la porosité obtenue est uniforme dans toute l'épaisseur du dépôt, et ceci est associée à l'absence d'ions dans la suspension [131].

II.3. Masse en fonction de la charge

Un moyen d'évaluer la présence de réactions électrochimiques, notamment par leur contribution sur le courant traversé par la cellule, est d'analyser l'évolution de la masse des dépôts en fonction de la quantité de charges.

II.3.1 Masse en fonction de la charge

La charge, correspondant à la quantité d'électricité injectée dans le système au cours d'un dépôt, a été calculée par intégration des courbes de réponses en courant. C'est une variable permettant de comparer toutes les conditions expérimentales évaluées au travers de ce chapitre, quel que soit le couple champ électrique ou le temps de dépôt appliqué.

II.3.1.i Suspension de propan-2-ol pur

Pour la suspension de propan-2-ol pur, la courbe de l'évolution de la masse surfacique de dépôt en fonction de la charge passée est présentée sur la Figure 73.

La masse surfacique déposée augmente linéairement de 2 à 25 mg.cm^{-2} pour une charge surfacique passée de 0,5 à 4,5 mC.cm^{-2}. La droite de régression linéaire est bien corrélée aux données expérimentales (R^2 = 0,97). L'extraction de la pente de la courbe $m_S = f(Q_S)$ permet de déterminer différents paramètres physico-chimiques, suivant ce que l'on cherche à étudier. D'après la loi d'Hamaker (équation (5)), et avec $Q_S = t\, j(t)$, la masse est reliée à la charge selon l'expression (29).

$$m_S = r_{sus}\, \mu_e\, C\, Q_S \qquad (29)$$

Avec m_S la masse surfacique (g.m^{-2}), r_{sus} la résistivité de la suspension (Ohm.m), μ_e la mobilité électrophorétique (m^2.V^{-1}.s^{-1}), C la concentration en particule (g.m^{-3}) et Q_S la charge surfacique (C.m^{-2}).

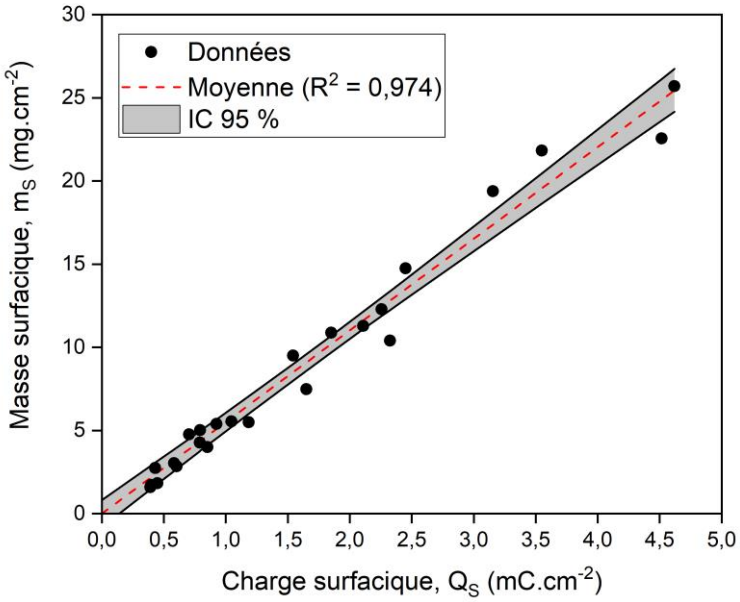


Figure 73 : Evolution de la masse surfacique de dépôt en fonction de la charge surfacique passée. Courbe regroupant toutes les expériences de dépôt présentées pour la suspension de propan-2-ol pur.

Par exemple, il est possible de déterminer la conductivité moyenne effective de la suspension sur tous les dépôts, en prenant la concentration en particules introduite et la mobilité électrophorétique déterminée (moyenne des valeurs extraites des courbes $m = f(t)$ et $m = f(E)$). Une valeur de conductivité moyenne de 0,15 ± 0,04 µS.cm^{-1} est obtenue, ce qui est plus élevé que la valeur de 0,06 ± 0,02 µS.cm^{-1} mesurée expérimentalement au conductimètre. Une hypothèse à considérer est la présence d'un phénomène de sédimentation menant à une concentration en particules effective plus faible. Ce phénomène a été observé macroscopiquement au cours des essais.

II.3.1.ii Suspension d'éthanol

Dans le cas de la suspension d'éthanol additionnée de 0,3 mM d'$Al(NO_3)_3.9H_2O$, les gains de masse surfaciques en fonction de la charge surface sont présentés en Figure 74. La masse surfacique déposée varie de 2 à 15 mg.cm^{-2} pour une charge passée allant de 25 à 550 mC.cm^{-2}. Entre 25 et 160 mC.cm^{-2}, la masse croît linéairement avec la charge. Pour des quantités de charges plus importantes (> 200 mC.cm^{-2}), la masse déposée est plus faible qu'attendue. Les champs électriques appliqués correspondant sont supérieurs à 30 V.cm^{-1}. A ces valeurs de champ électrique, le courant est très important (> 0,5 mA.cm^{-2}). Les valeurs résultantes de charges électriques calculées sont 100 fois plus grandes que celles obtenues dans la suspension de propan-2-ol pur. L'écart à la linéarité observé pourrait donc s'expliquer par la cinétique non négligeable de réactions électrochimiques à l'interface électrode de dépôt

/ électrolyte, induite par la présence du sel métallique dissous et d'eau. La charge passée est finalement la somme de la charge utile pour le DEP et de la charge utilisée pour les réactions électrochimiques. Dans le cas où le champ électrique appliqué est très élevé, la charge mesurée n'est plus seulement la charge effective du DEP. Une partie importante du courant n'est plus utilisée pour le processus électrophorétique mais faradique. La charge calculée à partir de la réponse en courant et normalement associée à l'électrophorèse est donc largement surestimée. Cela explique pourquoi la masse des dépôts à haut niveau de charges est plus faible que prévue.

L'extraction de la pente de la régression linéaire (Figure 75), à partir du modèle d'Hamaker et en utilisant la mobilité électrophorétique de 1,4 µm.cm.V^{-1}.s^{-1} extraite de la courbe $m_S = f(t)$ de la Figure 52 et la concentration en particules de 10 g/L, donne une valeur de conductivité de 20 ± 4 µS/cm. Cette valeur calculée est cohérente avec les valeurs mesurées expérimentalement au conductimètre, à savoir 22 ± 3 µS/cm. Ce qui semble indiquer, contrairement à la solution à base de propan-2-ol, que les particules ne sédimentent pas et que la concentration en particules reste constante au cours des dépôts. Ces résultats nécessiteraient d'être approfondis avec des mesures optiques de sédimentation.

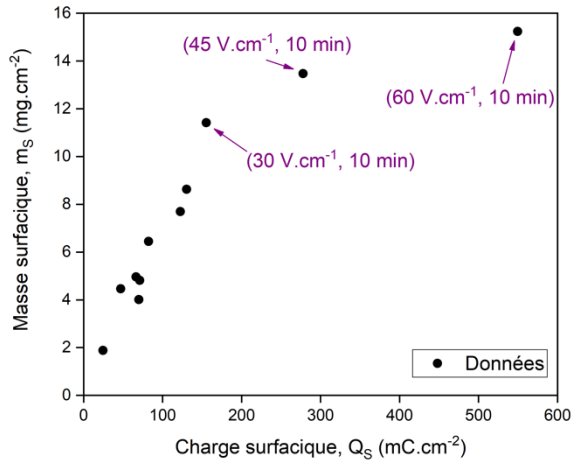


Figure 74 : Evolution de la masse en fonction de la charge. Courbe regroupant toutes les expériences de dépôt présentées pour la suspension d'éthanol + 0,3 mM $Al(NO_3)_3.9H_2O$.

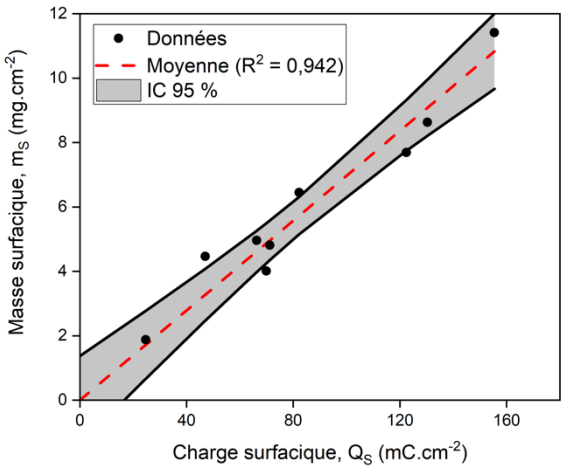


Figure 75 : Evolution de la masse en fonction de la charge. Suspension d'éthanol + 0,3 mM $Al(NO_3)_3.9H_2O$ (focus sur la zone linéaire).

II.3.2 Bilan

L'observation des réponses en courant et des courbes $m_S = f(Q_S)$, pour la suspension d'éthanol additionnée de nitrate d'aluminium, ont montré des informations concordantes sur la possible présence de réactions électrochimiques à hautes tensions. En prenant en compte l'agglomération observée en surface du dépôt réalisé à 60 V.cm^{-1}, un ensemble d'indices indique la présence de réactions faradiques lors de l'application d'un champ électrique important (supérieur à 30 V.cm^{-1}) dans le cas de la suspension d'éthanol additionné de 0,3

mM d'$Al(NO_3)_3.9H_2O$. Leur présence pourrait expliquer la diminution de la masse déposée en fonction du champ électrique appliqué.

II.4. Bilan sur les dépôts et caractérisations

Le bilan, montrant les avantages et les inconvénients de chaque formulation, sur les dépôts et les caractérisations menés est détaillé dans le Tableau 21.

Concernant les paramètres du procédé de DEP pour la suspension à base d'éthanol, deux préconisations semblent importantes (Tableau 21) : le temps de dépôt doit être inférieur à 7 min et le champ électrique appliqué doit être inférieur à 30 $V.cm^{-1}$. Ces deux contraintes permettent d'optimiser le rendement de dépôt en limitant l'influence des réactions électrochimiques entraînant agglomération et porosité interfaciale. Un retrait de l'éprouvette de la suspension sous champ électrique pourrait aussi s'avérer intéressant pour limiter le phénomène d'oxydation du substrat acier.

Tableau 21 : Résumé des caractéristiques de chaque suspension

	Propan-2-ol pur	**Ethanol + 0,3 mM $Al(NO_3)_3.9H_2O$**
Avantages	- Pas de limitation d'épaisseur ou de masse : épaisseur aisément pilotable. - Pas de phénomène de corrosion de l'acier. - Pas / peu de réactions électrochimiques - Epaisseur compatible avec le cahier des charges 35 – 80 µm - Porosité moyenne constante 50 – 60 %	- Diminution importante du champ électrique dans la suspension : pouvoir de pénétration important ? - Epaisseur compatible avec le cahier des charges 35 – 80 µm - Porosité constante 50 – 60 %
Inconvénients	- Peu de diminution du champ électrique dans la suspension : pouvoir de pénétration faible ?	- Corrosion superficielle du substrat acier : peut être minimisée en le retirant sous tension - Quelques cavités pour des temps longs : limiter à t < 7 min - Hétérogénéité à l'interface et réactions faradiques importantes à fort champ : limiter E < 30 $V.cm^{-1}$.

Dans l'optique de réaliser des dépôts sur des pièces de forme complexe, la suspension **d'éthanol + 0,3 mM $Al(NO_3)_3.9H_2O$** semble, a priori, la plus prometteuse, car la diminution du champ électrique dans cette suspension, en fonction du temps, est beaucoup plus importante que celle dans la suspension de propan-2-ol pur [83]. Ce résultat est un indice fort d'un pouvoir de pénétration supérieur associé à un rapport de conductivité $\sigma_{sus}/\sigma_{dep}$ plus important pour

la suspension à base d'éthanol. [82]. Il serait intéressant d'évaluer qualitativement le pouvoir de pénétration pour confirmer cette hypothèse.

III. Evaluation du pouvoir de pénétration

Pour obtenir un dépôt d'épaisseur le plus uniforme possible à la surface d'une pièce, il faut que le champ électrique à la surface de la pièce soit le plus uniforme possible. Ce travail d'uniformisation nécessite d'optimiser la géométrie de cellule. La modélisation peut-être une aide précieuse dans l'orientation du design de la cellule de traitement. A défaut d'obtenir un champ électrique complétement homogène, il faut que la suspension ait des caractéristiques permettant l'obtention de dépôts ayant des épaisseurs uniformes sur une large gamme de champ électrique. Cette caractéristique est appelée pouvoir de pénétration.

Le pouvoir de pénétration d'une suspension peut être évalué en réalisant des dépôts grâce à une cellule de forme particulière, appelée cellule de Hull. Une cellule de Hull est une cellule en forme de trapèze (Figure 76). Cette géométrie particulière induit une distance inter-électrode variable selon l'abscisse x sur la cathode (Figure 77). En d'autres termes, à chaque valeur d'abscisse x est associée une valeur de champ électrique appliqué (Figure 77). Le champ électrique E_{app} à une abscisse x peut être déduit de la relation géométrie présentée ci-dessous (30). La géométrie de cellule de Hull (Figure 78) implique donc un balayage en champ électrique sur une large plage en un seul essai avec un champ électrique maximum à l'origine ($x = 0$) et sa décroissance avec l'augmentation de la valeur de l'abscisse.

$$E_{app}(x) = \frac{U_{app}}{d_0 + \frac{\overline{DC}}{\overline{BC}}x} \qquad (30)$$

Avec $E_{app}(x)$ le champ électrique appliqué (V.cm^{-1}) au point x, U_{app} la tension appliquée (= 60 V) aux bornes de la cellule, d_0 la distance $\overline{AB}$ de 4,8 cm, $\overline{DC}$ et $\overline{BC}$ correspondent aux distances présentées sur la Figure 78, x l'abscisse sur la plaque en laiton (cm).

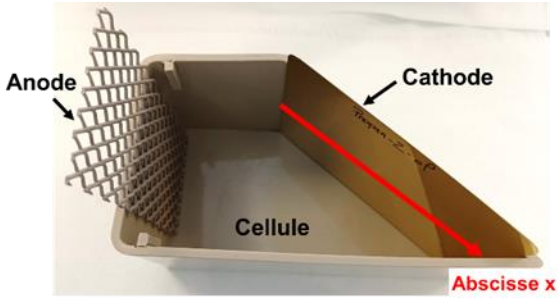


Figure 76 : Photographie d'une cellule de Hull, en vue du dessus

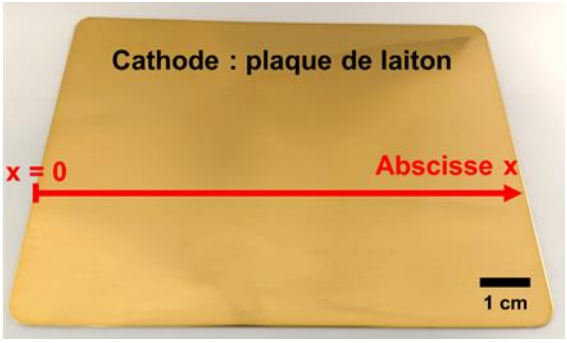


Figure 77 : Photographie d'une plaque en laiton jouant le rôle de substrat à la cathode.

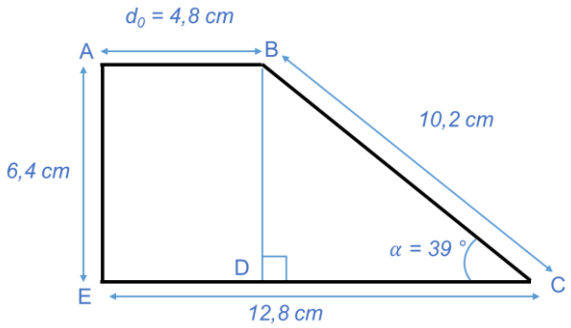


Figure 78 : Représentation schématique d'une cellule de Hull en vue de dessus

Sur une pièce de géométrie complexe, une suspension permettant de déposer sur une large gamme de champs électriques contribuera à un bon recouvrement et à l'obtention d'un dépôt d'épaisseur homogène sur l'ensemble de la pièce. La largeur du dépôt Δx, c'est-à-dire sa longueur sur l'abscisse x, est mesurée. Cette valeur est ensuite transformée en **intervalle de champ électrique appliqué** $\Delta \boldsymbol{E} = \boldsymbol{E}(\boldsymbol{x} = \boldsymbol{0}) - \boldsymbol{E}(\boldsymbol{x})$**,** d'après la relation (30). C'est cette grandeur qui sert de **critère d'évaluation** et de comparaison pour les deux suspensions.

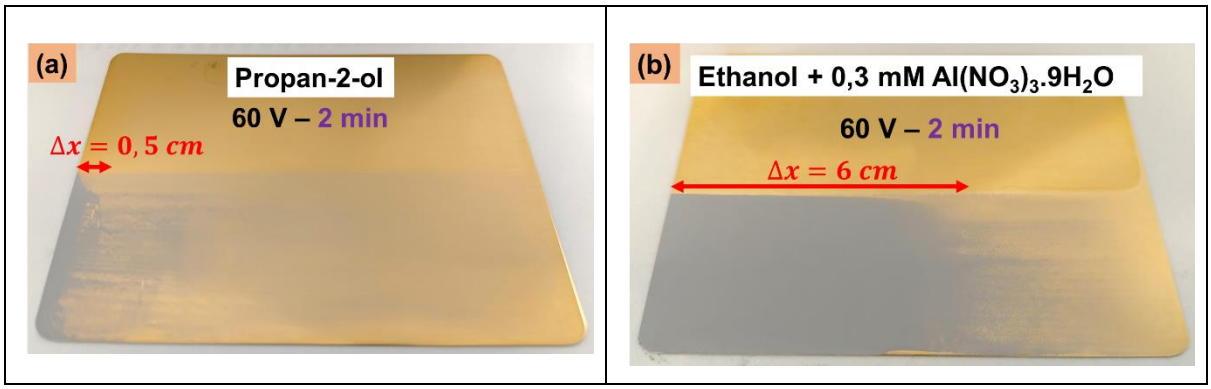
Ainsi, à paramètres de dépôt identiques (tension et temps de dépôt), la réalisation de dépôts en cellule permet de comparer le pouvoir de pénétration de deux suspensions en mesurant la largeur du dépôt formé. Pour observer plus aisément le dépôt de particules d'aluminium de couleur grise et d'avoir un meilleur contraste, la cathode en acier 15CDV6 est remplacée par un substrat en laiton (Figure 77). La nature du substrat est supposée ne pas avoir d'influence majeure sur le comportement cinétique. En effet, contrairement aux dépôts électrolytiques, les DEP sont dépendants principalement de la conductivité du substrat à revêtir, tant que celui-ci est stable au contact de la suspension sous polarisation [20].

Pour les deux formulations de suspension, une même tension de 60 V est appliquée entre les deux électrodes pour une durée de traitement de 2 min, soit un champ électrique maximal de pour $x = 0$, de 12,5 V.cm^{-1}, en dessous du champ électrique maximal de 30 V.cm^{-1}, au-delà

duquel des réactions faradiques étaient observées, pour la suspension à base d'éthanol (Figure 74) ; aucune limitation n'a été observée dans nos conditions expérimentales pour le propan-2-ol.

Les photographies présentées dans le Tableau 22 montrent que la largeur visible de dépôt est de 0,5 cm pour la suspension de propan-2-ol pur (a) contre plus de 6 cm pour la suspension d'éthanol additionnée de 0,3 mM d'$Al(NO_3)_3.9H_2O$ (b).

Tableau 22 : Photographies des plaques de laiton après un dépôt en cellule de Hull réalisé à 60 V pendant 2 min, pour la suspension de propan-2-ol (a) et d'éthanol + 0,3 mM $Al(NO_3)_3.9H_2O$ à 2 (b)



Ces largeurs du dépôt visible correspondent à une variation équivalente de champ électrique appliqué de 0,9 $V.cm^{-1}$ pour la suspension de propan-2-ol et de 6,2 $V.cm^{-1}$ pour la suspension d'éthanol + 0,3 mM d'$Al(NO_3)_3.9H_2O$ (Figure 79). Cela signifie que la suspension à base de propan-2-ol mène à des dépôts uniquement sur des zones de la pièce à revêtir les plus proches de l'anode, et que la variation de champ électrique induite est inférieure à environ – 2 %. Dans le cas de la suspension à base d'éthanol, la variation tolérée est d'un peu plus de 10 %. Pour cette raison, la suspension d'**éthanol additionnée de 0,3 mM d'$Al(NO_3)_3.9H_2O$** présente un pouvoir de pénétration cinq fois supérieur à celui de la suspension de propan-2-ol pur. Cette évaluation reste cependant empirique, car elle repose sur une observation macroscopique du dépôt dont l'épaisseur n'est pas déterminée. Pour conclure définitivement, il est nécessaire de déterminer le rapport de conductivités de suspension sur dépôt, pour les deux formulations de suspension.

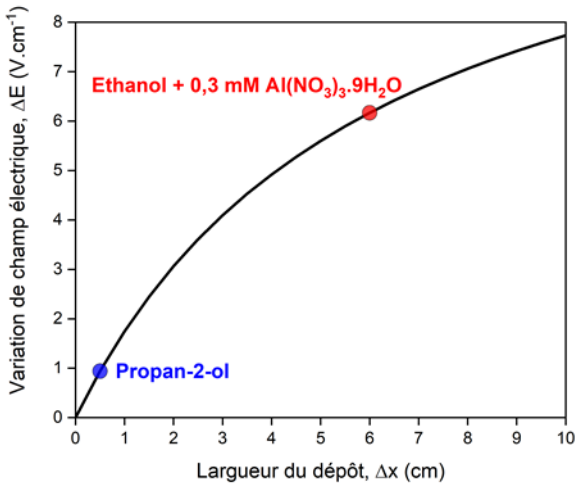


Figure 79 : Evolution de la variation du champ électrique où un dépôt est visible sur la plaque de laiton en fonction de la largeur du dépôt (2 min, 60 V).

IV. Estimation du rapport de conductivité par modélisation

La formulation de suspension la plus à même de générer des dépôts conformes sur des pièces de géométrie complexe est liée au rapport de conductivité $\sigma_{sus}/\sigma_{dep}$. Plus ce rapport est grand et plus la suspension est performante. Or, ce rapport ne peut pas être mesuré directement expérimentalement.

Les résultats précédemment obtenus ont permis d'obtenir de solides informations permettant d'orienter le choix vers la suspension d'éthanol + 0,3 mM $Al(NO_3)_3.9H_2O$. Pour cette formulation, une valeur du rapport $\sigma_{sus}/\sigma_{dep}$ de 850 ± 100 a été estimée par ajustement de la courbe $[j_0/j(t)] = f(t)$ avec le modèle résistif [74] (Figure 60). La valeur du rapport est cependant inconnue pour la suspension de propan-2-ol pur. Pour cette étude, la conductivité du dépôt est supposée inconnue pour les deux formulations. L'objectif est d'utiliser un outil de modélisation en deux dimensions (2D), similaire à la géométrie de cellule expérimentale utilisée, pour estimer le rapport de conductivité des deux formulations étudiées. La valeur déterminée pour la suspension à base d'éthanol sera comparée à la valeur précédemment estimée.

IV.1. Modèle mis en place

La modélisation est réalisée en utilisant le logiciel COMSOL Mutiphysics. Le modèle théorique mis en place est basé sur une distribution de courant primaire. Sachant qu'il n'y a pas de réaction électrochimique au cours du procédé électrophorétique dans le champ électrique appliqué (10 $V.cm^{-1}$), la distribution de courant secondaire est négligée. Par ailleurs, la seconde hypothèse émise est qu'aucune limitation de transport ne vient influencer la distribution du courant, la distribution de courant tertiaire est donc aussi négligée. Ce modèle utilisant la physique de « Distribution de courant primaire » est basé sur la formation d'une

chute de potentiel à l'électrode de dépôt. Le modèle COMSOL est caractérisé par des paramètres d'entrée et des données en sortie (Figure 80).

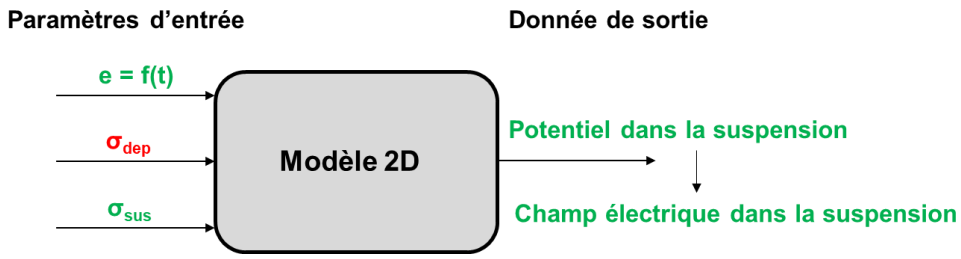


Figure 80 : Représentation schématique des entrées et sortie du modèle 2D. Les données de couleur verte sont connues et en rouge inconnue

Les paramètres d'entrée du modèle sont : la variation d'épaisseur du dépôt au cours du temps, la conductivité du dépôt et la conductivité de la suspension. La variation d'épaisseur du dépôt est déterminée à partir des courbes cinétiques pour les deux formulations étudiées (Figure 48 et Figure 52). Les valeurs de conductivité électrique de la suspension sont déterminées sur la base des mesures réalisées expérimentalement au conductimètre et sont supposées constantes dans le temps. Même si expérimentalement, il a été montré que la conductivité de la suspension augmente probablement au cours du temps, cette hypothèse reste acceptable. En effet, l'accroissement de la conductivité reste inférieur à 10 - 15 % après 10 min de dépôt. Seule la conductivité du dépôt n'est pas connue pour les deux formulations. Les valeurs ou expressions des paramètres d'entrée du modèle en fonction des deux formulations sont présentées dans le Tableau 23.

Tableau 23 : Paramètres d'entrée du modèle suivant les deux formulations testées

	Propan-2-ol	**Ethanol + 0,3 mM $Al(NO_3)_3.9H_2O$**
Evolution de l'épaisseur	Modèle linéaire Hamaker	Modèle non linéaire Ferrari
Conductivité de la suspension	$\sigma_{sus} = 0{,}06 \pm 0{,}02\ \mu S/cm$	$\sigma_{sus} = 22 \pm 3\ \mu S/cm$
Conductivité du dépôt	?	?

Les données de sortie sont multiples, dont notamment le potentiel de la suspension en fonction du temps, qui permet de déterminer le champ électrique au travers de la suspension. Les équations utilisées par le modèle ne sont pas données par le logiciel mais après vérification, les résultats obtenus suivent l'équation (31) de Sarkar et Nicholson [30].

$$E_{sus} = \frac{U_{app}}{d + e\,(\frac{\sigma_{sus}}{\sigma_{dep}} - 1)} \qquad (31)$$

Avec U_{app} (V) la tension appliquée entre les deux électrodes ; d (cm) la distance entre les deux électrodes ; σ_{sus} et σ_{dep} (Ω.cm) les conductivités de la suspension et du dépôt

respectivement et e l'épaisseur du dépôt (cm). Il a été constaté d'après le modèle COMSOL que, pour une évolution de l'épaisseur donnée et toute chose égale par ailleurs, le champ électrique dans la suspension ne dépend que du rapport de la conductivité de la suspension sur celle du dépôt et non de la valeur de la conductivité de la suspension seule. Ce résultat est conforme à la relation (31).

IV.2. Méthode de détermination du rapport $\sigma_{sus}/\sigma_{dep}$

La géométrie 2D modélisée sur le logiciel représente le montage expérimental utilisé, c'est-à-dire un montage de deux électrodes planes parallèles distantes de 3 cm. Une différence de potentiel de 30 V (10 V.cm^{-1}) entre la contre-électrode et l'électrode de dépôt est choisie.

Pour déterminer la conductivité du dépôt, différents rapports de conductivité $\sigma_{sus}/\sigma_{dep}$ ont été injectés dans le modèle COMSOL. Pour chaque rapport $\sigma_{sus}/\sigma_{dep}$, la courbe théorique générée par le modèle COMSOL est comparée à la courbe expérimentale, pour une suspension donnée, obtenue à 10 V.cm^{-1} (mesurée grâce à la sonde, Figure 62). L'ajustement mathématique est réalisé par la méthode des moindres carrés non pondérés de manière à minimiser la somme des carrés des résidus (SCR). Différents rapports de conductivité $\sigma_{sus}/\sigma_{dep}$ sont testés, et le SCR est tracé en fonction de ces différents rapports. La valeur minimale de SCR correspond au rapport de conductivité reproduisant le mieux les données expérimentales d'après cette méthode d'ajustement.

Pour la suspension de propan-2-ol pur, le rapport minimisant la somme des carrés des résidus est de 115 (Figure 81). Comme le montre la Figure 82, dans le cas de la suspension d'éthanol additionné de 0,3 mM d'$Al(NO_3)_3.9H_2O$, un rapport de conductivité de 1018 est trouvé. Les courbes déterminées expérimentalement et les courbes ajustées générées par le modèle sont tracées sur la Figure 83 et la Figure 84, respectivement pour le propan-2-ol et l'éthanol additionné de 0,3 mM d'$Al(NO_3)_3.9H_2O$.

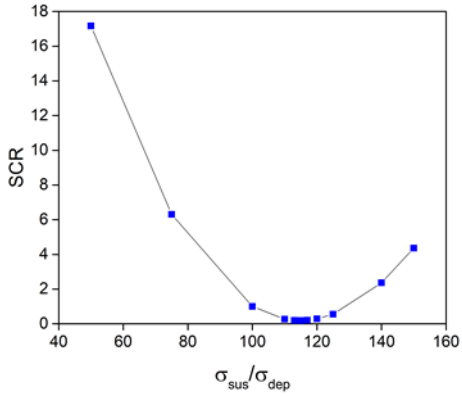


Figure 81 : Evolution du SCR en fonction du rapport de la conductivité de la suspension sur la conductivité du dépôt pour la suspension de propan-2-ol pur. $\sigma_{sus}/\sigma_{dep}$ (SCR_{min}) = 115

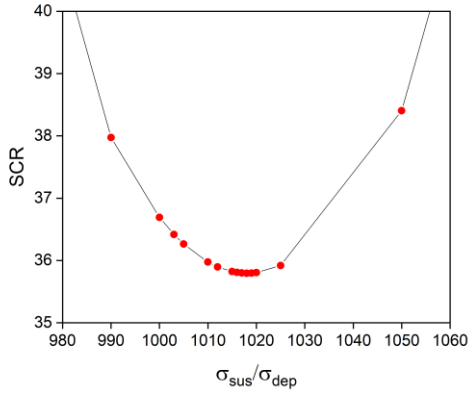


Figure 82 : Evolution du SCR en fonction du rapport de la conductivité de la suspension sur la conductivité du dépôt pour la suspension d'éthanol additionnée de 0,3 mM d'$Al(NO_3)_3.9H_2O$. $\sigma_{sus}/\sigma_{dep}$ (SCR_{min}) = 1018

Dans le cas de la suspension de propan-2-ol pur, la courbe du champ électrique dans la suspension du modèle théorique est relativement proche de celle obtenue expérimentalement (Figure 83). Ceci se traduit par une valeur de SRC très faible (0,19 pour $\sigma_{sus}/\sigma_{dep}$ = 115). Dans le cas de la suspension d'éthanol + 0,3 mM d'$Al(NO_3)_3.9H_2O$, un bon ajustement est aussi observé entre la courbe expérimentale et celle issue du modèle théorique (Figure 84). Le SRC correspondant est de 36 pour $\sigma_{sus}/\sigma_{dep}$ = 1 018.

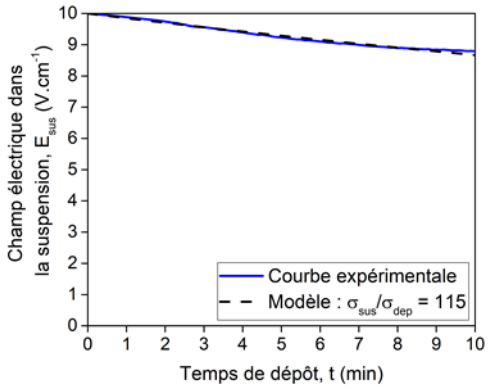


Figure 83 : Evolution du champ électrique dans la suspension en fonction du temps pour la suspension de propan-2-ol pur

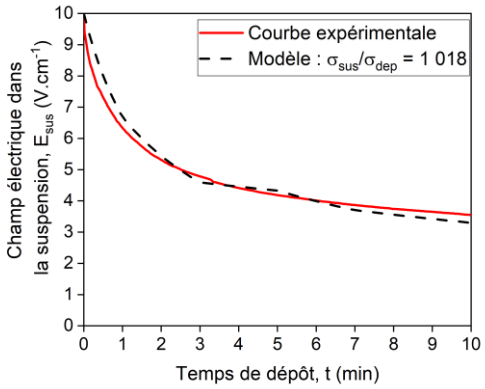


Figure 84 : Evolution du champ électrique dans la suspension en fonction du temps pour la suspension d'éthanol + 0,3 mM d'$Al(NO_3)_3.9H_2O$

L'incertitude sur la détermination du rapport $\sigma_{sus}/\sigma_{dep}$ est liée à l'incertitude sur la mesure de la conductivité de la suspension et à l'incertitude sur la détermination de la conductivité du dépôt par l'ajustement mathématique. Les incertitudes du rapport des conductivités pour les deux formulations sont présentées dans le Tableau 24.

Tableau 24 : Rapport de conductivité et l'incertitude sur la détermination

	Propan-2-ol	Ethanol + 0,3 mM d'$Al(NO_3)_3.9H_2O$
$\sigma_{sus}/\sigma_{dep}$	115 ± 38	1018 ± 193

Cette méthode de détermination permet d'avoir une évaluation cohérente de l'ordre de grandeur de ce rapport pour les deux formulations. En effet, pour la suspension d'éthanol, le rapport $\sigma_{sus}/\sigma_{dep}$ de 1018 ± 193 déterminée par le modèle est proche de celui déterminé par ajustement de la courbe $[j_0/j(t)] = f(t)$ donnant un rapport de 850 ± 100 (Figure 60). L'obtention d'un rapport de conductivité du même ordre de grandeur par deux méthodes différentes permet d'accroître la confiance en ces résultats.

En utilisant les rapports des conductivités déterminés pour les deux formulations, le gradient de potentiel de l'électrolyte dans la cellule 2D en fonction de la distance entre les deux électrodes est présenté sur la Figure 85 pour les deux suspensions. Pour un temps de dépôt de 10 min, dans le cas du propan-2-ol, le gradient de potentiel évolue linéairement entre les deux électrodes, tandis que dans le cas de l'éthanol additionné de 0,3 mM $Al(NO_3)_3.9H_2O$, le gradient de potentiel est pratiquement nul dans la suspension. Ceci implique que le gradient de potentiel est localisé dans le dépôt.

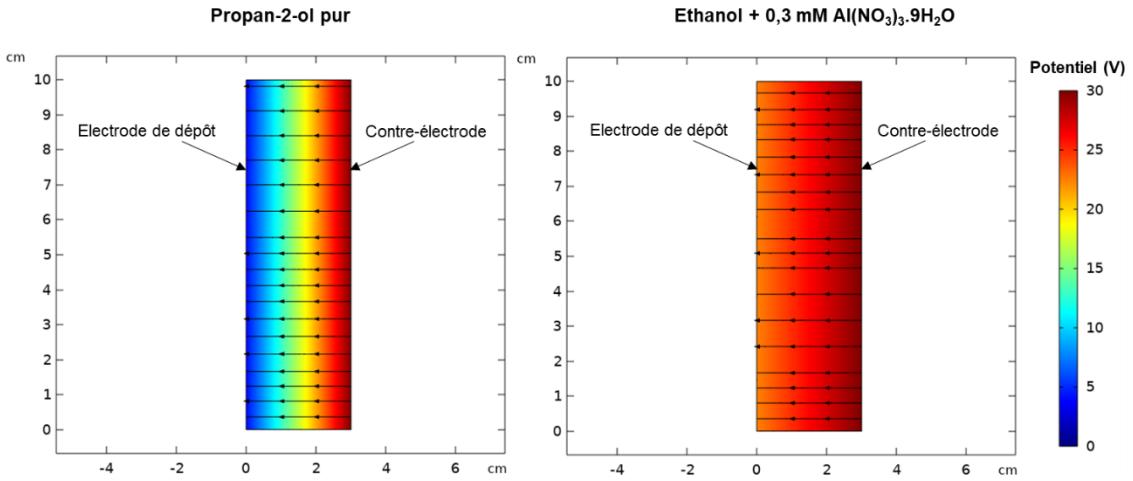


Figure 85 : Distribution du potentiel de la suspension dans la cellule pour un temps de dépôt de 10 min. Le potentiel de la contre-électrode est fixé à 30 V tandis que le potentiel à l'électrode de dépôt est fixé à 0 V (E_{app} = 10 V.cm^{-1}).

IV.3. Bilan

D'après le modèle 2D mis en place, un rapport $\sigma_{sus}/\sigma_{dep}$ de 115 ± 38 a été évalué pour la suspension de propan-2-ol pur et de 1 018 ± 193 pour la suspension d'éthanol + 0,3 mM d'$Al(NO_3)_3.9H_2O$. Un rapport de conductivité 9 fois plus grand pour la suspension à base d'éthanol confirme que cette dernière est la formulation de choix pour l'obtention d'un dépôt d'épaisseur uniforme sur des pièces de forme complexe. La présence d'ions, issus du sel

d'$Al(NO_3)_3.9H_2O$ dissous, permet d'obtenir un rapport $\sigma_{sus}/\sigma_{dep}$ beaucoup plus important, synonyme d'un pouvoir de pénétration amélioré.

D'après les études réalisées au cours de ce chapitre, relatives à l'influence du temps de dépôt et du champ électrique sur les dépôts obtenus à partir de la suspension d'éthanol additionnée de sel, deux couples (temps, champ) sont possibles : (5 min, 10 $V.cm^{-1}$) et (10 min, 5 $V.cm^{-1}$) pour obtenir un dépôt de 40 µm d'épaisseur, valeur basse du cahier des charges. Dans ces deux cas, la masse obtenue est conforme à la masse prévue par le modèle d'Hamaker, indiquant que la présence de réactions électrochimiques reste négligeable. En revanche, le choix d'un temps de dépôt plus faible semble préférable pour limiter la formation de cavités. C'est pourquoi, le couple de paramètres procédé **(5 min, 10 $V.cm^{-1}$)** apparaît comme le plus favorable pour mettre en forme un dépôt d'environ 40 µm d'épaisseur.

V. Conclusions

Au cours de ce chapitre, deux formulations de suspension ont été évaluées pour la réalisation de dépôts électrophorétiques de particules d'aluminium : l'une à base de propan-2-ol pur et l'autre d'éthanol additionné de 0,3 mM d'$Al(NO_3)_3.9H_2O$. Ces deux suspensions permettent d'obtenir des dépôts couvrants et uniformes sur éprouvettes planes.

