REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU FACULTE DE GENIE DE LA CONSTRUCTION DEPARTEMENT GENIE MECANIQUE



En vue de l'Obtention du Diplôme Master en Génie mécanique Option : Science des matériaux



Anodisation de l'alliage d'aluminium AA2017, effet d'un faible champ magnétique et de l'ajout du glucose

Proposé et dirigé par : Dr. ZAZI. N

Réalisé par : BEN BAHA Chabane

Soutenue le 09/10/2012

PROMOTION 2011/2012

Remerciements

Tout d'abord je tiens à exprimer ma profonde gratitude en personnel mon père et ma mère et toute ma famille, grâce a leurs aide mon travail a vu le jour.

Je remercie mon promoteur **Mr N. ZAZI** d'avoir accepter de diriger ce travail et par son soutien et ses conseil pertinents, mais surtout d'avoir ménager sa peine et son temps pour mettre a ma disposition tout le moyen nécessaire. J'en suis très reconnaissant en vers lui pour son aide, ses conseils, sa compétence, mais aussi pour sa haute modesties.

Je tien a exprimer ma profond gratitude à tout le personnel du laboratoire d'électrotechnique de m'avoir aider en mettant a ma disposition tout les moyen du labo a leur tète Mr AKKACHA Salem.

Je remercie également Mr S. AZEM responsable du laboratoire de sciences des matériaux de L'UMMTO d'avoir accepter notre présence au sein de son siège. Je tiens aussi a remercier les membres des de ce laboratoire notamment **Mr M.NECHICHE et Mr.K, SAIDANI** pour leur services et patience.

Je suis également reconnaissant aux personnels de la bibliothèque de génie mécanique pour leur aide

Mes sincères remercîments vont a tous mes enseignant.

Je tiens à remercier tout ceux qui de près ou de loin m'on soutenu a réaliser ce travail en particulier **Mr RAHMANE Rachid** et **Mr SAAD Med Saad**

Enfin j'exprime ma gratitude aux membres de jurés qui ont accepté d'évaluer ce modeste travail de fin d'étude.

Dédicace

je dédie ce modeste travail en signe de respect, d'amour et de reconnaissance à :

mes propres parents, ma femme, mais sœurs et frères.

Comme je dédie ce travail à mes éducateurs et à tous ce qui m'ont guidé à réaliser ce travail et qui m'ont aidé durant mes études.

Sommaire

CHAPITRE I : ALUMINIUM ET SES ALLIAGES

Généralités sur l'aluminium	1
I. 1. Historique	1
I. 2. Fabrication d'aluminium	1
I.3. Production d'alumine	1
I. 4. Production de l'aluminium	2
. I.5. Alliages d'aluminium	2
I.5.1Les alliages de moulage	2
I.5.2 Les alliages corroyage .	3
I.5.2.1 Les alliages d'aluminium de la série 2000	4
I.5.2.1 .1 Alliage d'aluminium 2024	4
I.6 Caractéristiques chimique des alliages d'aluminium	6
I.6.1 La corrosion	6
I.6.2 potentiel d'équilibre:	7
I.6.3 Le potentiel de corrosion libre potentiel en circuit ouvert (OCP)	8
I.6.4 Électrode de référence	8
1.6.5 Techniques expérimentales	8
I.7 Corrosion de l'aluminium et ses alliages	10
I.7 .1 Comportement électrochimique d'aluminium	12
I.7.2 Passivation de l'aluminium	13
I.7.3 Influence des éléments d'alliage et addition sur la corrosion de l'aluminium	14
I.7.4 Mécanismes de corrosion des alliages d'aluminium	14
I.8 Les principaux types de corrosion des alliages d'aluminium	15
I.8 Conclusion	20

CHAPITRE II : ANODISATION DE L'ALUMINIUM

II. 1 Oxyde d'aluminium naturel (l'alumine)	
II.2 Anodisation de l'aluminium	21
II.3 Types d'anodisation.	
II.3.1 Anodisation de type barrière	
II.3.2 Anodisation de type poreux	

II.4 Principaux procédés d'anodisation	
II.4.1 Anodisation sulfurique	
II.4.2 Anodisation chromique	
II.4.3 Anodisation phosphorique :	
II.5 Facteurs influençant les propriétés des couches d'anodisation	30
II.5.1 Influence de potentiel d'anodisation	
II.5.2 Influence des éléments d'alliages	
II.5.3 Influence de la nature et la concentration du bain	
II.5.4 Influence du la durée d'anodisation	
II.5.5 Influence de la température	
II.6	
Conclusion	

CHAPITRE III : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Introduction	
III.1 Préparation de la surface	
III.1.1 Dégraissage :	38
III.1.2 Décapage, satinage et usinage chimique	39
III.1.3 Brillantage chimique ou brillantage électrolytique	
III.1.4 traitements mécanique	
III.2 Traitements consécutifs à l'anodisation	42
III.2.1 Imprégnations	
III.2.2 Le colmatage	
III.2.3 Coloration	43
III.2.3.1 Coloration chimique	43
III.2.3.2 Coloration électrolytique	44
III.3 Procédures expérimentales	44
III.3.1 Préparation par voix chimique	44
III.3.2 Préparation par voix mécanique	45
III.3.2.1Bains d'anodisation	45
III.4.Observation des échantillons au microscope	48
III.4.1 Principe de fonctionnement	
III.4.2. Microscopie électronique à balayage	
III.4.2.1 Principe du Microscope Electronique à Balayage	49

III.5 O	pérations et	traitements	effectués si	ur l'alliage o	d'aluminiur	n 2017.)

CHAPITRE VI : RESULTATS ET INTERPRETATION

VI.1Tracé des courbes de la densité du courant en fonction du potentiel :	56
VI.2 Caractérisation microscopique	58
Conclusion générale	73
Références bibliographiques	

Liste des figures

CHAPITRE I : ALUMINIUM ET SES ALLIAGES

Figure I.1 : interaction dislocations / précipités : (a) Interaction d'une dislocation avec des particules dures (Contournement), (b) Interaction d'une dislocation avec des précipités cohérents et cisaillables
Figure I.2 : Système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale9
Figure I.3: Diagramme de POURBAIX du système Al-H ₂ O à 25°C 11
Figure I.4 : courbes de polarisation de l'aluminium et des aciers
Figure I. 5 Mécanisme de la piqûration de l'aluminium 16
Figure I.6: Corrosion galvanique17
Figure I. 7 :Schémas présentant les principaux mécanismes de corrosion intergrannulaire de l'alliage 2024
Figure I.8 : Corrosion feuilletante
Figure I.9 : Fissure de corrosion sous contrainte propagation électrochimique.

CHAPITRE II : ANODISATION DE L'ALUMINIUM

Figure II.1 : organisation alvéolaire des nanopores dans une couche	22
Figure II.2 : Anodisation d'aluminium	23
Figure II.3 : Chute d'intensité au cours de l'anodisation dure	23
Figure II.4 : Initiation d'une couche poreuse	24
Figure II.5 : Couche poreuse non colmatée	25
Figure II.6 : Microfractographie d'une couche anodique chromique	28
Figure II.7 : Cycle de tension utilisé en anodisation chromique (c Bengough-Stuart)	ycle 29
Figure II.8 : Microfractographie d'une couche phosphorique mince	29
Figure II.9 : Epaisseur totale des couches d'oxydes en fonction de la tent d'anodisation	sion 31

CHAPITRE III: TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Figure III.1 : première opération de préparation des électrodes de travail 44
Figure III.2 : préparation des bobines : (a) enroulement des bobines, (b) étamage des inter-spires
FigureIII. 3 : Electrode de travail en présence du champ magnétique permanant de faible intensité
Figure III.4: Microscope optique de marque NIKONEPIPHOT 30047
Figure III.5 : Les interactions électron-matière et les émissions associées 48
Figure III.6 : La poire d'interaction49

CHAPITRE VI : RESULTATS ET INTERPRETATION

Figure VI.15 : Microstructures obtenues par microscope optique montrant l'effet d'un potentiel de 16 Volt durant 30 minutes sur l'anodisation d'un

échantillon de l'alliage d'aluminium AA2017 dans une solution de H_2SO_{4} , en présence d'un champ magnétique ayant subi un prétraitement chimique...... 66

Introduction :

L'aluminium est le principal métal non ferreux fortement utilisé dans les différentes industries (mécanique, aéronautique, alimentaire, le matériel électroménager et industrie du médicale). De part sa légèreté et sa facilité à la mise en forme, sa résistance à la corrosion et sa bonne conductivité électrique, l'aluminium et ses alliages ont acquis une place importante dans la plupart des domaines suscites. En plus de ses caractéristiques, celui-ci détient une forte affinité à réagir avec l'oxygène.

Cette affinité entraîne un recouvrement instantané de ce métal par un film d'oxyde naturel diélectrique. Celui-ci a un rôle considérable dans la tenue à la corrosion de ce métal. Cette couche d'oxyde ayant des propriétés physico-chimique différente de l'aluminium, diminue la résistance à l'usure, la conductivité électrique et thermique de ce métal.

Par ailleurs, un traitement de surface, que l'on applique pour modifier les propriétés physico-chimique superficielles de ce métal a permis l'élargissement du domaine d'utilisation de ce dernier. Le traitement de surface le plus utilisé est l'anodisation représentant un traitement de conversion électrochimique de la surface de l'aluminium.

L'anodisation de l'aluminium et ses alliages représente un procédé électrolytique pouvant être effectué dans l'acide sulfurique, l'acide phosphorique et l'acide chromique...etc., selon le domaine d'utilisation.

Le prétraitement et la composition de la solution d'anodisation ont un effet considérable sur la qualité d'anodisation et des caractéristiques physico-chimiques de la couche d'oxyde. L'introduction d'un faible champ magnétique de faible intensité peut influer sur l'anodisation et les caractéristiques de la couche d'anodisation.

Dans ce travail nous allons réaliser une anodisation et caractérisé la couche d'oxyde formée, sur l'alliage d'aluminium AA2017 dans une solution d'acide sulfurique, une solution d'acide sulfurique additionnée au glucose et une solution d'acide sulfurique en présence d'un faible champ magnétique de faible intensité.

Le mémoire présenté est subdivisé en 4 chapitres : l'aluminium et ses alliages, l'anodisation de l'aluminium, techniques et procédures expérimentale et résultat et interprétation.

Généralités sur l'aluminium

I. 1. Historique

La première apparition de l'aluminium était en 1854 lors d'une présentation à l'académie des sciences par le chimiste français Sainte-Claire Deville, sous la forme d'un lingot. Cette pièce avait été obtenue par voie chimique [1].

En 1886 il y'a eu l'invention du procédé d'électrolyse de l'aluminium par Paul Héroult (France) et Charles Martin Hall (USA).

Les premiers essais de corrosion connus sur l'aluminium ont commencé vers 1890, à partir du moment où ce métal fut disponible en quantité suffisante pour envisager des applications dans le bâtiment et dans les ustensiles de cuisine.[2] .

C'est ainsi que les premiers essais de tenue à l'eau de pluie, au contact de plusieurs liquides alimentaires (café, thé,....) furent entrepris dés le début de la décennie 1890.

Cette découverte a donné le coup d'envoi de l'extraordinaire développement de la consommation d'aluminium qui est devenu, en un siècle, le deuxième métal le plus utilisé, après l'acier, avec, hors métal recyclé, plus de 19 millions de tonnes dans le monde en 1994.Depuis, l'aluminium a connu un développement très important grâce notamment à son utilisation dans les industries ayant attrait au transport : aviation, automobile, marine. Il est aussi employé dans l'emballage, le bâtiment, l'électricité, la mécanique etc.[3]

I. 2. Fabrication d'aluminium

L'aluminium est un métal très répandu sur la terre, c'est le troisième élément après l'oxygène et le silicium. Les bauxites qui sont des roches riches en aluminium (la composition moyenne est de 55% d'Al2O3, 5% SiO2, 15% Fe2O3 et 25 % de perte au feu), constituent actuellement la source quasi exclusive de ce métal.

I.3. Production d'alumine

L'alumine est extraite de la bauxite par le procédé Bayer : la bauxite est broyée puis attaquée à chaud par de la soude. On obtient une liqueur qui après séparation désoxydes de fer et de silicium est envoyée dans des décomposeurs pour précipitation de l'alumine.

I. 4. Production de l'aluminium

L'aluminium est produit par électrolyse de l'alumine dans de la cryolithe (Na_3AlF_6) fondue, à environ 1000°C dans une cuve comportant un garnissage intérieur en carbone. L'aluminium se dépose au fond de la cuve avec un titre de 99,7% (les principales impuretés étant le fer et le silicium). L'aluminium de la première fusion contient le fer de 0.1%, qui est inférieur à la limite de la solubilité du fer en aluminium à la température ambiante. D'ailleurs peu de produits sont élaborés à partir de l'aluminium de la première fusion, une grande quantité d'alliages de recyclage sont utilisés pour la fabrication de produits, ceci augmente la teneur du fer en alliages d'aluminium. Les phases riches de fer représentent un site favorable pour les réactions cathodiques et de formation des piqûres. Le fer est plus noble que l'aluminium, sa présence dans une solution solide d'aluminium affecte la cinétique de la dissolution constitue un facteur significatif de la corrosion dans les alliages d'aluminium.

Plusieurs procédés de raffinage permettent d'obtenir un titre plus élevé sachant que pour fabriquer une tonne d'aluminium, il faut deux tonnes d'alumine et quatre tonnes de bauxite.[4]

. I.5. Alliages d'aluminium :

I.5.1Les alliages de moulage :

Ils sont obtenus par fonderie, on distingue :

Les alliages de première fusion, élaborés à partir d'aluminium primaire, issu de l'électrolyte;

> Les alliages de seconde fusion, (appelés aussi alliages d'affinage) :

Ils sont élaborés par fusion des déchets récupérés .ils sont surtout utilisés pour la fabrication des pièces automobiles du groupe motopropulseur, dans les pays développés uniquement. Une analyse chimique des alliages d'aluminium utilisés pour la fabrication des ustensiles de cuisine en Afrique montre que ces alliages sont élaborés à partir des pièces usées de la voiture, des cannettes de boissons, les boites, les conserves ...etc. Cette même analyse à montré que ces alliages contiennent les éléments chimiques lourds tels que Cd, Co, Cr, le Pb, Ni, Zn, et contaminent la chaîne alimentaire de l'homme, ceci a mené à une bioaccumulation par les métaux lourds de certains organes du corps tels que (le foie, les reins, la rate).

I.5.2 Les alliages corroyage :

Ces produits sont obtenus par des procédés de déformation plastique à chaud ou/et à froid tels que le filage, le laminage ils sont réparti en deux catégories

Les alliages trempant ou à durcissement structural :

Le durcissement est un procédé d'amélioration des caractéristiques mécaniques par un traitement thermique qui comporte trois étapes :

- La mise en solution.
- La trempe.
- Le revenu (vieillissement).

