

Amélioration de la conductivité électrique transverse de revêtements d'oxydes formés par oxydation micro-arcs sur alliage d'aluminium

Hugou, Alexandre ; Roche, Jérôme ; Lenormand, Pascal ; Arurault, Laurent*

CIRIMAT - Université de Toulouse, CNRS, UT3 – Paul Sabatier, 118 route de Narbonne,
31062 Toulouse Cedex 09, France

* Auteur correspondant : laurent.arurault@univ-tlse3.fr

L'Oxydation Micro-Arcs (OMA) est un traitement de surface électrochimique qui permet de protéger un substrat métallique en appliquant une forte densité de courant entre l'échantillon et une contre-électrode, et qui entraîne la formation d'une couche d'oxyde, agissant comme un isolant électrique. Le courant élevé induit une montée en tension importante qui crée des ruptures diélectriques de la couche d'oxyde formant ainsi des arcs électriques (c'est-à-dire un plasma) visibles à la surface de l'échantillon [1].

Dans ce travail, le traitement OMA de l'aluminium est étudié. La couche d'oxyde d'aluminium (c'est-à-dire principalement des phases allotropiques Al_2O_3 [2]) recouvre le substrat et le protège contre les effets de la corrosion et de l'usure. Bien que le procédé OMA soit souvent comparé au traitement d'anodisation [3], il existe des différences tant du point de vue du procédé que du revêtement obtenu. Par exemple, le procédé OMA ne nécessite généralement pas de prétraitement et/ou de post-traitement, et les électrolytes n'utilisent que des composés chimiques conformes à la réglementation REACH [4]. Tous ces aspects justifient l'intérêt actuel pour le traitement OMA, même s'il implique une plus grande consommation d'énergie.

Les revêtements OMA habituellement préparés sur des substrats en aluminium sont des isolants électriques. Cependant, en raison d'applications industrielles spécifiques, il serait intéressant d'élaborer des revêtements ayant les propriétés habituelles (en usure et anticorrosion), mais aussi une conductivité électrique transversale (c-à-d. du revêtement vers le substrat) significative. Ce défi scientifique est l'objectif principal du projet CAMFRE (ANR21-CE08-0029 [5]), soutenu financièrement par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR), et réunissant un consortium de laboratoires académiques (IJL, LGC, CIRIMAT) et d'industriels (Amphenol-Socapex, Souriau, Radiall, TE Connectivity, tous membres du Connectors Manufacturing Group (CMG)).

La stratégie de notre consortium pour améliorer la conductivité électrique transversale réside dans l'insertion de particules conductrices [6] pendant la croissance des revêtements OMA. Notre présentation montrera des résultats obtenus au CIRIMAT, concernant les traitements OMA d'alliages d'aluminium, sans et avec particules métalliques en suspension dans l'électrolyte.

Références

- [1] F. Jaspard-Mécuson et al., *Surf. Coat. Technol.*, **2007**, 201, 21, 8677- 8682.
- [2] J. Kighelman et al., *Proc. ICPADM*, 19-23 July 2009, Harbin (China), **2009**, 1-3, 1110.
- [3] F. C. Walsh et al., *Trans. Inst. Met. Finish.*, **2009**, 87, 3, 15.
- [4] M. Laveissière et al., *Surf. Coat. Technol.*, **2019**, 361, 50.
- [5] <https://anr.fr/Projet-ANR-21-CE08-0029>.
- [6] X. Lu et al., *Surf. Coat. Technol.*, **2016**, 307, 1165- 1182.