L'étude de l'influence du temps de dépôt a montré que la suspension de propan-2-ol présente une cinétique de dépose linéaire, typique de l'absence de phénomène limitant. Dans le cas de la suspension d'éthanol additionnée de sel, la signature cinétique m=f(t) indique la présence d'une limitation, avec un ralentissement de la vitesse de dépose au-delà d'un temps critique de 3 min. D'après l'analyse des réponses en courant, cette diminution de la vitesse de dépôt a été attribuée au fait qu'au-delà d'une certaine épaisseur, la résistivité du dépôt devient supérieure à celle de la suspension. Les mesures de champ électrique réalisées au travers de la suspension ont permis de confirmer ces observations. Le champ électrique dans la suspension de propan-2-ol reste très proche du champ électrique appliqué au cours du temps, permettant une vitesse de migration quasi-constante et continue jusqu'à la surface de l'électrode de dépôt. Pour la formulation à base d'éthanol, la présence d'ions issus du sel d'$Al(NO_3)_3.9H_2O$ dans la suspension d'éthanol entraîne une diminution de la vitesse de dépôt à partir d'environ 3 min de dépôt. De manière concomitante, cette diminution est associée à une chute du champ électrique au travers de la suspension. Ce résultat est représentatif d'un rapport de conductivité $\sigma_{sus}/\sigma_{dep}$ plus grand pour la suspension à base d'éthanol additionnée de sels conducteurs. Un phénomène de corrosion superficielle a été mis en évidence dans le cas de la suspension d'éthanol avec le sel, ainsi que la formation de cavités dans le dépôt pour des temps de dépôt longs. Il semble donc préférable de choisir des temps de dépôt réduits (< 7 min).

Sur la gamme de champs électriques testée, la microstructure des dépôts obtenus à partir de la suspension de propan-2-ol reste similaire ; la masse augmente linéairement avec le champ, comme prévu par le modèle d'Hamaker. En revanche, pour la suspension d'éthanol additionnée de 0,3 mM d'$Al(NO_3)_3.9H_2O$, la cinétique de dépôt s'écarte du modèle linéaire de Hamaker, pour des champs électriques supérieurs à 30 $V.cm^{-1}$. Les photographies des dépôts montrent une agglomération marquée des particules d'aluminium à la surface des dépôts obtenus pour la plus grande valeur de champs électriques. De plus, les masses de dépôts sont plus faibles qu'attendues et une microstructure hétérogène a été observée à l'interface avec le substrat. Ces résultats, couplés avec les observations des réponses en courant, semblent montrer que des réactions électrochimiques deviennent prépondérantes au-delà de 30 $V.cm^{-1}$ — valeur qu'il serait donc préconisée de ne pas dépasser pour cette suspension.

Les résultats obtenus au cours de ce chapitre, couplés aux expériences de dépôt en cellule de Hull (2 min, 60 V), montrent que la suspension d'éthanol avec le sel de nitrate d'aluminium présente un pouvoir de pénétration supérieur à celui de la suspension de propan-2-ol pur. Un couple de paramètres (5 min, 10 $V.cm^{-1}$) est choisi afin d'obtenir une épaisseur de dépôt de 40 µm. Ces résultats sont confirmés par la détermination des rapports de conductivités pour les deux suspensions, par ajustement des courbes $E_{sus} = f(t)$. Tous ces résultats sont regroupés dans le Tableau 25.

Tableau 25 : Résumé des caractéristiques des deux formulations étudiées

Formulation	**e = f(t)**	**E_{sus} = f(t)**	**Pouvoir de pénétration**	$\sigma_{sus}/\sigma_{dep}$	**Pièce complexe**
Propan-2-ol	Linéaire	~ E_{app}	Faible	115 ± 38	Pas adaptée
Ethanol + 0,3 mM $Al(NO_3)_3.9H_2O$	Non linéaire	Diminution importante rapide	Grand	1 018 ± 193	Adaptée

Chapitre 4 :
Elaboration d’un revêtement « haute température » à protection cathodique

Chapitre 4 : Elaboration d'un revêtement « haute température » à protection cathodique

Introduction

Les dépôts électrophorétiques de particules d'aluminium élaborés sur éprouvettes planes au cours du Chapitre 3 ne disposent pas d'une tenue mécanique suffisante pour prétendre à l'élaboration d'un revêtement anticorrosion adhérent. L'objectif de ce chapitre est donc d'obtenir un revêtement « haute température » anticorrosion avec une adhérence répondant au cahier des charges initial. Pour ce faire, un liant inorganique, issu d'une solution de silicate de sodium, est imprégné dans le dépôt de particules d'aluminium par trempage-retrait. L'ajout de cette matrice permet de lier les particules entre elles et de faire le lien avec le substrat. Le revêtement sera ensuite densifié par voie mécanique. Les propriétés anticorrosion du revêtement obtenu seront étudiées et comparées à des revêtements de référence issus des peintures réalisées par pulvérisation et actuellement utilisées ou étudiées par Safran Aircraft Engines. Ces revêtements de références serviront à définir une technique de caractérisation électrochimique pertinente pour l'évaluation des propriétés anticorrosion, en complément des essais conduits en Brouillard Salin Neutre.

I. Préambule

La première stratégie a été de tenter d'élaborer un revêtement composé des particules d'aluminium et d'un liant en une seule étape. Ce principe d'élaboration nécessite l'ajout de composés supplémentaires, jouant le rôle de liant, directement dans la suspension servant au dépôt électrophorétique de particules d'aluminium. Différents précurseurs sol-gel (TEOS, GPTES, …) à différentes concentrations ont été testés comme additifs à la suspension de particules d'aluminium. L'ajout d'une teneur volumique supérieure à quelques % (< 10 $\%_{vol}$) en précurseurs sol-gel entraîne une absence de dépôt électrophorétique de particules d'aluminium sur l'acier. Pour des teneurs inférieures, les dépôts obtenus ne sont pas homogènes. Quelle que soit la teneur en liant, la tenue mécanique du dépôt n'est pas suffisante. Il est probable que l'absence d'eau dans la suspension empêche les réactions d'hydrolyse et de condensation du précurseur sol-gel. Des essais ont été réalisés avec l'ajout d'eau. Au bout d'un certain temps après l'ajout de l'eau (maturation), inférieur à 24 h, aucun dépôt n'est obtenu, quelle que soit la teneur en précurseur sol-gel. La présence du précurseur sol-gel dans la suspension bloque la migration des particules d'aluminium (Annexe IV.1). D'autre part, le temps de vie du bain contenant les précurseurs est limité.

Ces essais d'élaboration d'un revêtement en une seule étape par électrophorèse n'étant pas concluants, cette voie d'élaboration d'un revêtement anticorrosion en une seule étape n'a pas été retenue pour la suite des travaux.

Il apparaît plus pertinent d'ajouter le liant lors d'une étape ultérieure, par imprégnation du dépôt électrophorétique de particules d'aluminium avec une solution contenant les précurseurs qui formeront le liant.

II. Consolidation : matrice par imprégnation

L'imprégnation du substrat revêtu de particules d'aluminium est réalisée par trempage-retrait dans une solution contenant les précurseurs du liant. Cette technique d'imprégnation permet de maîtriser la quantité de matière déposée, grâce au contrôle de la vitesse de retrait. Une matrice inorganique est ensuite obtenue après séchage et traitement thermique.

II.1. Formulation de la solution de précurseurs du liant

Sachant que la température maximale en service vue par les arbres de turbine et de compresseur basse pression est de 450 °C maximum, seuls des liants inorganiques seront adaptés. Deux grandes familles de liants inorganiques sont envisageables : des liants obtenus à partir d'une solution d'alcoxydes de Si [9] ou à partir d'une solution de silicates alcalins [133].

II.1.1 Essai d'une solution d'alcoxydes de silicium

Des essais d'imprégnation avec des solutions d'alcoxydes de silicium (GPTES, TEOS) ont été réalisés. Après séchage et traitement thermique, les observations au MEB montrent que le liant forme des ponts entre les particules d'aluminium. Il apporte une amélioration de la tenue mécanique du dépôt. Néanmoins, l'acidité imposée par ces solutions induit des traces de corrosion de l'acier 15CDV6 sous-jacent. L'utilisation d'une solution d'alcoxyde n'est donc pas adaptée pour la formation d'un liant inorganique.

II.1.2 Formulation d'une solution à base de silicates alcalins

Les silicates alcalins existent soit sous forme de poudre soit sous forme d'une solution aqueuse dont le pH est alcalin (pH > 10). Les trois composés les plus utilisés sont le silicate de lithium, le silicate de sodium et le silicate de potassium. Les liants de silicate de métal alcalin présentent plusieurs avantages comme leur utilisation en milieu aqueux, contrairement aux liants de silicate d'alkyle (précurseurs sol-gel) nécessitant généralement des solvants organiques. Les liants silicates alcalins sont des composés non toxiques et sont stables dans le temps [133].

Parmi ces trois silicates, le silicate de sodium est le plus largement utilisé pour la formation de liant inorganique. Les solutions de silicate de sodium sont généralement élaborées par dissolution de silicate de sodium solide dans de l'hydroxyde de sodium [134], [135]. Le silicate de sodium en solution, appelé couramment « verre à l'eau » (water glass en anglais), est une solution précurseur à la formation d'un liant inorganique couramment utilisé dans le domaine du bâtiment, pour la réalisation de ciments notamment.

Les solutions de silicates alcalins sont caractérisées par leur rapport molaire entre la silice et l'oxyde métallique : SiO_2/M_2O, avec M un métal alcalin de type K, Na ou Li. Ce rapport est le paramètre clef de ces solutions. Il influence d'une part les caractéristiques physico-chimiques de la solution (pH, viscosité), le procédé (temps de séchage…) et les propriétés finales du dépôt après séchage (Tableau 26). Pour le silicate de sodium, le rapport molaire SiO_2 / Na_2O varie de 2,4 à 4,5.

Tableau 26 : Influence du rapport SiO_2/Na_2O sur les propriétés des liquides et sur les revêtements [133]

Rapport SiO_2 / Na_2O	Effets sur les caractéristiques du revêtement
Grand (3,5 – 4,5)	Viscosité de la solution plus importante Vitesse de durcissement du film plus importante Résistance chimique accrue des revêtements
Faible (2,4 – 3,5)	Solubilité dans l'eau plus importante pH de la solution plus élevée Adhésion et pouvoir liant améliorés

Une **solution commerciale de silicate de sodium** de **rapport molaire intermédiaire de 3,4 a été choisie. D'après les travaux rapportés dans la littérature** [133]**, le choix d'un ratio médian représente un bon compromis, permettant d'obtenir une meilleure adhérence, une bonne stabilité chimique et un dépôt homogène** [17]**.** Le contrôle de la gélification des solutions de silicates est gouverné par la modification du pH. Ces solutions sont initialement alcalines (pH > 10) et la diminution ou l'augmentation du pH initie la gélification [134]. Les propriétés des gels résultants sont ainsi dépendantes des conditions de pH de formation de ceux-ci.

- Milieu acide : les gels formés sont dits irréversibles, car les particules sont liées entre elles par des liaisons fortes. En conséquence, ils restent stables même après l'ajout d'eau [134];
- Milieu neutre : les gels formés sont réversibles, ils sont solubles dans l'eau. Dans ces conditions de pH, la cinétique de formation des gels est plus rapide qu'à pH acide ou alcalin [136];

- Milieu basique : comme pour les gels formés en milieu neutre, les gels formés dans ces conditions de pH sont réversibles, ils sont donc solubles dans l'eau. En revanche, la cinétique de formation des gels est plus lente qu'un milieu neutre.

Quelles que soient les conditions de pH, il existe deux méthodes principales pour rendre insolubles dans l'eau (irréversibles) les gels de silicate alcalins [133] :

- La **cuisson** par un traitement thermique ;
- L'application d'un **traitement acide** a posteriori.

Parmi ces deux méthodes, la réalisation d'un traitement acide n'est pas compatible avec la forte sensibilité à la corrosion des aciers. La réalisation d'un traitement thermique post imprégnation est donc la solution retenue pour cette application. Le séchage de ces solutions entraîne la formation d'un liant inorganique permettent d'obtenir une très bonne adhérence du revêtement sur les substrats de type acier, en raison de la formation de ponts Si-O-M [133].

II.2. Traitement en température : profil de température

Afin de mieux définir le cycle de température à appliquer pour le post-traitement des gels de silicates, des analyses ATG et DSC sous air atmosphérique sur la solution de silicate de sodium commerciale ont été réalisées.

Comme le montre le thermogramme de la Figure 86, un pic endothermique de faible amplitude est observable à environ 50 °C et jusqu'à 100°C. Ce pic correspond à une perte de masse visible jusqu'à 50 °C et stable jusqu' à 100 °C (Figure 87). Pour comprendre à quoi correspond cette réaction, la solution de silicate de sodium est séchée en étuve à 90 °C pendant 16 h. Suite à ce séchage, un verre solide, transparent et poreux est formé (Tableau 27). Ce verre est soluble dans de l'eau et forme du silicate de sodium aqueux. Cette réaction est attribuée à l'évaporation d'une partie de l'eau permettant de transformer la solution en gel solide.

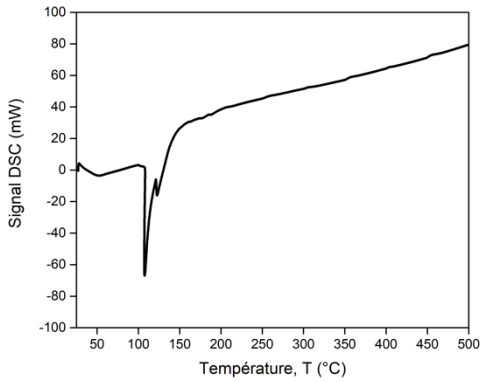


Figure 86 : Thermogramme DSC de la solution de silicate de sodium commerciale (montée à 10 °C / min)

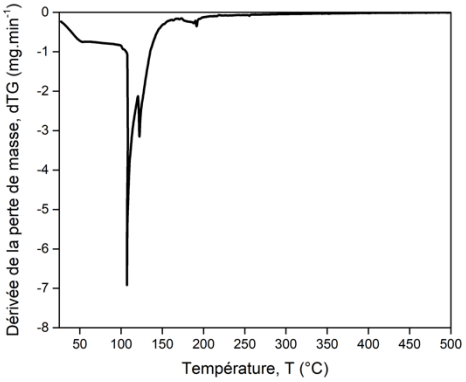
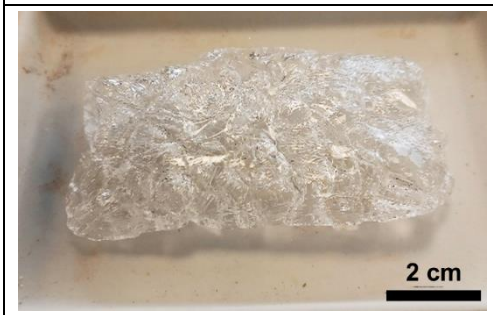
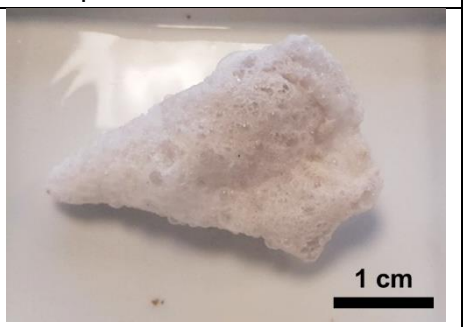


Figure 87 : Evolution de la dérivée de la perte de masse en fonction de la température de la solution commerciale de silicate de sodium (montée à 10 °C / min)

Au-dessus de 100 °C, un pic endothermique de très grande amplitude (- 60 mW) est observable (Figure 86), avec 2 maxima à 108 °C et 122 °C. Ce pic correspond à une perte de masse importante (Figure 87). Pour des températures supérieures à 250 °C, le signal DSC ne montre aucun pic lié à une réaction et aucune variation de masse n'est observable. Pour comprendre à quoi correspond ce phénomène endothermique, le gel formé suite à un séchage à 90 °C est traité thermiquement à 400 °C pendant 3 h. Un solide blanc poreux est formé (Tableau 27). Ce solide présente un volume plus important que le gel séché à 90 °C. Cette porosité et ce gonflement sont associés à l'évacuation de l'eau contenue dans le gel causant une expansion volumique. Le solide formé n'est alors plus soluble dans l'eau. Le pic est donc attribué à l'évacuation de l'eau encore présente dans le réseau du gel et la formation d'un solide, correspondant à la formation des oxydes SiO_2 et Na_2O.

Tableau 27 : Photographies de la solution d'imprégnation après les différentes étapes de séchage

Après séchage 90 °C, 16h	Après cuisson 400 °C, 3h
	

Ce résultat confirme que l'application d'un traitement thermique permet de créer un liant inorganique stable et insoluble dans l'eau [134]. A des températures inférieures à 100 °C, le gel formé par élimination de l'eau est solide mais reste soluble dans l'eau. Une température supérieure à 250°C assure la stabilisation du réseau inorganique [134]. Toutefois, une

température de traitement trop élevée peut induire des modifications au niveau des particules d'aluminium. Il est également important de limiter la température pour éviter d'altérer les propriétés des substrats. Pour confirmer ce dernier point, un traitement thermique à 400°C a été réalisé sur un substrat en acier revêtu de particules d'aluminium.

L'image obtenue en Figure 88 montre qu'une couche d'une épaisseur de 200 à 300 nm s'est développée à la surface de l'acier 15CDV6, durant le traitement thermique. Cette couche est composée en partie de bâtonnets d'oxyde de fer, typiques de l'oxydation de l'acier [137].

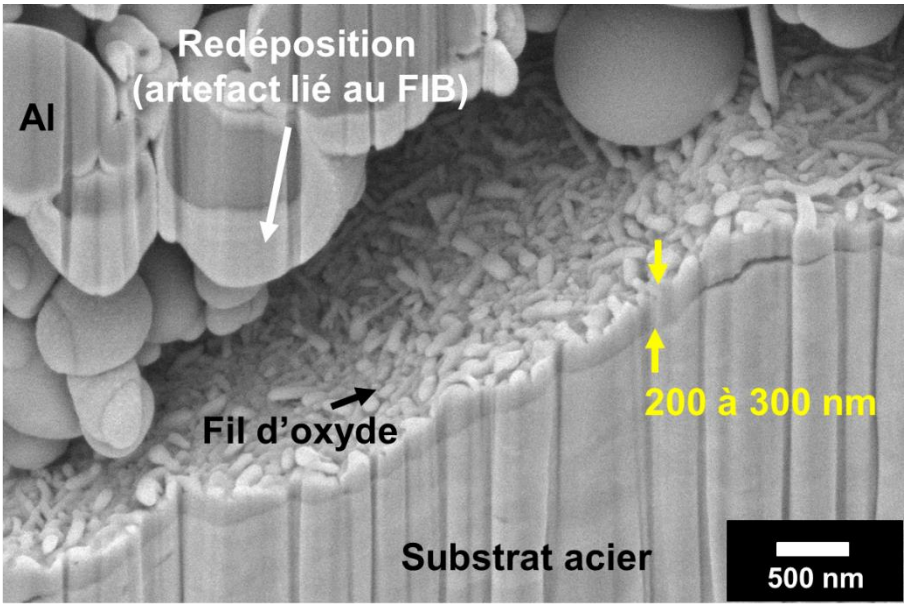


Figure 88 : Image MEB vue en coupe, préparé par FIB, d'un dépôt par électrophorèse de particules d'Al (suspension propan-2-ol, 10 V.cm^{-1}, 10 min), suite à un traitement thermique à 400 °C pendant 3h sous air.

Cette couche est légèrement passivante au détriment d'une conduction électrique entre le revêtement et l'acier (Tableau 28), nécessaire à un couplage galvanique permettant une protection cathodique du substrat. La résistance électrique surfacique de l'acier, après traitement thermique, reste cependant faible (1 à 4 Ω).

Tableau 28 : Mesure de résistances électriques du substrat acier

Matériau	Résistance électrique surfacique (Ω)
Substrat acier brut	0,2
Substrat acier après traitement thermique	1 à 4

Afin de limiter l'effet de l'oxydation thermique, un traitement thermique à une température intermédiaire de 300 °C pendant 3 h a été sélectionné.

Finalement, les différentes étapes d'imprégnation, conduisant à la formation d'un revêtement composé de particules d'aluminium liées entre elles et avec le substrat par un liant inorganique stable, sont présentées sur la Figure 89.

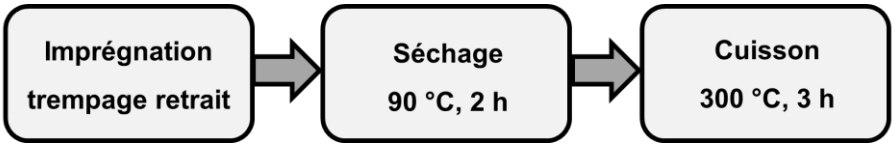


Figure 89 : Représentation schématique des étapes d'élaboration du revêtement haute température

Le liant est donc déposé en suivant une séquence en trois étapes : un trempage retrait dont les paramètres, facteur de dilution ainsi que la vitesse de retrait, seront étudiés et fixés dans la suite de cette étude. Cette étape sera suivie d'un séchage réalisé à l'étuve à 90 °C pendant 2 h, pour enlever une partie de l'eau et consolider le liant. Finalement, l'ensemble est conclu par un traitement thermique à 300 °C pendant 3 h pour stabiliser chimiquement le liant inorganique.

II.3. Paramètres d'imprégnation

L'imprégnation par trempage-retrait correspond à un dépôt par entrainement visqueux de fluide par un solide. Le solide correspond à un dépôt de particules d'aluminium poreux réalisé par électrophorèse. La quantité de liquide pouvant être extrait lors de l'opération de trempage-retrait dépend de la vitesse de retrait, de la gravité et des propriétés rhéologiques de la solution ainsi que des tensions de surface.

La relation de Landau-Levich-Derjaguin (LLD) — équation (*32*) — permet d'estimer l'épaisseur du film de liquide entraîné, dans le cas d'un fluide Newtonien et d'un substrat non rugueux [138].

$$e = 0{,}94\ a\ {C_a}^{2/3} = \frac{0{,}94(\eta V)^{2/3}}{{\gamma_{LV}}^{1/6}(\rho g)^{1/2}} \qquad (32)$$

Avec e l'épaisseur du dépôt (m), a la longueur capillaire ($a = \sqrt{\gamma/\rho g}$) du liquide (m) par exemple 1,5 mm pour l'eau, γ la tension superficielle liquide / air (N.m^{-1}), ρ la masse volumique du liquide (kg.m^{-3}) et g l'accélération de la pesanteur (m.s^{-2}), C_a le nombre capillaire $C_a = \eta V/\gamma$ permettant d'évaluer les forces visqueuses par rapport aux forces capillaires (s. d.), η la viscosité dynamique (Pa.s) et V la vitesse de retrait (m.s^{-1}).

Cependant, la situation est différente lorsque le substrat est poreux, comme c'est le cas de l'acier revêtu de particules d'aluminium. Dans ce cas, deux régimes d'entrainement du liquide existent, selon la valeur du nombre capillaire C_a [139]. Dans le cas d'un C_a > 10^{-3} - 10^{-4}, le régime d'entraînement suit la loi de LLD, alors que pour C_a < 10^{-5} - 10^{-6}, l'entrainement ne suit plus la loi de LLD et semble uniquement gouverné par un phénomène de capillarité [140].

Afin d'évaluer les paramètres ayant un rôle prépondérant sur la quantité de liant déposé dans un dépôt poreux, des essais paramétriques faisant varier la vitesse de retrait et la viscosité de la solution d'imprégnation ont été réalisés.

Expérimentalement pour modifier la viscosité de la solution de silicate de sodium, il est possible de réaliser une dilution avec de l'eau distillée. On définit le facteur de dilution F selon la relation suivante (33).

$$F = \frac{V_{Ss} + V_{Eau}}{V_{Ss}} \tag{33}$$

Avec F le facteur de dilution, V_{Ss} le volume de la solution mère de silicate de sodium (mL) et V_{Eau} le volume d'eau distillée ajouté (mL). Un facteur de dilution de 1 correspond à la solution mère de silicate de sodium, tandis qu'un facteur de dilution de 2 correspond à un mélange 1:1 en volume. Pour rappel, la dilution amène à une variation de la tension de surface et de la densité de la solution, ces deux paramètres jouant également un rôle dans la quantité de liant déposé. Sur la Figure 90 et la Figure 91 sont représentées les variations de la viscosité dynamique et la densité en fonction du facteur de dilution.

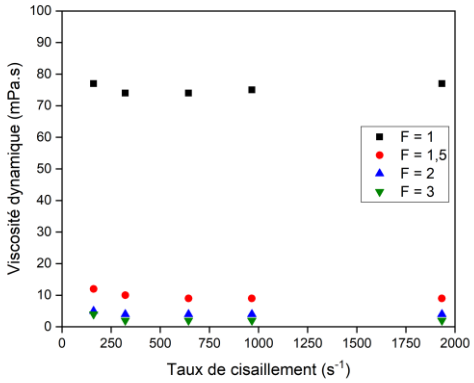


Figure 90 : Evolution de la viscosité dynamique en fonction du taux de cisaillement de la solution de silicate de sodium, pour différents facteurs de dilution.

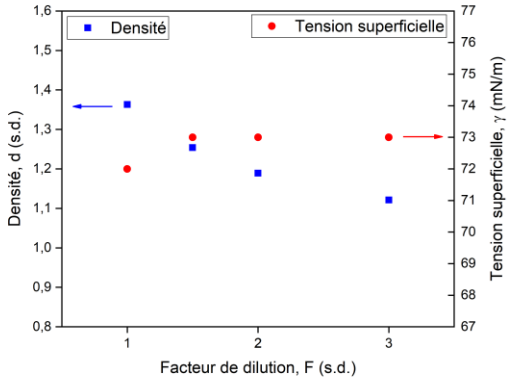


Figure 91 : Evolution de la densité et de la tension superficielle en fonction du facteur de dilution de la solution de silicate de sodium.

Comme le montre la Figure 90, quelle que soit la dilution le comportement est quasi-newtonien [141]. Les résultats montrent également que la viscosité chute brutalement avec le facteur de dilution. La solution mère a une viscosité dynamique d'environ 75 mPa.s sur la gamme de taux de cisaillement testée (130 à 1900 s^{-1}). Pour F > 1, la viscosité diminue de manière très importante et est inférieure ou égale à 10 mPa.s.

Concernant la densité et la tension de surface, elles dépendent peu du facteur de dilution, comparativement à la viscosité (Figure 91). L'ajout d'eau entraîne une légère augmentation

de la tension superficielle de 72 à 73 mN/m. En opposition, la densité diminue avec l'augmentation du facteur de dilution en passant de d = 1,37 pour F = 1 à d = 1,12 pour F = 3.

Finalement, le facteur de dilution modifie principalement la viscosité de la solution de silicate de sodium.

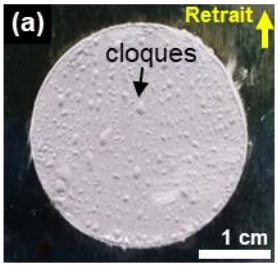
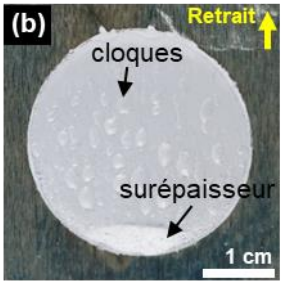
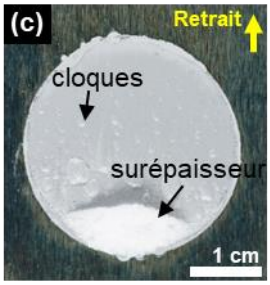
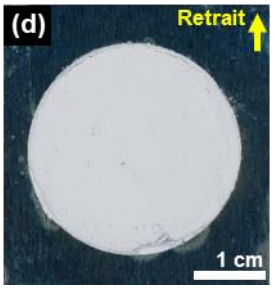
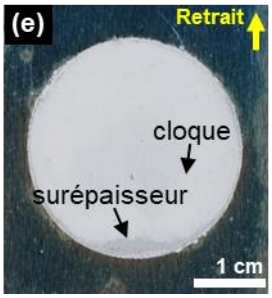
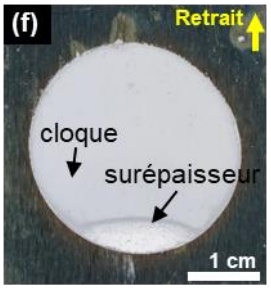
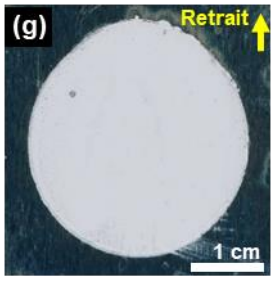
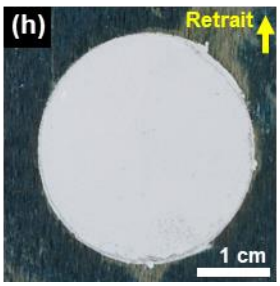
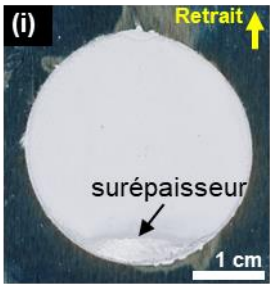
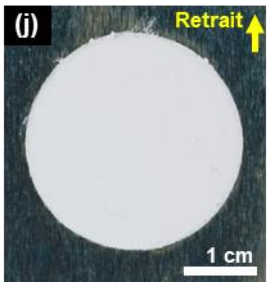
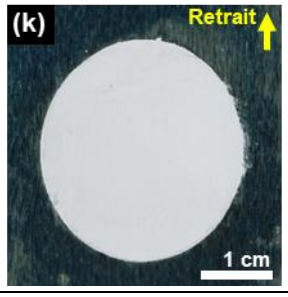
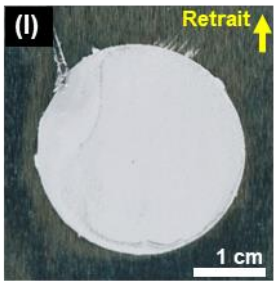
II.4. Influence du facteur de dilution et de la vitesse de retrait

Pour estimer la quantité de liant imprégnée dans le dépôt, la mesure de prise masse n'est pas envisageable, car la quantité déposée est trop faible devant la masse totale et du fait que le trempage-retrait affecte toute l'éprouvette. L'imprégnation des dépôts est donc évaluée via des observations en coupes prélevées par FIB. Les caractérisations sont réalisées à l'issue du traitement thermique complet. L'homogénéité des dépôts imprégnés est préalablement évaluée à l'échelle macroscopique.

Les résultats présentés dans le Tableau 29 portent sur une variation du facteur de dilution F 1 à 3 et de la vitesse de retrait V de 10 à 600 mm/min.

Pour un facteur de dilution F de 1, les dépôts (Tableau 29 a, b et c) présentent des cloques pour les trois vitesses de retrait. A l'étape précédente d'étuvage à 90 °C, ces cloques ne sont pas visibles. Ces cloques sont attribuées à l'expansion volumique du liant (Tableau 27) présent en grande quantité dans le dépôt, après traitement thermique. De plus, une surépaisseur de liant est observable sur la partie basse du revêtement, pour V = 100 et 600 $mm.min^{-1}$. Cette surépaisseur de liant présente un aspect blanc comparable au liant insoluble obtenu après traitement thermique (Tableau 27). Cette surépaisseur est croissante avec la vitesse de retrait. D'après Devauchelle *et al.* [139], ce phénomène est souvent observé à grande vitesse de retrait. A cette vitesse, la solution entrainée se retrouve principalement en surface du dépôt. La quantité de solution entraînée étant importante, l'effet de la gravité devient prépondérant et menant à un écoulement à la surface du revêtement et à la formation d'une surépaisseur sur la partie inférieure du revêtement.

Tableau 29 : Photographies des dépôts suite à l'imprégnation et au traitement thermique 3h , 300 °C

	V = 10 mm.min^{-1}	V = 100 mm.min^{-1}	V = 600 mm.min^{-1}
F = 1			
F = 1,5			
F = 2			
F = 3			

Pour un <u>facteur de dilution de 1,5</u> et des vitesses de retrait de 100 et 600 mm.min^{-1}, les revêtements obtenus présentent quelques cloques (Tableau 29 e et f). Cette différence s'explique par la réduction de la viscosité lorsque F > 1 (Figure 90). L'entrainement du liant imprégné est alors plus faible. Une surépaisseur est visible sur la partie inférieure du dépôt pour la plus grande vitesse de 600 mm/min (Tableau 29 f).

Pour <u>F = 2 et F = 3</u>, quelle que soit la vitesse de retrait, aucune cloque n'est visible à la surface des dépôts. Ce résultat semble lié à une plus faible quantité de liant imprégnée, de par la plus faible viscosité de ces deux solutions de silicate de sodium. Seul le dépôt à F = 2 et V = 600 mm.min^{-1} (i) présente une surépaisseur de liant visible sur la partie inférieure du revêtement. Les dépôts (g), (h), (j), (k) et (l) ne présentent pas de défauts apparents et sont homogènes.

Le nombre capillaire C_a est calculé pour les couples de paramètres (F, V). D'après Seiwert [140], plus C_a est grand et plus l'épaisseur déposée est dépendante des paramètres dynamiques (viscosité et vitesse de retrait). En revanche, plus le nombre capillaire est faible et plus l'épaisseur déposée est uniquement dépendante des effets capillaires, et donc de la porosité du dépôt [140].

Tableau 30 : Calcul du nombre capillaire C_a suivant le facteur de dilution et la vitesse de retrait

	V = 10 mmm/min	**V = 100 mm/min**	**V = 600 mm/min**
F = 1	(a) $1{,}7\ 10^{-4}$	(b) $1{,}7\ 10^{-3}$	(c) $1{,}0\ 10^{-2}$
F = 1,5	(d) $2{,}2\ 10^{-5}$	(e) $2{,}2\ 10^{-4}$	(f) $1{,}3\ 10^{-3}$
F = 2	(g) $9{,}6\ 10^{-6}$	(h) $9{,}6\ 10^{-5}$	(i) $5{,}7\ 10^{-4}$
F = 3	(j) $5{,}5\ 10^{-6}$	(k) $5{,}5\ 10^{-5}$	(l) $3{,}3\ 10^{-4}$

D'après le Tableau 30, les nombres capillaires les plus faibles (< 2 à 3 10^{-4}) sont obtenus pour (F = 1,5 et V = 10 mm.min^{-1}), (F = 2 et V = 10, 100 mm.min^{-1}) et (F = 3 et V = 10, 100, 600 mm.min^{-1}). Ces conditions d'imprégnation correspondent aux dépôts (d), (g), (h), (j), (k) et (l) respectivement qui affichent les aspects macroscopiques les plus homogènes. Pour maximiser les effets capillaires et donc améliorer l'homogénéité de l'imprégnation, il est donc nécessaire que le nombre capillaire C_a soit inférieur à 10^{-4}.

Pour des nombres capillaire supérieurs à environ 10^{-4}, la quantité et l'homogénéité du liant déposé sont dépendantes du facteur de dilution et de la vitesse de retrait. Deux cas de figures sont observés. Le premier cas concerne des vitesses de retrait importantes (100 et 600 mm/min) : le dépôt de la solution se fait en surface et une surépaisseur est observée. Le deuxième cas est lié à des vitesses plus faibles (10 mm/min) : la quantité de liant incorporé est importante et entraine des cloques.

Ces résultats sont cohérents avec les deux régimes d'écoulement détaillés dans la littérature [139], [140].

L'échantillon obtenu pour F = 2 à 100 mm/min, le plus uniforme, a été observé en microscopie électronique à balayage (Figure 92 et Figure 93).

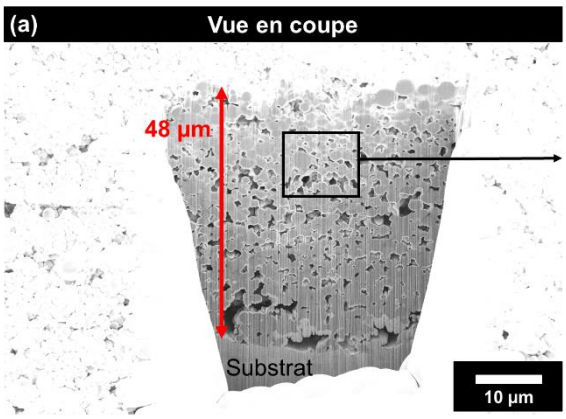


Figure 92 : Image MEB d'une vue en coupe, préparée par FIB, d'un dépôt de particules d'Al imprégné à F = 2 et V = 100 mm/min et traité thermiquement

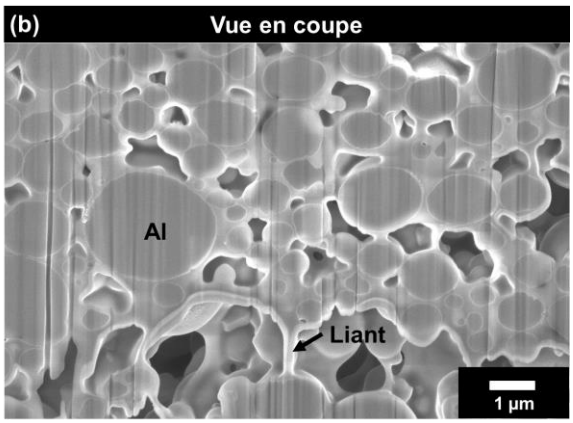


Figure 93 : Image MEB d'une vue en coupe, préparée par FIB, d'un dépôt de particules d'Al imprégné à F = 2 et V = 100 mm/min et traité thermiquement

D'après la Figure 92, l'épaisseur ainsi que la microstructure du dépôt ne sont pas modifiées suite à l'étape d'imprégnation du liant inorganique (Figure 55), ce qui est en accord avec l'aspect homogène du dépôt, relevé lors de l'observation macroscopique (Tableau 29 h). Comme le montre la Figure 93, le liant est bien présent dans le dépôt et permet de lier les particules d'Al entre elles par la présence de ponts. Le liant est présent dans toute l'épaisseur du revêtement et vient lier les particules d'Al au substrat en acier, montrant que la solution d'imprégnation pénètre dans toute la porosité du dépôt, sans pour autant combler totalement cette porosité (Figure 92). D'autres revêtements, imprégnés à C_a inférieur à 10^{-4}, ont été observés : la quantité de liant observée est similaire. Ce résultat tend à montrer que la quantité imprégnée est dépendante des effets capillaires à faible C_a.

Finalement, un revêtement, composé d'un dépôt de particules d'aluminium maintenues entre elles et liées au substrat par le biais d'une matrice inorganique, est obtenu. Le revêtement reste cependant poreux conduisant probablement à une faible protection anticorrosion. Par ailleurs, les mesures de résistance électrique réalisées montrent un revêtement isolant électrique (Tableau 31). Ce résultat est cohérent avec les mesures de résistivité de la poudre d'Al, présentées au cours du Chapitre 3, démontrant le caractère isolant de la poudre d'aluminium, vraisemblablement causé par la présence de la couche d'oxyde à la surface des particules. De plus, l'ajout d'un liant inorganique isolant, enrobant les particules, apporte certainement une contribution isolante supplémentaire au revêtement obtenu.