Elle correspond aux alliages de séries 2000, 6000 et 7000.

Le durcissement structural des alliages 2017et 2024 est dû à la précipitation de composés d'Al₂Cu et CuMgAl₂, qui devient des obstacles au déplacement des dislocations. Ces phases leur confèrent d'excellentes propriétés mécaniques.

Lorsque les particules sont plus dures que la matrice, les dislocations ne peuvent pas pénétrer les précipités. Elles sont obligées de les contourner (mécanisme d'OROWAN Figure. I.1).

Lorsque les particules sont moins dures que la matrice on a un cisaillement des précipités.



(a)

(b)

Figure I.1 : interaction dislocations / précipités : (a) Interaction d'une dislocation avec des particules dures (Contournement), (b) Interaction d'une dislocation avec des précipités cohérents et cisaillables

I.5.2.1 Les alliages d'aluminium de la série 2000 :

Les alliages de la série 2000 sont des matériaux ou l'élément d'addition principale est le cuivre et en moindre quantité le manganèse et le silicium. Ces derniers permettent d'améliorer considérablement les caractéristiques mécaniques de l'aluminium tout en préservant sa faible masse volumique initiale.

Les critères de choix de ces alliages sont généralement [5] :

- la résistance mécanique
- la faible vitesse de propagation des fissures
- la tenue à chaud
- l'aptitude au décollage

Les alliages de la série 2000sont utilisés soient a l'état trempé muri (T451), soient à l'état revenu (T651ou T851).

I.5.2.1 .1 Alliage d'aluminium 2024

L'alliage d'aluminium 2024 est un matériau dont les principaux éléments d'alliage sont le cuivre et le magnésium. D'autres éléments sont également présents en faible quantité tels que le fer, le manganèse, le silicium ou le zinc. Sa composition chimique est donnée par le tableau suivant :

Al	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Zr+Ti
élément	< 0,5	< 0,5	3,8-4,9	0,3-0,9	1,2-1,8	< 0,1	< 0,25	< 0,2
de base								

par la suite de ce travail nous allons déterminé la composition exacte de l'alliage étudié (AA2017).

Propriétés mécaniques de l'alliage 2024

Ajoutant à la faible masse volumique, les hautes caractéristiques mécaniques de l'alliage d'aluminium 2024 font de lui un matériau de structure très employé dans le secteur industriel de l'aéronautique. Il présente également une bonne ténacité et une bonne résistance à la propagation des criques.

Le **Tableau I.1**illustre les valeurs des principales propriétés mécaniques de l'alliage 2024 et 2017 l'état T4

Alliage	Etat	Rm(MPa)	Re(0,2)	A(%)
2017	T4	360	530	16
2024	T4	410	570	15

Tableau I.1 : Propriétés mécaniques typiques de l'alliage 2024 et 2017 [6].

> Comportement en corrosion de l'alliage 2024 T351

L'alliage 2024 (Al-Cu-Mg) est, dans le contexte de l'allègement de structure, encore largement utilisé par l'industrie aéronautique. Sa microstructure le rend sensible à la corrosion localisée (par piqûres, feuilletante et intergrannulaire). Parmi les paramètres microstructuraux responsables de cette corrosion, les particules intermétalliques anodiques et cathodiques, et notamment la phase S-Al₂CuMg, sont dans de nombreux cas un facteur d'endommagement. La sensibilité à la corrosion d'un alliage n'est pas un critère dimensionnant mais est

prédominant dans le choix du matériau. 2017.[6]

Dans ce qui va suivre, nous citerons les formes de corrosion fréquemment rencontrées dans l'alliage 2024 avec détails.

Les alliages à durcissement par écrouissage :

Le durcissement par écrouissage correspond à une modification de structure provoquée lors de la fabrication d'un demi produit par déformation plastique tel que le laminage, le tréfilage le forgeage,etc.

Les alliages de séries 1000, 3000 et 5000 et 8000 sont des alliages à durcissement par écrouissage.

I.6 Caractéristiques chimique des alliages d'aluminium :

I.6.1 La corrosion :

La corrosion est une réaction chimique ou électrochimique entre un matériau, généralement un métal, et son environnement qui entraine une dégradation du matériau et de ces propriétés fonctionnelles (propriété mécanique, esthétique, électrique, optique, etc. endommagement du matériau se traduit par des réactions d'oxydoréduction:

<u>Réaction d'oxydation :</u> Est une réaction qui se produit à l'anode, c'est une dissolution du métal.

 $M \rightarrow M^{+n} + ne^{-1}$

<u>Réaction de réduction :</u> Est une réaction qui se produit à la cathode, c'est la réaction de réduction des moteur de la corrosion (l'oxygène et/ou l'hydrogène).

Moteur de corrosion (solution riche en O_2 et/ou H_2) + ne⁻ \rightarrow dégagement d'oxygène ou d'hydrogène

Les deux réactions se produisent simultanément de sorte que le courant électrique total est en apparence nul.

Phénomène de corrosion est important lorsque le métal est placé au contact d'une solution aqueuse riche en oxygène dissous ou en cation d'hydrogène). La corrosion est souvent de nature électrochimique. La corrosion se manifeste lorsqu'un métal et un électrolyte sont en contact. Les réactions électrochimiques sont des réactions d'oxydoréduction avec transfert d'électrons.

I.6.2 potentiel d'équilibre:

Le potentiel d'équilibre est le potentiel pris par un métal plongé dans un électrolyte contenant ses ions métalliques. Son expression et sa valeur sont obtenus en appliquant **la loi de Nernst** au système redox considéré [5] :

$$E = E^{0} + \left(\frac{RT}{nF}\right) \log\left(\frac{[OX]}{[Red]}\right)$$
(I.1)

Avec :

E: le potentiel de l'électrode.

E°:le potentiel standard de l'électrode.

R: constante des gaz parfaits (8,314joule /K.mol).

F: constante de Faraday (9650OO Coulomb).

[Ox], [Red]: les activités de l'oxydant et du réducteur.

Le potentiel E est relié à l'enthalpie libre de la réaction d'oxydoréduction par la relation suivante :

$$\Delta G = -nFE \qquad (I.2)$$

$$\Delta G = \Delta G_0 + RT \log K \quad (I.3)$$

$$K = \frac{[M]}{[M^{n+1}]} \qquad (I.4)$$

Avec :

 ΔG : enthalpie libre de la réaction

n: nombre d'électrons transférés dans la demi-réaction

K : représente la constante d'équilibre de la réaction d'oxydation.

Par convention l'activité d'un matériau à l'état solide » est [M] =1 D'où :

$$E = \frac{\Delta G}{nF} + \frac{RT}{nF} \log[M^{n+}] \quad (I.5)$$

I.6.3 Le potentiel de corrosion libre potentiel en circuit ouvert (OCP) :

Le potentiel de corrosion libre appelé aussi potentiel de dissolution ou potentiel en circuit ouvert (OCP), c'est le potentiel que prend un métal ou un alliage par rapport à un électrolyte donné. Celui ici dépend des conditions de travail est mesurée par rapport a une électrode de référence.

I.6.4 Électrode de référence :

C'est une électrode par rapport à la quelle on mesure le potentiel de l'électrode de travail. Les électrodes de référence les plus utilisées sont l'électrode à hydrogène, l'électrode à calomel sature au KCl (E.C.S ou S.C.E en version anglo-saxonne) et l'électrode d'argent (Ag/AgCl).[7]

1.6.5 Techniques expérimentales :

Les techniques évoquées ci-après nécessitent l'utilisation d'une cellule à trois électrodes comprenant une électrode de travail, une contre-électrode et une électrode de référence.

Chronopotentiométrie : La Chronopotentiométrie est une des méthodes électrochimiques les plus simples. Elle consiste à enregistrer l'évolution du potentiel du système étudié au cours du temps. Pour ce faire, il est possible d'imposer un courant choisi ou, comme ou de laisser le courant nul de manière à observer l'évolution naturelle de l'électrode dans un milieu donné. Le potentiel mesuré est alors un potentiel libre aussi nommé potentiel d'abandon ou potentiel de corrosion.

Voltampérométrie : La voltampérométrie est une technique électrochimique stationnaire couramment employée, notamment dans l'étude de la dégradation des matériaux. Le principe de la technique consiste à imposer une rampe linéaire de potentiel E sur le système étudié et à mesurer sa réponse I en courant. La vitesse de balayage en potentiel utilisée doit être faible pour que le système puisse être considéré dans un état quasistationnaire. Le résultat obtenu est alors généralement représenté en traçant la courbe log(I) = f(E). Pour comparer différents systèmes, le courant est ramène a une densité de courant correspondante a une surface de 1 cm².

Spectroscopie d'impédance électrochimique conventionnelle (SIE) :

La spectroscopie d'impédance électrochimique repose sur la mesure d'une fonction de transfert dans une large gamme de fréquences suite à la perturbation du système étudié. La non linéarité de la plupart des systèmes électrochimiques nécessite une analyse locale autour d'un point de polarisation et l'utilisation d'un signal de perturbation de faible amplitude comme le montre la Figure I.2 afin de s'assurer de travailler dans un domaine linéaire.

Le mode de perturbation (potentiostatique ou galvanostatique) dépend du système électrochimique, en particulier de la forme de la courbe I = f(E) au voisinage du point de polarisation. Le mode galvanostatique sera préféré lorsque les courants au voisinage du potentiel de polarisation sont importants et peuvent entraîner une dégradation de l'électrode de travail. En mode potentiostatique, un signal perturbateur de type sinusoïdal ΔE donnera une réponse en courant ΔI de forme sinusoïdale mais qui sera déphasée d'un angle φ par rapport au potentiel (I.2)

 $\Delta E = |\Delta E| \sin(\omega t) \quad I.6$ $\Delta I = |\Delta I| \sin(\omega t - \phi) \quad I.7$

L'impédance $Z(\omega)$ est définie comme étant le rapport entre le signal de perturbation et la réponse associée :

L'impédance $Z(\omega)$ est un nombre complexe caractérisé par son module |Z| et sa phase ϕ :

 $Z(\omega) = ZRe(\omega) + j ZIm(\omega), |Z| = (ZRe^2 + ZIm^2)^{1/2}, \varphi = tan^{-1} (ZIm/ZRe).$ I.8 Dans l'ensemble des l'études, les mesures d'impédance ont été effectuées en mode potentiostatique autour du point de polarisation Ecorr, avec une perturbation sinusoïdale.

Les fréquences lors des mesures d'impédance sont comprises entre 65 kHz et 1 mHz.



Figure I.2 : Système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale [8]

Il existe deux modes de représentation des diagrammes d'impédance électrochimique. La représentation de Nyquist consiste à porter sur un repère orthonormé la partie imaginaire de l'impédance -ZIm(ω) en fonction de la partie réelle de l'impédance ZRe(ω) pour les différentes fréquences. La représentation de Bode comprend deux graphiques où sont portés le module |Z| et la phase φ de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence. Ces deux modes de représentation de l'impédance donnent des visualisations des résultats différentes mais restent complémentaires. La représentation de Bode sera préférée lorsque des informations observées à haute fréquence sont masquées par la représentation de Nyquist. A l'inverse, l'identification de certains phénomènes caractéristiques se déroulant à l'interface électrode de travail/électrolyte sera facilitée par la représentation de Nyquist.

L'impédance d'un système électrochimique, quel qu'il soit, peut être assimilée par analogie à une impédance électrique. Chaque phénomène physico-chimique se déroulant à l'interface électrode de travail/électrolyte peut être modélisé par un composant électrique (résistance, condensateur, bobine) placé en série ou en parallèle avec d'autres composants, constituant un circuit électrique équivalent. Ces circuits permettent d'ajuster les spectres d'impédance expérimentaux et d'extraire les paramètres (résistance R, capacité C, inductance L) associés aux phénomènes physico-chimiques. L'analyse de ces paramètres électriques est particulièrement utile dans la compréhension du système étudié et de son évolution avec le temps.

I.7 Corrosion de l'aluminium et ses alliages

Le potentiel standard de l'aluminium est très électronégatif, Il vaut -1.66 V/ENH (Volt par

rapport à l'électrode normale à hydrogène).[9]

Ce qui rendre L'aluminium anodique par rapport à la plupart des métaux (à l'exception du zinc et du magnésium).

L'aluminium sera donc souvent la victime des assemblages mixtes en contact avec de l'eau ou un liquide qui constituera l'électrolyte de la pile. Ceci ne veut pas dire que l'aluminium n'est pas résistant à la corrosion.

L'aluminium est protégé par le zinc et le magnésium mais il est corrodé par le plomb (le plomb est facilement passivable), l'étain, l'acier, les métaux cuivreux et précieux, le graphite.

Dans ces derniers cas, il y a lieu de prévoir des protections spécifiques afin d'éviter le phénomène corrosion galvanique.

Comme c'est apparaît sur la figure(I.3) si dessous l'immunité de l'aluminium se situe à des potentiels largement en dessous de la plage de potentiel du domaine de stabilité de l'eau et ne peut être atteint naturellement en solution aqueuse (pour un potentiel supérieur à -1,5 v).

La Figure I.3 présente le diagramme d'équilibre potentiel – pH dans l'eau à 25 °C de l'aluminium pur nommer aussi diagramme de Pourbaix. Ce diagramme renseigne sur l'état de l'aluminium pur dans l'eau en fonction du pH et du potentiel auquel il se trouve,



Figure I.3: Diagramme de POURBAIX du système Al-H₂O à 25°C.[5]

L'échelle de potentiel est graduée en Volt par rapport à l'électrode normale à hydrogène. Ainsi, selon le pH, trois domaines peuvent se présenter.

Pour des pH inférieurs à 4, l'acidité de la solution favorise la dissolution de l'aluminium sous forme d'ions Al³⁺ selon la réaction (I.9) alors que pour des pH supérieurs à 9 il se dissout sous forme d'ions AlO₂⁻ selon la réaction (I.10) [10] :

Al + 3 H+
$$\rightarrow$$
 Al³⁺ + 3/2 H₂ (I.9)
Al + H₂O + OH⁻ \rightarrow AlO₂⁻ + 3/2 H₂ (I.10)

 Pour des PH compris entre 4 et 9 c'est le domaine de passivation et est déterminé par la stabilité de l'oxyde ou hydroxyde d'aluminium au degré d'oxydation +III. Notamment en avoisinant la neutralité, un caractère passif plus ou moins prononcé du métal peut lui être conféré par la formation d'un film d'oxyde à sa surface. Plusieurs types de films d'oxyde plus ou moins hydratés peuvent se former. L'aluminium pur exposé à l'air libre se recouvre d'un film passif d'alumine Al₂O₃ amorphe d'une épaisseur d'environ 10 nm. En milieux aqueux, c'est l'hydroxyde d'aluminium Al(OH)₃ qui apparaît.