Exploring sol-gel sealing capabilities for PEO-coated AA2024-T3 and AA2198-T851 aluminum alloys: Electrochemical and Wear investigations

Sajjad Akbarzadeh^{a,b}, Rafael Emil Klumpp^a, Alexandre Mégret^{a,b}, Védi Dupont^c, Véronique Vitry^b, Marjorie Olivier^a

^a *Materials Science Department, Faculty of Engineering, University of Mons, 20, Place du Parc, 7000 Mons, Belgium*

^b *Metallurgy Department, Faculty of Engineering, University of Mons, 20, Place du Parc, 7000 Mons, Belgium*

^c *Belgian Ceramic Research Centre (BCRC), Avenue Gouverneur Cornez 4, B-7000 Mons, Email : marjorie.olivier@umons.ac.be*

Widely employed in the aerospace sector, the 2xxx aluminum alloys are recognized for their high strength. Their main alloying compound is copper inducing the formation of intermetallics which increase their mechanical properties and their susceptibility to localized corrosion. In AA2024-T3 alloy, two primary types of particles emerge including the S-phase, consisting of Al₂CuMg, and particles containing Fe, Cu, Al, and Mn expressed as Al₆(Cu, Mn, Fe). The AA2198-T851 alloy stands as a representative of third-generation aluminum alloys, characterized by its composition comprising elements such as Al, Cu, and Li, alongside traces of Mg, Ag, and Zn. To overcome the localized corrosion in such alloys, some strategies have been reported in which surface treatment plays a crucial role. In contrast to anodizing, the plasma electrolytic oxidation (PEO) technique involves higher voltage, leading to species diffusion, plasma reactions, and electrochemical reactions. Considering the intrinsic porosity in layers generated via the plasma electrolytic oxidation process, sol-gel coatings have gained a lot of attention for their environmentally friendly and robust protective qualities when applied as a post-treatment^{1,2}. In this study, a hybrid sol-gel layer (30% V/V) obtained from tetraethoxysilane (TEOS) and 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPTMS) sol-gel solution was applied on both alloys previously covered by an optimized PEO layer using a solution containing sodium silicate and potassium hydroxide solution as electrolyte. The sealing capabilities of the sol-gel layer were scrutinized for the PEO coating applied on AA2024-T3 and AA2198-T851 aluminum alloys. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) and Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM) confirmed that for the same operating conditions, the morphological properties of the PEO coating depend on the substrate nature and play a key role in the corrosion protection given by such duplex coatings.

References

- (1) Akbarzadeh, S., Sopchenski Santos L., Vitry V., Paint Y., Olivier M.-G., *Surface & Coatings Technology* **2022** 434, 128168
- (2) Akbarzadeh, S., Paint Y., Olivier M.-G., *Electrochimica Acta* **2023** 443, 141930

Mise au point d'un procédé d'électropolissage d'implants médicaux en alliage de titane obtenus par fabrication additive

Lylian Miraglio, Stéphane Reculosa, Jérôme Berjonneau et Laurent Bouffier

ISM, Univ. Bordeaux, CNRS, Bordeaux INP, Site ENSMAC, 16 Av. Pey Berland, Pessac, France

STRYKER SPINE, 17 Chem. de Marticot, 33610 Cestas, France
lylian.miraglio@u-bordeaux.fr

La fabrication additive offre de nombreux avantages par rapport aux procédés traditionnels, notamment la possibilité de produire des pièces de géométrie complexe avec un grand choix de matériaux. Cette technique a suscité un intérêt croissant dans les domaines aéronautique et médical pour l'impression de pièces en TA6V, alliage de titane dit de grade V et particulièrement résistant à la corrosion. La société STRYKER, qui fabrique et commercialise des implants et prothèses médicales s'est alors lancé le défi d'imprimer ces pièces uniques par le procédé de fusion sur lit de poudre. Cependant, ce procédé génère des pièces présentant un état de surface très rugueux ($R_a \sim 10$ à $30 \mu\text{m}$). Cette rugosité de surface élevée réduit la tenue en fatigue des pièces en raison de l'apparition de fissures dans ces irrégularités de surface, aspérités pouvant aussi être le siège de contaminations difficiles à éliminer. Enfin, cette rugosité est également source de frottements importants sur les pièces ainsi que d'un état de surface mat et terne.