Tableau 31 : Mesures de résistances électriques

Configuration	Substrat-substrat	Revêtement-revêtement	Revêtement-substrat
Rev – Post-traitement	**R_{elec} surfacique substrat**	**R_{elec} surfacique revêtement**	**R_{elec} volumique revêtement**
Rev. thèse (RT) – non compacté	1 à 4 Ω	> 100 MΩ	> 100 MΩ

Ces résultats indiquent qu'une densification du revêtement est nécessaire afin de diminuer la porosité résiduelle et d'entrainer une percolation électrique des particules d'aluminium entre elles. Egalement, la conduction électrique, entre les particules d'Al et l'acier [102], est nécessaire pour assurer un couplage galvanique entre le substrat et le revêtement, afin que la protection cathodique soit effective.

III. Activation de la protection cathodique : compactage

La densification des revêtements est réalisée par une projection de billes de verre à la surface à l'aide d'une sableuse manuelle. Cette opération est appelée compactage.

Les conditions de compactage utilisées pour densifier les revêtements obtenus après imprégnation et traitement thermique sont présentées dans le Tableau 32.

Tableau 32 : Conditions opératoire du compactage

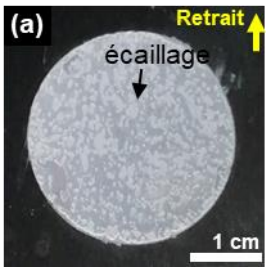
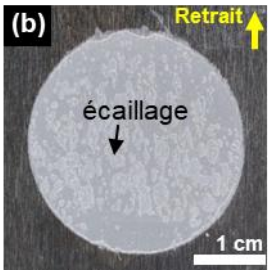
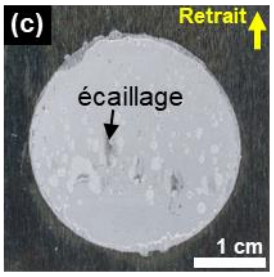
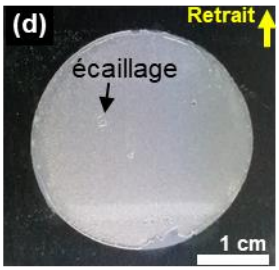
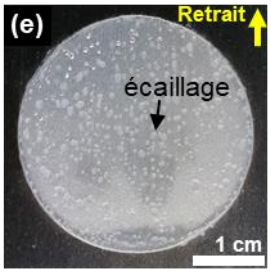
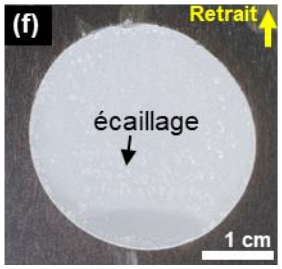
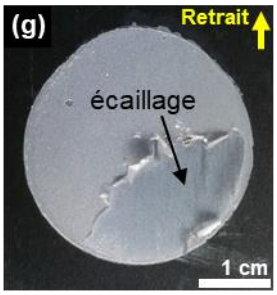
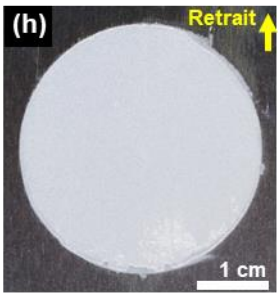
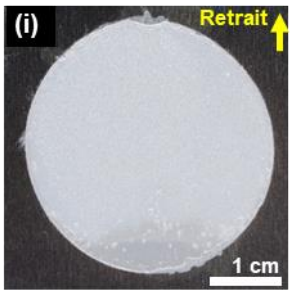
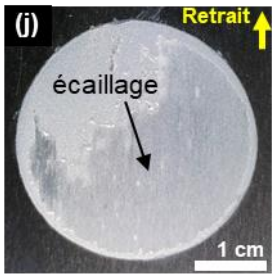
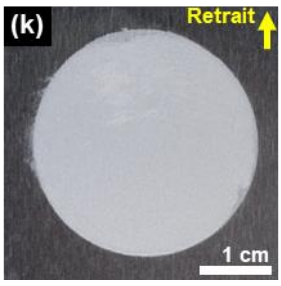
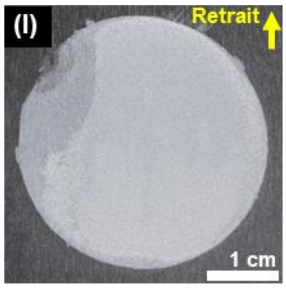
Pression relative	Durée	Angle	Distance
3 bars	15 s	40 – 60 °	15 – 25 cm

Quelques d'essais d'optimisation de la durée de compactage ont été effectués et ont montré qu'un temps de 15 s en balayage permet l'obtention d'un revêtement homogène. Les revêtements imprégnés (Tableau 29) ont été compactés en appliquant les conditions du Tableau 32. Les photographies des échantillons après compactage sont présentées dans le Tableau 33.

Comme le montrent les photographies (a), (b) et (c) du Tableau 33, pour un facteur de dilution de F = 1, les trois revêtements présentent des écaillages en surface. Les zones d'écaillage correspondent aux cloques identifiées après le traitement thermique (Tableau 29).

Pour un facteur de dilution F = 1,5, des écaillages sont observées sur les revêtements (d), (e), (f) pour les trois vitesses de retrait, après compactage. En revanche, l'écaillage est moins marqué.

Tableau 33 : Photographies des revêtements suite à l'étape de densification mécanique

	V = 10 mm.min^{-1}	V = 100 mm.min^{-1}	V = 600 mm.min^{-1}
F = 1			
F = 1,5			
F = 2			
F = 3			

Pour les facteurs de dilution de 2 et 3, et pour une vitesse de retrait de 10 mm/min, les revêtements sont écaillés. Cet écaillage est vraisemblablement lié à la trop faible quantité de liant incorporée pour assurer une bonne tenue des revêtements lors du compactage. L'impact des billes de verre lors du compactage engendre des éclats sur le revêtement voire un délaminage (Tableau 33 g et j). Cependant, pour des vitesses de retrait supérieures, 100 et 600 mm/min, les revêtements ne présentent pas d'écaillage ou de décollement du revêtement. La tenue mécanique du revêtement semble suffisante pour permettre l'opération de compactage. Concernant le revêtement (l) – pour F = 3 et V = 600 mm/min –, la partie supérieure gauche a été endommagée lors du retrait du ruban adhésif de masquage.

Finalement, les revêtements (h), (k) et (l) présentent une homogénéité macroscopique en surface satisfaisante après compactage. Comme observé sur la Figure 92 et sur le Tableau 29 et le Tableau 33, l'échantillon (h) est imprégné de manière homogène sur toute l'épaisseur, assurant un état de surface homogène après compactage et sans endommagement. Le couple de paramètres d'imprégnation **F = 2 et V = 100 mm.min^{-1}** sera donc retenu pour la suite de l'étude.

L'échantillon (h) compacté a été observé au MEB, après préparation FIB, afin d'avoir une vue transversale du revêtement. Comme le montre la Figure 94, sur la zone observée, le revêtement présente une épaisseur locale d'environ 32 µm après compactage, contre 48 µm avant compactage (Figure 92). Cette diminution de l'épaisseur est associée à la diminution de la porosité du revêtement. Cette évolution microstructurale résulte de la capacité des particules d'aluminium ductiles à se déformer plastiquement sous l'impact du média.

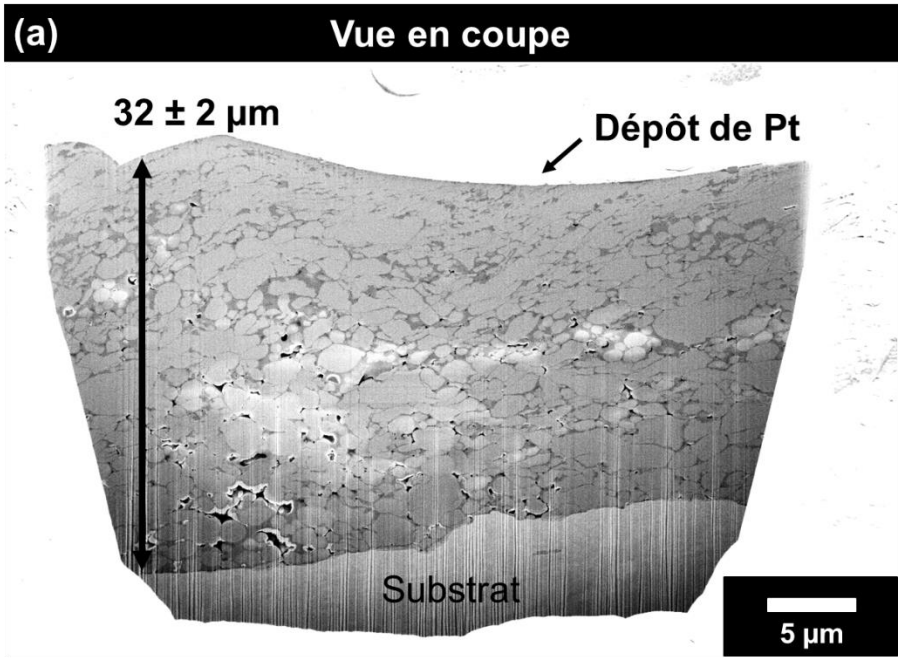


Figure 94 : Image MEB vue en coupe, préparée par FIB, d'un dépôt de particules d'Al déposé par électrophorèse à partir d'une suspension d'éthanol + 0,3 mM d'Al(NO$_3$)$_3$.9H$_2$O à 10 V.cm^{-1}, 5 min, puis imprégné à F = 2 et V = 100 mm/min, traité thermiquement à 300°C et compacté à la Bille De Verre.

Le revêtement présente un gradient de microstructure de la surface externe du dépôt jusqu'à l'interface avec l'acier (Figure 94). En surface, une très faible porosité est observée et les particules d'aluminium sont fortement déformées (Figure 95). Cette première zone s'étend sur quelques micromètres de profondeur. A l'opposé, les particules plus proches du substrat sont moins déformées ; elles conservent globalement leur morphologie sphérique initiale (Figure 96). Au voisinage du substrat, le taux de porosité semble identique à celui évalué avant compactage.

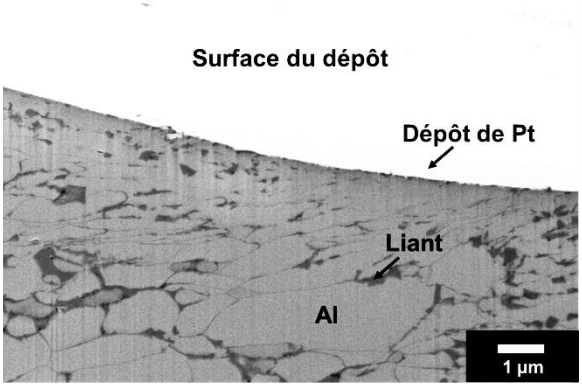


*Figure 95 : Image MEB en coupe, focus sur la **zone à la surface du dépôt** (Dépôt de particules d'Al déposé par électrophorèse à partir d'une suspension d'éthanol + 0,3 mM d'$Al(NO_3)_3.9H_2O$ à 10 $V.cm^{-1}$, 5 min, puis imprégné à F = 2 et V = 100 mm/min, traité thermiquement à 300 °C et compacté à la Bille De Verre).*

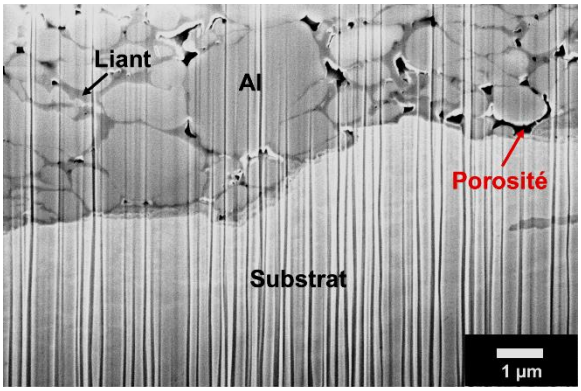


*Figure 96 : Image MEB en coupe, focus sur **la zone à l'interface avec le substrat acier**. (Dépôt de particules d'Al déposé par électrophorèse à partir d'une suspension d'éthanol + 0,3 mM d'$Al(NO_3)_3.9H_2O$ à 10 $V.cm^{-1}$, 5 min, puis imprégné à F = 2 et V = 100 mm/min, traité thermiquement à 300 °C et compacté à la Bille De Verre).*

Les observations montrent que seule la surface du revêtement est compactée efficacement. Le compactage s'effectuant que sur quelques micromètres d'épaisseur, il est probable que l'épaisseur du revêtement ait une influence.

*Tableau 34 : **Mesures de résistances électriques** d'un revêtement issu d'un dépôt de particules d'Al déposé par électrophorèse à partir d'une suspension d'éthanol + 0,3 mM d'$Al(NO_3)_3.9H_2O$ à 10 $V.cm^{-1}$, 5 min, puis imprégné à F = 2 et V = 100 mm/min et compacté à la Bille De Verre.*

Configuration	Substrat-substrat	Revêtement-revêtement	Revêtement-substrat
Rev – Post-traitement	**R_{elec} surfacique substrat**	**R_{elec} surfacique revêtement**	**R_{elec} volumique revêtement**
Rev thèse – Non Compacté	2 à 3 Ω	> 100 MΩ	> 100 MΩ
Rev thèse – BDV	2 à 3 Ω	0,5 à 1,5	1 à 4

Les revêtements obtenus après compactage sont conducteurs électriques avec des résistances électriques surfaciques et volumiques inférieures à 5 Ω (Tableau 34). Le compactage permet donc de mettre en contact électriquement les particules d'Al via leur déformation plastique importante sous l'effet de l'impact du média projeté et la rupture de leur couche d'oxyde [142], [143].

L'adhérence des revêtements élaborés est évaluée suivant la norme internationale ISO 2409 [109].

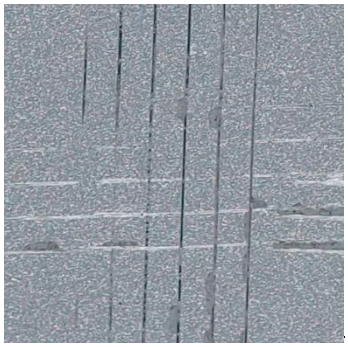


Figure 97 : Photographie d'un revêtement élaboré au cours de la thèse suite à essai de quadrillage suivi d'un arrachement d'un ruban adhésif (6 à 8 N/m)

L'essai de quadrillage (1 mm entre les stries) suivi d'un arrachement au scotch (force de pelage de 6 à 8 N/m) n'induit pas d'écaillage, ni de décollement important du revêtement (Figure 97). D'après le référentiel de la norme ISO 2409, l'adhérence est évaluée à un niveau entre la classe 1 et 2. Ce résultat montre que le revêtement déposé dispose d'une bonne adhérence sur le substrat acier 15CDV6 plan.

Bilan :

Ces essais ont permis de définir un couple facteur de dilution et vitesse de retrait (F=2 et V=100 mm/min) permettant l'obtention d'un revêtement compacté d'épaisseur supérieure à 30 µm. Les revêtements ainsi obtenus présentent une bonne tenue mécanique avec toutefois un gradient de microstructure. Les particules de la surface externe sont fortement déformées sur une épaisseur de quelques micromètres et la porosité interparticulaire est supprimée. En revanche, celles-ci restent sphériques au voisinage du substrat et la porosité interparticulaire est conservée.

L'objectif est maintenant de vérifier que les performances anticorrosion des revêtements développés répondent au cahier des charges de la thèse, à savoir permettre au minimum l'absence de trace de corrosion de l'acier sous-jacent après 168 h au BSN, avec comme objectif à terme une résistance étendue jusqu'à 1 000 h. C'est pourquoi, en parallèle, une prospection a été réalisée visant à proposer une alternative à l'essai BSN par le développement d'une méthode d'évaluation quantitative et si possible accélérée des performances anticorrosion des revêtements.

IV. Caractérisations anticorrosion

Cette partie vise à adresser deux objectifs principaux. Le premier objectif est de s'assurer que les revêtements développés au cours de la thèse présentent des performances anticorrosion conformes au cahier des charges, à savoir minimum 168 h à l'essai BSN sans trace de

corrosion de l'acier sous-jacent, avec comme objectif à terme 1000 h. Le deuxième objectif est de développer une nouvelle méthode permettant d'évaluer plus rapidement et de manière quantitative les performances anticorrosion des revêtements, en vue notamment de remplacer l'essai BSN dans les phases de screening. Afin d'identifier les caractérisations électrochimiques pertinentes, les essais seront réalisés sur des revêtements de référence, dont les caractéristiques anticorrosion au BSN sont connues. Pour ce faire, des revêtements issus de peintures actuellement utilisées et étudiées (Sermetel W et Maderbind CF) ont été utilisées comme revêtements de référence.

IV.1. Contexte

Pour évaluer les performances anticorrosion des revêtements sacrificiels développés par Safran Aircraft Engines, l'essai au Brouillard Salin Neutre est le test standard utilisé pour qualifier les pièces [4]. Bien que ce test soit très utilisé dans le domaine industriel, il reste empirique avec un comportement du type « boite noire » car ne permettant pas d'investigations poussées sur les mécanismes de dégradation mis en jeu. Par ailleurs, les temps d'évaluation sont très longs, par exemple un temps de 1000 h correspond à 42 jours. Comme c'est un test qui n'est pas quantitatif, aucune information ne peut être mesurée ou exploitée avant le temps d'apparition de dégradation du substrat métallique sous-jacent.

Il s'agit donc d'identifier des caractérisations électrochimiques en prenant en compte la spécificité des revêtements étudiés qu'est leur faible résistivité électrique, comparativement aux revêtements anti-corrosion classiques (revêtements organiques [144]), isolants. Le couplage galvanique qui en découle est toutefois la signature de la protection cathodique contre la corrosion active du substrat. Des mesures de résistivité des revêtements permettront d'évaluer l'efficacité du couplage, une faible valeur étant évidemment souhaitable.

IV.2. Les revêtements de références

IV.2.1 Elaboration des revêtements

Les deux peintures de références, « Sermetel W » et la « Maderbind CF », ont été appliquées lors d'une campagne qui s'est déroulée sur le site Safran Aircraft Engines de Châtellerault. Différents post-traitements de compactage ont été réalisés donnant lieu à trois configurations différentes :

- Sans compactage (NC) ;
- Compactage manuel à la bille de verre (BDV) ;
- Compactage manuel au corindon (C).

Les caractéristiques de l'étape de compactage sont présentées dans le Tableau 35.

Tableau 35 : Caractéristiques du compactage en fonction des médias utilisés

Média	Corindon (C)	Bille de verre (BDV)
Procédé	Manuel	Manuel
Granulométrie, µm	180	100
Pression relative, bar	1,5	1,5
Distance, cm	10 - 15	10 - 15
Angle, °	60	60

Afin de différencier les échantillons et leur post-traitement, la nomenclature suivante sera utilisée : **AAA-TTT.** Avec **AAA** pouvant être MCF ou SW, pour la peinture Maderbind CF ou Sermetel W, respectivement ; **TTT**, pour NC, C ou BDV, pour les états Non-Compacté, compacté au Corindon ou compacté à la Bille De Verre.

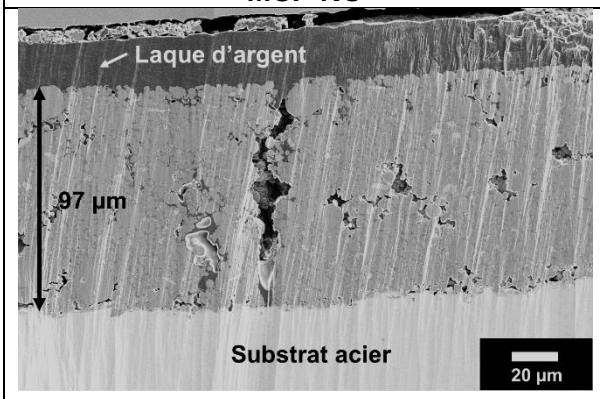
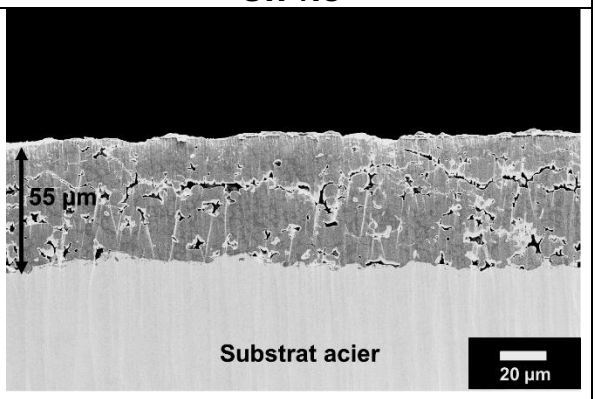
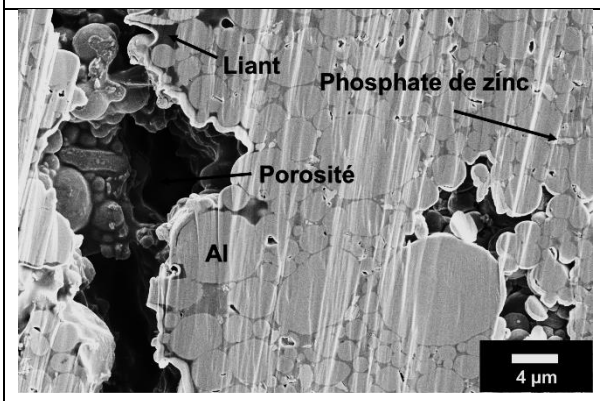
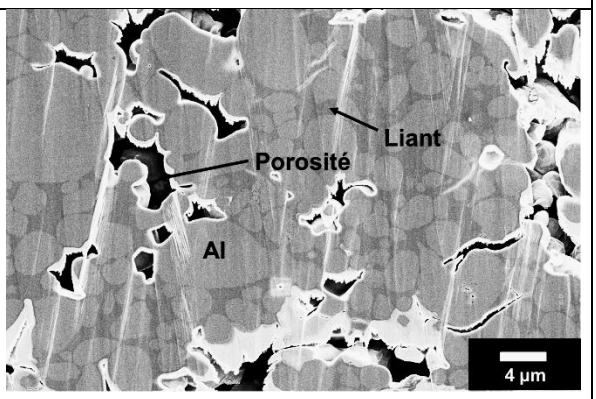
IV.2.2 Microstructure des revêtements de références

IV.2.2.i Non compactés

Les microstructures typiques des revêtements obtenus pour les peintures MCF et SW non compactées sont présentées sur les Figure 98 à Figure 101.

Le revêtement MCF-NC est composé de particules d'Al enrobées dans une matrice inorganique issue de la voie sol-gel. Du phosphate de zinc est présent (3 % vol, déterminé par analyse d'image) dans le revêtement. La gamme d'épaisseur des revêtements MCF-NC est de 90 à 100 µm. Le revêtement est poreux avec des fissures traversantes allant jusqu'au substrat d'acier 15CDV6.

Le revêtement SW-NC est composé de particules d'Al enrobées dans une matrice inorganique à base de phosphate et de chrome hexavalent. L'épaisseur est comprise entre 50 et 60 µm. Le revêtement est aussi poreux.

MCF-NC	SW-NC
	
*Figure 98 : Image MEB vue en coupe d'un revêtement MCF sans compactage (**MCF-NC**)*	*Figure 99 : Image MEB vue en coupe d'un revêtement SW sans compactage (**SW-NC**)*
	
*Figure 100 : Image MEB détaillée vue en coupe d'un revêtement MCF sans compactage (**MCF-NC**)*	*Figure 101 : Image MEB détaillée vue en coupe d'un revêtement SW sans compactage (**SW-NC**)*

IV.2.2.ii Compactés

Les Figure 102 à Figure 104 montrent que les revêtements SW et MCF compactés à la bille de verre et au corindon présentent un gradient de microstructure, avec deux parties distinctes : en surface une zone dense – représentée par une double flèche jaune – et une zone (double flèche rouge) proche de la microstructure avant compactage (Figure 102 à Figure 104).

La zone compacte en surface présente des particules d'aluminium déformées et percolées entre elles (Figure 105). Cette zone visiblement affectée par le compactage semble s'étendre que sur quelques µm de profondeur (double flèche jaune).

Le reste du revêtement, plus proche du substrat acier (double-flèche rouge), ne semble pas avoir été affecté par le post-traitement de compactage. Ce gradient de microstructure est également observé pour les deux natures de revêtement et les deux modes de compactage. Ces résultats sont similaires à la microstructure observée sur le revêtement développé au cours de la thèse (Figure 94). Il reste cependant difficile de délimiter précisément l'épaisseur où la transition entre les deux microstructures s'effectue.

A noter que, pour une même peinture, SW par exemple ici, le compactage à la bille de verre (Figure 102) aboutit à une densification supérieure à celle observée pour le corindon (Figure 103). Ce résultat est aussi obtenu pour les revêtements MCF.

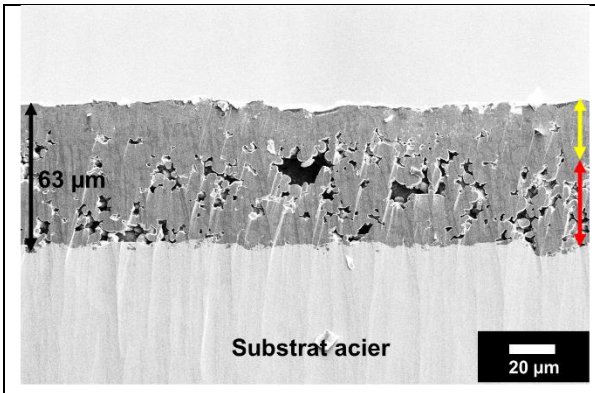


*Figure 102 : Image MEB, vue en coupe, préparé au cross-section polisher, d'un revêtement de **SW-C***

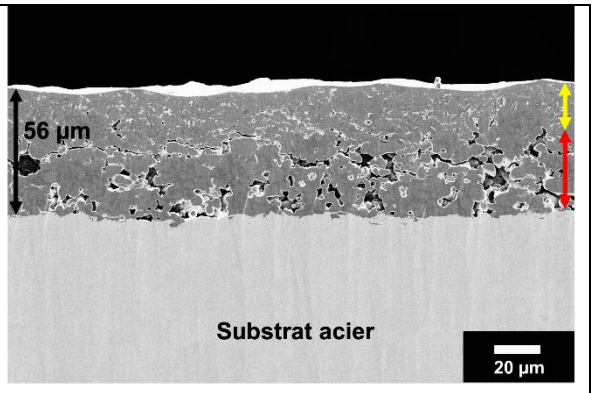


*Figure 103 : Image MEB, vue en coupe, préparé au cross-section polisher, d'un revêtement de **SW-BDV***

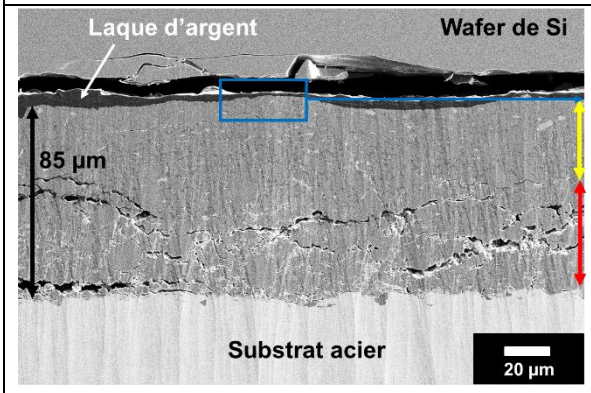


*Figure 104 : Image MEB, vue en coupe, préparé au cross-section polisher, d'un revêtement de **MCF-BDV**.*

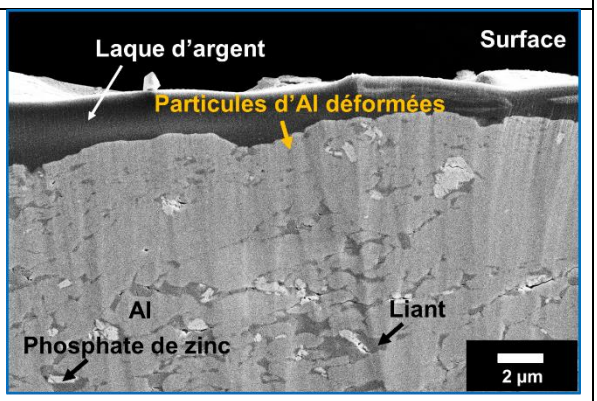


*Figure 105 : Image MEB, vue en coupe, préparé au cross-section polisher, d'un revêtement de **MCF-BDV**. **Focus sur la zone en surface***

IV.2.3 Résistance électrique des revêtements de référence

Les mesures de résistance électrique surfacique et volumique sont réalisées avec la méthode « 2 points » sur les revêtements de référence (Tableau 36).

Tableau 36 : Récapitulatif des mesures de résistance électrique réalisées sur les revêtements de référence

Configuration	Substrat-substrat	Revêtement-revêtement	Revêtement-substrat
Rev – Post-traitement	**R_{elec} surfacique substrat**	**R_{elec} surfacique revêtement**	**R_{elec} volumique revêtement**
MCF, SW - NC	1 à 4 Ω	> 100 MΩ	> 100 MΩ
MCF – BDV	1 à 3 Ω	0,3 à 0,9	0,5 à 1,5
MCF – C	1 à 3 Ω	0,2 à 0,8	0,5 à 1,5
SW – BDV	1 à 3 Ω	0,3 à 0,7	0,7 à 1,5
SW – C	1 à 3 Ω	0,1 à 0,6	0,3 à 0,9

Étant donné les rugosités de surface élevées (R_a de 1,7 et 2,2 µm pour MCF-C et MCF-BDV respectivement) des revêtements, il est difficile d'obtenir une valeur de résistance fiable (Tableau 36). Ce test permet toutefois de mettre en évidence les différences importantes de résistance électrique entre un revêtement compacté et non compacté. Cette méthode apparait toutefois insuffisante pour discriminer les modes de compactage. Tous les revêtements (MCF, SW) non compactés (NC) sont isolants électriquement (R_{elec} surfacique et volumique > 100 MΩ). A l'opposé, la résistance électrique n'est que de quelques ohms après compactage suite à la mise en contact des particules d'aluminium (Tableau 36).

IV.2.4 Bilan

Les deux revêtements de référence présentent, après compactage, un gradient de morphologie et de porosité avec :

- Des particules d'aluminium déformées sur une épaisseur de quelques micromètres en surface avec une très faible porosité.
- Des particules d'Al non déformées dans le reste du revêtement, ainsi qu'une porosité interparticulaire.

Les mesures de résistance électrique ont démontré que le compactage rend les revêtements conducteurs électriques, alors qu'ils sont isolants à l'état non compacté.

IV.3. Essai en BSN

Des essais au Brouillard Salin Neutre ont été réalisés sur le site Corbeil-Evry de Safran Aircraft Engines, pour les revêtements de référence. Des éprouvettes ont été testées telles quelles ou avec une scarification en forme de « X » réalisée au cutter permettant de mettre à nu le substrat acier sous-jacent.

IV.3.1 Mesure des épaisseurs des échantillons

Les épaisseurs des revêtements étudiées ont été préalablement mesurés par courant de Foucault et sont présentées dans le Tableau 37. Pour chaque revêtement, cinq mesures d'épaisseur ont été réalisées sur toute la surface de l'éprouvette afin d'obtenir une épaisseur moyenne représentative. Pour chaque configuration, trois éprouvettes ont été testées. La moyenne et l'écart-type (n-1) des échantillons sont présentés dans le Tableau 37.

Tableau 37 : Epaisseurs des revêtements relevées pour la peinture MCF et SW pour différent type de compactage : bille de verre (BDV) ou corindon (C)

	Maderbind CF			Sermetel W		
Compactage	Non compacté	Bille De Verre	Corindon	Non compacté	Bille De Verre	Corindon
Epaisseur (µm)	86 ± 6	71 ± 5	80 ± 5	63 ± 6	51 ± 5	57 ± 5

La réduction de l'épaisseur des revêtements suite à l'étape de compactage à la bille de verre est plus importante que celle obtenue suite à la densification par projection de corindon. L'écart relatif d'épaisseur entre les deux compactages est le même – 11 % – quelle que soit la peinture.

IV.3.2 Résultats des essais en brouillard salin

Les éprouvettes revêtues ont été observées pour différents temps d'exposition lors de l'essai BSN. Un exemple représentatif du lot pour chaque configuration est donné dans le Tableau 39. Des traces de corrosion de l'acier apparaissent rapidement lors de l'exposition en brouillard salin pour les revêtements non-compactés, démontrant la protection limitée offerte en l'absence de compactage (Annexe IV.2). Aucune trace de corrosion rouge de l'acier sous-jacent n'a été observée après 1000 h d'essai pour les couches compactées (Tableau 38).

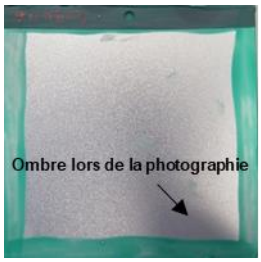
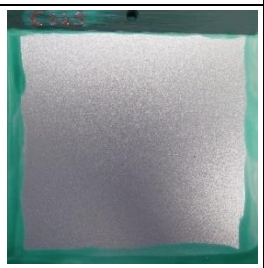
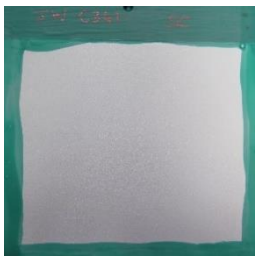
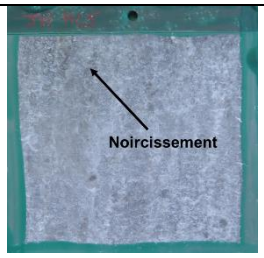
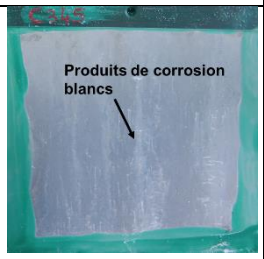
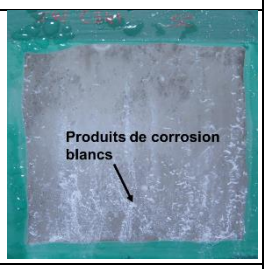
Tableau 38 : Bilan des essais BSN des aciers 15CDV6 revêtus

	MCF,SW-NC	MC-BDV	MCF-C	SW-BDV	SW-C
Temps apparition corrosion acier	~ 168h	> 1000 h	> 1000 h	> 1000 h	> 1000 h

Ce résultat montre que les revêtements assurent une protection efficace du substrat contre la corrosion. Deux phénomènes distincts sont visibles au cours de l'exposition. Dans un premier temps, des produits de corrosion de couleur blanche, associés à l'hydroxyde d'aluminium [145], sont observés à la surface du revêtement. Puis, un noircissement progressif du revêtement s'opère (Tableau 39).

Des différences de comportement sont observées sur les revêtements suivant le type de compactage appliqué. Les revêtements compactés à la bille de verre présentent peu de corrosion blanche comparativement à ceux obtenus par densification au corindon. Ce résultat traduirait une protection sacrificielle plus efficace des revêtements compactés à la bille de verre. Des observations similaires ont été faites pour les revêtements scarifiés.

Tableau 39 : Observations macroscopiques d'éprouvettes revêtues des systèmes de référence en fonction du temps de vieillissement au BSN

Peint.	Maderbind CF		Sermetel W	
Comp.	Bille De Verre	Corindon	Bille De Verre	Corindon
t0				
t0 + 22h				
t0 + 168h				
t0 + 1000h				

IV.3.3 Bilan

Les observations sur coupes métallographiques associées aux mesures d'épaisseur et la caractérisation des revêtements en brouillard salin montrent que le compactage réalisé à la bille de verre offre une protection anticorrosion plus efficace en comparaison à un compactage réalisé au corindon.

IV.4. Choix d'une nouvelle méthode d'évaluation

La méthode électrochimique devra apporter des informations qualitatives et quantitatives sur la cinétique de corrosion, par exemple.

Parmi les différentes caractérisations électrochimiques existantes, quatre méthodes ont été sélectionnées :

- la mesure de la résistance de polarisation ;
- la spectroscopie d'impédance électrochimique ;
- la mesure du bruit électrochimique ;
- la mesure du courant de couplage galvanique.

Ces quatre méthodes sont largement citées dans la littérature pour l'étude de la corrosion de substrats métalliques. Cependant, le couplage galvanique peut engendrer des limitations, en particulier pour l'impédance électrochimique et la mesure de résistance de polarisation. Les deux méthodes nécessitent que le système analysé soit à l'état stationnaire, un critère qui peut ne pas être maintenu au cours du vieillissement, dans le cas de la corrosion galvanique.

Chaque caractérisation électrochimique est répétée sur trois échantillons pour une même configuration de revêtement.

IV.4.1 Mesure de la résistance de polarisation

La mesure de la résistance de polarisation (R_p) permet d'estimer l'effet barrière des revêtements. La résistance de polarisation est mesurée à partir de la pente de la courbe de la polarisation, dans des conditions stationnaires, autour du potentiel à courant nul (PCN). Deux étapes sont réalisées pour la mesure de R_p (Figure 106). Une mesure du potentiel à courant nul est réalisée préalablement à la voltampérométrie, afin de s'assurer que le potentiel est stationnaire, ce qui est une condition nécessaire. Une courbe de polarisation est ensuite réalisée par voltampérométries cycliques autour du potentiel d'abandon (PCN).

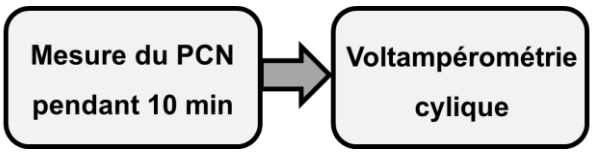


Figure 106 : Principe de la mesure de la résistance de polarisation

Comme il s'agit de linéariser le comportement, le balayage en potentiel est contraint dans une fenêtre de potentiel de ± 5 à 20 mV par rapport au potentiel d'abandon. La vitesse de balayage est de 0,1 mV/s, afin d'obtenir une courbe de polarisation quasi-stationnaire. Ainsi, il faut que la dérive en potentiel soit inférieure à 0,1 mV/s, pour que la mesure soit pertinente. Un autre point important concerne les fluctuations instantanées autour de la valeur moyenne du potentiel à courant nul (Figure 107).

En effet, lors du balayage en potentiel, chaque mesure de courant résulte du potentiel imposé et des fluctuations en potentiel (équation (*34*)).

$$i_m = i + \Delta i_N \quad (34)$$

Avec i_m le courant mesuré, i le courant moyen et δi_N les fluctuations de courant. Cela implique que Δi_N soit négligeable.

Il est possible de faire une analyse statistique des fluctuations et de calculer la valeur moyenne et l' écart-type des fluctuations en potentiel à courant nul ΔPCN, en utilisant une moyenne glissante comme ligne de base (35).

$$\Delta PCN_i = \left| PCN_i - \sum_{i-(n-1)/2}^{i+(n-1)/2} PCN_i/n \right| \quad (35)$$

Avec ΔPCN_i les fluctuations en potentiel en valeur absolue, PCN_i le potentiel, et n la fenêtre choisie pour moyenner, nombre impair. La fenêtre temporelle choisie est de 1 min et l'analyse est réalisée sur 9 min.

Sachant qu'un balayage en potentiel est obtenu par la succession d'incréments. Dans les essais conduits, ΔE_b est fixé tels que ΔE_b = 0,05 mV/incrément. Cette valeur en potentiel ΔPCN doit être inférieure à ΔE_b, afin de ne pas trop perturber le courant mesuré.