Ce film est très peu stable et ne confère à l'aluminium aucune protection vis-à-vis de corrosion. Donc l'aluminium ne peut être utilisé qu'en milieu neutre.

Les faibles concentrations en H⁺ et OH⁻ ne permettant pas les réactions (**I-9**) et (**I-10**), la formation du film d'oxyde est la réaction prédominante :

$$4 \text{ Al} + 3 \text{ H}_2\text{O} + 3/2 \text{ O}_2 \rightarrow 2 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{ H}_2$$
 (I.11)

I.7.1 Comportement électrochimique d'aluminium

Le comportement électrochimique de l'aluminium est influencé par le film d'oxyde naturel qui assure la protection. Le potentiel qu'on mesure sur l'aluminium n'est pas celui du métal, mais un potentiel mixte entre le film d'oxyde et le métal.[5]

Il n'est pas possible de mesurer celui du métal par ce que le film d'oxyde se forme spontanément en fraction de quelque milli seconde lors de la mise en place de ce dernier dans des milieux proches de la neutralité.

Malgré que le film d'oxyde soit formé sur toute la surface, il existe toujours une certaine hétérogénéité notamment autour des particules intermétallique. Ce contour devient le siège d'une corrosion par piqûre sur la phase mère, ces particules ont un potentiel souvent cathodique par rapport à la matrice.

Sur l'aluminium la corrosion se propage sous forme des piqures dans les milieux proches de la neutralité. La mesure du courant de corrosion donne des indications sur la vitesse globale de corrosion, mais il ne donne pas des renseignements sur ses aspect morphologique : diamètre, densité localisation des piqûres.

Les courbes de polarisation des aciers sont différentes de celle de l'aluminium Car ces dernières présente un domaine de passivation.



Figure I.4 : courbes de polarisation de l'aluminium et des aciers.[5]

I.7.2 Passivation de l'aluminium

Définition de la Passivation

Opération qui a pour but de constituer le film passif. Il se refait naturellement mais on peut employer un oxydant pour faciliter sa constitution.

Origine de la passivité

Contrairement aux métaux actifs l'aluminium possède une couche très fine de 3 à 4 nm qui sépare le métal de l'électrolyte et grâce a la présence de ce film passif, la dissolution passive correspond à un certain potentiel plus lente que la dissolution active. Donc assure une protection à la corrosion de ce dernier.

L'aluminium métal passif

Contrairement à l'acier L'aluminium est un métal naturellement passif et n'a donc pas à être passivé, comme on le fait pour certains métaux. Il est naturellement toujours recouvert d'un film d'oxyde naturel Al_2O_3 . le potentiel de dissolution de l'aluminium dans la plupart des milieux aqueux est de l'ordre -0.5 V/EH, alors que son potentiel d'abandon est E0 = -1.660V/EH. Un tel potentiel électronégatif, le place parmi les métaux les plus oxydables. En fait l'expérience montre que c'est un métal très stable surtout dans les milieux oxydant (eau, air...). Ce comportement est dû au fait que, comme tous les métaux passifs, a la présence d'un film d'oxyde naturel continu et uniforme qui ce forme en fraction de seconde de la formule chimique Al₂O₃ qui se forme spontanément à l'air libre :

$$2Al + 3/2O_2 \rightarrow Al_2O_3$$
 I.12

L'énergie libre de cette réaction d'oxydation, -1675 KJ, est l'une des plus élevées, qui soit ce qui explique la très grande réactivité de l'aluminium vis-à-vis de 0₂. [11]

I.7.3 Influence des éléments d'alliage et addition sur la corrosion de l'aluminium

Contrairement à l'acier, l'aluminium non alliée présente une excellence résistance à la corrosion dans l'eau et l'air, en revanche ses propriétés mécaniques sont faibles et dans le but de l'amélioration de ses dernières on ajoute des éléments d'alliages.

Parmi les éléments d'alliages utilisé et les impuretés habituellement présentés dans l'aluminium (fer, silicium, cuivre, magnésium, zinc), notamment le fer et surtout le cuivre doivent être considères comme des éléments nuisibles à la résistance à la corrosion généralisée de l'aluminium.

Certains éléments renforcent les propriétés protectrices du film d'oxyde en constituant un mélange d'oxyde dans la mesure où leurs structures sont cohérentes. C'est le cas du magnésium ce qui explique la très bonne tenue à la corrosion des alliages de la série 3000 et 5000 (magnésium<3,5%), par contre, d'autre éléments affaiblissent ces propriétés, comme c'est le cas du cuivre, cela explique bien la mauvaise tenue à la corrosion des alliages de séries 2000et certains alliages de la série 7000 qui nécessite une protection.

I.7.4 Mécanismes de corrosion des alliages d'aluminium.

L'aluminium, métal thermodynamiquement très oxydable, présente en pratique une excellente résistance à la corrosion.

La tendance naturelle du métal est de retourner à son état stable, de se corroder suivant la réaction :

$$Al+3 H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + 3/2 H_2$$
 (I.13)

La réaction globale est, en fait, la somme de deux demi-réactions électrochimiques qui « produisent simultanément sur des sites différents :

-à l'anode	$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e$ -	(oxydation de l'aluminium)
-à la cathode	$\mathrm{H^{+}} + 3\mathrm{e^{-}} \rightarrow 3/2 \mathrm{H_{2}}$	(réduction de l'eau)

Le film former à l'air est de l'alumine Al_2O_3 amorphe, dans l'eau froide de la bayérite, $Al(0 \text{ H})_3$, dans I 'eau chaude de la böhmite Al_2O_3 , H_2O_3 .

La résistance à la corrosion de l'aluminium dépend de ce film d'oxyde dont la stabilité en milieu neutre est remarquable. Cependant, les oxydes d'aluminium sont amphotères si bien que l'aluminium en général se corrode dans les milieux acides (pH <4] et dans les milieux alcalins pH >9).

I.8 Les principaux types de corrosion des alliages d'aluminium

Corrosion uniforme

La corrosion généralisée se caractérise par une diminution d'épaisseur uniforme sur toute la surface du métal : la couche d'oxyde étant dissoute d'une façon régulière par l'agent corrosif.

Dans une atmosphère naturelle, rurale ou marine, la vitesse de corrosion de l'aluminium est extrêmement faible, voire insignifiante. Elle ne dépasse pas 5 μ m/an car ce dernier se recouvre instantanément d'une couche d'oxyde de 5 à 10 nm d'épaisseur

Pour les alliages d'aluminium, les problèmes de corrosion généralisée sont intimement liés au pH du milieu. Lorsque le pH s'écarte en effet du voisinage immédiat de la neutralité (4 < pH < 9), la corrosion générale se traduit par une attaque rapide.

Corrosion par piqûre

L'aluminium est très sensible à la corrosion localisée par piqûres dans les milieux corrosifs sévères (eau de mer), qui ce traduit par la formation, sur la surface du métal, de cavités à la forme irrégulière dont le diamètre et la profondeur varient en fonction de plusieurs paramètres propres au milieu et aux conditions de service. Elle se produit quand le matériau est mis en contact avec un milieu aqueux (pour un pH voisin de la neutralité) contenant les halogénures : F-, Cl-, Br.-, I-.

Les piqûres s'initient sur les points faibles de la couche d'oxyde : défauts mécaniques,

Présence de composés intermétalliques cathodiques (Al₃Fe, Al₂Cu en particulier) et dans un milieu jouant le rôle d'électrolyte.

La vitesse de corrosion par piqûres et la profondeur des piqûres sont indépendantes de l'épaisseur du métal.



Figure I. 5 Mécanisme de la piqûration de l'aluminium [12]

Corrosion galvanique

Ce type de corrosion produit entre deux matériaux placé en contact de potentiels électrochimiques différents.

Ce phénomène, pour survenir, nécessite outre un contact électrique entre les deux matériaux (courant électronique), un contact électrolytique (courant ionique).

La mise en contact de l'aluminium avec un métal plus noble (cas de l'ajout d'autre élément d'alliage ou assemblage avec de Cu, Ag, Coetc.), forment une pile qui produit du courant en consommant le métal le plus électronégatif (l'aluminium) qui constitue l'anode.

La corrosion galvanique provoque la dissolution accélérée de l'élément le moins noble du couple, par polarisation anodique de ce dernier.

La zone affectée par la corrosion galvanique est souvent plus brillante que le reste de la surface.

En fait, la vitesse d'attaque de l'aluminium dépend :[5]

- de la différence de potentiel entre les deux métaux en présence ;
- de la résistance électrique entre les deux métaux ;
- du rapport des surfaces cathode et anode ;
- du milieu corrosif et plus particulièrement de sa conductivité : l'eau de mer, de très faible résistivité (quelques ohms / cm 2) est particulièrement agressive à cet égard.



Figure I.6: Corrosion galvanique.

Corrosion intergrannulaire

La corrosion intergrannulaire est une forme de corrosion localisée qui se propage selon les joints de grains du matériau. La profondeur de l'attaque peut être très importante et dégrader rapidement le cœur du matériau. Cela a pour conséquences de diminuer fortement les propriétés mécaniques du matériau et favoriser la croissance de fissures qui peuvent engendrer, dans le pire des cas, une rupture de la pièce en conditions de service.

Ainsi, dans les alliages de la série 2000, les problèmes de corrosion intergrannulaire sont directement liés à la précipitation de particules intergrannulaire riches en cuivre, souvent de type Al₂Cu, et dont la formation entraîne l'appauvrissement en cuivre de la zone adjacente au joints des grains considéré. Ces précipités riches en cuivre constituent des cathodes locales qui stimulent la dissolution de la zone appauvrie.

Cette différence de potentiel entraîne la dissolution de la matrice adjacente aux joints des grains ; S'en suit une dissolution préférentielle en Al et Mg des précipités intergrannulaire comme le montre la Figure I.7.



Figure I. 7 : Schémas présentant les principaux mécanismes de corrosion intergrannulaire de l'alliage 2024. [13]

PFZ : zone dépourvue de dispersoïdes (Precipitate Free Zone)

La corrosion exfoliante ou feuilletante :

C'est une forme de corrosion intergrannulaire se propageant suivant une multitude de plans parallèles à la direction de transformation. Des feuillets de métal inattaqués très minces subsistent entre ces plans et sont repoussés par le gonflement des produits de corrosion et s'écartent de la surface du métal comme les feuilles d'un livre.

Les alliages des séries 2000, **3000**, 5000 et 7000 sont sensiblement attaquer par ce type de corrosion ceci est dû aux historique des traitements thermomécaniques ou soudure.



Figure I.8 : Corrosion feuilletante .[14]

La corrosion sous contrainte

Ce type résulte de l'action simultanée d'un environnement chimique agressif et de sollicitations mécaniques ou thermiques constantes ou lentement variables.

Les alliages de la série 2000 sont généralement très sensibles, surtout lorsqu'ils sont dans un état naturellement vieillis. Les chemins de propagation des fissures se situent au niveau des joints de grains, ce qui conduit à une corrosion de type intergrannulaire. La résistance à la corrosion sous contrainte d'un matériau est régie par les gradients de concentration du cuivre dans la solution solide au niveau des joints de grains.

Ainsi, il est évident que le rôle des précipités intergrannulaire est majeur dans les phénomènes entrant en jeu dans ce type de corrosion.



Figure I.9 : Fissure de corrosion sous contrainte propagation électrochimique.[5]

I.8 Conclusion

L'aluminium et ses alliages sont bien connus pour leurs excellentes propriétés, telles que légèreté, conductibilité électrique et thermique, propriétés mécaniques, et une excellente résistance à la corrosion du fait de la formation naturelle d'un mince film d'oxyde, extrêmement stable.

La présence de cuivre dans l'alliage 2024 rend se dernier très sensible à la corrosion localisée (corrosion par piqures, corrosion feuilletante et intergrannulaire).

L'alliage 2024 (Al-Cu-Mg) est élaboré dans le contexte de l'allègement de structure, celui-ci est largement utilisé par l'industrie aéronautique. Les particules intermétalliques, et notamment les particules de phase S-Al₂CuMg, sont dans de nombreux cas un facteur d'endommagement.

En effet, les particules intermétalliques présentes dans ces alliages notamment les particules de phase S-Al₂CuMg sont à l'origine d'attaques de corrosion localisée après formation de couplages galvaniques entre la matrice et ces particules à la zone adjacente de ces particules(au niveau des joints).

Généralités sur l'anodisation

II. 1 Oxyde d'aluminium naturel (l'alumine) :

L'aluminium, en contact de l'atmosphère, se recouvre instantanément d'une couche d'oxyde mince, dont la partir externe est plus ou moins hydratée, suivant les conditions de température et d'humidité relative lors de sa formation. Cette couche, atteignant 10 nm, joue un rôle important dans le bon comportement du métal vis-à-vis la tenue à la corrosion, fait de son renouvellement spontané.

Il convient toutefois de nuancer cette vision « idéale » de la protection du métal par son oxyde car, dans la réalité industrielle, de nombreux facteurs vont modifier la structure d'extrême surface de l'aluminium.

Dans la plus part des cas, on fait appel à des alliages d'aluminium, dans les quels sont introduits des éléments d'additions. On retrouvera ces derniers dans la couche d'oxyde naturelle, à des concentrations différentes de celles au cœur du métal.

Les avantages ainsi que les propriétés de l'alumine : nature inorganique, diélectrique et les propriétés de transparence aux longueurs d'ondes UV-visible - ont amené différents chercheurs de micro-nanotechnologies à adapter ce procédé, initialement développé à partir de monocristaux d'aluminium, aux couches minces d'aluminium. Ces dernières, élaborées sur substrat, permettent l'intégration de l'anodisation dans un procédé complet de micro fabrication, comme dans la réalisation de nanofils .

II.2 Anodisation de l'aluminium :

L'aluminium est naturellement protégé par la couche d'alumine de très faible épaisseur qui se forme à la surface en fraction de seconde mais, sous certaines conditions, en elle sujette par diverses agressions mécaniques et chimiques.

L'anodisation appliquée surtout sur l'aluminium consiste à former une couche plus épaisse, de qualité contrôlée, qui peut atteindre 15 à 100 µm.

Les traitements d'anodisation sont largement employés comme moyen de protection contre la corrosion, mais aussi pour apporter des propriétés de surface spécifiques à certains usages.

L'anodisation de l'aluminium et ses alliages est aujourd'hui largement utilisée pour son application très vaste dans l'industrie .Elle permet, suivent les propriétés recherchées, d'améliorer la tenue à la corrosion, modifier les propriétés électrique, la résistance à l'abrasion et à accroissement de la dureté superficielle. La porosité (Figure : II.1) présente dans la majorité des films anodiques permet également la coloration de la pièce d'aluminium.