De nombreux procédés de polissage existent actuellement mais aucun n'est adapté au traitement de pièces présentant une telle rugosité. Quand elles sont destinées à devenir des implants médicaux, le polissage de ces pièces issues de la fabrication additive est pourtant un traitement indispensable. Si l'électropolissage par dissolution anodique est un procédé de traitement de surface soustractif qui a montré un grand potentiel ces dernières années, les électrolytes utilisés sont principalement des acides de Brönsted forts qui présentent un danger pour l'utilisateur et sont nocifs pour l'environnement. L'un des enjeux principaux du domaine consiste donc à adapter le procédé à l'usage d'un électrolyte plus « vert ».

Bien que la composition chimique du bain soit le plus déterminant, le procédé d'électropolissage est influencé par un grand nombre de paramètres tels que la température et l'agitation du bain, le potentiel ou le courant imposé. Une compréhension approfondie des principes électrochimiques impliqués est alors cruciale pour assurer un étroit contrôle du procédé. Pour cela, des techniques électrochimiques telle que l'acquisition de courbes d'intensité/potentiel peuvent être employées pour caractériser finement l'électroactivité de l'électrolyte et du matériau d'électrode ainsi que pour identifier certains des sous-produits de réaction. Les conditions optimales de traitement peuvent être définies comme celles qui offrent un traitement homogène sur tout type de géométrie avec un impact dimensionnel minimal. D'un point de vue esthétique, les pièces traitées doivent être extrêmement brillantes avec une finition de surface proche du poli miroir. En outre, le substrat doit conserver une très bonne résistance mécanique et ne doit pas être contaminé en surface par les produits utilisés lors du traitement. Nous présenterons les résultats obtenus dans le cadre de ce projet de recherche collaboratif avec la société STRYKER.

Electrochemical multi-technique measurement of corrosion rate for geological disposal application

M. VALAY^a, V.MAILLOT^b, G.CHARRIER^b, J. BERTRAND^b

a) OrigaLys ElectroChem, 555 chemin du Bois, 69140 Rillieux-La-Pape, France

b) Andra, 1/7 rue Jean Monnet, F-92298 Châtenay-Malabry, France

Maxime.valay@origalys.com

The French National Radioactive Waste Management Agency (Andra) is responsible for the Cigéo project (Industrial underground radioactive waste disposal) dedicated to dispose high and intermediate level long-lived radioactive waste in a deep geological disposal facility at 500 m depth drilled in a very stiff clay Callovo-Oxfordian claystone (Cox). Since 1999, Andra has been carrying out investigations at its Underground Research Laboratory (URL), in Meuse/Haute-Marne, to study and support the design and development of the underground disposal facility.

High Level Waste (HLW) disposal cell concept consists of a hundred meters long micro-tunnel, with a carbon steel (CS) casing measuring approximately 60 - 70 cm in diameter. The initial annular space between the outer surface of the casing and the host rock is filled with a cement based grout called MREA. The MREA imposes corrosion-limiting environmental conditions. This cement grout aims to buffer the acidic transient resulting from the release of acidity in the pore water due to the oxidation of sulfur-based minerals. Real-time Monitoring of Carbon steel corrosion in this low-pH material is required.

A non-destructive electrochemical monitoring system has been developed. The system is based on a unique three-electrodes device elaborated with the same metal as the micro-tunnel casing of the cell, namely API 5L X65. Corrosion rates are measured using an electrochemical multi-technique capabilities instrument.

In this paper, measurements conducted in the URL on a specific demonstrator will be shown. Results of non-destructive methods such as Open Circuit Potential (OCP), Linear Polarisation Resistance (LPR), Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) and Harmonic Distortion Analysis (HDA) will be discussed as well as the performance obtained with 70 m electrodes cable.