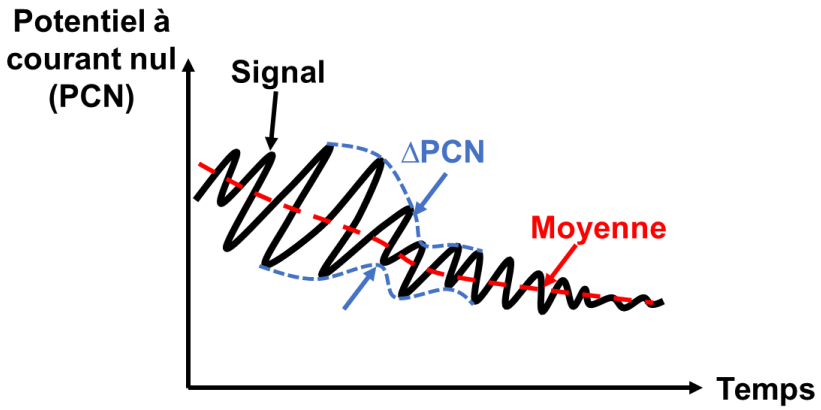


Figure 107 : Quantification de la stabilité du potentiel à courant nul. En rouge le signal moyen, appelé dérive et en bleu les fluctuations du signal autour du signal moyen

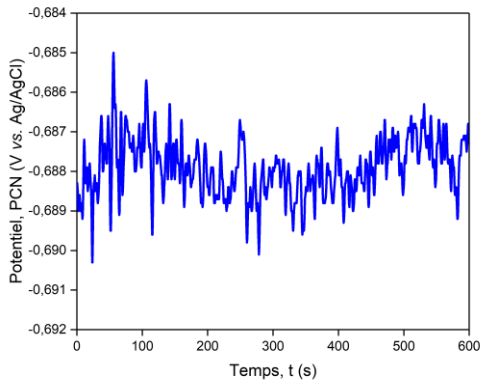
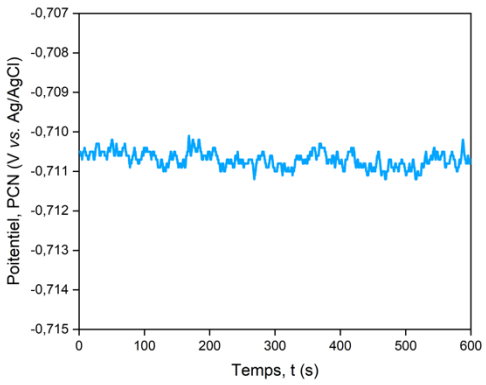
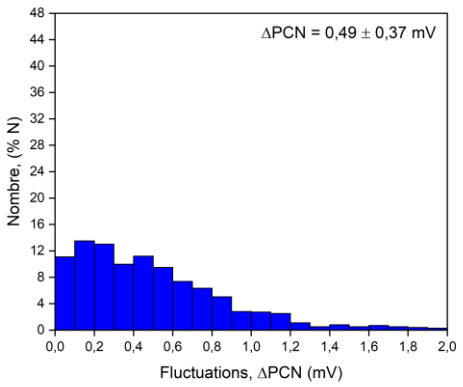
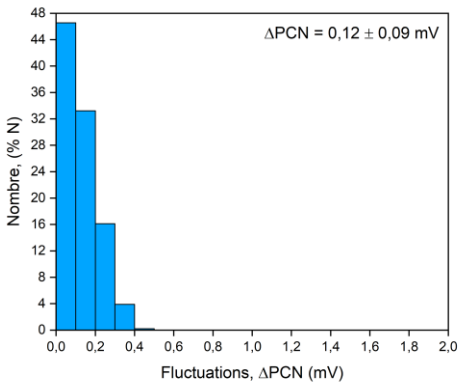
Lorsque cette condition est remplie, et que la variation de potentiel imposée est inférieure à 20 mV, la relation (36) est applicable.

$$R_P = \frac{\Delta E}{\Delta i} \quad (36)$$

Avec R_P la résistance polarisation, ΔE la variation de potentiel et Δi la variation en courant déterminées sur la courbe de polarisation.

IV.4.1.i Mesure du potentiel à courant nul

Les tracés du potentiel à courant nul au cours du temps sont présentés pour la peinture Maderbind CF et un compactage à la Bille De Verre (Figure 108) et au Corindon (Figure 109).

MCF-BDV	MCF-C
	
Figure 108 : Evolution du potentiel à courant nul (PCN) en fonction du temps pour MCF-BDV dans 3,5 % NaCl	*Figure 109 : Evolution du potentiel à courant nul (PCN) en fonction du temps pour MCF-C dans 3,5 % NaCl*
	
Figure 110 : Distribution en nombre des amplitudes des fluctuations du potentiel à courant nul de MCF-BDV dans 3,5 % NaCl	*Figure 111 : Distribution en nombre des amplitudes des fluctuations du potentiel à courant nul de MCF-C dans 3,5 % NaCl*

L'acier revêtu par la peinture Maderbind CF compactée à la bille de verre (MCF-BDV) et immergé dans 3,5 % NaCl (Figure 108) présente des fluctuations de potentiel plus importantes que le même revêtement compacté au corindon (Figure 109). Le potentiel à courant nul moyen est environ 20 mV plus cathodique pour le revêtement compacté au corindon (- 710 mV *vs.* Ag/AgCl) qu'avec la bille de verre (- 690 mV *vs.* Ag/ACl). Des résultats similaires sont retrouvées pour la peinture SW.

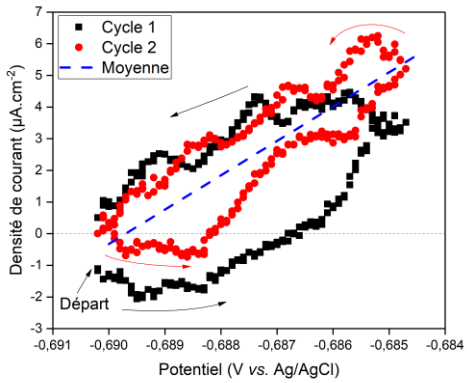
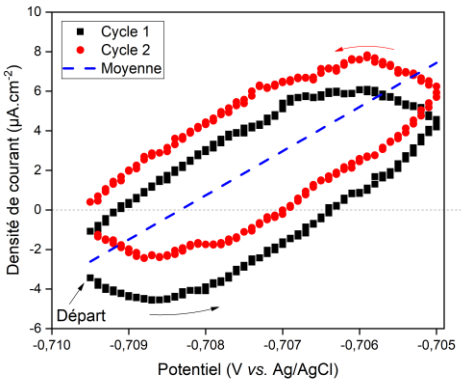
A partir de la Figure 108 et de la Figure 109, il est possible de calculer une distribution des fluctuations en potentiel à partir de la relation (35). Ainsi d'après les distributions de la Figure 110 et de la Figure 111, les fluctuations de potentiel à courant nul de l'acier revêtu MCF-BDV

sont visiblement plus importantes en comparaison avec la configuration MCF-C, 0,49 ± 0,37 et 0,12 ± 0,09 mV respectivement.

Un compactage à la bille de verre entraîne des fluctuations de PCN moyennes quatre fois plus grandes que pour le corindon. Des résultats comparables sont obtenus avec les revêtements de Sermetel W. Cette analyse menée sur la stabilité du PCN dénote une différence de comportement électrochimique de revêtement suivant le média de compactage. Ce résultat est d'autant plus intéressant que la réponse est indépendante de la peinture appliquée.

IV.4.1.ii Voltampérométrie cyclique

Les voltampérogrammes réalisés à l'issue des mesures de potentiel à courant nul sont présentés sur la Figure 112 (MCF-BDV) et la Figure 113 (MCF-C).

MCF-BDV	**MCF-C**
	
*Figure 112 : Voltampérogramme obtenu sur un acier 15CDV6 revêtu de **MCF-BDV** (Vb=0,1 mV/s. Electrolyte : 3,5% NaCl)*	*Figure 113 : Voltampérogramme obtenu sur un acier 15CDV6 revêtu de **MCF-C** (Vb=0,1 mV/s. Electrolyte : 3,5% NaCl)*

Pour la configuration MCF-BDV (Figure 112), des fluctuations importantes sont enregistrées. Ces dernières résultent des fluctuations en potentiel mises en évidence lors du suivi du potentiel à courant nul (Figure 108). Pour le revêtement MCF-C, le voltampérogramme est moins perturbé (Figure 113).

Les résistances de polarisation extraites des voltampérogrammes sont de 920 ± 300 et 450 ± 180 Ω.cm^2, pour les revêtements MCF-BDV et MCF-C respectivement.

L'interprétation peut être assez complexe car le système analysé est une combinaison de deux matériaux, l'aluminium et l'acier 15CDV6, en couplage galvanique. Les observations sur coupes métallographiques (Figure 102 et Figure 103) ont confirmé que le média utilisé a une influence sur la morphologie du revêtement. Cette différence de morphologie implique une réponse électrochimique spécifique à chacun des modes de compactage. Les propriétés

anticorrosion, que sont les propriétés barrières et la protection cathodique, qui en résultent seraient donc fonction du taux de percolation des particules d'aluminium.

IV.4.1.iii Étude sur des substrats de référence

Afin d'apporter des éléments de compréhension, une étude a été menée sur des matériaux de référence ; un substrat en acier 15CDV6 et un substrat en aluminium 1050A.

L'acier 15CDV6 est analogue à l'acier des éprouvettes revêtues et représente un revêtement poreux et non percolé. L'aluminium 1050A représente l'analogue d'un revêtement parfaitement densifié. Dans cette approche, l'hypothèse est prise que le liant l'intervient pas dans le comportement électrochimique.

Acier 15CDV6 nu

Les éprouvettes en acier sont préalablement dégraissées. L'évolution du potentiel à courant nul de l'acier 15CDV6 non revêtu dans 3,5 % NaCl est présentée sur la Figure 114. Le signal PCN diminue rapidement au cours du temps vers les potentiels cathodiques et se stabilise autour de – 550 mV *vs.* Ag/AgCl.

Cette évolution est la signature d'un phénomène de corrosion [146]. Des traces de corrosion rouge apparaissent rapidement à la surface de l'acier au cours de la mesure de potentiel. Aucune fluctuation autour du signal moyen n'est visible à partir de la courbe enregistrée. A partir de la relation (35), la fluctuation de potentiel mesurée est de 0,04 ± 0,03 mV.

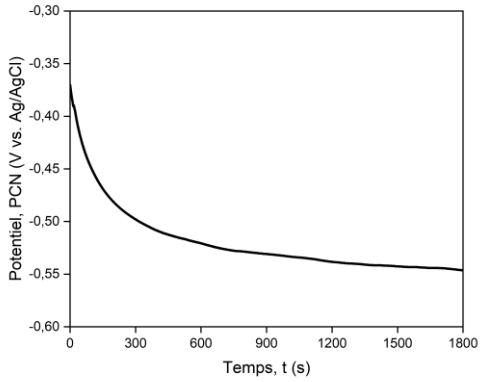


*Figure 114 : Evolution du PCN de **l'acier 15CDV6** en fonction du temps dans un électrolyte à 3,5% NaCl*

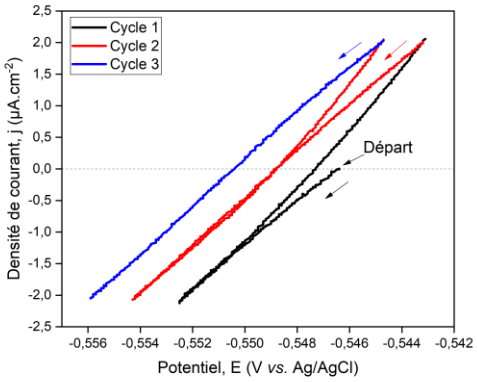


*Figure 115 : Voltampérogramme (vb=0,1 mV/s) dans un électrolyte à 3,5% NaCl pour **l'acier 15CDV6***

Les voltampérogrammes successifs (Figure 115) décrivent des droites, avec une légère dérive vers les potentiels cathodiques en fonction du nombre de cycles.

Cette tendance est liée à l'évolution du potentiel d'abandon dont la valeur diminue en fonction du temps (Figure 114). R_p est estimée par l'extraction de la pente (relation (36)).

Dans ce cas-là, R_p est égale à 2590 ± 250 Ω.cm^2, valeur cohérente avec la littérature [122]. Les revêtements de peinture non compactées (MCF-NC et SW-NC) présentent un comportement électrochimique et un potentiel d'abandon similaires à celui de l'acier nu (Figure 115).

Aluminium 1050A

Les éprouvettes en aluminium sont préalablement décapées à la soude (à chaud) et neutralisées à l'acide nitrique (à froid) afin d'obtenir un état de surface répétable pour les caractérisations électrochimiques.

Le signal du potentiel à courant nul de l'Al1050 présente des fluctuations au cours du temps (Figure 116). Ce comportement est retrouvé dans la littérature et est associé à un phénomène de piqûration et de repassivation [147]. La distribution en nombre des fluctuations ΔPCN montre une moyenne d'environ 0,99 ± 0,66 mV (Figure 117). Dans le cas de l'aluminium, la condition d'état stationnaire n'est pas satisfaite (Figure 116), ce qui explique l'allure des courbes de polarisation de la Figure 118. Dans ces conditions, il n'est pas possible d'extraire une résistance de polarisation.

Il est possible de remarquer cependant que le courant augmente rapidement dès l'application d'une faible surtension anodique (Figure 118). Ce type de comportement est déjà retrouvé dans la littérature [148] et est associé, d'après Creus *et al.* [149], à un potentiel de piqûre proche du potentiel de corrosion.

Le potentiel moyen tend à se stabiliser autour de – 750 mV *vs.* Ag/AgCl après 30 min. Le potentiel de l'Al1050 est relativement proche des potentiels à courant nul mesurés pour les revêtements compactés (Figure 108 et Figure 109).

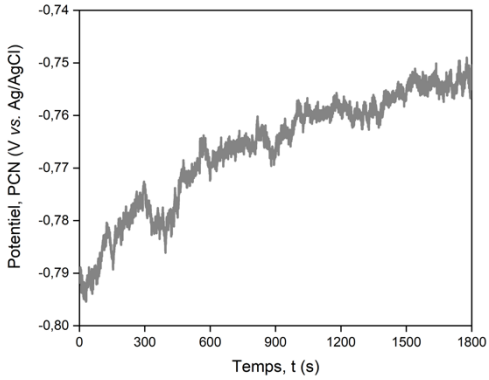


*Figure 116 : Evolution de l'OCP de **l'Al 1050** en fonction du temps dans un électrolyte à 3,5% NaCl*

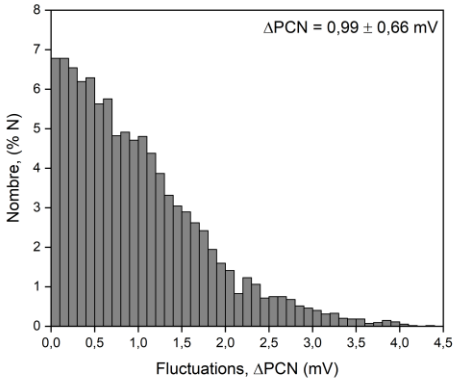


*Figure 117 : Distribution en nombre des fluctuations du PCN d'**Al1050***

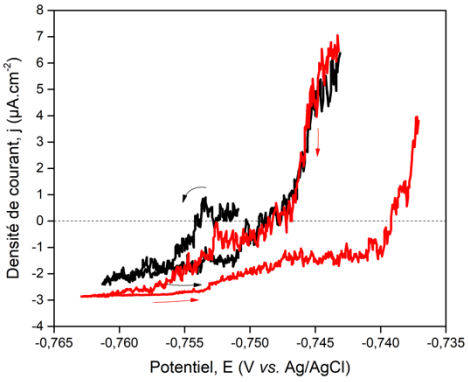


*Figure 118 : Voltampérogrammes (vb=0,1 mV/s) dans un électrolyte à 3,5% NaCl de **l'Al 1050***

Le Tableau 40 dresse une synthèse des valeurs de ΔPCN obtenues pour les différentes configurations. Le comportement de l'Al1050 se rapproche de celui observé pour les revêtements compactés à la bille de verre avec une valeur moyenne des fluctuations (ΔPCN_{moy} = 0,49 et 0,79 mV pour MCF et SW respectivement). Ces valeurs restent proches de celle de l'Al1050 (ΔPCN_{moy} = 0,99 mV). Cette similarité semble montrer que les revêtements compactés à la bille de verre présentent un comportement électrochimique proche d'un aluminium « pur ». Le comportement des revêtements compactés au corindon est intermédiaire, avec une contribution de l'acier plus importante, limitant ainsi les fluctuations de potentiel. Toutes ces observations viennent renforcer l'idée que les revêtements compactés à la bille de verre sont plus denses, en accord avec les observations précédemment réalisées au paragraphe IV.2.2.ii.

Tableau 40 : Récapitulatif du potentiel à courant nul stabilisé et ces fluctuations ΔPCN

	Acier	Al1050	MCF-BDV	MCF-C	SW-BDV	SW-C
PCN (mV vs. Ag/AgCl)	- 550	- 740	- 690	- 710	- 680	- 700
ΔPCN (mV)	0,04 ± 0,03	0,99 ± 0,66	0,49 ± 0,37	0,12 ± 0,09	0,79 ± 0,60	0,16 ± 0,13

IV.4.1.iv Bilan

Les aciers peints et compactés présentent des fluctuations de leur potentiel à courant nul (PCN) lorsqu'ils sont immergés au contact d'une solution 3,5 % NaCl. L'amplitude des fluctuations ΔPCN est plus importante pour un compactage à la bille de verre. Ces fluctuations de potentiel sont associées au comportement de la partie densifiée et percolante des particules d'aluminium. Au contact d'un milieu d'ions chlorures, les phénomènes de piqûration et repassivation qui se produisent sont à l'origine du comportement observé [150].

Ces variations de potentiel ne permettent pas d'obtenir la stationnarité nécessaire pour la mesure de la résistance de polarisation. Cette méthode électrochimique n'est donc pas retenue pour la suite des travaux. En revanche, elle apporte des informations intéressantes sur le comportement électrochimique des revêtements. Les revêtements compactés à la bille de verre présentent une signature de potentiel à courant nul plus proche d'un aluminium pur. Cette observation pourrait être la traduction d'un compactage plus efficace avec l'utilisation de la bille de verre.

IV.4.2 Spectroscope d'impédance électrochimique

La mesure par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) se décompose en trois étapes (Figure 119). Dans un premier temps, une mesure du PCN est réalisée pendant 20 min afin que le potentiel se stabilise. Ensuite, des mesures du courant sont réalisées en maintenant le potentiel de l'échantillon à 0 V/PCN pendant 20 min, jusqu'à ce que le courant soit stationnaire. Puis, une spectroscopie d'impédance électrochimique potentiostatique est réalisée avec une amplitude de 10 mV autour du potentiel d'équilibre sur une gamme de fréquences allant de 100 kHz jusqu'à 10 mHz. Les résultats d'impédance sont présentés en représentation de Nyquist. La transformée de Kramers-Kronig est tracée afin de donner une estimation sur la linéarité des mesures réalisées.

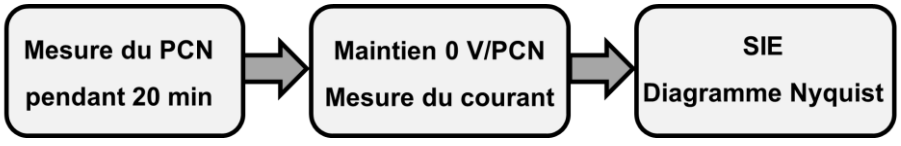


Figure 119 : Représentation schématique des 3 étapes réalisées lors de la SIE

L'allure des courbes PCN = f(t) a déjà été présentée sur la Figure 108 et la Figure 109. Pour ces configurations, les évolutions des densités de courant à 0 V/PCN enregistrées pour les aciers revêtus de MCF-BDV et MCF-C sont présentées sur les Figure 120 et Figure 121.

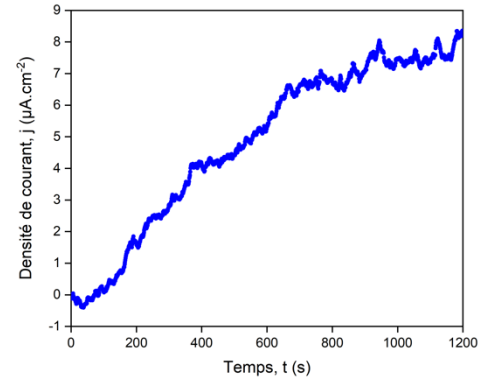
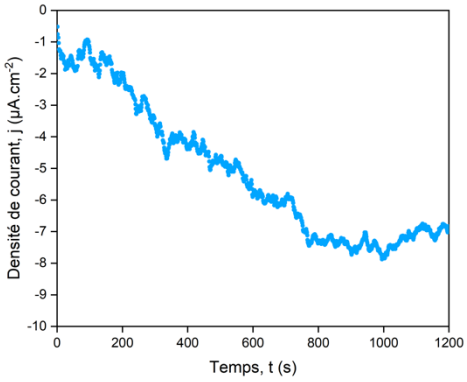
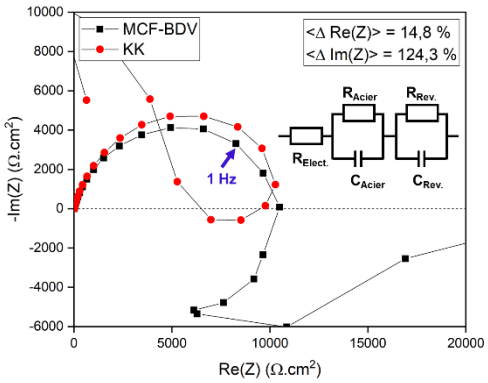
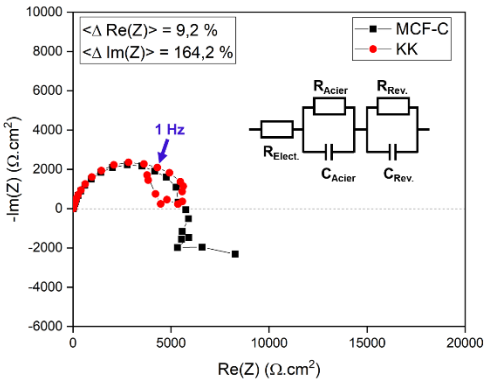
Les densités de courant, Figure 120 et Figure 121, pour les aciers revêtus de MCF-BDV et MCF-C, respectivement, continuent d'évoluer pendant l'étape de polarisation à 0V/PCN et le courant fluctue notablement (0,13 ± 0,09 et 0,08 ± 0,07 $\mu A.cm^{-2}$ pour MCF-BDV et MCF-C respectivement). Le courant mesuré n'est pas stable avant la mesure SIE, ce qui a pour conséquence d'induire une instabilité du signal à basse fréquence. Ce type de perturbation à basse fréquence a déjà été observé dans la littérature [151].

Comme exposée sur la Figure 122 et la Figure 123, à partir d'environ 1 Hz, une divergence importante est observée entre les données expérimentales et la transformée de Kramers-Kronig (KK). Cet écart montre que les données à basse fréquence ne sont pas exploitables. Une boucle inductive semble cependant être présente à basse fréquence. Ce type de comportement a déjà été rapporté pour l'aluminium pur et est associé aux produits de corrosion de l'Al [149]. Des comportements similaires sont observés pour les aciers revêtus des revêtements SW, avec cependant des fluctuations de courant plus importantes pour SW-BDV que SW-C. Les diagrammes de Nyquist présentent une boucle capacitive à moyenne fréquence.

Les références matériaux – Acier 15CDV6 nu et Al 1050 – ont également été testées. L'évolution des densités de courant à 0 V/PCN est présentée sur les Figure 124 et Figure 125 respectivement.

La densité de courant de l'acier montre une dérive entre 0 et 7 $\mu A.cm^{-2}$ pendant 20 min environ (Figure 124). Cette dérive vers les courants positifs est cohérente avec la diminution du PCN au cours du temps (Figure 114). Cependant, aucune fluctuation importante n'est visible (Figure 124) et le courant tend à se stabiliser à partir de 1000s.

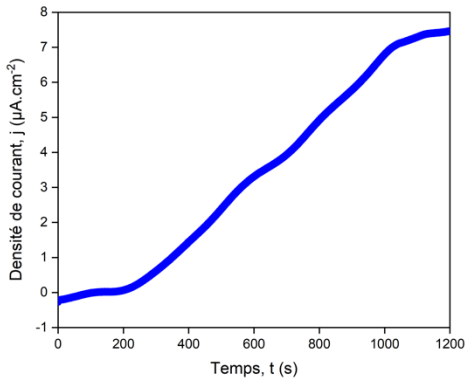
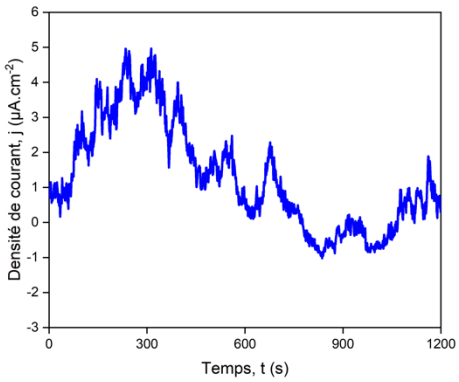
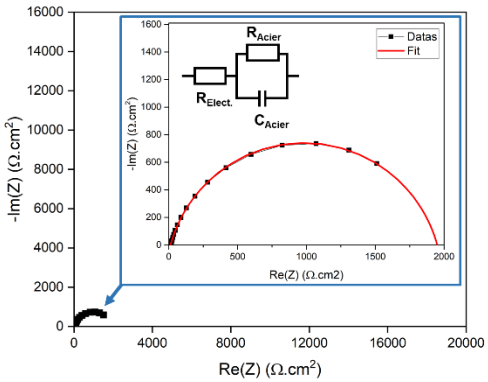
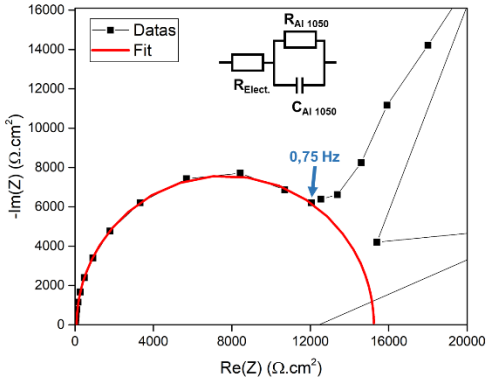
Pour l'Al1050, la dérive du courant est moins importante (Figure 125). En revanche, les fluctuations de densité de courant sont très importantes et peuvent aller jusqu'à 2 $\mu A.cm^{-2}$ (Figure 125). La signature temporelle du courant de l'Al 1050 présente une allure proche de celles observées pour les revêtements MCF-BDV et MCF-C.

MCF-BDV	MCF-C
	
Figure 120 : Evolution de la densité de courant à PCN en fonction du temps dans 3,5 % NaCl, pour MCF-BDV	*Figure 121 : Evolution de la densité de courant à PCN en fonction du temps dans 3,5 % NaCl, pour MCF-C*
	
Figure 122 : Diagramme d'impédance en représentation de Nyquist, dans 3,5 % NaCl, pour MCF-BDV	*Figure 123 : Diagramme d'impédance en représentation de Nyquist, dans 3,5 % NaCl, pour MCF-C*

Mais l'amplitude des fluctuations est plus importante sur l'Al1050 (0,19 ± 0,15 µA.cm^{-2}). Ces fluctuations en courant expliquent l'écart à la linéarité observé sur la Figure 127, représentant le diagramme de Nyquist de l'Al1050, pour des fréquences inférieures à 1Hz. Ce comportement est aussi rapporté dans la littérature [146]. A fréquence moyenne, le diagramme d'impédance en Nyquist de l'aluminium 1050A présente une boucle capacitive associée à la corrosion du métal [149]. A basse fréquence, le diagramme de Nyquist de l'Al1050 montre généralement une boucle inductive caractéristique de la présence de produits de corrosion [152]. Concernant l'acier, une boucle capacitive est observée à moyenne fréquence représentative de la corrosion de l'acier dans l'électrolyte de NaCl [146].

La résistance de polarisation des différents échantillons testés est estimée par extrapolation de la boucle capacitive à moyenne fréquence sur la représentation de Nyquist. L'ajustement est réalisé à l'aide d'un circuit équivalent associant une résistance série et une résistance en

parallèle avec une capacité, uniquement sur les points de mesure obtenus à des fréquences supérieures à 1 Hz.

Acier 15CDV6	Al1050
	
Figure 124 : Evolution de la densité de courant au PCN, pour l'Acier 15CDV6, dans 3,5 % NaCl	*Figure 125 : Evolution de la densité de courant au PCN, pour l'Al 1050, dans 3,5 % NaCl*
	
*Figure 126 : Diagramme de Nyquist pour **l'Acier 15CDV6** dans 3,5 % NaCl*	*Figure 127 : Diagramme de Nyquist pour l'**Al1050**, dans 3,5 % NaCl*

Les résistances calculées sont regroupées dans le Tableau 41. D'après le Tableau 41, la résistance calculée de l'Al1050 est de 16 kΩ.cm² et est environ 8 fois celle obtenue sur l'acier 15CDV6 (2 kΩ.cm²). Les résistances des revêtements SW sont plus de trois fois supérieures à celles estimées pour les revêtements MCF, malgré des épaisseurs de couche plus faibles : 55 µm pour SW contre 90 µm environ pour MCF. Cette différence est possiblement imputable à la présence de Cr(+VI) dans SW, connu pour son effet passivant [1].

Tableau 41 : Résistances de polarisation déterminées par ajustement mathématique des boucles capacitives

	MCF-BDV	MCF-C	SW-BDV	SW-C	Acier	Al1050
R / kΩ.cm²	7,2 ± 3,2	3,6 ± 2,0	30,0 ± 6,5	10,6 ± 6,1	1,9 ± 0,4	16,1 ± 0,1

D'autre part, indépendamment du revêtement, la résistance pour les revêtements compactés à la bille de verre est 2 à 3 fois plus grande que celle des revêtements compactés au corindon.

Ce résultat traduit un effet barrière plus important pour les revêtements compactés à la bille de verre. Les résistances des revêtements compactés sont plus faibles que celle de l'aluminium pur. Ce résultat est expliqué par la corrosion galvanique, entre les revêtements et l'acier sous-jacent, s'opérant dans la porosité ouverte [153].

IV.4.2.i Bilan

Les analyses SIE ne permettent pas d'obtenir des données exploitables à basses fréquences puisque les conditions de stationnarité ne sont pas satisfaites. Il est toutefois possible d'obtenir des valeurs de résistance par extrapolation des boucles capacitive sur la partie réelle en représentation de Nyquist (sauf pour $\nu < 1$ Hz).

Quelques tendances intéressantes peuvent se dégager de l'analyse SIE des revêtements :

- Les revêtements SW présentent une protection anticorrosion supérieure aux revêtements MCF
- Le compactage à la bille de verre conduit à des résistances plus importantes.

Les signatures électrochimiques, en potentiel et en courant, s'avèrent trop bruitées pour envisager une exploitation efficace de ce genre de méthode d'analyse.

IV.4.3 Bruit électrochimique

D'après Sasaki *et al.* [150], les fluctuations de potentiel de l'aluminium sont causées par le phénomène de piqûration et de repassivation de l'aluminium en milieu chlorure. L'analyse de ces fluctuations par une méthode d'analyse du bruit électrochimique peut s'avérer intéressante.

La résistance de bruit R_N est déterminée à partir du rapport des écart-types du potentiel σ_E et de la densité de courant σ_j, dans le cadre d'un montage à deux électrodes identiques connectées en mode ZRA (*zero resistance ammeter*), selon la relation (37).

$$R_N = \frac{\sigma_E}{\sigma_j} \tag{37}$$

Cependant, afin de s'assurer que le bruit mesuré n'est pas uniquement le bruit instrumental, un montage en étoile de trois résistances de 100 Ω, correspondant à l'impédance DC de la cellule, est utilisé [116]. La résistance de bruit déterminée est de 100 ± 70 Ω. En normalisant par la même surface étudiée des revêtements de 7,1 cm^2, afin de la comparer avec les résistances de bruit des revêtements, une valeur de 0,7 ± 0,5 $k\Omega.cm^2$ est obtenue.

La résistance de bruit peut être assimilée à la résistance de polarisation obtenue par voltampérométrie cyclique [117], [154]. Par exemple, pour l'acier nu, la valeur de R_p trouvée est de 2590 ± 250 Ω.cm^2, la valeur de résistance déterminée par SIE est de 1900 ± 400 Ω.cm^2 (Tableau 41) et R_N est de 2 000 ± 600 Ω.cm^2 (Tableau 42). Plus la résistance de bruit est grande et plus le courant de corrosion résultant sera faible [155].

Tableau 42 : Synthèse des résistances de bruit selon les configurations

	Instrument	Acier	Al1050	MCF-C	MCF-BDV	SW-C	SW-BDV
R_N (kΩ.cm^2)	0,7 ± 0,5	2,0 ± 0,6	154 ± 77	2,4 ± 0,4	10,8 ± 3,7	3,5 ± 0,5	13,6 ± 6,8

La résistance de bruit de l'aluminium 1050 est beaucoup plus importante (154 kΩ.cm^2) que celle de l'acier 15CDV 6 nu (2 kΩ.cm^2). Les résistances de bruit électrochimique des aciers revêtus de revêtements compactés à la bille de verre varient de 11 à 14 kΩ.cm^2.

Les aciers avec les revêtements compactés au corindon présentent des résistances de bruit inférieures à celles compactés à la bille de verre (2 à 4 kΩ.cm^2). De manière analogue à la mesure de R_p, les revêtements compactés au corindon présentent un comportement plus proche de l'acier que de l'aluminium. La résistance de bruit semble permettre de discriminer la méthode de compactage.

En revanche, aucune différence significative n'est observée entre les substrats revêtus compactés au corindon par rapport à l'acier nu. Cette similarité ne reflète cependant pas la tenue à la corrosion, puisque les revêtements MCF-C et SW-C permettent de protéger l'acier au minimum 1000 h au BSN.

Cette technique est particulièrement adaptée pour des systèmes dont la réponse électrochimique induit des hauts niveaux de bruit. En revanche, la mesure de résistance de bruit ne permet pas de discriminer un acier recouvert d'un revêtement compacté au corindon, d'un acier nu.

IV.4.4 Mesure du courant et du potentiel de couplage galvanique

Lors de l'expérience de couplage galvanique, le courant circulant entre le revêtement et le substrat est la preuve que le revêtement assure sa fonction de protection cathodique. La matière sacrificielle active du revêtement s'oxyde et l'acier est polarisé cathodiquement. La mesure consiste à connecter le substrat et le revêtement en continu, en mode *ZRA,* avec le potentiostat.

Des essais de couplage galvanique ont été entrepris afin de vérifier si l'évolution du courant galvanique au cours du temps pouvait donner des indications sur la vitesse de corrosion et

permettre ainsi de prédire la durée de vie des échantillons testés. Le rapport de surface entre le revêtement et l'acier est de 1 / 1.

Le potentiel et le courant sont mesurés en continu et la mesure est arrêtée lorsque le substrat en acier présente visuellement des signes de corrosion. Afin de déterminer ce temps d'apparition de la corrosion rouge, des observations macroscopiques sont réalisées à des intervalles réguliers de 12 h (Tableau 43). L'échantillon testé est un revêtement de Maderbind CF compacté au corindon.

Dès 12 h de couplage galvanique, le revêtement commence à se noircir sur sa partie inférieure (Tableau 43). L'aspect noir va progressivement s'étendre à toute la surface du revêtement. Ce changement de coloration est vraisemblablement le témoignage de l'oxydation de l'aluminium dans le revêtement [156]. Ce phénomène est analogue aux observations réalisées au cours de l'exposition en BSN (Tableau 39). Par ailleurs, des bulles sont observables à la surface du revêtement.

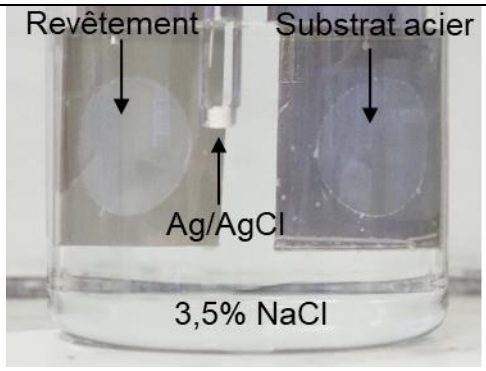
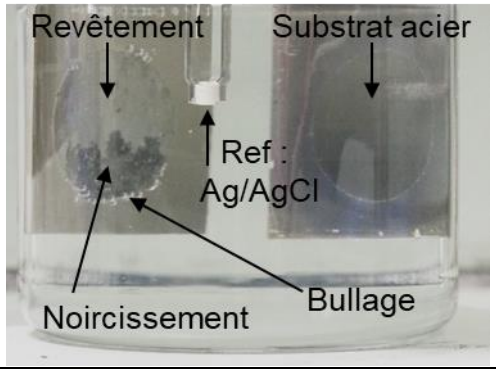
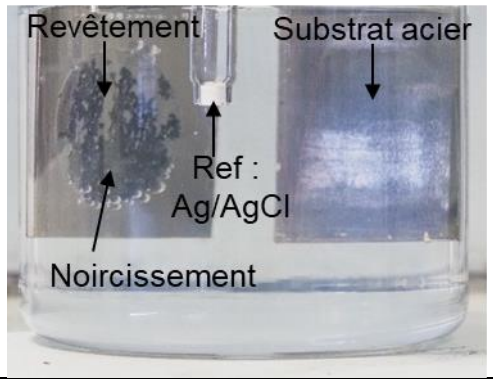
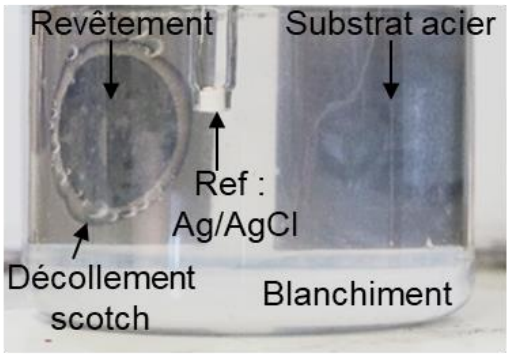
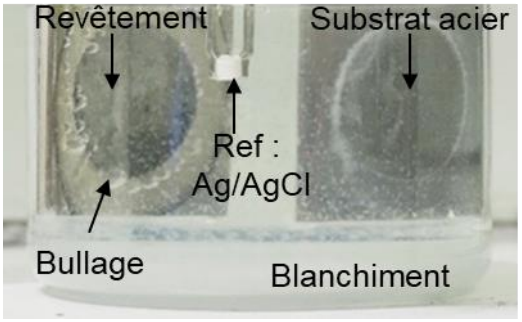
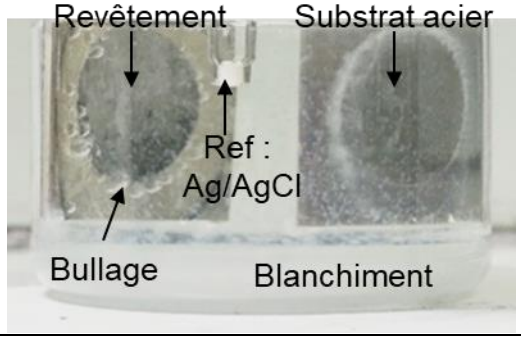
A partir de 24 h, l'électrolyte se trouble du fait de l'apparition de produits de corrosion du revêtement (oxyde ou hydroxyde d'aluminium) insolubles [114]. Des produits de corrosion similaires blanchâtres en surface des revêtements sont également visibles lors du vieillissement au BSN. Dans le cas présent, les produits de corrosion de l'aluminium se détachent du revêtement et sont présents dans l'électrolyte.