Figure II.1 : organisation alvéolaire des nanopores dans une couche d'alumine obtenue par anodisation.

L'anodisation est un procédé électrolytique de traitement de surface. Il se déroule en milieu humide: une différence de potentiel est imposée entre deux électrodes conductrices plongées dans un électrolytique parfois acide (Figure : II.2). La cathode métallique doit donc être chimiquement inerte dans le milieu considéré. L'application d'une densité de courant ou d'une tension entre les deux bornes de la cellule d'électrolyse engendre la formation de l'oxyde à la surface de l'anode selon la réaction (II.1) :

$$2\text{Al}+3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3+3\text{H}_2 \qquad (\text{II} \ .1)$$

Les réactions électrochimiques mises en jeu dans le processus de formation de l'oxyde font intervenir des réactions anodiques (II.2) et cathodiques (II.3) mais également la formation d'espèces telles que les ions O^{2-} (II.4) qui vont se combiner avec les ions Al^{3+} :

$$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^{-} \qquad (II.2)$$

$$2H + 2e^{-} \rightarrow H_2 \tag{II.3}$$

$$H_2 0 \to 0^{2-} + 2H$$
 (II.4)



Figure II.2 : Anodisation d'aluminium

L'objectif de ce traitement comme nous avons cité précédemment est de développer à la surface des pièces, par une voie électrochimique d'anodisation, une couche d'oxyde d'épaisseur beaucoup plus importante (quelques microns) que celle de la couche d'oxyde Al_2O_3 se formant naturellement en surface Cette couche d'oxyde appelée film anodique confère au substrat une protection contre la corrosion importante.

II.3 Types d'anodisation :

II.3.1 Anodisation de type barrière [15]

Ce type d'anodisation ne s'applique qu'à l'aluminium pur pour les applications électriques (condensateur) dans des électrolytes neutres, ne contenant aucun élément capable de dissoudre l'aluminium ou son oxyde. D'un point de vue pratique, ce type d'opération n'est possible que si le pH de la solution est compris entre 3,5 et 8,5.

Ces électrolytes sont généralement à base d'acide borique, d'acide citrique, de carbonate de sodium, de phosphate de sodiumetc. Sous une tension donnée. On constate une chute rapide de l'intensité, qui tend vers une valeur nulle (figure : II.3)

La couche formée pour ce type d'anodisation est étanche, non poreuse, imperméable au passage des électrons (diélectrique).

En effet, sous l'action du fort champ électrique créé lors de l'anodisation, les espèces Al^{3+} , O^{2-} et OH^{-} sont transportés à travers la couche, et la croissance du film se réalise à l'interface métal/oxyde, avec incorporation dans la couche d'oxyde formée des ions issus de l'électrolyte en fonction du milieu utilisé à interface oxyde /solution.



Figure II.3 : Chute d'intensité au cours de l'anodisation dure

II.3.2 Anodisation de type poreux :

Dans le cas l'électrolyte possède une action dissolvante (solutions à base d'acides sulfurique, chromique, phosphorique ou oxalique) sous l'effet du champ électrique engendre la formation d'un film anodique à caractère poreux. Le processus d'évolution de la couche anodique relève d'une compétition entre deux phénomènes :

- L'élaboration d'oxyde sous l'action du courant électrique.
- La dissolution chimique de la couche.

Il existe de nombreux modèles et théorie relatifs à l'initiation, à la croissance et la morphologie des couches poreuses. Keller a proposés pour la première (1953) fois un modèle de la structure des films anodiques poreux obtenus sur un substrat d'aluminium[19].

Il suggéra que dés la mise sous tension, une couche barrière se forme à la surface du substrat. Et d'une couche externe plus épaisse ayant une structure colonnaire appelée couche poreuse. La première possède des propriétés similaires à celles de type barrière et sa formation se traduit par un pic initial de courant.

Au moment ou l'intensité décroit, la dissolution chimique de l'oxyde commence en de nombreux points. Pendant que l'oxyde croit sous l'action du courant, un processus transitoire voit la naissance de l'alumine de nombreuse microporosité et irrégularité dont certain seulement vont évoluer vers la structure poreuse finale, figure II. 4.


Figure II.4 : Initiation d'une couche poreuse

La croissance poreuse prend par la suite un caractère permanent sous tension constante, ce qui permet d'aboutir à la structure hexagonale de l'alumine (Figure II.5).dans ce model, le film anodique est constitué de deux parties distinctes : la couche barrière, situé à l'interface avec substrat et la couche poreuse qui est localisée au contacte de l'électrolyte.

Cette dernière est composés de plusieurs cellules unitaires identiques, traversées en leur centre par des ports est organisées de façon hexagonale, l'épaisseur du film anodique correspondant majoritairement à celui de la couche poreuse, n'est pas infini, un équilibre tendant à s'établir entre la formation de film et la dissolution chimique par le bain. Les épaisseurs maximales varient en fonction des électrolytes utilisés et les conditions opératoires, et sont en faites ajustés en pratique en fonction de propriété finale pour une application donnée [15] :



Figure II.5 : Couche poreuse non colmatée . [15]

II.4 Principaux procédés d'anodisation

II.4.1 Anodisation sulfurique

C'est l'anodisation la plus répondue, elle est Brevetée pour la première fois en Angleterre en 1927 utilisée dans trois domaines principaux d'application (en bain statique ou au défilé pour les deux premières applications) qui sont :

- la décoration ;

– la protection ;

-obtention de couches dures.

L'anodisation en milieu sulfurique est aujourd'hui la plus répandue industriellement, essentiellement pour trois raisons :

le faible coût de l'électrolyte ;

- le large domaine d'utilisation du procédé ;

- la maîtrise aisée des paramètres de traitement [15] :

Il en découle que la tenue à la fatigue du matériau traité est diminuée, ce qui est un inconvénient dans certaines applications comme l'aéronautique.

Kallenborn et Emmons [16] ont comparé des films anodiques élaborés par l'anodisation en milieu sulfurique dilué sur l'alliage 2024 à des films anodiques obtenus par L'oxydation anodique chromique. Lorsque l'épaisseur de l'oxyde formé par OASD est inférieure à 5 µm, la tenue en fatigue du matériau est équivalente à celle d'un oxyde formé par OAC.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés au procédé d'anodisation sulfurique destinée à améliorer les performances et propriétés physico-chimique de l'alliage 2017.

Condition d'anodisation sulfurique [17]

Les conditions d'anodisation sont :

• La concentration en acide sulfurique : la concentration en acide sulfurique est situé entre 180 et 200g/l pour trouver le meilleur compromis entre la conductivité du bain et la dissolution chimique de l'oxyde. Des concentrations trop élevées conduisent à une attaque excessive de la couche, alors que des concentrations trop basses nécessitent une tension d'anodisations plus importantes.

• La température du bain: la température du bain joue un rôle fondamental sur la structure de l'oxyde. La réaction chimique de dissolution variant de façon exponentielle avec la température, une augmentation de cette dernière conduit à une attaque importante de la couche en surface, voire au phénomène de « pulvérulence », poudre blanche à la superficie de l'oxyde traduisant une fragilisation importante de l'oxyde. Dans le domaine de concentration cité précédemment, il ne faut pas dépasser la température ambiante. Une anodisation à une température inférieure à 18°C est possible, mais requiert une tension plus élevée.

• La densité de courant : la densité du courant, qui conditionne la vitesse d'élaboration de la couche, ne peut pas être augmentée indéfiniment. En effet, l'effet joule qui en résulte au fond des pores, lieu du passage du courant, conduit à une élévation locale de la température, d'où la dissolution accélérée de l'oxyde. A l'extrême, on peut provoquer le phénomène de « brulure », c'est-à-dire une mise à nu du métal et l'arrêt du processus d'anodisation (la répartition des lignes de courant étant totalement déséquilibrée en raison de la présence simultanée d'une surface résistive et d'une surface conductrice).

• Une durée nécessaire .

•l'agitation du bain : l'agitation du bain doit assurer une bonne homogénéité de la concentration en acide et de la température, sous peine de voire apparaître les défauts cités.

Anodisation dure :

L'anodisation dure est un cas particulier de l'anodisation sulfurique car, dans la grande majorité des cas, l'acide sulfurique est utilisé comme électrolyte de base, en combinaison ou non avec d'autres produits. Ce qui caractérise en premier lieu ce traitement, c'est la faible température du bain (généralement -5 à 0°C) qui autorise l'emploi de densités de courant plus élevées (3A/dm²). [18]

Les conséquences en sont les suivants :

La faible température de l'électrolyte minimise la dissolution de l'oxyde, ce qui permet d'atteindre des épaisseurs plus importantes qu'en anodisation conventionnelle, à savoir de 25 à 100µm. celle-ci peut être choisie en fonction du but recherché et également de la géométrie de la pièce.

La dissolution des précipités est également diminuée, d'où leur incorporation plus importante dans l'oxyde ; ce dernier présente par conséquence une coloration plus marquée que pour l'anodisation pratiquée à 20°C.

La porosité de l'oxyde est plus faible car la tension d'élaboration (qui, à densité de courant constante, augmente au cours du processus) à une incidence directe sur la morphologie de la couche. Il en résulte, pour les couches ainsi formées, une augmentation de la dureté et la résistance à l'abrasion, cette dernière étant parfois supérieure au chromage dur ou à l'acier carbonitruré. Notons que nous pouvons augmenter indéfiniment la tension pour des raisons technologiques (selon la capacité du redresseur) ou sous peine de provoquer la brûlure de la couche d'oxyde.

Ce procédé d'anodisation effectue à basse température permettent d'obtenir des couches d'oxyde de grande épaisseurs et de faible porosités (50 à $100\mu m$) ce qui rendre nécessaire dans certain cas de tenir compte des variations de cotes des pièces après anodisation. Il en résulte, pour les couches ainsi formées, une augmentation de la dureté et de la résistance à l'abrasion.

L'anodisation dure trouve ses applications dans les industries électrique et mécanique La dissolution des précipités est également diminuée, d'où leur incorporation plus importante dans l'oxyde. La faible porosité de l'oxyde et la bonne résistance à l'usure sont autant de caractéristiques spécifiques à cette anodisation. Les alliages anodisés « dur » trouvent donc leur principal emploi dans les applications en frottement.

II.4.2 Anodisation chromique

L'anodisation chromique est très utilisée pour les alliages aéronautiques des familles 2000 et 7000, afin d'améliorer leur tenue à la corrosion. Elle est dans le but de :

- révéler l'homogénéité de l'alliage et détecter les zones de ségrégation ;

– former une couche d'accrochage pour l'adhérence des polymères (collages et primaires avant peintures), ainsi de former une couche de protection contre la corrosion sans affecter notablement les propriétés mécaniques de l'alliage et sa tenue en fatigue.

Cette dernière a connu un développement parallèle à l'anodisation sulfurique car les couches obtenues, possèdent des caractéristiques spécifiques :

- Une faible épaisseur ce qui minimise les problèmes de tolérance sur les cotes (Figure II.6).
- Elle constitue une bonne base d'accrochage des peintures et des adhésifs.



Figure II.6 : Microfractographie d'une couche anodique chromique.[15]

Condition de l'anodisation chromique :

Les paramètres qui doivent être respecté pour ces types d'anodisation sont les suivants.

- La concentration d'anhydride chromique (CrO3) est entre 30 et 50 g/L.
- La température est, typiquement 40 à 50 oC.

■ Le processus s'effectue suivant des cycles de tension particuliers tels que celui représenté sur la Figure.7 (cycle Bengough-Stuart)



Figure II.7 : Cycle de tension utilisé en anodisation chromique (cycle Bengough-Stuart)

II.4.3 Anodisation phosphorique :

Ce procédé récemment mis au point , utilise un électrolyte d'acide phosphorique. La présence de ce dernier produit des couches d'oxydes minces à haute porosité (Figure II.8). Cette anodisation est donc particulièrement adaptée à la préparation de surfaces avant collage.

L'anodisation phosphorique assure en effet une excellente durabilité, que l'on explique généralement par l'incorporation dans la couche de l'ion phosphate dont la propriété est d'inhiber les réactions d'hydratation de l'oxyde à l'interface métal-revêtement.

La durée de traitement est d'environ 20 à 25 min. La concentration du bain en acide phosphorique Est de 10 % en masse, la température d'électrolyte est de 25°C et la tension d'anodisation est de 10 V (spécifications Boeing pour le collage) .





L'anodisation phosphorique trouve ses applications dans les industries aéronautiques, principalement aux États-Unis.

Il existe d'autres procédés d'anodisations selon les propriétés désiré comme l'anodisation au bain mixte, Anodisation sulfurique de décoration, Anodisation sulfurique de protection qualité architectureetc.

II.5 Facteurs influençant les propriétés des couches d'anodisation

II.5.1 Influence de potentiel d'anodisation

Les études antérieures ont montré qu'il existe des gammes de tensions restreintes en anodisation oxalique et sulfurique pour lesquelles il est possible de faire croître des films ordonnés, et que l'organisation est optimale pour une tension donnée (25V en bain sulfurique et 40V en bain oxalique) (Figure II.9).

En effet Keller et coll. ont montré également que la taille des cellules augmente avec la tension d'anodisation mais que la taille des pores reste inchangée. Ceci a pour effet de diminuer la densité surfacique de pores. Ainsi, l'anodisation de l'aluminium en milieu sulfurique conduit à une couche d'oxyde contenant 76.109 pores.cm2, 52.109 pores.cm2 et 28.109 pores.cm2 pour des tensions d'anodisation de 15 V, 20 V et 30 V respectivement [19]

Il a également été démontré que l'épaisseur de la couche barrière dépend de la tension d'anodisation. Ce qui est du à une augmentation de la vitesse de formation des pores.

Les micrographies obtenues par le Microscope électronique à balayage (MEB) mettent en évidence l'influence de la tension d'anodisation sur la morphologie surfacique et transversale des films anodiques. (Figure II.10)



Figure II.9 : Epaisseur totale des couches d'oxydes en fonction de la tension d'anodisation [20]



Figure II .10: Photos du MEB-FEG de la surface des couches obtenus pour les différentes tensions d'anodisation : 125V (a), 150V (b), 175V (c), 180V (d), 185V (e) et 190V (f).

II.5.2 Influence des éléments d'alliages

La présence des éléments d'alliage quoi que ce soit en solution solide ou sous formes de précipités ou des particules intermétalliques (dans le grain ou au niveau des joints de grains) est à l'origine de la formation de défauts dans les couches d'oxyde.

Lorsque les éléments d'addition sont présents en solution solide, les constituants se comporteront à l'anodisation selon leurs propriétés propres si la solution solide est homogène.