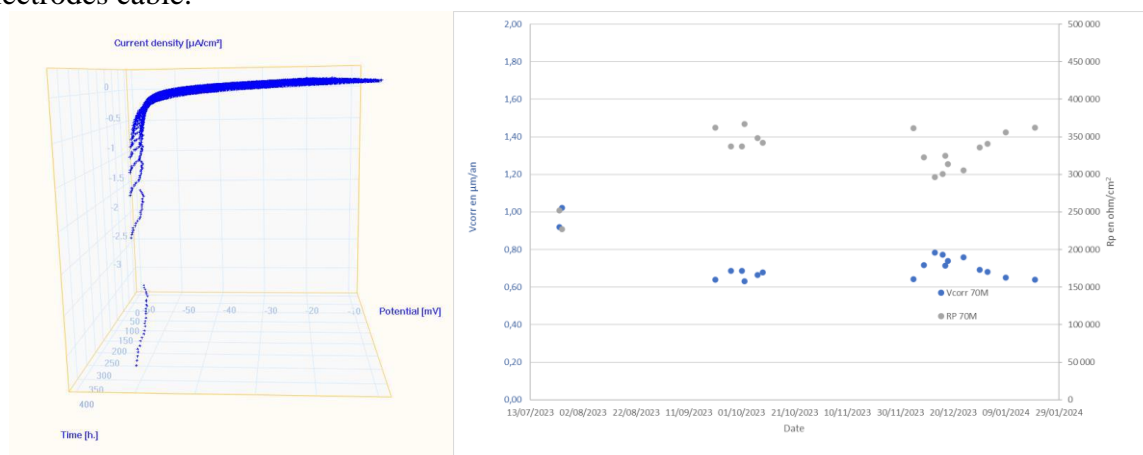


Figure 1 : Evolution of corrosion rate and polarisation resistance of an API 5L X65 electrode immersed in a cement as a function of time.

Patterning Organic Layers using Protected Aryl Diazonium Salts

Max Taras^a Jiayang Lin,^b Paula A. Brooksby,^c Jean-François Bergamini,^a Philippe Hapiot,^a Corinne Lagrost,^a Dongping Zhan^b and Yann R. Leroux^a

^a Univ Rennes, CNRS, ISCR – UMR 6226, F-35000 Rennes, France

^b State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, and Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China

^c School of Physical and Chemical Sciences and MacDiarmid Institute for Advanced Materials and Nanotechnology, University of Canterbury, Christchurch8041, New Zealand
max.taras@univ-rennes1.fr

Discovered in the early 1990's by Pinson and co-workers [1], the (electro-) reduction of aryl diazonium salts is a powerful technique that allows the surface functionalization of various materials from conductors, semiconductors to insulators. The reduction of aryl diazonium ions leads to aryl radical formation concomitant with the loss of N₂. The high reactivity of aryl radicals allows for the rapid (seconds to minutes) and robust grafting of aryl moieties onto the surface of interest. This technique has been used for many applications, namely sensors and biosensors to active plasmonic devices. [2] Especially in this context, new patterning strategies are needed in order to realize the full potential of aryl diazonium grafting,

Here we propose the synthesis and use of two new aryl diazonium salts. The first one bears a photo-labile protecting group which can be deprotected using soft UV light (365 nm) for patterning with classical photolithographic techniques. The second one features an electro-labile protecting group that can be easily deprotected electrochemically, then dedicated to electrochemical assisted patterning by using scanning electrochemical cell microscopy (SECCM) for instance. Both deprotected organic layers can be easily post-functionalized in order to graft a wide range of (bio) molecules.