A partir d'un temps d'immersion de 72 h, un décollement du scotch téflon est visible dans la cellule causant une infiltration de l'électrolyte.

Pour un temps d'immersion de 156 h, l'acier nu ne présente aucune trace de corrosion. Les produits de corrosion de l'aluminium sont présents en quantité importante dans la cellule.

Après plus de 240 h de couplage, aucune trace de corrosion de l'acier nu n'est apparue, la protection cathodique de l'acier est donc toujours effective. Cette observation est cohérente avec les mesures du potentiel et du courant de couplage au cours du temps (Figure 128). Un courant cathodique continue de circuler et le substrat est polarisé cathodiquement (Figure 114), le protégeant de la corrosion. Le courant de couplage mis en jeu dans cette expérience n'est pas suffisant pour entraîner une consommation totale de la matière sacrificielle disponible.

Tableau 43 : Photographies de la cellule au cours de l'expérience de couplage galvanique en continu d'un revêtement MCF-C

t0	t0+12h
	
t0+24h	**t0+72h**
	
t0+132h	**t0+156h**
	

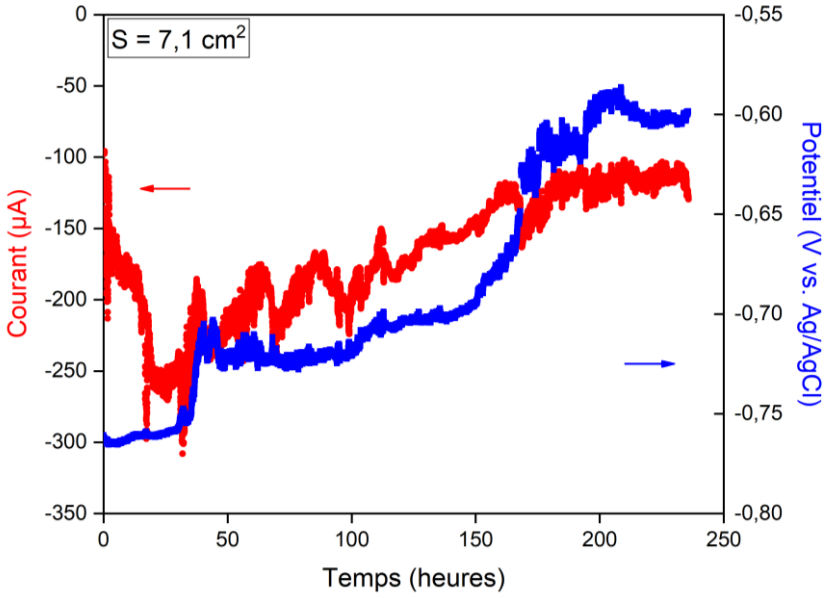


Figure 128 : Evolution du courant et du potentiel de couplage galvanique en fonction du temps dans 3,5 % NaCl.

IV.4.5 Polarisation anodique

Sachant qu'il s'agit de mettre au point une technique de caractérisation accélérée, il a été entrepris de réaliser une étude de couplage galvanique forcée, afin d'accélérer la dégradation du revêtement. Il s'agit donc de polariser anodiquement un substrat revêtu afin d'obtenir des densités de courant plus élevées qu'un simple couplage galvanique.

Pour réaliser la polarisation anodique, une densité de courant de 1 mA.cm^{-2} est appliquée à l'acier revêtu, soit un courant plus de cinquante fois supérieur à celui mesuré en Figure 128. Lors de la polarisation, le potentiel de l'échantillon est mesuré. Des inspections visuelles sont menées en parallèle pour détecter l'apparition de produits de corrosion. Afin de comparer directement les différentes configurations, l'évolution du potentiel est tracée en fonction de la quantité d'électricité (charge) cumulée par unité de surface, Q_S.

IV.4.5.i Références et revêtements

A titre de comparaison, une polarisation anodique a également été effectuée sur les matériaux de référence : l'acier 15CDV6 nu et l'aluminium 1050A. L'évolution de leur potentiel respectif est présentée en Figure 129 et Figure 130.

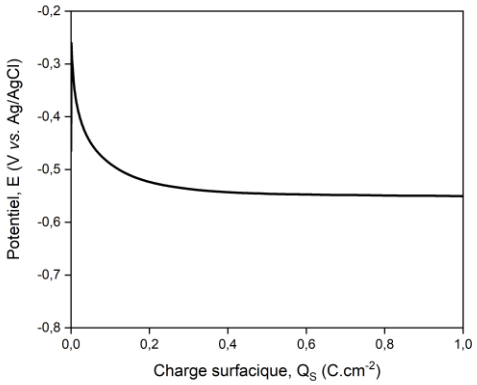


*Figure 129 : Chronopotentiogramme (potentiel en fonction de la charge surfacique) pour **l'Acier 15CDV6** nu*

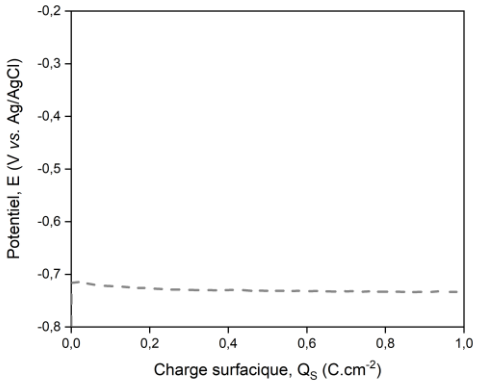
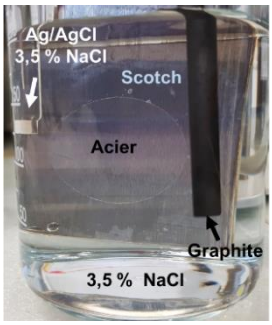
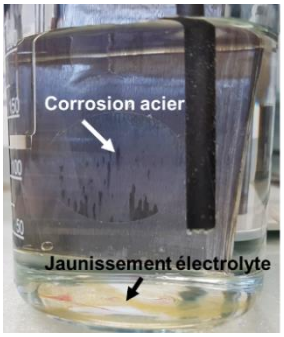
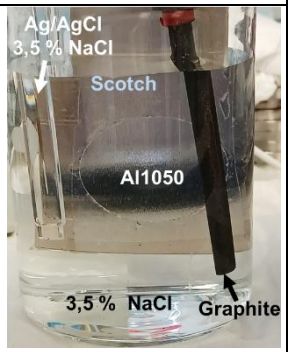
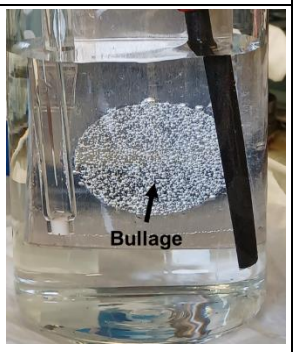


*Figure 130 : Chronopotentiogramme (potentiel en fonction de la charge surfacique) pour **l'Al1050.***

Q_S = 0 C.cm^{-2}	Q_S = 1 C.cm^{-2}	Q_S = 0 C.cm^{-2}	Q_S = 1 C.cm^{-2}
			

Une polarisation anodique de 1 mA.cm^{-2} de l'acier 15CDV6 nu (Figure 129), implique une augmentation soudaine du potentiel suivie d'une décroissance exponentielle. Le potentiel se stabilise finalement à - 0,52 V vs. Ag/AgCl. Après le passage de 1 C.cm^{-2}, un composé d'aspect jaunâtre apparait dans l'électrolyte. Il s'agit des produits de corrosion issus de la corrosion de l'acier [7]. Concernant l'aluminium 1050A, son potentiel sous polarisation reste stable à environ - 0,7 V vs. Ag/AgCl (Figure 130). Un bullage est constaté à la surface de l'Al1050 (Q_S = 1 C.cm^{-2}). D'après la littérature, le gaz observé est du dihydrogène [157]. Pour des charges supérieures à 1 C.cm^{-2}, des hydroxydes d'aluminium sont formés en surface du revêtement et transféré à l'électrolyte [156].

L'évolution du potentiel en fonction de la charge surfacique, Q_S, est présentée en Figure 131 et en Figure 132, pour l'échantillon MCF-NC et l'échantillon SW-NC, respectivement.

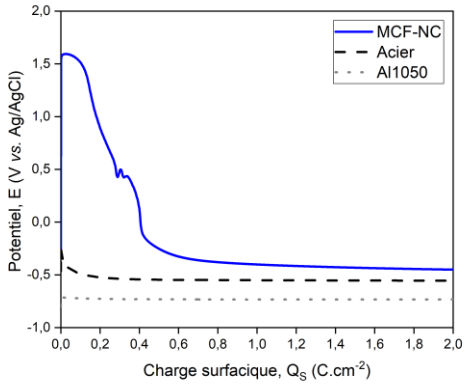


*Figure 131 : Chronopotentiogramme pour **MCF-NC***

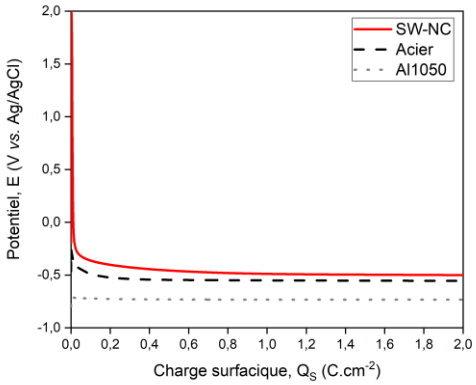
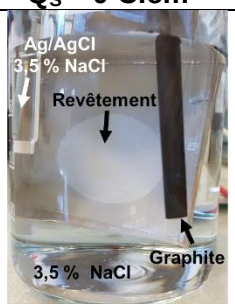
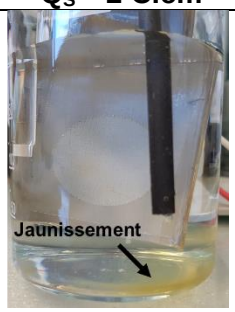
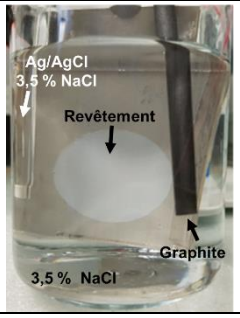
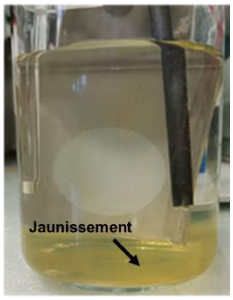


*Figure 132 : Chronopotentiogramme pour **SW-NC***

Q_S = 0 C.cm^{-2}	Q_S = 2 C.cm^{-2}	Q_S = 0 C.cm^{-2}	Q_S = 2 C.cm^{-2}
			

Pour les deux configurations MCF-NC et SW-NC, le potentiel augmente brutalement dans les premiers instants, jusqu'à 1,5 V et 2 V (Figure 131 et Figure 132). Le potentiel diminue ensuite rapidement pour se stabiliser à une valeur de -0,5 V AgCl/Ag proche de celle obtenue pour l'acier nu (Figure 129). D'autre part, l'électrolyte prend une coloration jaune suite à l'apparition des produits de corrosion de l'acier sous-jacent. Le revêtement ne présente aucun changement d'aspect ni de coloration au cours de l'expérience.

L'évolution du potentiel sous polarisation anodique est présentée sur la Figure 133 pour les configurations MCF-C, SW-C, MCF-BDV et SW-BDV.

La réponse électrochimique des quatre configurations présente la même évolution (Figure 133). Une première étape où le potentiel sous polarisation présente un plateau (- 0,7 V/AgCl/Ag), puis une augmentation soudaine du potentiel suivie d'une décroissance. D'après les Figure 129 et Figure 130, présentant l'évolution du potentiel de l'acier nu 15CVD6 et de l'aluminium 1050, ce comportement semble indiquer que l'aluminium du revêtement est prédominant pendant les premiers temps de polarisation. Dès l'apparition du **pic de potentiel** marqué par une flèche sur la Figure 133, le potentiel mesuré est imposé par l'acier. Le substrat n'est alors plus protégé.

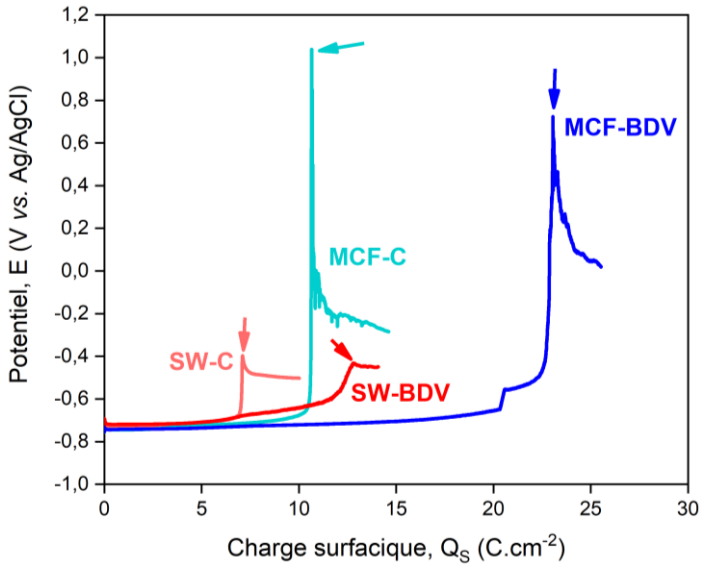


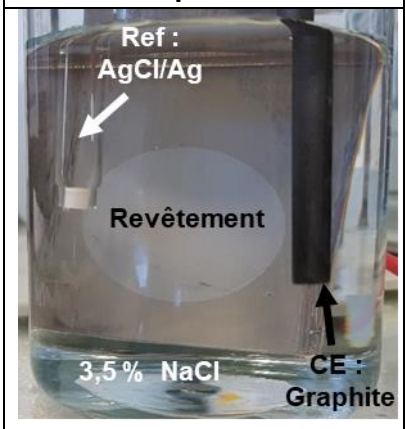
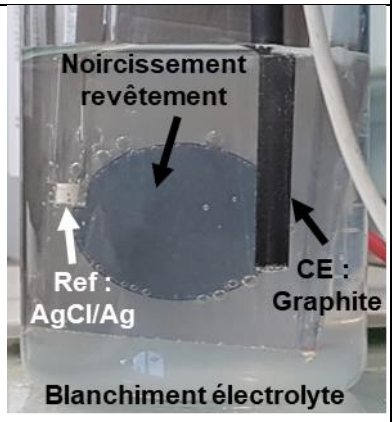
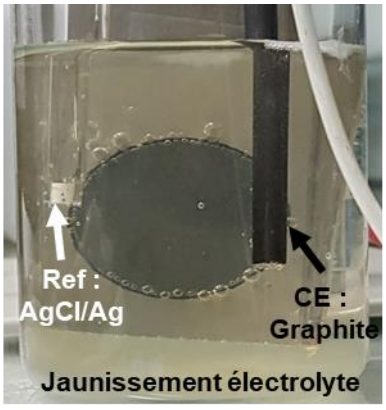
Figure 133 : Chronopotentiogramme représentant l'évolution du potentiel mesuré en fonction de la charge surfacique traversant le système

Ceci est confirmé par des photographies de la cellule prises à des intervalles de temps réguliers : avant le pic et après le pic (Tableau 44).

Avant le pic de potentiel, le revêtement se noircit progressivement et un bullage – vraisemblablement H_2 – est observé à sa surface (Tableau 44). L'électrolyte montre en parallèle un aspect blanchâtre associé à la corrosion de l'aluminium. Après le pic de potentiel, un composé jaune est visible dans l'électrolyte, signe de produits de corrosion de l'acier.

Ces observations macroscopiques de la cellule (Tableau 44), en lien avec le chronopotentiogramme (Figure 133), confirment que le **pic de potentiel** est associé à la **consommation totale de l'aluminium actif**.

Tableau 44 : Photographies de la cellule au cours de la polarisation anodique d'un revêtement MCF-C à différentes charges surfaciques passées

Q_S = 0 C.cm^{-3} Temps initial	**Q_S = 10 C.cm^{-2} Avant le pic de potentiel**	**Q_S = 14 C.cm^{-2} Après le pic**
		

Des résultats similaires ont été obtenus pour tous les types de revêtements compactés. Ceci indique clairement que dans tous les cas, le **compactage** amène bien à une **percolation des particules d'aluminium** du revêtement et que celles-ci sont **couplées galvaniquement avec le substrat sous-jacent**.

IV.4.5.ii Discussion sur la polarisation anodique

Selon le mode de compactage (BDV ou C) et la nature du revêtement (MCF ou SW), la transition vers l'acier s'effectue pour une charge surfacique différente (Figure 133). Les résultats de tous les essais de polarisation anodique, des différents revêtements de référence compactés, et notamment la charge surfacique du potentiel de potentiel, sont résumés dans le Tableau 45.

Tableau 45 : Moyenne et écart-type n-1 des résultats des essais de polarisation des différents revêtements de référence compactés

Nature	**Maderbind CF**		**Sermetel W**	
Compactage	Bille de verre	Corindon	Bille de verre	Corindon
e (µm)	79 ± 7	89 ± 8	54 ± 2	61 ± 4
t_{deg}^{moy} (h, min)	5 h 15 min	2 h 52 min	3 h 20 min	2 h 01 min
Q_S (C.cm^{-2})	18,9 ± 5,0	10,3 ± 0,5	12,0 ± 1,0	7,3 ± 0,4
Q_V (C.cm^{-3})	2360 ± 430	1160 ± 50	2230 ± 100	1200 ± 20

Le Tableau 45 montre que, pour les deux peintures prises séparément, le revêtement reste actif pour une charge surfacique plus élevée lorsque le compactage est réalisé à la bille de verre (19 et 10 C.cm^{-2} pour MCF-BDV et MCF-C par exemple). Ce résultat est cohérent avec les observations sur coupes métallographiques présentées en Figure 102 et Figure 103, montrant un revêtement plus dense lors d'une densification à la bille de verre. Le **compactage à la bille de verre** conduit donc à une **quantité de matière active sacrificielle (Al) plus élevée** qu'une densification au corindon, pour un même revêtement brut de dépose initialement.

A iso-compactage, les revêtements MCF présentent une charge surfacique de pic Q_S plus grande que SW (Tableau 45). De plus, le calcul de la charge volumique (charge surfacique divisée par l'épaisseur total de revêtement) cumulée Q_V, à l'apparition du pic, semble dépendre uniquement du mode de compactage – environ 2300 C.cm^{-3} pour la bille de verre et 1200 C.cm^{-3} pour le corindon – et non de la peinture. Ces résultats sont à relativiser car la nature des liants et la proportion volumique Al / liant sont différentes entre les deux peintures. Le comportement mécanique sous compactage pourrait donc différer entre les deux natures de revêtement.

IV.4.5.iii Bilan

Les résultats montrent que la réalisation d'une polarisation anodique permet de :

- Distinguer efficacement les configurations de revêtement non compacté / compacté.
- Définir l'efficacité de la protection cathodique offerte pour des conditions de compactage données.
- Montrer que la percolation cathodique assurée par un compactage à la bille de verre est plus efficace qu'au corindon dans la limite des conditions testées dans ces travaux.
- Disposer d'une méthode capable de classer les solutions sur des durées d'essais inférieures à 10 h permettant de couvrir des durées d'exposition au brouillard salin d'au moins 1 000 h.

Cette technique d'analyse présente toutefois quelques limitations :

- Elle ne permet pas de prendre en compte le présence d'éléments permettant de jouer un rôle de passivation (CrVI+ dans la Sermetel W).
- La méthode est destructive en comparaison aux autres techniques électrochimiques évaluées.

Tous ces avantages font de l'expérience de polarisation, la méthode de caractérisation la plus complète parmi les techniques étudiées. La méthode d'essai sera utilisée par la suite pour caractériser les performances des revêtements développés au cours de ces travaux de thèse.

IV.5. Performances anticorrosion des revêtements de la thèse

Dans cette partie, les performances anticorrosion des revêtements élaborés par DEP présentés au travers du Chapitre 3 sont étudiées. La configuration retenue pour cette évaluation est constituée dans l'ordre du déroulé opératoire :

1. La dépose par DEP de particules d'aluminium à partir d'une suspension d'éthanol + 0,3 mM $Al(NO_3)_3.9H_2O$ (5 min, 10 $V.cm^{-1}$).
2. Une étape d'imprégnation par trempage-retrait dans du silicate de sodium (F = 2 et V = 100 $mm.min^{-1}$).
3. L'ensemble du système est traité thermiquement à 300 °C pendant 3 h
4. Le compactage est réalisé à la bille de verre.
5. En fin d'élaboration, les revêtements étudiés ont une épaisseur de 35 µm après compactage.
6. Cette configuration sera nommée **RT-BDV** dans la suite de ces travaux.

La microstructure du revêtement compacté RT-BDV est rappelée sur la Figure 134.

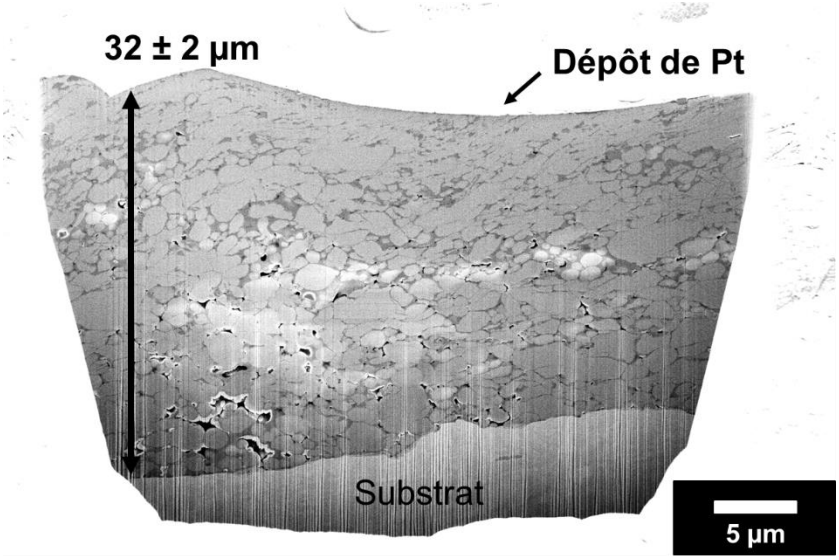


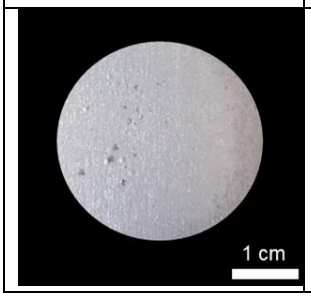
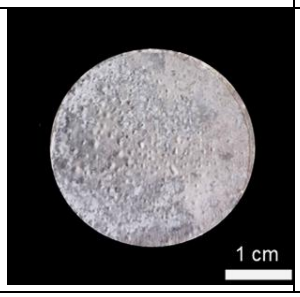
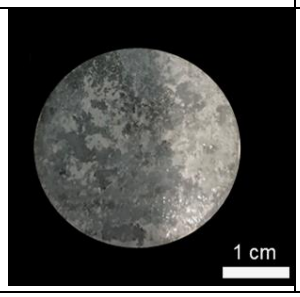
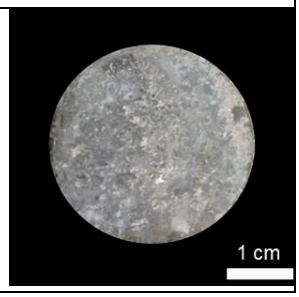
Figure 134 : Image MEB, vue en coupe, du revêtement RT-BDV préparé au FIB

Les performances anticorrosion de ces revêtements sont évaluées par exposition en Brouillard Salin Neutre et via la méthode de polarisation anodique décrite dans la section précédente. Les résultats seront comparés avec les revêtements de référence.

IV.5.1 Performances au Brouillard Salin Neutre

L'évolution macroscopique du revêtement RT-BDV lors de l'exposition en brouillard salin est présentée dans le Tableau 46.

Tableau 46 : Observation macroscopique de la surface d'un revêtement RT-BDV en fonction de la durée de vieillissement au BSN

t = 0 h	t = 336 h	t = 669 h	t = 1000 h
			

Dès 336 h de vieillissement dans le brouillard salin neutre, le revêtement présente des traces de corrosion de l'aluminium avec l'apparition de produits de corrosion blanchâtres. Après 1000 h passé dans le BSN, aucune trace de corrosion de l'acier sous-jacent n'est observée.

La configuration de revêtement RT-BDV permet d'offrir une protection jusqu'au moins 1 000 h d'exposition en Brouillard Salin Neutre. Ce résultat valide un des objectifs fixés par le cahier des charges de performances attendues pour le revêtement. Cette nouvelle voie d'élaboration

et les paramètres opératoires retenus affichent donc des performances anticorrosion au moins équivalentes aux revêtements de références (MCF et SW à l'état compacté).

IV.5.2 Polarisation anodique

Les performances en polarisation anodique du revêtements développé au cours de la thèse (RT-BDV) sont mesurées et comparées avec les revêtements de référence (Figure 135).

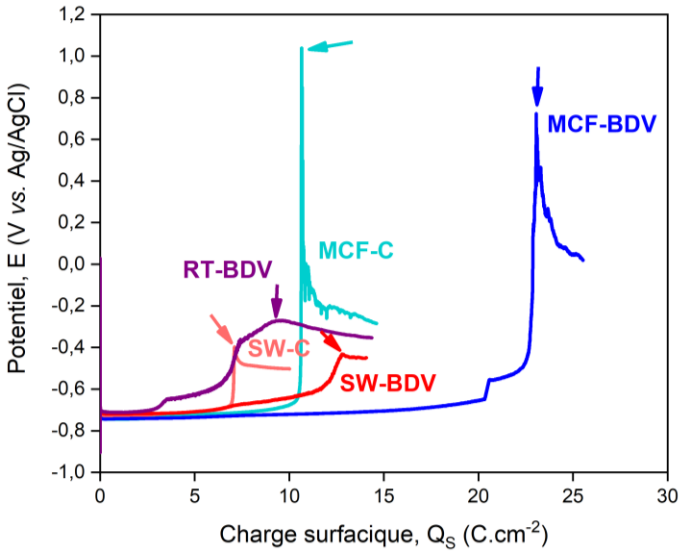
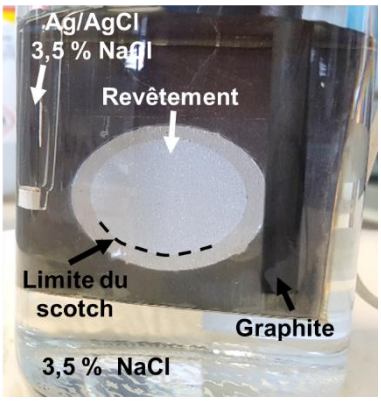
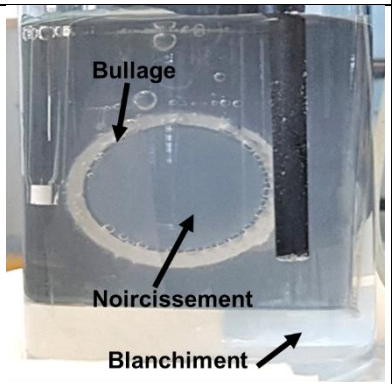
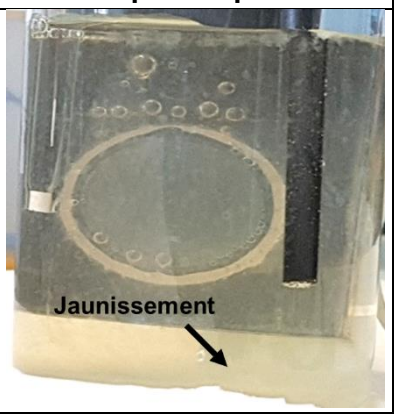


Figure 135 : Chronopotentiogrammes d'un revêtement RT-BDV (36 ± 2 µm) et des autres configurations de référence

La signature globale de l'évolution du potentiel en fonction de la charge surfacique (Figure 135) de RT-BDV est similaire à celle des revêtements de référence compactés. Cependant 2 pics sont observables : un à 4 et l'autre à 7 C.cm^{-2}. De plus, la largeur du pic est plus grande pour RT-BDV que les revêtements de référence. Ce phénomène est certainement lié à une plus large distribution de taille des particules d'aluminium pour RT-BDV. Chaque population de taille de particules est consommée à des temps différents, étalant ainsi le pic de potentiel. Les peintures de référence disposent, d'après les spécifications, d'une distribution de taille de particules plus étroite que la poudre d'Al utilisée.

Le Tableau 47 montre que le revêtement subit un noircissement au cours de l'expérience de polarisation anodique et un blanchiment de l'électrolyte (6 C.cm^{-2}). Lorsque la matière active du revêtement est entièrement consommée (8 C.cm^{-2}), les produits de corrosion de l'acier apparaissent progressivement (> 10 C.cm^{-2}). Ce comportement est identique aux revêtements de référence compactés.

Tableau 47 : Photographies du revêtement développé RT-BDV au cours de l'expérience de polarisation anodique

Q_S = 0 C.cm^{-2} Temps initial	Q_S = 6 C.cm^{-2} Avant le pic	Q_S = 10 C.cm^{-2} Après le pic
		

IV.5.2.i Comparaison avec les revêtements de référence

Les résultats obtenus par la méthode de polarisation anodique pour les systèmes de référence et le système déposé par DEP sont comparés et présentés dans le Tableau 48 et sur les Figure 136 et Figure 137.

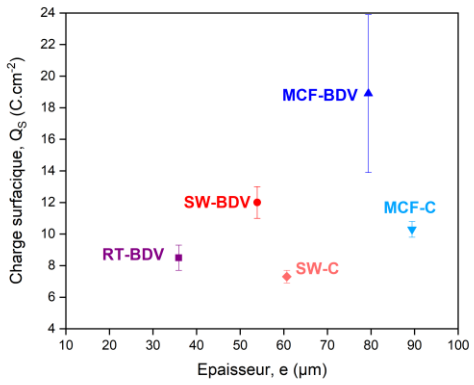


Figure 136 : Evolution de la charge surfacique du pic en fonction de l'épaisseur, pour différents revêtements

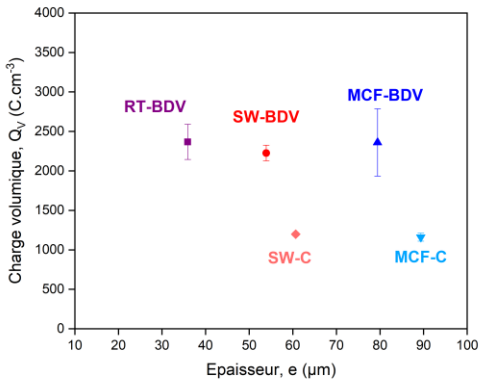


Figure 137 : Evolution de la charge volumique du pic en fonction de l'épaisseur, pour différents revêtements

Tableau 48 : Récapitulatif des performances en polarisation de tous les revêtements

Nature	**MCF**		**SW**		**RT**
Compactage	Bille de Verre	Corindon	Bille de Verre	Corindon	Bille De Verre
e (µm)	79,4 ± 7,2	89,4 ± 8,1	53,9 ± 2,4	60, 7 ± 4,2	35,9 ± 3,0
Q_S (C.cm^{-2})	18,9 ± 5,0	10,3 ± 0,5	12,0 ± 1,0	7,3 ± 0,4	8,5 ± 0,8
Q_V (C.cm^{-3})	2360 ± 430	1160 ± 50	2230 ± 100	1200 ± 20	2400 ± 400

Le Tableau 48 et la Figure 136 montrent que la charge surfacique de RT-BDV (8,5 C.cm^{-2}) est inférieure aux revêtements de référence compactés de la même manière (12 et 19 C.cm^{-2}).

La charge surfacique se situe toutefois dans le même ordre de grandeur que les revêtements de référence compactés au corindon (7 et 10 $C.cm^{-2}$).

A iso-compactage, les charges surfaciques des différents revêtements sont croissantes avec les épaisseurs de revêtements (Figure 136). La Figure 137 montre que la charge volumique des revêtements compactés à la bille de verre est constante. Ce résultat montre que la fraction relative d'épaisseur efficacement compactée est la même, pour un mode de compactage donné, indépendamment de l'épaisseur totale de revêtement. Comme précédemment discuté, il n'est pas possible de tirer des conclusions définitives sachant que les revêtements comparés sont de natures différentes.

Après polarisation anodique et séchage, des traces de corrosion rouge à la surface des revêtements, lié à la corrosion de l'acier, sont observées. Après polarisation anodique et séchage, les revêtements RT-BDV ont été observés (Figure 138 à Figure 141). Au niveau des zones rouges, une expansion volumique du revêtement est observée due à la remontée des produits de corrosion de l'acier (Figure 138).

Le revêtement vu en coupe est présenté sur la Figure 139. Deux zones distinctes sont visibles. Une zone proche de l'interface avec le substrat, d'environ 30 µm, n'ayant pas subi de modification durant la polarisation anodique (Figure 96 et Figure 141) est observée. L'autre zone est proche de la surface, sur 5 µm d'épaisseur, et présente une microstructure modifiée (Figure 139). L'observation détaillée de cette zone modifiée en surface, présentée en Figure 140, montre un déchaussement des particules d'aluminium, dû à la dissolution des particules d'aluminium dans cette zone, lors de la polarisation anodique. Cette zone correspond à la zone visible compactée sur la Figure 95.

En revanche, les particules d'aluminium proches du substrat ne sont pas affectées par le traitement de polarisation anodique. Dans le cas du revêtement présenté sur la Figure 139, la fraction d'épaisseur (5 µm pour 30 µm) visiblement affectée par la polarisation représente 17 % de l'épaisseur totale du revêtement. La zone analysée, s'étendant sur une faible surface, ne présente pas, dans ce cas, de trace de corrosion de l'acier à cet endroit particulier.

Il a été montré, sur les systèmes de référence (Figure 102 à Figure 104) et sur le revêtement RT-BDV (Figure 94), que le compactage est efficient sur seulement quelques micromètres d'épaisseur. D'après les observations montrées en Figure 139 et Figure 140, seule cette couche compactée participe à la protection de l'acier et le restant du revêtement, non compacté, est inactif en ne participant pas à la protection cathodique.

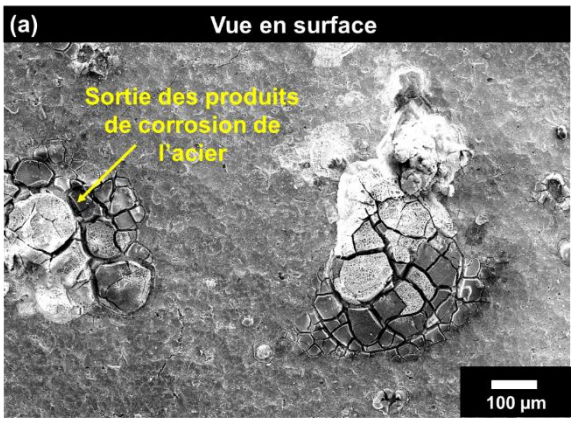


Figure 138 : Image MEB d'une vue en surface d'un revêtement RT-BDV d'épaisseur 35 ± 2 µm après polarisation anodique.

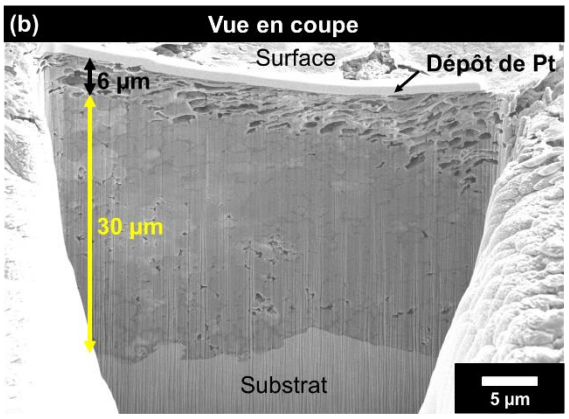


Figure 139 : Image MEB d'une vue en coupe d'un revêtement RT-BDV d'épaisseur 35 ± 2 µm après polarisation anodique : vue globale, dans la zone lisse

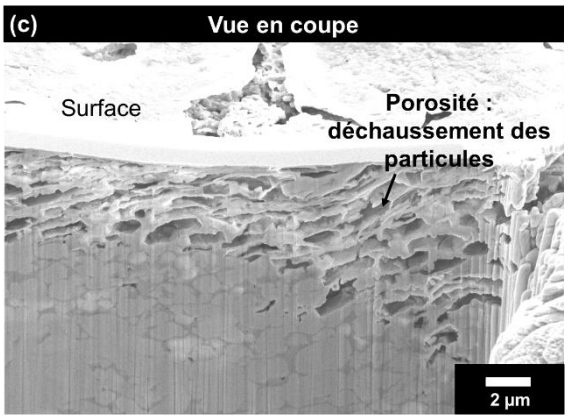


Figure 140 : Image MEB d'une vue en coupe d'un revêtement RT-BDV d'épaisseur 35 ± 2 µm après polarisation anodique : vue vers la surface du revêtement.

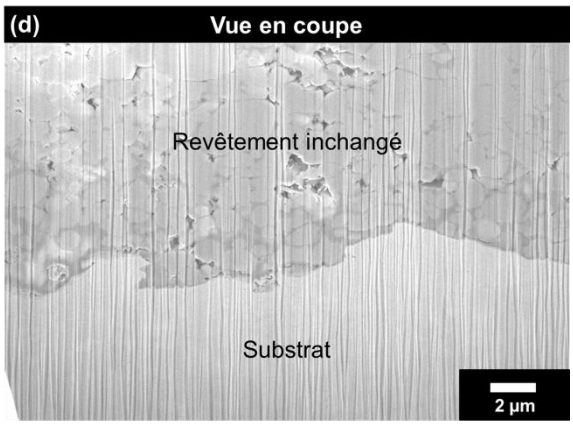


Figure 141 : Image MEB d'une vue en coupe d'un revêtement RT-BDV d'épaisseur 35 ± 2 µm après polarisation anodique : vue à l'interface avec l'acier.

La microstructure des revêtements observés après polarisation anodique (Figure 142) pose un problème car elle imposerait qu'aucune conduction électrique ne soit possible entre la partie active sacrificielle en surface du revêtement et le substrat acier.

Deux hypothèses peuvent expliquer qu'une liaison électrique existe entre la partie compactée en surface du revêtement et la surface de l'acier. La première hypothèse est la présence de chemins de percolation entre le revêtement et le substrat (Figure 143). La seconde hypothèse serait la présence d'une conduction s'effectuant sur les bords du revêtement due au compactage du revêtement (Figure 144). Pour vérifier laquelle des hypothèses est la plus vraisemblable, une idée intéressante serait de réaliser un compactage uniquement sur la partie centrale d'un revêtement, en masquant sa partie périphérique.