Ainsi, en règle générale, les constituants de l'alliage altèrent peu l'aspect des couches .Ce n'est pas le cas lorsque le matériau à anodiser comporte des particules intermétalliques grossières. Sous l'effet du champ électrique, les différentes particules intermétalliques vont se dissoudre entièrement ou partiellement, à une vitesse plus ou moins rapide selon que la phase en question est respectivement moins noble ou plus noble que la matrice. Lorsque le précipité est inerte (exemple : Al₅Mg₈), il peut se retrouver incorporé dans la couche, provoquant sa coloration plus ou moins marquée selon l'épaisseur de l'oxyde et la concentration en précipité.

Des nombreuses études en étés effectué sur les alliages de la série 2000 ont montrés l'effet néfaste de ces derniers. En effet Curioni a clairement mis en évidence que la dissolution des phases θ et S de l'alliage 2024 est à l'origine de l'hétérogénéité de la couche anodique.

L'analyse des couches d'oxyde obtenues pour ce type d'alliages a révélé la présence d'une fine couche d'environ 2 nm d'épaisseur localisée sous la couche barrière et contenant près de 40 % atomique en cuivre qui conduisent à de faibles propriétés de résistance à la corrosion. [21]

Sous l'effet du champ électrique très élevé les ions de cuivre migre plus rapidement que les ions d'aluminium par conséquent provoque de La génération et la coalescence de bulles d'O₂.

Les éléments d'addition sont en solution solide :

Si les éléments d'additions sont en solution solide et sont distribués d'une manière homogène, les constituants se comporteront à l'anodisation selon leurs propriétés propres. Par exemple, le cuivre, le zinc et le magnésium altéreront peu l'aspect des couches pour peu qu'ils soient effectivement en solution solide ;

Les éléments d'additions ne sont pas en solution solide :

Les éléments d'adition sont sous forme métallique (par exemple le silicium) ou sous forme de combinaisons métalliques présentes dans le grain ou aux joints des grains. Non seulement la nature, mais aussi la taille, la forme et la répartition des ces précipités influencera les propriétés de couches. Deux cas se présentent :

Le précipité est oxydé ou dissous plus rapidement que la matrice (exemple Al_2Cu); les couches formées présentent une porosité élevée et offrent une protection médiocre contre la corrosion.

Les précipité est moins réactif que la matrice, voir inerte (exemple : Al_5Mg_8); il se retrouve incorporé dans la couche, provoquant sa coloration plus ou moins marquée selon l'épaisseur de l'oxyde et la concentration en précipités.

Classement des aptitudes à l'anodisation sulfurique des alliages d'aluminium :

D'une façon générale, on classe l'aptitude des alliages d'aluminium à l'anodisation sulfurique en deux familles (alliages de corroyage et alliages de moulage).

Alliages de corroyage : ces alliages sont coulés en fonderie sous la forme de plaques ou de billette et ensuite transformés en demi- produits : tôles, profilés, ... par laminage ou par filage ; ces produits sont utilisés en construction mécanique et métalliques.

Alliage de série 2000 (aluminium-cuivre) :l'utilisation de l'anodisation sulfurique est à éviter sur ces nuances. En effet, le cuivre se dissout dans l'électrolyte, ce qui conduit à la formation de couches poreuses faiblement protectrices contre la corrosion (un colmatage adapté peut légèrement améliorer cette propriété). Par ailleurs, l'épaisseur de l'oxyde est limitée.

Alliage de série 3000 (aluminium-manganèse) :l'anodisation de protection donne de bons résultats, mais au-delà de A% voir moins pour les couches épaisses, le manganèse provoque la coloration de la couche d'oxyde en gris-brun, ce qui la rend peu apte à l'anodisation de décoration.

Les alliages de la série 5000 (aluminium-magnésium) : ces alliages sont faciles à anodiser et conviennent particulièrement bien à l'anodisation de protection. Pour des teneurs en magnésium allant jusqu'à 3%, les couches sont relativement claires (l'indice de réfraction de l'oxyde de magnésium étant très proche de celui de l'oxyde d'aluminium), ce qui autorise l'emploi de certaines nuances à l'anodisation de décoration après brillantage. Pour des teneurs plus élevées, la couche prend un aspect grisâtre, voire jaunâtre si le métal contient également de faibles teneurs en magnèse ou le chrome.

Alliages de série 6000 (aluminium-magnésium-silicium) : les anodisations de protection et de décoration (sur métal satiné) se prêtent bien à ces alliage, couramment utilisés dans le bâtiment pour la minisérie métallique. Des traitements d'homogénéisation adaptés permettent d'obtenir une structure métallurgique très régulière, en particulier vis-

à-vis de la taille et de la répartition des précipités. Ces derniers influencent directement l'aspect final du métal après satinage (aspect mat) et anodisation.

Alliages de série 7000 (aluminium-zinc) : ces alliages, à hautes caractéristiques mécaniques, sont utilisés notamment dans le domaine aéronautique. Ceux qui contiennent du cuivre en qualité significative (par exemple l'alliage 7075) posent quelques problèmes d'aptitude à l'anodisation sulfurique (similaires à ceux rencontrés pour les alliages de la série 2000). En revanche, au sein de cette famille, ce n'est pas le cas des nuances contenant peu de cuivre l'alliage 7020.

Alliage de moulage : qui sont utilisés en fonderie pour la fabrication de pièces obtenues par coulée du métal liquide dans les moules en sable, c'est la coulée en sable, ou des moules en acier ou en fonte, c'est la coulée en coquille. Par ce procédé, on élabore des pièces aux formes plus au moins complexes : poignées, bloc moteurs, etc....

Pour ces alliages l'élément d'addition le plus fréquent est le silicium. Pour des teneurs supérieures à 5%, les couches anodiques prennent des teintes grisâtres d'autant plus prononcées que la teneur en silicium est élevée et que leur épaisseur est importante. Ceci peut éventuellement être mis à profit pour des propriétés d'aspect.

L'aptitude à l'anodisation de protection dépendra de la teneur en silicium mais également d'autres éléments constituant l'alliage, en particulier le cuivre, d'ont la présence en quantité importante est néfaste quant aux propriétés protectrices de l'oxyde anodique. En revanche, les alliages de moulage contenant du magnésium, s'ils sont difficiles à élaborer, s'anodisent très bien.

II.5.3 Influence de la nature et la concentration du bain

La nature et la concentration du bain joue un rôle très important dans l'anodisation. Certaines études ont mis en évidence la contamination de la couche d'oxyde par les espèces chimiques issues de l'électrolyte.

L'épaisseur de la couche d'oxyde formée dépend fortement de l'agressivité de l'acide, puisque la croissance de la couche poreuse est liée à la vitesse de dissolution chimique de l'oxyde. Les épaisseurs de la couche barrière et de la couche poreuse sont donc variables selon la nature de l'électrolyte utilisé.

Ainsi, une anodisation effectuée dans l'acide sulfurique engendre la formation d'une couche d'oxyde contaminée par 12 à 14 % en masse de SO_4^{2-} tandis que dans le cas d'une anodisation effectuée dans un électrolyte à base d'acide phosphorique, la couche d'oxyde formée contient environ 6 à 8 % en masse de PO_4^{3-} [22].

Pour ce qui concerne la seconde Deux études réalisées en bain oxalique ont montré que les films présentent un meilleur degré d'organisation lorsque l'anodisation est conduite à basse température (inférieure à 5°C) et pour des concentrations relativement élevées (supérieures à 0,3mol/L). En 2003, Bocchetta suggéra que la concentration en acide phosphorique n'a pas d'influence sur la densité de pores, tandis que l'épaisseur des films anodiques est directement proportionnelle à cette concentration.

Cependant, peu de travaux ont été menés en milieu phosphorique afin de déterminer l'influence des différents paramètres de l'électrolyte sur la morphologie et le degré d'arrangement des films élaborés.

II.5.4 Influence du la durée d'anodisation

La formation des pores et le développement de la couche poreuse sont des processus qui dépendent du temps d'anodisation. L'épaisseur finale de la couche poreuse sera d'autant plus importante que le temps d'anodisation sera long. Néanmoins, l'épaisseur de l'oxyde ne peut être infinie. Pour des temps d'anodisation très longs, la dissolution chimique s'accentue et la croissance de la couche poreuse se stabilise.

II.5.5 Influence de la température

Comme les autres paramètres cités précédemment la température aussi peut influencer sur la taille des pores et l'épaisseur de la couche d'oxyde. En revanche, cette température influe linéairement sur l'épaisseur de la couche barrière et demande donc un contrôle très précis lors de l'anodisation.

Lorsque la température est trop élevée, la vitesse de dissolution chimique devient supérieure à celle de formation de l'oxyde et cela peut conduire au phénomène de "pulvérulence", formation d'une poudre blanche à la superficie de l'oxyde traduisant une fragilisation importante de celui-ci.

La figure II.11 montre l'évolution de la taille des pores ainsi la morphologie de la couche d'oxyde en fonction de la température de l'électrolyte (-2,0, -1,5, -1,0, -0,5 et 0,0) °C pour une tension de 185V et pour une concentration massique en acide phosphorique de 8%.



Figure II.11 : images MEB-FEG de la surface de couches d'oxyde obtenus pour différentes températures d'électrolyte : $-2,0^{\circ}$ C (a), $-1,5^{\circ}$ C (b), $-1,0^{\circ}$ C (c), $-0,5^{\circ}$ C (d),) et $0,0^{\circ}$ C (e)

Anodisation sous courant alternatif : il est possible d'anodiser l'aluminium en milieu sulfurique sous courant alternatif (50Hz).

Bien que l'efficacité globale soit inférieure à l'anodisation sous courant continu (l'anodisation n'intervienne que pendant la moitie du cycle), les propriétés des couches sont différentes. Une étude comparative exhaustive a permis d'en dresser la liste, dans laquelle on peut citer plus particulièrement :

- La plus grande transparence des couches d'oxydes élaborées sous courant alternatif, qui dépend des alliages traités, mais qui est plus imputable à l'épaisseur moindre de l'oxyde qu'à ses caractéristiques intrinsèques ;
- Une meilleure aptitude à la coloration chimique, quoiqu'une anodisation en courant continu sous faible courant produise les même effets ;
- La porosité des couches, légèrement plus élevées sous le courant alternatif ;
- La couleur jaunâtre de l'oxyde, qui diminue au colmatage mais s'intensifie si du cuivre ou du fer sont présents dans le bain ;
- La moindre résistance à l'abrasion et à la corrosion par rapport à des couches de même épaisseur élaborées sous courant continu et supérieures à 6μm. Cette différence a tendance à s'atténuer si l'augmentation en courant alternatif est effectuée à température plus élevée et à densité de courant plus faible.

Par ailleurs, il est possible d'augmenter significativement l'épaisseur des couches par l'ajout d'agents oxydants (sulfates ferriques par exemple) ou de colorer l'oxyde en incorporant dans le bain certains cations métalliques.

Anodisation sous courant pulsé : sous cette appellation sont regroupées différentes formes de signaux (combinaison de courant continu avec le courant alternatif mono ou triphasé, courant alternatif partiellement redressé, signaux pulsés rectangulaires avec temps mort, etc....). Quelques études spécifiques ont été effectuées, montrant que certaines propriétés des couches sont modifiées (couleur, aptitude au colmatage, vitesse d'édification etc....).

II.6 Conclusion

Ce chapitre a permis de faire dans un premier temps un point sur les connaissances actuelles relatives à l'oxydation anodique de l'aluminium et de ses alliages. Nous avons vu que les procédés d'anodisation sont nombreux et que des variantes ont été développées afin d'adapter ces procédés à un matériau donné en vue d'une application précise.

Introduction

Dans ce chapitre nous présentons les opérations effectués pour mener à bien ce travail, avec la description des techniques et des équipements utilisés dans le cadre de l'étude.

Nous avons prélevés les échantillons, pour l'anodisation à partir de tôles de 5mm d'épaisseur d'alliage d'aluminium 2017 de provenance industriel, la composition de cet alliage est donnée par le Tableau.1. La surface des échantillons est de 464 ,27 mm². Le calcul de la surface à été fait par un pied à coulisse digitale.

éléments	Al	Cu	Fe	Si	Mn	Mg	Zn	Cr	Ti
%	Reste	4	0,478	0,840	0,783	0,806	0,061	0,04	0,077

III.1 Préparation de la surface :

L'anodisation doit être effectuée sur une surface exempte de graisses, d'oxydes ou d'inclusion provenant des opérations précédentes de laminages, traitements thermiques ou de mise en forme. Les traitements de surface avant anodisation ont une importance capitale sur le résultat d'anodisation. La qualité des traitements de surface est conditionnée en partie par le soin accordé à la préparation de la surface.

L'anodisation, comme tout procédé de finition, requiert un certain nombre d'opérations préliminaires :

- Pour rendre la surface propice au traitement ;
- Pour conférer au métal un aspect décoratif (brillant ou mat).

III.1.1 Dégraissage :

Le dégraissage est une opération incontournable dans toute une gamme de traitement de surface, l'anodisation n'échappant pas à la règle. De sa bonne exécution dépend en effet la réussite du traitement final.

En ce qui concerne l'aluminium et ses alliages, deux types de dégraissage sont principalement rencontrés.

• Le dégraissage aux solvants :

Les solvants à base d'hydrocarbures ainsi que les alcool et acétones sont rarement employés du fait de leur inflammabilité.

En revanche, les solvants chlorés ou chlorofluorés sont plus fréquemment utilisés car ils sont ininflammables. Le dégraissage peut s'effectuer manuellement, au trempé ou en phase vapeur. Néanmoins ces dégraissants sont à utiliser avec précaution en raison des problèmes de toxicité et d'environnement que certains d'entre eux peuvent induire, la législation devrait être de plus en plus sévère à cet égard.

Par ailleurs, quelques composés sont susceptibles de réagir, en présence d'aluminium qui agit comme catalyseur (c'est le cas, par exemple, du trichloréthylène) pour former de l'acide chlorhydrique, source potentiel de problèmes de corrosion.

• Dégraissage en milieu aqueux :

Celui-ci utilise des molécules tensioactives pour éliminer le film gras et le maintenir en solution (détergence ou émulsifiassions). Pour simplifier, on peut classer les principales familles de dégraissant comme suit.

- Dégraissage en milieu alcalin : les solutions fortement alcalines (pH supérieur à 11) ont une action décapante sur le métal, que l'on inhibe généralement par des additifs tels que le silicate de sodium, le borax (Na₂B₄O₇)... les lessives moins basiques (pH inferieur à 10), donc moins agressives, peuvent ne pas contenir ces inhibiteurs. La plupart des solutions sont à base de soude ou de potasse, de carbonates et bicarbonates de sodium, d'ortho ou pyrophosphate de sodium. En plus des composés tensioactifs, ces lessives contiennent également des agents complexant dont l'action est de minimiser l'effet néfaste de la dureté de l'eau.
- Dégraissage en milieu acide : les bains sont souvent à base d'acide phosphorique ou acide sulfurique. Lorsqu' on souhaite augmenter le pouvoir décapant du bain, des dérivés fluorés peuvent être ajoutés. De nombreuses combinaisons sont possibles entre différents produit acides (sulfurique, phosphorique, nitrique et fluorhydrique, etc.).