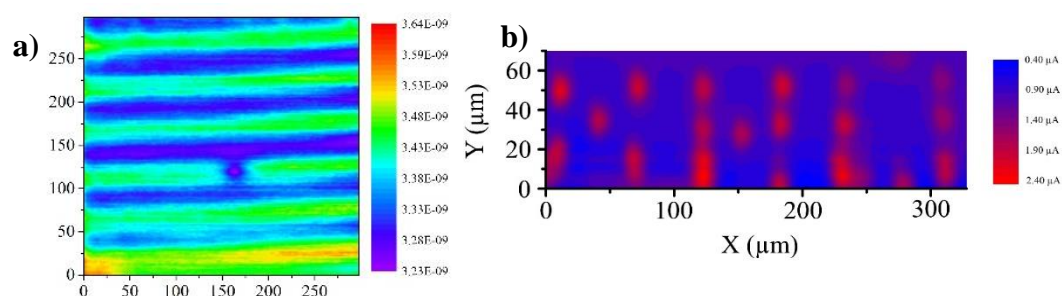


Figure 1. **a)** Scanning electrochemical microscopy (SECM) image of patterned functionalized gold surface using dopamine (1 mM) as redox mediator in H₂SO₄ aqueous solution and 5 μm radius Pt microelectrode 8 μm above the substrate; **b)** SECM image recorded with dopamine (1 mM) in 0.1 M H₂SO₄ solution, after patterning organic film generated by the electroreduction of aryl diazonium salt bearing electro-labile protecting group, with scanning electrochemical cell microscopy (SECCM) a “XMU” motif.

References

- [1] Delamar, M.; Hitmi, R.; Pinson, J.; Saveant, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114* (14), 5883.
- [2] V. Stockhausen, P. Martin, J. Ghilane, Y. R. Leroux, H. Randriamahazaka, J. Grand, N. Felidj, J.C. Lacroix. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10224.

Etude de la résistance à la corrosion par SECM de couches de conversion chimique pour des applications aéronautiques.

Hugo Klinklin^a, Romain Noiville^b, Junsoo Han^a, Julie Ducrot^b, Carlos M. Sánchez-Sánchez^{a,*}

^aCNRS, Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques (LISE), Sorbonne Université, 4 place Jussieu, Paris F-75005, France

^bSafran Tech, Rue des Jeunes Bois Châteaufort CS80112, Magny les Hameaux 78772, France
Email : hugo.klinklin@sorbonne-universite.fr

Les alliages d'aluminium, par exemple les séries 2000 et 7000, sont couramment utilisés dans le domaine de l'aéronautique pour leurs propriétés mécaniques intéressantes, mais sont sensibles à la corrosion. En effet, de la corrosion localisée est souvent observée en raison de sa microstructure complexe et de ses phases intermétalliques qui servent parfois d'anode locale qui accélérerait la corrosion par couplage galvanique. Les traitements de conversion chimiques au chromate sont couramment utilisés afin d'améliorer la résistance à la corrosion des alliages d'aluminium [1] grâce à la formation d'un film d'oxyde riche en chrome relativement homogène et une bonne capacité auto-cicatrisante conférée par la présence de Cr(VI) [2]. Cependant, ces traitements de conversion chimique à base de Cr(VI) ont été progressivement remplacés par l'Union Européenne et ils seront totalement interdits à partir de 2024, en raison de leur propriété cancérigène et génotoxique causant des dommages irréversibles à la santé des organismes vivants.

Le but de cette étude est de comparer la résistance à la corrosion de plusieurs couches de conversion chimique alternatives à base de Zr et de Cr(III) appliqués sur un alliage d'aluminium 2024-T3. Pour cela, des analyses ont été réalisées à l'aide du microscope électrochimique à balayage (SECM). Cette technique a déjà été utilisée pour des études de corrosion d'alliages formant une couche passive [3-6], mais rarement dans le cadre de l'étude de couches de conversion chimique sur alliage d'aluminium. Des changements de réactivités locales ont été observés en se servant de l'analyse des courbes d'approches SECM. Différents traitements de sensibilisation ont été appliqués sur les échantillons avant d'étudier leur réactivité locale à l'aide d'analyse des courbes d'approche du SECM. Comparée à d'autres méthodes conventionnelles, cette méthodologie présente l'avantage d'être simple à utiliser et de procurer une détection plus précoce des défauts de la couche. L'automatisation de l'acquisition des courbes d'approche permet la réalisation d'un grand nombre de mesures et de développer une analyse statistique pour déterminer quelles sont les couches de conversion chimique les plus résistantes à la corrosion.