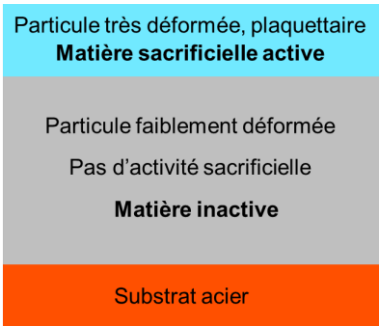


Figure 142 : Représentation schématique du système Acier / Revêtement observé d'après les images MEB en coupe

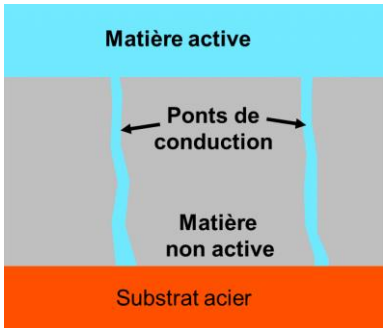


Figure 143 : Représentation schématique du système présentant l'hypothèse de ponts de conduction dans le revêtement

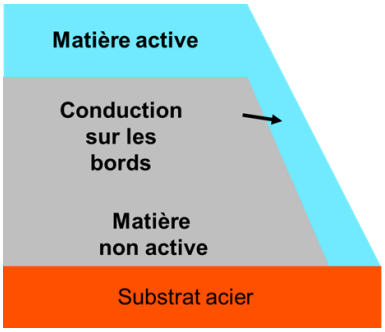


Figure 144 : Représentation schématique du système présentant l'hypothèse d'une conduction sur les bords du revêtement

IV.5.3 Estimation de la composante sacrificielle

Dans cette partie, une estimation de la contribution sacrificielle est réalisée. D'après les observations, la masse consommée au cours de la polarisation anodique représente une fraction de la masse totale en matière sacrificielle (i.e. couche compactée).

Pour déterminer la quantité de matière totale, initialement disponible dans les revêtements non compactés, pour assurer ce rôle sacrificiel, il est nécessaire de prendre en compte les éléments suivants :

- la porosité du revêtement ;
- pour MCF, la présence de $ZnPO_4$ (% Z) ;
- la fraction / teneur volumique des particules d'Al par rapport à la matrice.

L'estimation de ces différentes propriétés est réalisée par analyse d'image MEB sur coupe à l'aide du logiciel ImageJ. La masse des particules d'aluminium est estimée par la relation (38).

$$m_S^{th} = \rho_0 \, e(1-\Theta)(1-\mathrm{Z})F_P \qquad (38)$$

Avec m_S^{th} la masse surfacique d'aluminium à déterminer (g.cm^{-2}), ρ_0 la masse volumique de l'aluminium (2,7 g.cm^{-3}), e l'épaisseur totale du revêtement testé en polarisation anodique (cm) et plusieurs grandeurs estimées par analyse d'image : Θ la porosité du revêtement, Z la fraction volumique en $ZnPO_4$ pour MCF (Z = 0 pour SW) et F_P la fraction volumique des particules par rapport à la matrice. Concernant les revêtements RT-BDV, connaissant la formulation, la masse des particules d'aluminium déposées est connue (Figure 52). En supposant que l'opération de compactage n'engendre pas de variation de masse, la masse active théorique sera celle obtenue après dépôt.

La loi de Faraday permet de calculer la charge surfacique à partir de la masse surfacique d'aluminium dans les revêtements non compactés déterminé selon l'équation (39).

$$Q_S^{th} = \frac{m_S^{th}\ F\ z}{M} \quad (39)$$

Avec Q_S^{th} la charge surfacique théorique (C.cm^{-2}), m_S^{th} la masse d'aluminium théorique consommée (g.cm^{-2}), F la constante de Faraday (96458 C.mol^{-1}), z la valence de l'Al^{3+} (+ 3) et M la masse molaire de l'aluminium (27 g.mol^{-1}).

Le récapitulatif des charges surfaciques théoriques des revêtements non compactés est présenté dans le Tableau 49.

Tableau 49 : Charge surfacique théorique en matière sacrificielle pour les revêtements non compactés étudiés

Nature	**MCF**	**SW**	**RT**
m_S^{th} (mg.cm^{-2})	17,0 ± 0,2	8,8 ± 0,8	5,0 ± 0,4
Q_S^{th} (C.cm^{-2})	182 ± 2	94 ± 9	54 ± 4

D'après ces calculs (Tableau 49), il est possible de noter que la masse active et la charge théorique dépendent de la nature du revêtement et notamment de son épaisseur initiale. La masse théorique active en particules d'aluminium dans les revêtements MCF non compactés est 2 fois plus grande que les revêtements SW et 3,4 fois que les revêtements RT.

Pour la charge surfacique déterminée expérimentalement au pic du potentiel, l'hypothèse formulée est que 100% du courant appliqué est utilisé pour la réaction d'oxydation de l'aluminium (40).

$$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^- \quad (40)$$

Néanmoins, l'observation de bulles à la surface du revêtement, lors de l'électrolyse, semble indiquer qu'une partie du courant mène à l'oxydation de l'électrolyte, et que, ainsi, le rendement faradique d'oxydation de l'aluminium est inférieur à 100%. Cependant, des études issues de la littérature ont montré que le gaz formé, au cours d'une polarisation anodique de l'aluminium dans un milieu NaCl, est du dihydrogène [157]. Ce phénomène, nommé « *negative difference effect* », serait causé par la réduction de l'eau au point de rupture du film de passivation de l'Al [156], [158], [159]. La formation de dihydrogène ne consomme pas de courant [157]. Certains auteurs ont même remarqué que la masse perdue d'une anode d'aluminium était plus grande, de l'ordre de 10 %, que celle prévue par la loi de Faraday [160]. L'hypothèse faite, que la charge surfacique Q_S^{PA} obtenue expérimentalement correspond à un rendement faradique de 100% de la réaction (40), semble donc acceptable.

Le ratio Q_S^{PA}/Q_S^{th} permet de donner la fraction de particules d'aluminium jouant un rôle sacrificiel dans un revêtement. Ce rapport donnera une indication sur l'efficacité de compactage, en supposant que **la masse d'aluminium consommée est celle des particules percolées suite au compactage**. Ce ratio Q_S^{PA}/Q_S^{th} donne des informations similaires à la charge volumique (Figure 137), en faisant cependant abstraction du liant et des autres composés non actifs des revêtements.

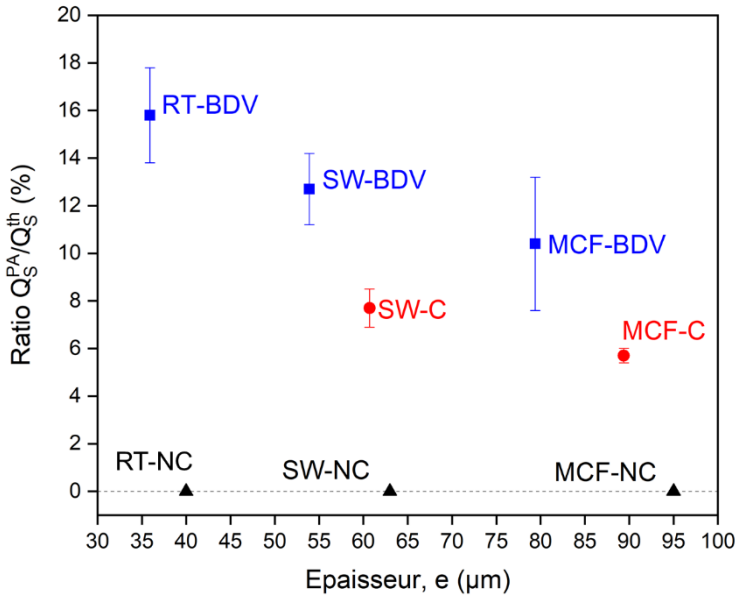


Figure 145 : Evolution du ratio $Q^{PA}{}_S/Q^{th}{}_S$ en fonction de la nature et de l'épaisseur des revêtements

Les ratios obtenus (Figure 145) montrent que, quel que soit le revêtement et le mode de compactage, 85 à 95 % de la masse active théorique présente initialement dans le revêtement non compacté n'est pas utilisée – suite à l'étape de compactage – pour protéger cathodiquement l'acier.

Pour un même revêtement de référence – MCF et SW – non compacté et inactif initialement (ratio de 0), le compactage à la bille de verre (BDV) conduit à un ratio Q_S^{PA}/Q_S^{th} de 10 et 13 % respectivement, tandis qu'un compactage au corindon donne un ratio de 6 et 8 % (Figure 145). Le **compactage à la bille de verre** est donc **plus efficace** car conduit à une fraction de matière sacrificielle plus importante.

Pour le revêtement déposé par DEP, cette approche conduit à une part de matière active d'environ 16 % ce qui correspond bien à l'estimation de 17 % de l'épaisseur de couche consommée relevée à partir de l'observation en coupe d'un revêtement après polarisation anodique (Figure 139). L'hypothèse d'un rendement faradique relativement proche de 100 % sur l'oxydation de l'aluminium semble donc acceptable a posteriori. Yu *et al.* [160] ont déjà

démontré une très bonne concordance entre la concentration en Al^{3+} prévue par la loi de Faraday et celle mesurée par ICP dans l'électrolyte désaéré 3,5 % NaCl utilisé, pour une polarisation anodique à 10 $mA.cm^{-2}$. Ce résultat devrait cependant être confirmé expérimentalement pour une polarisation anodique à 1 $mA.cm^{-2}$, d'un aluminium pur pendant un temps donné.

IV.6. Mode d'endommagement et lien entre le comportement sous polarisation et BSN

Cette expérience de polarisation anodique est uniquement adaptée aux revêtements sacrificiels, et ne peut pas être utilisée pour des revêtements à effet barrière uniquement. D'après Cardilli [114], la corrosion totale d'un revêtement sacrificiel est proche de la corrosion due à la protection cathodique.

Concernant les vieillissements par polarisation des systèmes de revêtement, le critère de fin de vie correspond à un pic de potentiel sur les courbes de suivi du potentiel en fonction de la charge surfacique ou volumique. Ce pic correspond à un épuisement de matière active dans le revêtement.

Quant aux essais au BSN, l'évaluation de la fin de vie d'un revêtement se fait visuellement : apparition de traces de corrosion de l'acier sous-jacent (initialement sous forme de piqûre puis corrosion généralisée). Dans les deux conditions de vieillissement, il peut être considéré que lorsque la matière active est totalement consommée (i.e. couche d'aluminium compactée), l'acier n'est plus protégé et peut se corroder.

Tableau 50 : Caractéristiques des deux méthodes d'évaluation des performances anticorrosion d'un revêtement haute température anticorrosion sacrificiel MCF

Test		**Brouillard Salin Neutre**	**Polarisation anodique**
Endommagement		Global, spontané	Matière sacrificielle, forcé
Critère		Temps d'apparition corrosion du substrat acier	Temps ou charge du pic de potentiel
Exemples	MCF-NC	t < 24 h	t = 0 à 1$mA.cm^{-2}$
	MCF-BDV (79,4 ± 7,2 µm)	t > 1000 h	t = 6 h 15 min à 1 $mA.cm^{-2}$ Q_S = 18,9 ± 5 $C.cm^{-2}$
	RT-BDV (35,9 ± 3 µm)	t > 1000 h	t = 2 h 52 min à 1 $mA.cm^{-2}$ Q_S = 8,5 ± 0,8 $C.cm^{-2}$
	SW-C (61 ± 4 µm)	t > 1000 h	t = 2 h 01 min à 1 $mA.cm^{-2}$ Q_S = 7,3 ± 0,4 $C.cm^{-2}$

Un avantage majeur du vieillissement par polarisation est la réduction importante du temps de vieillissement, permettant de discriminer plus rapidement différents types de revêtements.

En effet, pour une densité de courant de 1 mA.cm^{-2}, le temps de vieillissement est réduit d'un facteur 200, comme il est possible de le voir dans le Tableau 50.

Pour la configuration de revêtement RT-BDV déposée par DEP, une charge surfacique de 8 C.cm^{-2} est suffisante pour obtenir une protection de 1000 h au BSN. Il serait intéressant de tester des revêtements de différentes épaisseurs afin d'une part d'observer son influence sur la charge surfacique en polarisation anodique ; et d'autre part de comparer ces résultats à une exposition en brouillard salin en allant jusqu'à sa durée permettant d'atteindre la perte de protection des revêtements.

V. Conclusions et Perspectives

Un processus d'élaboration d'un revêtement « haute température » anticorrosion est mis en place et est composé de plusieurs étapes (Figure 146 ①). Dans un premier temps, les particules d'aluminium – constituant la matière sacrificielle – est déposée par électrophorèse. L'épaisseur déposée imposera l'épaisseur du revêtement anticorrosion, c'est pourquoi il est nécessaire que l'épaisseur de particules d'Al déposées par électrophorèse soit la plus uniforme possible à la surface de l'acier.

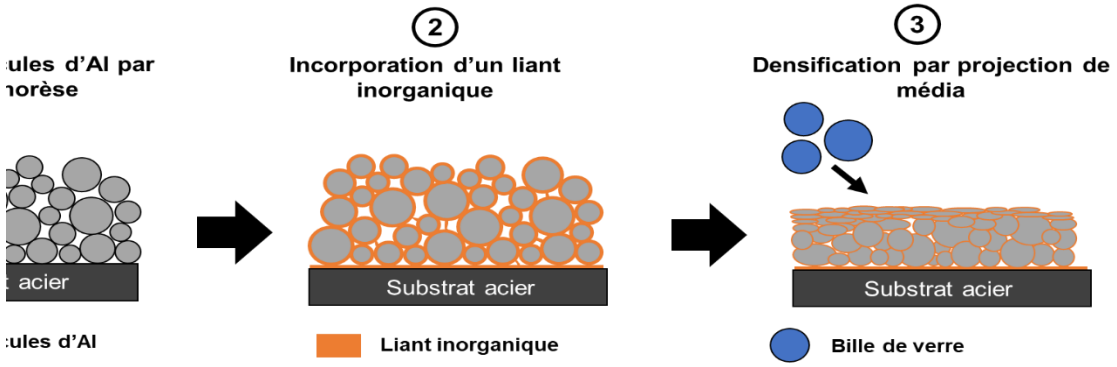


Figure 146 : Processus d'élaboration d'un revêtement haute température anticorrosion sacrificiel

Un liant inorganique est ensuite incorporé au dépôt par trempage-retrait d'une solution de silicate de sodium (Figure 146 ②). La consolidation du liant est réalisée par un traitement thermique à 300 °C. Le revêtement ainsi formé est poreux et isolant électriquement. Une densification mécanique par projection de bille de verre est effectuée (Figure 146 ③). Le revêtement obtenu est plus dense et conducteur électrique. La résistance électrique passe de 100 MΩ à environ 1 Ω, après compactage. Cependant, la microstructure observée est hétérogène, avec une partie surfacique du revêtement dense où les particules d'Al sont déformées plastiquement sous les impacts des médias. Au contact du substrat, les particules ne sont pas ou peu déformées, et la porosité reste identique à celle du revêtement avant

compactage. Le revêtement offre une tenue anticorrosion au BSN pour au moins 1000 h d'exposition conformément au cahier des charges initial.

En parallèle, les revêtements appliqués industriellement par pulvérisation ont été caractérisés au titre de références. Deux types de compactage ont été réalisés : à la bille de verre et au corindon. Ces revêtements de référence compactés présentent une performance au BSN supérieure à 1000 h. Ces revêtements ont été utilisés pour évaluer différentes techniques électrochimiques afin d'être en mesure de discriminer les différents revêtements, l'objectif étant d'identifier une technique permettant d'évaluer, plus rapidement que le BSN, les performances anticorrosion des revêtements inorganiques sacrificiels. Parmi les méthodes électrochimiques recensées, seule la polarisation anodique s'est montrée pertinente. En effet les mesures de résistance de polarisation, d'impédance électrochimique et de bruit électrochimique n'ont pas été concluantes, en partie pour des raisons de non stationnarité.

La polarisation anodique d'un échantillon revêtu, technique développée au cours de la thèse, permet d'évaluer la performance sacrificielle des revêtements en moins de 6 h comparativement au minimum de 42 j nécessaires pour l'essai BSN. La polarisation anodique a permis de mettre en évidence que le compactage réalisé à la bille de verre est plus efficace que le compactage effectué au corindon dans les mêmes conditions de mise en œuvre. Il a été montré que le taux de matière sacrificielle effectif, est compris entre 5 et 15%, selon le mode de compactage, en cohérence avec le gradient de morphologie observé après compactage. Ce gradient laisse en effet supposer que la percolation des particules d'aluminium ne concerne qu'une partie de l'épaisseur du dépôt.

Ainsi, des revêtements, de particules d'aluminium à liant inorganique, disposant d'une charge surfacique d'au moins 8 $C.cm^{-2}$ permettent de garantir une résistance à la corrosion d'au moins 1000 h en BSN. La réalisation d'études complémentaires sur des niveaux de compactages variables permettrait d'établir un abaque précis permettant de faire le lien entre la charge surfacique critique en polarisation anodique avec le temps d'apparition de la corrosion de l'acier sous-jacent en BSN.

Cardilli [114] a aussi utilisé le critère de la charge surfacique passée – déterminée par une mesure de courant de couplage galvanique sur des temps longs – pour classer différents revêtements sacrificiels sur acier. En revanche, une évaluation de la fragilisation par l'hydrogène du substrat en acier revêtu a aussi été réalisée par Cardilli [114], comme critère supplémentaire pour compléter la performance anticorrosion globale. Ce type d'évaluation n'a pas été étudié au cours de ces travaux de thèse et mériterait d'être regardé.

Chapitre 5 :

Validation du procédé sur pièce de géométrie complexe

Chapitre 5 : Validation du procédé sur pièce de géométrie complexe

Introduction

Dans le Chapitre 3, le modèle 2D élaboré à l'aide du logiciel COMSOL a permis de déterminer, par ajustement des courbes expérimentales $E_{sus} = f(t)$, un rapport de conductivité $\sigma_{sus}/\sigma_{dep}$ de 115 ± 38 pour la suspension à base de propan-2-ol et de 1018 ± 193 pour la suspension à base d'éthanol. Cette étude sur éprouvette plane a permis de justifier le choix d'une suspension à base d'éthanol puisqu'elle possède un rapport de conductivités $\sigma_{sus}/\sigma_{dep}$ favorable à l'obtention de dépôts uniformes en épaisseur. Cette suspension à base d'éthanol présente un pouvoir de pénétration supérieur en comparaison à la suspension à base de propan-2-ol.

L'obtention d'un dépôt uniforme en épaisseur à la surface d'une éprouvette de géométrie complexe nécessite d'optimiser la cellule de dépôt et d'ajuster les paramètres opératoires. Dans ce but, la modélisation du procédé apparait essentielle afin d'optimiser les conditions de dépôt telle que la géométrie de la cellule de dépôt (nombre, forme, dimension et distance des contre-électrodes) ainsi que la tension appliquée. Ainsi, un modèle 3D, basé sur le rapport de conductivité déterminé lors du Chapitre 3, est présenté dans ce Chapitre et va permettre de tester différentes géométries de cellule adaptées pour obtenir des épaisseurs uniformes sur toute la pièce de forme complexe.

I. Modélisation et optimisation de la géométrie de cellule

La pièce complexe a été présentée dans le Chapitre 2 et dessinée directement dans le logiciel COMSOL. La contre-électrode testée est, dans un premier temps, un carré de 12 cm de côté ce qui correspond environ au diamètre extérieur de la pièce. Cette taille pourra être modifiée lors de l'optimisation de la cellule.

I.1. Ajustement des paramètres d'entrée

Le modèle 2D a permis de déterminer le rapport des conductivités à partir de la comparaison des courbes théoriques et expérimentales (Figure 83 et Figure 84). Ces données sont mises en entrée du modèle 3D (Figure 147). Le modèle 3D est basé sur la physique de dépôt électrolytique (module « Electrodeposition ») de COMSOL. La loi de Faraday qui régit la physique du module « Electrodeposition » n'est pas applicable directement aux dépôts électrophorétiques.

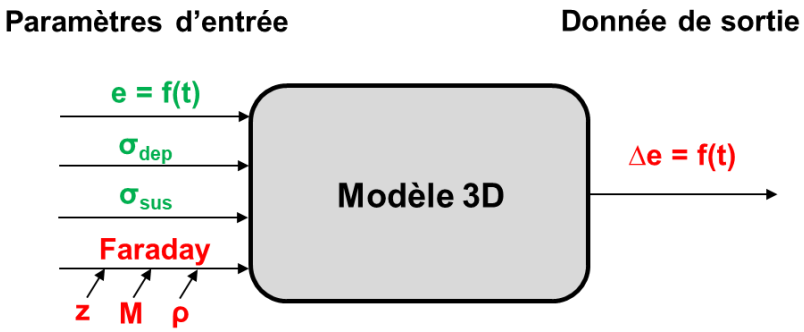


Figure 147 : Représentation schématique des entrées et sortie du modèle 3D. Les données connues sont de couleur verte et les données inconnues de couleur rouge

Il est donc nécessaire d'ajuster les termes z, M et ρ de façon à ce que l'épaisseur suive l'évolution temporelle qui a été déterminée expérimentalement sur géométrie plane. Initialement, le système considéré est constitué de l'éprouvette à revêtir face à une contre électrode de surface identique. Cette approche permet de revenir à un problème proche du modèle 2D.

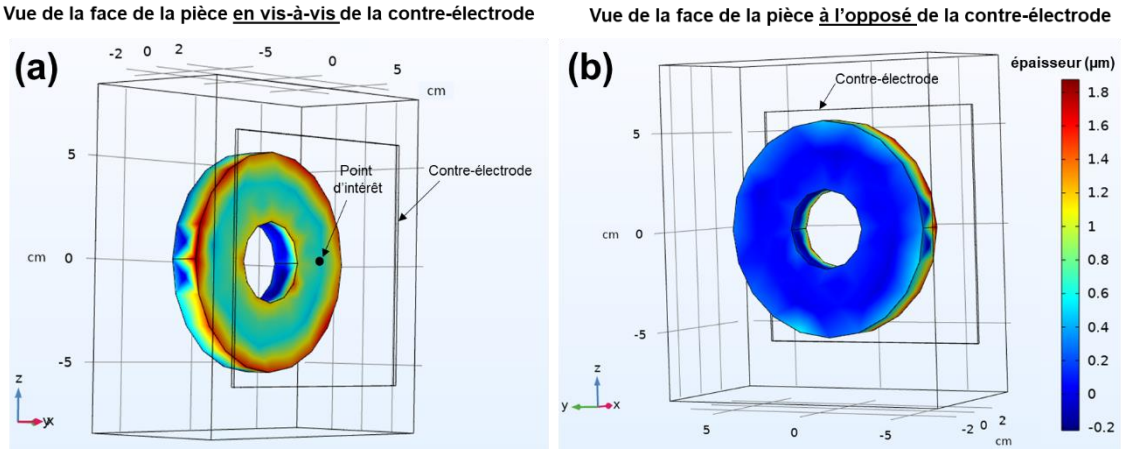


Figure 148 : Observation de l'épaisseur du dépôt à la surface de la pièce complexe avec une seule contre-électrode de type carré de 12 x 12 cm de dimension et à 3 cm de distance de la pièce, pour un temps de dépôt de 6 s. Cas de la suspension à base d'éthanol + 0,3 mM $Al(NO_3)_3.9H_2O$. Différence de potentiel = 30 V (tension correspondant à 10 $V.cm^{-1}$ dans Chap 3).

L'épaisseur du dépôt est évaluée à un point d'intérêt particulier repéré sur la Figure 148 (a). L'ajustement des paramètres de la loi de Faraday est réalisé de manière à obtenir l'épaisseur attendue par les lois de vitesse déterminées expérimentalement à partir des courbes e = f(t) (Figure 49 et Figure 53). Sur la base des résultats expérimentaux présenté en Figure 53, pour un temps de 6 s, l'épaisseur moyenne obtenue devrait être de 0,64 µm dans le cas de la suspension à base d'éthanol. Les paramètres (z, M et ρ) sont ajustés de manière à obtenir cette épaisseur (Tableau 51).

Tableau 51 : Valeurs des paramètres trouvés pour la suspension à base d'éthanol + 0,3 mM $Al(NO_3)_3.9H_2O$

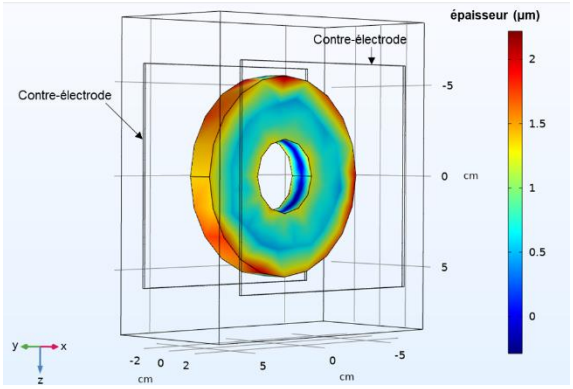
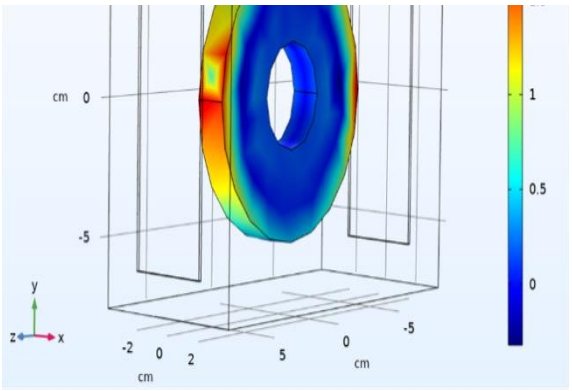
Paramètres d'entrée de la loi de Faraday	Valeurs ajustées pour obtenir 0,64 µm à 6 s
z	1
M ($g.mol^{-1}$)	60
ρ ($kg.m^{-3}$)	10

Sur la base des paramètres d'entrée de la loi de Faraday, obtenus par ajustement (Tableau 51), il est possible de tester différentes configurations. Des variations de disposition et du nombre de contre-électrode sont réalisées de manière à identifier la configuration de cellule est la plus pertinente pour l'obtention d'épaisseurs représentatives et homogènes à la surface de toute la pièce.

I.2. Nombre et disposition des contre-électrodes

L'ajustement des paramètres d'entrée du modèle a été réalisé dans le cas d'une configuration se rapprochant d'un cas 2D. Cependant, la Figure 148 (b) montre que la partie de la pièce à l'opposé de la contre-électrode n'est presque pas revêtue. Il est donc nécessaire de modifier soit la disposition de la contre-électrode soit le nombre. Dans un premier temps, une deuxième contre-électrode est ajoutée derrière la pièce. La pièce à revêtir est donc disposée entre deux contre-électrodes.

Deux dispositions ont été testées. Pour la « Disposition A » présentée sur la Figure 149, la pièce est parallèle aux contre-électrodes. Le résultat de la modélisation pour la « Disposition A » est présentée en Figure 149. L'épaisseur globale de dépôt est inhomogène, comme l'illustre le gradient de couleurs de cette représentation 3D. L'épaisseur du dépôt est plus importante sur la partie latérale de la pièce – 2 µm – tandis que l'alésage intérieur reste plus faiblement couvert, voire non couvert.

Disposition A	Disposition B
	
Figure 149 : « Disposition A » avec 2 contre-électrodes parallèles à la surface de la grande face de la pièce. La distance entre la pièce et une contre-électrode est de 3 cm. Résultat pour un temps de dépôt de 6 s. Taille d'une contre-électrode 12 x 12 cm. Différence de potentiel = 30 V. Suspension à base d'éthanol + 0,3 mM $Al(NO_3)_3.9H_2O$	*Figure 150 : « Disposition B » avec 2 contre-électrodes parallèles entre elles et à la surface de la face latérale de la pièce. La distance entre la pièce et une contre-électrode est de 3 cm. Résultat pour un temps de dépôt de 6 s. Taille d'une contre-électrode 12 x 4 cm. Différence de potentiel = 30 V. Suspension à base d'éthanol + 0,3 mM $Al(NO_3)_3.9H_2O$*

Concernant la « Disposition B » (Figure 150), la pièce à revêtir est placée orthogonalement aux deux contre-électrodes. Le résultat de la modélisation montre que seules les parties de la pièce en vis-à-vis des contre-électrodes sont revêtues. Aucun dépôt n'est visible sur les deux grandes faces ainsi que sur l'alésage intérieur.

En conséquence, la « Disposition B » (Figure 150) n'est pas adaptée pour obtenir des épaisseurs homogènes sur cette géométrie d'éprouvette.

La disposition avec deux électrodes parallèles à la grande face de la pièce (Disposition A - Figure 149) est donc la meilleure configuration parmi les deux dispositions des contre-électrodes pour revêtir cette géométrie. Dans le cadre de cette étude, le nombre maximum de contre-électrodes sera limité à 2 selon la Disposition A présentée en Figure 149. L'emploi de contre-électrodes plus complexes apparait comme un axe d'amélioration.

I.3. Taille et distance des contre-électrodes

Afin de déterminer la taille et la distance des contre-électrodes les plus adaptées, la stratégie utilisée est d'étudier l'évolution de l'épaisseur de dépôt en 5 points de la géométrie de la pièce. La position des points retenus est décrit en Figure 151.

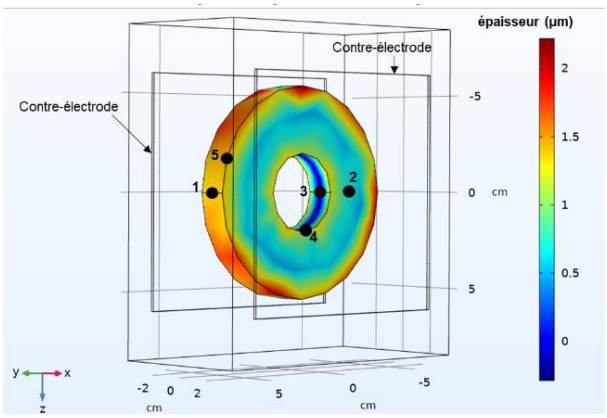


Figure 151 : Localisation des 5 points retenus sur géométrie complexe. La distance entre la pièce et une contre-électrode est de 3 cm. Résultat pour un temps de dépôt de 6 s. Taille d'une contre-électrode 12 x 12 cm. Différence de potentiel = 30 V. Cas de la suspension à base d'éthanol + 0,3 mM $Al(NO_3)_3.9H_2O$

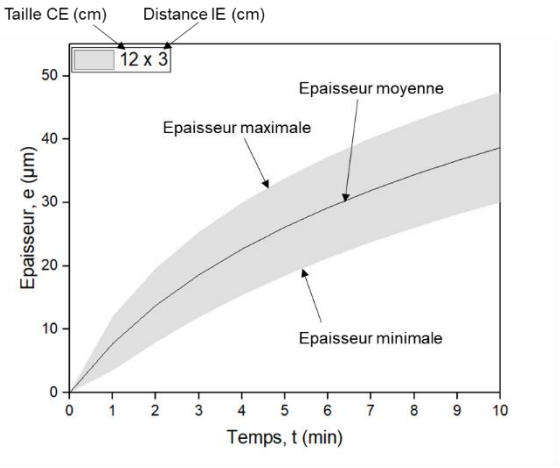


Figure 152 : Evolution du faisceau d'épaisseur au niveau des 5 différents points en fonction du temps. La taille de la contre-électrode et la distance entre une contre-électrode et la pièce sont précisées en haut à gauche du graphique. Différence de potentiel = 30 V. Suspension à base d'éthanol + 0,3 mM $Al(NO_3)_3.9H_2O$

Pour chaque configuration testée (taille de la contre-électrode et distance inter-électrode), il existe toujours un point où l'épaisseur est minimale et un autre où l'épaisseur est maximale, parmi les 5 points. Les zones d'épaisseur minimale et maximale varient d'une configuration à l'autre.

L'épaisseur en ces deux points remarquables permet de tracer un faisceau d'épaisseurs en fonction du temps (Figure 152). Le faisceau d'épaisseurs porte donc sur l'ensemble des épaisseurs relevées sur les 5 points. Dans ce faisceau, l'épaisseur moyenne des cinq points est aussi tracée en trait plein. Ce type de représentation graphique permet de faire des comparaisons et d'observer rapidement l'influence de la taille de la contre-électrode (12 cm) et la distance contre-électrode / pièce (3 cm). La largeur du faisceau renseigne donc sur la dispersion des épaisseurs sur l'éprouvette de géométrie complexe.

Quatre distances contre-électrode / pièce ont été testées (IE = 2, 3, 4 et 5 cm) et pour chaque distance, trois tailles de contre-électrode (carré de 12, 5,7 et 4 cm de côté) ont été étudiées. La suspension utilisée pour ces essais reste la suivante : base d'éthanol + 0,3 mM $Al(NO_3)_3.9H_2O$ et la différence de potentiel est fixée à 30 V.

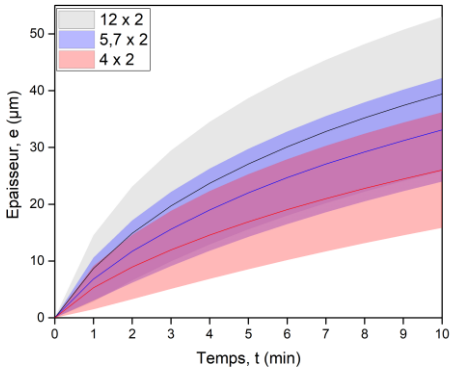


*Figure 153 : **Distance IE : 2 cm**. Paramètres :, $\sigma_{sus}/\sigma_{dep}$ =1018, Différence de potentiel = 30 V.*

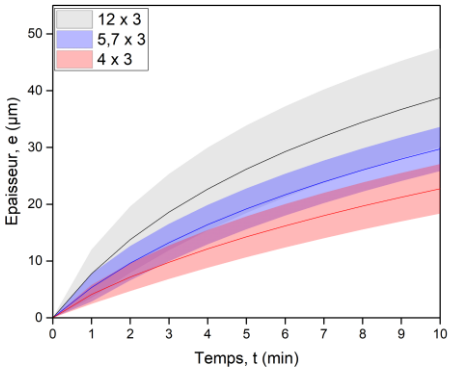


*Figure 154 : **Distance IE : 3 cm**. Paramètres : $\sigma_{sus}/\sigma_{dep}$ =1018, Différence de potentiel = 30 V.*

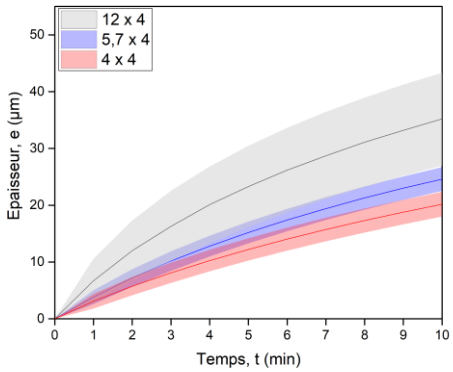


*Figure 155 : **Distance IE : 4 cm**. Paramètres :, $\sigma_{sus}/\sigma_{dep}$ =1018, Différence de potentiel = 30 V.*

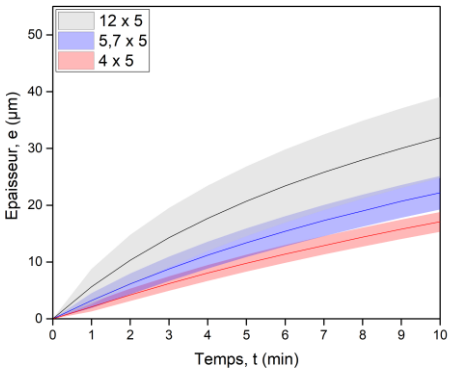


*Figure 156 : **Distance IE : 5 cm**. Paramètres :, $\sigma_{sus}/\sigma_{dep}$ =1018, Différence de potentiel = 30 V.*

Sur les Figure 153 à Figure 156 sont représentés les faisceaux d'épaisseurs obtenus pour une distance inter-électrodes de 2, 3, 4 et 5 cm respectivement. D'après les courbes, lorsque la contre-électrode est située à plus grande distance – 5 cm – le faisceau d'épaisseur est plus étroit. Pour une taille de contre-électrode donnée, l'augmentation de la distance inter-électrode favorise un faisceau de courbe d'épaisseur plus resserré.

Egalement, il apparait que la surface de la contre-électrode joue un rôle sur la distribution des épaisseurs pour une distance IE donnée.

Au final, il apparait que la taille de la contre-électrode ne doit pas être trop importante par rapport à la pièce de forme complexe. Une taille de 5,7 cm de côté semble aboutir au meilleur compromis. Finalement, une distance inter-électrode de 4 cm pour limiter l'encombrement de la cellule et une taille de contre-électrode de 5,7 cm permette d'obtenir un faisceau d'épaisseur relativement étroit.

I.4. Ajustement de la différence de potentiel

Pour une géométrie de cellule fixe (distance inter-électrode de 4 cm et une taille de contre-électrode de 5,7 cm de côté), trois différences de potentiel ont été testées (30, 45 et 60 V). L'objectif de ces essais est de vérifier la possibilité d'augmenter l'épaisseur moyenne du dépôt à la surface de pièce.

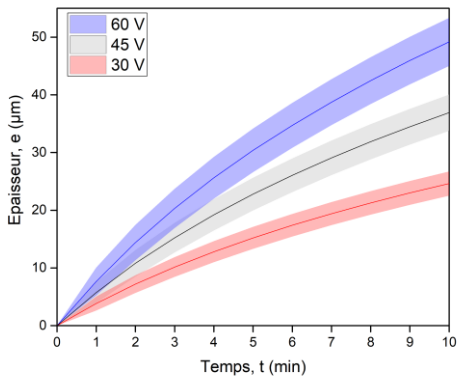


Figure 157 :Evolution de l'épaisseur de dépôt en fonction du temps pour trois différences de potentiel différentes. Paramètres : $\sigma_{sus}/\sigma_{dep}$ =1018, Distance IE : 4 cm, Taille CE : 5,7 cm.

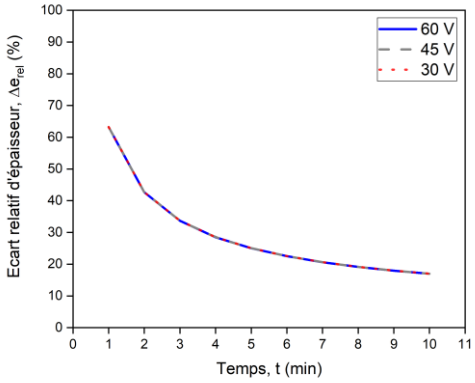


Figure 158 : Evolution de l'écart relatif d'épaisseur en fonction du temps pour trois différences de potentiel différentes. Paramètres : $\sigma_{sus}/\sigma_{dep}$ =1018, Distance IE : 4 cm, Taille CE : 5,7 cm.