D'une façon générale, le choix du dégraissant doit tenir compte de l'alliage à traité, de l'état de surface de la pièce à dégraisser et de l'application finale. L'opération de dégraissage n'est en effet pas neutre vis-à-vis du métal :

-elle exige un rinçage rigoureux des pièces qui, en sortie du bain de dégraissage, sont recouvertes d'une pellicule de tensioactifs ;

-certains composés peuvent subsister en surface et nuire aux opérations ultérieures (certaines lessives fortement silicatées peuvent par exemple gêner l'anodisation).

III.1.2 Décapage, satinage et usinage chimique :

Bien que certains bains de dégraissage aient également une action décapante sur l'aluminium, il est fréquemment nécessaire d'enlever une quantité significative de métal, pour éliminer les oxydes superficiels et se rapprocher de la concentration au cœur de l'alliage. Pour ce faire, on utilise des bains de décapage, que l'on peut, en ce qui concerne les alliages d'aluminium, classer en différentes catégories.

• <u>Décapage alcalin :</u>

Les bains, qui travaillent aux alentours de 50°C, sont en général à base de soude. Le décapage donne lieu à la réaction suivante :

 $2Al + 2NaOH + H_2O \longrightarrow Na_2Al_2O_3 + 2H_2$

Notons au passage que le dégagement d'hydrogène accentue, par effet mécanique, le décrochage des souillures superficielles.

Les solutions contiennent également des agents complexant qui évitent la précipitation de l'alumine (entartrage des parois et des éléments chauffants), des agents séquestrant et des oxydants permettant d'éviter l'action des métaux lourds en solution. Deux cas particuliers utilisant le principe du décapage alcalin sont signalés ci- dessous (satinage et usinage chimique).

Pour assurer une opération reproductible, le décapage en milieu alcalin requiert la surveillance et le contrôle des paramètres suivants :

- La concentration de la soude ;
- La concentration en aluminium ;
- La température (la réaction est exothermique et nécessité du refroidissement du bain);
- La concentration en additifs.

Le décapage alcalin laisse en surface de l'aluminium une surface souillée (des hydroxydes d'aluminium et les éléments d'addition) qui prend parfois une couleur sombre. Il est indispensable, avant de continuer la gamme d'anodisation, de procéder à une dissolution de ces composés (neutralisation ou blanchissement) qui s'effectue en général en milieu acide oxydant, comme l'acide nitrique (ou nitrique/fluorhydrique pour les alliages chargés en silicium) ou l'acide sulfurique ou additionné d'un oxydant.

- Le satinage, utilisé dans le domaine du bâtiment, à pour rôle supplémentaire de conférer à la surface un aspect mat décoratif. Il utilise parfois des bains dont la viscosité est spécialement calculée pour que l'aluminium produit par la réaction chimique soit éliminé par l'entraînement dû aux pièces. La concentration en aluminium reste alors constante en solution, d'où l'appellation de « bains permanents » ou « long life ».
- L'usinage chimique, utilisé dans l'aéronautique lorsque les procédés d'usinage conventionnels ne peuvent être employés. Le principe reste celui du décapage alcalin,

mais les concentrations en soude sont élevées (100g/l), ainsi que la température du bain (100°C). Par ailleurs, des additifs spécifiques sont ajoutés pour régulier la vitesse d'attaque, très importante dans les solutions (3 à 4mm/h).

• <u>Décapage acide :</u>

Comme pour les de dégraissage, il existe dans le commerce de nombreuses combinaisons d'acides (H₃PO₄, H₂SO₄, HNO₃, HF, CrO₃...etc.). Signalons cependant que lorsque l'on souhaite une attaque importante du métal en milieu acide, on peut provoquer une attaque préférentielle aux joints de grains et une diminution des caractéristiques mécaniques de l'aluminium.

<u>Remarque</u>: un cas particulier est mentionner, qui concerne le mélange acide sulfurique/acide chromique. Ce décapage, utilisé à60°C, fréquemment employé en préparation avant anodisation dans le domaine aéronautique.

III.1.3 Brillantage chimique ou brillantage électrolytique :

A l'inverse du satinage dont l'objet et de conférer une surface mate décorative à l'aluminium, les traitements de brillantage ont pour objectif de niveler la rugosité du métal et, par conséquent, de lui donner un aspect brillant pour des motifs esthétiques ou pour améliorer ses propriétés optiques.

- <u>Brillantage chimique :</u> il s'effectue souvent dans des milieux acides concentrés, à haute température et fait intervenir des mécanismes complexes :
- La diffusion des ions dans la couche visqueuse à l'interface métal/solution ;
- Des phénomènes de micropiles galvaniques entre les constituants de l'alliage ;
- L'intervention de métaux lourds (le cuivre par exemple) ajoutés en solution.

Il en résulte une vitesse de dissolution plus élevées pour les aspérités du métal que pour les creux, d'où un effet de nivellement.

 <u>Brillantage électrochimique :</u> il fait intervenir les mêmes effets de couche visqueuse, tout en y ajoutant la dissolution par effet de pointe sur les aspérités. On peut assimiler ce type de traitement à une anodisation où la vitesse de formation de l'oxyde est identique à celle de sa dissolution.

Il faut préciser, par ailleurs, que certains traitements de brillantage laissent en surface du métal une couche d'oxyde qui peut rédhibitoire vis-à-vis de l'anodisation. On procède alors à une opération supplémentaire de désoxydation, par exemple dans un mélange constitué d'acide phosphorique et l'acide chromique, dont la caractéristique est de dissoudre l'oxyde sans attaquer le métal.

III.1.4 traitements mécanique :

vis-à-vis de l'anodisation les traitements préparatoires mécaniques jouent essentiellement un rôle décoratif. On en distingue deux catégories.

- Polissage Mécanique : obtenu par des opérations de bufflage, de tamponnage et d'avivage (utilisant fréquemment des pâtes abrasives), il permet de diminuer la rugosité du métal et de lui conférer un aspect brillant. Il convient cependant de rester prudent vis-à-vis de ces traitements lorsque l'on souhaite réaliser une finition de type anodisation :
- Tous les alliages ne sont pas équivalents quand à leur aptitude au polissage mécanique (par exemple les alliages chargés en cuivre se polissent bien, mais se ternissent rapidement);
- Certains défauts peuvent être masqués par le traitement mécanique, mais réapparaître au cours de la gamme d'anodisation (exemple : défauts de fluage de surface sur les alliages peu chargés)
- La structure métallurgique peut être perturbée en surface (couche de Beilby), ce qui se révèle lors des traitements d'oxydation anodique.

Après ce type de traitement, on procède souvent, avant anodisation, à une opération complémentaire de brillantage chimique et électrolytique.

Le satinage ou, plus généralement, la matification de la surface sont obtenus par des opérations de brossage ou par jet abrasif (corindon, microbilles de verre, etc...). Il est important de rendre en compte les matériaux utilisés lors de ces opérations si une anodisation est prévue en traitement de finition.

III.2 Traitements consécutifs à l'anodisation :

III.2.1 Imprégnations :

Certaines propriétés des couches anodiques peuvent être améliorées en imprégnant ces dernières avec différentes substances.

C'est en particulier le cas des pièces soumises au frottement qui, après anodisation (souvent une anodisation dure non colmatée), peuvent être imprégnées :

- De lubrifiants liquides : lanoline, l'huile, cires...etc. ;
- De lubrifiants solides : bisulfure de molybdène, PTFE (polytétrafluoroéthyline)...etc.

L'imprégnation de PTFE est recommandée pour augmenter la résistance à l'usure et améliorer les propriétés de glissement de la surface, ce procédé est surtout avantageux pour les composant de machines qui ne peuvent pas être lubrifiés en cours de fonctionnement, les principaux domaines d'application se situent dans l'industrie des appareils pneumatiques, de l'emballage et de l'automatisation.

III.2.2 Le colmatage :

Le colmatage représente l'opération finale dans une gamme d'anodisation dans la mesure où cette dernière est utilisée pour la protection du métal.

Il n'est pas nécessaire d'effectuer un colmatage si l'oxyde est destiné à recevoir un revêtement organique ou si une imprégnation a été réalisée.

En revanche, l'obturation des pores obtenus lors du processus d'anodisation est indispensable pour garantir au métal traité de bonnes propriétés de tenue à la corrosion et permettre le cas échéant, l'emprisonnement des colorants. Le colmatage doit être par conséquent être effectué avec rigueur, car si l'opération est imparfaite, elle remet en cause la qualité finale de la couche anodique.

Le principe est de transformer l'alumine formée lors de l'opération d'anodisation en alumine monohydratée (on parle de colmatage hydrothermal), opération qui s'accompagne d'un gonflement de la couche et par conséquent de la fermeture des pores.

Dans la mesure où le colmatage abaisse la dureté et la résistance à l'usure qui sont les propriétés fondamentales de l'anodisation dure, cette opération n'est généralement pas pratique. Il s'ensuit une résistance à la corrosion, variable selon les alliages, moins performante que celle obtenue avec les autres procédés. Il est possible d'effectuer un colmatage partiel afin d'obtenir un compromis résistance à la corrosion/résistance à l'usure.

III.2.3 Coloration :

Il est possible par exemple de colorer les pièces après opération d'anodisation dure, uniquement avec la couleur noire, mais au détriment de la dureté.

III.2.3.1 Coloration chimique :

Les couches anodiques, de par leur porosité, sont susceptibles d'absorber des colorants qui leur confèrent des aspects décoratifs remarquables.

Il y a deux familles de colorant chimiques sont utilisées :

• Les colorants organiques, dont il existe une multitude de variétés, permettent d'obtenir des teintes très diverses.

Les colorants étant absorbés par capillarité (un pore, pour une couche de quelques micromètres, représente véritablement un tube capillaire), la coloration ne concerne que la partie supérieure de la couche.

 Les colorants minéraux sont en général des oxydes métalliques qui précipitent dans les pores de la couche anodique et possèdent un comportement plus stable que les colorants organiques.

III.2.3.2 Coloration électrolytique :

La coloration électrolytique diffère fondamentalement dans sont mécanisme de la coloration chimique. Certes, on utilise à nouveau l'extrême porosité des couches anodiques, mais la coloration s'effectue par électrolyse, en réduisant un ou plusieurs cations métalliques en solution. Cette réaction ne peut se faire que sur une couche barrière. Compte tenu du caractère isolant de la partie supérieure de la couche.

La coloration qui en résulte est due à la diffraction de la lumière sur les particules métalliques déposées au fond des pores, et dont l'espacement est régulier (si la couche présente une structure poreuse suffisamment régulière.

III.3 Procédures expérimentales :

Préparation des échantillons à l'anodisation :

III.3.1 Préparation par voix chimique :

1. Décapage :

Afin d'assurer un bon contact, il est impératif de décaper les échantillons, et éliminé les oxydes superficiel, avant chaque réutilisation dans un bain de NaOH, de concentration variant de 200 à 250 g/l de NaOH, généralement le décapage se fait à la température de (80 - 90) °C.

Pour réaliser cette opération nous avons immergé les échantillons dans une solution la soude caustique porté à une température de 88°C, pendant 45s.

2. Dégraissage :

Pour éliminer toute trace de graisse et d'oxyde restant à la surface de nos échantillons nous avons plongé nos échantillons dans une solution constituée du mélange de Na₂PO₄ de concentration de $60g/l+Na_2CO_3$ de concentration de 1,5g/l à la température de 55°C pendant 7minutés.

3. Rinçage :

Nous avons trempé nos échantillons en cascade dans deux cuves d'eau déminéralisée.

4. Satinage :

Nous avons trempé nos échantillons dans une solution de NaOH de concentration 100g/l porté à une température de 58°C, pendant 30s.

5. Rinçage :

Nous avons trempé nos échantillons en cascade dans deux cuves d'eau déminéralisée.

6. Blanchissement :

Nous avons réalisé un blanchiment pour certains échantillons, en les trempant ces dans l'acide citrique (de 50% de concentration en volume, obtenu à partir d'un citron), pendant 5min. Pour les autres échantillons, nous avons effectué un blanchissement, en les immergeant dans de l'acide sulfurique, de concentration de 180g/l.

7. Rinçage :

Nous avons trempé nos échantillons en cascade dans deux cuves d'eau déminéralisée.

III.3.2 Préparation par voix mécanique :

Certains échantillons ont été préparé par polissage mécanique aux papiers abrasive de grade 800, 1200, 4000 respectivement suivi d'un polissage à l'alumine sans attaque chimique.

III.3.2.1 Bains d'anodisation

Dans ce travail nous avons utilisé plusieurs bains pour effectuer une anodisation :

<u>Premier bain : 180g/l d'H₂SO₄ de pureté de 98% de densité de 1,83g/cm³</u>.

<u>Deuxième bain</u>:180g/l d'H₂SO₄ (de pureté de 98%) de densité de 1,83g/cm³ + 8g/l de glucose.

<u>Troisième bain</u> : 180g/l d'H₂SO₄ (de pureté de 98%) de densité de $1,83g/cm^3 + 16$ g/l de glucose.

<u>Quatrième bain</u> : $180g/l d'H_2SO_4$ (de pureté de 98%) de densité de $1,83g/cm^3 + 24g/l$ de glucose.

Balayage cathodique : Pour déterminer le courant d'anodisation, nous avons effectués deux balayage cathodique du potentiel à partir de 0 volt, le premier de 0 à 9 volt et le second de 0 à 28votlt, en utilisant une source de tension continue d'un pupitre d'alimentations électriques au niveau du département d'électrotechnique. Ceux-ci nous ont permis de tracé la courbe du courant-potentiel. Au cours du second balayage la température du bain à grimpé jusqu'à atteindre une température de 88°C et la durée de ce balayage été de 45mn. La cellule utilisée est constituée d'une cathode du plomb et d'une anode en alliage d'aluminium 2017 de surface totale de 464 ,27 mm² et polis mécaniquement avec un papier abrasif de grade 1200, baignant dans une solution de H₂SO₄.

Préparation des échantillons pour les essais électrochimique (préparation des électrodes) :

La technique de préparation de l'électrode de travail est imposée par la forme et la dimension de l'échantillon à anodisé.

L'électrode de travail est constituer d'un assemblage du conducteur et de l'échantillon à anodisé.