Références

- [1] O. Gharbi *et al.*, *Encyclopedia of Solid-Liquid Interfaces*, **2024**, 532.
- [2] M. Kendig *et al.*, *Surface and Coatings Technology*, **2001**, 140, 1.
- [3] R. M. Souto *et al.*, *International Journal of Electrochemical Science*, **2012**, 7, 7404.
- [4] U. M. Tefashe *et al.*, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2014**, 720-721, 121.
- [5] N. A. Payne *et al.*, *Corrosion*, **2017**, 73, 759.
- [6] A. Asserghine *et al.*, *Electrochimica Acta*, **2023**, 441, 141775.

La protection cathodique au service de la durabilité des ouvrages et remède aux erreurs de conception pour lutter contre la corrosion environnementale des ouvrages de production électrique à EDF

TREVIN Stéphane

^a *EDF Hydro - Division Technique Générale*
Département Mécanique - Service Analyse des Systèmes thermiques
134 Rue de l'étang - 38950 SAINT MARTIN LE VINOUX
Stephane.trevin@edf.fr

Résumé

Les ouvrages de production électrique au sein du groupe EDF sont diversifiés et font appel à l'énergie nucléaire, hydraulique, fioul, gaz, éolienne et photovoltaïque. Les ouvrages nécessitent des systèmes de refroidissement des organes tournants et des systèmes de sûreté. Les centrales dites cycle combinée gaz utilisent du gaz à forte pression pour la formation de chaleur et les tuyauteries sont enterrées. De même ce sont environ 600 conduites forcées en acier qui permettent d'alimenter les usines de production hydrauliques dont une bonne partie sont enterrées également pour tout ou partie.

Ces systèmes de refroidissement ou ces conduites enterrées subissent l'agression chimique liées à l'environnement sur les aciers. Diverses stratégies de maintenance ont été mises en œuvre soit à la conception soit au cours du temps au regard de la dégradation par corrosion.

Cette présentation focalise sur l'utilisation de la protection cathodique sur quelques ouvrages des domaines nucléaire, hydraulique et thermique avec un regard industriel qui souligne les choix techniques, les formations internes et externes, les paramètres suivis par les opérateurs, l'appui des prestataires...

Nous passerons en revue des exemples d'application sur des centrales nucléaires de bord de mer, sur des barrages hydrauliques et sur des conduites forcées en zone montagneuse.

Réactivité de l'acier du colis primaire des déchets métalliques radioactifs au contact des ciments phosphomagnésiens

Céline Cannes, Kim Le, Davide Rodrigues, Sylvie Delpech

Université Paris-Saclay, CNRS/IN2P3, IJCLab, 91405 Orsay, France
Email / Courriel de l'auteur présentant: celine.cannes@ijclab.in2p3.fr

Suite au démantèlement des anciens réacteurs nucléaires, des quantités importantes de déchets radioactifs de natures très diverses sont produites. Pour gérer les déchets métalliques réactifs de faible et moyenne activité, une des stratégies proposées est l'encapsulation dans un ciment, le tout contenu dans un colis primaire en acier. Dans ce cas, le risque majeur est la corrosion des métaux (déchets nucléaires et acier du colis primaire) par l'eau, conduisant à la formation d'hydrogène. Il est donc important de limiter les réactions de corrosion au sein du colis primaire pour assurer un confinement sûr de la radioactivité. Les ciments phosphomagnésiens (MPC), du fait du pH neutre de leur solution porale, sont proposés comme alternative intéressante aux ciments Portland pour conditionner les déchets métalliques trop réactifs à pH basique, comme par exemple l'aluminium.

Actuellement, des études en laboratoire sont menées sur les ciments phosphomagnésiens en utilisant des matières premières de qualité analytique qui proviennent d'un nombre restreint de fournisseurs. Ainsi, leur prix est de 50 à 100 fois supérieur à celui des ciments usuels. Des formulations ont été développées au laboratoire pour diminuer le coût des MPC afin de pouvoir les industrialiser, tout en maintenant les propriétés requises pour répondre au cahier des charges d'un confinement sûr des déchets métalliques radioactifs.