La Figure 157 montre que l'augmentation de la différence de potentiel s'accompagne d'une augmentation de l'épaisseur moyenne pour un temps donné. Une différence de potentiel de 60 V permet d'obtenir une épaisseur moyenne de 48 µm après 10 min de dépôt. Les écarts relatifs d'épaisseur calculés sont identiques pour les trois différences de potentiel (Figure 158). L'augmentation de la différence de potentiel appliquée n'augmente donc pas la dispersion des épaisseurs pour la configuration de cellule retenue.

La **variation relative d'épaisseur** est, pour un rapport de conductivité donné, uniquement dépendante de la **géométrie de cellule**. La **tension appliquée** joue uniquement sur **l'épaisseur moyenne**.

Sur la base des différents axe d'optimisation, une différence de potentiel de 60 V est retenue afin d'obtenir un dépôt d'environ 40 µm pour 7 min de dépôt, épaisseur cible choisie sur éprouvette plane au cours du Chapitre 3.

Il est également possible de noter sur la Figure 158 que l'écart relatif d'épaisseur diminue au cours du temps. En début de traitement, entre 1 et 3 min, l'écart relatif passe de 63 à 34 %. Puis, l'écart relatif d'épaisseur diminue moins rapidement et une variation relative de 17 % est obtenue après 10 min de dépôt. Pour améliorer l'homogénéité d'épaisseur, il semble donc

préférable d'utiliser des temps de dépôt longs. Ce comportement résulte du fait que les zones non revêtues sont moins conductrices, puisque la conductivité du dépôt est inférieure à celle de la suspension.

I.5. Influence de la formulation de suspension

Les paramètres géométriques étant fixés, l'évolution d'épaisseur selon la suspension utilisée a été comparée entre la suspension à base d'éthanol ($\sigma_{sus}/\sigma_{dep}$= 1018) et la suspension de propan-2-ol pur ($\sigma_{sus}/\sigma_{dep}$ = 115).

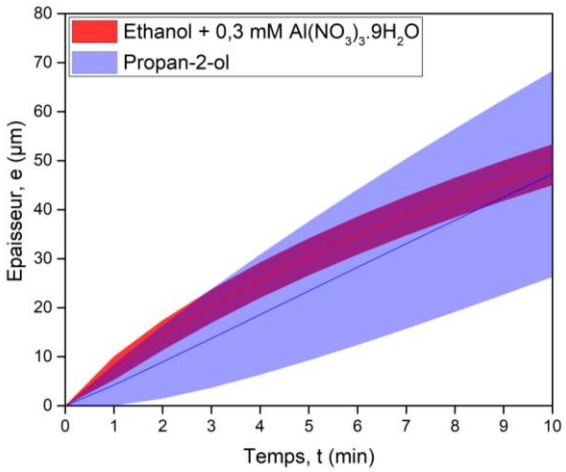


Figure 159 : Influence de la formulation de la suspension sur la variation d'épaisseur au cours du temps, pour la géométrie de cellule optimisée et DDP = 60 V.

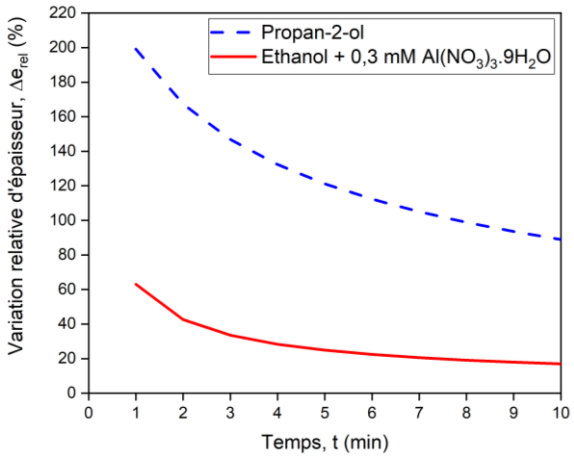


Figure 160 : Evolution de la variation relative d'épaisseur en fonction du temps, pour la géométrie de cellule optimisée et DDP = 60 V.

La Figure 159 permet de confirmer l'intérêt d'utiliser des suspensions avec un rapport de conductivités de suspension / dépôt élevé [80]. Même si l'épaisseur moyenne du dépôt reste proche pour les deux formulations de suspension, la dispersion en épaisseur pour la suspension propan-2-ol est très largement supérieur (Figure 160). A titre de comparaison, les gammes d'épaisseur sont présentées dans le Tableau 52.

Tableau 52 : Gamme d'épaisseur à deux temps de dépôt, pour les deux formulations de suspension

Temps	**Propan-2-ol pur**	**Ethanol + 0,3 mM $Al(NO_3)_3.9H_2O$**
7 min	[16, 50] µm ; 33 µm ; Δe_{rel} = 105 %	[35, 43] µm, 38 µm, Δe_{rel} = 20 %
10 min	[25, 70] µm ; 47 µm, Δe_{rel} = 89 %	[45, 53] µm ; 49 µm ; Δe_{rel} = 17 %

Les faisceaux d'épaisseur en Figure 159, illustrent parfaitement le principe de pouvoir de pénétration d'une suspension et l'intérêt de connaitre cette caractéristique clé pour l'obtention de dépôt d'épaisseur uniforme sur des pièces de forme complexe. Afin d'obtenir une épaisseur d'environ 38 µm, un temps de 7 min est choisi, permettant de d'avoir une variation d'épaisseur limitée (20 % - Figure 158).

II. Validation expérimentale sur pièce de géométrie complexe

Le dépôt électrophorétique de particules d'aluminium expérimental est réalisé en utilisant la géométrie de cellule optimisée à l'issue de la modélisation 3D (IE = 4 cm, contre-électrodes de 5,7 cm de côté) et la suspension à base d'éthanol. Une différence de potentiel de 60 V est appliquée pendant un temps de 7 min afin d'obtenir une épaisseur moyenne prévisionnelle de 38 µm. Ces conditions de dépôt respectent les préconisations fixées au cours du Chapitre 3.

La pièce, préalablement dégraissée, n'est pas entièrement immergée afin d'avoir une zone pour la manipuler. Le dépôt obtenu est couvrant malgré la présence de quelques zones non revêtues en lien probable avec un problème de dégraissage de certaines zones (Figure 161). La pièce complexe immergée est complétement revêtue à l'issue de l'opération de dépôt électrophorétique. Les parties latérales de la pièce et l'alésage intérieur sont recouverts du dépôt de manière homogène macroscopiquement (Figure 161).

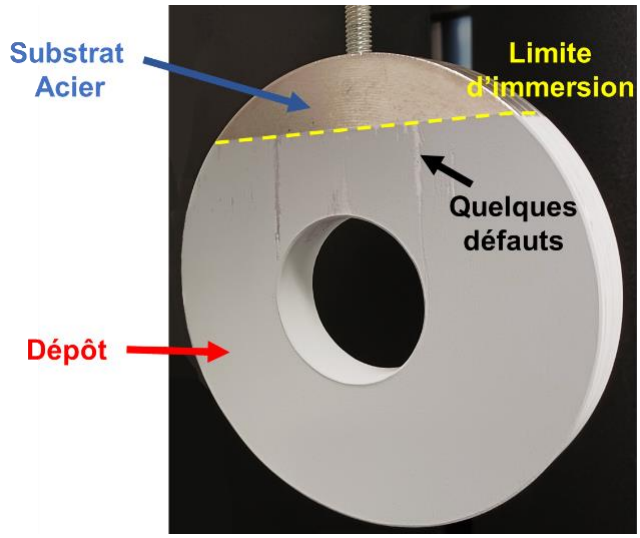


Figure 161 : Photographie de la pièce complexe après le DEP de particules d'aluminium à partir de la suspension d'éthanol + 0,3 mM $Al(NO_3)_3.9H_2O$

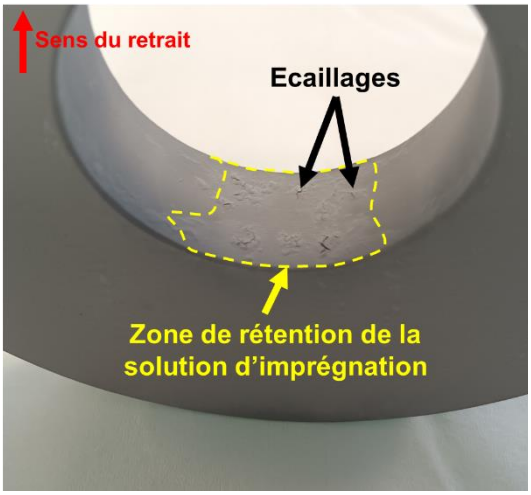


Figure 162 : Photographie de la pièce complexe après imprégnation du dépôt par trempage-retrait de la solution de silicate de sodium et étuvage à 90 °C.

Le liant inorganique a été incorporé par trempage-retrait de la pièce revêtue dans une solution de silicate de sodium avec les paramètres optimisés au cours du Chapitre 4 (F = 2 et V = 100 mm/min). Une zone de rétention du bain d'imprégnation, localisée au niveau de la partie basse de l'alésage intérieur, est observée (Figure 162). Cette rétention a entrainé des écaillages du dépôt suite à l'étape d'étuvage à cause de la trop grande quantité de liant présente (Figure 162), comme cela a été montré au cours du Chapitre 4 (Tableau 29). Telle quelle, l'étape de trempage-retrait n'est pas adaptée pour répartir de façon homogène la quantité de liant imprégnée.

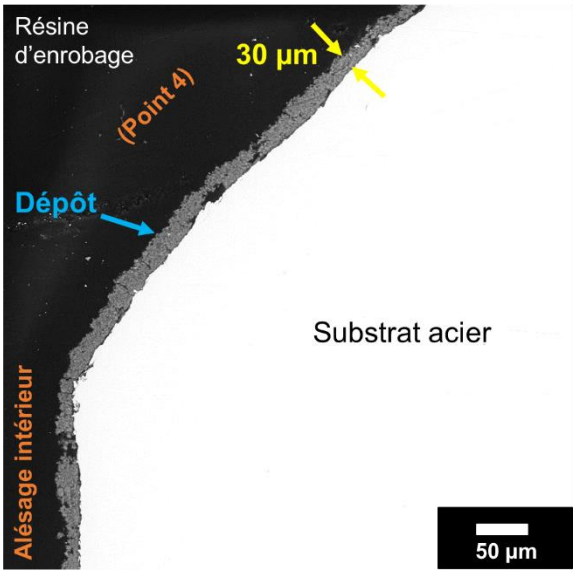


Figure 163 : Image MEB, vue en coupe, de la zone entre l'alésage intérieur et la grande face plane de la pièce revêtue, correspondant au point 4 de la Figure 151

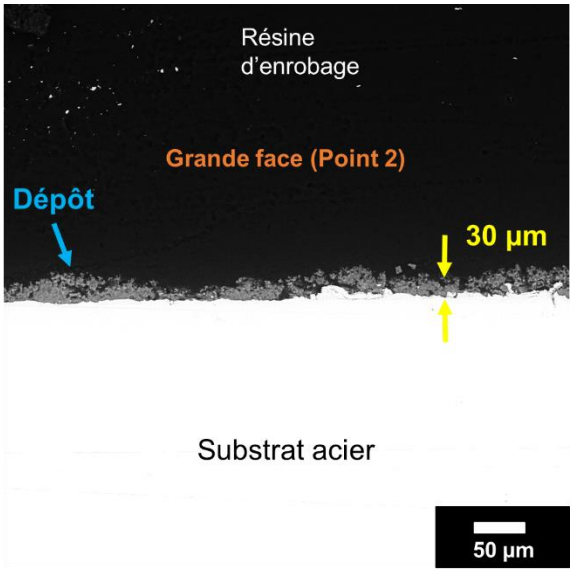


Figure 164 : Image MEB, vue en coupe, de la grande face plane de la pièce, correspondant au point 2 de la Figure 151

Des problématiques de préparation (enrobage, découpe et polissage), sont apparues de par la taille importante de la pièce à analyser. Ces difficultés ont entrainé des décollements du dépôt par endroit. Sur les zones où le dépôt était resté présent, des observations MEB ont été réalisées (Figure 163 et Figure 164). L'épaisseur de dépôt observé est d'environ 30 µm que cela soit dans l'alésage intérieur (Figure 163) et sur la grande face de la pièce (Figure 164). Ces premières observations semblent montrer que l'épaisseur du dépôt est uniforme sur toutes les faces de la pièce et légèrement inférieur (30 µm) à l'épaisseur prévisionnelle moyenne extraite de la modélisation 3D (38 µm).

La méthode de préparation de la pièce devrait être optimisée pour améliorer l'observation MEB en coupe du dépôt. De plus, des essais de compactage nécessiteraient d'être réalisés afin d'observer la tenue du dépôt suite à cette opération. Malgré tout, les premiers essais de dépôt sur pièce complexe sont encourageants et semblent valider la prévision réalisée par modélisation.

III. Conclusions et perspectives

A partir de la suspension à base d'éthanol, la géométrie de cellule – nombre, taille, distance des contre-électrodes – a été optimisée par modélisation à l'aide du module Electrodeposition du logiciel COMSOL. L'un des objectifs principaux est d'établir les paramètres d'obtenir la dispersion d'épaisseur la plus faible possible pour la dépose de particule d'aluminium par électrophorèse. D'après le modèle, les épaisseurs ciblées sont obtenues en ajustant la

différence de potentiel mais ce paramètre n'a aucune influence sur les variations relatives des épaisseurs de dépôt à la surface de la pièce.

Il a été montré, au cours de la simulation, qu'augmenter le temps de dépôt permettait de diminuer les écarts relatifs d'épaisseur à la surface de la pièce de forme complexe. L'évolution de l'épaisseur simulée à la surface de la pièce pour les deux formulations de suspension étudiées – propan-2-ol pur et éthanol + 0,3 mM $Al(NO_3)_3.9H_2O$ – montre que les variations d'épaisseur de dépôt sont les plus faibles pour la suspension à base d'éthanol, en lien avec un rapport de conductivités de suspension sur dépôt plus grand. Le ratio $\sigma_{sus}/\sigma_{dep}$ gouvernant à l'ordre 1 la dispersion des épaisseurs sur éprouvette de géométrie complexe.

Un temps de dépôt de 7 min et une différence de potentiel de 60 V ont été choisis pour obtenir une épaisseur prévisionnelle allant de 35 – 43 µm pour la suspension à base d'éthanol. Une confirmation expérimentale a été réalisée et une très bonne uniformité d'épaisseur de dépôt est observée. L'épaisseur moyenne mesurée semble conforme à la gamme d'épaisseur prévue par le modèle. Ce résultat nécessiterait cependant des confirmations supplémentaires.

La démarche utilisée pour l'obtention d'un dépôt uniforme sur l'anneau en ML340 peut être étendue à tous types de pièces de forme complexe en suivant la séquence présentée (Figure 165).

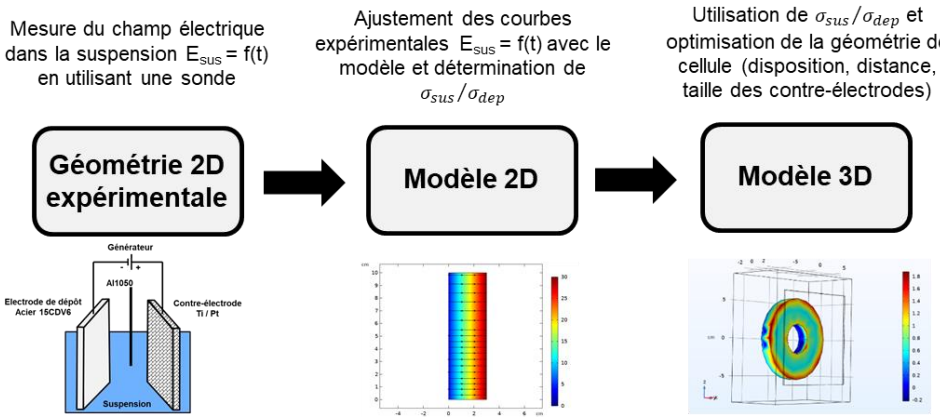


Figure 165 : Processus général d'obtention d'un dépôt d'épaisseur uniforme sur une pièce de forme complexe

Ce processus (Figure 165) pourrait permettre d'optimiser la géométrie de cellule pour revêtir des arbres de turbine BP, de dimension et de géométrie différentes de la pièce complexe choisie. De manière plus générale, ce processus d'élaboration, sur pièce de forme complexe, pourrait être étendu à des dépôts électrophorétiques de particules de différentes natures et pour des applications diverses.

Conclusions générales et perspectives

Conclusions générales et perspectives

Les revêtements « haute température » anticorrosion sont actuellement appliqués par pulvérisation sur les arbres de turbines de compresseur BP en acier à très haute résistance mécanique (THR). Ils sont composés de particules d'aluminium dans un liant inorganique [1].

Les travaux de cette thèse ont été entrepris pour répondre à deux problématiques :

- Les peintures actuelles, contenant du chrome hexavalent, doivent être substituées [2] ;
- L'application de peinture par pulvérisation rencontre des difficultés de mise en œuvre telles que l'homogénéité des épaisseurs sur pièces de géométries complexes.

L'étude bibliographique a montré l'intérêt d'utiliser le procédé de dépôt électrophorétique (DEP) pour l'obtention de dépôt d'épaisseurs uniformes sur des pièces de forme complexe. Il est nécessaire de maîtriser les caractéristiques de la suspension ainsi que celles liées à la géométrie de cellule. La suspension doit disposer d'un haut pouvoir de pénétration [85]. Cette propriété est liée au rapport de la conductivité de la suspension sur celle du dépôt [83]. Ce rapport $\boldsymbol{\sigma_{sus}/\sigma_{dep}}$ **est le facteur clef** pour obtenir des dépôts d'épaisseurs uniformes. Il est nécessaire que ce rapport soit suffisamment important. En revanche, au-dessus d'une certaine limite, l'augmentation du rapport est délétère pour la stabilité des suspensions [56]. Les études ont montré que l'ajout d'espèces ioniques permettraient d'accroître favorablement ce rapport [82].

Dans ces travaux, des particules d'aluminium sphériques ont été déposées par électrophorèse en utilisant deux formulations de suspensions différentes : l'une à base de propan-2-ol pur et l'autre d'éthanol additionnée de 0,3 mM d'$Al(NO_3)_3.9H_2O$. Ces formulations ont conduit, dans le cas d'une cellule à électrode plane parallèle, à des dépôts homogènes et couvrants. Une étude paramétrique (temps de dépôt et champ électrique appliqué) a été réalisée. Le dépôt de particules d'aluminium élaboré à partir d'une suspension à base de propan-2-ol respecte la loi d'Hamaker [73]. La suspension à base d'éthanol présente, quant à elle, une limitation de la vitesse de dépôt liée à la résistivité de celui-ci, et suit le modèle de Ferrari [75].

Les dépôts en cellule de Hull ont mis en évidence un pouvoir de pénétration de la suspension d'éthanol supérieur à celui de la suspension de propan-2-ol. Une étude de modélisation 2D à l'aide du logiciel COMSOL a permis de déterminer le rapport de conductivités $\sigma_{sus}/\sigma_{dep}$ de 115 ± 38 et 1018 ± 193 pour la suspension à base de propan-2-ol et celle d'éthanol additionnée de 0,3 mM d'$Al(NO_3)_3.9H_2O$ respectivement. Ce résultat a permis de valider le

choix de la suspension d'éthanol pour la réalisation du revêtement « haute température » anticorrosion.

Les particules d'aluminium, faiblement liées entre elles et avec le substrat acier, sont maintenues par l'ajout d'un liant inorganique par trempage-retrait dans une solution de silicate de sodium commerciale. Une étape supplémentaire de densification par projection de billes de verre a été réalisée. Les revêtements densifiés présentent une microstructure hétérogène : avec des particules d'aluminium déformées plastiquement en surface et non déformées à l'interface avec l'acier. Les revêtements obtenus ont présenté une faible résistance électrique démontrant la liaison électrique avec le substrat.

Différentes techniques électrochimiques ont été évaluées afin d'être en mesure de discriminer les revêtements produits. L'objectif étant d'identifier une technique permettant d'évaluer de manière quantitative et si possible plus rapidement que le brouillard salin neutre (BSN), l'efficacité sacrificielle d'un revêtement. Parmi les méthodes électrochimiques recensées et évaluées, seule la polarisation anodique s'est montrée pertinente. La méthode de polarisation anodique, détaillée au travers du Chapitre 4, permet d'évaluer la performance sacrificielle des revêtements en moins de 6 h comparativement à un minimum 42 j nécessaire pour l'essai BSN. La polarisation anodique a permis de mettre en évidence que le compactage réalisé à la bille de verre est plus « efficace » que le compactage effectué au corindon, dans les conditions mises en œuvre dans ces travaux. Les revêtements développés au cours de ces travaux disposent d'une charge surfacique sacrificielle d'au moins 8 $C.cm^{-2}$ et résistent 1000 h au BSN. Par extrapolation cette approche pourrait permettre d'établir un abaque précis de la charge surfacique en polarisation et le temps d'apparition de la corrosion de l'acier sous-jacent au BSN. Des études complémentaires sur l'évolution de la microstructure des revêtements au cours de l'essai de polarisation, représentent une perspective intéressante à ces travaux de thèse.

La géométrie de cellule (nombre, taille, distance des contre-électrodes) a été optimisée par simulation d'un DEP, dans la suspension à base d'éthanol, avec pour objectif d'obtenir des faibles variations d'épaisseur sur une éprouvette complexe. Un temps de dépôt de 7 min et une différence de potentiel de 60 V ont été retenus pour obtenir une épaisseur moyenne prévisionnelle de 38 µm pour la suspension à base d'éthanol. Une confirmation expérimentale a été réalisée et une bonne uniformité d'épaisseur de dépôt a été obtenue. La répartition de l'imprégnation du liant déposé pourrait être encore améliorée.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

[1] M. F. Mosser, “Spherical aluminium particles in coatings,” 4537632, 1985.

[2] “https://echa.europa.eu.” .

[3] E. Pedoni, P. Volovitch, and K. Ogle, “Method of manufacturing a corrosion-resistant sacrificial protective coating,” US 9,644,102 B2, 2017.

[4] AFNOR, “NF EN ISO 9227 : Essais de corrosion en atmosphères artificielles - Essais aux brouillards salins,” 2017.

[5] “Site internet du Groupe Safran.” https://www.safran-group.com/fr/societes/safran-aircraft-engines.

[6] W. M. Garrison and M. K. Banerjee, *Martensitic Non-Stainless Steels: High Strength and High Alloy*, no. July 2015. Elsevier Ltd., 2018.

[7] M. Colombié, *Matériaux métalliques*. 2008.

[8] R. B. Figueira, C. J. R. Silva, and E. V. Pereira, “Organic–inorganic hybrid sol–gel coatings for metal corrosion protection: a review of recent progress,” *J. Coatings Technol. Res.*, vol. 12, no. 1, pp. 1–35, 2014, doi: 10.1007/s11998-014-9595-6.

[9] J. Livage and C. Sanchez, “Sol-gel chemistry,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 145, no. C, pp. 11–19, 1992, doi: 10.1016/S0022-3093(05)80422-3.

[10] A. A. Aghzzaf, “Argiles en tant que réservoirs d’inhibiteurs de corrosion métallique issus de ressources naturelles dans des peintures pour la protection des métaux,” Université de Lorraine, Nancy, 2014.

[11] R. Noiville, “Revêtements hybrides autocicatrisants pour la protetion contre la corrosion de l’alliage d’aluminium 2024-T3 : Introduction de nanoréservoirs d’inhibiteurs de corrosion,” Université Toulouse 3 Paul Sabatier, 2016.

[12] M. Roche, “L’essentiel sur la protection cathodique (Cefracor),” 2015. .

[13] C. M. Abreu, “Electrochemical behaviour of rich-zinc epoxy paint in 3% NaCl Solution,” *Electrochim. Acta*, vol. 41, no. 15, pp. 2405–2415, 1996.

[14] V. Ashworth, “Principles of cathodic protection,” *Shreir’s Corros.*, vol. 2, pp. 2747–2762, 2010, doi: 10.1016/B978-044452787-5.00152-9.

[15] Zaki Ahmad, *Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control*. Elsevier Science & Technology Books, 2006.

[16] L. Montagne, “Role liant des phosphates condenses dans les composites ceramique-metal ; application au systeme alumine-nickel,” Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres-Artois, 1991.

[17] B. Klotz and K. Klotz, “Formation of corrosion-resistant coating,” US 9,739,169, B2, 2017.

[18] I. Belov and D. G. Copeland, “Chromium-free silicate-based ceramic compositions,” US 9,017,464 B2, 2015.

[19] E. Harsanyi, “Method of coating radiant bodies,” US1897902, 1933.

[20] L. Besra and M. Liu, “A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD),” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 52, no. 1, pp. 1–61, 2007, doi: 10.1016/j.pmatsci.2006.07.001.

[21] G. Pujol, “Elaboration par voie sol-gel de nouvelles barrières thermiques architecturées présentant des propriétés contre l’infiltration des oxydes CMAS (Ca, Mg, Al, Si) - Etude de la réparabilité de systèmes endommagés,” Université de Toulouse 3 Paul Sabatier, 2014.

[22] H. C. Hamaker and E. J. W. Verwey, “The role of the forces between the particles in electrodeposition and other phenomena,” *Trans. Faraday Soc.*, vol. 36, pp. 180–185, 1940.

[23] J. Mizuguchi, “A Highly Stable Nonaqueous Suspension for the Electrophoretic Deposition of Powdered Substances,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 130, no. 9, p. 1819, 1983, doi: 10.1149/1.2120105.

[24] F. Grillon, D. Fayeulle, and M. Jeandin, “Quantitative image analysis of electrophoretic coatings,” *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 11, no. 5, pp. 272–275, 1992, doi: 10.1007/BF00729410.

[25] P. Sarkar, X. Haung, and P. S. Nicholson, “Structural Ceramic Microlaminates,” *Commun. Am. Ceram. Soc.*, vol. 75, no. 195672, pp. 2907–2909, 1992.

[26] F. Bouyer and A. Foissy, “Electrophoretic Deposition of Silicon Carbide.,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, no. 8, pp. 2001–2010, 1999.

[27] Z. Zhang, Y. Huang, and Z. Jiang, “Electrophoretic Deposition Forming of SiC-TZP Composites in a Nonaqueous Sol Media,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 77, no. 7, pp. 1946–1949, 1994, doi: 10.1111/j.1151-2916.1994.tb07075.x.

[28] D. R. Brown and F. W. Salt, “The mechanism of electrophoretic deposition,” *J. Appl. Chem.*, vol. 15, pp. 40–48, 1965, doi: 10.1002/jctb.5010150505.

[29] O. O. Van der Biest and L. J. Vandeperre, “Electrophoretic deposition of materials,” *Annu. Rev. Mater. Sci.*, vol. 29, no. 1, pp. 327–352, 1999, doi: 10.1146/annurev.matsci.29.1.327.

[30] P. Sarkar and P. S. Nicholson, “Electrophoretic deposition (EPD): Mechanisms, kinetics, and application to ceramics,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 79, no. 8. pp. 1987–2002, 1996, doi: 10.1111/j.1151-2916.1996.tb08929.x.

[31] C. A. Patricio Magalhaes, “Développement d’un procédé couplé sol-gel/électrophorèse pour des applications en anti-corrosion,” Université de Toulouse, 2016.

[32] D. De and P. S. Nicholson, “Role of ionic depletion in deposition during electrophoretic deposition,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, no. 11, pp. 3031–3036, 1999, doi: 10.17157/mat.4.3.462.

[33] P. F. Grosso, R. E. Rutherford, and D. E. Sargent, “Electrophoretic deposition of luminescent powder,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 117, no. 11, pp. 1456–1459, 1970, doi: 10.1088/0022-3735/1/9/417.

[34] B. E. Russ, “An Analysis of the Binder Formation in Electrophoretic Deposition,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 145, no. 4, p. 1253, 1998, doi: 10.1149/1.1838447.

[35] J. A. Siracuse, “The Adhesive Agent in Cataphoretically Coated Phosphor Screens,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 137, no. 1, p. 346, 1990, doi: 10.1149/1.2086418.

[36] P. Mongondry, “Structure et comportement rhéologique des suspensions aqueuses de Laponite en présence de plusieurs additifs,” Université du Maine - Le Mans, 2003.

[37] M. R. Winkle, “Elimination of film defects due to hydrogen evolution during cathodic electrodeposition,” US 5,206,277, 1991.

[38] S. Hu *et al.*, “Aqueous electrophoretic deposition of gadolinium doped ceria,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 579, no. June, 2019, doi: 10.1016/j.colsurfa.2019.123717.

[39] R. W. Powers, “Electrophoretic Forming of Beta-Alumina Ceramic,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 122, no. 4, pp. 490–500, 1975, doi: 10.1149/1.2134246.

[40] L. Vandeperre, C. Zhao, and O. Van Der Biest, “Correlation between charge surface of a powder in water and electrophoretic deposition from non-aqueous media. Novel chemistry and processing of ceramics,” *Process. Sess. sixth Conf. Exhib. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 61, pp. 69–74, 2000.

[41] G. Wang, P. Sarkar, and P. S. Nicholson, “Influence of Acidity on the Electrostatic Stability of Alumina Suspensions in Ethanol,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 80, no. 4, pp. 965–972, 1997, doi: 10.1111/j.1151-2916.1997.tb02928.x.

[42] M. Gouy, “Sur la constitution de la charge électrique à la surface d’un électrolyte,” *J. Phys. Théorique Appliquée*, vol. 9, no. 1, pp. 457–468, 1910.

[43] D. L. Chapman, “A contribution to the theory of electrocapillarity,” *Philos. Magasine*, vol. 25, no. 148, pp. 475–481, 1913.

[44] O. Stern, “Zur theorie der elektrolytischen doppelschicht,” *Z. Für Elektrochem. Angew. Phys. Chem*, vol. 30, pp. 508–516, 1924.

[45] D. C. Grahame, “The electrical double layer and the theory of electrocapillarity,” *Chem. Rev.*, vol. 41, no. 3, pp. 441–501, 1947, doi: 10.1021/cr60130a002.

[46] C. Chen, S.-Y. Chen, and D. Liu, “Electrophoretic deposition forming porous alumina membranes,” *Acta Mater.*, vol. 47, pp. 2717–2726, 1999.

[47] M. Zarbov, I. Schuster, and L. Gal-Or, “Methodology for selection of charging agents for electrophoretic deposition of ceramic particles,” *J. Mater. Sci.*, vol. 39, no. 3, pp. 813–817, 2004, doi: 10.1023/B:JMSC.0000012908.18329.93.

[48] K. König, S. Novak, A. R. Boccaccini, and S. Kobe, “The effect of the particle size and the morphology of alumina powders on the processing of green bodies by electrophoretic deposition,” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 210, no. 1, pp. 96–103, 2010, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2009.08.007.

[49] B. D. Hatton and Y. Sakka, “Influence of Washing on Zirconia Powder for Electrophoretic Deposition,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 84, no. 3, pp. 666–668, 2001, doi: 10.1111/j.1151-2916.2001.tb00722.x.

[50] B. V. Derjaguin and L. D. Landau, “Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes,” *Acta Physicochim. U.R.S.S.*, vol. 14, pp. 633–662, 1941.

[51] E. J. W. Verwey and J. T. G. Overbeek, “Theory of the stability of lyophobic colloids.” Elsevier, Amsterdam, 1948.

[52] I. Zhitomirsky and A. Petric, “Electrophoretic deposition of ceramic materials for fuel cell applications,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 20, no. 12, pp. 2055–2061, 2000, doi: 10.1016/S0955-2219(00)00098-4.

[53] B. Fori, “Etude des mécanismes électrophorétiques conduisant à l’imprégnation de films anodiques élaborés sur alliage d’aluminium par des dispersions colloïdales,” Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2013.

[54] L. Dusoulier, R. Cloots, B. Vertruyen, R. Moreno, O. Burgos-Montes, and B. Ferrari, “YBa2Cu3O7-x dispersion in iodine acetone for electrophoretic deposition: Surface charging mechanism in a halogenated organic media,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 31, no. 6, pp. 1075–1086, 2011, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.01.008.

[55] N. Koura, T. Tsukamoto, H. Shoji, and T. Hotta, “Preparation of various oxide films by an electrophoretic deposition method: A study of the mechanism,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 34, no. 3R, pp. 1643–1647, 1995, doi: 10.1143/JJAP.34.1643.

[56] B. Fori, P. L. Taberna, L. Arurault, and J. P. Bonino, “Decisive influence of colloidal suspension conductivity during electrophoretic impregnation of porous anodic film supported on 1050 aluminium substrate,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 413, pp. 31–36, 2014, doi: 10.1016/j.jcis.2013.08.011.

[57] M. S. Ata, Y. Liu, and I. Zhitomirsky, “A review of new methods of surface chemical modification, dispersion and electrophoretic deposition of metal oxide particles,” *RSC Adv.*, vol. 4, no. 43, pp. 22716–22732, 2014, doi: 10.1039/c4ra02218a.

[58] M. Farrokhi-Rad and T. Shahrabi, “Electrophoretic deposition of titania nanoparticles: Sticking parameter determination by an in situ study of the EPD kinetics,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 95, no. 11, pp. 3434–3440, 2012, doi: 10.1111/j.1551-2916.2012.05402.x.

[59] M. Farrokhi-Rad, “Effect of morphology on the electrophoretic deposition of hydroxyapatite nanoparticles,” *J. Alloys Compd.*, vol. 741, pp. 211–222, 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.01.101.

[60] X. Su, A. Wu, and P. M. Vilarinho, “Triethanolamine as an additive in the electrophoretic deposition of TiTe3O8 thick films,” *Key Eng. Mater.*, vol. 507, pp. 27–34, 2012.

[61] K. T. Lau and C. C. Sorrell, “Effect of charging agents on electrophoretic deposition of titanium particles,” *J. Aust. Ceram. Soc.*, vol. 49, no. 2, pp. 104–112, 2013.

[62] M. Verde, M. Peiteado, A. C. Caballero, M. Villegas, and B. Ferrari, “Electrophoretic Deposition of Transparent ZnO Thin Films from Highly Stabilized Colloidal Suspensions,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 373, no. 1, pp. 27–33, 2012, doi: 10.1016/j.jcis.2011.09.039.

[63] R. Closset *et al.*, “YBa2Cu3O7-d thick films for magnetic shielding : electrophoretic deposition from butanol-based suspension,” *Mater. Lett.*, vol. 119, pp. 154–156, 2014.

[64] L. Bazin, M. Gressier, P. L. Taberna, M. J. Menu, and P. Simon, “Electrophoretic silica-coating process on a nano-structured copper electrode,” *Chem. Commun.*, no. 40, pp. 5004–5006, 2008, doi: 10.1039/b807837h.

[65] Y. Liu, D. Luo, M. S. Ata, T. Zhang, C. J. Wallar, and I. Zhitomirsky, “Universal dispersing agent for electrophoretic deposition of inorganic materials with improved adsorption, triggered by chelating monomers,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 462, pp. 1–8, 2016, doi: 10.1016/j.jcis.2015.09.053.

[66] B. Ferrari and R. Moreno, “The conductivity of aqueous Al2O3 slips for electrophoretic deposition,” *Mater. Lett.*, vol. 28, no. 4–6, pp. 353–355, 1996.

[67] M. Kosmulski, “Isoelectric points and points of zero charge of metal (hydr)oxides: 50 years after Parks’ review,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 238, pp. 1–61, 2016, doi: 10.1016/j.cis.2016.10.005.

[68] G. A. Parks, “The Isoelectric Points of Solid Oxides, Solid Hydroxides, and Aqueous Hydroxo Complex Systems,” *Chem. Rev.*, vol. 65, no. 2, pp. 177–198, 1965, doi: 10.1021/cr60234a002.

[69] H. Von Both, M. Dauscher, and J. Haußelt, “Fabrication of microstructured ceramics by electrophoretic deposition of optimized suspensions,” in *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 2008, pp. 135–140.

[70] A. Lonjon, “Nanocomposite conducteur polymère/nanofils métalliques : élaboration et analyse des propriétés physiques,” *Thèse Univ. Toulouse 3*, 2010.

[71] A. Chávez-Valdez, M. Herrmann, and A. R. Boccaccini, “Alternating current electrophoretic deposition (EPD) of TiO 2 nanoparticles in aqueous suspensions,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 375, no. 1, pp. 102–105, 2012, doi: 10.1016/j.jcis.2012.02.054.

[72] M. Ammam, “Electrophoretic deposition under modulated electric fields: A review,” *RSC Adv.*, vol. 2, no. 20, pp. 7633–7646, 2012, doi: 10.1039/c2ra01342h.

[73] H. C. Hamaker, “Formation of a deposit by electrophoresis,” *Trans. Faraday Soc.*, vol. 35, pp. 279–287, 1940.

[74] C. Baldisserri, D. Gardini, and C. Galassi, “An analysis of current transients during electrophoretic deposition (EPD) from colloidal TiO2 suspensions,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 347, no. 1, pp. 102–111, 2010, doi: 10.1016/j.jcis.2010.03.034.

[75] B. Ferrari, R. Moreno, and J. A. Cuesta, “A Resistivity Model for Electrophoretic Deposition,” *Key Eng. Mater.*, vol. 314, pp. 175–180, 2006, doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.314.175.

[76] G. Anné, K. Vanmeensel, J. Vleugels, and O. Van Der Biest, “A mathematical description of the kinetics of the electrophoretic deposition process for Al 2O 3-based suspensions,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 88, no. 8, pp. 2036–2039, 2005, doi: 10.1111/j.1551-2916.2005.00387.x.

[77] R. Moreno and B. Ferrari, “Electrophoretic Deposition of Nanomaterials,” pp. 73–83, 2012, doi: 10.1007/978-1-4419-9730-2.

[78] B. Ferrari and R. Moreno, “EPD kinetics: A review,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 30, no. 5, pp. 1069–1078, 2010, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2009.08.022.

[79] G. Anné, B. Neirinck, K. Vanmeensel, O. Van der Biest, and J. Vleugels, “The Evolution of the Electrical Field Drop over the Suspension during EPD,” *Key Eng. Mater.*, vol. 314, no. May 2014, pp. 13–18, 2006, doi: 10.4028/www.scientific.net/kem.314.13.

[80] L. Stappers, L. Zhang, O. Van Der Biest, and J. Fransaer, “Study of the deposit resistance during electrophoretic deposition,” *Key Eng. Mater.*, vol. 412, pp. 9–14, 2009, doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.412.9.

[81] O. Van der Biest, S. Put, G. Anné, and J. Vleugels, “Electrophoretic deposition for coatings and free standing objects,” *J. Mater. Sci.*, vol. 39, pp. 779–785, 2004, doi: 10.1023/B.

[82] L. Stappers, L. Zhang, O. Van der Biest, and J. Fransaer, “The effect of electrolyte conductivity on electrophoretic deposition,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 328, no. 2, pp. 436–446, 2008, doi: 10.1016/j.jcis.2008.09.022.

[83] G. Anné, B. Neirinck, K. Vanmeensel, O. Van Der Biest, and J. Vleugels, “Origin of the potential drop over the deposit during electrophoretic deposition,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 89, no. 3, pp. 823–828, 2006, doi: 10.1111/j.1551-2916.2005.00817.x.

[84] G. Anné, K. Vanmeensel, J. Vleugels, and O. Van Der Biest, “Influence of the suspension composition on the electric field and deposition rate during electrophoretic deposition,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 245, no. 1–3, pp. 35–39, 2004, doi: 10.1016/j.colsurfa.2004.07.001.