En premier lieu, nous avons dénudé les deux extrémités des fils électriques de cuivre de diamètre de 1,5mm et de longueur égale à 50cm constituant le conducteur des électrodes.



Figure 1 : première opération de préparation des électrodes de travail

La seconde opération est l'enroulement spirale d'une extrémité et remplissage des l'intersspire par de l'étain, pour minimisé l'effet de l'inductance de la bobine (enroulement spirale).



(a)

(a)



(b)

Figure III.2 : préparation des bobines : (a) enroulement des bobines, (b) étamage des interspires

Durant la troisième étape les échantillons ont été percés au centre d'une face en épaisseur, une fois le conducteur est encastré dans le trou, celui-ci a été fixé dans le trou par une double technique, d'abord par un serrage du trou par déformation et puis par dépôt d'une colle dans la zone de fixation du fil électrique.

Cellule pour anodisation :

Dans une cellule en verre remplie de solution d'acide sulfurique nous avons trempé une électrode de travail et une électrode de plomb, les deux électrodes ont été reliées à la source de courant continu. Pour gardé la température au voisinage de la température ambiante nous avons plongés la cellule d'anodisation dans une cuve remplie d'eau.

Anodisation :L'anodisation des échantillons à été faite dans les bains susciter en présence et en absence d'un champ magnétique de faible intensité (Figure III.3), introduit par une fixation d'un petit aimant sur le fil conducteur de l'échantillon constituants l'électrode de l'alliage d'aluminium 2017 à anodisé.



Figure III. 3 : Electrode de travail en présence du champ magnétique permanant de faible intensité

III.4.Observation des échantillons au microscope :

L'examen métallographique à pour but de mettre en évidence les constituants de la microstructure de l'échantillon.

Le microscope optique est composé principalement par une source lumineuse, un condenseur, des objectifs et un oculaire.

III.4.1 Principe de fonctionnement :

La source lumineuse émet des rayons qui éclairent l'échantillon, grâce à un condenseur et une lentille de l'objective. Les rayons réfléchis par l'échantillon sont repris par la lentille objective qui donne une première image intermédiaire et grâce à un miroir semi-réfléchissant, l'observateur peut obtenir une image finale et agrandir de l'échantillon, à travers la lentille oculaire on obtient aussi une image réelle qui sera projetée sur un écran ou un film.

Nous avons fait nos observations par un microscope optique de type Hund (Figure III.4), qui est muni d'une camera µeye permettant la transmission de l'image à un ordinateur qui s'affiche sur l'écran et un logiciel d'acquisition et de traitement d'image Piced Cora.



Figure III.4: Microscope optique de marque Hund.

III.4.2. Microscopie électronique à balayage :

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un appareil d'observation et d'analyse qui nous fournit des données sur la morphologie et la composition chimique de notre alliage, sa souplesse pour visualiser des champs d'extension très variables sur des échantillons massifs et l'étendue de sa profondeur de champ font du MEB un outil indispensable dans l'exploitation du monde microscopique, son utilisation est courante en biologie, chimie, médecine, géologie, métallurgie ainsi qu'en mécanique.

III.4.2.1 Principe du Microscope Electronique à Balayage :

Le fonctionnement du MEB est basé sur l'émission d'un faisceau d'électrons produit par une cathode qui balaye totalement la surface de l'échantillon. L'interaction du faisceau avec l'échantillon provoque un certain nombre d'émissions électroniques et électromagnétiques Figure III.5.



Figure III.5 : Les interactions électron-matière et les émissions associées.

Ces électrons qui irradient notre échantillon, pénètrent dans le matériau et provoquent un volume appelé " poire d'interaction " Figure III.6, le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction les électrons du faisceau perdent leur énergie par collisions multiples avec les atomes des matériaux et génèrent de nombreux phénomènes secondaires :

- Emission d'électrons et de photons ;
- Absorption d électrons ;
- Courant induit ;
- Potentiel électrique ;
- Elévation de la température locale ;
- Vibration du réseau.



Figure III.6 : La poire d'interaction .

Avant anodisation et après polissage plusieurs échantillons ont été observés au microscope optique et microscope électronique à balayage.

Après anodisation la surface du plan du laminage et la surface perpendiculaire au laminage des échantillons ont été observés au microscope optique et au microscope électronique à balayage.

Opérations et traitements effectués sur l'alliage d'aluminium 2017 :

Echantillon	Caractérisation au M.E.B	Caractérisation de la surface	Préparation de la surface par polissage	Décapage chimique de la surface	Dégraissage chimique de la surface	Rinçage cascade dans deux cuves d'eau déminéralisé entre deux opérations	Satinage	Blanchissement	Anodisation
Echantillon 1	du substrat	M.O, après polissage (1) et balayage cathodique (1)							
Echantillon 2			Pour microscopie optique	Dans NaOH TB=88°C et ti=45s	Na ₂ PO ₄ +NaCO ₃ TB=55°C ti=7minute	Oui	Dans la soude caustique TB=55°C et ti=30s	A l'acide citrique de 50% en volume	Dans un bain de H ₂ SO ₄ (180g/l)+16g/l de glucose E=4,5v, t=30minute
Echantillon 2p		Du plan de laminage et de la surface du plan \perp au plan du laminage et de la couche d'anodisation par MEB		Dans NaOH TB=88°C et ti=45s	Na ₂ PO ₄ +NaCO ₃ TB=55°C ti=7minute	Oui	Dans la soude caustique TB=55°C et ti=30s	A l'acide citrique de 50% en volume	Dans un bain de H ₂ SO ₄ (180g/l)+présence d'un champ magnétique de faible intensité E=16v, t=30minute
Echantillon 3		Du plan de laminage et de la surface du plan \perp au plan du laminage et de la couche d'anodisation par MEB	Pour microscopie optique	Dans NaOH TB=88°C et ti=45s	Na ₂ PO ₄ +NaCO ₃ TB=55°C ti=7minute	Oui	Dans la soude caustique TB=55°C et ti=30s	A l'acide citrique de 50% en volume	Dans un bain de H ₂ SO ₄ (180g/l)+8g/l de glucose E=4,5v, t=30minute
Echantillon 4		Du plan de laminage et de la surface du plan \perp au plan du laminage et de la couche		Dans NaOH TB=88°C et ti=45s	Na ₂ PO ₄ +NaCO ₃ TB=55°C ti=7minute	Oui	Dans la soude caustique TB=55°C et ti=30s	A l'acide citrique de 50% en volume	Dans un bain de H ₂ SO ₄ (180g/l)+24 g/l de glucose E=16 v, t=30minute

	d'anodisation par MEB							
Echantillon 5	Du plan de laminage et de la surface du plan ⊥ au plan du laminage et de la couche d'anodisation par MEB		Dans NaOH TB=88°C et ti=45s	Na ₂ PO ₄ +NaCO ₃ TB=55°C ti=7minute	Oui	Dans la soude caustique TB=55°C et ti=30s	l'acide citrique de 50% en volume	Dans un bain de H ₂ SO ₄ (180g/l)+ 16 g/l de glucose E=16 v, t=30minute
Echantillon 6		Pour microscopie optique						
Echantillon 6p	Du plan de laminage et de la surface du plan ⊥ au plan du laminage et de la couche d'anodisation par MEB	Préparation par polissage mécanique avec les papiers abrasifs de grade de 1200 à 4000 + une finition par l'alumine pour anodisation						Dans un bain de H ₂ SO ₄ (180g/l) E=16 v, t=30minute
Echantillon 7	M.O, après et balayage cathodique (2)		Dans NaOH TB=88°C et ti=45s	Na ₂ PO ₄ +NaCO ₃ TB=55°C ti=7minute	Oui	Dans la soude caustique TB=55°C et ti=30s	A l'acide citrique de 50% en volume	
Echantillon 7P	Du plan de laminage et de la surface du plan \perp au plan du laminage et de la couche d'anodisation par MEB		Dans NaOH TB=88°C et ti=45s	Na ₂ PO ₄ +NaCO ₃ TB=55°C ti=7minute	Oui	Dans la soude caustique TB=55°C et ti=30s	l'acide citrique de 50% en volume	Dans un bain de H ₂ SO ₄ (180g/l) E=16 v, t=30minute
Echantillon 8	Du plan de laminage et de la surface du plan \perp au plan du laminage et de la couche		Dans NaOH TB=88°C et ti=45s	Na ₂ PO ₄ +NaCO ₃ TB=55°C ti=7minute	Oui	Dans la soude caustique TB=55°C et ti=30s	l'acide citrique de 50% en volume	Dans un bain de H ₂ SO ₄ (180g/l) E=16 v, t=60minute

	d'anodisation par MEB +MO							
Echantillon 9	Du plan de laminage par le MEB		Dans NaOH TB=88°C et ti=45s	Na ₂ PO ₄ +NaCO ₃ TB=55°C ti=7minute	Oui	Dans la soude caustique TB=55°C et ti=30s	l'acide citrique de 50% en volume	Dans un bain de H ₂ SO ₄ (180g/l) E=21 v, t=60minute
Echantillon 10	Caractérisation de la surface du laminage du substrat par MO et MEB	Préparation par polissage mécanique avec les papiers abrasifs de grade de 1200 à 4000 + une finition par l'alumine						
Echantillon 11	Du plan de laminage et de la surface du plan ⊥ au plan du laminage et de la couche d'anodisation par MEB +MO		Dans NaOH TB=88°C et ti=45s	Na ₂ PO ₄ +NaCO ₃ TB=55°C ti=7minute	Oui	Dans la soude caustique TB=55°C et ti=30s	A l'acide citrique de 50% en volume	Dans un bain de H ₂ SO ₄ (180g/l)+présence d'un champ magnétique de faible intensité E=16v, t=30minute
Echantillon 12	Du plan de laminage et de la surface du plan ⊥ au plan du laminage et de la couche d'anodisation par MEB +MO		Dans NaOH TB=88°C et ti=45s	Na ₂ PO ₄ +NaCO ₃ TB=55°C ti=7minute	Oui	Dans la soude caustique TB=55°C et ti=30s	A l'acide citrique de 50% en volume	Dans un bain de H ₂ SO ₄ (180g/l)+24g/l de glucose E=16v, t=30minute

Polissage (1) : polissage mécanique avec le papier abrasif de grade 1200.

Balayage cathodique (1) : balayage cathodique dans une solution de H_2SO_4 de concentration 180g/l de 0 à 9V.

Balayage cathodique (2) : balayage cathodique dans une solution de H_2SO_4 de concentration 180g/l de 0 à 30V.

TB : température du bain.

ti : temps d'immersion dans le bain.

t :temps d'anodisation.

E : potentiel d'anodisation.

L'objectif de ce travail, est l'étude de l'influence du type de préparation, du temps d'anodisation, du potentiel d'anodisation, et du champ magnétique à faible intensité sur la qualité des couches d'oxyde d'aluminium obtenues après anodisation sulfurique avec et sans addition de glucose, de l'alliage 2017, utilisé dans le domaine aéronautique.

Lors de cette étude il a été question de suivre l'évolution de l'épaisseur et de l'état physique de la surface du plan du laminage et du plan perpendiculaire au laminage.

VI.1Tracé des courbes de la densité du courant en fonction du potentiel :

La Figure VI..1 représentant le balayage cathodique du potentiel montre que pour un échantillon préparé par polissage mécanique, le potentiel d'anodisation est faible (celui-ci est de l'ordre de 4,5 Volt), par rapport au potentiel d'anodisation de l'échantillon préparé par traitement chimique, qui est de l'ordre de 16V. Cette différence du potentiel d'anodisation, est due à la variation des propriétés de la surface au cours du polissage mécanique, ce dernier induit un écrouissage de la couche superficielle de l'échantillon, et provoque un arrachement des particules intermétalliques, en faisant apparaître des crevasses à la surface des échantillons.

Cette même figure montre aussi que le courant augmente rapidement, une fois qu'il dépasse le potentiel d'anodisation, un potentiel supérieur au potentiel d'anodisation provoque une dissolution importante des éléments constituant l'alliage.

Nous avons aussi remarqué que la température du bain augmenté au cours du balayage cathodique, pour les deux types d'échantillons, ceci à même provoqué une détérioration de certains fils de connections. C'est pour cette raison et pour gardé une température constante au cours de l'anodisation, nous avons plongé la cellule dans un bain d'eau froide. La courbe de la Figure 1.b, nous à permis de déterminer le potentiel d'anodisation pour les échantillons traité chimiquement, celui-ci est de l'ordre de 16V, cette tension à été prise en considération dans le reste du travail.



Figure VI.1 : Balayage cathodique du potentiel de l'alliage AA2017: (a) préparé par polissage mécanique échantillon 1, (b) préparé par décapage chimique échantillon 7.

VI.2 Caractérisation microscopique

Les observations au microscope optique de l'alliage d'aluminium AA2017 nous ont permis d'observer, l'existence de particules fines de forme sphérique distribuées sur toute la surface de l'échantillon. Ces observations ont été complétées par des examens à plus fine l'échelle au moyen d'un microscope électronique à balayage. L'analyse par microscope électronique à balayage à confirmé l'existence de deux types de particules. L'étude bibliographique nous renseigne sur la composition de ces particules.





Figure VI. 2 : (a) Microstructures de l'alliage d'aluminium AA2017 prie par le microscope optique, (b) Observation de l'alliage d'aluminium AA2017 au Microscope électronique à balayage, échantillon 1 et l'échantillon 10.

La figure VI.3 montre, que le balayage cathodique jusqu'à 9 Volt de l'échantillon 1, ayant subi prétraitement par polissage mécanique, provoque la formation d'une couche d'oxyde rugueuse à la surface.



Figure VI. 3 : Microstructure de l'alliage AA2017 après balayage cathodique jusqu'à 9 Volt dans une solution de H_2SO_4 après prétraitement par polissage mécanique.

(La figure VI.4) montre, que le balayage cathodique jusqu'à 28 Volt de l'échantillon 7, ayant subi prétraitement chimique, provoque dégrade fortement la surface.



Figure VI.4 : Microstructure de l'alliage AA2017 après balayage cathodique jusqu'à 30 Volt dans une solution de H₂SO₄ après prétraitement chimique.

Sur la base de la courbe de balayage de l'échantillon 1, ayant subi un prétraitement de polissage mécanique, à l'aide d'un papier abrasif de grade 1200, et pour observer l'effet d'une faible tension sur un échantillon prétraité chimiquement, nous avons choisi le potentiel d'anodisation de 4,5 Volt correspondant au potentiel d'anodisation d'un échantillon poli mécaniquement. Ce potentiel à été appliqué à l'échantillon 2 (ayant subi un prétraitement de décapage chimique). Les résultats de se test ont montré que l'anodisation ne s'est pas déroulé, nous avons observé juste une oxydation à la surface de l'échantillon (Figure VI.5).