Dans ce contexte, une étude a été consacrée à la corrosion d'un acier bas carbone au contact de ciments MPC, avec la formulation correspondant au stockage le plus sûr des déchets Al (un des nombreux déchets FA) et dans le ciment MPC de formulation "bas coût". Les résultats obtenus par électrochimie (spectroscopie d'impédance électrochimique et voltammétrie cyclique) et par caractérisation de surface de l'acier après immersion dans le ciment montrent que l'acier est très stable dans la formulation de référence contenant de l'acide borique alors qu'il est corrodé dans la formulation "bas coût" contenant du thiosulfate.

Study of pitting corrosion of aluminum by coupling picosecond acoustic and electrochemical techniques

Cyrine LAMLOUM^{a, b*}, Oumâima GHARBI^a, Laurent BELLIARD^b,
Vincent VIVIER^a, Kieu NGO^a

^a Sorbonne Université, CNRS, Laboratoire de Réactivité de Surface (UMR 7197), 4 place Jussieu, 75005 Paris, France

^b Sorbonne Université, CNRS, Institut des NanoSciences de Paris (UMR 7588), 4 place Jussieu, 75005 Paris, France

cyrine.lamloum@sorbonne-universite.fr

Aluminum pitting corrosion is obviously the most dangerous corrosion type since it propagates rapidly within the material and can irrevocably damage structures. Monitoring pitting initiation and propagation is therefore essential to mitigate its long-term devastating effect. Electrochemical methods such as electrochemical impedance spectroscopy and electrochemical noise¹ are widely used to study or monitor corrosion, in the case of pitting corrosion however, they do not provide sufficient information on the morphology, localization, or temporal evolution of pits. Therefore, the exploration of complementary methods is of outmost interest to gain a deeper understanding of this phenomenon.

Alternative methods such as acoustic techniques have also been explored to study corrosion, aiming to monitor the progression of pitting corrosion over time. However, neither do they provide information about the evolution of the morphology and the size of pits over time.

Picosecond acoustics is an optical pump-probe method that exploits time-resolved reflectivity measurements to study the propagation of acoustic waves in a material. Rayleigh waves, a type of surface acoustic wave, are sensitive to the presence of defects near the surface.

The aim of this project is to study the early-stage of mechanism of pitting corrosion of aluminum and aluminum alloys by coupling electrochemical measurements (electrochemical impedance spectroscopy and electrochemical noise) with picosecond acoustic imaging.

To achieve this, a single pit is generated by locally injecting sodium chloride solution onto an Al working electrode under potentiostatic conditions². Electrochemical techniques are used to understand the kinetics of initiation and propagation of the pit. Additionally, picosecond acoustic technique, pump-probe method, is employed to determine the size and morphology of the pits by detecting the reflection of Rayleigh waves.

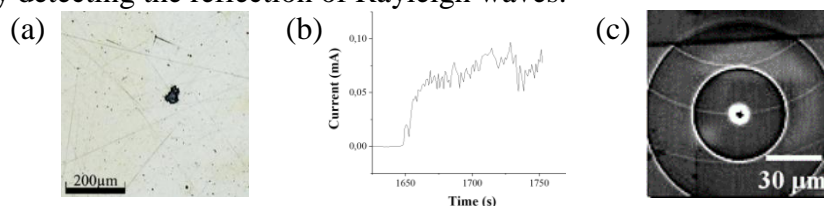


Figure 1: (a) single pit, (b) current measurement and (c) Reflection of Rayleigh wave
Typical results are shown in Figure 1. The generated pitting initiation and propagation is monitored by measuring the current variation. The size and shape of the pit are then characterized by picosecond acoustic technique. The coupling of electrochemical and acoustic techniques is under investigation to characterize in real-time the pitting corrosion evolution including passive film breakdown, pitting initiation and propagation.

References

- (1) Comas, C.; Huet, F.; Ngo, K.; Fregonese, M.; Idrissi, H.; Normand, B. *Corrosion Science* **2021**, 193, 109885.
- (2) Heurtault, S.; Robin, R.; Rouillard, F.; Vivier, V. *Faraday Discuss* **2015**, 180, 267.