[85] G. Anné, B. Neirinck, K. Vanmeensel, O. Van der Biest, and J. Vleugels, “Throwing Power during Electrophoretic Deposition,” *Key Eng. Mater.*, vol. 314, pp. 187–194, 2006, doi: 10.4028/www.scientific.net/kem.314.187.

[86] G. Knörnschild, “Electrophoretic Deposition of Aluminum on an Mg-Alloy,” *Rev. Matéria*, vol. 10, no. 3, pp. 497–501, 2005.

[87] H. A. Fisch, “Electrophoretic Deposition of Aluminide Coatings from Aqueous Suspensions,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 119, no. 1, p. 57, 1972, doi: 10.1149/1.2404132.

[88] W. A. Lamb and R. Reid, “Electrophoretic deposition of metals, metalloids, and refractory oxides,” *Plating*, no. 3, p. 291, 1960.

[89] D. Fayeulle and R. J. Morbioli, “Method of forming heat engine parts made of a superalloy and having a metallic-ceramic protective coating,” US 5,124,006, 1992.

[90] M.-J. Bodin, “Process for the electrophoretic deposition of metal powder for the recoating of a part by diffusion brazing, and electrophoresis bath for use therein,” US 5,336,382, 1994.

[91] N. E. Ballard, “Method of applying a coating to a part,” US 3,787,305, 1974.

[92] N. E. Ballard, F. Cork, P. H. Andrews, and C. Francis, “Protection coating,” US 4,234,653, 1980.

[93] F. Pearlstein, R. Wick, and A. Gallaccio, “Electrophoretic deposition of metals,” *J. Electrochem. Soc.*, pp. 843–846, 1963.

[94] Z. Xu, D. Jiang, Z. Wei, J. Chen, and J. Jing, “Fabrication of superhydrophobic nano-aluminum films on stainless steel meshes by electrophoretic deposition for oil-water separation,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 427, pp. 253–261, 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.08.189.

[95] X. Guo, T. Liang, J. Wang, and X. Li, “Facilely Electrophoretic Derived Aluminum/Zinc (II) Oxide Nanocomposite with superhydrophobicity and thermostability,” *Ceram. Int.*, no. August, pp. 0–1, 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.09.071.

[96] R. J. Pearce, R. D. Giles, and L. E. Tavender, “Preparation and properties of UAlx coatings formed on uranium via the electrophoretic deposition of aluminium powder,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 24, pp. 129–140, 1967.

[97] S. Kuwano and T. Yamada, “Mechanism of Electrophoretic Deposition of Aluminum Powder from Suspension in Ethylalcohol,” *J. Met. Finish. Soc. Japan*, vol. 29, no. 11, pp. 584–589, 1978.

[98] K. S. Yang, Z. Jiang, and J. S. Chung, “Electrophoretically Al-coated wire mesh and its application for catalytic oxidation of 1,2-dichlorobenzene,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 168, no. 2–3, pp. 103–110, 2003, doi: 10.1016/S0257-8972(02)00569-8.

[99] H. Aghajani and M. Pouzesh, “Electrophoretic deposition and corrosion behavior study of aluminum coating on AZ91D substrate,” *J. Part. Sci. Technol.*, vol. 3, pp. 219–232, 2017, doi: 10.22104/JPST.2018.2662.1105.

[100] A. Shahriari and H. Aghajani, “Electrophoretic deposition of 3YSZ coating on AZ91D using an aluminum interlayer,” *Prot. Met. Phys. Chem. Surfaces*, vol. 53, no. 3, pp. 518–526, 2017, doi: 10.1134/S2070205117030212.

[101] L. Yang, X. Wu, and D. Weng, “Development of uniform and porous Al coatings on FeCrAl substrate by electrophoretic deposition,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 287, no. 1–3, pp. 16–23, 2006, doi: 10.1016/j.colsurfa.2006.03.016.

[102] V. N. Polyakov, L. S. Saakiyan, E. A. Savchenkov, V. I. Bodnarchuk, and A. M. Vyal’tsev, “Electrophoretic aluminium coatings on steel,” *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.*, vol. 21, no. 4, pp. 311–315, 1982.

[103] J. O. Hodshire, O. Schockley, and R. Martin, “Ductile-corrosion resistant coating for nickel base alloy articles,” US 3,748,110, 1973.

[104] Y. Zhu *et al.*, “Tuning the surface charges of MoO3 by adsorption of polyethylenimine to realize the electrophoretic deposition of high-exothermic Al/MoO3 nanoenergetic films,” *Mater. Des.*, vol. 109, pp. 652–658, 2016, doi: 10.1016/j.matdes.2016.07.109.

[105] J. J. Shyne, N. J. Caldwell, W. D. Fletcher, and M. Esther, “Electrophoretic deposition of metallic and composite coatings,” *Plating*, pp. 1255–1258, 1955, doi: 10.1111/2047-8852.12112.

[106] H. N. Barr, “Densification of coating by use of isostatic hydraulic pressure,” US 2,878,140, 1959.

[107] “https://ccarcastaing.cnrs.fr/spip.php?article7.” .

[108] “https://cmtc.grenoble-inp.fr/fr/equipements/meb-fib.” .

[109] AFNOR, “NF EN ISO 2409 : Peintures et vernis - Essai de quadrillage,” 2013.

[110] ASTM, “ASTM G61 - Stansard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, Or Cobalt-Based Alloys,” 2018.

[111] L. H. Hihara, *Electrochemical Aspects of Corrosion-Control Coatings*. Elsevier Inc., 2015.

[112] L. Lazzari, *Cathodic protection: Basic principles*. Elsevier, 2018.

[113] M. Stern and A. L. Geary, “Electrochemical Polarization, 1. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 104, p. 56, 1957, doi: 10.1149/1.2428473.

[114] E. Cardilli, “Aluminium-based Coatings for Cadmium Replacement,” Cranfield University, 2008.

[115] J.-B. Jorcin, “Spectroscopie d’impédance électrochimique locale : caractérisation de la délamination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu,” Institut National Polytechnique de Toulouse, 2007.

[116] F. Huet and S. Ritter, “Electrochemical Noise Measurements With Dummy Cells: Evaluation of a Round-Robin Test Series .” Apr. 15, 2018.

[117] U. Bertocci and F. Huet, “Noise Resistance Applied to Corrosion Measurements: III. Influence of the Instrumental Noise on the Measurements,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, p. 2786, 1997, doi: 10.1149/1.1837362.

[118] F. Huet and K. Ngo, “Electrochemical noise-guidance for improving measurements and data analysis,” *Corrosion*, vol. 75, no. 9, pp. 1065–1073, 2019, doi: 10.5006/3211.

[119] AFNOR, “NF ISO 17093 - Corrosion des métaux et alliages - Lignes directrices pour essais de corrosion par mesures de bruit électrochimique,” 2015.

[120] ASTM International, “ASTM G199 - Standard Guide for Electrochemical Noise Measurement,” 2020. doi: 10.1520/G0199-09R20E01.2.

[121] S. Ritter, F. Huet, and R. A. Cottis, “Guideline for an assessment of electrochemical noise measurement devices,” *Mater. Corros.*, vol. 63, no. 4, pp. 297–302, 2012, doi: 10.1002/maco.201005839.

[122] O. A. Fabusa, “Electrochemical Corrosion Evaluation of Aluminium-based Coating Alternatives to Cadmium Plating,” University of Sheffield, 2014.

[123] Z. F. Lodhi, W. J. Hamer, J. M. C. Mol, H. Terryn, and J. H. W. De Wit, “Galvanic compatibility of corrosion protective coatings with AA7075 aluminum alloy,” *Mater. Corros.*, vol. 59, no. 4, pp. 306–310, 2008, doi: 10.1002/maco.200804095.

[124] M. F. Mosser and K. B. Eddinger, “Environmentally friendly coating compositions,” US 5,478,413, 1995.

[125] P. Bocanegra, “Études expérimentales et modélisation de la combustion des nuages de particules micrométriques et nanométriques d’aluminium,” Université d’Orléans, 2007.

[126] R. C. Wilhoit, J. R. Burton, F.-T. Kuo, S.-R. Huang, and A. Viquesnel, “Properties of aluminium ethoxide,” *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 24, no. 7, pp. 851–861, 1962.

[127] J. Linder, “Alcoholate corrosion of aluminium in ethanol blends,” KTH Royal Institute of Technology, Stockholm, 2012.

[128] G. R. Kramer, C. M. Méndez, and A. E. Ares, “Evaluation of corrosion resistance of commercial aluminum alloys in ethanol solutions,” *Mater. Res.*, vol. 21, no. 6, 2018, doi: 10.1590/1980-5373-MR-2017-0272.

[129] W. Xu, B. Zhang, Y. Deng, L. Yang, and J. Zhang, “Nitrate on localized corrosion of carbon steel and stainless steel in aqueous solutions,” *Electrochim. Acta*, vol. 369, 2021, doi: 10.1016/j.electacta.2020.137660.

[130] H. Negishi, H. Yanagishita, and H. Yokokawa, “Electrophoretic deposition of solide oxide fuel cell materials powders,” *Proc. Electrochem. Soc. Electrophor. Depos. Fundam. Appl.*, vol. 21, pp. 214–221, 2002.

[131] M. Prioux, S. Duluard, F. Ansart, G. Pujol, P. Gomez, and L. Pin, “Advances in the control of electrophoretic process parameters to tune the ytterbium disilicate coatings microstructure,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 103, no. 12, pp. 6724–6735, 2020, doi: 10.1111/jace.17365.

[132] B. Neirinck, O. Van Der Biest, and J. Vleugels, “A current opinion on electrophoretic deposition in pulsed and alternating fields,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 117, no. 6, pp. 1516–1526, 2013, doi: 10.1021/jp306777q.

[133] G. Parashar, D. Srivastava, and P. Kumar, “Ethyl silicate binders for high performance coatings,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 42, no. 1–2, pp. 1–14, 2001, doi: 10.1016/S0300-9440(01)00128-X.

[134] M. T. Tognonvi, “Gélification Du Silicate De Sodium En Milieu Basique,” Université de Limoges, 2009.

[135] F. Jacquemot, “Accélération du durcissement des liants à base de laitier de haut fourneau pour les produits préfabriqués en béton,” Université de Lille 1, 2014.

[136] A. A. Hamouda and H. A. A. Amiri, “Factors affecting alkaline sodium silicate gelation for in-depth reservoir profile modification,” *Energies*, vol. 7, no. 2, pp. 568–590, 2014, doi: 10.3390/en7020568.

[137] L. Yuan *et al.*, “The origin of hematite nanowire growth during the thermal oxidation of iron,” *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 177, no. 3, pp. 327–336, 2012, doi: 10.1016/j.mseb.2011.12.034.

[138] L. Landeau and B. Levich, “Dragging of a liquid by a moving plate,” *Acta Physicochim. U.R.S.S.*, vol. 17, no. 1–2, pp. 42–54, 1942.

[139] O. Devauchelle, C. Josserand, and S. Zaleski, “Forced dewetting on porous media,” *J. Fluid Mech.*, vol. 574, pp. 343–364, 2007, doi: 10.1017/S0022112006004125.

[140] J. Seiwert, “Entraînements visqueux,” Ecole Polytechnique, 2010.

[141] X. Yang, W. Zhu, and Q. Yang, “The viscosity properties of sodium silicate solutions,” *J. Solution Chem.*, vol. 37, no. 1, pp. 73–83, 2008, doi: 10.1007/s10953-007-9214-6.

[142] J. Manuel Montes, F. Gómez Cuevas, J. Cintas, F. Ternero, and E. Sánchez Caballero, “Electrical Resistivity of Powdered Porous Compacts,” *Electr. Electron. Prop. Mater.*, 2019, doi: 10.5772/intechopen.76159.

[143] J. M. Montes, F. G. Cuevas, J. Cintas, and P. Urban, “Electrical conductivity of metal powders under pressure,” *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 105, no. 4, pp. 935–947, 2011, doi: 10.1007/s00339-011-6515-9.

[144] AFNOR, “NF EN ISO 17463 : Peintures et vernis - Lignes directrices pour la détermination des propriétés anticorrosives de revêtements organiques par une technique électrochimique cyclique accélérée,” 2014.

[145] R. T. Foley and T. H. Nguyen, “Chemical Nature of Aluminum Corrosion - 5. Energy Transfer in Aluminum Dissolution.,” *Proc. - Electrochem. Soc.*, vol. 81–8, pp. 27–36, 1981, doi: 10.1149/1.2123881.

[146] J. Creus, H. Idrissi, and H. Mazille, “Galvanic corrosion behaviour of mild steel, Al, and Ti in 3%NaCl solution: Application to PVD coatings on steel substrate,” *Surf. Eng.*, vol. 13, no. 5, pp. 415–419, 1997, doi: 10.1179/sur.1997.13.5.415.

[147] E. Darmiani, I. Danaee, M. A. Golozar, and M. R. Toroghinejad, “Corrosion investigation of Al-SiC nano-composite fabricated by accumulative roll bonding (ARB) process,” *J. Alloys Compd.*, vol. 552, pp. 31–39, 2013, doi: 10.1016/j.jallcom.2012.10.069.

[148] S. E. Frers, M. M. Stefenel, C. Mayer, and T. Chierchie, “AC-Impedance measurements on aluminium in chloride containing solutions and below the pitting potential,” *J. Appl. Electrochem.*, vol. 20, no. 6, pp. 996–999, 1990, doi: 10.1007/BF01019578.

[149] J. Creus, A. Billard, and F. Sanchette, “Corrosion behaviour of amorphous Al-Cr and Al-Cr-(N) coatings deposited by dc magnetron sputtering on mild steel substrate,” *Thin Solid Films*, vol. 466, no. 1–2, pp. 1–9, 2004, doi: 10.1016/j.tsf.2003.11.315.

[150] K. Sasaki and H. S. Isaacs, “Origins of Electrochemical Noise during Pitting Corrosion of Aluminum,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 151, no. 3, p. B124, 2004, doi: 10.1149/1.1641040.

[151] A. G. Marques and A. M. Simões, “EIS and SVET assessment of corrosion resistance of thin Zn-55% Al-rich primers: Effect of immersion and of controlled deformation,” *Electrochim. Acta*, vol. 148, pp. 153–163, 2014, doi: 10.1016/j.electacta.2014.10.015.

[152] J. Creus, H. Idrissi, H. Mazille, F. Sanchette, and P. Jacquot, “Corrosion behaviour of Al/Ti coating elaborated by cathodic arc PVD process onto mild steel substrate,” *Thin Solid Films*, vol. 346, no. 1, pp. 150–154, 1999, doi: 10.1016/S0040-6090(98)01742-8.

[153] J. Creus, H. Mazille, and H. Idrissi, “Porosity evaluation of protective coatings onto steel, through electrochemical techniques,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 130, no. 2–3, pp. 224–232, 2000, doi: 10.1016/S0257-8972(99)00659-3.

[154] C. Gouveia-Caridade, M. I. S. Pereira, and C. M. A. Brett, “Electrochemical noise and impedance study of aluminium in weakly acid chloride solution,” *Electrochim. Acta*, vol. 49, no. 5, pp. 785–793, 2004, doi: 10.1016/j.electacta.2003.09.032.

[155] I. B. Obot, I. B. Onyeachu, A. Zeino, and S. A. Umoren, “Electrochemical noise (EN) technique: review of recent practical applications to corrosion electrochemistry research,” *J. Adhes. Sci. Technol.*, vol. 33, no. 13, pp. 1453–1496, 2019, doi: 10.1080/01694243.2019.1587224.

[156] A. R. Despić, D. M. Dražić, M. M. Purenović, and N. Ciković, “Electrochemical properties of aluminium alloys containing indium, gallium and thallium,” *J. Appl. Electrochem.*, vol. 6, no. 6, pp. 527–542, 1976, doi: 10.1007/BF00614541.

[157] C. Laurent, F. Scenini, T. Monetta, F. Bellucci, and M. Curioni, “The contribution of hydrogen evolution processes during corrosion of aluminium and aluminium alloys investigated by potentiodynamic polarisation coupled with real-time hydrogen measurement,” *npj Mater. Degrad.*, vol. 1, no. 1, pp. 1–7, 2017, doi: 10.1038/s41529-017-0011-4.

[158] I. Smoljko, S. Gudić, N. Kuzmanić, and M. Kliškić, “Electrochemical properties of aluminium anodes for Al/air batteries with aqueous sodium chloride electrolyte,” *J. Appl. Electrochem.*, vol. 42, no. 11, pp. 969–977, 2012, doi: 10.1007/s10800-012-0465-6.

[159] D. M. Drazic and J. P. Popic, “Corrosion rates and negative difference effects for Al and some Al alloys,” *J. Appl. Electrochem.*, vol. 29, pp. 43–50, 1999, [Online]. Available: https://link.springer.com/content/pdf/10.1023/A:1003447018115.pdf.

[160] Y. Yu and Y. Li, “New insight into the negative difference effect in aluminium corrosion using in-situ electrochemical ICP-OES,” *Corros. Sci.*, vol. 168, no. September 2019, 2020, doi: 10.1016/j.corsci.2020.108568.

[161] F. D’Orlyé, “Caractérisation physicochimique par électrophorèse capillaire de nanoparticules magnétiques , anioniques et cationiques : distribution de taille , densité de charge et coefficient de diffusion collectif,” Université Pierre et Marie Curie, 2008.

[162] D. C. Henry, “The cataphoresis of suspended particles. Part I.—The equation of cataphoresis,” *Proc. R. Soc. London. Ser. A, Contain. Pap. a Math. Phys. Character*, vol. 133, no. 821, pp. 106–129, 1931, doi: 10.1098/rspa.1931.0133.

Annexes

Annexes

I. Annexes au Chapitre 1

I.1. Création de charges de surfaces

Les différents mécanismes impliqués dans la création des charges durant le procédé électrophorétique sont présentés ci-dessous [53].

- ionisation des groupements de surface :

Une particule peut posséder des groupements de surface de type acido-basique. La dissociation de ces groupements peut entraîner la création de charges à la surface de la particule.

Par exemple, dans le cas d'un oxyde métallique (M) possédant des groupements hydroxyle (-OH) à sa surface, les réactions d'ionisation ayant lieu sont les suivantes :

$$M - OH + H^+ \rightarrow M - OH_2^+ \quad (41)$$

$$M - OH + OH^- \rightarrow M - O^- + H_2O \quad (42)$$

Il existe un pH pour lequel la particule possède une charge nette de surface nulle. Ce pH est appelé point isoélectrique et correspond dans ce cas au point de charge nulle. En modifiant le pH du milieu, il est possible d'imposer le signe de la charge de surface des particules. Pour un pH plus faible que le point isoélectrique, la particule sera chargée positivement ; par opposition, la charge de surface sera négative pour un pH supérieur au point isoélectrique.

- adsorption d'ions

Des espèces peuvent s'adsorber spécifiquement à la surface de particules entraînant la création de charges de surface.

- dissolution préférentielle

Dans le cas d'un cristal introduit dans un milieu aqueux, il peut y avoir dissolution préférentielle d'un atome par rapport à l'autre. Si l'ion est un cation, alors la charge de surface créée sera négative.

- substitution isomorphe

Dans certains solides, un cation peut être remplacé par un cation de plus faible valence formant ainsi une charge de surface négative.

I.2. La longueur de Debye

La longueur de Debye (κ^{-1} ou λ_D) correspond à l'épaisseur moyenne de la couche diffuse. Elle correspond à la distance séparant le plan externe d'Helmholtz (PHE) et un point où le potentiel de surface est réduit de 1/exp(1) de sa valeur. L'épaisseur de la double couche électrochimique est généralement associée à la longueur de Debye malgré le fait que la couche diffuse couvre généralement 3 à 4 κ^{-1} [161].

$$\kappa^{-1} = \lambda_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r k_B T}{N_A e^2 \sum_i c_i^{\infty} z_i^2}} \quad (43)$$

Avec « ε_0 » la permittivité du vide (8,854 10^{-12} F.m^{-1}), « ε_r » la constante diélectrique relative, « k_B » la constante de Boltzmann (1,38 10^{-23} J.K^{-1}), « T » la température absolue (K), « N_A » le nombre d'Avogadro (6,022 10^{-23} mol^{-1}), « e » la charge élémentaire (1,602 10^{-19} C), « c_i^{∞} » la concentration de l'ion i de la solution électrolytique (mol.m^{-3}) et « z_i » la valence de l'ion i.Plus la force ionique augmente (charge et concentration ionique) et plus l'épaisseur de la double couche électrochimique, assimilée à κ^{-1}, diminue. Ainsi, pour de fortes concentrations en ions, la double-couche est « comprimée » entrainant une « déstabilisation » de la suspension.

I.3. Migration et Mobilité électrophorétique

Les différentes forces agissant sur une particule soumise à un champ électrique lors du processus de migration sont :
- une force motrice proportionnelle au champ électrique
- trois forces dites de « freinage » qui vont à l'encontre de la force motrice.

- La première force est liée à l'effet osmotique du milieu de dispersion (déplacement du liquide en sens contraire de la particule) présent autour des particules. La valeur de cette force diminue lorsque la taille des particules diminue.
- La seconde force concerne les frottements visqueux. Contrairement à la force de freinage par effet osmotique, une diminution de la taille des particules entraîne une augmentation des frottements visqueux ;
- Pour finir, la troisième force est une force de rappel issue du déplacement du nuage ionique en sens opposé aux particules, aussi qualifiée d'effet de relaxation.

Le modèle de Henry :

La mobilité électrophorétique permet de prendre en compte les différentes forces s'exerçant sur les particules. D'après Henry [162], l'expression de la mobilité électrophorétique rendant compte de la migration de particules sphériques et rigides dispersées dans un milieu est la suivante [161] :

$$\mu_e = \frac{2\,\varepsilon_0 \varepsilon_r \zeta}{3\eta} f(\kappa a) \quad (44)$$

Avec « ε_0 » la permittivité du vide (en $m^{-3}.kg^{-1}.s^4.A^2$) ; «ε_r » la constante diélectrique du solvant ; « ζ » le potentiel zêta des particules (en V), « η » la viscosité dynamique du milieu (en Pa.s) et « $f(\kappa a)$ » la fonction de Henry. Selon la thèse d'Orlyé [161], cette relation ne sera valable que pour des particules possédant une faible charge de surface ($\zeta < 25$ mV) et ne tient pas compte de l'effet de relaxation (force de rappel due au nuage ionique).

Le terme (κa) de la fonction de Henry représente le produit de « κ » qui est l'inverse de la longueur Debye (en m^{-1}) par « a » le rayon des particules (en m). La fonction de Henry peut prendre des valeurs entre 1 et 1,5 quand le produit κa varie de 0 à l'infini [161]. Dans le cas où le produit $\kappa a \ll 1$, l'épaisseur de la double couche électrochimique est grande devant le rayon de la particule, correspondant à un milieu non polaire de faible force ionique. La fonction de Henry est alors égale à 1 (approximation de Hückel). La mobilité électrophorétique est dans ce cas-là formalisée par l'équation de Hückel :

$$\mu_e = \frac{2\,\varepsilon_0 \varepsilon_r \zeta}{3\eta} \quad (45)$$

Dans le cas où le produit $\kappa a \gg 1$, la fonction de Henry prend la valeur de 1,5 - approximation de Smoluchowski souvent utilisée dans les dispersions aqueuses [161].

I.4. Le nombre de Wagner

La répartition des lignes de courant sur l'électrode de dépôt va influencer de manière importante l'homogénéité des épaisseurs de revêtements obtenus. Le nombre adimensionnel de Wagner est défini comme le rapport entre la résistance de polarisation sur la résistance de l'électrolyte (ou inversement en termes de conductance) :

$$W_a = \frac{R_{polarisation}}{R_{électrolyte}} = \frac{G_{électrolyte}}{G_{polarisation}} \quad (46)$$

Dans le cas où la résistance de l'électrolyte est grande devant la résistance de polarisation alors le nombre de Wagner est très inférieur à 1 et la répartition des lignes de courant est dominée par la résistance ohmique entre les électrodes. La répartition du courant est dite « primaire » et est uniquement dirigée par la géométrie des électrodes.

Dans le cas inverse où la résistance de polarisation est très grande devant la résistance de l'électrolyte alors W_a est très supérieure à 1. La répartition des lignes de courant, dominée par la résistance à l'interface. Elle devient plus uniforme le long de la surface de l'électrode et est indépendante de la géométrie des électrodes. Il en découle alors la notion de distribution « secondaire ». C'est ce type de distribution qui est recherchée afin d'obtenir des dépôts d'épaisseurs uniformes et indépendantes de la géométrie de cellule.

Dans le domaine des dépôts électrolytiques, deux leviers permettent d'avoir $R_{polarisation} \gg R_{électrolyte}$. Le premier levier est l'ajout de complexants qui permettent d'augmenter la surtension de dépôt et d'accroître la résistance de polarisation par inhibition du transfert de charge. Le second est le choix de milieux aqueux et l'utilisation de sels support en excès dont le rôle est de diminuer la résistance de l'électrolyte.

Concernant les dépôts électrophorétiques, même si le courant observé n'est généralement pas consommé pour la réalisation de réactions faradiques d'oxydo-réductions, il est concevable d'avoir un raisonnement similaire pour envisager la répartition des lignes de champ. En effet, le nombre de Wagner représente le rapport de la conductance de l'électrolyte sur celle de la polarisation de l'électrode de dépôt. Ce nombre est très similaire avec le rapport $\sigma_{sus}/\sigma_{dep}$ utilisé dans le domaine des dépôts électrophorétiques. Par contre, le seul levier qui permet d'augmenter le rapport des conductivités se traduit par l'ajout d'ions dans la suspension.

I.5. Intérêts de suspensions sans ions

A noter que l'utilisation de suspensions sans additifs ioniques peut avoir des intérêts pour des applications spécifiques, notamment les dépôts autosupportés [81]. Ces types de suspensions présentent de très faibles différences de potentiel dans le dépôt ce qui permet d'obtenir des épaisseurs de dépôt qui ne sont pas limitées par la résistivité du dépôt. Ainsi, tant que l'approvisionnement en matière est effectif, la masse de dépôt augmente linéairement dans le temps et il est possible d'obtenir des dépôts de plusieurs mm d'épaisseur. Cependant, dans le cas de suspensions à très faible pouvoir de pénétration, les géométries, dimensions et espacement des électrodes, influent de manière très importante l'uniformité des épaisseurs obtenues. Les auteurs ont donc recours à un logiciel de modélisation afin d'optimiser la géométrie de cellule pour obtenir un champ électrique relativement uniforme, alors que l'électrode de dépôt est un simple cylindre [81]. Ceci montre bien que l'utilisation de suspensions à fort pouvoir de pénétration est nécessaire pour revêtir des pièces de forme complexe.

II. Annexes au Chapitre 2

II.1. Mesure du champ électrique dans la suspension

Il existe trois méthodes de détermination du champ électrique dans la suspension E_{sus} au cours d'un dépôt électrophorétique. La première méthode consiste à calculer le champ électrique dans la suspension à partir des réponses en courant $E_{sus} = \left(j(t)E_{app}\right)/j(t=0)$ [131]. Cette technique fait l'hypothèse que la réponse en courant mesurée au temps initial (t → 0) correspond au courant traversant la cellule qui à ce moment-là est composée d'une chute de potentiel aux bornes de ces électrodes uniquement due à la résistance de la suspension. La deuxième grande hypothèse est que la résistance de suspension est considérée comme constante au cours du dépôt électrophorétique. Ceci n'est généralement pas le cas, mais malgré tout une mesure de la conductivité de la suspension avant et après le DEP permet d'estimer l'évolution de la résistance. La deuxième méthode consiste à mesurer en temps réel la conductivité de la suspension dans un circuit extérieur à la cellule de DEP et de calculer $E_{sus} = j/\sigma_{sus}$ [82]. Cette méthode présente le désavantage de nécessiter un circuit de mesure externe de la conductivité. Ceci requiert un montage composé d'une pompe pour récupérer la suspension et ensuite la ré-injecter dans la cellule. Ce type de montage est complexe et assez lourd à mettre en place. La troisième et dernière méthode utilisée est la mesure de la tension entre une sonde – jouant le rôle d'électrode de référence – et une des deux électrodes de la cellule [53]. Un des désavantages est que les suspensions sont généralement composées de solvants organiques et donc l'utilisation d'électrodes de référence classiques n'est pas possible. C'est pourquoi des matériaux métalliques sont utilisés (Ag, Al, Inox) faisant intervenir la notion d'électrode de quasi-référence. Il faut aussi que l'impédance d'entrée du système de mesure de la tension soit grande devant la résistance mesurée. Sinon, la sonde devient une électrode de dépôt secondaire.

III. Annexes au Chapitre 3

III.1. Réponses en courant pour la suspension à base d'éthanol

Le traitement des réponses en courant a été réalisé en s'appuyant sur le modèle résistif et le modèle diffusif développés par Baldisserri *et al.* [74].

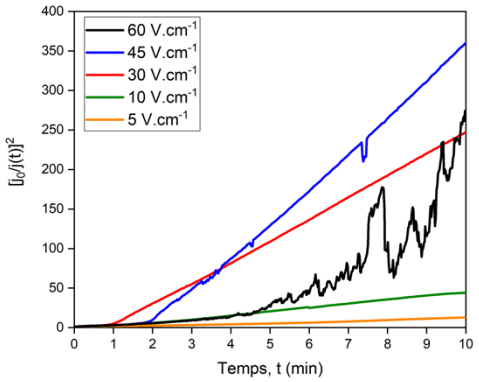


Figure 166 : Evolution de $[j_0/j(t)]^2$ en fonction du temps pour la suspension à base d'éthanol

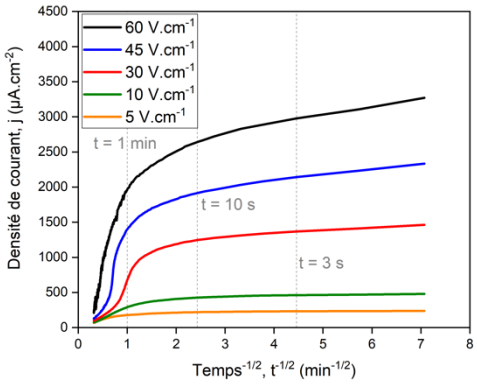


Figure 167 : Evolution de j(t) en fonction de $t^{-1/2}$ pour la suspension à base d'éthanol

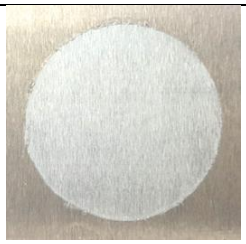
Les courbes de la Figure 166 montrent que le rapport $[j_0/j(t)]^2$ varient linéairement avec le temps de dépôt, contrairement aux courbes j(t) = f($t^{-1/2}$) de la Figure 167. L'analyse des courbes montre que la diminution de la densité de courant observée pour chaque valeur de champ électrique appliqué, est liée à la résistivité du dépôt en train de croître.

IV. Annexes au Chapitre 4

IV.1. Elaboration en seule étape

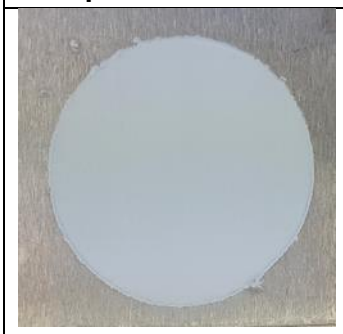
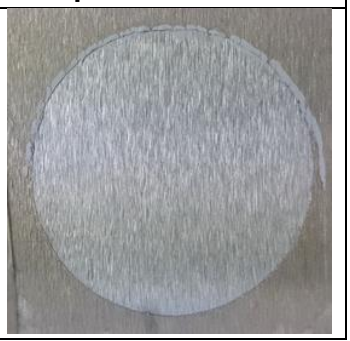
Des essais d'ajouts de précurseurs sol-gel directement dans une suspension de propan-2-ol pur sont testés. Le pourcentage volumique en précurseur alcoxyde de silicium introduit dans la suspension est défini par $V_{précurseur}/(V_{précurseur} + V_{propan-2-ol})$. Les essais sont réalisés à 30 V.cm^{-1} pendant 10 min.

Tableau 53 : Photographies des essais de DEP avec l'ajout de précurseurs alcoxyde de silicium

0,5 %vol GPTES	2,5 %vol GPTES
	
2%vol TEOS	**4%vol TEOS**
	

Les dépôts obtenus à 0,5 $\%_{vol}$ GPTES et 2 $\%_{vol}$ de TEOS (Tableau 53) ne présentent pas d'amélioration significative de la tenue mécanique du dépôt avant ou après un traitement thermique (420 °C, 4h, air, 100°C/h, inertie). Ce résultat s'explique par l'absence d'eau, n'entrainant pas de réactions d'hydrolyse et de condensation conduisant à la formation d'un réseau polymérique. Une quantité d'eau correspondant à un taux d'hydrolyse de 12 est ensuite ajoutée dans la suspension à 2 % vol de TEOS additionné.

Tableau 54 : Photographies des essais de DEP en fonction du temps de maturation

Temps maturation 0 h	Temps maturation 3 h	Temps maturation 24h
		

D'après le Tableau 54, pour un temps de maturation de 3 h, les oligomères dans la suspension sont des chaines polymères de faible longueur, n'impactant pas la migration des particules d'aluminium. Pour un temps de maturation de 24 h, le réseau polymérique a eu le temps de se former et des chaines sont longues et bloquent la mobilité des particules, empêchant le dépôt électrophorétique. En effet, l'avancement des réactions d'hydrolyse et de condensation, et donc de la formation du réseau, est dépendante du temps de maturation. Finalement, le temps de vie de la suspension est limité à quelques heures.

IV.2. Essai en BSN sur revêtements non compactés

Les photographies des revêtements de référence non compactés, après 168 h d'exposition au brouillard salin neutre, sont présentées dans le Tableau 55.

Comme montré dans le Tableau 55, la partie visible en couleur verte correspond au masque présent sur les éprouvettes. Le revêtement MCF-NC présente des traces de corrosion de l'acier sous-jacent visibles sur la partie périphérique de l'éprouvette. Pour le revêtement SW-NC, un « voile » de corrosion du substrat acier est visible à la surface de l'échantillon. Les produits de corrosion sont accumulés sur la partie basse des éprouvettes, après écoulement par gravité.

Tableau 55 : Photographies des revêtements non compactés à t0+168h d'exposition en BSN

MCF-NC	SW-NC
	

Title: Development of a high temperature anticorrosion coating for steel parts operating until 450°C and complying with REACH regulation

Abstract: Sacrificial “high temperature” coatings, currently used to protect turbomachine steel parts from corrosion, are applied by spray of inorganic paints containing hexavalent chromium compounds. As chromium trioxide is forbidden in Europe by REACH regulation since 21 september 2017, it is necessary to develop new performant coatings more efficient than the current paint system. Furthermore, paint application by spray display important limitations and serious difficulties of implementation on larges pieces with complex geometries. It is to address these two issues – formulation and application – that this thesis work has been undertaken. The objective of this thesis is to develop an elaboration method of anticorrosion “high temperature” on steel meet REACH requirements and permitting realize uniform thickness deposit onto complex shape part. Coating elaboration process developed during this thesis is composed of several steps. **The first step** is the electrophoretic deposition of aluminum particles deposit acting as sacrificial cathodic protection toward steel substrate. During this thesis work, two suspension formulations, with different physico-chemical characteristics, have been studied. A two plane and parallel electrode cell have been set up to investigate process parameters (deposition time and applied electric field) influence on thickness and microstructure deposit. Hull cell deposits, electric field over the suspension measurement and 2D simulation have been performed to select the most suitable suspension formulation for obtaining uniform thickness deposit onto complex shape part. **The second coating elaboration step** is dedicated to the incorporation of inorganic binder by liquid sodium silicate impregnation. Mechanical resistance coatings are obtained by particles linking together and with the steel substrate. However, as-obtained coatings are porous and insulating. Operational conditions of binder incorporation have been optimized regarding the coating mechanical strength associated with the next step. **The third step** is a mechanical densification by media projection on the coating. Aluminum particles are percolated and electrical conduction paths are obtained. The obtained coatings are dense and cathodic protection is effective. Developed coating during thesis work meet anticorrosion requirement specifications, 1 000 h in neutral salt spray test. A new accelerated evaluation method, assessing sacrificial performances by electrochemical polarization, has been proposed during this thesis to replace the salt spray test. Evaluation time is lowered from several tens of hours to few hours for the new test. Finally, first process transfer tests from plane electrode to a complex shape part have been performed. Optimization of the cell geometry has been preliminary realized by COMSOL software simulation.

Key words: Anticorrosion coating, Electrophoretic deposition, Complex shape

Titre : Développement d'un revêtement haute température anticorrosion pour des pièces en acier fonctionnant jusqu'à 450 °C et respectant la réglementation REACH

Résumé : Actuellement, les revêtements « haute température » sacrificiels utilisés pour protéger certaines pièces de turbomachines en acier de la corrosion sont appliqués par pulvérisation de peintures inorganiques chromatées impactées par la réglementation REACH. Il est nécessaire de développer de nouveaux revêtements compatibles avec cette réglementation. L'application par pulvérisation de ces peintures s'accompagne de difficultés d'obtention de revêtements d'épaisseurs uniformes à la surface de grandes pièces de géométries complexes. L'objectif de cette thèse est de développer une méthode d'élaboration de revêtement « haute température » anticorrosion sur acier respectant la réglementation REACH et permettant de réaliser des dépôts d'épaisseur uniforme sur des pièces de forme complexe. Le processus d'élaboration du revêtement développé au cours de cette thèse est composé de trois étapes. **La première étape** est dédiée au dépôt électrophorétique de particules d'aluminium jouant le rôle de protection cathodique sacrificielle vis-à-vis du substrat en acier. Au cours de ces travaux de thèse, deux formulations de suspension, disposant de caractéristiques physico-chimiques différentes, ont été étudiées. Une étude sur géométrie plane a permis de définir l'influence des paramètres procédés permettant d'obtenir les épaisseurs cibles. Les essais conduits ont permis d'aboutir à une formulation optimisée. La **seconde étape** d'élaboration est consacrée à l'ajout d'une matrice inorganique via une étape d'imprégnation de silicate de sodium, afin d'obtenir une tenue mécanique du revêtement suffisante. Les revêtements obtenus restent cependant poreux et isolants électriquement. Les conditions opératoires d'incorporation du liant ont été optimisées en lien avec la tenue des revêtements à l'étape densification. La **troisième étape** est dédiée à la percolation des particules d'aluminium et la création de chemins de conduction électrique. Cette opération de densification a été réalisée par projection mécanique d'un média sur les revêtements (aussi appelée compactage). Cette étape a pour conséquence une activation de la protection cathodique. Les revêtements développés au cours de la thèse permettent d'offrir une résistance pour au moins 1 000 h à l'essai d'exposition en Brouillard Salin Neutre (BSN). Une nouvelle méthode d'évaluation accélérée des performances sacrificielles, basée sur la polarisation anodique, est proposée au cours de la thèse afin de proposer une méthode complémentaire à l'essai de Brouillard Salin Neutre. Cette approche permet de réduire significativement les durées d'évaluation des performances anticorrosion des revêtements développés. Enfin, les premiers essais de transfert du procédé de l'éprouvette plane vers une pièce de forme complexe ont été réalisés.

Mots clés : Revêtement anticorrosion, dépôt électrophorétique, forme complexe