Figure VI. 5 : Effet d'un potentiel de 4,5 Volt durant 30 minutes sur un échantillon de l'alliage d'aluminium AA2017 ayant subi un prétraitement chimique.

Et sur la base la courbe de balayage de l'échantillon 2, ayant subi un prétraitement chimique, et pour voir l'effet d'une plus forte tension sur échantillon ayant subi un prétraitement par polissage mécanique, une tension d'anodisation de 16 Volt à été appliquée (échantillon 6). Les résultats obtenus ont montré la formation d'une couche d'oxyde d'une profondeur irrégulière, ayant un maximum de 12,7 μ m et un minimum de moins que 6 μ m (Figure VI.6).


Figure VI.6 : épaisseur de la couche d'oxyde obtenue après anodisation de l'alliage AA2017 dans une solution de H_2SO_4 sous un potentiel de 16Volt durant 30mn prétraité par polissage mécanique.

La (Figure VI.7) de la surface du plan de laminage, montre une couche d'anodisation non poreuse, contrairement à la couche d'anodisation du même échantillon, dans le plan perpendiculaire au plan du laminage, qui semble un peu poreuse. La couche d'anodisation sur ce plan n'a pas subi le même prétraitement préalable, ceci prouve une fois encore que le prétraitement avant anodisation à un effet considérable sur les caractéristiques de la couche d'anodisation de l'alliage AA 2017.





(b)

Figure VI.7 : la couche d'oxyde obtenue après anodisation de l'alliage AA2017 dans une solution de H_2SO_4 sous un potentiel de 16Volt durant 30mn prétraité par polissage mécanique (a) plan du laminage, (b) plan perpendiculaire au laminage.

Une anodisation sous un potentiel de 16 Volt, d'une durée de 30 minutes, suite à un prétraitement chimique d'un échantillon de l'alliage AA2017(échantillon 7p), à donné naissance à une couche d'anodisation d'une épaisseur de 3,70 à 4,23 µm, cette valeur est nettement inférieure à celle obtenue après un prétraitement de polissage mécanique, ceci prouve toujours que le type du prétraitement modifié considérablement l'état de surface, d'où la modification du résultat obtenu après anodisation (Figure VI.8).



Figure VI.8 : épaisseur de la couche d'oxyde obtenue après anodisation de l'alliage AA2017 dans une solution de H_2SO_4 sous un potentiel de 16Volt durant 30mn ayant subi un prétraitement chimique.

La surface du plan du laminage de cet échantillon (échantillon 7p) semble poreuse (Figure VI.9.a), ceci représente une différence notable par rapport à l'échantillon ayant subi une anodisation dans les même conditions, suite à un prétraitement par polissage mécanique (Figure VI.7.a), tandis que la surface perpendiculaire au plan du laminage de (l'échantillon 7p) ayant subi un prétraitement chimique préalablement à l'anodisation, ressemble beaucoup à celle de l'échantillon ayant subi une anodisation dans les mêmes conditions que l'échantillon 7p, suite à un prétraitement par polissage mécanique (Figure VI.9.b).





(b)

Figure VI.9 : la couche d'oxyde obtenue après anodisation de l'alliage AA2017 dans une solution de H_2SO_4 sous un potentiel de 16Volt durant 30mn ayant subi un prétraitement chimique. (a) plan du laminage, (b) plan perpendiculaire au laminage.

Une prolongation du temps d'anodisation sous un potentiel de 16 Volt, jusqu'à 60 minute, suite à un prétraitement chimique d'un échantillon de l'alliage AA2017 (échantillon 8), à fait augmenter l'épaisseur de la couche d'anodisation jusqu'à une épaisseur de 9 μ m (Figure VI.10).



Figure VI.10 : épaisseur de la couche d'oxyde obtenue après anodisation de l'alliage AA2017 dans une solution de H_2SO_4 sous un potentiel de 16Volt durant 60mn ayant subi un prétraitement chimique.

L'augmentation du temps d'anodisation sous un potentiel de 16 Volt, jusqu'à 60 minute, suite à un prétraitement chimique d'un échantillon de l'alliage AA2017 (échantillon 9), à fait diminuer la taille et le nombre des pores, dans les deux plans, celui du laminage et celui du plan perpendiculaire au laminage (Figure VI.11-12).



(a)



Figure VI.11 : la couche d'oxyde obtenue après anodisation de l'alliage AA2017 dans une solution de H_2SO_4 sous un potentiel de 16Volt durant 60 minute ayant subi un prétraitement chimique. (a) plan du laminage, (b) plan perpendiculaire au laminage.



Figure VI.12 : Microstructure au microscope optique de l'alliage AA2017 dans une solution de H_2SO_4 sous un potentiel de 16 Volt durant 60 minutes, après un prétraitement chimique plan du laminage.

Par contre, une augmentation du potentiel d'anodisation à 21 Vol, et la conservation la durée d'anodisation de 30 minutes, suite à un prétraitement chimique supprime complètement les porosités (échantillon 9) (Figure. 13).



Figure VI.13 : la couche d'oxyde obtenue après anodisation de l'alliage AA2017 dans une solution de H_2SO_4 sous un potentiel de 21 Volt durant 30 minute, après un prétraitement chimique. (a) plan du laminage, (b) plan perpendiculaire au laminage.

Une anodisation sous un potentiel de 16 Volt, à 30 minute, suite à un prétraitement chimique d'un échantillon de l'alliage AA2017 sous un champ magnétique de faible intensité (échantillon 11) montre que l'introduction d'un champ magnétique de faible intensité, fait diminuer l'épaisseur de la couche d'anodisation jusqu'à une épaisseur de 2,46 μ m (Figure VI.14).



Figure VI.14 : épaisseur de la couche d'oxyde obtenue après anodisation de l'alliage AA2017 dans une solution de H_2SO_4 , sous un potentiel de 16Volt durant 30 minutes en présence du champ magnétique, ayant subi un prétraitement chimique.

La Figure.15 représentant la microstructure de l'alliage anodisé, prise par microscopie optique, sous une tension de 16 Volt, en présence d'un champ magnétique de faible intensité (échantillon 11), ne révèle aucun effet du champ magnétique sur l'anodisation dans une solution de H_2SO_4 de l'alliage AA 2017.



Figure VI.15 : Microstructures obtenues par microscope optique montrant l'effet d'un potentiel de 16 Volt durant 30 minutes sur l'anodisation d'un échantillon de l'alliage d'aluminium AA2017 dans une solution de H_2SO_4 , en présence d'un champ magnétique ayant subi un prétraitement chimique.

Une augmentation du temps d'anodisation jusqu'à une heure, dans une solution de l'acide sulfurique, avec un potentiel d'anodisation de 16 Volt, en présence du champ magnétique (échantillon 2p), fait augmenter considérablement l'épaisseur de la couche d'oxyde (Figure VI.16), et fait augmenter aussi le taux de porosité dans les plans du laminage et perpendiculaire au laminage (Figure VI.17).



Figure VI.16 : épaisseur de la couche d'oxyde obtenue après anodisation de l'alliage AA2017 dans une solution de H_2SO_4 , sous un potentiel de 16Volt durant 60 minutes en présence du champ magnétique, ayant subi un prétraitement chimique.





Figure VI.17 : la couche d'oxyde obtenue après anodisation de l'alliage AA2017 dans une solution de H₂SO₄ sous un potentiel de 16 Volt durant 60 minute, en présence du champ

magnétique, après un prétraitement chimique : (a) plan du laminage, (b) plan perpendiculaire au laminage.

Une addition de 8g/l de glucose pour la solution d'acide sulfurique et sous une faible tension d'anodisation, de 4,5 Volt, permet l'obtention d'une couche d'anodisation de faible épaisseur de l'ordre de 2µm, après 30 minutes (échantillon 3), et fait diminuer le diamètre des pores dans les plan du laminage et perpendiculaire au laminage (Figure VI.18-20).



Figure VI.18 : Microstructures obtenues par microscope optique montrant l'effet d'un potentiel de 4,5 Volt durant 30 minutes sur l'anodisation d'un échantillon de l'alliage d'aluminium AA2017 dans une solution de H_2SO_4+ 8g/l de glucose (échantillon 3), après un prétraitement chimique.



Figure VI.19 : épaisseur de la couche d'oxyde obtenue après anodisation de l'alliage AA2017 dans une solution de H_2SO_4+8g/l du glucose (échantillon 3), sous un potentiel de 4,5 Volt durant 30 minutes en ayant subi un prétraitement chimique.



(a)



(b)

Figure VI.20 : la couche d'oxyde obtenue après anodisation de l'alliage AA2017 dans une solution de $H_2SO_4+8g/1$ de glucose (échantillon 3), sous un potentiel de 4,5 Volt durant 30 minute, après un prétraitement chimique : (a) plan du laminage, (b) plan perpendiculaire au plan laminage.

Une augmentation du potentiel d'anodisation à 16 Volt ainsi que la concentration du glucose jusqu'à 24g/l, fait augmenter l'épaisseur de la couche d'oxyde jusqu'a environ 5µm (Figure. 21), ainsi le nombre et la taille des pores dans le plan perpendiculaire au laminage (Figure. 22).

Sur toutes les microstructures montrant l'épaisseur des couches d'anodisation, nous avons remarqué que l'épaisseur est variable d'une position à une autre, ceci est dû au fait que les expériences ont été fait en absence d'agitation de la solution.



Figure VI.21 : épaisseur de la couche d'oxyde obtenue après anodisation de l'alliage AA2017 dans une solution de H_2SO_4+24 g/l du glucose (échantillon 3), sous un potentiel de 16 Volt durant 30 minutes en ayant subi un prétraitement chimique.



Figure VI.21 :la couche d'oxyde obtenue après anodisation de l'alliage AA2017 dans une solution de H₂SO₄+24 g/l de glucose (échantillon 3), sous un potentiel de 16 Volt durant 30 minute, après un prétraitement chimique pour le plan perpendiculaire au plan laminage.

Conclusion générale:

L'objectif de cette étude été l'élaboration d'une couche d'oxyde obtenue par oxydation anodique de l'alliage d'aluminium AA2017. L'élaboration de cette couche à été effectué au niveau du laboratoire LMSE. Une partie de la caractérisation à été fait au niveau du laboratoire de science des matériaux du département de génie mécanique, une partie au niveau du laboratoire réseaux électriques du département d'électrotechnique, et au niveau du microscope d'électronique à balayage de l'université mouloud Mammeri Tizi-Ouzou.

L'ensemble des résultats trouvés ont met en évidence les points suivants :

- L'épaisseur de la couche d'anodisation sulfurique augmente avec l'augmentation du temps de l'anodisation ;
- Une faible tension d'anodisation ne permet pas la formation d'une couche d'oxyde ;
- Le prétraitement préalable à l'anodisation à un effet considérable sur la couche d'oxyde formée à la surface ;
- augmentation du potentiel d'anodisation à 21 Volt et la conservation la durée d'anodisation de 30 minutes, suite à un prétraitement chimique supprime complètement les porosités ;
- l'introduction d'un champ magnétique de faible intensité fait diminuer l'épaisseur de la couche d'anodisation ;
- Une augmentation du temps d'anodisation jusqu'à une heure, dans une solution de l'acide sulfurique, avec un potentiel d'anodisation de 16 Volt, en présence du champ magnétique, fait augmenté considérablement l'épaisseur de la couche d'oxyde ;
- Une addition de 8g/l de glucose pour la solution d'acide sulfurique et sous une faible tension d'anodisation, permet l'obtention une couche d'anodisation de faible épaisseur de l'ordre de 2µm;
- Une augmentation du potentiel d'anodisation à 16 Volt ainsi que la concentration du glucose jusqu'à 24g/l, fait augmenter l'épaisseur de la couche d'oxyde jusqu'a environ 5µm.

RERERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Lycée Raymond LOEWY BTSACI, Aluminium et alliages d'aluminium.
- .[2] C.A. Smith, *The corrosion story, Zinc, lead and aluminium, anti-corrosion*, Part 3, vol. 24, pp.13-15, (1977).
- .[3] J.-L. VIGNES, T. DI COSTANZO Centre de Ressources Pédagogiques en Chimie : Une vie d'aluminium Expériences de chimie sur l'élaboration et les propriétés d'un matériau Vol. 91 ,1997.
- .[4] KHIRECHE Soraya .Elaboration et étude de la corrosion des alliages Al-Zn et Al-Zn-Sn dans une solution à 3% en poids de NaCl .
- [5] C.Vargel, Corrosion de l'Aluminium, Ed. Dunod, 1999.
- [6] R DEVELAY. Propriétés de l'aluminium et des alliages d'aluminium corroyés technique de l'ingénieur .M440.1992.
- [7] Arab BENAKLI Etude du comportement à la corrosion de l'alliage AlMn1 utilisé dans les radiateurs d'automobile.2011.
- [8] Claude GABRIELLI, Méthodes électrochimiques mesures d'impédances, PE 2 210, 2008).
- [9] Loïc LACROIX ,mécanismes de corrosion localisée de l'alliage d'aluminium 2024 apport de la microscopie à force atomique (afm)couplée au mode kelvin (kfm) et des alliages modèles 2008).

[10] M. Pourbaix : Atlas des équilibres électrochimiques. Gauthier-Villars et Cie Ed., 1963.

- [11] (Philibert, A.Vignes, Y. Bréchet, P. Combrade, Métallurgie du Minerai au Matériau, Ed.Masson, 1998).
- [12] S. Payan, Thèse de doctorat de L'Université Bordeaux I, France (2001).
- [13] Christel AUGUSTIN, prévention des cinétiques de propagation des défauts de corrosion affectant les structures en alliage d'aluminium 2024, 2008.
- [14] M. Reboul, Techniques de l'Ingénieur, Corrosion des Alliages d'Aluminium. Cor325.

[15] J. Safrany : Anodisation de l'aluminium et de ses alliages. Techniques de l'ingénieur, 2001.

[16] K. Kallenborn et J. Emmons : Thin-film sulfuric anodizing as a replacement for chromic acid anodizing. NASA Conference Publication, 267–276, 1995.

[17] Michel Colombié MATÉRIAUX MÉTALLIQUES 2e Ed. Dunod, 1999.

[18] C. Vargel, *Le comportement de l'aluminium*, Edition Dunod, (1999).

[19] F. Keller, M. Hunter et D. Robinson : Structural features of oxide coatings on aluminum. J. Electrochem. Soc., 100, 411–419, 1953.

[20] François LE COZ, Elaboration et caractérisations de films anodiques hautement ordonnés, obtenus à partir de substrats d'aluminium, 2007.

[21] Grégory Boisier , nouvelles voies d'inhibition de la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024 plus respectueuses de l'environnement : applications aux couches d'anodisations colmatées , 2008.

[22]. G. Thompson : Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications. Thin Solid Films, 297(1-2), 192–201, 1997.